

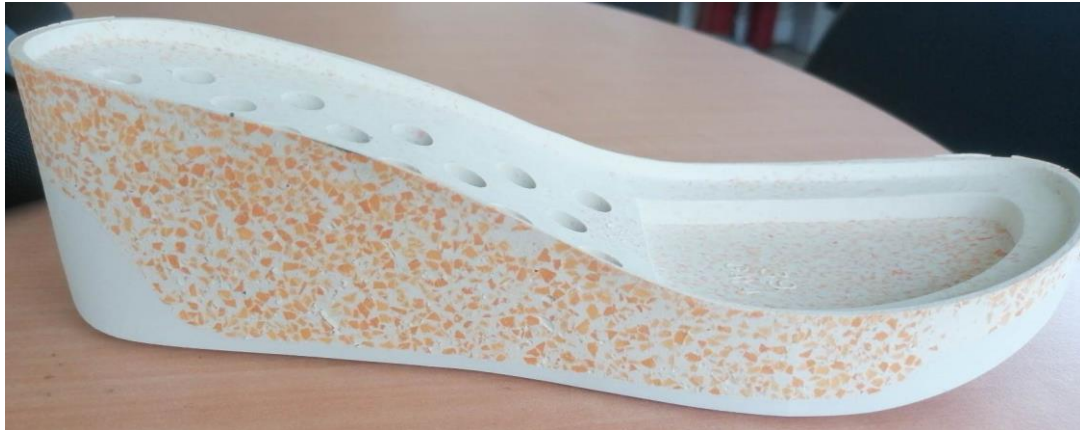


Reciclagem física de poliuretano para a produção de solas para calçado

SAMUEL ROCHA E SILVA

julho de 2023

Reciclagem física de poliuretano para a produção de solas para calçado



Autor: Samuel Rocha e Silva

Orientação:

Professor Paulo Silva - ISEP

Engenheiro António Lameirinhas - JP Super Soles

**Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Biorrecursos**

Julho 2023

*“The only true currency in this bankrupt world
is what you share with someone else when you're uncool”*

Almost Famous (2000)

Agradecimentos

Começo por agradecer à empresa JP Super Soles por me acolher e permitir realizar esta dissertação nas suas instalações, e a todo o pessoal que direta ou indiretamente permitiram a realização do trabalho, especialmente ao departamento de qualidade.

Agradeço ao Engenheiro António Lameirinhas pela ajuda, dedicação e partilha de conhecimento que permitiram aprofundar o conhecimento sobre o tema e a área.

Agradeço ao professor Paulo Silva pela atenção, sugestões e orientação que permitiu manter o rumo da dissertação.

Agradeço à minha família e amigos pela companhia, ajuda e companheirismo. Uma especial atenção ao grupo dos Malucos, e à minha prima Inês pelas revisões e sugestões no trabalho.

Por último, mas sempre em primeiro lugar, aos meus pais, por tudo, pois sem eles não tinha conseguido chegar aqui!

Resumo

O calçado é um dos artigos indispensáveis no quotidiano. Um dos materiais mais utilizados no fabrico de calçado é o poliuretano (PU) microcelular. Deste processo resultam resíduos, que podem ser descartados para aterros ou serem valorizados por métodos químicos, termoquímicos ou físicos. Este trabalho realizou-se na empresa JP Super Soles. O objetivo foi avaliar se o PU microcelular resultante da produção de artigos para calçado poderia ser incorporado para a produção de novas solas.

Na produção dos materiais, utilizou-se um sistema de extrusão já existente na empresa para o fabrico de artigos em cortiça. Devido a limitações do sistema, testou-se a introdução de percentagem de resíduos entre 22 % e 44 %. Como era necessário manter-se a densidade das peças na gama 0,55-0,65 g/cm³, reduziu-se a massa de resina de PU à medida que se aumentou a percentagem de resíduos.

As propriedades testadas foram a dureza, resistência à abrasão, tensão de rotura, alongamento na rotura, módulo de Young, resistência ao rasgamento máxima, resistência ao rasgamento média, e resistência elétrica. Esta última propriedade foi avaliada porque os resíduos utilizados tinham um aditivo antiestático na composição. A incorporação de resíduos teve uma influência negativa nas propriedades do novo material produzido. Os novos materiais produzidos não se encontravam dentro dos parâmetros definidos pela empresa para a produção de solas de sapatos.

A reciclagem física de PU realizada, permite recuperar os resíduos ao mesmo tempo que se reduz a quantidade de matéria-prima utilizada, mas como consequência ocorre perda de propriedades do material. Novos estudos devem ser realizados de modo a avaliar se a introdução de PU reciclado na produção de solas de sapatos é possível, cumprindo as características desejadas pela empresa.

Palavras-chave: Poliuretano (PU), Reciclagem física, Calçado, Propriedades

Abstract

Footwear is an indispensable item in daily life. One of the most used materials in shoe manufacture is microcellular polyurethane (PU). As a result of this process, waste is produced, which can be disposed of in landfills or recovered by chemical, thermochemical or physical methods. This work was carried out in the company JP Super Soles. The objective was to evaluate if the microcellular PU wastes generated from the production of footwear could be incorporated to produce new soles.

The production of the materials was carried out using an extrusion system already existing in the company for the manufacture of cork composites soles. Due to the limitations of the system, the percentage of waste was between 22% and 44%. As the density of the pieces had to be kept within the 0.55-0.65 g/cm³ range, the mass of PU resin was reduced as the percentage of waste increased.

The properties evaluated were hardness, abrasion resistance, tensile strength, elongation at break, Young's modulus, maximum tear strength, average tear strength, and electrical resistance. This last property was evaluated since the waste used had an antistatic additive in its composition. There was a negative influence in the properties with the incorporation of waste. The new materials produced were not within the parameters set by the company to produce shoe soles.

The physical recycling of PU performed, allows to recover the waste while reducing the amount of raw material used, but consequently there is a loss of material properties. Further studies should be conducted to assess whether the introduction of recycled PU in the production of shoe soles is possible, fulfilling the characteristics desired by the company.

Key words: Polyurethane (PU), Physical recycling, Footwear, Properties

Índice

Índice tabelas.....	xi
Índice figuras.....	xi
Lista de Abreviaturas.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 JP Super Soles	2
1.3 Estrutura da dissertação.....	3
2. Poliuretano	5
2.1 Química e Síntese do poliuretano.....	6
2.1.1 Produção de solas em poliuretano microcelular.....	10
2.1.2 Propriedades das solas em poliuretano microcelular.....	12
2.2 Reciclagem de poliuretano	16
2.2.1 Reciclagem química e termoquímica	17
2.2.2 Reciclagem Mecânica.....	19
3. Materiais e Métodos	23
3.1 Características dos resíduos de poliuretano.....	23
3.2 Descrição do sistema de extrusão.....	25
3.3 Descrição dos ensaios de extrusão	27
3.4 Análise das propriedades dos compósitos	27
3.4.1 Determinação da densidade das peças.....	28
3.4.2 Medição da dureza.....	28
3.4.3 Análise da resistência à abrasão	28
3.4.4 Ensaios de resistência à tração	28
3.4.5 Testes de resistência ao rasgamento	29
3.5.6 Análise das propriedades antiestáticas	29
4. Apresentação e discussão dos resultados	31
4.1 Propriedades do poliuretano “puro”	31
4.2 Influência da percentagem de resíduos na dureza das peças	32
4.3 Influência da percentagem de resíduos na resistência à abrasão	32
4.4 Influência da percentagem de resíduos nas propriedades da resistência à de tração.....	33
4.5 Influência da percentagem de resíduos na resistência ao rasgamento.....	35
4.6 Influência da percentagem de resíduo nas propriedades antiestáticas.....	37

4.7 Avaliação global da influência da percentagem de resíduos nas propriedades do material produzido.....	37
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	39
Bibliografia.....	41
Anexos.....	45
Anexo A Análise granulométrica	45
Anexo B Composição dos reagentes	46
Anexo C Ensaios de extrusão.....	47
Anexo D Determinação das Propriedades do PU “puro”	48
Anexo E Determinação das propriedades das peças com resíduos	49

Índice tabelas

Tabela 4.1 Densidade das peças para cada tipo de ensaio.....	31
Tabela 4.2 Propriedades do PU “puro”	31
Tabela 4.3 Comparação das propriedades do PU “puro” com o material com 21 % e 41 % de resíduos e limites aceitáveis das propriedades propostos pela empresa	38

Índice figuras

Figura 1.1 Artigo <i>GENU</i> da marca <i>Gardy</i> , produzido na <i>JP Super Soles</i>	2
Figura 1.2 Calçado de conforto da marca <i>Working Safe</i> (Retirado de <i>Working Safe</i> , 2023).....	3
Figura 2.1 Equação química da reação de formação do PU (adaptado de Zchycher, 1999)	5
Figura 2.2 Exemplos de aplicações dos diferentes tipos de PU (adaptado de Akindoyo <i>et al.</i> , 2016)....	5
Figura 2.3 Sola de calçado em PU com cortiça (Retirado de <i>JP Super Soles</i> , 2023)	6
Figura 2.4 Estruturas moleculares do TDI e MDI (adaptado de Heath & Cooper, 2013).....	7
Figura 2.5 Reação entre o 2,4-TDI e o 1.6-hexanodiol para a formação de um PU (Adaptado de Ardebili <i>et al.</i> , 2019).....	7
Figura 2.6 Reações de formação de Alofanatos, Ureias e Biuretos (Adaptado de Zchycher, 1999).....	8
Figura 2.7 Reação de expansão do PU pela síntese de CO ₂ (Adaptado de Zchycher, 1999)	8
Figura 2.8 Cadeia segmentada de PU com segmentos rígidos e segmentos flexíveis (Adaptado de Janik <i>et al.</i> , 2014).....	9
Figura 2.9 Estruturas reticuladas de espumas flexíveis e espumas rígidas (Adaptado de Janik <i>et al.</i> , 2014)	10
Figura 2.10 Corte longitudinal de uma sola em PU microcelular	11
Figura 2.11 Sistema rotativo de produção de solas (Adaptado de Vilar, 1993)	12
Figura 2.12 Sistema direto de produção de calçado (Adaptado de Vilar, 1993)	12
Figura 2.13 Durômetro analógico na escala de Shore A	13
Figura 2.14 Abrasímetro usado no ensaio de resistência à abrasão.....	14
Figura 2.15 Exemplo de um dinamómetro utilizado para ensaios de tração	15
Figura 2.16 Exemplificação do ensaio de resistência ao rasgamento (Retirado de Prospector, 2023) .	15
Figura 2.17 Métodos de tratamento de resíduos por ordem de preferência, e suas respetivas implicações e tecnologias (Adaptado de Morales, 2018)	16
Figura 2.18 Hidrolise do PU (adaptado de Kemoni & Piotrowska, 2020)	18
Figura 2.19 Esquema da reciclagem por religação.....	19
Figura 2.20 Esquema síntese da reciclagem por reformulação	20
Figura 2.21 Artigo de isolamento U85 da Amorim Cork Composites (Retirado de Amorim, 2023) ...	22
Figura 3.1 Defeitos em diferentes artigos.....	23

Figura 3.2 Fotografia das partículas utilizadas nos ensaios	23
Figura 3.3 Torre dos diferentes peneiros usados na separação.....	24
Figura 3.4 Diagrama de Pareto da distribuição granulométrica dos grãos	24
Figura 3.5 Montagem do sistema	25
Figura 3.6 Esquema representativo do sistema de extrusão	26
Figura 3.7 Representação gráfica do caudal de resíduos (g/s) em função da velocidade de rotação do motor (Hz)	26
Figura 3.8 Dimensões dos moldes utilizados	27
Figura 3.9 Dimensões e exemplo de provete usado nos ensaios de tração	28
Figura 3.10 Dimensões e exemplo de provete utilizado no ensaio de resistência ao rasgamento.....	29
Figura 3.11 Esquema do teste às propriedades antiestáticas	30
Figura 4.1 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na dureza das peças.....	32
Figura 4.2 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na resistência à abrasão .	33
Figura 4.3 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na tensão de rotura	34
Figura 4.4 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos no alongamento na rotura	34
Figura 4.5 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos no módulo de Young.....	35
Figura 4.6 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na resistência máxima ...	36
Figura 4.7 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na resistência média	36
Figura 4.8 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos do material na sua resistência elétrica	37

Lista de Abreviaturas

EVA	Etileno vinil acetato
MDI	Metileno di(4)fenil diisocianato
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de vinilo
TDI	diisocianato de tolueno

1. Introdução

1.1 Enquadramento

O calçado é um artigo indispensável, usado em diversas situações e atividades do quotidiano, seja na procura de conforto, como também de segurança, desempenho ou estética. Para qualquer tipo de situação existe no mercado algum tipo de calçado adequado que desempenhará as funções desejadas (Ferreira *et al.*, 2015).

A sua produção mundial tem crescido a cada ano e apesar da COVID-19 que provocou um abrandamento, a produção aumentou 8,6 % em 2021. O continente asiático é líder no que toca à produção e exportação de calçado, e países como China, Vietname e Indonésia lideram a lista de produtores e exportadores, contribuindo fortemente para os números na Ásia (APICCAPS, 2022).

Portugal encontra-se nos 20 maiores produtores e exportadores de calçado mundiais. A produção nacional anual foi cerca de 75 milhões de pares em 2021, o que correspondeu a 2100 milhões de euros. Apesar da produção de calçado mundial e nacional nos últimos três anos ter sido inferior à média na última década por causa da COVID-19, prevê-se o crescimento nos próximos anos (APICCAPS, 2022).

A indústria do calçado não é exceção e, tal como as outras durante todo o processo produtivo, são produzidos resíduos. Como esta indústria utiliza diferentes tipos de borracha, peles e tecidos, são produzidos resíduos destes materiais. Ainda que muitos dos processos já estejam otimizados, os resíduos continuam a ser um subproduto, e nestes resíduos são perdidos 15 % das matérias-primas utilizadas. Processos de acabamento e corte, são exemplos de etapas onde se produz grande quantidade de resíduos (Azambuja *et al.*, 2019).

O calçado é constituído por vários componentes que variam de acordo com a aplicação. O que é comum a todos é a sola, e ao estar constantemente em contacto com o chão, tem de ser fabricada a partir de materiais resistentes à abrasão. Em muitos casos, no design utiliza-se uma entressola de um material mais confortável, leve e menos resistente, e na superfície de contacto com o chão cola-se uma sola exterior resistente à abrasão, e que em parte protege o desgaste da sola interior e aumenta o tempo de vida do calçado (Urabe *et al.*, 2014).

As solas podem ser de diferentes materiais como o poliuretano (PU), borracha sintética, policloreto de vinilo (PVC), etileno vinil acetato (EVA), entre outros. O PU, que será estudado nesta dissertação, é um material termoendurecível muito utilizado devido à sua baixa densidade, de 0,2 a 0,7 g/cm³, que possibilita fabricar produtos leves, com memória elástica, resistentes à abrasão e a reagentes, e também com uma ampla gama de temperatura de utilização em que as propriedades mecânicas se mantêm (Golubeva & Pogorelova, 2021).

A produção de solas em PU é realizada por mecanismos de moldagem que favorecem a produção em massa e eficiente. Como já referido, a produção tem como consequência os resíduos, e no caso das solas estes ocorrem em diferentes etapas do processo, como por exemplo, produtos deformados saídos da moldagem ou defeitos provocados no acabamento, que obrigam que estes tenham de ser descartados para resíduos pois há uma perda da qualidade estética e funcionalidade, e consequente, perda de valor para o cliente (Krehl, 2018).

Ao contrário dos materiais termoplásticos, os resíduos de solas de PU não podem voltar a ser fundidos e reprocessados, o que dificulta a sua valorização. Como alternativas a métodos pouco sustentáveis de tratamento de resíduos como a inceneração e aterros, existem métodos físicos, químicos e termoquímicos de recuperação de PU (EUROPUR, 2021).

Os métodos de reciclagem física são os mais baratos, mais práticos e mais antigos. A bibliografia contém uma extensa lista de estudos de reciclagem mecânica de PU aplicados aos diversos tipos do polímero na criação de compósitos no mesmo material, ou também de outros tipos. Ao mesmo tempo, existem há vários anos produtos no mercado com a incorporação de resíduos de PU. A tendência é que progressivamente surjam mais e melhores produtos em resultado da otimização dos processos, da questão da sustentabilidade, da valorização de resíduos e da necessidade da redução da dependência de matérias-primas não renováveis (Nikje, 2016).

Com vista à redução dos resíduos de PU originados na produção de solas, esta dissertação realizou-se na empresa JP Super Soles com o objetivo da reincorporação desses resíduos no fabrico de novos produtos de calçado em PU, com o intuito de no futuro seja possível desenvolver um produto comercializável que permita reduzir a utilização de matéria-prima e a redução da deposição desses resíduos em aterros. A mistura dos resíduos realizou-se com o equipamento de extrusão já existente na empresa utilizado na produção de artigos com cortiça. Os resíduos utilizados obtiveram-se pela moagem de artigos defeituosos. Como objetivo principal, estudou-se a influência da percentagem de resíduos incorporados em PU microcelular utilizado para produzir solas.

1.2 JP Super Soles

A JP Super Soles é uma empresa localizada na zona industrial das Lavagueiras em Castelo de Paiva, cuja principal atividade é o fabrico de componentes para calçado. Possuem um catálogo vasto de materiais como o PU, o EVA ou o PVC (JP Super Soles, 2023).

O principal componente produzido são as solas, mas também se produzem outros artigos como palmilhas, biqueiras, almofadas para joelhos (figura 1.1), e também outras variedades pedidas pelos clientes.



Figura 1.1 Almofada para joelhos produzida na JP Super Soles

Atualmente a capacidade de produção anual é cerca de 3 milhões de pares de solas. Em 2022 foram produzidos por volta de 1,46 milhões de pares em PU. Desses 1,46 milhões, cerca de 1,6 % foram rejeitados. Os rejeitados têm origem em diferentes etapas do processo, desde a moldagem até aos acabamentos finais. Quase 60 % dos pares rejeitados, são na moldagem, sendo que a principal causa é a ocorrência de bolhas. Estas bolhas acontecem naturalmente durante a expansão do material, e muitas vezes os gases não são completamente libertados e forma-se bolhas à superfície da sola.

Além da produção de solas e componentes, a empresa também possui marca própria, a *Working Safe*, cujo foco é na produção e venda de calçado ocupacional (figura 1.2) que proporciona o conforto e

segurança em colaboradores de hospitais, clínicas, serviços de limpeza, entre outros que procurem este tipo de calçado (Working Safe, 2023). Os resíduos desta produção foram os usados neste trabalho.



Figura 1.2 Calçado de conforto da marca *Working Safe* (Retirado de Working Safe, 2023)

1.3 Estrutura da dissertação

O trabalho encontra-se dividido em três partes principais: estado da arte sobre o poliuretano e reciclagem de poliuretano. De seguida são descritos os métodos experimentais realizados para avaliar a influencia da percentagem de resíduos. Após esta descrição, são apresentados e discutidos os resultados experimentais. E por fim uma conclusão sobre todo o trabalho realizado com sugestões para trabalhos futuros.

Após a conclusão é apresentada a bibliografia usada como suporte na escrita da dissertação. No final do documento estão apresentados os anexos com os dados para a construção dos resultados.

2. Poliuretano

O poliuretano é um polímero com elevada relevância industrial e com diversas aplicações na sociedade, em áreas como a indústria automóvel, construção civil ou medicina. Este material foi desenvolvido em 1937 por Otto Bayer na tentativa de sintetizar fibras que competissem com o nylon. O PU é sintetizado pela reação entre um diisocianato (OCN-R-NCO) e um poliol (HO-R'-OH) (figura 2.1) (Zchycher, 1999).

