

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**REUTILIZAÇÃO E RECICLAGEM DE RESÍDUO DE ESPUMA DE POLIURETANO
PROVENIENTE DE UMA INDÚSTRIA DE ELETRODOMÉSTICOS NA
FABRICAÇÃO DE PRANCHAS DE *BODYBOARD***

LIDIO SCHIOCHET JÚNIOR

JOINVILLE - SC

2019

LIDIO SCHIOCHET JÚNIOR

**REUTILIZAÇÃO E RECICLAGEM DE RESÍDUO DE ESPUMA DE POLIURETANO
PROVENIENTE DE UMA INDÚSTRIA DE ELETRODOMÉSTICOS NA
FABRICAÇÃO DE PRANCHAS DE *BODYBOARD***

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Orientadora: Prof^a Dr^a Noeli Sellin

JOINVILLE - SC

2019

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

S336r Schiochet Júnior, Lidio
Reutilização e reciclagem de resíduo de espuma de poliuretano proveniente de uma indústria de eletrodomésticos na fabricação de pranchas de bodyboard / Lidio Schiochet Júnior ; orientadora Dra. Noeli Sellin. – Joinville: UNIVILLE, 2019.

97 p.: il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Poliuretanos. 2. Espumas plásticas. 3. Resíduos industriais – Reaproveitamento (sobras, refugos, etc.). 4. Bodyboard. I. Sellin, Noeli (orient.). II. Título.

CDD 628.44

Termo de Aprovação

“Reutilização e Reciclagem de Resíduo de Espuma de Poliuretano proveniente de uma Indústria de Eletrodomésticos na Fabricação de Pranchas de *Bodyboard*”

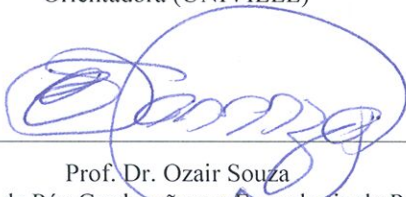
por

Lídio Schiochet Júnior

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



Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)

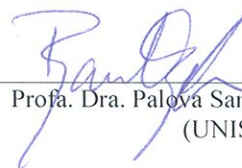


Prof. Dr. Ozair Souza
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Palóya Santos Balzer
(UNISOCIESC)



Profa. Dra. Ana Paula Kurek
(UNIVILLE)

Joinville, 26 de março de 2019.

Dedicado a Deus, à minha esposa
Emanoelly R. H. Schiochet e aos meus
pais Lidio Schiochet (*in memoriam*) e
Maria Rech Schiochet.

Importante não é ver aquilo que ninguém viu, mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou sobre aquilo que todo mundo vê.

(Arthur Schopenhauer)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me permitido chegar até este momento. Sei que Ele não me dá o que quero e nem o que mereço, mas o que preciso para ser feliz.

Agradeço imensamente também à minha esposa Emanoelly R. H. Schiochet, por todo amor, carinho preocupação e compreensão ao longo desta jornada, além das noites de companhia. Obrigado por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus pais, Lidio Schiochet (*in memoriam*) e Maria Rech Schiochet por toda dedicação, amor, incentivo e pela doação para com o seu filho. Sou muito grato. Vocês são parte da minha trajetória pessoal e acadêmica.

À Prof^a Dr^a Noeli Sellin, pelo tempo dispendido, pela orientação e tutoria para conseguirmos alcançar os objetivos definidos.

À Univille, por proporcionar este ambiente para geração de conhecimento e troca de experiências. Agradeço também à Cláudia Hack pelo suporte na realização dos ensaios laboratoriais e auxílio na interpretação dos resultados.

Às empresas envolvidas neste trabalho, pela disponibilização da sua estrutura física, do corpo técnico e do conhecimento passado. Nomeadamente, agradeço à Mariana de Oliveira pelo suporte e apoio em todas as etapas da pesquisa, aos colegas Anderson Cabral e Alecio Souza Jr. pelo tempo dispendido para realização dos ensaios laboratoriais e por todo conhecimento trocado. Ao Sr. Geraldo, que prontamente aceitou o desafio proposto e abriu as portas da sua empresa, disponibilizando tempo, material e dados para realização do presente estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da presente pesquisa (Código de Financiamento 001).

A todos os demais envolvidos direta e indiretamente meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Visando o aproveitamento de resíduos de poliuretano rígido (PUR) gerados em uma indústria de refrigeradores, neste trabalho, foram avaliadas a reutilização direta do material na forma de placas e a reciclagem mecânica do material moído na fabricação de pranchas de *bodyboard* amadoras. O resíduo de PUR e o poliestireno expandido (EPS), empregado atualmente nas pranchas, foram caracterizados por ensaios de densidade, resistências à compressão e flexão, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), visando avaliar a reutilização direta do resíduo de poliuretano como substituinte do EPS. A reciclagem mecânica foi realizada, por meio da mistura de 3%, 5% e 10% (em massa) de resíduo de PUR moído, com tamanhos de partículas menores que 600 μm e menores que 1180 μm , em misturas com polioli. As amostras confeccionadas foram caracterizadas pelas mesmas análises descritas anteriormente. Foi realizada também uma avaliação da proposta de reutilização e reciclagem, conforme os critérios Classificação, Potencialidade, Quantidade/Viabilidade, Aplicabilidade (CPQvA). Da avaliação da substituição do EPS pelo PUR, verificou-se que as propriedades mecânicas do PUR foram, consideravelmente, melhores que as do EPS. O PUR apresentou resistência à compressão 5 vezes maior e resistência à flexão 3,5 vezes maior que o EPS. A densidade aparente do PUR também foi cerca de 3 vezes superior à do EPS. Das análises de FTIR, TG e MEV, verificou-se que as amostras apresentaram estrutura química, propriedades térmicas e morfologia características dos materiais analisados. Da reciclagem mecânica do resíduo de PUR moído, observou-se que não houve perda nas resistências à compressão e flexão, devido à incorporação do material moído. Com relação à densidade aparente, observou-se uma tendência de aumento da mesma com o aumento do percentual de material moído. As duas amostras com diferentes tamanhos de partículas de PUR moído podem ser empregadas, embora, operacionalmente, foi mais simples se obter material com partículas maiores (<1180 μm). As análises de FTIR e MEV revelaram características próprias de amostras com incorporação de PUR moído confeccionadas manualmente. Não houve diferenças significativas na degradação térmica das amostras com material moído quando comparadas com material virgem. Devido à dificuldade de homogeneização do polioli com o pó de PUR na confecção das amostras, por causa do aumento da viscosidade da mistura, sugere-se a incorporação de no máximo 5% de resíduo moído. Na análise dos fatores CPQvA, foi verificado que não há restrição legal para utilização do resíduo de PUR na fabricação de pranchas. A proposta de valorização do resíduo mostrou-se viável em termos de disponibilidade de material. Houve benefícios econômicos consideráveis com a implementação da valorização do resíduo de PUR e sua aplicabilidade foi comprovada por meio dos ensaios laboratoriais, que demonstraram a melhoria na qualidade com a substituição do EPS pelo PUR e com a reciclagem mecânica.

Palavras-chave: Poliuretano rígido, reciclagem mecânica, valorização de resíduos.

ABSTRACT

Aiming at the use of rigid polyurethane (PUR) waste generated in an appliance industry, in this study, the direct reuse and the mechanical recycling of this material in a manufacture of amateur bodyboard were evaluated. The PUR waste and the expanded polystyrene (EPS), currently used in the bodyboard manufacture, were characterized by density, compressive strength, flexural strength, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric (TG) and Scanning Electron Microscopy (SEM) aiming to evaluate the direct reuse of the PUR waste as a substitute for the EPS. The mechanical recycling test was performed by mixing 3%, 5% and 10% (w/w) of ground PUR, varying the particle size (less than 600 μm and less than 1180 μm), in the mixture with polyol. The samples were characterized by the same analyzes described previously. The reuse and recycling proposals were also carried out according to the Classification, Potentiality, Quantity/Feasibility, Applicability (CPQvA) criteria. In the substitution of EPS by the PUR, it was verified that the mechanical properties of PUR were considerably better than those of the EPS. The compressive strength of PUR was five times higher than EPS and flexural strength was 3.5 times higher. The apparent density of PUR was also about 3 times higher than EPS. FTIR, TG and MEV analyses revealed characteristics and properties for the materials according to the literature. From the evaluation of mechanical recycling of ground PUR, it was observed that there were no losses of mechanical properties, due to the incorporation of ground material. The apparent density exhibited a tendency of increasing with the increase of incorporated material percentage. Both granulometry evaluated could be used, although, operationally, it was simpler to obtain particles with larger particles (<1180 μm). FTIR and SEM showed particular characteristics of samples with incorporation of PUR waste made manually. No significant difference in thermal degradation were observed for the samples with ground waste PUR when compared with virgin PUR. Due to the difficulty in homogenizing the polyol with ground PUR in the sample preparation, because of the increase in the viscosity, it is suggested to incorporate up to 5% of ground PUR. In the analysis of the CPQvA criteria, it was verified that there is no legal restriction for the use of PUR waste in the manufacture of boards. The waste recovery proposal was feasible in terms of material availability. There are considerable economic benefits with the implementation of PUR waste valorization and its applicability was proven through the laboratorial tests that demonstrate the quality improvement with the replacement of the EPS by the PUR and mechanical recycling.

Keywords: Rigid polyurethane, mechanical recycling, waste recovery.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Reação de polimerização do PU..... | 21 |
| Figura 2 - Hierarquia da gestão de resíduos. | 27 |
| Figura 3 - Métodos de reciclagem de PU. | 30 |
| Figura 4 - Processo esquemático de reciclagem mecânica. | 35 |
| Figura 5 - PUR de gabinete de um refrigerador. | 37 |
| Figura 6 - PUR proveniente de refugo do processo de produção. | 38 |
| Figura 7 - Prancha com recorte apresentando os materiais utilizados para fabricação..... | 42 |
| Figura 8 - Bloco de EPS bruto (a) e bloco recortado para utilização (b). | 43 |
| Figura 9 - Molde utilizado para fabricação das pranchas de <i>bodyboard</i> | 44 |
| Figura 10 - Molde fechado para que ocorra a expansão e cura do PU. | 44 |
| Figura 11 – Borda da prancha fechada com polietileno expandido..... | 45 |
| Figura 12 – Fluxograma representativo das etapas relacionadas à substituição do EPS pelo PUR..... | 46 |
| Figura 13 - Estrutura lateral de poliuretano de refrigeradores..... | 47 |
| Figura 14 - Moinho de facas utilizado para a moagem do PUR. | 49 |
| Figura 15 – Amostras de pó de PUR trituradas com granulometrias (a) < 600 µm e (b) < 1180 µm..... | 50 |
| Figura 16 – Molde utilizado para confecção das amostras. | 51 |
| Figura 17 – Confecção das amostras de PUR reciclado: (a) resíduo de PUR moído e resina com AEA para preparação da amostra A_10; (b) Materiais misturados e homogeneizados; (c) homogeneização após adição do MDI; (d) molde aberto 1h após a injeção. | 52 |
| Figura 18 – (a) Gabarito para preparação de CP's de densidade e resistência à compressão e (b) CP's prontos. | 54 |
| Figura 19 - Equipamento para ensaio de resistência à compressão..... | 55 |
| Figura 20 - Esquema do ensaio de flexão. | 56 |
| Figura 21 - Máquina universal preparada para realização do teste de resistência à flexão em 3 pontos. | 57 |
| Figura 22 - Correlações de propriedades do EPS obtidas com a densidade. | 61 |
| Figura 23 – Espectro FTIR da amostra de resíduo de PUR..... | 64 |
| Figura 24 - Espectro FTIR da amostra de EPS..... | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 25 - Curvas de TG e DTG da amostra do resíduo de PUR. | 67 |
| Figura 26 - Curvas de TG e DTG da amostra de EPS. | 67 |
| Figura 27 - MEV do resíduo de PUR com ampliação de (a) 40x e (b) 100x e do EPS com ampliação de (c) 40x e (d) 100x. | 69 |
| Figura 28 - Gráfico de dispersão de densidade aparente versus resistência à compressão das amostras. | 73 |
| Figura 29 - Espectros FTIR das amostras de PUR virgem e com o resíduo PUR moído incorporado. | 75 |
| Figura 30 - Curvas de TG (contínua) e DTG (pontilhada) das amostras de PUR virgem e com resíduo de PUR moído incorporado..... | 77 |
| Figura 31 – MEV com ampliação de 40x e 100x do PUR virgem e das amostras A_3; A_5; A_10; B_3; B_5; B_10. | 78 |
| Figura 32 - Prancha prototipada a partir de resíduo de PUR. (a) Parte superior e (b) fundo da prancha. | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Propriedades térmicas de materiais isolantes..... | 22 |
| Tabela 2 – Especificações mínimas do EPS tipo I. | 43 |
| Tabela 3 - Resultados obtidos para densidade. | 60 |
| Tabela 4 – Resistência à compressão média do resíduo de PUR e do EPS. | 62 |
| Tabela 5 - Resistência à flexão média das amostras do resíduo de PUR e do EPS. | 63 |
| Tabela 6 - Temperaturas inicial, final e máxima de degradação térmica e percentual de resíduo obtidos das curvas de TG e DTG das amostras de PUR e EPS. | 68 |
| Tabela 7 - Densidade aparente média da amostra de PUR virgem e das amostras com resíduos de PUR moído. | 70 |
| Tabela 8 - Compressão mecânica média das amostras de PUR virgem e com incorporação de PUR reciclado..... | 72 |
| Tabela 9 – Resistência à flexão das amostras de PUR virgem e com PUR reciclado incorporado. | 74 |
| Tabela 10 - Temperaturas inicial, final e máxima de degradação térmica e percentual de resíduo obtidos das curvas de TG e DTG das amostras confeccionadas em laboratório. | 77 |
| Tabela 11 – Dados da geração de resíduo de PUR na indústria de eletrodomésticos. | 82 |
| Tabela 12 – Aspectos econômicos da proposta de reutilização..... | 83 |
| Tabela 13 – Aspectos econômicos considerando reutilização de PUR da logística reversa | 84 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 1 – Classificação dos resíduos conforme NBR 10.004..... | 24 |
| Quadro 2 - Granulometrias obtidas via moagem e peneiramento..... | 49 |
| Quadro 3 – Quantidades dos reagentes e de resíduo de PUR utilizados na confecção dos CP's..... | 51 |
| Quadro 4 - Identificação das bandas conforme número de onda para o PUR | 65 |
| Quadro 5 - Identificação das bandas conforme número de onda para o EPS. | 66 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

AEA – Agente de expansão auxiliar

ASTM – Associação Americana de testes e materiais

CP's – Corpos de prova

CPQvA – Critérios classificação, potencialidade, quantidade, viabilidade e aplicabilidade.