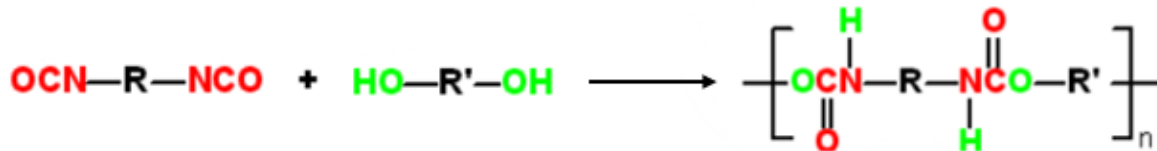


Figura 2.1 Equação química da reação de formação do PU (adaptado de Zchycher, 1999)

O termo poliuretano é o nome dado a uma vasta família materiais e, segundo Zchycher (1999), “O termo é mais de conveniência do que de precisão porque os poliuretanos não são derivados da polimerização de um monómero metano, nem são polímeros que contêm principalmente grupos de uretano”, portanto, para além das ligações uretano formadas pela reação do diisocianato com o poliol que deu origem ao material, na estrutura molecular encontram-se outro tipo de ligações e grupos funcionais provenientes da estrutura dos dois reagentes. Como é possível utilizar diferentes tipos de diisocianato e diferentes tipos de poliois, há então a capacidade de se sintetizar numerosos tipos de PU com diferentes propriedades e consequentes aplicações. No mercado existem cinco principais tipos de PU: Poliuretanos termoplásticos, espumas rígidas, espumas flexíveis, elastómeros e adesivos (Zchycher, 1999). Na figura 2.2 estão apresentados alguns exemplos de aplicações destes tipos de PU.

Poliuretanos termoplásticos	•Proteção de aparelhos eletronicos; Calçado; Instrumentos médicos; artigos de desporto
Espumas rígidas	•Isolamento térmico e sonoro
Espumas flexíveis	•Carpets de amortecimento; automoveis; embalagens; medicina; nonocompositos
Elastómeros	•Calçado; medicina; artigos de desporto
Revestimentos	•adesivos; selantes; colas

Figura 2.2 Exemplos de aplicações dos diferentes tipos de PU (adaptado de Akindoyo *et al.*, 2016)

Globalmente as espumas rígidas representam cerca de 50 % da produção e consumo de PU, e como apresentado na figura 2.2, são usadas no isolamento térmico e sonoro de edifícios e construções. As espumas flexíveis representam cerca de 25 %, e devido à sua baixa densidade, boa flexibilidade, e boa resistência mecânica torna-as ideais em artigos de amortecimento, como em almofadas ou colchões. Os outros 25 % do mercado global de PU dividem-se pelos restantes tipos deste material. Os elastómeros representam por volta de 10 %. Os revestimentos em PU, similar aos elastómeros, também ocupam cerca de 10 % do mercado (Akindoyo *et al.*, 2016).

Com a preocupação ambiental e o com desenvolvimento de metodologias mais sustentáveis, cada vez mais têm surgido novos estudos de aplicações de subprodutos biológicos no fabrico de novos materiais. No que diz respeito ao PU há uma forte aposta na obtenção de compósitos à base de resíduos de origem biológica (Mohanty *et al.*, 2018).

Atualmente já existem produtos em PU no mercado que contêm na composição materiais naturais, como por exemplo solas para calçado com cortiça (Figura 2.3). Neste caso não se trata de um resíduo já que a cortiça é extraída para este efeito. De forma a valorizar-se resíduos neste processo, é possível adicionar à mistura pequenas quantidades de cortiça de rolhas usadas (JP Super Soles, 2023).



Figura 2.3 Sola de calçado em PU com cortiça (Retirado de JP Super Soles, 2023)

No dia 24 de fevereiro de 2023 foi assinado o *Portuguese Shoes Green Pact* onde está envolvido o projeto *BIO Shoes 4 All*, com o objetivo de tornar a indústria do calçado mais sustentável. Este projeto assenta em diferentes pilares, sendo que um deles é o desenvolvimento de produtos de base natural, e nos quais se engloba solas em PU. Outra aposta deste projeto é desenvolver igualmente compósitos de PU com resíduos do fabrico de calçado. Assim é possível reduzir a quantidade de matéria-prima usada ao mesmo tempo que se valoriza diferentes tipos de resíduos (APICCAPS, 2023). Laboratorialmente existem diversos estudos em que se adiciona resíduos biológicos na composição de espumas de PU. Delucis *et al.* (2017), estudaram a incorporação de resíduos florestais como madeira, cascas e folhas, e também lamas de papel reciclado. Miedzińska *et al.* (2021), adicionaram caroços de ameixa moídos. Husainie *et al.* (2021), sintetizaram espumas com casca de ovo e casca de avelã. Nestes três casos a percentagem mássica máxima de resíduos foi 5 %, e as espumas obtidas tiveram propriedades muito próximas das originais.

2.1 Química e Síntese do poliuretano

A síntese de PU ocorre pela reação entre um diisocianato e um poliol. Além destes dois grupos de compostos também se adicionam outros como catalisadores, aditivos ou extensores de cadeia, que desempenham um papel importante no controlo da reação e nas características do produto final (Sharmin & Zafar, 2012).

Os diisocianatos são muito reativos e essa reatividade é influenciada pela sua estrutura molecular. Existem vários tipos de diisocianatos usados na síntese de PU. Dois exemplos de diisocianatos aromáticos muito utilizados são o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) e o Metileno di(4)fenil diisocianato (MDI). Na figura 2.4 estão apresentadas as respectivas estruturas moleculares do TDI e do MDI, onde se identifica os grupos reativos diisocianato $-N=C=O$, responsáveis por formar a ligação uretano com o poliálcool (Heath & Cooper, 2013).

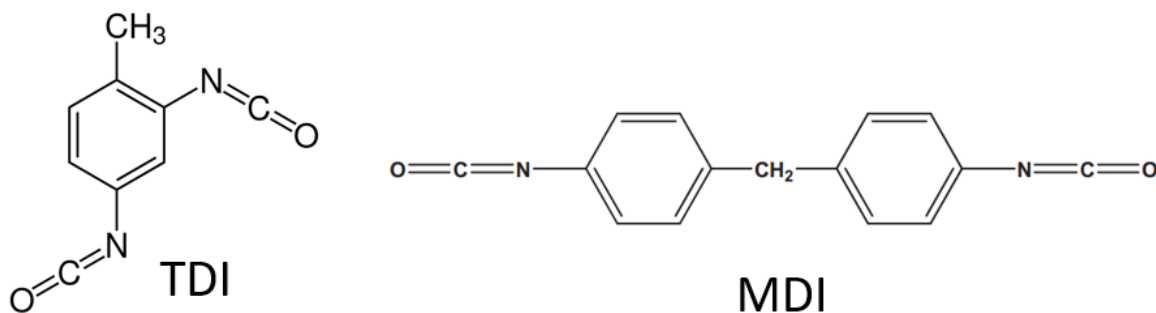


Figura 2.4 Estruturas moleculares do TDI e MDI (adaptado de Heath & Cooper, 2013).

De acordo com a sua estrutura os poliois podem ser poliéter ou poliéster poliol. Se o poliol conter vários grupos hidroxilo maior será a rigidez da espuma devido ao maior número de ligações entre as cadeias. Pelo contrário quanto menor o número de grupos hidroxilo, menor o número de reticulações e mais flexível é o material (Ionescu, 2016).

De forma a sintetizar a cadeia de PU a funcionalidade tanto do poliol como do diisocianato tem de ser no mínimo de dois. Na figura 2.5 está representada a reação de formação de um PU pela reação do diisocianato 2,4 TDI e o diol 1,6-hexanodiol.

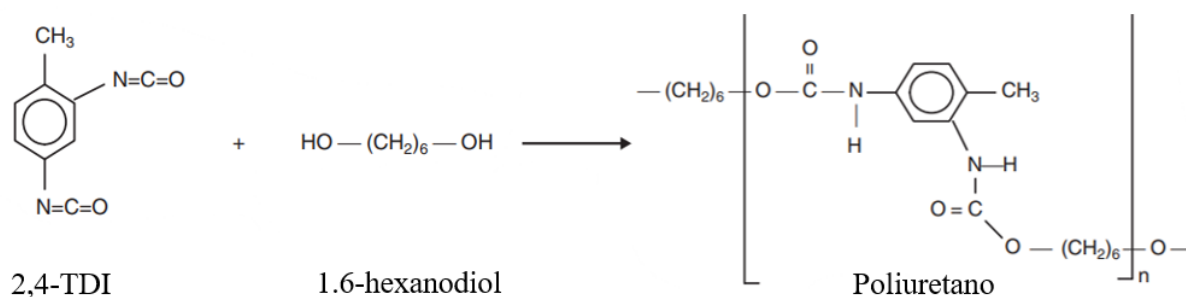


Figura 2.5 Reação entre o 2,4-TDI e o 1.6-hexanodiol para a formação de um PU (Adaptado de Ardebili *et al.*, 2019)

A reatividade dos diisocianatos faz com que estes reajam com grande parte dos componentes na mistura reacional, e dependendo das condições de temperatura, pressão e dos tipos de reagentes usados, dar origem a compostos como alofanatos, biuretos e ureias (figura 2.6) que contribuem para o aumento da reticulação e aumento da rigidez da espuma (Bicerano *et al.*, 2004).

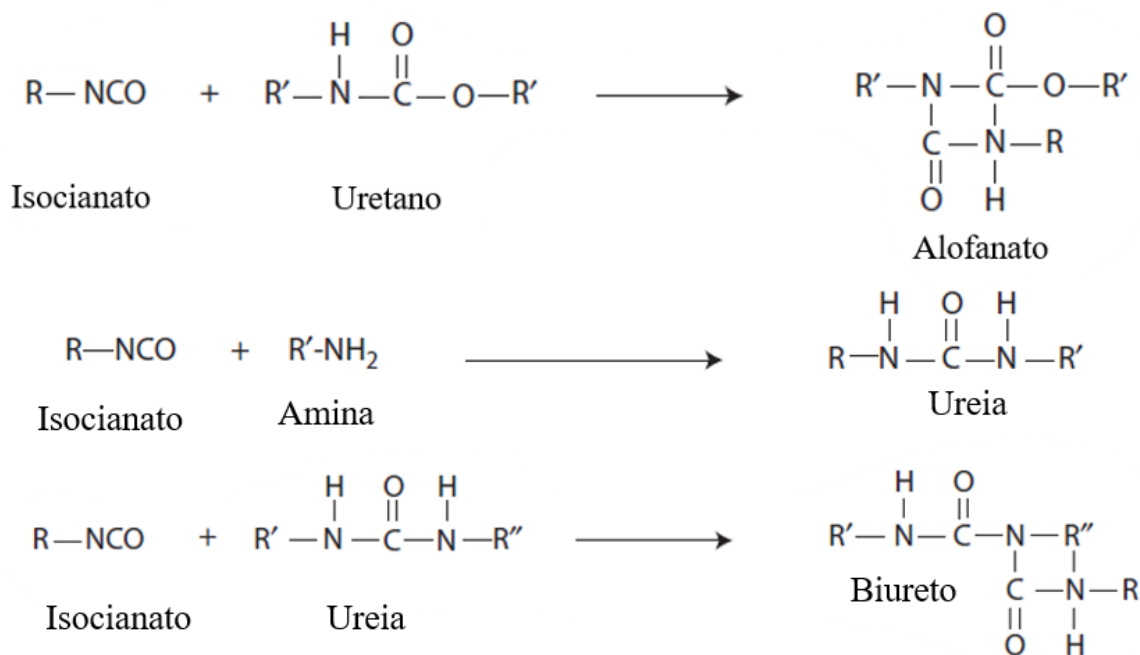


Figura 2.6 Reações de formação de Alofanatos, Ureias e Biuretos (Adaptado de Zchycher, 1999)

Além destes grupos de compostos, também se produz CO_2 durante o processo pela reação do diisocianato com a água. Na reação primeiramente forma-se ácido carbâmico. De seguida como este ácido é muito instável, dissocia-se em CO_2 e Ureia (figura 2.7). Esta reação é exotérmica e de elevado interesse uma vez que provoca a expansão da espuma. Esta reação é também responsável pelas características de porosidade do PU que se forma durante a libertação do CO_2 pela formação de células de gás. Normalmente as espumas de PU são distinguidas como espumas de célula aberta quando possuem poros de grande diâmetro, ou espumas de célula fechada quando os poros são de dimensões reduzidas (Parsons *et al.*, 2010).

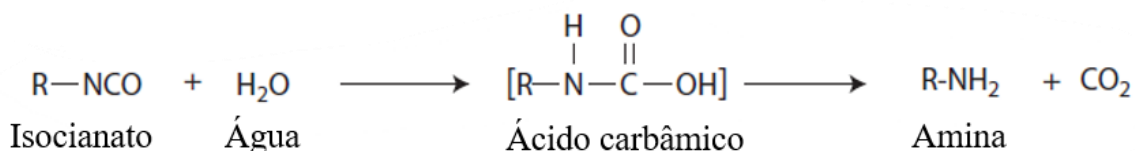


Figura 2.7 Reação de expansão do PU pela síntese de CO_2 (Adaptado de Zchycher, 1999)

Durante a reação, a difusão do CO_2 libertado é muito superior à do ar que entra nas células, originando vácuo no interior que provoca o colapso do poro e perda das propriedades. De forma a controlar este efeito utiliza-se tensioativos, normalmente à base de silicone, para potenciar a formação e estabilização dos poros e manter o tamanho das células. Os tensioativos não só são usados como estabilizadores das células como também ajudam na homogeneidade da reação ao facilitar a mistura dos reagentes (Bicerano *et al.*, 2004).

A água é o principal reagente expensor utilizado na produção de PU. Outro agente expensor muito utilizado é o cloreto de metileno, que ao ser muito volátil, vaporiza-se com o calor libertado durante as reações e expande o material. Em alguns sistemas também é possível adicionar CO_2 líquido às misturas que volatiliza e atua da mesma forma que o CO_2 produzido pela reação do diisocianato com a água (Defonseka, 2013).

Semelhante a outros processos químicos, a síntese de PU necessita de catalisadores para o sucesso e aumento da produtividade. Como acontecem duas reações ao mesmo tempo, a de expansão e a de polimerização, é necessário que estas se realizem à mesma velocidade. Se a reação de expansão se der mais rapidamente, o gás expanda-se antes que as células tenham capacidade de o reter e colapsam. Por outro lado, se a velocidade da reação de polimerização for superior, o polímero encolhe-se durante o arrefecimento. Geralmente como reação de polimerização é a mais lenta, são adicionados catalisadores organometálicos para potenciar essa reação. Os catalisadores não só servem para equilibrar a velocidade das duas reações, como também são usados para aumentar a velocidade do processo. Neste caso utilizam-se aminas terciárias como catalisador (Defonseka, 2013).

De acordo com a produtividade desejada e com as características do produto final, existem três métodos distintos de sintetizar PU: método de uma etapa, método de quasi-pré-polímero e método de pré-polímero. O método de uma etapa é o mais simples e o primeiro que foi desenvolvido. Neste processo todos os reagentes são adicionados à mistura reacional e a reação de polimerização dá-se ao mesmo tempo que a reação de expansão. Já nos outros dois métodos, existem duas etapas reacionais. No método de quasi-pré-polímero primeiramente uma parte do polioli é reagido com um excesso de diisocianato, dando origem a um pré-polímero reativo com terminações diisocianato. De seguida esse pré-polímero é reagido com o restante polioli e na reação também estão presentes o catalisador, o tensoativo e o agente expensor. Por último, o método do pré polímero é parecido ao método do quasi-pré-polímero, mas tem a particularidade de que na segunda etapa não é adicionada polioli (em alguns casos adiciona-se extensores de cadeia), mas sim água e os restantes reagentes, para que durante a reação de expansão a amina produzida aquando do CO₂, reaja com o diisocianato e nas terminações formam-se grupos ureia (figura 2.6). Os métodos de duas etapas são mais produtivos que o de uma etapa pois proporcionam um melhor controlo da mistura dos componentes na reação facilitando as reações e formação do polímero (Janik *et al.*, 2014).

Estruturalmente as espumas de PU apresentam segmentos de partes rígidas constituídos pelas estruturas da ligação diisocianato-diol-diisocianato, e partes flexíveis que correspondem à estrutura dos macropoliols (figura 2.8) (Touchet & Hernandez, 2016).

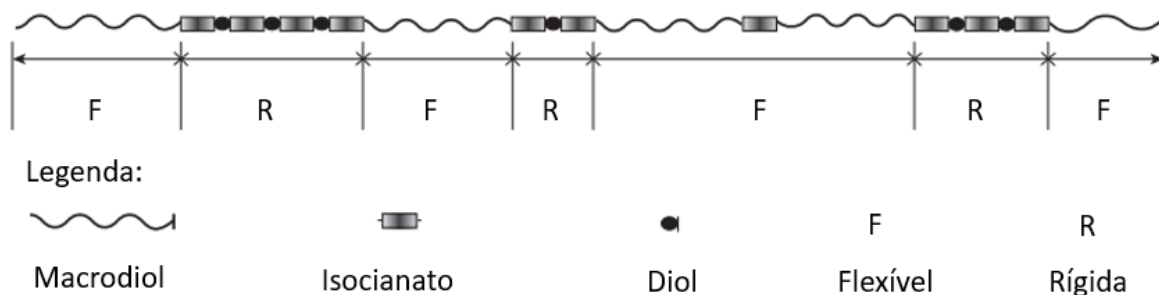


Figura 2.8 Cadeia segmentada de PU com segmentos rígidos e segmentos flexíveis (Adaptado de Janik *et al.*, 2014)

A distribuição e os tamanhos dessas partes não são homogêneos, e especialmente observa-se um aglomerado de cadeias constituídas por partes rígidas e flexíveis de diferentes tamanhos enroladas e ligadas entre si por reticulações. Além disso ainda existem interações entre as diferentes partes, nomeadamente pontes de hidrogénio entre as partes rígidas de cadeias adjacentes, e também outras interações mais fracas entre cadeias por forças de van der Waals (Touchet & Hernandez, 2016).

Como já referido, o número de reticulações está associado à rigidez da espuma e é contribuída pela funcionalidade do polioli usado. Quando a funcionalidade é igual a dois, apenas é possível se formar cadeias contínuas. Quando é igual ou superior a três existem pontos reativos para o diisocianato reagir com cadeias diferentes e surgir reticulações. A figura 2.9 exemplifica as diferenças estruturais entre uma espuma flexível e uma espuma rígida quando na síntese se utiliza um polioli com três grupos hidroxilo ou um polioli com oito grupos hidroxilo (Janik *et al.*, 2014).

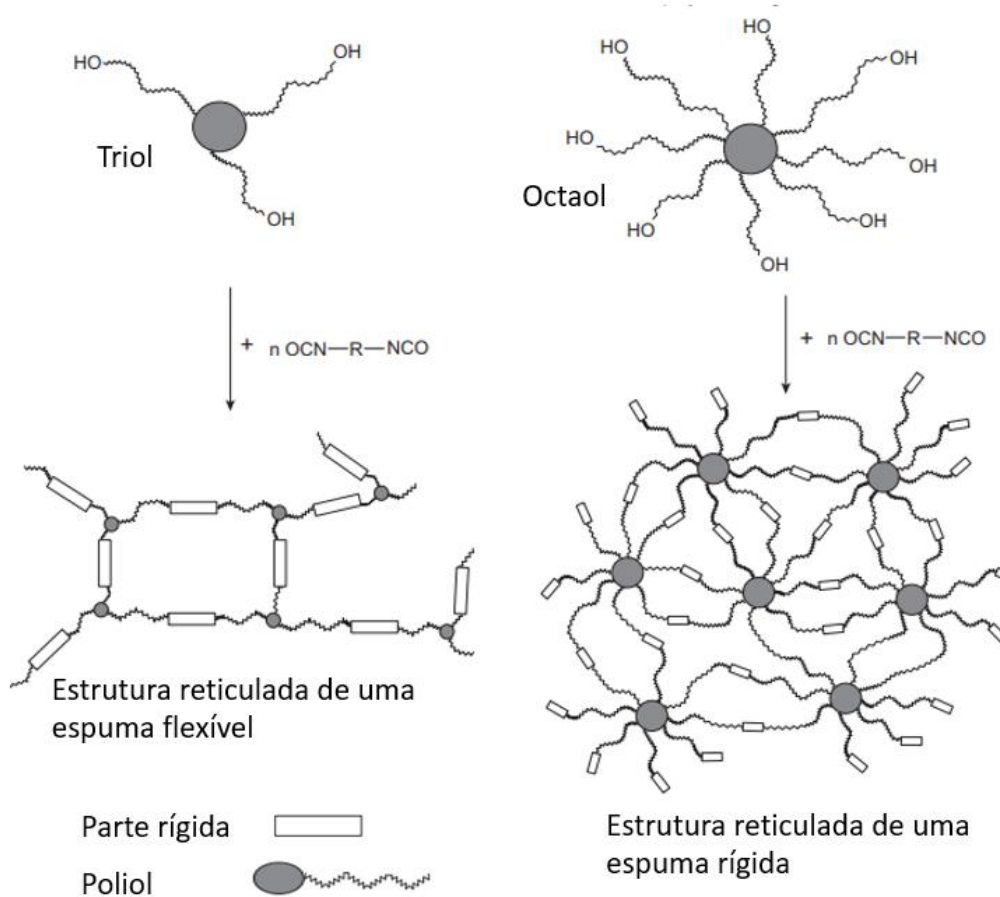


Figura 2.9 Estruturas reticuladas de espumas flexíveis e espumas rígidas (Adaptado de Janik *et al.*, 2014)

Além das propriedades naturais das espumas é normal se adicionar aditivos para acrescentar características variadas, que dependendo das aplicações da espuma desempenham um papel importante e indispensável. Por exemplo, no que toca à estética pelo uso de pigmentos, para a segurança pela adição de retardantes de chama ou antiestáticos, ou também proteção contra radiação ultravioleta (UV) para o aumento da durabilidade e da aparência (Defonseka, 2013).

2.1.1 Produção de solas em poliuretano microcelular

A indústria do calçado é muito exigente, e por isso os materiais utilizados para fabricar os artigos têm de possuir as qualidades desejadas. As espumas microcelulares de PU são um dos materiais mais utilizados nesta indústria. Devido as suas características de baixa densidade ($0,3\text{--}0,6\text{ g/cm}^3$), boa resistência química, e excelentes propriedades mecânicas, como a elasticidade, resistência à abrasão e de deformação reversível, são ideais para artigos como solas, tapetes ou almofadas. O que distingue estas espumas é a relação tamanho de célula/propriedades, pois apresentam um diâmetro de poros inferior a $100\text{ }\mu\text{m}$ e densidade celular superior a 10^9 células/cm^3 , enquanto conseguem retornar à forma

original após sofrerem deformação e de terem as características já referidas (Figura 2.10) (Okolieocha *et al.*, 2015).



Figura 2.10 Corte longitudinal de uma sola em PU microcelular

A produção de artigos em PU microcelular normalmente é realizada em sistemas rotativos por moldagem com pressão de fecho (figura 2.11), isto é, a pressão que a espuma está sujeita durante a expansão é apenas a necessária para que o molde se mantenha fechado. Como espuma moldada, apresenta um perfil de densidade que diminui do exterior para o interior. Esta característica tem efeito nas propriedades elásticas e de resistência, apresentando-se também um perfil dessas. No geral, essa diferença é muito pequena e as propriedades do artigo são globais (Zchycher, 1999). Estes sistemas normalmente possuem capacidade para 60 moldes que possibilitam a produção de ciclos contínuos do mesmo tipo de artigo. Primeiramente o molde está aberto e é untado com desmoldante para facilitar a posterior remoção da peça e evitar danos no artigo. De seguida o sistema roda e o molde avança para a posição da misturadora que deposita o material no molde. Após a deposição do material, o molde avança a posição e a tampa fecha, fornecendo a pressão de fecho referida anteriormente. Mais tarde, com o avançar de posições e novos moldes a serem injetados, o sistema do molde abre, a peça é removida e o molde está pronto para ser novamente untado e utilizado para produzir uma peça nova (Vilar, 1993).

Outros dois aspetos importantes nestes sistemas é o fecho e controlo de temperatura dos moldes. Normalmente, os moldes são constituídos por duas partes: uma base onde é depositado o material, e uma tampa que fecha e favorece a moldagem. O fecho dos moldes refere-se ao ajuste que a parte superior do molde se compõe à parte inferior, isto é, não se quer que o molde feche completamente, deixando-se pequenas aberturas de forma que o material fique moldado, mas que ocorra a libertação dos gases formados na expansão, que se caso não acontecesse o material não se expandiria corretamente pelo molde. Como a reação de expansão é exotérmica, o controlo de temperatura permite favorecer essa reação e a difusão dos gases na superfície evitando o aparecimento de bolhas. Também permite controlar a densidade e a dureza do material e evitar amplos perfis das mesmas. As temperaturas normais dos moldes rondão os 60°C, mas é possível trabalhar a cerca de 90°C (Jackovich *et al.*, 2005).

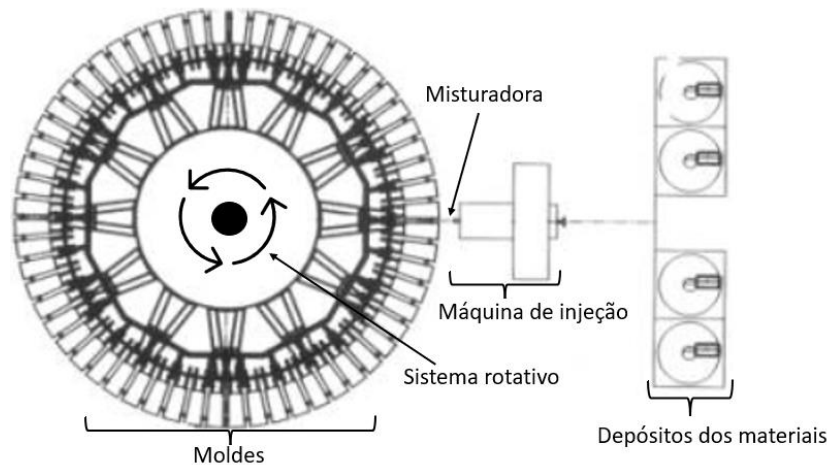


Figura 2.11 Sistema rotativo de produção de solas (Adaptado de Vilar, 1993)

Enquanto no sistema rotativo a sola é produzida e só depois é colada ou cosida ao restante corpo do calçado, há sistemas em que acontece o oposto, e a sola é produzida diretamente em contacto com o resto do calçado. Seguindo o exemplo da figura 2.12, que exemplifica estes sistemas diretos de produção de calçado. Primeiro é injetada num molde o rasto da sola que estará em contacto com o chão (Ponto 1). De seguida a cabeça do molde é retirada e é trocada por outra cabeça com o formato do corpo e próprio corpo do artigo (Ponto 2 e 3). Após a troca, a parte superior do calçado é colocada no molde e é injetado o PU que constituirá a entressola e que colará o rasto e a parte superior (Ponto 4). Por fim, a cabeça é retirada do molde com a peça de calçado completa quase pronto a usar, apenas necessitando de alguns acabamentos para melhoramento da estética, como por exemplo, remoção de peles ou polimento (Boër *et al.*, 2004).

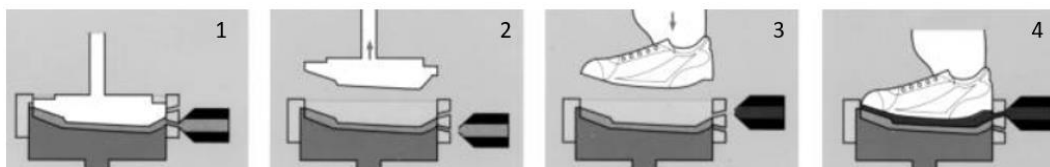


Figura 2.12 Sistema direto de produção de calçado (Adaptado de Vilar, 1993)

2.1.2 Propriedades das solas em poliuretano microcelular

As solas de calçado estão sujeitas a diversos tipos de stress provocadas pelo uso, desde o desgaste pelo contacto com o chão, como de deformações causadas pelo movimento e pela massa corporal, que afetam a estrutura e o amortecimento da sola. Estas alterações podem ser reversíveis ou irreversíveis e influenciam o tempo de vida do artigo. As propriedades físicas das solas permitem avaliar as características e resistência do material utilizado. Nas solas de calçado em PU a densidade, a dureza e a resistência a abrasão são as três propriedades determinadas no quotidiano do controlo de qualidade das empresas. Além destas também é habitual se testar os polímeros utilizados através de ensaios de tração ou de rasgamento para analisar a qualidade da mistura reacional, e se as reações de polimerização e expansão se deram corretamente para que os artigos possuam as propriedades requeridas (Vilar, 1993; Karkalic *et al.*, 2023).

- **Densidade**

A densidade é determinada pela relação da massa da peça com o volume que esta ocupa. Normalmente a massa é medida numa balança, e o volume é determinado pela imersão da peça em água, sendo que pelo princípio de Arquimedes o volume de água deslocado corresponde ao volume da peça. Como já referido, a densidade do PU microcelular varia entre os 0,3 e 0,6 g/cm³ dependendo do tipo de artigo que a sola dará origem. As densidades mais baixas são usadas para artigos mais leves como entressolas e palmilhas, e densidades mais altas em solas de artigos mais resistentes e robustos para segurança. Normalmente a densidade é proporcional à durabilidade, e está relacionada com as propriedades de abrasão, e daí ser necessário artigos mais densos quando a peça sofrerá um nível de stress elevado (Karkalic *et al.*, 2023).

- **Dureza**

Tal como a densidade, a dureza requerida para as solas encontra-se num intervalo de valores que depende da aplicação. Existem diferentes escalas de dureza, sendo que a utilizada para medir a gama de durezas das solas de calçado é a Shore A. A escala varia de 0 a 100, e quanto maior o número medido, maior é a dureza do material. Nas solas de PU microcelular a dureza varia de 25 A a 70 A, e normalmente encontra-se também relacionada proporcionalmente com a densidade e a resistência à abrasão. A dureza é medida com um durómetro analógico ou digital. O durómetro contém uma ponta em aço que é posta em contacto com o material para se realizar a medição (figura 2.3). O valor depende da sensibilidade do analista, primeiro porque a dureza no material não é homogénea, e segundo, no caso dos analógicos, devido as características do material, o valor apresentado no durómetro vai reduzindo com o tempo, considerando-se o valor apresentado após 1 segundos do início da medição (Bassi *et al.*, 1987).

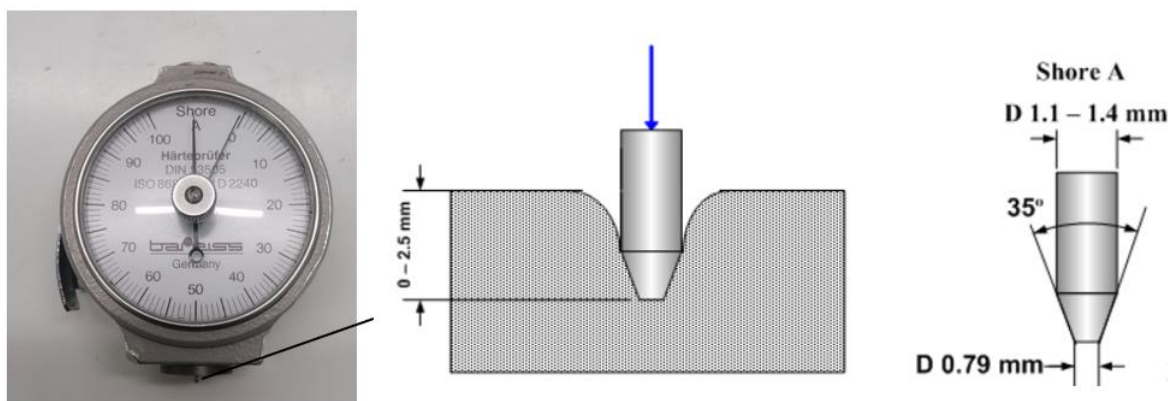


Figura 2.13 Durómetro analógico na escala de Shore A

- **Resistência à abrasão**

A abrasão é o desgaste por fricção, e consequente perda de matéria que um material sofre pelo contacto com o meio. No caso das solas esse desgaste acontece a cada passo dado pelo contacto com o chão, e é tanto maior quanto a rugosidade do material, isto é, a sola desgasta-se mais rapidamente quando é friccionada em alcatrão do que em pisos mais lisos, como os em cerâmica. A resistência à abrasão mede a capacidade de a sola resistir à fricção com o chão, assim o seu controlo e medição permite saber a durabilidade do artigo (Gao *et al.*, 2003). O aparelho utilizado para determinar a resistência à abrasão chama-se abrasímetro, que contém uma superfície giratória abrasiva em lixa, onde o provete é

friccionado para sofrer abrasão (Figura 2.13). O provete é cilíndrico, com 15 mm de diâmetro, e é colocado de forma que apenas 2 mm de comprimento estejam disponíveis para sofrer abrasão (ISO 20871:2018).



Figura 2.14 Abrasímetro usado no ensaio de resistência à abrasão

A resistência à abrasão é representada pela perda de volume do provete ao longo do percurso e dada pela equação,

$$RA = \frac{m_i - m_f}{\rho} \times f \text{ (eq. 2.1),}$$

em que RA- volume relativo perdido, m_i - massa inicial do provete, m_f - massa final do provete, ρ - densidade do material, f- fator de padronização. Posto isto, quanto menor o volume perdido no ensaio, maior será a resistência à abrasão da sola, e consequentemente melhor será a sua durabilidade.

- **Ensaio de tração**

O ensaio de tração é utilizado para determinar três propriedades principais do material utilizado na produção de solas: a tensão de rotura (σ), o alongamento na rotura (A_t), e o módulo de Young (E). A tensão de rotura refere-se ao valor de tensão que o material sofre aquando da rotura. Já o alongamento na rotura, refere-se à percentagem em tamanho que o material aumentou até ao ponto de rotura. O módulo de Young mede a resposta elástica e é dada pela razão entre a tensão e a deformação, na zona elástica. No caso das solas estes três parâmetros fornecem dados sobre a capacidade de o material manter as características originais de conforto e amortecimento (Saba *et al.*, 2019).

O ensaio de tração é realizado com um dinamómetro (figura 2.15), onde é colocado um provete de ensaio que será esticado até à rotura. Normalmente está associado a um computador que apresenta em tempo real a curva de deformação, que fornece a relação da tensão em função do alongamento do provete (Martin, 2006).

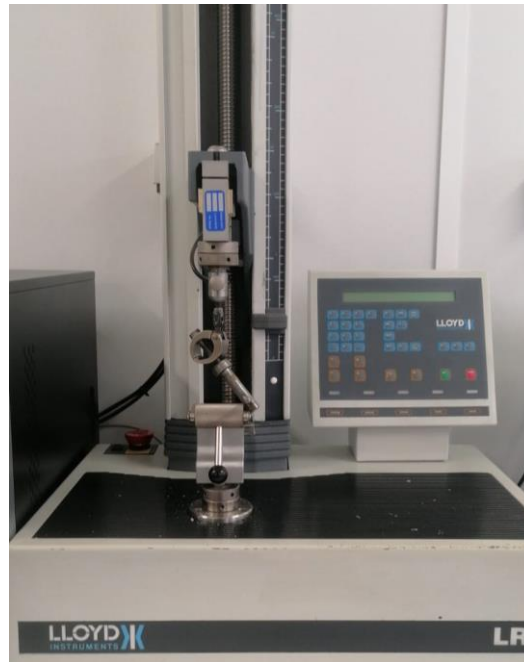


Figura 2.15 Exemplo de um dinamómetro utilizado para ensaios de tração

- **Ensaio de resistência ao rasgamento**

Semelhante aos ensaios de tração, nos ensaios de resistência ao rasgamento é aplicada uma força de tração ao provete. Neste caso é induzido um corte ao provete, e aplica-se força de forma a propagar o rasgamento desse corte pelo provete até ao rasgamento total, medindo a força necessária para esse efeito (figura 2.16). O resultado é apresentado em força por espessura do provete utilizado, e pode-se obter dados sobre a resistência máxima e resistência média. A resistência máxima apenas fornece o valor da força máxima por espessura necessária para continuar a propagação do rasgamento num certo ponto do ensaio. Já a resistência média, permite obter o valor necessário de força por espessura do provete para propagar o rasgamento durante todo ensaio, e avaliar a resistência do material ao rasgamento. (Mohammad & Simon, 2006).

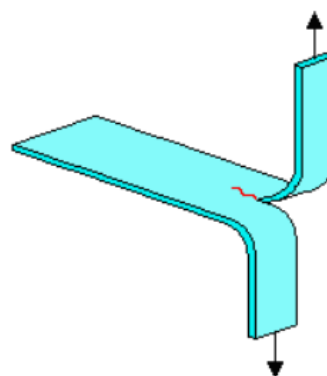


Figura 2.16 Exemplificação do ensaio de resistência ao rasgamento (Retirado de Prospector, 2023)

2.2 Reciclagem de poliuretano

O PU é um material termoendurecível, o que dificulta a sua recuperação e reciclagem no que toca à manutenção das suas propriedades e características originais. Fundir e reprocessar este material não é possível devido à destruição da estrutura reticulada (Dodiuk & Goodman, 2014).

As principais formas de descartar PU são a colocação dos resíduos em aterros ou por inceneração. A deposição em aterros é o método mais fácil e menos dispendioso, mas com diversas desvantagens devido às propriedades físicas e químicas dos resíduos. A baixa densidade faz com que o volume ocupado pelos resíduos seja grande e a quantidade de área necessária de aterro acresça. Ainda mais, o PU não se decompõe facilmente em condições naturais e o seu tempo de permanência é muito longo. A crescente acumulação de PU em aterros proporciona a necessidade de ocupação de ecossistemas naturais, e a perda de matéria que ainda pode ser reutilizada e reciclada (Yang *et al.*, 2012). Devido à crescente preocupação com a sustentabilidade, o preço de encaminhamento de resíduos tem aumentado ao mesmo tempo que a disponibilidade dos aterros reduz, influenciando as empresas a tentar produzir menos desperdício ou a reutilizar o mesmo (REA, 2023).

Na inceneração os resíduos são queimados a temperaturas superiores a 800°C, podendo atingir os 1300°C, o que permite reduzir o volume de PU em cerca de 99 %. Além da redução de volume, recupera-se energia e a produção de calor é tanta como na queima de carvão, correspondendo a cerca de 700 Kcal por quilograma de material. É preciso ter em consideração os aditivos adicionados, como por exemplo, espumas com retardadores de chama que reduzem o rendimento da inceneração. A grande desvantagem da inceneração, apesar do uso de filtros e processos ao encontro da legislação, é a libertação de gases tóxicos com efeito de estufa que poluem o ambiente (Nikje *et al.*, 2011).

A figura 2.16 apresenta por ordem de preferência os métodos usados no controlo de resíduos de materiais termoendurecíveis, onde se engloba o que foi anteriormente referido e sintetiza as diferentes formas de tratamento dos resíduos caracterizando do mais preferível ao menos preferível (Morales, 2018).