EPS – Poliestireno expandido

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

MDI - Diisocianato de 4,4' difenilmetano

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mm – Milímetros

µm - Micrômetros

PE – Polietileno

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

PP – Polipropileno

PU – Poliuretano

PUR – Poliuretano rígido

TDI – Diisocianato de tolueno

TG – Análise Termogravimétrica

Sumário

| | |
|---|----|
| INTRODUÇÃO | 15 |
| 1. OBJETIVOS | 18 |
| 1.1. Objetivo geral | 18 |
| 1.2. Objetivos específicos | 18 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 19 |
| 2.1. Poliuretano (PU)..... | 19 |
| 2.2. Poliestireno Expandido (EPS) | 23 |
| 2.3. Resíduos sólidos | 23 |
| 2.4. Valorização de resíduos..... | 27 |
| 2.5. Reciclagem de poliuretano | 29 |
| 2.5.1. Reciclagem química..... | 30 |
| 2.5.2. Reciclagem energética..... | 32 |
| 2.5.3. Reciclagem termoquímica..... | 33 |
| 2.5.4. Reciclagem mecânica | 34 |
| 2.6. A indústria de eletrodomésticos e o PUR..... | 36 |
| 2.7. O surfe e a indústria de pranchas de <i>bodyboard</i> | 40 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 46 |
| 3.1. Reutilização direta de PUR | 47 |
| 3.2. Reciclagem mecânica do PUR..... | 48 |
| 3.3. Caracterização das amostras..... | 53 |
| 3.3.1. Densidade aparente (D_{ap}) | 53 |
| 3.3.2. Resistência à compressão | 54 |
| 3.3.3. Resistência à flexão | 55 |
| 3.3.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 57 |
| 3.3.5. Análise termogravimétrica (TG) | 57 |
| 3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 58 |
| 3.4. Análise estatística | 58 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 60 |
| 4.1 Avaliação do resíduo de PUR e do EPS | 60 |
| 4.1.1 Densidade aparente..... | 60 |
| 4.1.2 Resistência à compressão | 62 |
| 4.1.3 Resistência à flexão | 63 |
| 4.1.4 Avaliação da estrutura química - FTIR..... | 64 |
| 4.1.5 Avaliação do comportamento térmico - TG | 67 |
| 4.1.6 Avaliação da morfologia superficial - MEV | 68 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.2 | Avaliação da reciclagem mecânica | 69 |
| 4.2.1 | Densidade aparente | 70 |
| 4.2.2 | Resistência à compressão | 71 |
| 4.2.3 | Resistência à flexão | 73 |
| 4.2.4 | Avaliação da estrutura química – FTIR | 75 |
| 4.2.5 | Avaliação do comportamento térmico - TG | 76 |
| 4.2.6 | Avaliação da morfologia - MEV | 78 |
| 4.3 | Avaliação CPQvA..... | 80 |
| 4.3.1 | Classificação e potencialidade | 80 |
| 4.3.2 | Quantidade/Viabilidade | 81 |
| 4.3.3 | Aplicabilidade | 84 |
| | CONCLUSÃO..... | 86 |
| | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 89 |
| | REFERÊNCIAS | 90 |

INTRODUÇÃO

A evolução da ciência dos polímeros permitiu um grande desenvolvimento global, substituindo materiais como os metais, as cerâmicas e outros materiais naturais, sendo aplicados em atividades e produtos domésticos, industriais, comerciais, entre outros. Muitas das atividades realizadas, dos produtos consumidos e dos objetos com os quais se tem contato diariamente, possuem, na sua maioria, alguma relação direta ou indireta com materiais poliméricos.

Esta variedade de aplicações dos polímeros ocorre pelos diferentes tipos de polímeros existentes no mercado. Estes podem ser de origem natural, como o algodão, o látex e a madeira, ou sintética, como, por exemplo, as poliolefinas, os poliésteres, os silicones e também os poliuretanos. As propriedades dos polímeros sintéticos são definidas pelo tamanho de suas moléculas e pela sua estrutura.

De modo geral, pode-se classificar os polímeros em três classes: elastômeros, termoplásticos e termofixos (NUNES e LOPES, 2014). Dentro da classe dos termofixos destaca-se o poliuretano (PU), que é obtido, simplificada, a partir da reação de polimerização em etapas entre um isocianato e um polioliol, além de alguns outros elementos em menores proporções (LOPES, 2010).

O PU é um material bastante versátil, que pode ser utilizado desde a aplicação em móveis, tais como mesas e painéis, até no isolamento de eletrodomésticos, paredes, telhados e bancos de carros (ZIA *et al.*, 2007). Esta versatilidade se deve, principalmente, à infinidade de matérias-primas, métodos de injeção e outros fatores que possibilitam a formação de PU com diferentes características. Neste vasto universo dos PU's, podem-se destacar as espumas de PU, que podem ser do tipo flexível ou rígido.

As espumas de PU flexíveis caracterizam-se por possuírem células abertas, reversíveis à deformação e permeáveis. São utilizadas principalmente em colchões, estofamento e outras peças de automóveis, mobiliários e carpetes. As espumas de poliuretano rígido (PUR), por sua vez, apresentam células fechadas e uma estrutura polimérica altamente reticulada. As principais aplicações das espumas rígidas estão na indústria de refrigeração doméstica e industrial, em embalagens e na construção civil (SZYCHER, 2013).

Esta demanda de consumo do PU está diretamente relacionada à consequente quantidade de resíduos gerada, que são gerados desde o processo de fabricação do polímero, até o descarte do bem de consumo final no qual o mesmo encontra-se aplicado. Nas indústrias de refrigeradores e *freezers* domésticos, por exemplo, que utilizam este material como isolante térmico, a geração do resíduo de PUR pode ser tanto proveniente do refugo de produção como também dos produtos provenientes da logística reversa.

A problemática do descarte de PU vem merecendo destaque devido, principalmente, ao potencial poluidor deste material quando descartado incorretamente e também às restrições cada vez maiores impostas pelas legislações ambientais para o descarte de resíduos (ZIA *et al.*, 2007). Os principais danos associados ao descarte incorreto deste material no meio ambiente estão relacionados à poluição do solo, da água e do ar. Outro problema ambiental deste resíduo está relacionado ao seu descarte em aterros. Devido às suas características físicas, apresentam grandes volumes e ocupam grandes espaços, reduzindo a vida útil dos aterros.

Além do aspecto ambiental para desenvolvimento e implantação de alternativas de destinação do PU, existe também o aspecto econômico, uma vez que os insumos e matéria-primas para produção do polímero tem custo elevado, quando comparado com outros polímeros como o polietileno (PE) e polipropileno (PP) (KOPCZYNSKA *et al.*, 2016). Estes foram alguns dos fatores que contribuíram e impulsionaram os estudos para o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem para o PU.

O setor manufatureiro deste polímero tem estudado e identificado diversas tecnologias viáveis para a recuperação e reciclagem de resíduos gerados em seus processos de fabricação e resíduos de seus produtos pós-consumo. Dentre as principais categorias de reciclagem e recuperação estudadas, pode-se destacar a reciclagem mecânica (YANG *et al.*, 2013; CARVALHO, 2008; MARIANO, 2009), a reciclagem química (CALVO-CORREAS *et al.*, 2017; MIELKE, 2012; LOPES, 2010), a reciclagem termoquímica (SALAZAR *et al.*, 2005; KANG *et al.*, 2016) e a reciclagem energética (POLETTO, 2008; GÜERECA *et al.*, 2015).

Estes estudos têm apresentado uma quantidade significativa de métodos de reciclagem e de aproveitamento de PU, que podem ser considerados econômica e ambientalmente viáveis (ZIA *et al.*, 2007; GARCIA, 2017). Porém, a grande maioria

destas alternativas de recuperação são realizadas em escala laboratorial, não sendo expandida e implementada para escala industrial.

Visando ampliar e contribuir com o aproveitamento do resíduo de PUR gerado em uma indústria de refrigeradores, neste trabalho, foi realizada a substituição direta do poliestireno expandido (EPS), atualmente utilizado como núcleo das pranchas, pelo PUR e também a reciclagem mecânica, a partir da incorporação dos resíduos moídos (*filler*) de PUR no processo de espumação do PU usado no processo de fabricação de pranchas. Os materiais obtidos pelos dois processos de aproveitamento foram caracterizados por análises mecânicas, térmicas e morfológicas, sendo suas propriedades comparadas entre si e com a literatura. A reintrodução deste resíduo em um novo ciclo de vida, por meio de uma cadeia produtiva secundária, pode tornar-se uma alternativa sustentável do ponto de vista ambiental, econômico e social a partir da redução dos impactos ambientais causados pelo seu descarte.

Existem algumas patentes depositadas sobre tecnologias de aproveitamento do PUR. Daoyu (2015) e Terry e Michael (2004) apresentam processos genéricos para reciclagem de refrigeradores. Wei (2015), Chao, Zhehui e Zhenguo (2013) e Kazutaka e Akiko (2001) apresentam métodos de reciclagem da espuma de PUR, aplicando processos mecânicos e químicos. As patentes de Kim (2011), Criscione (1991) e Brown (1989) apresentaram melhorias de *design* e de performance para pranchas de *bodyboard*, enquanto que as patentes de Plentz (1992) e Cheung (2010) apresentam processos de fabricação de pranchas de *bodyboard* utilizando espuma de PUR como matéria prima. Desta forma, nota-se que estas patentes estão relacionadas à temática do presente estudo, porém nenhuma delas abordam a reutilização e reciclagem do resíduo de PUR para a confecção de pranchas de *bodyboard* amadoras.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo geral

Avaliar o uso de resíduos de PUR provenientes de uma indústria de refrigeradores, na forma de placas (substituição do EPS) e moídos (incorporação em polioli), na fabricação de pranchas de *bodyboard* amadoras.

1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do EPS empregado usualmente na fabricação de pranchas de *bodyboard* e do resíduo de PUR da indústria de eletrodomésticos;
- Avaliar a substituição do EPS pelo resíduo de PUR para aplicação no processo de fabricação de pranchas, comparando as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas;
- Incorporar o resíduo de PUR moído, em diferentes granulometrias e concentrações, para aplicação no processo produtivo original de produção de pranchas de *bodyboard*, e avaliar suas propriedades mecânicas térmicas e morfológicas;
- Definir as melhores condições operacionais de acordo com os resultados obtidos, para fabricação de pranchas com PUR que atendam às especificações técnicas das pranchas fabricadas com material virgem.
- Avaliar o potencial de valorização do resíduo por meio da metodologia CPQvA - classificação, potencialidade, quantidade, viabilidade e aplicabilidade.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Poliuretano (PU)

O PU é uma das classes mais comuns de polímeros e vem sendo utilizada em uma vasta quantidade de setores industriais, como o automotivo, de eletrodomésticos, construção civil, além de ser utilizado em equipamentos esportivos, calçados e tapetes (ZIA *et al.*, 2007). São considerados poliuretanos todos aqueles polímeros que contêm um número significativo de grupos uretânicos (-HN-COO-), independente do restante da molécula (SZYCHER, 2013).

De acordo com Ding *et al.* (2013), o crescimento global da produção de PU foi de 6 a 7% ao ano na última década, enquanto que na China, este percentual foi de 22% ao ano. Segundo a Plastic Europe (2016), o PU é o quinto polímero mais utilizado na Europa, com 7,5% do mercado de plásticos, abrangendo uma grande variedade de setores industriais. Dados recentes indicam que a produção anual deste material é de cerca de 15 milhões de toneladas (GRAND VIEW RESEARCH, 2017).

Este material é resultado dos estudos do Prof. Dr. Otto Bayer no século XX, mais especificamente no final da década de 30, conhecido como o “pai” da indústria de PU, que criou o processo de polimerização por etapas (VILAR, 2004). No entanto, foi somente nos anos 50, que a utilização da espuma de PU em escala industrial foi iniciada (CREGUT *et al.*, 2013). Gonçalves (2013) destaca que, por conta da Segunda Guerra Mundial, materiais de borracha encontravam-se escassos, logo o PU começou a ganhar destaque e espaço como uma alternativa a este material.

Simplificadamente, o PU é obtido a partir da reação de polimerização entre um isocianato e o polioliol, acompanhada pela reação de expansão química entre água e o isocianato que produz dióxido de carbono, e pela expansão física causada por um agente de expansão auxiliar (AEA). Esta expansão física ocorre pela adição de líquidos de baixo ponto de ebulição, ligeiramente acima da temperatura ambiente, como, por exemplo, o tricloromonofluormetano, cicloisopentano e outros (VILAR, 2004).

Em relação aos isocianatos, pode-se dividi-los em dois grandes grupos: aromáticos e alifáticos. Os aromáticos, conforme sugerido pelo próprio nome, caracterizam-se pela presença do anel ou anéis aromáticos. Dentre eles, os mais comuns são o diisocianato de tolueno (TDI), utilizado na fabricação de espumas flexíveis e o diisocianato de 4,4' difenilmetano (MDI), utilizado na fabricação das espumas rígidas. Segundo Chinn *et al.* (2012 *apud* DING *et al.*, 2013), o MDI é o isocianato mais utilizado globalmente, representando cerca de 69,7% da produção total de isocianato.

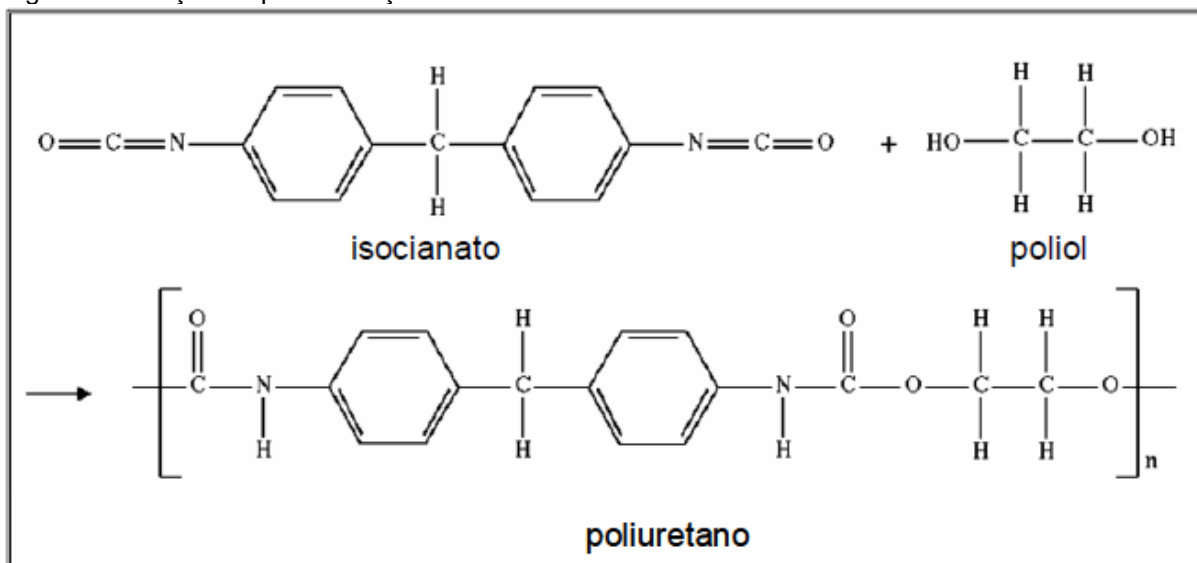
Dentre os alifáticos, os mais comuns são: o hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI), o dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI), entre outros (GONÇALVES, 2013).