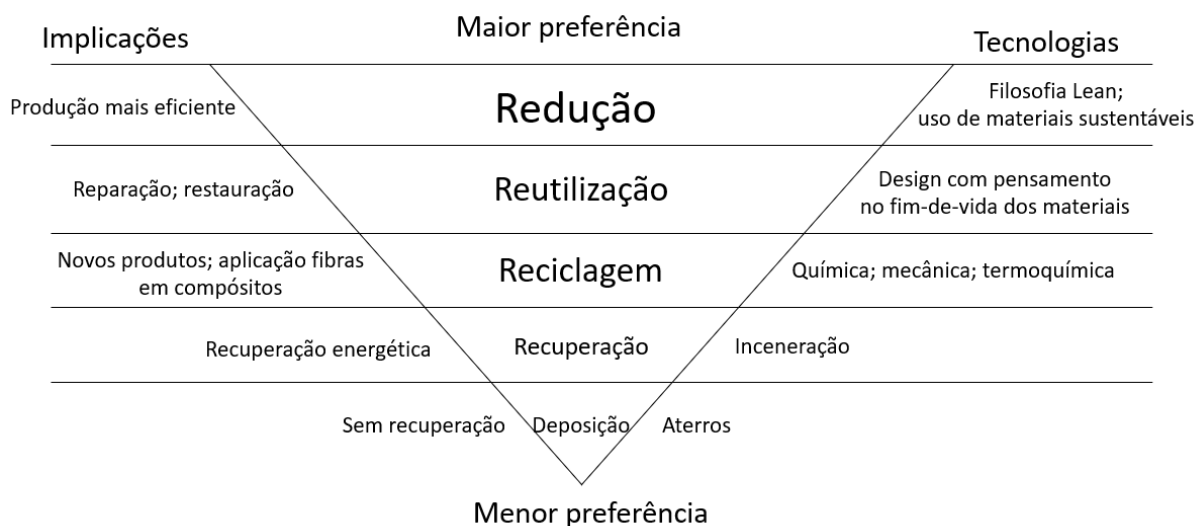


Figura 2.17 Métodos de tratamento de resíduos por ordem de preferência, e suas respetivas implicações e tecnologias (Adaptado de Morales, 2018)

A escolha do método adequado vai ao encontro de diferentes variáveis influenciadas por diversos fatores como a legislação, dos fatores económicos, e fatores técnicos no manuseamento e controlo de resíduos. A reciclagem, no caso de se a redução e reutilização não forem possíveis, deverá

ser o método pretendido. No caso do PU também é importante saber que compostos foram usados na formulação, quais os objetivos da reciclagem e quais as aplicações dos produtos obtidos.

Os resíduos de PU antes de qualquer processo de reciclagem são moídos para facilitar o transporte e para aumentar a produtividade dos métodos de recuperação. Normalmente estes resíduos têm origem em produtos usados ou em produtos rejeitados devido a defeitos de fabrico. A moagem permite reduzir as peças a um tamanho uniforme que ocupa menos espaço. Ao mesmo tempo aumenta-se a área superficial dos grãos, facilitando os diferentes métodos de reciclagem (Nikje, 2016).

É preferível que os resíduos surjam o mais próximo possível de onde serão valorizados para evitar custos com o transporte, que se for muito longo, devido à relação da densidade com o valor monetário do resíduo e da aplicação, pode não justificar economicamente esse transporte. No caso de artigos resultantes da produção de novos materiais em PU, estes já se encontram no local e não há esse problema. Já no caso dos resíduos de PU já usados, como por exemplo, os resíduos oriundos do desmantelamento de carros, seria então preferível que o local de desmantelamento fosse o mais próximo possível de onde se fosse utilizar esses resíduos (Stone et al., 2000).

Assim a reciclagem de PU é realizável por diferentes métodos que se dividem em reciclagem química, reciclagem termoquímica e reciclagem mecânica. A reciclagem mecânica é o método utilizado nesta dissertação, e permite ao mesmo tempo reduzir a quantidade de matérias-primas na produção de novos produtos e por isso é o método mais aconselhável (Nikje, 2016).

2.2.1 Reciclagem química e termoquímica

Apesar de não serem o objeto de estudo desta dissertação, será apresentada uma pequena síntese dos métodos de reciclagem química de PU.

Estes métodos baseiam-se na despolimerização dos resíduos em moléculas mais pequenas, e nos quais é possível obter poliois para serem usados como matéria-prima no fabrico de novas espumas. Os reagentes usados durante os processos têm um efeito nas propriedades finais do polioliol, podendo ou não, possuir as características desejadas (Gadhav et al., 2019). Os processos químicos têm as desvantagens de usarem reagentes químicos perigosos, e devido à necessidade de reações com pressões e temperaturas altas não são energeticamente eficientes (Kemoni & Piotrowska, 2020). Deste modo existem diferentes processos químicos de reciclagem de PU, dos quais se destacam, a hidrólise, a aminólise, a glicólise e a acidólise. A acidólise é um método emergente na reciclagem de PU e, tal como a glicólise já foram demonstradas as suas aplicabilidades industriais. No que diz respeito à hidrólise e à aminólise, estas foram aplicadas, respetivamente, em escala piloto e laboratorial (Grdadolnik et al., 2022).

- **Hidrólise**

A hidrólise de PU é realizada em ambiente anaeróbio com água a temperaturas entre os 150 a 320°C. Nestas condições dá-se uma reação entre a água e o grupo uretano originando poliois, aminas e CO₂ (figura 2.17). Os produtos obtidos podem ser então ser usados na produção de novos artigos em PU. No caso do polioliol é possível utilizar pequenas quantidades na formulação misturado com o polioliol virgem, e também é possível utilizar as aminas no fabrico de novos diisocianatos. É um dos métodos que devido às pressões e temperaturas elevada, os custos de energia são muito elevados e por isso ainda não foi aplicado industrialmente (Kemoni & Piotrowska, 2020).

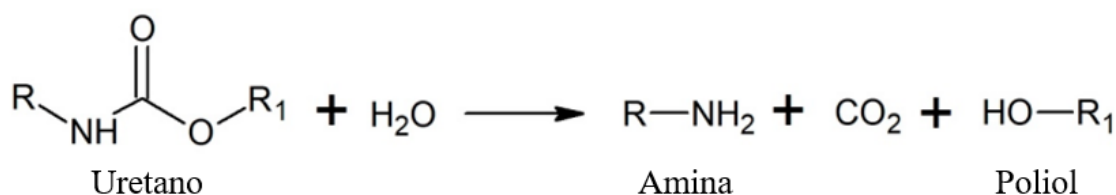


Figura 2.18 Hidrolise do PU (adaptado de Kemona & Piotrowska, 2020)

- **Aminólise**

A aminólise, tal como a hidrólise, utiliza pressões e temperaturas altas. Neste caso, utilizam-se aminas que reagem com os resíduos de PU. Normalmente esta reação é catalisada com hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio. No final é possível obter poliois e aminas aromáticas. As aminas produzidas podem ser utilizadas para produzir novos poliois, utilizados também para produzir novos PUs (Nikje, 2016).

- **Glicólise**

Ao contrário dos métodos já sintetizados, a glicólise já é aplicada industrialmente e é o processo químico mais usado na reciclagem de PU. Este processo utiliza glicóis a temperaturas perto dos 200°C que quebram o grupo uretano em poliois e aminas com o auxílio de catalisadores. Manter esta temperatura é importante, já que para temperaturas inferiores a 180°C a atividade catalítica é reduzida e a temperaturas superiores a 220°C acontecem reações paralelas de formação de aminas que reduzem a produtividade e dificultam a purificação do polioliol (Simón *et al.*, 2018).

- **Acidólise**

Por último, a acidólise tem as vantagens de utilizar temperaturas baixas, por volta dos 60°C e à temperatura ambiente por períodos reduzidos. A quebra do grupo uretano em poliois e aminas, é realizada pela ação de ácidos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo, o ácido succínico ou ácido clorídrico. Além disso a produção de aminas aromáticas é muito reduzida, o que aumenta a produtividade do método (Grdadolnik *et al.*, 2022).

Devido à dificuldade de controlar a pureza e qualidade dos poliois obtidos nos diferentes processos, têm sido desenvolvidos novos processos em que combinam os diferentes métodos químicos. Alguns exemplos são a hidroglicólise ou a hidroaminólise. Estes processos necessitam de menos tempo e produzem menos subprodutos. A maior barreira à industrialização destes processos, comparando com os processos individuais, continua a ser o elevado custo energético de operação (Gadhav *et al.*, 2019).

- **Processos termoquímicos**

Referente aos processos termoquímicos, estes assemelham-se aos processos químicos, já que o objetivo principal também se baseia na despolimerização do PU de forma a obter produtos que possam ser reutilizados na produção de novos PUs. Os dois métodos principais de reciclagem termoquímica de PU são a gasificação e a pirólise. A aplicabilidade industrial destes métodos tem sido analisada, e no que toca à gasificação já existem estudos piloto para produção de hidrogénio e gás de síntese, com vista à produção de energia para o fabrico de PU. No caso da pirólise, esta apenas existe em estudos laboratoriais devido à ainda baixa rentabilidade do processo, provocada pela dificuldade de se obter poliois puros e com as propriedades desejadas (Deng *et al.*, 2021).

2.2.2 Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica de PU é a forma mais económica e eficaz de reciclar PU, que permite valorizar até 100 % dos resíduos. O material não é despolimerizado, e não se produz subprodutos como os métodos químicos e termoquímicos. O tamanho das partículas na reciclagem mecânica é um parâmetro importante, sendo que o diâmetro pode variar de 50 μm a 3 cm, dependendo do método ou aplicação. A forma dos grãos difere com o tamanho, e quanto mais pequenos, são menos irregulares e a possuem uma forma mais esférica. Utilizar partículas mais pequenas facilita a mistura e adesão de quando se utiliza ligantes, mas com a desvantagem de aumentar o custo energético na moagem. Existem quatro métodos principais de reciclagem de PU: religação, prensagem adesiva, moldagem por compressão e reformulação (Nikje, 2016).

- **Religação**

Na religação utiliza-se partículas com cerca 1 cm de diâmetro que são misturadas como enchimento num ligante para dar origem a um compósito. O tamanho e quantidade das partículas, como também o tipo e características do ligante são as variáveis que afetam a qualidade do produto final. O ligante mais utilizado neste método é o PU. Quando se o utiliza, no processo, primeiro mistura-se o polioli com o diisocianato para dar origem a um pré-polímero, que será de seguida homogeneizado com as partículas. Esse aglomerado é depositado num molde ainda em estado líquido, onde se dá as reações de expansão e polimerização. No final obtém-se um compósito de PU com resíduos de PU (figura 2.18). Além de PU como ligante, também se pode utilizar outro tipo de polímeros ou materiais de base mineral, como o cimento (Datta *et al.*, 2018).

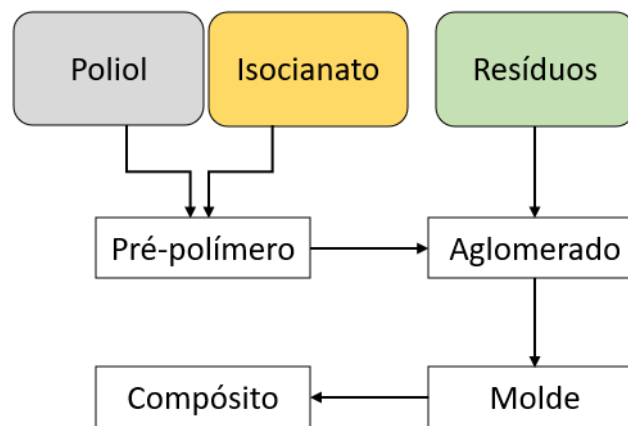


Figura 2.19 Esquema da reciclagem por religação

- **Prensagem adesiva**

A prensagem adesiva é outro método que também se utiliza ligantes. Este processo é mais simples em relação à religação, e consiste em misturar as partículas com um adesivo e depositar num molde à temperatura de 100°C a 200°C e pressão de 30 atm a 200 atm (Nikje, 2016).

- **Moldagem por compressão**

Ao contrário de utilizar ligantes como a prensagem adesiva, mas utilizando o mesmo princípio de aplicar pressões e temperaturas altas no molde, a moldagem por compressão permite fabricar materiais com 100 % de resíduos. O método baseia-se nas características dos segmentos flexíveis das espumas, que a temperaturas de 150°C a 220°C comportam-se como materiais termoplásticos e as

partículas derretem-se parcialmente, ligando-se dentro do molde. Este efeito depende do polioli usado no fabrico da espuma que originou os resíduos, e também do grau de reticulação. Quanto maior o grau de reticulação, mais difícil se torna o processo. Posto isto, é mais fácil aplicar a moldagem por compressão em PUs mais flexíveis do que em PUs mais rígidos. Além de se utilizar partículas de resíduos de PU também se pode adicionar outros materiais de enchimento para fornecer características variadas ao material da compressão, como resinas ou fibra de vidro (Datta *et al.*, 2018).

- **Reformulação**

Idêntico ao processo de religação, a reformulação utiliza PU como ligante dos resíduos, mas em vez de se misturar com o pré-polímero, as partículas são misturadas no polioli. De seguida a mistura do polioli com partículas é junto com o diisocianato, e depositado no molde (Figura 2.19). Quando se adiciona partículas ao polioli, segundo a teoria de Dougherty-Krieger aumenta-se exponencialmente a viscosidade do mesmo, e devido ao funcionamento dos sistemas de bombeamento utilizados na produção de PU pode não ser possível produzir compósitos com mais de 25 %. Com o tempo e investimento podem-se desenvolver sistemas capazes de bombear eficientemente misturas mais viscosas e com maior percentagem de resíduos (Nikje, 2016).

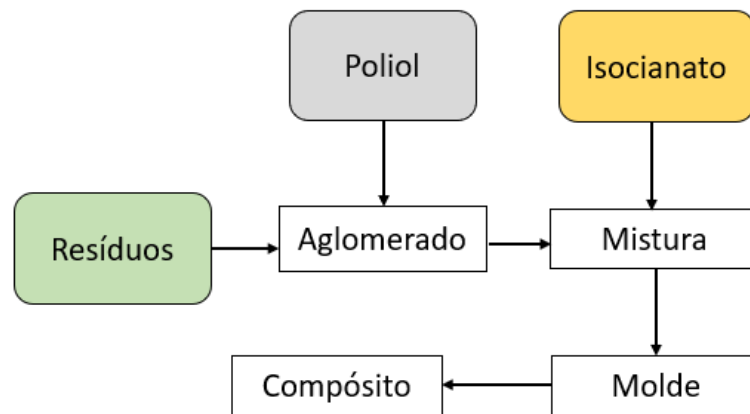


Figura 2.20 Esquema síntese da reciclagem por reformulação

Ao criar compósitos de PU com resíduos de PU, como nos métodos de religação e reformulação, é preciso ter em consideração diferentes fatores físicos e químicos que acontecem durante as reações de expansão e polimerização. As partículas apesar de ocuparem volume no molde, estão inertes e não participam nas reações, como também absorvem calor da reação sem o produzirem, provocando o aumento da densidade da espuma. Para contrariar o efeito normalmente é preciso reformular a mistura do polioli com o diisocianato. A adição de mais água, favorece a reação de expansão, como também aumenta a libertação de calor contrastando com a que é absorvido pelas partículas. Dependendo da porosidade dos grãos utilizados e da sua humidade, também é importante controlar a adição de água. Se o grão for muito poroso de tiver pouca humidade, absorve água da mistura e dificulta a reação de expansão (Stone *et al.*, 2000).

Em termos de custo monetário, quando otimizado o sistema, é possível reduzir o custo de produção, uma vez que se reduz a quantidade de matéria-prima ao substituí-la pela mesma quantidade de resíduos. É preciso ter em conta o tipo de aplicação e as propriedades desejadas, já que a redução de matéria-prima em troca de resíduos pode impedir o preenchimento do molde por não existirem materiais suficientes para que a reação se expanda na totalidade desejada. A adição de resíduos na formulação de

novas espumas provoca perdas de propriedades mecânicas proporcionais à quantidade de resíduos adicionados e proporcionais à redução de PU. Vários autores já estudaram e avaliaram os diferentes métodos de reciclagem de PU, obtendo diferentes resultados em função de diversas variáveis, sendo que as principais e mais estudadas são a quantidade, origem e tamanho das partículas, como também a quantidade e tipo de ligante (Stone *et al.*, 2000).

Sobre a influência do diâmetro e da percentagem de resíduos, Ren *et al.* (2023), analisaram as características superficiais de diferentes tamanhos de partículas micronizadas para as percentagens de 2,5 %, 5 %, 7,5 % e 10 %, que foram adicionadas primeiramente ao poliisocianato. Utilizaram partículas com diâmetros inferiores a 900 μm , e separaram-nas por peneiros em diferentes grupos: 0-100 μm ; 100-250 μm ; 250-500 μm ; 500-900 μm . Chegaram à conclusão que quanto mais pequeno o diâmetro, e consequente maior a área superficial específica, maior o número de grupos hidroxilos reativos disponíveis para reagir com o diisocianato na nova reformulação para estabelecer reticulações e também pontes de hidrogénio entre as partículas e a matriz ligante de PU. Ao estudar a influência da percentagem para as partículas com diâmetro inferior a 100 μm , nas quais se observou o maior número de grupos reativos, constaram que existiu maior compatibilidade para 5 % de partículas. Nesta percentagem existiram reticulações e pontes de hidrogénio em maior quantidade e intensidade entre as partículas e a matriz. Para esta percentagem, em comparação com a matriz original sem partículas, o alongamento na rutura diminuiu ligeiramente, mas a tensão de rutura aumentou em 20 %. No geral o PU com 5 % de partículas, demonstrou-se semelhante ao sem partículas em termos de propriedades mecânicas. Para diâmetros de partículas inferiores é possível então se obter maior interação entre os resíduos e a matriz, melhorando as características do compósito. É preciso ter em conta, que neste caso, os autores não diminuíram a quantidade de matéria-prima em função da quantidade de partículas adicionadas, o que poderia ter efeito negativo nos resultados. Também como já referido, é preciso balancear, os custos de moagem e processamento dos resíduos com o custo do material compósito que se pretende obter.

Andreolli *et al.* (2007), testaram a viabilidade industrial da reciclagem mecânica de PU obtido no desmantelamento de assentos de carros pelo desenvolvimento de um sistema de mistura para a produção de novos assentos. Este sistema foi desenhado para ser aplicado a qualquer máquina de injeção existente. No processo utilizaram partículas com 50 μm de diâmetro e conseguiram incorporar até 7 % de resíduos sem perdas significativas de propriedades mecânicas, que se encontraram de acordo com a legislação existente para as características dos assentos de carros. Como o custo de processamento dos resíduos mostrou-se ser inferior ao da matéria-prima, chegaram a conclusão de que o processo era viável economicamente.

Um dos projetos mais relevantes da atualidade sobre a reciclagem de PU é o *Nike Grind*. Foi criado pela *Nike, Inc* em 1992 com o objetivo de reduzir a quantidade de calçado em fim de vida que vai para aterros. Resíduos da produção de novos produtos ou de materiais que não foram utilizados também são valorizados. A marca pouco a pouco vai introduzindo no mercado sapatilhas para as diversas modalidades com incorporação de cerca de 50 % de materiais reciclados, nos quais de inclui o PU. Como a quantidade atual de resíduos é superior à quantidade que é possível processar nos produtos, o projeto conta com parceiros em todo o mundo que utilizam estes resíduos na produção dos seus artigos. O PU provém maioritariamente do fabrico de solas e palmilhas, e é reprocessado para produzir tapetes recicláveis com 90 % de PU, ou inserido em pavimentos, como por exemplo, de parques infantis ou pistas de atletismo (Nike, 2023). Outra grande empresa que fabrica produtos com PU reciclado é a *Amorim Cork*. É um dos parceiros do *Nike Grind*, e alguns dos seus produtos misturam as qualidades da cortiça com as do PU reciclado. Os principais artigos fabricados nestes materiais são tapetes, superfícies e isolamentos, como por exemplo, o modelo U85 (figura 2.20) utilizado como isolamento

sonoro na construção do Centro da Civilização Islâmica em Tashkent no Uzbequistão (Amorim Cork, 2023).



Figura 2.21 Artigo de isolamento U85 da Amorim Cork Composites (Retirado de Amorim, 2023)

3. Materiais e Métodos

De seguida serão apresentados os materiais utilizados e o método usado para a mistura dos resíduos com a matriz de PU microcelular. No fim do capítulo estará descrito os ensaios realizados às propriedades mecânicas as peças com diferentes percentagens.