Os álcoois polifuncionais, conhecidos como polioli, são compostos que contêm grupos hidroxila, sendo no mínimo duas (dihidroxilado), capazes de reagir com o isocianato para formar os poliuretanos. Estes podem ser classificados pela sua massa molar, funcionalidade e/ou peso equivalente (OERTEL, 1993). Os polióis mais comumente utilizados na fabricação de poliuretanos são: polióis poliéteres, polióis poliésteres, polioli de mamona, polióis derivados do óleo de soja e polióis hidrocarbonetos (GONÇALVES, 2013).

Na Figura 1 está apresentado um exemplo de reação de formação de PU. Neste processo, devido à alta funcionalidade e alta reatividade dos polióis utilizados, ocorre uma liberação de calor suficiente para vaporizar os agentes de expansão. No material (PU) resultante, obtêm-se excelente propriedade de isolamento térmico, ou seja, baixa condutividade térmica, devido principalmente à baixa condutividade do gás contido nas células fechadas da espuma (VILAR, 2004).

O desencadeamento da expansão física gerada pelo AEA é menos intensa que a expansão química entre o isocianato e a água, permitindo que as células não se rompam ao endurecer. Consequentemente, formam-se, em sua maioria, células fechadas, conferindo propriedades térmicas e mecânicas (LOPES, 2010). Assim sendo, o AEA determina a densidade do produto, as características do polioli e do isocianato determinam se o resultado será uma espuma flexível ou rígida (ISOPA - EUROPEAN DIISOCYANATE AND POLYOL PRODUCERS ASSOCIATION, 2014).

Figura 1 - Reação de polimerização do PU.



Fonte: Carvalho (2008).

Após a expansão, as espumas podem atingir até 30 vezes o seu tamanho (volume) original. Neste processo, o perfil de crescimento, a viscosidade e a temperatura podem ser monitorados. Na expansão livre, o crescimento é interrompido quando a espuma adquire resistência suficiente à pressão interna dos gases, enquanto que na espuma moldada isso ocorre quando o molde está cheio, tornando-se uma barreira para o crescimento da espuma (ORSIOLI, 2005).

Existem diversos tipos de espumas de PU no mercado, variando de acordo com suas formulações, métodos de injeção, finalidade de uso, além de outros fatores. Neste universo, é possível classificá-las em dois grandes grupos: espumas flexíveis e espumas rígidas.

As espumas flexíveis apresentam estrutura celular aberta, densidades mais baixas que as espumas rígidas, geralmente entre 12 e 25 kg/m³, ótimas propriedades de resistência à deformação e boa capacidade de isolamento térmico (CABRAL, 2013). Se comparadas com as espumas rígidas, as espumas flexíveis apresentam menor capacidade de carga e melhor recuperação quando submetidas à deformação (GARCIA, 2017). Dentre as aplicações das espumas flexíveis, podem-se citar os colchões, travesseiros, estofados e assentos automotivos.

Com estrutura celular fechada, as espumas rígidas apresentam densidades mais elevadas, comumente entre 28 e 50 kg/m³, baixa condutividade térmica, ótima aderência a outros materiais, satisfatória resistência mecânica a pressões elevadas

e ótima estabilidade dimensional (MIELKE, 2012). Todavia, o PUR pode ser fabricado com densidades variando entre 10 e 1100 kg/m³ (LOPES, 2010).

Devido à variabilidade na sua obtenção e propriedades, o PUR pode ser utilizado nas mais variadas aplicações: painéis divisórios, aditivos, pisos e telhadas, isolamento térmico de refrigeradores, contêineres, câmaras refrigeradas industriais e comerciais, vagões, tanques, aquecedores, oleodutos, tubulações, materiais para embalagens, partes de mobílias, estruturas flutuantes à prova de furos para barcos e equipamentos de flutuação, componentes de carro, ônibus, caminhões, trens e aviões e na construção civil (CARVALHO, 2008).

O maior consumo de PUR está nas aplicações que necessitam de excelentes propriedades de isolamento térmico e estabilidade dimensional. Este material pode ser utilizado em temperaturas na faixa de -200 a 150 °C, apresentando também boa resistência aos produtos químicos (BOLSONI, 2008).

Na Tabela 1 podem ser visualizados os valores de densidade e condutividade térmica de alguns materiais isolantes e pode ser observado que o PUR apresenta baixa densidade e baixa condutividade térmica quando comparado aos demais materiais apresentados. Estas propriedades são importantes para uso como isolantes térmicos (VILAR, 2004).

Tabela 1 - Propriedades térmicas de materiais isolantes.

| Material | Densidade (kg/m ³) | Condutividade térmica (W/mK) |
|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Espuma PUR expandida com CFC | 32 | 0,017 |
| Poliestireno expandido | 16 | 0,035 |
| Lã de vidro | 65-160 | 0,037 |
| Lã de rocha | 100-300 | 0,046 |
| Cortiça | 220 | 0,049 |
| Madeira - pinho branco | 350-500 | 0,112 |

Fonte: Vilar (2004).

Além das espumas rígidas e flexíveis, o PU pode ser encontrado em diversas outras aplicações como um elastômero. Dentre estas aplicações, estão o uso em tintas e revestimentos, adesivos e ligantes, fibras, selantes e impermeabilizantes e encapsulamento elétrico (BORDA *et al.*, 2000)

De uma maneira geral, as pesquisas e o desenvolvimento de espumas de PU seguem em duas direções, de certa forma, distintas. A primeira está relacionada à pesquisa e desenvolvimento de novas matérias-primas, polióis modificados e

aditivos que sejam capazes de melhorar as propriedades do material. A segunda busca a redução de custo, principalmente, nas matérias-primas utilizadas para produção da espuma, que pode ser alcançado com a incorporação de materiais de origem natural ou então a reciclagem de resíduos de PU (PISZCZYK *et al.*, 2015).

2.2. Poliestireno Expandido (EPS)

O EPS é um plástico celular, obtido por meio da expansão do polímero poliestireno e um agente de expansão, geralmente o pentano. Este polímero está entre os mais utilizados no mundo, sendo, segundo a Plastic Europe (2016), o 8º mais produzido na Europa entre os anos de 2013 e 2015. No Brasil, este material é mais conhecido como Isopor®, marca registrada da empresa Knauf Ltda.

A obtenção do polímero de poliestireno ocorre por polimerização do estireno, um derivado do petróleo, em água, até que sejam obtidos pequenos grânulos, ou pérolas, que são posteriormente expandidos. Estes grânulos podem expandir até 50 vezes o seu volume inicial, podendo ser composto por até 98% de agente de expansão (massa sobre volume) e 2% de poliestireno (JESUS, 2014).

Assim como o PUR, o EPS é também utilizado em uma vasta variedade de setores e aplicações, como, por exemplo, na agricultura, construção civil e indústria. Esta utilização está relacionada, principalmente, ao uso em embalagens de produtos ou como isolante térmico e acústico (NETO, 2008). Para a finalidade de uso do EPS como isolante térmico, tem-se como referência à NBR 11.752 de 2016, que define classes do EPS de acordo com suas características físicas e mecânicas.

Dentre as principais características do EPS, Oliveira (2013) destaca a leveza, resistência mecânica, facilidade de manuseio e o baixo custo. Além destas, o produto final obtido é inodoro e inerte, não apresentando periculosidade. Em função disto, este material é muito utilizado na fabricação de pranchas de *bodyboard*.

2.3. Resíduos sólidos

O atual cenário da economia global exige que empreendedores, investidores e administradores procurem gerir seus negócios sob um olhar sustentável, ou seja,

buscando a melhoria contínua de processos que lhes rendam vantagem competitiva de mercado. Neste contexto de gestão sustentável e melhoria contínua, a temática dos resíduos sólidos destaca-se como um dos pilares nas atividades industriais.

A gestão dos resíduos sólidos industriais é direcionada por requisitos internos das instituições e, principalmente, pelas legislações vigentes no âmbito nacional, estadual e regional. De maneira geral, estas legislações têm por objetivo estabelecer padrões e diretrizes para evitar os impactos ambientais decorrentes das atividades industriais.

Conforme apontado por Nakaya *et al.* (2005), os resíduos podem causar impactos mínimos ou significativos ao meio ambiente, podendo-se destacar a sua contribuição para o aumento da poluição do solo, da água e do ar, e também o aumento do consumo de recursos primários da natureza.

A gestão de resíduos deve considerar as características e peculiaridades dos resíduos gerados na instituição e/ou no local onde se pretende realizar essa gestão. Com objetivo de entender estas características, pode-se utilizar a norma NBR 10.004 de 2004, que dispõe sobre a classificação destes resíduos. Esta norma avalia os riscos potenciais do resíduo para o meio ambiente e para a saúde humana, estabelecendo critérios para tal. Estes critérios baseiam-se no processo ou atividade de origem do resíduo, nos seus constituintes e na comparação destes com listagens que apontam resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente são conhecidos (ABNT, 2004). Para tanto, a caracterização do resíduo é uma importante ferramenta para orientar e guiar o gerador, o transportador e o destinador final em relação às práticas de gestão do resíduo. No Quadro 1 estão sintetizadas as classificações para os resíduos descritos nesta norma.

Quadro 1 – Classificação dos resíduos conforme NBR 10.004.

| Classe | Tipo | Propriedades |
|------------|---------------------------|--|
| Classe I | Perigoso | Resíduos listados nos anexos A e B da norma ou com características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. |
| Classe IIA | Não perigoso e não inerte | Pode solubilizar ou lixiviar em água. |
| Classe IIB | Não perigoso e inerte | Inertes, não se enquadram nas demais classes. |

Fonte: Adaptado de ABNT (2004).

Com relação ao contexto legislativo do Brasil frente à temática dos resíduos sólidos, a instituição da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), pela Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, é considerada um marco. O objetivo da PNRS foi estabelecer diretrizes à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

A PNRS trouxe conceitos até então inéditos como, por exemplo, os planos regionais e microrregionais de resíduos sólidos, a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida de produtos e a logística reversa, entre outros. Com relação a este último tema, a política estabelece a obrigatoriedade de implementação de sistemas de logística reversa para determinados tipos de resíduos, entre os quais “produtos eletroeletrônicos e seus componentes”.

A logística reversa surge, então, como um instrumento para a implementação do princípio da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida, viabilizando diversas ações com objetivo de coletar um determinado produto e/ou resíduo para reaproveitá-lo em seu ciclo de vida ou inseri-lo em um novo ciclo de vida. Evitando-se, assim, o envio do material para a disposição final (ABRELPE, 2016). Importante ressaltar, ainda, que esta responsabilidade compartilhada envolve diversas partes, como: fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e o poder público. Assim sendo, observa-se o envolvimento de diversos atores na logística reversa, cujas expectativas, em geral distintas, devem ser consideradas para o desenvolvimento e implementação do sistema de logística reversa.

Conceitualmente, a PNRS (BRASIL, 2010) define a logística reversa como:

Um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada.

Ou seja, trata-se da logística de um determinado produto, material ou bem de consumo após o seu respectivo uso. Apesar de ser um conceito novo, em se tratando de políticas públicas, esta temática vem sendo discutida há algum tempo no Brasil e no mundo. Mendonça *et al.* (2017) destaca a prática da logística reversa no Brasil já nos anos 80, com as embalagens retornáveis de vidro de refrigerante, cerveja e leite, e na década seguinte com Programa Brasileiro de Reciclagem do Ministério da Indústria e Comércio.

A PNRS apresenta ainda a ordem prioritária para a gestão de resíduos, iniciando-se pela não geração, a redução, a reciclagem, o tratamento dos resíduos sólidos e a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Desta forma, a disposição de um determinado resíduo deve ocorrer somente após todas as demais alternativas prioritárias tiverem sido esgotadas. Seguindo-se esta ordem prioritária na gestão dos resíduos sólidos, podem-se alcançar diversos benefícios de cunho ambiental, social e econômico, como, por exemplo, a redução do custo com descarte de resíduos, menor poluição ambiental, conservação de matérias-primas, conservação de recursos, financeiros, envolvimento da população, menor riscos à saúde, dentre outros (ABRELPE, 2013).

Junto com o crescimento do uso de materiais poliméricos, em especial do PU, surge a problemática relacionada à geração dos resíduos provenientes da produção e de produtos pós-consumo que possuem este material. Em 2000, as espumas de PU, flexíveis e rígidas representavam cerca de 30% do volume e 10% do peso de plásticos nos aterros dos Estados Unidos e do Japão (CREGUT *et al.*, 2013)

Conforme dados apresentados por Gonçalves (2013), nos mais diversos processos produtivos de PU, o percentual médio de perda é de 8%, variando entre 3-5% para os processos mais eficientes e 5-15% para os processos menos eficientes. Segundo Zia *et al.* (2007), no processo de injeção de PU em gabinetes de eletrodomésticos pode-se chegar a um percentual de resíduo gerado de 6%, devido aos vazamentos nas extremidades e bordas do molde, e nos orifícios de ventilação.

Além do impacto ambiental, existem também os custos gerados pelo desperdício desses resíduos e pela sua destinação, além de todo custo indireto do processo, os quais estarão envolvidos no preço final do produto.

Conforme estimativas de Gonçalves (2013), o custo total gerado pelo desperdício de matérias-primas para fabricação do PU no Brasil, em 2012, foi de aproximadamente US\$ 92,2 milhões. Este valor aponta o potencial econômico para a implementação de melhorias de processo e alternativas de reciclagem do resíduo gerado.

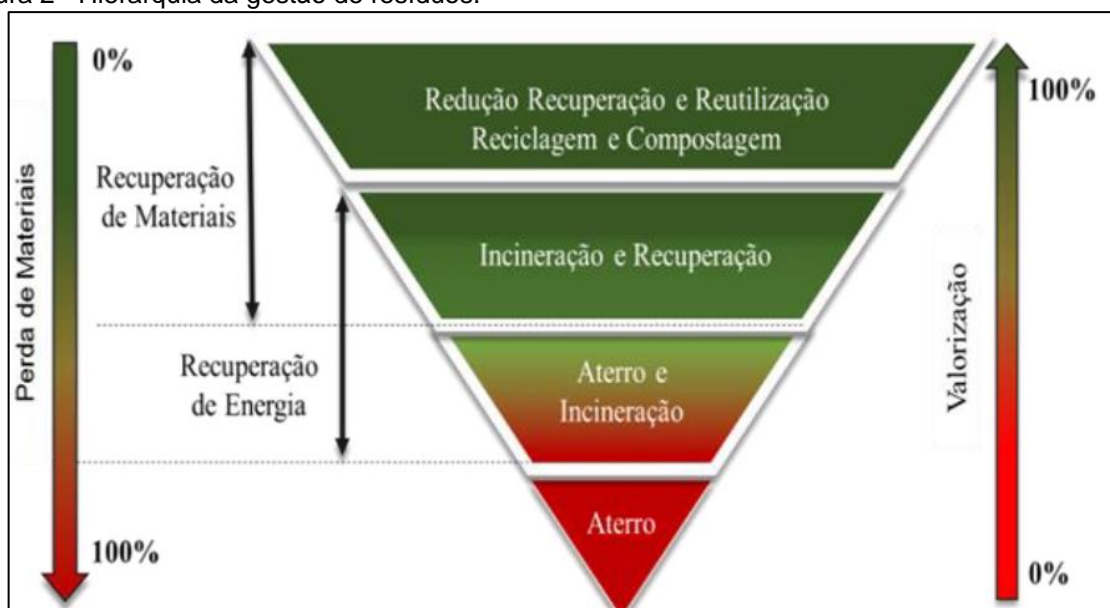
2.4. Valorização de resíduos

Considerando o complexo cenário frente a geração de resíduos sólidos e a problemática ambiental, social e econômica advinda destes, a identificação de oportunidades para valorizar, ou revalorizar, os resíduos consiste em uma oportunidade para todas as partes envolvidas na gestão de resíduos.

Esta valorização dos resíduos é prevista na PNRS, ainda que não com a nomenclatura “valorização de resíduos”. Na descrição dos objetivos da PNRS, lê-se os seguintes itens: não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos; estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção; incentivo à indústria da reciclagem, tendo em vista fomentar o uso de matérias-primas e insumos derivados de materiais recicláveis e reciclados (BRASIL, 2010).

Esta ordem prioritária ou hierarquia de gestão de resíduos é apresentada na Figura 2, na qual se relaciona a forma de destinação com o percentual de perda do material/resíduo e com o percentual de valorização deste material/resíduo. Neste caso, almeja-se que a gestão dos resíduos esteja consolidada na base da pirâmide, por meio de ações de redução, recuperação, reutilização, reciclagem e compostagem dos resíduos, garantindo a valorização do mesmo e a redução da perda deste material.

Figura 2 - Hierarquia da gestão de resíduos.



Fonte: Oliveira (2017).

Ademais, a PNRS apresenta o conceito de responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida, já comentado anteriormente, bem como os objetivos desta responsabilidade compartilhada, destacando-se: promover o aproveitamento de resíduos sólidos, direcionando-os para a sua cadeia produtiva ou para outras cadeias produtivas; estimular o desenvolvimento de mercado, a produção e o consumo de produtos derivados de materiais reciclados e recicláveis; propiciar que as atividades produtivas alcancem eficiência e sustentabilidade; e incentivar as boas práticas de responsabilidade socioambiental (BRASIL, 2010). Assim, o conceito de valorização de resíduos está implícito na base legal do Brasil e para tanto deve ser objetivado e cumprido pelas partes envolvidas na gestão de resíduos do mercado, principalmente os geradores de resíduos.

No processo de valorização de resíduos, a solução ou o produto final encontrado deve passar por uma avaliação holística de critérios de viabilidade de aplicação da proposta. Neste sentido, Raupp-Pereira (2006) propõe a avaliação de aspectos e cenários fundamentais para valorização de resíduos sólidos industriais, por meio de quatro critérios: Classificação, Potencialidade, Quantidade/Viabilidade, Aplicabilidade (CPQvA). Estes critérios são descritos com base no trabalho de Oliveira (2017), que os apresenta de forma objetiva e clara.

O primeiro critério, classificação, consiste na avaliação da legislação e meios de caracterizar o resíduo com relação a sua regulamentação ambiental. Ou seja, deve-se avaliar se há alguma restrição legal para a valorização do resíduo e determinar qual a classe do resíduo conforme a NBR 10.004 de 2004.

O segundo critério, potencialidade, está relacionada à análise do potencial de valorização do resíduo, considerando sua composição. Por exemplo, a presença de um determinado elemento químico de um resíduo pode ser uma restrição para aplicação em um processo em que haja contato com o trabalho ou em um processo em que o elemento interaja negativamente com outros compostos. Além disso, neste critério deve-se avaliar o interesse econômico no resíduo e em seus componentes, pois se o mesmo estiver atrelado a um processo produtivo ou matéria-prima de baixo custo, o interesse para a valorização pode ser dificultada.

No terceiro critério, quantidade/viabilidade, deve-se verificar se há variação sazonal qualitativa e quantitativa do resíduo; avaliar se há limite de uso no resíduo em termos de composição do produto proposto; e avaliar as adequações

necessárias na gestão dos resíduos na empresa geradora e na receptora do resíduo. Neste critério, aspectos econômicos devem ser considerados na avaliação do produto ou solução proposta. Além disso, devem ser consideradas as legislações e normativas relacionadas à utilização do resíduo sólido e à regulamentação do produto proposto.

O quarto critério, aplicabilidade, consiste na avaliação do desempenho do produto final proposto e obtido. Esta avaliação pode ser realizada de forma a verificar se o produto atende às necessidades, exigências, normas e requisitos do mercado consumidor.

Outros autores, como Park (2014), Fernández et al. (2014) e Melaré et al. (2017) identificaram estes mesmos critérios, porém aplicados em uma estrutura e/ou ordenação diferente.

2.5. Reciclagem de poliuretano

De acordo com a definição descrita pela Lei Federal nº 12.305 de 2010, PNRS, a reciclagem é o processo de transformação de resíduos sólidos que envolvem a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e padrão estabelecidos pelos órgãos competentes da esfera ambiental e da esfera sanitária quando couber. Este conceito é também corroborado por Barbosa e Ibrahin (2014), que definem reciclagem como a transformação de um material para obtenção de um novo produto ou matéria-prima, dando início a um novo ciclo de vida.

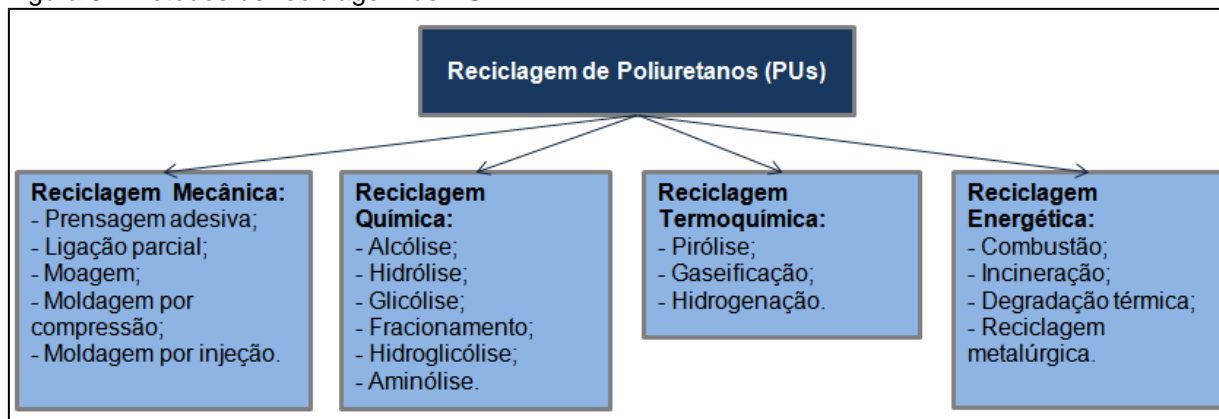
Dentro das classificações dadas aos polímeros, o PU se enquadra como um termofixo. Diferente dos polímeros termoplásticos, como, por exemplo, o PP, PE e policloreto de vinila, cujo processo de reciclagem é relativamente simples, a reciclagem dos polímeros termofixos é significativamente mais complexa (NUNES e LOPES, 2014).

Ao longo dos anos, diversos estudos e testes têm sido desenvolvidos buscando métodos satisfatórios de reciclagem e recuperação do resíduo de PU, cada qual com suas peculiaridades, apresentando especificidades aplicáveis a

determinados produtos e processos. Alguns destes estão apresentados nos subcapítulos a seguir.

Os principais métodos estudados podem ser divididos em 4 categorias: reciclagem química, reciclagem termoquímica, recuperação energética e reciclagem, conforme apresentado na Figura 3 (ZIA *et al.*, 2007).

Figura 3 - Métodos de reciclagem de PU.



Fonte: Adaptado de Zia *et al.* (2007).

Além destes métodos, outra linha de pesquisa estuda a biodegradação do PU. Neste sentido, Cregut *et al.* (2013), por meio de uma revisão do estado da arte dos estudos relacionados, mostram que existe um potencial para degradação microbiana e enzimática do PU.

Por fim, destaca-se que cada método possui a sua aplicabilidade, sendo que cada processo precisa ser avaliado como único, inserido no seu próprio contexto. Segundo Calijuri e Cunha (2013), o processo de tratamento dos resíduos deve levar em consideração, o custo de implantação, operação e manutenção, a capacidade de atender as exigências legais, a quantidade e capacidade técnica dos recursos humanos e a disponibilidade financeira dos agentes envolvidos, e a eficiência do método para aquele tipo de resíduo.

2.5.1. Reciclagem química

A reciclagem química do PU é um processo que objetiva a recuperação dos componentes químicos individuais para seu posterior reaproveitamento no processo de expansão do PU ou ainda em outras indústrias e processos secundários. Neste

processo, as grandes cadeias poliméricas são quebradas, transformando-as em compostos básicos como monômeros ou misturas de hidrocarbonetos (ZIA *et al.*, 2007). Essa transformação e/ou quebra polimérica é também chamada de despolimerização. Os produtos da reciclagem química dependem do método utilizado, mas de uma maneira geral obtêm-se os polióis, aminas e isocianatos, que podem então substituir o material virgem no processo primário ou ainda em um processo secundário.

Este método de reciclagem do PU vem sendo estudado desde meados dos anos 70, onde se tem registros da publicação dos primeiros artigos e patentes relacionados ao assunto (CALVO-CORREAS *et al.*, 2017). Desde então, diversos processos de reciclagem química foram propostos, como, por exemplo, a alcoólise, a hidrólise, a glicólise, o fracionamento e a aminólise. Dentre estes, a glicólise é o processo mais amplamente estudado e, segundo Spinace *et al.* (2005), já utilizado em indústrias europeias e japonesas.

No processo de glicólise, o resíduo de PUR é submetido à reação de transesterificação, com glicóis ou dióis. Esta reação ocorre em um ambiente com temperatura controlada, entre 180 e 220 °C, e pressão atmosférica (ambiente). O produto da reação é resfriado, filtrado e misturado ao polioli virgem, podendo voltar novamente como matéria-prima (RIBEIRO, 2010; MOLERO *et al.*, 2006). Desta forma, os estudos publicados ao longo dos anos avaliam a influência de variados glicóis, catalizadores, temperatura, tempo de reação, irradiação por micro-ondas, proporção de massa entre o resíduo de PU e o glicol, tipo de resíduo (espuma, elastômero e termoplástico) no processo e, conseqüentemente, os resultados alcançados (CALVO-CORREAS *et al.*, 2017).

Lopes e Becker (2012) avaliaram a reciclagem química, de espuma de PUR de uma indústria de eletrodomésticos, via glicólise. Os resultados obtidos apontam que é possível reutilizar o polioli reciclado junto ao polioli virgem em um percentual de 10%, de modo que as propriedades da espuma mantenham-se satisfatórias para aplicação da espuma para refrigeração.

Calvo-Correas *et al.* (2017) avaliaram a reciclagem química da espuma de PUR por meio da glicólise e as propriedades da espuma obtida com a incorporação do polioli reciclado no polioli virgem. Houve uma melhora nas propriedades mecânicas de resistência à tração e de alongamento na ruptura. Mielke (2012) estudou o efeito das sucessivas despolimerizações e expansões nas propriedades

do PU via processo de glicólise. Os resultados apontaram a possibilidade de despolimerização e expansão de até quatro ciclos, sem alterações das propriedades da espuma.

A principal desvantagem da reciclagem química frente às demais alternativas é o custo para implantação e operação do processo em escala industrial (Zia *et al*, 2007). Apesar disso, estes mesmos autores citam a aplicação da glicólise em escalas industriais.

Gonçalves (2013) realizou um estudo de viabilidade econômica para reciclagem química via glicólise usando como base de cálculo, estudos secundários de geração de resíduo e eficiência do processo de glicólise. Ao final, este autor aponta que o processo de reciclagem via glicólise pode trazer uma economia de aproximadamente 11% no custo final de um produto.

2.5.2. Reciclagem energética

Os processos de reciclagem energética consistem na combustão dos resíduos, com objetivo de degradá-los termicamente e recuperar a energia neles contida. Zia *et al.* (2007) descreve sobre a possibilidade de inserir o PU nos processos de tratamento dos resíduos municipais de cidades que possuem seu abastecimento proveniente de energia térmica. Neste caso, os resíduos de PU poderiam ser adicionados aos resíduos domésticos e, posteriormente, serem encaminhados para usinas térmicas para combustão e recuperação/produção de energia.

De acordo com Rittmeyer *et al.* (1994), o PU possui poder calorífico superior bastante alto, podendo chegar a 6.240 kcal/kg. Como comparação, este valor é similar ao poder calorífico superior do carvão mineral, de 6.439 kcal/kg, e um pouco abaixo do poder calorífico do pneu e do coque, 8.419 kcal/kg e 8.631 kcal/kg, respectivamente (FREITAS, 2010).

Outro estudo, revelou que a adição de 20% em massa de espumas flexíveis de PU a um incinerador juntamente com resíduos domésticos, gerou um valor energético significativo. Alguns parâmetros de controle de processo não apresentaram variação com a adição do PU, e segundo os autores, o poder calorífico da mistura foi extremamente satisfatório (ZIA *et al.*, 2007). Segundo Motta

(2011), países como a Suécia, Alemanha e Dinamarca utilizam PU em incineradores com objetivo de gerar energia elétrica. De qualquer modo, este ramo da reciclagem ainda carece de estudos, não tendo ainda sua sustentabilidade comprovada e mercado competitivo.

Um tipo de processo também considerado reciclagem energética é o coprocessamento de resíduos, que utiliza estes resíduos na substituição parcial aos combustíveis comuns ou ainda na substituição das matérias-primas, em fornos de clínquer ou fornos de sal (PINTO, 2011). Este modo de reciclagem é, no meio industrial, o método mais comumente adotado no Brasil como alternativa à destinação para aterros.