3.1 Características dos resíduos de poliuretano

Os resíduos de PU utilizados nos ensaios foram obtidos a partir de artigos não conformes da marca *Working Safe*. Na figura 3.1 estão apresentados três exemplo de defeitos em artigos provocados por mau ajuste do molde que impossibilitou a difusão correta dos gases produzidos na expansão.



Figura 3.1 Defeitos em diferentes artigos

Os artigos defeituosos foram moídos num moinho de facas, no qual foi colocada uma grelha de separação com 3 mm de diâmetro. O tempo de moagem não foi controlado, e a moagem processou-se de modo que as partículas ficassem durante o tempo necessário para passar na grelha. Assim foram obtidas partículas numa gama de diâmetros inferior a 3 mm. As partículas obtidas possuem diferentes formas e diâmetros (figura 3.2).

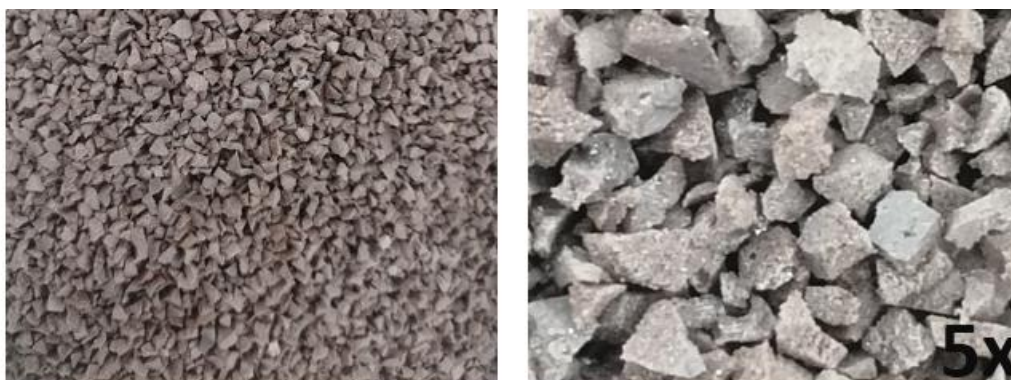


Figura 3.2 Fotografia das partículas utilizadas nos ensaios

Fez-se uma análise granulométrica da amostra utilizada. Esta análise consiste na separação da amostra em diferentes tamanhos, pelo uso de peneiros com diferentes diâmetros dispostos na vertical, de forma que um peneiro de maior diâmetro fique sempre por cima de um com menor, e na base uma superfície sem abertura para recolher os resíduos que não foram peneirados em nenhum dos peneiros

superiores. A torre de peneiros é colocada num agitador mecânico que através de vibração separa as diferentes partículas. Na separação da amostra utilizada utilizou-se peneiros com diâmetros de: 0,25 mm; 0,71 mm; 1 mm; 1,4 mm; 2 mm. Na figura 3.3 está representado o sistema de separação referido.



Figura 3.3 Torre dos diferentes peneiros usados na separação

De forma a controlar-se a possibilidade de estratificação dos grãos, retirou-se 400 g de grãos de diferentes partes da amostra, que foram separados em 5 ensaios de forma a peneirar-se toda a massa retirada. As massas obtidas por peneiro em cada ensaio encontram-se no Anexo A.

A representação gráfica da figura 3.4 apresenta um diagrama de Pareto das percentagens de grãos obtidas e separadas em diferentes gamas, como a também a respetiva percentagem acumulada.

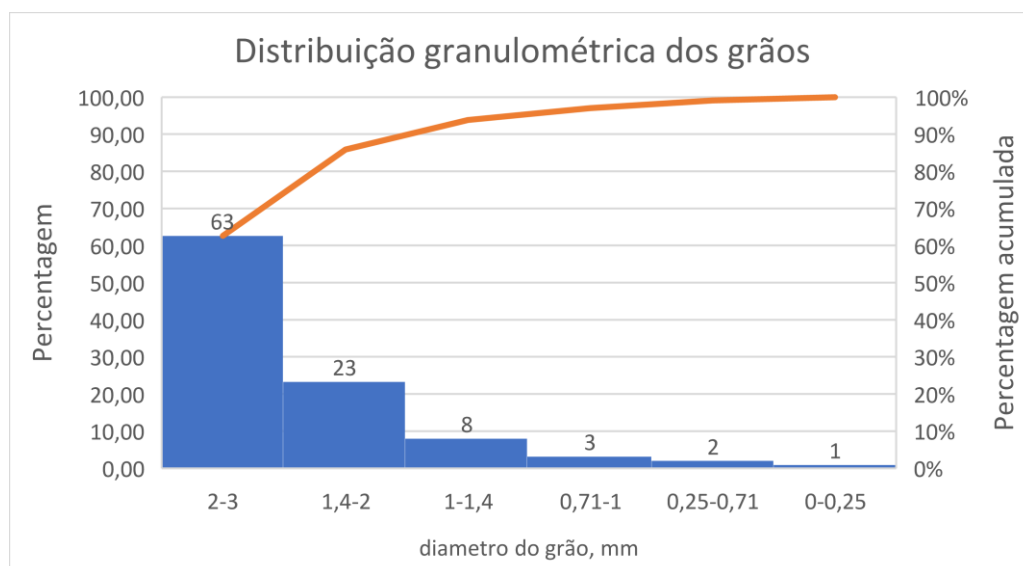


Figura 3.4 Diagrama de Pareto da distribuição granulométrica dos grãos

3.2 Descrição do sistema de extrusão

O sistema utilizado para a mistura dos grãos de resíduos com o PU realizou-se com o auxílio do sistema de extrusão já utilizado pela empresa na produção de artigos em cortiça.

O sistema ocorre com a junção do polioli com o isocianato, e o posterior débito desta mistura no molde. O emparelhamento do sistema de extrusão permite adicionar os resíduos de PU à mistura por arraste, da maneira que, primeiramente o polioli e o isocianato são misturados, e de seguida os grãos que foram colocados num recipiente cónico em contacto com o parafuso de extrusão caem por ação da gravidade, e são transferidos pelo parafuso até que são misturados e empurrados pela mistura reacional para o molde. A mistura dos materiais com os resíduos é realizada pelo auxílio de um parafuso de mistura que é adicionado à máquina aquando da montagem do sistema de extrusão. A figura 3.5 apresenta fotografias explicativas da montagem do sistema, em que:

- 1- Motor que faz rodar o parafuso de extrusão através de uma transmissão
- 2- Parafuso e cabeça de mistura dos resíduos com o PU
- 3- Local de colocação do funil para a entrada de resíduos

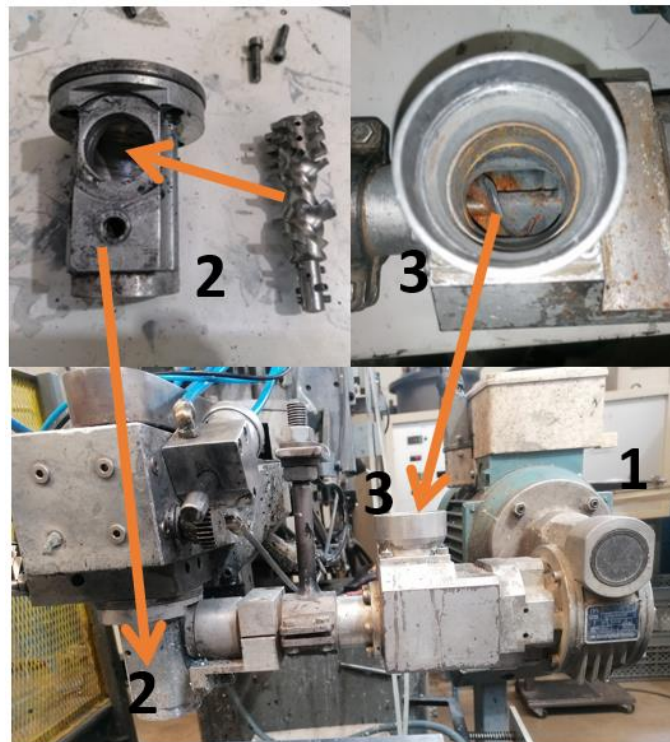


Figura 3.5 Montagem do sistema

Partindo do explicado na figura 3.5, é possível representar esquematicamente o sistema global da reciclagem com mistura por extrusão. Na figura 3.6 está a apresentado um esquema do sistema utilizado com a identificação dos locais referidos numericamente na figura 3.5.

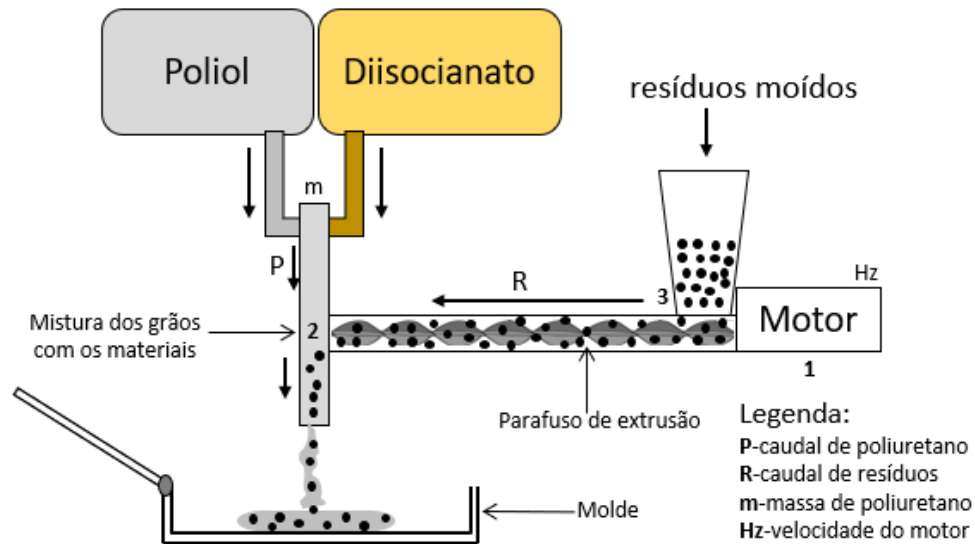


Figura 3.6 Esquema representativo do sistema de extrusão

Como esquematizado na figura 3.6, o funcionamento do sistema ocorre do seguinte modo: primeiro dá-se a mistura do poliol com o diisocianato. Essa mistura é debitada a um caudal P, que é pré-programado no sistema. Ao mesmo tempo o motor (1) trabalha a uma velocidade ajustável em Hertz (Hz), que faz rodar o parafuso de extrusão por meio de uma transmissão, provocando o arraste de resíduos a um caudal R. A relação da velocidade do motor com o caudal de resíduos encontra-se representada na figura 3.7. Por fim, em 2 acontece a mistura dos dois caudais que é debitada no molde.

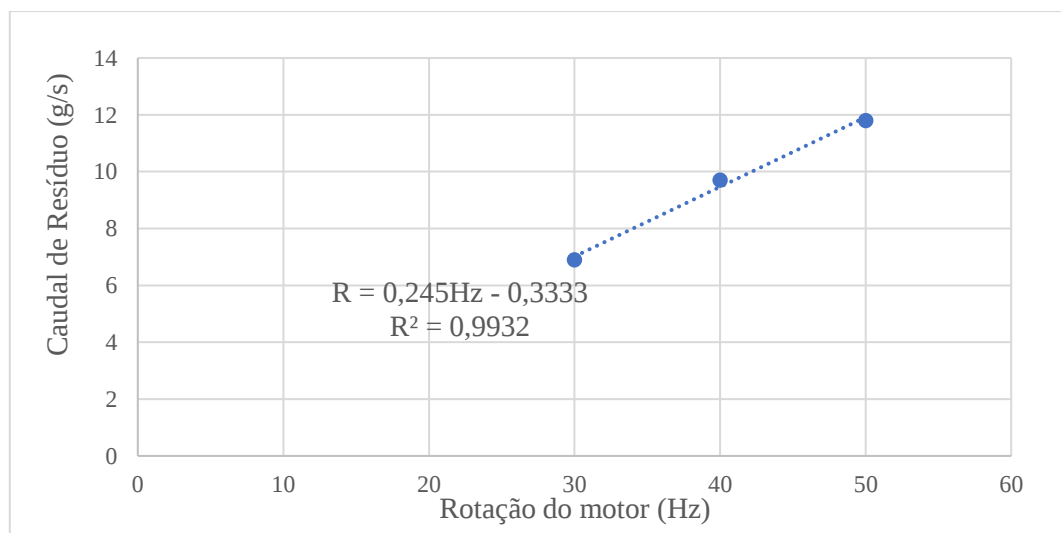


Figura 3.7 Representação gráfica do caudal de resíduos (g/s) em função da velocidade de rotação do motor (Hz)

3.3 Descrição dos ensaios de extrusão

O PU usado como aglomerante nos ensaios é do tipo microcelular, que se obteve pela reação do polioliol VORALAST™ GB 517 e do isocianato VORALAST™ GE 143, ambos fornecidos pela Dow, e cujas composições encontram-se no anexo B. A mistura deu-se na razão mássica de 0,73 partes de isocianato por parte de polioliol.

R e P como variáveis que influenciam a percentagem mássica de resíduos da peça no molde, foram alteradas de forma a obter peças com diferentes percentagens. Devido a limitações do sistema, R variou-se entre 6,9 g/s e 11,8 g/s. O valor máximo corresponde à Hz máxima possível do motor, e o valor mínimo corresponde à Hz mínima em que o motor conseguiu com que o parafuso empurrasse uniformemente os resíduos. P, operou-se entre 14 g/s e 24 g/s, pela necessidade de debitar a uma velocidade suficiente para que não ocorresse as reações de expansão e polimerização antes da mistura estar completamente no molde, e também para garantir que a mistura com os resíduos fosse bem homogeneizada. Assim, a gama de percentagens que o sistema possibilitou trabalhar encontra-se de 22 % a 46 %.

Nos ensaios utilizou-se dois moldes retangulares com volumes diferentes: 120 cm³ (20x10x0,6 cm) 375 cm³ (25x15x1 cm), cujas dimensões se encontram apresentadas na figura 3.8. Os moldes encontravam-se à temperatura de 55°C. Com o objetivo de se obter peças com massa volúmica no intervalo 0,55-0,65 g/cm³, foi necessário variar a massa de aglomerante, m (figura 3.6), de acordo com a relação de R e P, aumentando-se m quando se reduziu a percentagem de resíduos. m também se ajustou de forma a manter a gama de densidade preferida nos diferentes moldes.

Para comparar o efeito da incorporação de resíduos, retirou-se peças nos dois moldes apenas com PU “puro”.

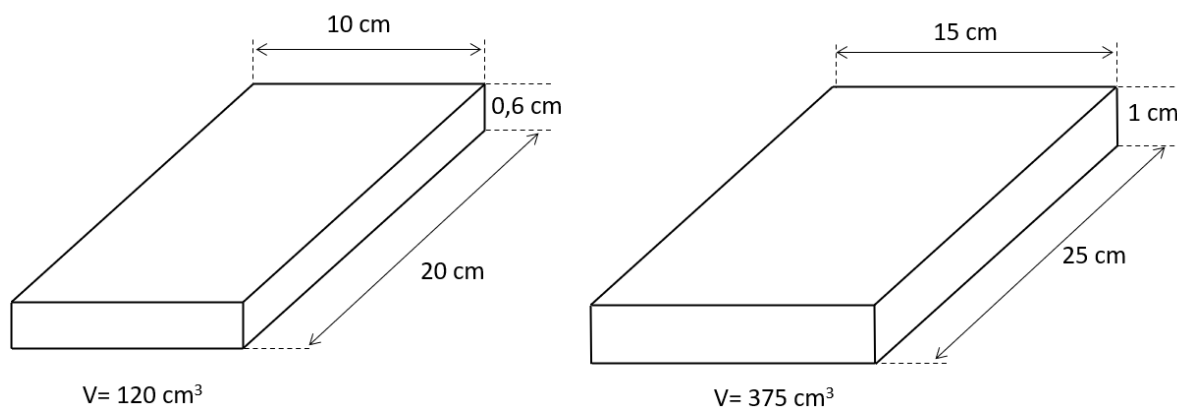


Figura 3.8 Dimensões dos moldes utilizados

3.4 Análise das propriedades dos compósitos

De forma a analisar a influência da percentagem de resíduos, testou-se as diferentes propriedades mecânicas das peças obtidas. De seguida, serão apresentados os ensaios realizados.

3.4.1 Determinação da densidade das peças

A densidade das peças determinou-se pela imersão das mesmas em água. Mediu-se a massa da peça, e de seguida imergiu-se em água de forma a saber que o volume deslocado que corresponde ao volume da peça. Pela razão massa pelo volume obteve-se a densidade da peça.

3.4.2 Medição da dureza

A dureza mediu-se para as peças tiradas nos dois diferentes moldes. Utilizou-se um durômetro analógico na escala Shore A (figura 2.13).

3.4.3 Análise da resistência à abrasão

A resistência à abrasão analisou-se nas peças tiradas no molde com 375 cm³. Cortou-se em cada peça 5 provetes cilíndricos com 15 mm de diâmetro e 10 mm de altura. Mediu-se a massa do provete antes e depois de cada ensaio de resistência à abrasão. Utilizou-se o abrasímetro da marca Pegasil apresentado na figura 2.14.

Para calcular o valor da resistência à abrasão, RA em mm³, utilizou-se a equação 2.1, onde por padronização da lixa, o fator, f, assumiu-se como 0,99, e RA neste trabalho é então dado como,

$$RA = \frac{m_i - m_f}{\rho} \times 0,99 \text{ (eq 3.1),}$$

3.4.4 Ensaio de resistência à tração

Para os ensaios de tração cortou-se 7 provetes de cada peça retirada do molde com 120 cm³. As dimensões e forma dos provetes obtidos encontram-se representadas na figura 3.9. Nos ensaios utilizou-se o dinamómetro da marca LLOYD modelo LRX apresentado na figura 2.15. No ensaio usou-se uma velocidade de separação de garras de 50 mm/min.

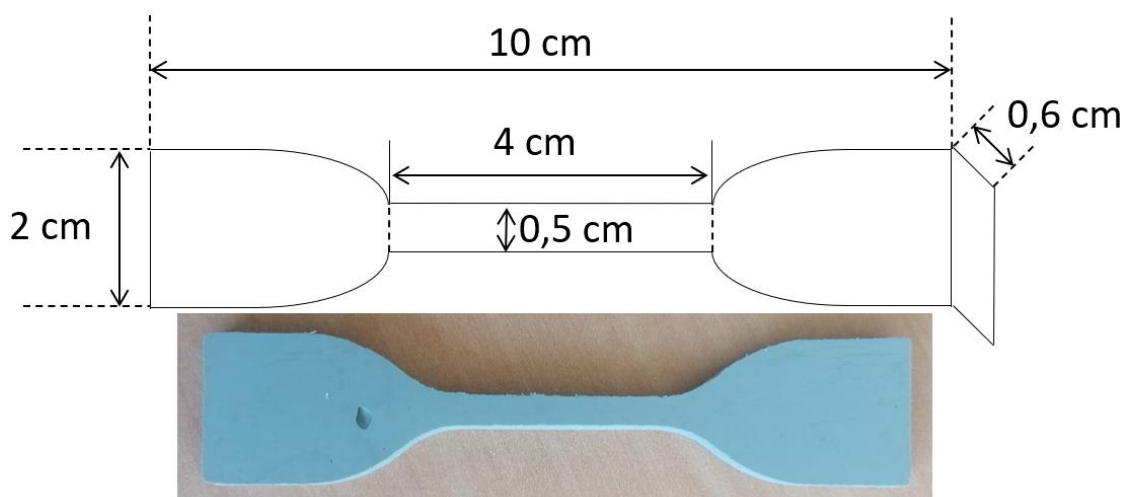


Figura 3.9 Dimensões e exemplo de provete usado nos ensaios de tração

3.4.5 Testes de resistência ao rasgamento

Cortou-se 5 provetes das peças tiradas do molde com 120 cm^3 . As dimensões e forma dos provetes obtidos encontram-se representadas na figura 3.10. Nos ensaios utilizou-se o dinamómetro da marca LLOYD modelo LRX apresentado na figura 2.15. No ensaio usou-se uma velocidade de separação de garra de 50 mm/min .