Apesar de ser considerado seguro, o coprocessamento exige um rigoroso e tecnológico controle operacional de modo a controlar os potenciais impactos ambientais, principalmente à poluição atmosférica, conforme apontado por Lopes (2010). Tantisattayakul, Kanchanapiya e Methacanon (2018) destacam que a queima do PU pode formar diversas substâncias tóxicas como, por exemplo, o monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, ácido cianídrico, gás cloro, além de compostos com dibenzodioxinas e dibenzofuranos, que exigem um rígido controle de tratamento antes de serem lançados na atmosfera.

2.5.3. Reciclagem termoquímica

Diferente do processo de reciclagem energética que pode ou não recuperar a energia contida no resíduo, os processos de reciclagem termoquímica tem como princípio a utilização do resíduo para geração de subproduto que pode ser utilizado como combustível. Dentre os métodos estudados, Zia *et al* (2007) apresenta o processo de gaseificação, que se caracteriza por um processo exotérmico que produz calor, cinzas e gases com frações combustíveis de gás hidrogênio e monóxido de carbono que podem seguir para processos de produção de metanol e álcoois.

No processo sugerido, a gaseificação ocorre em ambiente a altas temperaturas, de 1200 a 1500 °C, alta pressão, de 20 a 80 bar e ambiente oxigenado. O tempo de residência é de apenas alguns segundos e a conversão a gás pode chegar a 99%. Kang *et al.* (2016) realizou testes para gaseificação de

resíduo de poliuretano, encontrando as melhores condições operacionais para realização do processo.

Outros métodos de reciclagem termoquímica também comumente estudados são a pirólise (KIM *et al.*, 2006; SALAZAR *et al.*, 2005) e a hidrólise (AQUINO *et al.*, 2010; TANTISATTAYAKUL *et al.*, 2018).

2.5.4. Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica está relacionada ao tratamento físico dado ao resíduo de PU para que este possa voltar ao processo original de expansão de PU ou ainda para um processo secundário.

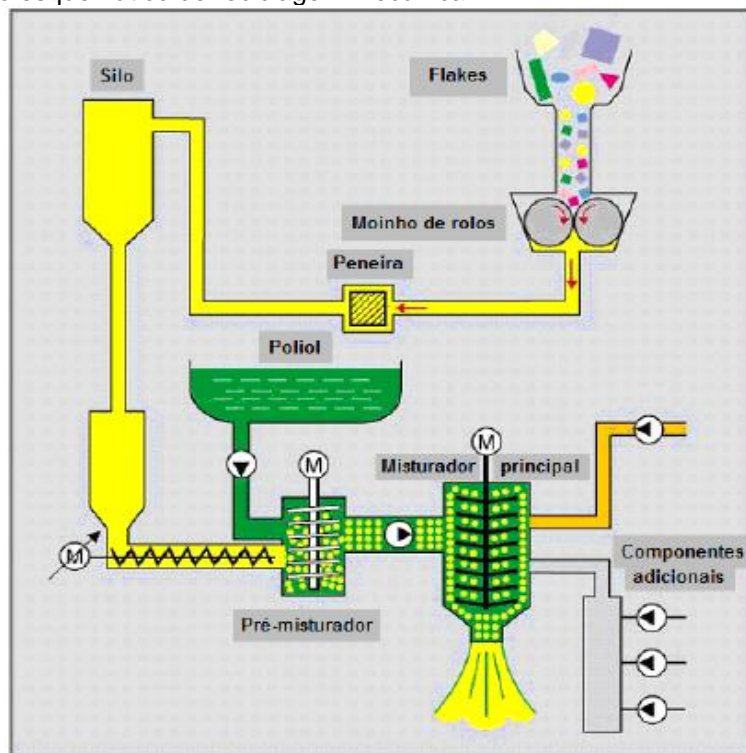
O processo de reciclagem mecânica inicia-se com um processo para redução do tamanho da partícula original de PU a uma determinada granulometria que permita a sua inserção em um processo produtivo. Essa granulometria pode variar de acordo com o uso final (processo), podendo apresentar forma de pó, flocos ou até mesmo *pellets*. Na maioria dos casos, esse processo é realizado por máquinas de moagem e/ou trituração. Bolsoni (2008) avaliou a reciclagem mecânica de espuma pós-consumo de câmaras e balcões frigoríficos para fabricação de novas espumas para esta mesma finalidade. Os resultados obtidos nas análises morfológicas, mecânicas e térmicas mostraram que o processo pode ser viável, controlando-se a granulometria e o percentual de incorporação do resíduo.

Similarmente, Carvalho (2008) apresentou estudos para reciclagem mecânica por meio da incorporação de resíduo de PUR como carga no processo de injeção, na indústria de fabricação de refrigeradores. Por meio de análises térmicas e mecânicas, e utilizando a metodologia seis sigma, este autor demonstrou as melhores condições de processo em termos de granulometria do PUR moído e percentual de incorporação na espuma virgem para a aplicação proposta. Nesse processo, após a moagem do PUR, as partículas foram adicionadas ao polioli virgem e, posteriormente, seguiram novamente para o processo de injeção. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização de 1,83% de carga de PU reciclado no polioli e com granulometria de 500 e 600 micrometros (μm).

Na Figura 4 está apresentado um desenho esquemático do processo de reciclagem mecânica, onde é possível observar o fluxo de entrada de resíduo de

PUR, denominado *Flakes* na ilustração, passando pela moagem e seguindo para incorporação junto ao polioli no pré misturador. A mistura de polioli com resíduo incorporada é então misturada com o isocianato, representado pela corrente na cor laranja, no misturador principal. Componentes adicionais podem também ser adicionados nesta última etapa no misturador principal.

Figura 4 - Processo esquemático de reciclagem mecânica.



Fonte: Zia *et al.* (2007).

Um aspecto importante quanto à reciclagem mecânica diz respeito à liberação dos gases de expansão no meio ambiente assim que o PUR é quebrado ou triturado, conforme apontado por Xiao *et al.* (2016). De uma maneira geral, os refrigeradores antigos utilizavam os gases triclorofluormetano (R11), que é um clorofluorcarbono, e o diclorofluoretano, um clorofluorcarbono hidrogenado, que apresentam elevado potencial de aquecimento global, sendo um dos vilões da depreciação da camada de ozônio (FOELSTER *et al.*, 2016). De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (MMA) (2014), a partir de 1989, com o advento do Protocolo de Montreal, a produção dos gases CFC's foi extinta e, no Brasil, a partir do ano de 2001, proibiu-se a importação destes produtos.

Atualmente, a maior parte da indústria de eletrodomésticos utiliza o ciclopentano como agente de expansão da espuma de PU. A opção pelo uso deste

material é justificada pelo bom desempenho químico reacional, custo competitivo comparado com os agente utilizados anteriormente e o baixo potencial de impacto ambiental, tendo impacto zero na camada de ozônio. Apesar disso, o armazenamento e a manipulação do ciclopentano exigem cuidados rigorosos, pois é um gás inflamável, com baixo ponto de fulgor e com limites de flamabilidade no ar de 1,4% a 8,0% (SINGH, 2002).

De maneira geral, quando comparado com outros métodos de reciclagem, a reciclagem mecânica apresenta um baixo custo para implantação e operação, elevada eficiência e possibilidade de ser aplicada a diversos tipos de espumas de PU (YANG *et al.*, 2013).

2.6. A indústria de eletrodomésticos e o PUR

No processo de produção de refrigeradores e *freezers*, o PUR é extensivamente utilizado como isolante térmico das portas e gabinetes destes produtos. Além de cumprir sua função primária de isolamento, a facilidade de moldagem, a simplicidade e a ótima aderência às finas chapas metálicas dos refrigeradores qualificam e justificam o uso deste material (CARVALHO, 2008).

A expansão do PUR ocorre no interior do produto, utilizando-se dessa forma da caixa interna plástica e do gabinete do refrigerador como “moldes” para expansão. No processo produtivo da empresa estudada, a espuma é injetada em altas pressões, em moldes metálicos de gabinetes e portas, e aquecidos à 45 °C. O PUR é processado a partir de polioli poliéter e difenilmetano diisocianato (MDI) utilizando cicloisopentano como AEA.

Dentre os resíduos gerados neste processo produtivo, encontra-se o PUR. Apesar da viabilidade técnica para reciclagem deste material, a maior parte do resíduo de PUR gerado é encaminhado para aterros, apesar de existirem alternativas técnicas de reciclagem (FIORIO *et al.*, 2010). Devido ainda à grande disponibilidade de aterros industriais no país, este tipo de destinação acaba sendo mais vantajosa economicamente do que a aplicação das técnicas de reciclagem propostas em muitos estudos (LOPES, 2010).

Uma segunda destinação dada para este resíduo no Brasil é o coprocessamento, no qual o mesmo é utilizado como combustível nos fornos de

indústrias cimenteiras, substituindo derivados de petróleo e/ou outros combustíveis (FOELSTER *et al*, 2016). Apesar de conseguir aproveitar a energia térmica contida no material, este método não possibilita a reciclagem ou a reinserção do material em um novo produto e conseqüentemente em um novo ciclo de vida.

Na Figura 5 está apresentado o resíduo de PUR proveniente de um gabinete isolado de refrigerador, que foi aberto para realização de testes de qualidade na espuma, enquanto que a Figura 6 apresenta *scrap* ou refugo de PUR proveniente de pequenos vazamentos do processo de injeção. Destaca-se aqui, novamente, a problemática quanto ao armazenamento e descarte gerado pelo alto volume deste resíduo.

Figura 5 - PUR de gabinete de um refrigerador.



Fonte: Própria (2018).

Figura 6 - PUR proveniente de refugo do processo de produção.



Fonte: Própria (2018).

Foelster *et al* (2016), estudando o ciclo de vida dos refrigeradores, verificou que aproximadamente 10% da massa total de um refrigerador é proveniente do PUR. De acordo com Lopes (2010), cada eletrodoméstico tem massa mínima de 4kg de PUR e segundo Lv (2009 *apud* Tantisattayakul *et al.*, 2018), essa massa é de cerca de 5 kg de PUR por refrigerador.

Além do resíduo gerado no processo produtivo da indústria de eletrodomésticos, deve-se considerar também o ciclo de vida deste produto, um bem finito que após alguns anos precisará ser descartado. No atual contexto da sociedade moderna, refrigeradores e/ou *freezers* são eletrodomésticos presentes na maior parte das residências e comércios. Assim sendo, o resíduo PUR pode ser, de uma maneira geral, gerado em dois momentos, primeiramente no processo produtivo do produto onde o mesmo está sendo aplicado ou ao final da sua vida útil, por meio da logística reversa.

Diferente da logística direta de produtos e materiais, a logística reversa agrega conceitos específicos de outras diferentes áreas, como, por exemplo, o gerenciamento de resíduos, conhecimentos quanto ao reuso, remanufatura e reciclagem, além de conhecimentos quanto aos impactos do descarte destes produtos e materiais (ZAMBON *et al.*, 2016).

Conforme mencionado anteriormente, a PNRS estabeleceu diversas diretrizes à gestão ambiental até então inéditas. Neste contexto, surgiu a obrigatoriedade legal e o conceito jurídico sobre a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos e a também logística reversa dos mesmos.

No Artigo 13, a PNRS fixa a obrigatoriedade quanto à estruturação e implementação de sistemas de logística reversa para os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de agrotóxicos, pilhas e baterias, pneus, óleos lubrificantes, lâmpadas e produtos eletroeletrônicos, sendo que os refrigeradores e *freezers* enquadraram-se neste último grupo.

Para a aplicação e execução do disposto no artigo 13, a PNRS estabelece instrumentos jurídicos como os acordos setoriais e os termos de compromissos a serem efetivados entre o poder público e as empresas do setor. Apesar da implementação do acordo setorial ter avançado para as embalagens de óleo lubrificantes, para as lâmpadas e para embalagens em geral, para os resíduos eletroeletrônicos a mesma caminha a passos lentos. Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2018), propostas para este acordo setorial estão sendo analisadas desde 2014, sendo que a próxima fase do processo deve ser a consulta pública da mesma. Desta forma, não se tem uma previsão quanto efetiva celebração deste acordo setorial.

Para se ter uma dimensão do potencial impacto deste acordo, Araújo *et al.* (2012) estima, baseado no número de vendas de refrigeradores novos, que o descarte destes equipamentos em fim de vida gera entre 230 e 344 mil toneladas de resíduos anualmente no Brasil. Neste contexto, Lopes (2010) afirma que o tempo de vida útil destes equipamentos gira em torno de 20 a 25 anos.

Mendonça *et al.* (2017) destaca alguns fatores de maior importância para a aplicação da logística reversa: econômico, em termos de custo de produção; governamentais, em termos de PNRS e legislações aplicáveis; responsabilidade corporativa, por meio do comprometimento dos fabricantes para com a coleta dos produtos; tecnológicos, em termos de avanços na reciclagem e no desenvolvimento de projetos de produtos para o reaproveitamento após descarte; logístico; e sociais, em termos de alinhamento entre governo, empresas, intermediários e sociedade. Assim sendo, o estudo e a proposição de alternativas de destinação de um componente ou material empregado nos refrigeradores enquadra-se no fator tecnológico mencionado.

Martinho *et al.* (2012) destaca a importância de se ter conhecimento sobre os materiais empregados nos equipamentos, para que seja possível realizar uma correta reciclagem, reutilização ou destinação final do produto ao final da sua vida útil. Desta forma, a busca por novas tecnologias e alternativas de destinação deve ocorrer de maneira constante, de maneira conjunta com o progresso dos demais fatores preponderantes da logística reversa citados anteriormente.

2.7. O surfe e a indústria de pranchas de *bodyboard*

O surfe é um esporte que cada dia ganha mais adeptos ao redor do mundo. De acordo com Barcelos (2015), aproximadamente 20 milhões de pessoas praticam o surfe em todo o mundo, movimentando cerca de US\$10 bilhões anualmente.

A história do surfe no Brasil se iniciou em meados dos anos 50, com um grupo de cariocas que começou a surfar na praia de Copacabana, cidade do Rio de Janeiro, com pranchas de madeirite (ZAMBOM *et al.*, 2016). A partir de então, o esporte começou a se disseminar, popularizando-se por todas as regiões litorâneas do Brasil.