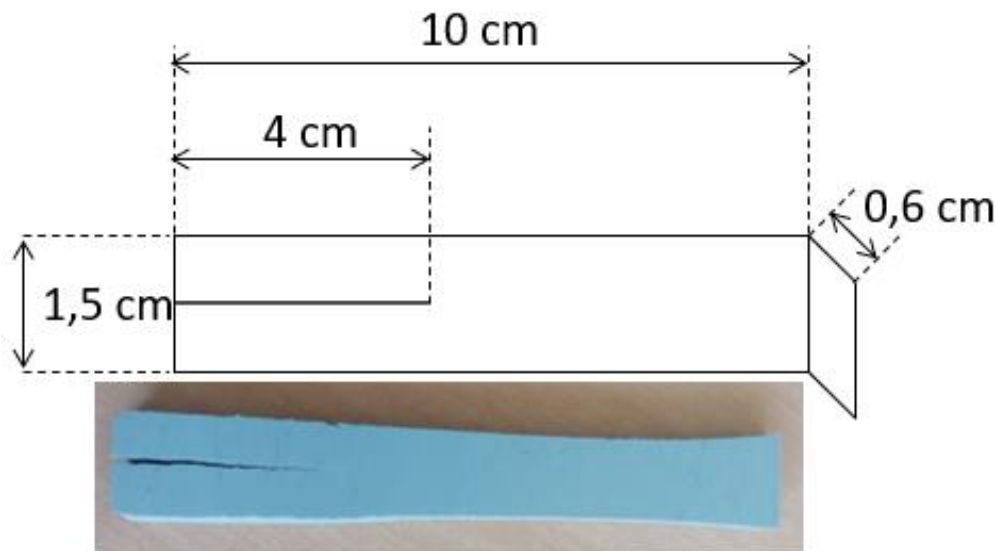


Figura 3.10 Dimensões e exemplo de provete utilizado no ensaio de resistência ao rasgamento

3.5.6 Análise das propriedades antiestáticas

Os resíduos de PU foram obtidos a partir de artigos em que se adicionou antiestático na composição da mistura reacional. Mediu-se a resistência à corrente elétrica das peças obtidas nos moldes com 375 cm^3 de forma a se verificar a presença do antiestático nos resíduos adicionados. O teste realizou-se pela passagem de uma corrente elétrica com 100 V pelo corpo humano, da mão para um dos pés que se encontrava em cima da peça, na posição de pé-coxinho. Como a composição corporal afeta a passagem da corrente elétrica, os ensaios foram todos realizados no mesmo dia para um corpo de 60 Kg . A figura 3.11 apresenta um esquema do teste realizado. Utilizou-se um medidor de resistência elétrica da marca Wolfgang Warmbier modelo 3000.

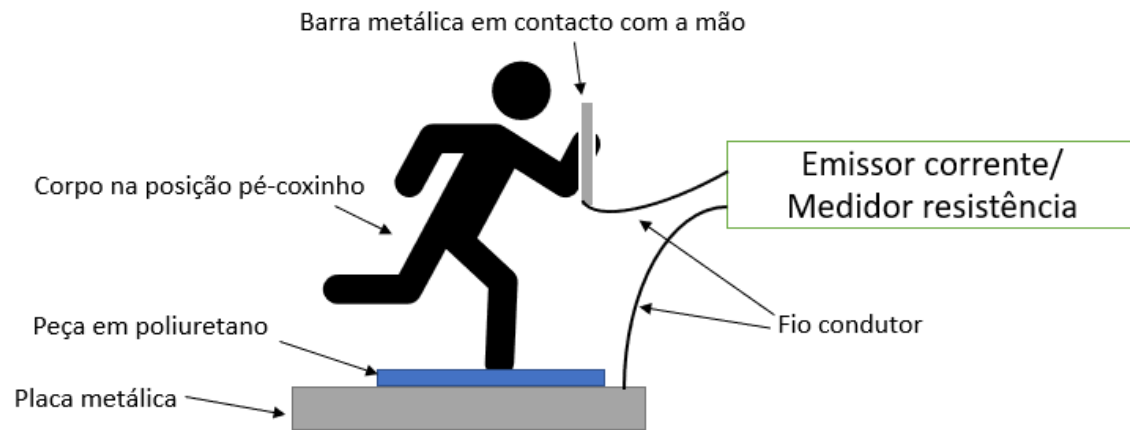


Figura 3.11 Esquema do teste às propriedades antiestáticas

4. Apresentação e discussão dos resultados

Como referido no capítulo anterior, as peças produzidas deveriam ter as massas volúmicas na gama 0,55-0,65 g/cm³. Todas as peças utilizadas encontram-se dentro dessa gama. Na tabela 4.1 estão apresentadas as médias e desvios padrão das peças que foram usadas nos diferentes testes. No anexo C encontram-se os valores obtidos nos diferentes ensaios.

Tabela 4.1 Densidade das peças para cada tipo de ensaio

Ensaio	Volume peça (cm ³)	Massa volúmica (g/cm ³)
Dureza	120/375	0,61 ± 0,02
Tração	120	0,62 ± 0,02
Rasgamento	120	0,59 ± 0,01
Abrasão	375	0,60 ± 0,02
Propriedades Antiestáticas	375	0,60 ± 0,02

4.1 Propriedades do poliuretano “puro”

Para comparação e análise da influência da incorporação de resíduos no material produzido, inicialmente, testou-se as propriedades de peças produzidas unicamente com a resina de PU. Na tabela 4.2 estão apresentados os resultados obtidos para as diferentes propriedades testadas. A tabela construiu-se através dos dados apresentados no anexo D.

Tabela 4.2 Propriedades do PU “puro”

Propriedade		Valor
Densidade (g/cm³)		0,59
Resistência à abrasão (mm³)		117 ± 8
Resistência elétrica (GΩ)		103
Dureza (Shore A)		55 ± 1
Ensaio de tração	Tensão de rotura (N/mm²)	3,4 ± 0,1
	Alongamento na rotura (%)	644 ± 23
	Módulo de Young (N/mm²)	1,43 ± 0,07
Ensaio de rasgamento	Resistência máxima (N)	4.8 ± 0,4
	Resistência média (N/mm)	3,4 ± 0,3

4.2 Influência da percentagem de resíduos na dureza das peças

Na figura 4.1 está representada graficamente a influência da percentagem de resíduos na dureza das peças produzidas nos dois moldes de volume diferente. As medições realizadas encontram-se apresentadas na tabela E.1 do anexo E.

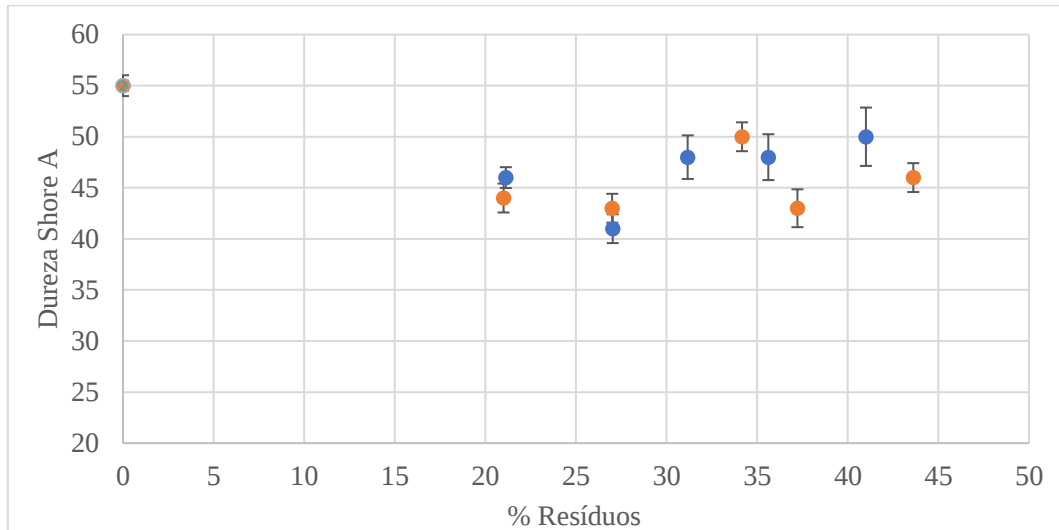


Figura 4.1 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na dureza das peças. Peça produzida no molde de 120 cm³ (●) e no molde de 375 cm³ (●)

Pela análise dos resultados obtidos observa-se que dentro da gama testada, não há uma evidência que o aumento da percentagem de resíduos tem influência na dureza da peça final. Contudo observa-se que os materiais produzidos com resíduo apresentam sistematicamente um valor inferior às peças sem resíduos (diminuição de 5 a 15 Shore A). É possível ainda afirmar que o tipo de molde utilizado para a produção da peça não afetou a sua dureza.

Durante a medição desta propriedade verificou-se que na superfície das peças existia bolhas de gás que afetavam a medição da dureza. Por isso, não se consideraram as medidas com valores inferiores a 30 Shore A, que correspondiam a locais onde as medições se realizaram na localização de uma bolha.

4.3 Influência da percentagem de resíduos na resistência à abrasão

Na figura 4.2 está representada graficamente a influência da percentagem de resíduos na resistência à abrasão. As representações gráficas apresentadas para avaliar a influência da percentagem de resíduos nas propriedades foram contruídas a partir dos dados apresentados na tabela E.2 do Anexo E.

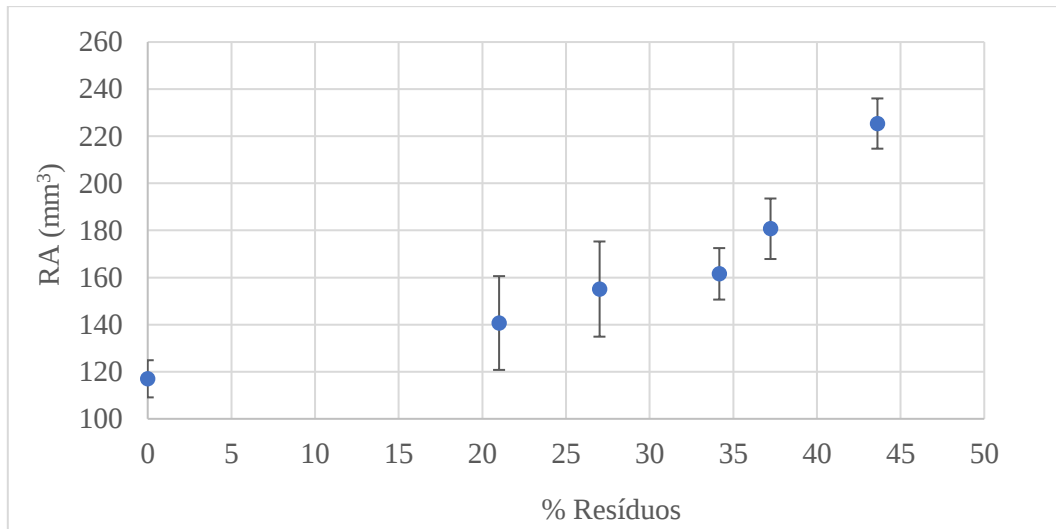


Figura 4.2 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na resistência à abrasão

Como resistência à abrasão é representado pelo volume de material perdido no ensaio, o seu aumento representa uma diminuição da resistência à abrasão. Com base nos resultados obtidos, verifica-se uma diminuição da RA com o aumento da percentagem de resíduos, sendo que o melhor valor obtido foi $141 \pm 20 \text{ mm}^3$ para o material com 21 % de resíduos. Comparando resistência à abrasão para peças sem resíduos existe uma perda de 20 % na capacidade de resistência à abrasão quando a percentagem de resíduos no material é de 21 %.

A diminuição da resistência à abrasão com o aumento da percentagem de resíduos poderá, eventualmente, ser justificada pela manutenção da gama de densidades pretendida, que obrigou à redução de PU “puro” na peça quando se pretendeu aumentar a massa de resíduos. A diminuição da resistência à abrasão poderá estar relacionada com problemas relacionados com a adesão da resina de PU às partículas de resíduos.

4.4 Influência da percentagem de resíduos nas propriedades da resistência à tração

De seguida serão apresentados os resultados obtidos para avaliar a influência da percentagem de resíduos nas três propriedades determinadas no ensaio de resistência à tração: tensão de rotura, alongamento na rotura e módulo de Young. As determinações dos parâmetros encontram-se na tabela E.3 do anexo E.

- **Tensão de rotura**

A figura 4.3 apresenta graficamente os resultados obtidos para a tensão de rotura das peças.

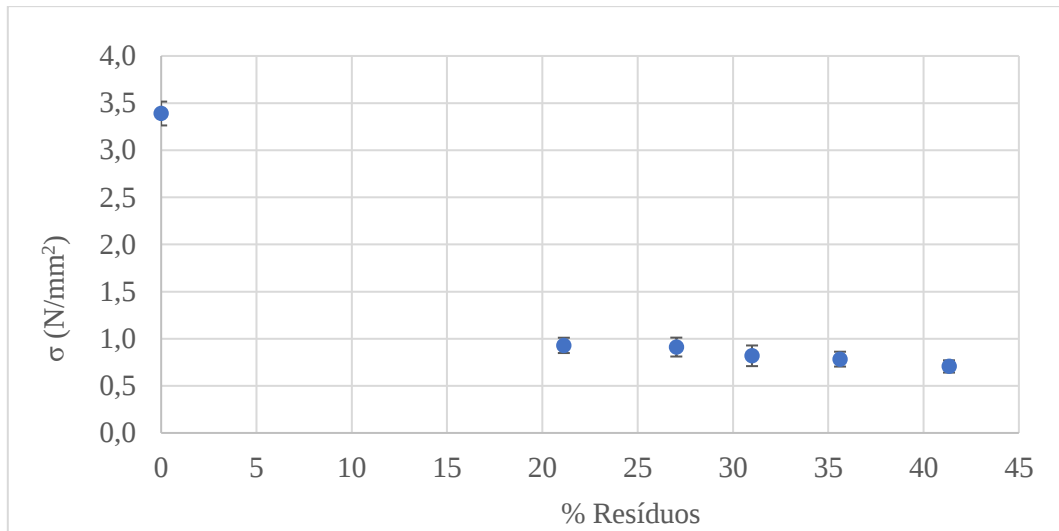


Figura 4.3 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na tensão de rotura

Por análise da figura 4.3 verifica-se que a tensão de rotura tem uma tendência de diminuição com o aumento da percentagem de resíduos no material. Em comparação, com as peças sem resíduos, as peças com 21 % e 46 % apresentaram uma tensão de rotura 72 % e 79 % vezes inferior, respetivamente.

Os resultados obtidos estão dentro do esperados. O aumento da percentagem de resíduos, corresponde a um aumento da superfície de contacto entre a resina de PU “puro” e as partículas de resíduo. Nessas interfaces as forças de ligação devem ser menores e em resultado disso o material fica com menos resistência mecânica. As bolhas existentes nas peças produzidas com resíduos poderão, também, ter enfraquecido a resistência mecânica do material, pelo aumento do número de pontos frágeis onde o provete se pode romper sem ser necessário aplicar uma força maior.

- **Alongamento na rotura**

Os resultados do alongamento na rotura têm uma evolução semelhante aos da tensão na rotura, como é possível verificar pela figura 4.4.

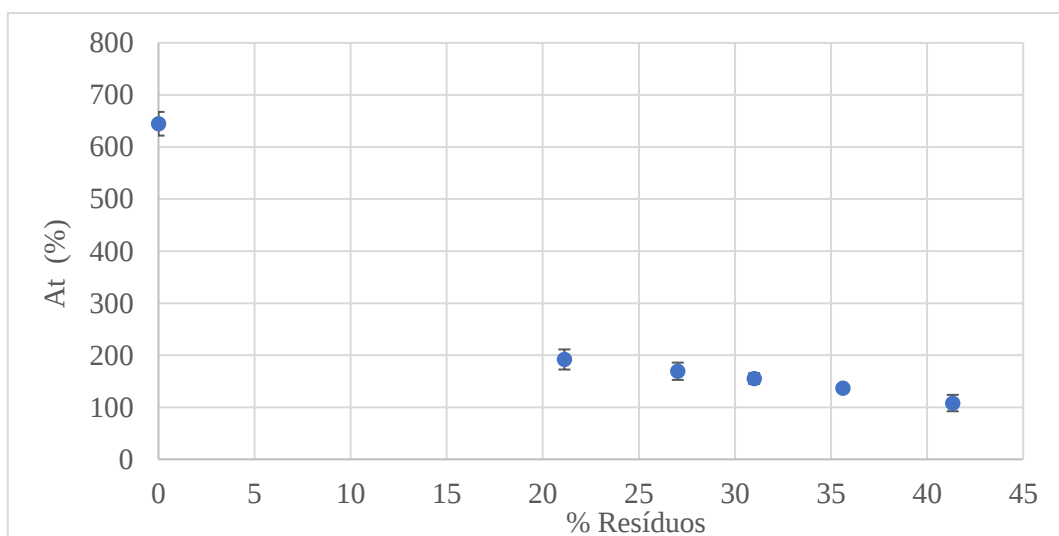


Figura 4.4 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos no alongamento na rotura

O alongamento na rotura diminui com o aumento da percentagem de resíduos, sendo o maior valor observado para o material com uma percentagem de resíduos de 21 %. O alongamento na rotura do PU “puro” foi 70 % vezes superior ao do material com 21 % resíduos de resíduo, e 83% vezes superior quando comparado com o material com uma percentagem de resíduos foi 41 %.

Tal como na tensão de rotura, o efeito do aumento da percentagem de resíduos acabou por contribuir para a diminuição desta propriedade mecânica. A justificação deste resultado deve ser análoga ao apresentado para o caso da resistência à tração.

A falta de homogeneidade da distribuição dos grãos pela peça pode também ser uma razão que justifica a diminuição do alongamento na rotura.

- **Módulo de Young**

O módulo de Young não apresenta diferenças tão significativas entre as peças com resíduos e as peças sem resíduos, como se pode observar a partir da figura 4.5.

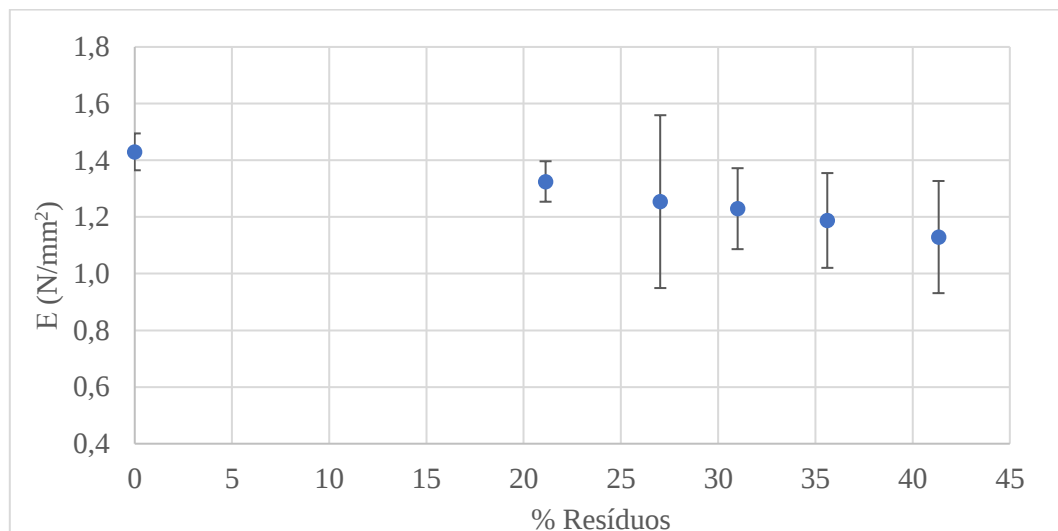


Figura 4.5 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos no módulo de Young

A partir dos resultados verifica-se que há uma tendência de diminuição do modulo de Young com o aumento da percentagem de resíduos no material. Em comparação com PU sem resíduos, o módulo de Young para as peças com 21 % de resíduos apresentaram uma redução de 7 % e as com 41 % de resíduos menos 21 %.

A diminuição do módulo de Young com o aumento da percentagem de resíduos é atribuída à diminuição da rigidez do material quando se reduziu o PU “puro”. O aumento das interfaces entre o PU “puro” e o resíduo sólido deve ser a justificação para este facto.

4.5 Influência da percentagem de resíduos na resistência ao rasgamento

A partir do ensaio de resistência ao rasgamento, avaliou-se a influencia do aumento da percentagem de resíduos nos dois parâmetros retirados destes ensaios: a resistência máxima e a resistência média.

Os resultados referentes à resistência máxima estão apresentados na figura 4.6. Os valores individuais estão indicados na tabela E.4 do anexo E.

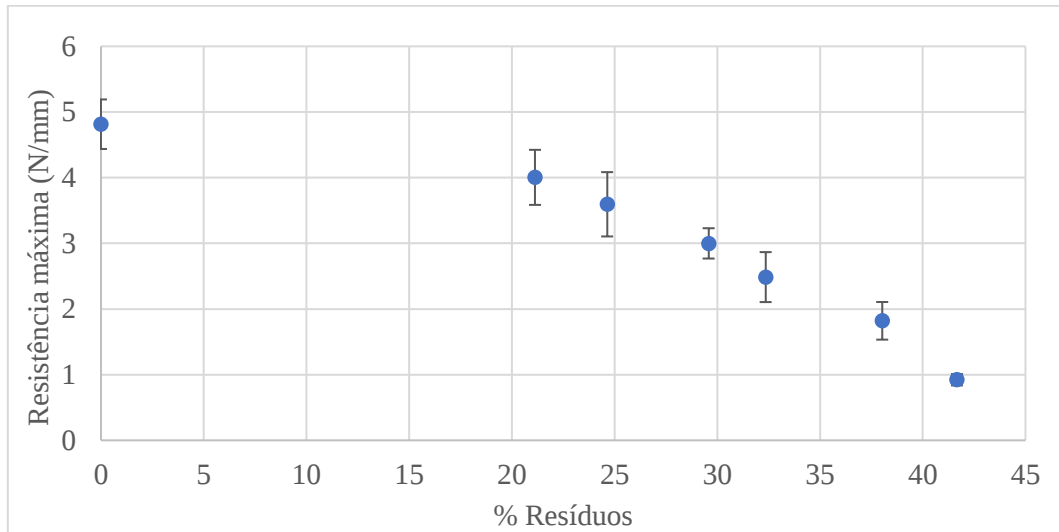


Figura 4.6 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na resistência máxima

A resistência máxima ao rasgamento diminui com aumento da percentagem de resíduos. Em comparação com o PU “puro”, para a percentagem de 21 % e 42 % existiu uma diminuição de, respetivamente, 17 % e 80 % na resistência máxima ao rasgamento.

Em relação à resistência média, a tendência foi a mesma, e diminui com o aumento da percentagem de resíduos, como se pode verificar pela representação gráfica de figura 4.7.

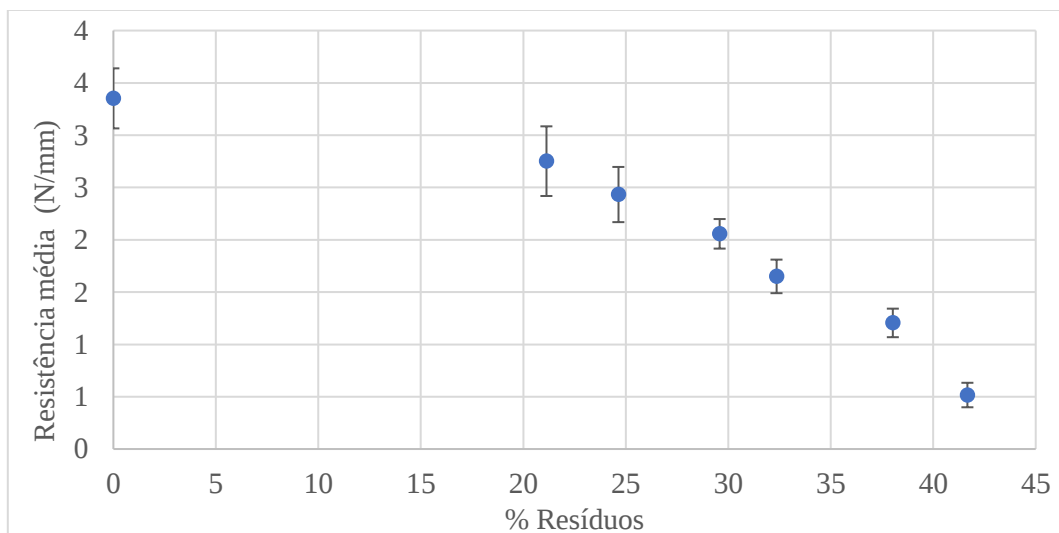


Figura 4.7 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos na resistência média

Comparando a resistência média do PU “puro”, com o material com uma percentagem de resíduos de 21 % existiu uma perda de 18 %. Para as peças com 42 % de resíduos essa perda foi de 85 %.

Durante os ensaios verificou-se que a existência de bolhas provocou o deslocamento da direção do rasgamento para as laterais dos ensaios, e a consequente rotura precoce do provete. Mas apesar da

extensão do rasgamento não ter sido igual em todos os ensaios, a espessura manteve-se e, como resistência é dada em função da espessura, não afetou os resultados. O facto de a resistência ao rasgamento diminuir com o aumento da percentagem de resíduos, acontece pelas mesmas razões da perda de propriedades nos ensaios de tração: quando se aumenta a percentagem de resíduos, diminui-se a percentagem de PU “puro” na peça. As interações de adesão matriz-resíduos são mais fracas que as matriz-matriz, e daí o aumento da fragilidade do material.

4.6 Influência da percentagem de resíduo nas propriedades antiestáticas

Na figura 4.9 estão apresentadas graficamente a influência da percentagem de resíduos nas propriedades antiestáticas do material.

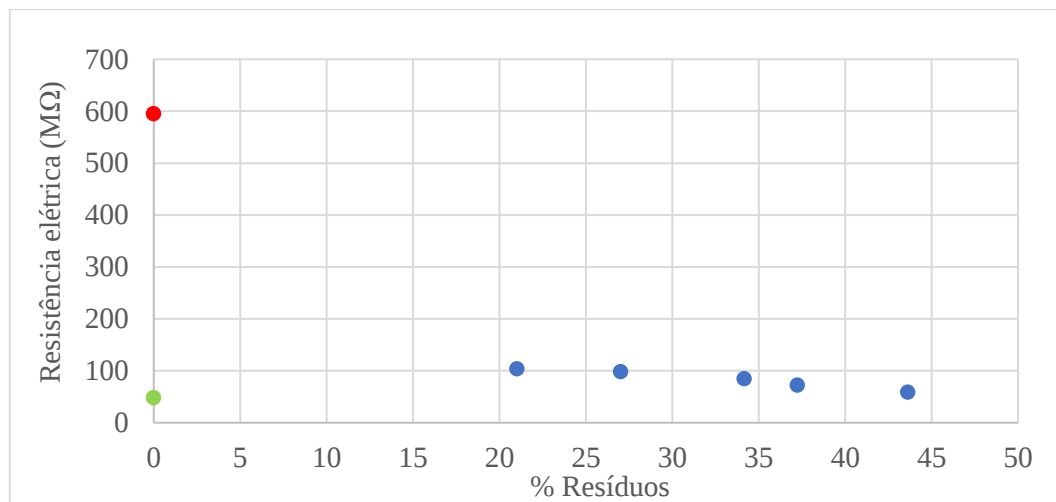


Figura 4.8 Representação gráfica da influência da percentagem de resíduos do material na sua resistência elétrica
(●-resíduos; ●-PU “puro”; ●-compósitos)

Como os resíduos tinham um agente antiestático, o aumento da percentagem de resíduos, existiu uma diminuição na resistência elétrica do material. Em comparação com as peças obtidas com PU “puro”, as peças apresentam resistências elétricas 6 vezes inferiores às peças com resíduos. Já comparando a resistência elétrica do artigo que deu origem aos resíduos com as peças com resíduos, a resistência de elétrica para 21% e 44% de resíduos, foi respetivamente, 116% e 23% superior.

4.7 Avaliação global da influência da percentagem de resíduos nas propriedades do material produzido

Em todas as propriedades testadas, a incorporação de resíduos afetou o material. A dureza diminuiu com a incorporação dos resíduos, mas o aumento da percentagem de resíduo não contribuiu para a diminuição desta propriedade. Na resistência à abrasão, resistência à tração, e resistência ao rasgamento, o aumento da percentagem de resíduos correspondeu a uma diminuição dos valores obtidos para cada propriedade.

De forma a se obter uma sola para calçado com as propriedades de material desejadas pela empresa é necessário que o material propriedades mecânicas adequadas. Na tabela 4.3 comparam-se, as propriedades do PU “puro”, com a propriedades do material com a menor e a maior percentagem de resíduo, indicam-se, ainda, os limites aceitáveis internamente para compósitos de PU com resíduos de PU.

Os limites considerados são referentes a 80 % da propriedade do PU “puro”, excetuando a dureza que deverá ser de 53 a 57 Shore A, e a resistência à abrasão não deverá exceder os 250 mm³. A densidade do material deve estar entre 0,55 e 0,65 g/cm³. Na tabela, a vermelho, estão indicados os parâmetros em que o material com resíduos não obedece aos limites imposto pela empresa. No geral, os ensaios efetuados aos materiais demonstraram que as incorporações de resíduos, nas percentagens estudadas, conduzem a um material com características abaixo do exigido pela empresa.

Tabela 4.3 Comparação das propriedades do PU “puro” com o material com 21 % e 41 % de resíduos e limites aceitáveis das propriedades propostos pela empresa

Propriedade	PU “puro”	21 % resíduos	41 % resíduos	Limite
Dureza (Shore A)	55 ± 1	45 ± 1	50 ± 3	53-57
Resistência à abrasão (mm³)	117 ± 8	181 ± 12	225 ± 11**	<250
Tensão de rotura (N/mm²)	3,4 ± 0,1	0,93 ± 0,08	0,7 ± 0,7	>2,7
Alongamento na rotura (%)	644 ± 23	192 ± 19	108 ± 16	>515
Módulo de Young (N/mm²)	1,43 ± 0,07	1,33 ± 0,07	1,1 ± 0,2	>1,1
Resistência máxima (N)	4,8 ± 0,4	4,0 ± 0,4	0,9 ± 0,1*	>3,4
Resistência média (N/mm)	3,4 ± 0,3	2,8 ± 0,3	0,5 ± 0,1*	>2,7

Legenda: *42 % resíduos; **44 % resíduos

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O PU é um dos materiais mais usados na produção de calçado, e a sua produção gera resíduos que devem ser reciclados. O principal objetivo desta dissertação foi avaliar se era viável a reciclagem física de resíduos de PU produzido no fabrico de componentes para calçado, para a produção de novas solas em PU.

A reciclagem foi realizada com o auxílio de um sistema de extrusão que misturava os resíduos (partículas de PU) com PU “puro”. Devido a limitações do sistema, apenas foi possível avaliar a influência da percentagem de resíduos entre os 22 % e 46 %. De forma a se manter a densidade na gama de 0,55-0,65 g/cm³, foi necessário reduzir a quantidade de aglomerante (PU “puro”) quando se aumentou a percentagem de resíduos.

Realizaram-se cinco testes aos materiais obtidos: dureza, resistência à abrasão, resistência à tração, resistência ao rasgamento, resistência elétrica. Nos ensaios de resistência à tração determinou-se a tensão de rotura, o alongamento na rotura e o módulo de Young. Já no ensaio de resistência ao rasgamento determinou-se a resistência máxima e resistência média.

Os resultados obtidos demonstraram uma influência negativa no material final em resultado do aumento da percentagem dos resíduos.

Na empresa, considerou-se que as propriedades deveriam não descer abaixo de 80 % do valor do PU “puro” para os resultados dos ensaios de resistência à tração e ao rasgamento. A dureza (Shore A) não deveria ter uma variação superior a ± 3 em relação ao valor do PU “puro”. Já para a resistência à abrasão o valor não deverá exceder o 250 mm³. Tendo em conta os limites indicados, conclui-se que os materiais com resíduos, não correspondem às exigências da empresa.

Além do aumento das interações mais fracas entre a resina de PU e os resíduos, os resultados foram afetados pela existência de bolhas nas peças. Enquanto as peças em PU “puro” não apresentaram qualquer bolha e visualmente observou-se uma estrutura microcelular homogénea, nas peças com resíduos, na superfície verificou-se a existência de bolhas, e no interior, observou-se uma estrutura microcelular heterógena, pela existência de células de maior diâmetro. Estas bolhas podem ter origem durante a reação de expansão, e também pela introdução de ar aquando da mistura dos resíduos com a resina. É provável que devido à incorporação dos resíduos, estes afetem a forma como as reações se realizem e dificultem a difusão dos gases para fora da peça, criando bolhas no interior. Daí sugere-se aumentar a temperatura dos moldes para manter a temperatura a peça mais alta durante a moldagem e facilitar a volatilização dos gases, e a sua difusão para o exterior. Esse aumento da temperatura acrescenta custos na produção, sendo necessário avaliar a viabilidade económica. Como forma de potenciar as interações do PU puro com o resíduo, pode-se optar por manter a massa de PU “puro” com a incorporação dos resíduos. Essa alteração levaria ao aumento, não desejado, da densidade do material, mas em contrapartida pode-se obter um material com características mais adequadas ao fim em vista.

De forma a aumentar a dureza das peças com resíduos, propõe-se que futuramente se adicione à formulação do poliálcool extensores de cadeia como glicóis, trióis ou diaminas, para aumentar a quantidade de segmentos rígidos e o número de reticulações entre as cadeias, que irá endurecer o material. Como se alterará a estrutura molecular, será necessário repetir os restantes testes para avaliar a influência nessas propriedades. Além dos testes realizados nesta dissertação, terá de se realizar testes de flexão ao material de forma a se perceber melhor a integridade do mesmo, pela aplicação de stress contínuo na simulação de passos.

Uma outra variável que se sugere estudar no futuro é a influência diâmetro das partículas. Sugere-se utilizar uma gama de diâmetros mais pequena, que pode ser obtida por uma moagem mais

demorada e utilizando grelhas de separação com menor diâmetro à que se utilizou neste trabalho, ou também por métodos de criogenia. No final será necessário avaliar de que forma o diâmetro influencia as propriedades, e se for positiva, também avaliar se economicamente é viável despende mais tempo e energia na moagem.

Por fim também se sugere, se for possível obter um equipamento de extrusão com essa capacidade, estudar a influencia da percentagem de resíduos menores que as estudadas neste trabalho, até 22%.

No geral conseguiu-se atingir os objetivos da dissertação, que será um suporte a futuros testes internos por parte da empresa no desenvolvimento de artigos para calçado com a recuperação dos resíduos de PU, e na redução da matéria-prima necessária para a produção dos mesmos.

Bibliografia

- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Advances*, 6(115), 114453–114482. doi:10.1039/c6ra14525f
- Amorim Cork (2023) Amorim Cork Composites. Amorim Cork. Acedido a 15/04/2023 em <https://amorimcorkcomposites.com/>
- Andreolli, S., Cairati, C., Berthevas, P., Villwock, R. (2007) Innovative Filler Injection System for Powdered Recycled Urethane. Mobius Technologies. Retirado de: <https://www.environmental-expert.com/>
- APICCAPS (2022). World footwear 2022 yearbook. Portuguese Shoes. Retirado a 2/03/2023 em <https://www.worldfootwear.com/>
- APICCAPS (2023) Bio Shoes 4 All- Portuguese shoes- APICCAPS. Acedido a 1 de março de 2023 em <https://bioshoesforall.pt/>
- Ardebili, H., Zhang, J., & Pecht, M. G. (2019). Plastic encapsulant materials. *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*, 47–121. doi:10.1016/b978-0-12-811978-5.00002-x
- Azambuja, P., Marques, A., Broega, A. (2019). Sustainability in the portuguese fashion accessory & footwear industry. *Pielarie Incaltaminte* 19(1), 41-50. doi: 10.24264/lfj.19.1.5
- Bassi, A. C., Casa, F., Mendichi, R. (1987). Shore A hardness and thickness. *Polymer Testing*, 7(3), 165–175. doi:10.1016/0142-9418(87)90030-4
- Bicerano, J., Daussin, R., Elwell, M., van der Wal, H., Berthevas, P., Brown, M., Casati, F., Farrissey, W., Fosnaugh, J., de Genova, R., Herrington, R., Hicks, J., Hinze, K., Hock, K., Hunter, D., Jeng, L., Laycock, D., Lidy, W., Mispereuve, H., Moore, R., Nafziger, L., Norton, M., Parrish, D., Priester, R., Skaggs, K., Stahler, L., Sweet, F., Thomas, R., Turner, R., Wiltz, G., Woods, T., Christenson, C., Shrock, A. (2004) Flexible Polyurethane Foams em Lee, S. & Ramesh, N., *Polymeric foams: Mechanisms and Materials*. CRC Press
- Boër, C. R., Dulio, S., Jovane, F. (2004). Editorial: Shoe design and manufacturing. *International Journal of Computer Integrated Manufacturing*, 17(7), 577–582. doi:10.1080/09511920412331292637
- Castonguay, M., Jeffrey, K., Zhang, Z., Laroche, G. (2001). Synthesis, Physicochemical and Surface Characteristics of Polyurethanes em Vermette, P., Vermette, P., Griesser, H. J., Laroche Gaétan, Guidoin, R., *Biomedical applications of Polyurethanes (Tissue Engineering Intelligence Unit)*.
- Datta, J., Głowińska, E., & Włoch, M. (2018). Mechanical Recycling via Regrinding, Rebonding, Adhesive Pressing, and Molding. *Recycling of Polyurethane Foams*, 57–65. doi: 10.1016/b978-0-323-51133-9.00005-x
- Defonseka, C. (2013) Practical Guide to Flexible Polyurethane Foams. Smithers Rapra Technology Ltd
- Delucis, R., Magalhães, L., Petzhold, C., Amico, S. (2017). Forest-based resources as fillers in biobased polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(3), 45684. doi:10.1002/app.45684
- Deng, Y., Dewil, R., Appels, L., Ansart, R., Baeyens, J., & Kang, Q. (2021). Reviewing the thermo-chemical recycling of waste polyurethane foam. *Journal of Environmental Management*, 278, 111527. doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111527