A relação do surfe com o meio ambiente vai muito além do contato físico do praticante com a natureza. Estudos apontam que a produção das pranchas de surfe ocorre muitas vezes de maneira incorreta, desconsiderando os potenciais impactos ao meio ambiente e às pessoas envolvidas nesta cadeia produtiva. Grees (2014 *apud* BARCELOS, 2015) apontou os potenciais impactos ambientais das matérias-primas utilizadas na fabricação de pranchas, destacando que a exposição ao PU, e suas matérias-primas respectivamente, pode causar irritação na pele, olhos, garganta e nariz, e pode apresentar elevada toxicidade às aves. Johnstone (2010) avaliou materiais de origem natural em substituição das matérias-primas habitualmente empregadas na indústria do surfe, sendo estas provenientes da indústria petroquímica. Grijó e Brügger (2011) avaliaram a gestão ambiental da indústria de pranchas de surfe, evidenciando a elevada quantidade de resíduos gerados no processo e o potencial poluidor dos mesmos.

Os estudos citados são relacionados à indústria fabricante de pranchas de surfe e não especificamente para indústria de pranchas de *bodyboard* amadoras,

que é objeto deste estudo. Apesar de utilizarem matérias-primas em comum, o processo produtivo e o produto final destas duas indústrias é bastante distinto.

Estes dois tipos de indústria ocupam nichos de mercado paralelos, cada um com suas especificidades. Enquanto, que a indústria das pranchas de surfe convencional atende a atletas profissionais e amadores, a indústria das pranchas amadoras de *bodyboard* tem como público alvo os veranistas, as crianças e as demais pessoas que não tem por hábito a prática do surfe frequentemente. Estas pessoas praticam o surfe sem a pretensão de realizar manobras e/ou buscar a performance, mas como um simples *hobby* para determinada época ou período do ano.

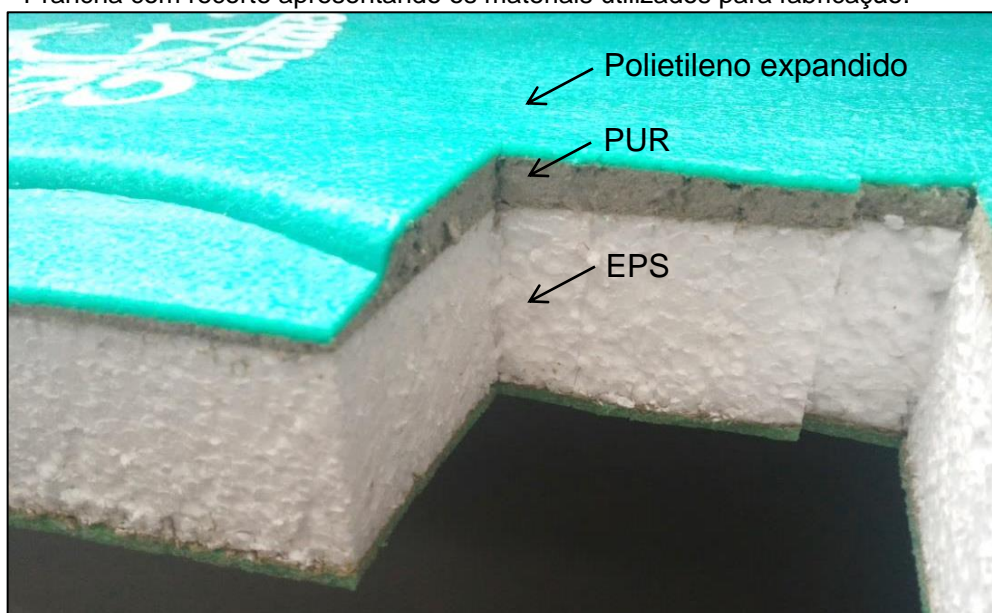
Em se tratando de desenvolvimento de pranchas, nota-se que enquanto a indústria das pranchas de surfe busca alternativas com objetivo de melhorar a performance dos atletas, a indústria de pranchas de *bodyboard* amadora visa oferecer para seus usuários um material com durabilidade aceitável aliado ao baixo custo. Ou seja, em uma escala de prioridades, a performance da prancha seria um item de baixa relevância. Assim sendo, a busca por alternativas de materiais que aliem a melhoria das propriedades mecânicas das pranchas ao baixo custo, pode contribuir para a sustentabilidade ambiental e econômica do mercado.

Em termos de matérias-primas, em meados dos anos 50, o processo produtivo de pranchas evoluiu das antigas pranchas de madeira para as pranchas fabricadas a partir de espumas de EPS ou PU, combinadas com outros materiais (GIBSON e WARREN, 2014). Johnstone (2010) destaca as boas propriedades mecânicas da espuma do PU para o emprego na indústria de pranchas e que o material permite a realização de cortes, ajustes finos e o lixamento dos seus blocos para adequação ao produto final. Apesar disso, na indústria de pranchas amadoras de *bodyboard*, o EPS é a principal matéria-prima, uma vez que a mesma compõe o *core*, ou núcleo, das pranchas. Uma vez que estas pranchas não se caracterizam pela *performance*, os fabricantes optam pela utilização das matérias-primas com o menor custo possível, como, por exemplo, é o caso do EPS.

A fabricação das pranchas de *bodyboard* ocorre geralmente por um processo produtivo inteiramente manual. Tanto o processo produtivo, como também os materiais utilizados para a fabricação das pranchas, podem variar de um fabricante para o outro, porém, de maneira geral, essa variação é mínima.

Na empresa, onde foi realizado o estudo, as pranchas são produzidas a partir das seguintes matérias-primas: blocos de poliestireno expandido (EPS), PU e manta de polietileno expandido. O PU é obtido através da reação de um polioli já aditivado com agente de expansão e isocianato. Na Figura 7 está apresentada a secção transversal da prancha, na qual se observa mais facilmente o emprego dos três materiais: o bloco de cor branca é o EPS, a fina camada cinza é o PUR, enquanto que a camada externa verde é o polietileno expandido.

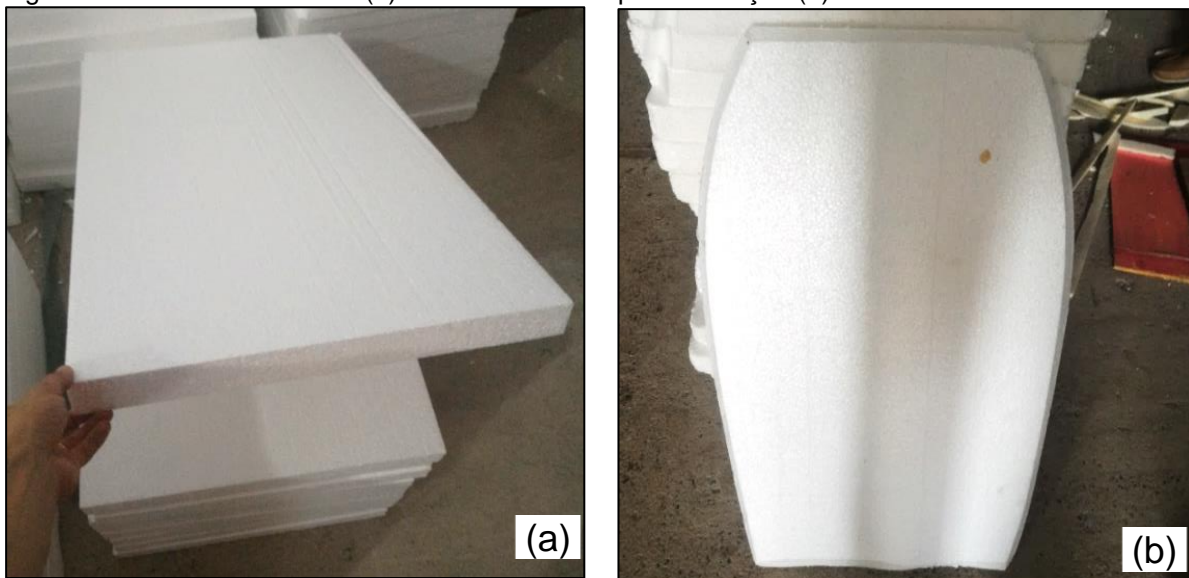
Figura 7 - Prancha com recorte apresentando os materiais utilizados para fabricação.



Fonte: Própria (2018).

Conforme ilustrado na Figura 7, o EPS é o núcleo da prancha, também chamado de *core*, e confere as propriedades mecânicas e estruturais da prancha, além de proporcionar a flutuabilidade. Este material é recebido em blocos retangulares e com o auxílio de um dispositivo de corte realiza-se o ajuste das suas dimensões e das bordas para utilização no processo de fabricação da pranchas, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Bloco de EPS bruto (a) e bloco recortado para utilização (b).



Fonte: Própria (2018).

Conforme especificações do fabricante, o EPS utilizado enquandra-se no “tipo 1”, de acordo com a NBR 11.752 de 2016. Apesar disso, o fornecedor deste material indica que a densidade do material está 9,0 e 10,9 kg/m³, estando em desacordo com a especificação normativa.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas especificações de propriedades do EPS tipo 1, que serão discutidas neste estudo.

Tabela 2 – Especificações mínimas do EPS tipo I.

| Propriedade | Unidade | Valor referência |
|--------------------------|-------------------|------------------|
| Densidade | kg/m ³ | 13-16 |
| Resistência à compressão | kPa | 60 |
| Resistência à flexão | kPa | 150 |

Fonte: Adaptado de NBR 11.752 (2016).

O polietileno expandido, representado na cor verde na Figura 7, é utilizado para conferir vedação à prancha, evitando a infiltração água nos materiais internos, além de proporcionar um melhor acabamento, sendo mais atrativo esteticamente. Este material é recebido em bobinas e cortado conforme o tamanho da prancha para inserção no molde.

Apesar de possuir excelentes propriedades mecânicas, a função da fina camada de PUR empregado nas pranchas é manter o material interno, EPS, unido ao material externo, o polietileno expandido, formando um sanduíche. A espumação

deste PU ocorre em um molde, conforme ilustrado na Figura 9, sendo que a injeção/adção da mistura de polioli e isocianato é realizada manualmente.

Figura 9 - Molde utilizado para fabricação das pranchas de *bodyboard*.



Fonte: Própria (2018).

A partir da adição desta mistura, o molde é fechado, conforme pode ser visualizado na Figura 10, e mantido assim por cerca de uma hora, tempo necessário para que haja cura do PU.

Figura 10 - Molde fechado para que ocorra a expansão e cura do PU.

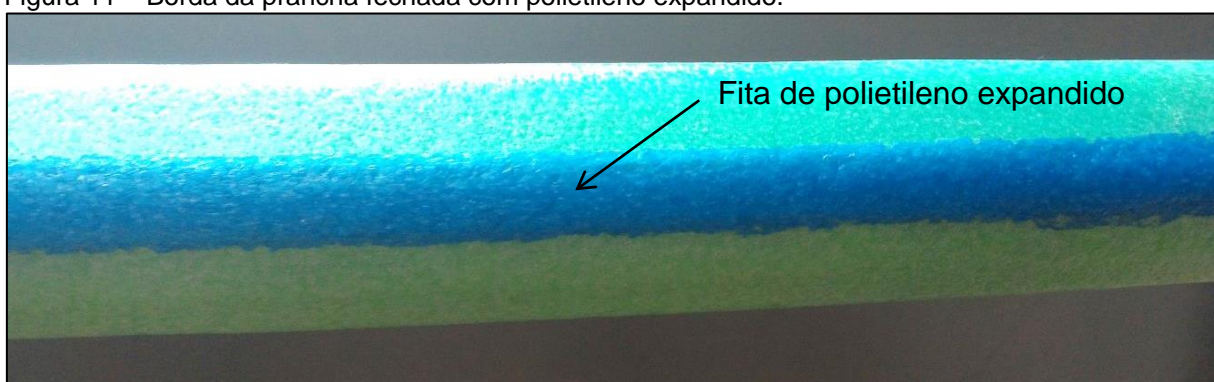


Fonte: Própria (2018).

Na sequência, a prancha é retirada do molde e as rebarbas de polietileno expandido são cortadas. Então, utilizando um soprador térmico e uma fita de polietileno expandido, é realizado o fechamento total da prancha, por meio da fusão do material.

Na Figura 11 está ilustrada a borda de uma prancha, onde observa-se a camada de polietileno expandido, mencionada anteriormente, na cor azul. Desta forma, o processo produtivo da prancha é finalizado e a mesma segue para a embalagem.

Figura 11 – Borda da prancha fechada com polietileno expandido.



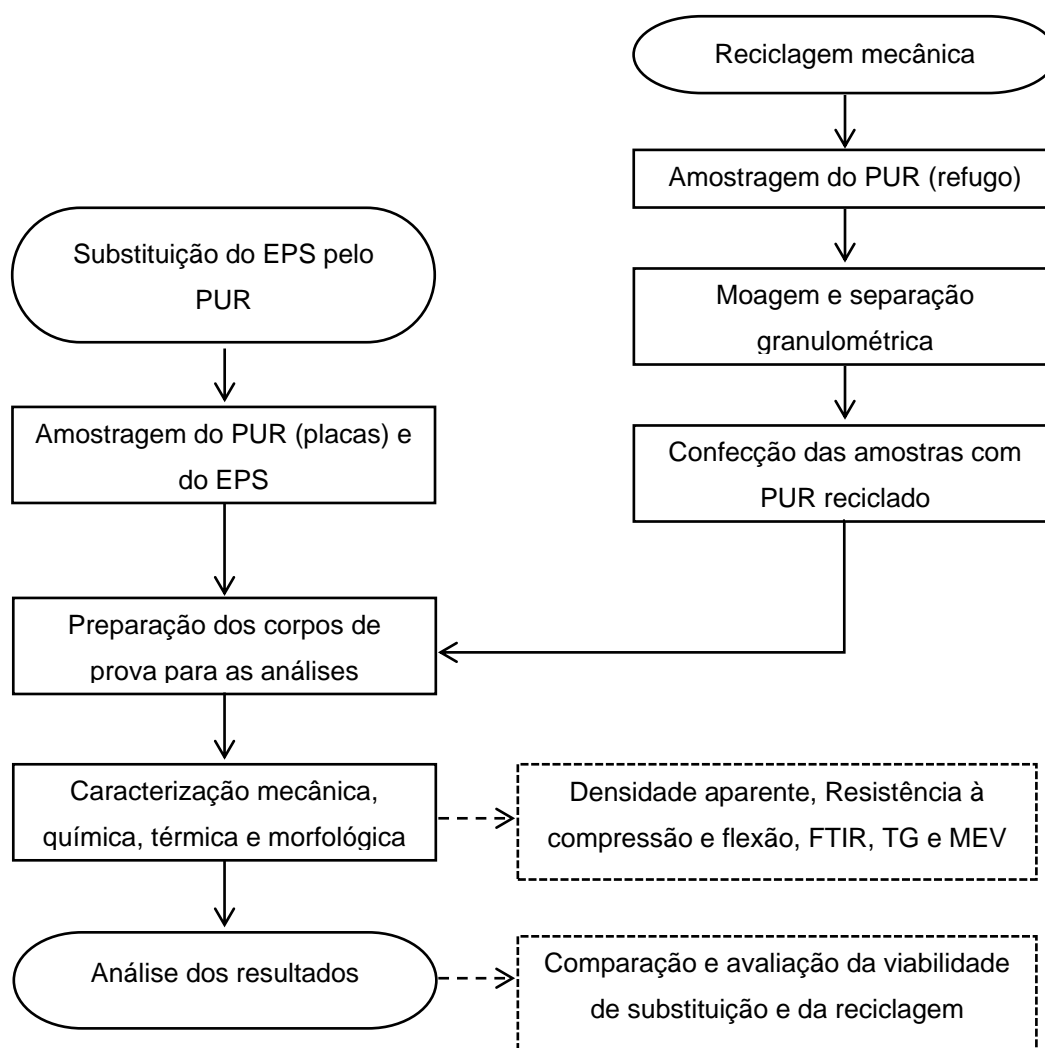
Fonte: Própria (2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Considerando que a geração do resíduo de PUR ocorre de duas maneiras, gabinetes inteiros de PUR e refugos de produção, foram efetuados dois processos distintos para avaliação do aproveitamento do resíduo de PUR para fabricação de pranchas de *bodyboard*. O primeiro com objetivo de avaliar a substituição direta da matéria-prima através da utilização das placas de PUR proveniente dos gabinetes e o segundo com objetivo de avaliar a reciclagem mecânica do resíduo de PUR proveniente de refugos de produção.

Na Figura 12 estão descritas as macroetapas relacionadas a estes dois processos avaliados, a substituição do EPS e a reciclagem mecânica.

Figura 12 – Fluxograma representativo das etapas relacionadas à substituição do EPS pelo PUR.



Fonte: Própria (2018).

Na sequência, a metodologia utilizada em cada etapa é detalhada, juntamente como as metodologias dos ensaios de caracterização do material.

Complementarmente à análise e discussão dos resultados dos ensaios laboratoriais, foi realizada a análise da proposta de valorização de resíduo, de acordo com os critérios CPQvA, propostos por Raupp-Pereira (2006) e apresentados no item 2.4.

3.1. Reutilização direta de PUR

As amostras para reutilização direta no processo de fabricação de pranchas de *bodyboard* foram obtidas do PUR estrutural dos refrigeradores, ou seja, da “camada de isolamento térmico” do equipamento também chamada de gabinete. Estas peças foram escolhidas por possuírem dimensões similares à placa de EPS utilizada como *core* da prancha, de aproximadamente 0,890 x 0,510 x 0,046 metros (comprimento, largura e espessura).

As peças foram amostradas do setor de descarte de PUR do laboratório da empresa de refrigeradores. Antes de ser descartado, este material passa por testes mecânicos para avaliação e controle do atendimento às especificações definidas. Na Figura 13 estão apresentados três gabinetes de PUR de refrigeradores empilhadas.

Figura 13 - Estrutura lateral de poliuretano de refrigeradores.



Fonte: Própria (2018)

As amostras de EPS foram obtidas aleatoriamente de placas retangulares do estoque de matérias-primas da empresa fabricante de pranchas de *bodyboard*, conforme apresentada na foto da Figura 8 (a).

A partir destas amostras de PUR e EPS, foram retirados corpos de prova (CP's) para realização de ensaios de densidade aparente, resistência à compressão, resistência à flexão, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A obtenção dos CP's e a metodologia de análise empregada são apresentadas no item 3.3.

3.2. Reciclagem mecânica do PUR

Para a reciclagem mecânica do resíduo de PUR, foram utilizados refugos (*scrap*) do material, gerados no processo de produção da empresa de refrigeradores, conforme apresentado anteriormente na Figura 6. Na escolha das amostras de refugos, garantiu-se que as mesmas estivessem livres de contaminantes, como, por exemplo, peças plásticas, metálicas e/ou outros materiais.

A moagem do material foi realizada em um moinho de facas, modelo SL-32 da marca Solab, equipado com peneira de 2000 μm , pertencente ao Laboratório de Materiais da Univille e apresentado na Figura 14. Antes de ser inserido no moinho, o material foi picotado, com o uso de um estilete, em cubos de aproximadamente 5 cm, com objetivo de facilitar a moagem.

Em seguida, o pó obtido foi submetido à separação granulométrica em um sistema de agitação mecânica, composto por duas peneiras com aberturas de malha de 1180 μm e 600 μm . A definição destas granulometrias foi baseada nos estudos de Carvalho (2008), que realizou testes de reciclagem mecânica de resíduo de PUR com as mesmas características.

Figura 14 - Moinho de facas utilizado para a moagem do PUR.



Fonte: Própria (2018)

Desta forma, foram obtidas duas granulometrias distintas: a primeira com partículas menores que 600 μm e a segunda com partículas menores que 1180 μm , denominadas de “A” e “B”, respectivamente, conforme apresentado no Quadro 2 e ilustrado na Figura 15.

Quadro 2 - Granulometrias obtidas via moagem e peneiramento.

| Granulometria | Denominação |
|----------------------|-------------|
| < 600 μm | A |
| < 1180 μm | B |

Fonte: Própria (2018)

Figura 15 – Amostras de pó de PUR trituradas com granulometrias (a) < 600 μm e (b) < 1180 μm .



Fonte: Própria (2018).

Este pó de PUR com diferentes granulometrias foi utilizado para incorporação ao polioliol virgem e ao AEA na obtenção das amostras de PUR reciclado. Foram utilizados resina polioliol poliéter e MDI da marca Dow Chemical e AEA cicloisopentano da marca BP Chemichals. O polioliol e o AEA foram obtidos já misturados e homogeneizados diretamente do processo produtivo da indústria de eletrodomésticos, na proporção de 7:1, respectivamente. As quantidades de cada material foram definidas, visando simular a melhor utilização do PUR para produção das pranchas.

As amostras de resíduo de PUR em pó nas diferentes granulometrias foram incorporadas à mistura de resina de polioliol com AEA nas proporções mássicas de 3%, 5% e 10%, além de uma amostra virgem, ou seja, sem incorporação de material moído. A definição destes percentuais foi baseada nos resultados dos estudos de Carvalho (2008) que utilizou proporções de 1,83% e 2,90%, Yang *et al.* (2013) que utilizaram 5%, 10% e 15% e Alimena (2009) que trabalhou com percentuais de 2% e 5%.

No Quadro 3 estão especificadas as sete amostras confeccionadas e as respectivas quantidades das matérias-primas utilizadas.

Quadro 3 – Quantidades dos reagentes e de resíduo de PUR utilizados na confecção dos CP's.

| Amostra | Resíduo PUR (g) | Poliol + AEA (g) | MDI (g) | Descrição da amostra |
|---------|-----------------|------------------|---------|---|
| Virgem | 0 | 186 | 209 | PUR com especificação da empresa de pranchas |
| A_3 | 6 | 180 | 209 | PUR reciclado com pó <600 µm e 3% incorporado |
| A_5 | 9 | 176 | 209 | PUR reciclado com pó <600 µm e 5% incorporado |
| A_10 | 19 | 167 | 209 | PUR reciclado com pó <600 µm e 10% incorporado |
| B_3 | 6 | 180 | 209 | PUR reciclado com pó <1180 µm e 3% incorporado |
| B_5 | 9 | 176 | 209 | PUR reciclado com pó <1180 µm e 5% incorporado |
| B_10 | 19 | 167 | 209 | PUR reciclado com pó <1180 µm e 10% incorporado |

Fonte: Própria (2018)

Para confecção destas amostras, foi utilizado um molde de alumínio retangular, com volume de 4326 cm³ (41,2 x 21,0 x 5,0 cm). Para evitar quebras ou fissuras das amostras e para facilitar a desmoldagem, o molde foi previamente recoberto com um filme plástico e mantido a 30 °C. O tempo de desmoldagem estimado foi de 1 hora. Na Figura 16 está apresentado o molde utilizado, sendo que somente a parte esquerda do mesmo foi utilizada, ou seja, o retângulo de maior volume.

Figura 16 – Molde utilizado para confecção das amostras.



Fonte: Própria (2018)

A espumação foi realizada de forma manual com os recursos disponíveis no Laboratório físico-químico da indústria de eletrodomésticos, seguindo as etapas descritas a seguir:

- Em recipientes plásticos separados, foram colocadas as quantidades especificadas no Quadro 3. Na Figura 17 (a) estão apresentados um recipiente com pó de PUR e outro recipiente com a mistura de polioliol + AEA;
- Com o auxílio de uma espátula plástica, foi realizada a mistura do pó com a resina. Na Figura 17 (b) está ilustrado o resultado da mistura destes materiais;
- Em seguida, foi adicionado o isocianato e realizada a homogeneização com o auxílio de um misturador mecânico, por 10 segundos, conforme ilustrado na Figura 17 (c). Na sequência, a mistura foi despejada no molde, mantendo-o fechado por 1 h.
- Por fim, o molde foi aberto para retirada da amostra confeccionada, conforme mostrado na Figura 17 (d). Após 24 horas da desmoldagem, foram retirados os CP's das amostras para os ensaios descritos na sequência.
- Estas etapas foram repetidas para as 7 amostras, apresentadas no Quadro 3.

Figura 17 – Confeção das amostras de PUR reciclado: (a) resíduo de PUR moído e resina com AEA para preparação da amostra A_10; (b) Materiais misturados e homogeneizados; (c) homogeneização após adição do MDI; (d) molde aberto 1h após a injeção.



Fonte: Própria (2018).

A partir de cada uma das amostras confeccionadas, foram retirados 5 CP's para ensaio de densidade e resistência à compressão, 5 CP's para ensaio de resistência à flexão, além de pequenas quantidades de espuma para os ensaios de FTIR, TG e MEV.

A obtenção dos CP's está detalhada nos subitens a seguir juntamente com a metodologia de análise adotada.

3.3. Caracterização das amostras

A metodologia descrita a seguir foi utilizada para avaliação das propriedades do resíduo de PUR, do EPS e também do PU reciclado obtido via reciclagem mecânica.

3.3.1. Densidade aparente (D_{ap})

A densidade aparente de um sólido representa a relação entre a massa de um material e o volume total por este ocupado, sem qualquer compactação. Em outras palavras, a densidade aparente revela qual o espaço ocupado por uma determinada massa de material.

O ensaio foi realizado de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D1622 (2014). Para cada uma das amostras foram retirados 5 CP's, extraídos com o auxílio de uma serra copo com diâmetro interno de 60 mm. A espessura do corpo de prova foi ajustada com o uso de um gabarito, definindo a espessura da mesma em 25,4 mm. Os CP's confeccionados estão ilustrados na Figura 18 (b).

A densidade aparente foi determinada por meio da Equação 1.

$$D_{ap} = \frac{m}{v} \quad (1)$$

Onde:

D_{ap} = Densidade aparente em kg/m³;

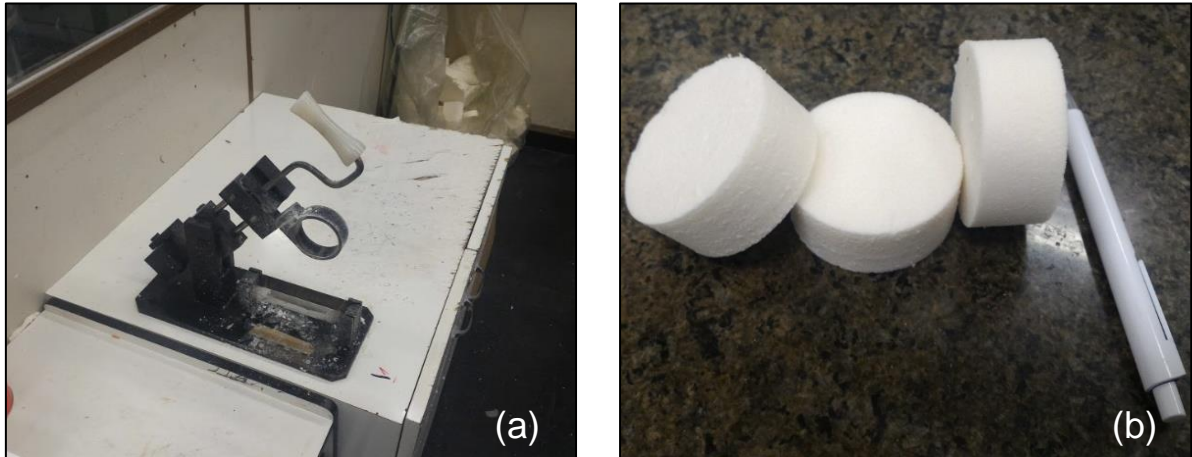
m= Massa da amostra em kg;

V= Volume da amostra em m³.

A massa dos CP's foi medida por meio de balança analítica com precisão de 0,001 g e o volume foi calculado multiplicando-se a área da secção circular (πr^2) pela altura do corpo de prova (h), conforme a Equação 2.

$$V = r^2 \times \pi \times h \quad (2)$$

Figura 18 – (a) Gabarito para preparação de CP's de densidade e resistência à compressão e (b) CP's prontos.



Fonte: Própria (2018).

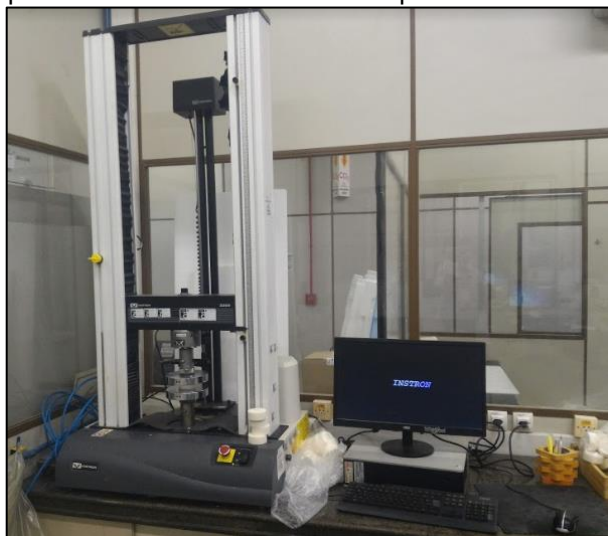
3.3.2. Resistência à compressão

A resistência à compressão foi determinada com o uso dos mesmos cinco CP's do ensaio de densidade aparente, e utilizando a metodologia proposta na norma ASTM D1621 (2016).

Os ensaios foram realizados no Laboratório Físico-químico da empresa de refrigeradores, empregando uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Instron modelo 3369, conforme apresentado na Figura 19.

Para o ensaio, uma carga de compressão, distribuída uniformemente foi aplicada sobre o corpo de prova até que o mesmo alcançasse 10% da sua espessura comprimida. A velocidade do ensaio foi de 2,50 ($\pm 0,25$) mm/min por cada 25,4 mm de espessura do corpo de prova.

Figura 19 - Equipamento para ensaio de resistência à compressão.