- Dodiuk, H., & Goodman, S. H. (2014). Introduction em Dodiuk, H., & Goodman, S. H., *Handbook of Thermoset Plastics*, 1–12. doi:10.1016/b978-1-4557-3107-7.00001-4
- EUROPUR (2021) The end-of-life of flexible polyurethane foam from mattresses and furniture-An overview of regulatory drivers, recycling technologies and remaining challenges. European Association of Flexible PU Foam Blocks Manufacturers. Retirado a 2 de março de 2023 em <https://europur.org/>
- Ferreira, M., Silva, R., Rodrigues, J., Pinto, V. (2015) Conforto do calçado. Centro tecnológico do calçado de Portugal. Retirado a 2/03/2023 em <https://www.ctcp.pt/>
- Gadhawe, R., Srivastava, S., Mahanwar, P., Gadekar, P. (2019). Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Wastes: A Review. *Open Journal of Polymer Chemistry*, **9**, 39-51. doi:10.4236/ojpchem.2019.92004
- Gao, C., Abeysekera, J., Hirvonen, M., & Aschan, C. (2003). The effect of footwear sole abrasion on the coefficient of friction on melting and hard ice. *International Journal of Industrial Ergonomics*, **31**(5), 323–330. doi:10.1016/s0169-8141(02)00234-2
- Golubeva, O., & Pogorelova, A. (2021). Analysis of the quality of modern polymer materials of sole. *E3S Web of Conferences* (Vol. 273, p. 05002). EDP Sciences. doi:10.1051/e3sconf/202127305002
- Grdadolnik, M., Drinčić, A., Oreški, A., Onder, O. C., Utroša, P., Pahovnik, D., & Žagar, E. (2022). Insight into Chemical Recycling of Flexible Polyurethane Foams by Acidolysis. Em *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (Vol. 10, Issue 3, pp. 1323–1332). American Chemical Society (ACS). doi:10.1021/acssuschemeng.1c07911
- Heath, D. E., & Cooper, S. L. (2013). Polyurethanes. *Biomaterials Science*, 79–82. doi:10.1016/b978-0-08-087780-8.00009-7
- Husainie, S. M., Deng, X., Ghalia, M. A., Robinson, J., & Naguib, H. E. (2021). Natural fillers as reinforcement for closed-molded polyurethane foam plaques: Mechanical, morphological, and thermal properties. *Materials Today Communications*, **27**, 102187. doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102187
- Ionescu, M. (2016) *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. (2^aEd, Vol. 1) Smithers Group
- Jackovich, D., O'toole, B., Hawkins, M. C., & Sapochak, L. (2005). Temperature and Mold Size Effects on Physical and Mechanical Properties of a Polyurethane Foam. *Journal of Cellular Plastics*, **41**(2), 153–168. doi: 10.1177/0021955x05051739
- Janik, H., Sienkiewicz, M., & Kucinska-Lipka, J. (2014). Polyurethanes em Dodiuk, H., & Goodman, S. H., *Handbook of Thermoset Plastics*, 253–295. doi:10.1016/b978-1-4557-3107-7.00009-9
- JP Super Soles (2023). JP Super Soles-Portuguese solutions for your soles. Acedido a 1 de março de 2023 em <https://jpsupersoles.com/>
- Karkalic, R., M., Radulovic, J., R., Jovanovic, D., B. (2017). Characteristics of polyurethane and elastomer parts for shoe industry produced by liquid injection molding technology. Em *Vojnotehnicki glasnik* (Vol. 65, Issue 4, pp. 948–967). Centre for Evaluation in Education and Science (CEON/CEES). DOI: 10.5937/vojtehg65-10543
- Kemona, A., & Piotrowska, M. (2020). Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects. *Polymers*, **12**(8), 1752. doi:10.3390/polym12081752

- Krehl, E. (2018) Influence of product attributes on consumer preference. Dissertação de mestrado em design e empreendedorismo tecnológico. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- Martin, J. W. (2006). Determination of mechanical properties. *Materials for Engineering*, 37–67. doi:10.1533/9781845691608.1.37
- Miedzińska, K., Członka, S., Strąkowska, A., & Strzelec, K. (2021). Biobased Polyurethane Composite Foams Reinforced with Plum Stones and Silanized Plum Stones. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(9), 4757. doi:10.3390/ijms22094757
- Mohammad, A., & Simon, G. P. (2006). Rubber-clay nanocomposites. *Polymer Nanocomposites*, 297–325. doi:10.1533/9781845691127.1.297
- Mohanty, A. K., Vivekanandhan, S., Pin, J.-M., & Misra, M. (2018). Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. *Science*, 362(6414), 536–542. doi:10.1126/science.aat9072
- Morales, R. (2018). Recycling of thermosets and their composites em Guo, Q., *Thermosets*, 639–666. doi:10.1016/b978-0-08-101021-1.00020-4
- Nike (2023) Nike Grind. Nike, Inc. Acedido a 15/04/2023 em <https://www.nikegrind.com/>
- Nikje, M. (2016). Recycling of Polyurethane Wastes. *Smithers Rapra*
- Nikje, M. M. A., Garmarudi, A. B., & Idris, A. B. (2011). Polyurethane Waste Reduction and Recycling: From Bench to Pilot Scales. *Designed Monomers and Polymers*, 14(5), 395–421. doi:10.1163/138577211x587618
- Okolieocha, C., Raps, D., Subramaniam, K., & Altstädt, V. (2015). Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review. *European Polymer Journal*, 73, 500–519. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001
- Parsons, N. S., Lam, M. H. W., Hamilton, S. E., & Hui, F. (2010). A preliminary investigation into the comparison of dissolution/digestion techniques for the chemical characterization of polyurethane foam. *Science & Justice*, 50(4), 177–181. doi: 10.1016/j.scijus.2010.03.002
- Prospector (2023) Tear Strength - ISO 34-1. Acedido a 27/05/2023 em <https://www.ulprospector.com/>
- REA (2023) Portal do Estado do Ambiente. Impostos com relevância ambiental. Acedido a 08/02/2023 em: <https://rea.apambiente.pt/>
- Ren, M., Wu, W., Shi, Q., Wu, L., Zhang, C. (2023). Study on the surface properties of the regenerated polyurethane foam micropowder via cryogenic pulverization and its application. *Em Journal of Materials Research and Technology* (Vol. 23, pp. 808–818). doi: 10.1016/j.jmrt.2023.01.008
- Saba, N., Jawaid, M., Sultan, H. (2019). An overview of mechanical and physical testing of composite materials. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, 1–12. doi:10.1016/b978-0-08-102292-4.00001-1
- Sharmin, E., & Zafar, F. (2012). Polyurethane: An Introduction. doi:10.5772/51663
- Simón, D., Borreguero, A. M., de Lucas, A., & Rodríguez, J. F. (2018). Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. *Waste Management*, 76, 147–171. doi: 10.1016/j.wasman.2018.03.041
- Stone, H., Willwock, R., Martel, B. (2000) Recent Technical Advances in Recycling of Scrap Polyurethane Foam as Finely Ground Powder in Flexible Foam. *POLYURETHANES Conference 2000*. Mobius Technologies

- Touchet, J., & Hernandez, M. (2016). Hierarchal structure–property relationships of segmented polyurethanes em Cooper, S. & Guan, J., *Advances in Polyurethane Biomaterials*, 3–22. doi:10.1016/b978-0-08-100614-6.00001-9
- Urabe, Y., Maeda, N., Kato, S., Shinohara, H., & Sasadai, J. (2014). Effect of shoe insole for prevention and treatment of lower extremity injuries. *The Journal of Physical Fitness and Sports Medicine*, 3(4), 385–398. doi:10.7600/jpfsm.3.385
- Vilar, W. (1993) Química e tecnologia dos PUs. Acedido a 27 de março de 2023 em <https://PUs.com.br>
- Working Safe (2023) Working Safe. Acedido a 1 de março de 2023 em <https://www.workingsafeshop.com/>
- Yang, W., Dong, Q., Liu, S., Xie, H., Liu, L., & Li, J. (2012). Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Foam Wastes. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 167–175. doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.023
- Zchycher, M. (1999) Szycher's Handbook of Polyurethanes. (2ªEd). CRC Press

Anexos

Anexo A Análise granulométrica

Realizou-se 5 diferentes ensaios para peneirar todos os 400 g da amostra retirada. Na tabela A.1 estão apresentadas as massas obtidas por peneiro em cada ensaio.

Tabela A.1 Análise granulométrica da amostra de resíduos

massa peneiro (g)	339,43	342,13	339,12	294,7	421,67	397,98
diâmetro peneiro (mm)	2	1,4	1	0,71	0,25	0
massa total ensaio 1	398,32	365,86	345,86	296,08	421,96	398,27
massa total ensaio 2	472,57	379,89	348,7	297	422,53	398,78
massa total ensaio 3	437,95	381,22	352,92	300,12	424,95	399,52
massa total ensaio 4	413,49	375,45	353,23	301,98	426,91	400,21
massa total ensaio 5	417,31	372,77	351,25	300,83	426,24	399,77
massa total grãos (g)	442,49	164,54	56,36	22,51	14,24	6,65
% grãos retidos	62,61	23,28	7,97	3,18	2,01	0,94

A partir da tabela A.2 contrui-se a tabela A.2

Tabela A.2 Gamas de diâmetro e respetivas percentagens

Gama de diâmetro (mm)	% retida	% acumulada
0-0,25	0,94	100,00
0,25-0,71	2,01	99,06
0,71-1	3,18	97,04
1-1,4	7,97	93,86
1,4-2	23,28	85,89
2-3	62,61	62,61

A partir da tabela A.2 contrui-se o diagrama de Pareto da figura 3.4.

Anexo B Composição dos reagentes

Ambas composições foram retiradas das fichas de segurança fornecidas pela Dow.

A composição do Polirol GB 517 encontra-se apresentado na tabela B.1.

Tabela B.1 Composição química do polirol GB 517

Concentração (%)	Componente
40,0 - < 70,0 %	Álcool alcóxido
15,0 - < 30,0 %	Poliol Poliéter
5,0 - < 15,0 %	1,4-Butanodiol
0,1 - < 1,0 %	2,2'-iminodietanol
0,1 - < 1,0 %	N,N,N',N'-Tetrametil-1,6-hexanodiamina
0,1 - < 1,0 %	Éter de bis (dimetilaminoetilo)

A composição do isocianato GE 143 encontra-se na tabela B.2

Tabela B.2 Composição química do isocianato GE 143

Concentração (%)	Componente
45,0 - 65,0 %	Polímero de 1,2- Propanodiol com 1- isocianato-2-[(4- isocianato fenil)metil]benzeno, 1,1'-metileno bis[4- isocianato benzeno], metiloxirano e oxirano
35,0 - 55,0 %	diisocianato de 4,4'- metilenodifenilo
1,0 - < 2,5 %	Homopolímero de diisocianato de difenilmetano
0,1 - < 1,0 %	isocianato de o-(p-isocianatobenzil)fenilo
0,1 - < 1,0 %	2,2'-diisocianato de difenilmetano

Anexo C Ensaio de extrusão

De seguida serão apresentadas as condições dos ensaios realizados de forma a obter peças na gama de 22-42% como referido no ponto 3.3 do capítulo dos Materiais e métodos.

Na tabela C.1 estão apresentados os ensaios de extrusão realizados como as respetivas características das peças.

Tabela C.1 Peças obtidas nos ensaios de extrusão usadas para os resultados experimentais

Ensaio	V (cm ³)	P (g/s)	Hz	m (g)	t _{débito} (s)	mt (g)	mg (g)	R (g/s)	Rt (g/s)	%	%t	ρ (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)
Tração	120	20	50	47	2,4	73	26	11,1	11,8	36	37	0,61	
	120	16	40	44	2,8	75	31	11,3	9,7	41	38	0,63	
	120	20	40	53	2,7	77	24	9,1	9,7	31	33	0,64	0,62
	120	20	30	56	2,8	71	15	5,4	6,9	21	26	0,59	
	120	16	30	54	3,4	74	20	5,9	6,9	27	30	0,62	
Rasgamento	120	14	50	42	3,0	72	30	10,0	11,8	42	46	0,60	
	120	20	50	46	2,3	68	22	9,6	11,8	32	37	0,57	
	120	20	40	50	2,5	71	21	8,4	9,7	30	33	0,59	0,59
	120	24	30	52	2,2	69	17	7,8	6,9	25	22	0,58	
	120	24	30	56	2,3	71	15	6,4	6,9	21	22	0,59	
	120	18	50	44	2,4	71	27	11,0	11,8	38	40	0,59	
Abrasão/ antiestático	375	20	50	137	6,9	219	82	11,9	11,8	37	37	0,58	
	375	16	50	127	7,9	226	99	12,4	11,8	44	42	0,60	
	375	20	40	157	8	233	76	9,7	9,7	34	33	0,62	0,60
	375	22	35	164	7,5	225	61	8,1	8,3	27	27	0,60	
	375	24	30	180	7,5	228	48	6,4	6,9	21	22	0,61	

Legenda: **V**-volume da peça; **P**-caudal de PU; **Hz**-velocidade do motor; **m**-massa de PU; **t**-tempo; **mt**-massa total peça; **mg**-massa grãos na peça; **R**-caudal de resíduos- **Rt**-caudal teórico de resíduos; **%t**-percentagem teórica; **ρ**-densidade.

Anexo D Determinação das Propriedades do PU “puro”

De seguida serão apresentados os resultados dos diferentes ensaios realizados a peças de PU “puro”. A tabela D.1; D.2 e D.3 e D.4 foram utilizadas para contruir a tabela 4.2.

Na tabela D.1 encontram-se as medições da dureza realizadas.

Tabela D.1 Medições da dureza do PU “puro”

Molde	1	2	3	4	5	Média	Desvio Padrão
120 cm	56	56	55	55	55	55	0
375 cm	56	53	55	55	54	55	1

Na tabela D.2 estão apresentados os resultados do teste de resistência à abrasão.

Tabela D.2 Resultados do Teste de resistência à abrasão do PU “puro”

Ensaio	1	2	3	4	5	RA	Desvio padrão
mi (g)	1,111	1,114	1,103	1,07	1,078		
mf (g)	1,051	1,063	1,045	1,015	1,016	117	8
RA (mm ³)	122	104	118	112	126		

Legenda: **mi**-massa inicial do provete; **mf**-massa final do provete; **RA**-valor da resistência à abrasão

Na tabela D.3 estão apresentados os resultados do teste de resistência à tração

Tabela D.3 Resultados do Teste de resistência à tração do PU “puro”

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	Média	Desvio padrão
σ (N/mm ²)	3,152	3,592	3,31	3,366	3,415	3,537	3,354	3,3894	0,1265
At (%)	613,8	617	648,9	659,8	659,8	685,4	627,6	644,6	22,8
E (N/mm ²)	1,339	1,32	1,446	1,518	1,458	1,498	1,43	1,430	0,065

Legenda: σ -tensão de rotura; **At**-alongamento na rotura; **E**-módulo de young

Na tabela D.4 estão apresentados os resultados do teste de resistência ao rasgamento.

Tabela D.4 Resultados do Teste de resistência ao rasgamento do PU “puro”

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	Média	Desvio Padrão
Resistência máxima (N/mm ²)	5,108	4,883	5,562	4,477	4,652	4,408	4,612	4,8	0,4
Resistencia media (N/mm ²)	3,709	3,166	3,831	3,302	3,034	3,067	3,355	3,4	0,3

Anexo E Determinação das propriedades das peças com resíduos

Neste anexo serão apresentados os resultados obtidos para analisar a influencia da percentagem de resíduos nas propriedades das peças. A partir dos dados obtidos nas tabelas E.1, E.2, E.3, E.4 contrui-se as representações gráficas apresentadas nos resultados.

Na tabela E.1 estão apresentadas as medições da dureza para as diferentes percentagens, para as peças dos dois tipos de molde utilizados.

Tabela E.1 Durezas medidas para as diferentes percentagens de resíduos

Molde	% Resíduos	1	2	3	4	5	Média	Desvio Padrão
120	36	52	46	47	46	47	48	2
	41	54	49	48	46	52	49	3
	31	51	48	47	50	45	48	2
	21	44	47	45	46	46	46	1
	27	42	40	43	39	41	41	1
375	37	40	45	41	44	42	42	2
	44	45	46	47	48	44	46	1
	34	51	48	49	50	52	50	1
	27	45	43	41	42	44	43	1
	21	43	45	42	46	44	44	1

Na tabela E.2 estão apresentados os ensaios e resultados para o teste de resistência à abrasão.

Tabela E.2 Resistência a abrasão para as diferentes percentagens de resíduos

% Resíduos	Ensaio	1	2	3	4	5	RA	Desvio padrão
37%	mi	1,222	1,217	1,202	1,177	1,157		
	mf	1,122	1,119	1,088	1,073	1,040	181	12,847
	RA	170	166	193	176	198		
44%	mi	1,211	1,214	1,238	1,188	1,149		
	mf	1,074	1,093	1,120	1,062	1,025	206	10,666
	RA	225	199	194	207	204		
34%	mi	1,290	1,317	1,310	1,241	1,210		
	mf	1,190	1,209	1,220	1,141	1,101	162	10,928
	RA	159	172	143	159	174		
27%	mi	1,131	1,193	1,182	1,182	1,190		
	mf	1,021	1,099	1,109	1,090	1,089	155	20,208
	RA	182	155	120	152	167		
21%	mi	1,207	1,237	1,242	1,211	1,159		
	mf	1,114	1,144	1,151	1,118	1,097	141	19,905
	RA	151	151	148	151	101		

Na tabela E.3 estão apresentados os resultados dos ensaios para o teste de resistência à tração.

Tabela E.3 Resistência à tração para as diferentes percentagens resíduos

%Resíduos	Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	Média	Desvio Padrão
36	σ	0,9386	0,7243	0,8436	0,7532	0,6843	0,7942	0,7442	0,7832	0,0789
	At	129,3	144,5	134	132,3	145,9	138,3	134,6	137,0	5,8
	E	0,921	1,008	1,34	1,432	1,142	1,273	1,198	1,188	0,167
41	σ	0,7373	0,5953	0,7471	0,6185	0,7268	0,7831	0,7322	0,7058	0,0651
	At	123,5	131,1	112,1	87,9	88,3	98,35	115,32	108,1	15,7
	E	1,151	0,736	1,246	1,182	1,3451	0,955	1,289	1,129	0,198
31	σ	0,9725	0,7921	0,9185	0,7182	0,8727	0,8294	0,6276	0,8187	0,1095
	At	140,1	151,7	163,4	161,4	153,6	139,2	167,2	153,8	10,2
	E	1,472	1,325	1,363	1,1144	1,137	1,087	1,107	1,229	0,143
21	σ	1,103	0,8328	0,9115	0,8681	0,9681	0,8948	0,925	0,9290	0,0813
	At	201,3	173,5	198,4	194,2	174	235,8	195,6	196,1	19,3
	E	1,482	1,248	1,362	1,294	1,283	1,295	1,313	1,325	0,071
27	σ	0,7731	0,8653	0,8831	1,0833	0,9759	0,8146	0,9838	0,9113	0,1003
	At	194,9	152,4	165,2	172,7	143,5	186,3	169,3	169,2	16,6
	E	1,694	1,125	1,015	0,9513	1,754	1,065	1,175	1,254	0,305

Na tabela E.4 estão apresentados os resultados para os ensaios de resistência ao rasgamento.

Tabela E.4 Resistência ao rasgamento para as diferentes percentagens de resíduos

%	Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	Média	Desvio padrão
42	Resistência máxima (N/mm ²)	0,922	0,955	1,031	0,855	0,773	0,895	1,031	0,923	0,086
	Resistencia media (N/mm ²)	0,460	0,292	0,644	0,547	0,448	0,574	0,648	0,516	0,117
32	Resistência máxima (N/mm ²)	2,482	2,727	2,727	3,052	2,510	2,022	1,885	2,486	0,380
	Resistencia media (N/mm ²)	1,697	1,793	1,688	1,888	1,618	1,387	1,480	1,650	0,160
30	Resistência máxima (N/mm ²)	2,983	3,202	3,337	2,537	2,943	3,012	2,983	3,000	0,231
	Resistencia media (N/mm ²)	2,013	2,138	2,300	1,788	2,057	2,048	2,055	2,057	0,141
25	Resistência máxima (N/mm ²)	3,540	4,015	3,580	3,527	4,413	3,377	2,713	3,595	0,490
	Resistencia media (N/mm ²)	2,282	2,752	2,265	2,507	2,747	2,517	1,96	2,433	0,264
21	Resistência máxima (N/mm ²)	3,703	4,110	3,878	3,527	3,878	4,937	4,002	4,005	0,419
	Resistencia media (N/mm ²)	2,643	3,000	2,812	2,343	2,548	3,408	2,507	2,752	0,333
38	Resistência máxima (N/mm ²)	2,23	1,90	1,86	1,59	2,04	1,28	1,86	1,820	0,287
	Resistencia media (N/mm ²)	1,378	1,206	1,148	1,119	1,331	0,952	1,304	1,205	0,136