Fonte: Própria (2018).

O equipamento utilizado possui um software próprio que realiza o cálculo da resistência à compressão dos CP's ensaiados. Esta propriedade mecânica foi determinada dividindo-se a carga ou força aplicada no momento em que o corpo de prova havia sido deformado em 10% da sua espessura, pela área transversal do corpo de prova, conforme Equação 3.

$$f_c = \frac{W}{A} \quad (3)$$

Onde:

f_c = Resistência à compressão, em Pascal;

W = Carga de compressão, em Newton;

A = Área da seção transversal do corpo de prova, em m^2 .

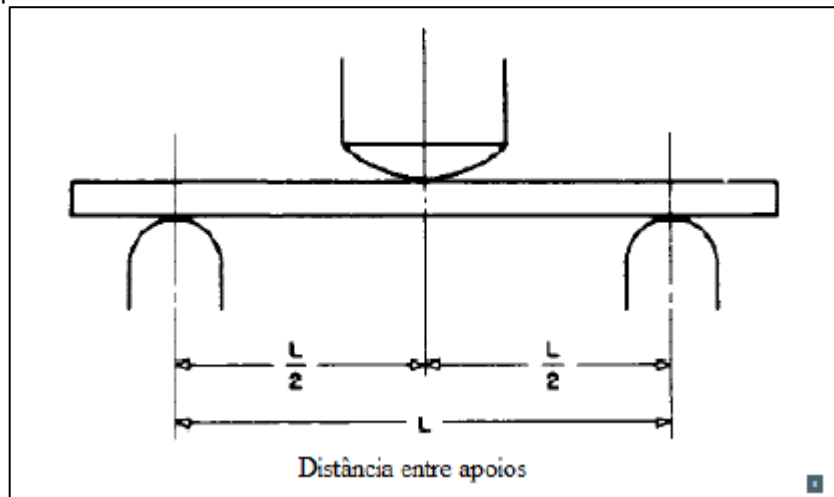
A partir deste ensaio, foi possível determinar qual material/composição apresentou maior resistência à compressão, uma vez que as pranchas de *bodyboard*, quando em uso, estão constantemente sujeitas às forças compressivas.

3.3.3. Resistência à flexão

Com objetivo de avaliar a força necessária para flexionar o material, foram realizados ensaios de resistência à flexão utilizando o teste de 3 pontos. Neste ensaio, um corpo de prova retangular é apoiado sobre dois pontos, separados por

uma distância “L”, sofrendo uma carga por um terceiro ponto, que se localiza em “L/2”, no sentido oposto. Na Figura 20 está apresentado o esquema deste ensaio.

Figura 20 - Esquema do ensaio de flexão.



Fonte: Adaptado de ASTM D790 (2003).

O ensaio de flexão foi realizado para comparar essa propriedade mecânica do material utilizado atualmente pelas pranchas de *bodyboard* (EPS) com o PUR (resíduo da indústria de refrigeradores) e também para avaliar as amostras produzidas em laboratório com PUR reciclado. O esforço simulado no teste de flexão reproduz os esforços recebidos pela prancha de *bodyboard* quando em uso.

Para cada amostra foram confeccionados 5 CP's de 200 x 20 x 10 mm (comprimento, largura e altura), com o auxílio de uma serra fita. Os CP's foram ensaiados em uma máquina universal da marca MTS Sintech, modelo 10/D, apresentado na Figura 21, seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D790 (2003). Os ensaios foram realizados no Laboratório Físico-químico da empresa de refrigeradores.

Figura 21 - Máquina universal preparada para realização do teste de resistência à flexão em 3 pontos.



Fonte: Própria (2018).

3.3.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR permite a identificação de espécies químicas das amostras por meio da determinação da frequência (número de onda) em que os vários grupos funcionais têm bandas de absorção no espectro de infravermelho.

Além do EPS, este parâmetro foi verificado para as amostras de resíduo de PUR da indústria de eletrodomésticos e para o PUR virgem e reciclado confeccionado em laboratório, buscando-se evidenciar a similaridade entre as estruturas.

Para a análise, foi utilizado um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Frontier, equipado com acessório ATR (Reflexão Total Atenuada). A faixa de análise foi de 4000 a 600 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e um total de 32 varreduras por amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

3.3.5. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar as perdas de massa das amostras em função da temperatura e a faixa de temperatura na qual elas ocorrem.

Em outras palavras, verifica-se a estabilidade térmica do material, ou seja, a capacidade do mesmo suportar o calor sem perder massa.

As amostras foram analisadas no equipamento da marca *TA Instruments*, modelo Q50 e submetidas a uma faixa de temperatura de 25 a 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 40 mL/min. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para estudar a morfologia e microestrutura dos diversos materiais, possibilitando observar a presença de fases distintas no material. Desta forma, a microscopia permitiu visualizar e analisar a formação das células da espuma, a parede celular e a dispersão celular.

Para a análise, amostras do material foram inicialmente metalizadas com ouro, tornando-se eletricamente condutoras, e então analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JSM-6701F, equipado com filamento de tungstênio, aplicando voltagem de aceleração dos elétrons de 15kV e magnificação das imagens de até 100 vezes. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da UDESC.

3.4. Análise estatística

Os resultados dos ensaios de densidade, resistência à compressão e resistência à flexão foram avaliados pelo teste de Tukey (1977) para identificação de possíveis *outliers*, ou seja, valor (es) discrepante(s) do conjunto de dados.

Este método propõe limite inferior e superior para um conjunto de dados, conforme apresentado pelas Equações 4 e 5. Assim sendo, qualquer valor abaixo do limite inferior ou acima do limite superior pode ser considerado um *outlier*.

$$Linf = Q1 - 1,5 * (Q3 - Q1) \quad (4)$$

$$Lsup = Q3 + 1,5 * (Q3 - Q1) \quad (5)$$

Onde:

L_{inf} = Limite inferior;

L_{sup} = Limite superior;

Q1 = primeiro quartil de um conjunto de dados;

Q3 = terceiro quartil de um conjunto de dados.

Os resultados da avaliação da reciclagem mecânica também foram avaliados por análise de variância, ANOVA, possibilitando verificar se houve diferenças significativas entre os valores das propriedades de cada amostra. Complementarmente, realizou-se o teste de Tukey com nível de significância de 5% para identificar entre quais amostras estavam as diferenças significativas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados foi dividida em três partes. Na primeira parte, estão apresentados os resultados dos ensaios de caracterização do resíduo de PUR da indústria de eletrodomésticos e do EPS da indústria de prancha, enquanto que na segunda parte estão apresentados os resultados dos ensaios da avaliação da viabilidade da reciclagem mecânica do resíduo de PUR. Por fim, na terceira parte estão apresentados os resultados da análise dos critérios de valorização de resíduos CPQvA.

4.1 Avaliação do resíduo de PUR e do EPS

Para avaliação e comparação das propriedades dos dois materiais, foram realizados ensaios para caracterização mecânica, térmica, química e morfológica, sendo os resultados descritos a seguir.

4.1.1 Densidade aparente

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados de densidade aparente média, dos CP's do resíduo de PUR e do EPS.

Tabela 3 - Resultados obtidos para densidade.

| Material | ρ (kg/m ³) |
|----------|-----------------------------|
| PUR | 31,97 ± 0,50 |
| EPS | 9,80 ± 0,19 |

Fonte: Própria (2018).

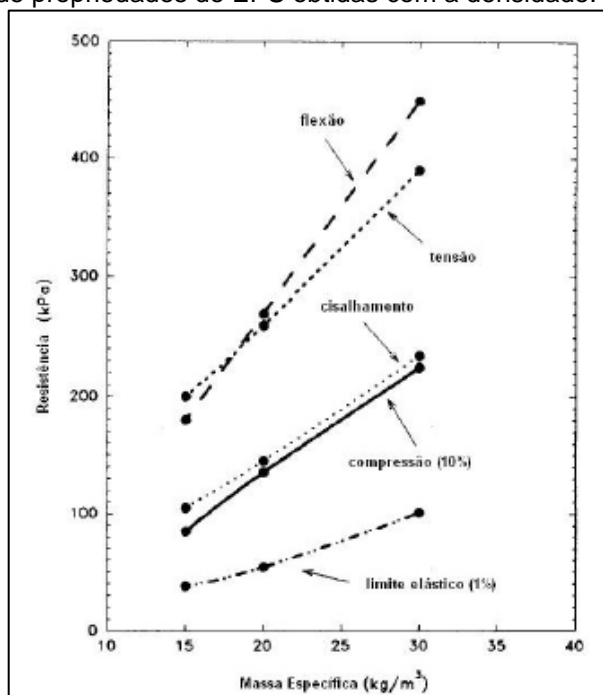
Verifica-se da Tabela 3, que o resíduo de PUR apresentou densidade aparente de 31,97 kg/m³, atendendo a especificação mínima determinada pela indústria, de 30 kg/m³, para utilização nos refrigeradores. Este resultado é similar aos valores encontrados por Lopes e Becker (2012), que obtiveram densidade de 31,9 kg/m³ em seu estudo com amostras de PUR da mesma indústria, e por Mielke (2012), que também trabalhou com PUR desta mesma indústria e obteve densidade de 30,94 kg/m³. Santos (2016) realizou a espumação de PU com matérias-primas de

outras marcas, porém em proporções similares a este estudo, obtendo densidade de 37,12 kg/m³ e 38,98kg/m³, para a espuma sintetizada manualmente e mecanicamente, respectivamente.

A densidade do EPS encontrada, 9,80 kg/m³, está de acordo com a especificação apresentada pelo fabricante do material, entre 9 e 10,9 kg/m³. No entanto, considerando que o EPS analisado é classificado como tipo 1, de acordo com a NBR 11.752/2016, a densidade estaria abaixo da especificação mínima que é de 13 kg/m³.

Avesani Neto (2008) destaca o rígido controle do processo produtivo da indústria de EPS para com a densidade, uma vez que este influencia em diversas propriedades mecânicas do material. Na Figura 22 são apresentadas algumas correlações de propriedades mecânicas com a densidade (ou massa específica) do EPS variando entre 15 e 30 kg/m³.

Figura 22 - Correlações de propriedades do EPS obtidas com a densidade.



Fonte: Basf (1991).

Comparando os dois materiais, nota-se que a densidade do PUR é três vezes maior que a do EPS. Com relação à utilização das placas de PUR na fabricação de pranchas de *bodyboard*, os resultados indicam que haverá um aumento de peso na mesma razão que as densidades obtidas, de aproximadamente 3 vezes. No entanto, este não é um fator que possa impedir a substituição, pois o PUR possui boa

flutuabilidade, sendo utilizado para fabricação de pranchas de surfe convencionais. Santos (2016) obteve densidade de 44,37 kg/m³ em espumas de PUR comercialmente utilizadas para fabricação de pranchas.

Estatisticamente, não foram observados *outliers* nos resultados de densidade dos CP's para os dois materiais.

4.1.2 Resistência à compressão

Os resultados do ensaio de resistência à compressão das amostras de resíduo de PUR e do EPS estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resistência à compressão média do resíduo de PUR e do EPS.

| Material | Resistência à compressão (kPa) |
|----------|--------------------------------|
| PUR | 150,40 ± 8,78 |
| EPS | 29,60 ± 2,06 |

Fonte: Própria (2018).

Conforme apresentado na Tabela 4, a resistência à compressão média do PUR foi de 150,40 kPa, atendendo à especificação mínima exigida para utilização no processo produtivo de eletrodomésticos, de 130 kPa, de acordo com procedimento interno da empresa. Lopes e Becker (2012) obtiveram resistência de 167 kPa para espumas com as mesmas características, enquanto Mielke (2012) obteve 156 kPa com PUR de igual característica, porém espumado em laboratório.

Santos (2016) avaliou a resistência à compressão de espuma rígida com densidade similar e expressou os resultados na forma de módulo de elasticidade em compressão, obtendo valor de 1,67 MPa, para espumas sintetizadas mecanicamente. Calculando este módulo com os resultados obtidos neste trabalho, obtêm-se 1,50 MPa, valor 9,8% abaixo do resultado apontado pelo autor.

De acordo com Bolsoni (2008), a resistência à compressão do material pode ser associada diretamente a densidade do mesmo. Esta preposição é confirmada nos resultados das análises do resíduo de PUR e EPS, nos quais se observou maior densidade para o PUR e, conseqüentemente, maior resistência à compressão deste material quando comparado com o EPS. Santos (2016) também aponta a mesma correlação entre a densidade e resistência à compressão, conforme dados já apresentados.

Apesar disso, a relação de proporção entre as propriedades dos dois materiais não foi a mesma, ou seja, enquanto a densidade do PUR foi aproximadamente 3 vezes maior que a densidade do EPS, sua resistência à compressão foi 5 vezes maior.

O EPS apresentou resistência à compressão de 29,60 kPa, valor consideravelmente inferior à especificação da NBR 11.752/2016 para EPS tipo 1, de 60 kPa, e também inferior ao valor extrapolado da curva apresentada na Figura 22, que seria de aproximadamente 38 kPa. No atual processo produtivo de fabricação de pranchas de *bodyboard*, não são realizados testes de controle de qualidade de forma sistêmica. Conforme apresentado neste estudo, trata-se de um processo manual em que o controle da qualidade é realizado de forma empírica por meio da inspeção visual. Ainda que a avaliação das características do material seja importante, esta deficiência do processo é explicada pelo fato das pranchas de *bodyboard* amadoras serem utilizadas para o lazer dos usuários, sem requerer ou demandar desempenho e performance em seu uso.

Na análise estatística não foram detectados *outliers* para o conjunto de dados analisados.

4.1.3 Resistência à flexão

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados médios de resistência à flexão, nos CP's do resíduo de PUR e do EPS. A resistência à flexão é uma importante propriedade mecânica para escolha do material para fabricação das pranchas, pois a mesma está sujeita as forças de flexão exercidas pelo surfista durante a prática da atividade.

Tabela 5 - Resistência à flexão média das amostras do resíduo de PUR e do EPS.

| Amostra | Resistência à flexão (kPa) |
|---------|----------------------------|
| PUR | 397,44 ± 11,01 |
| EPS | 112,37 ± 7,02 |

Fonte: Própria (2018).

Verifica-se na Tabela 5, que o valor médio obtido para resistência à flexão do resíduo de PUR, de 397,44 kPa, foi consideravelmente maior que os resultados obtidos por Santos (2016), de 250,17 kPa, para a espuma sintetizada

mecanicamente. Apesar deste autor ter utilizado proporções de matérias-primas similares, ressalta-se que o mesmo utilizou marcas diferentes, que podem influenciar nas propriedades do material.

Comparando o resultado obtido para o EPS, de 112,37 kPa, com a especificação descrita na NBR 11.752/2016 para EPS tipo 1, o valor obtido está 25% abaixo da especificação mínima de 150 kPa.

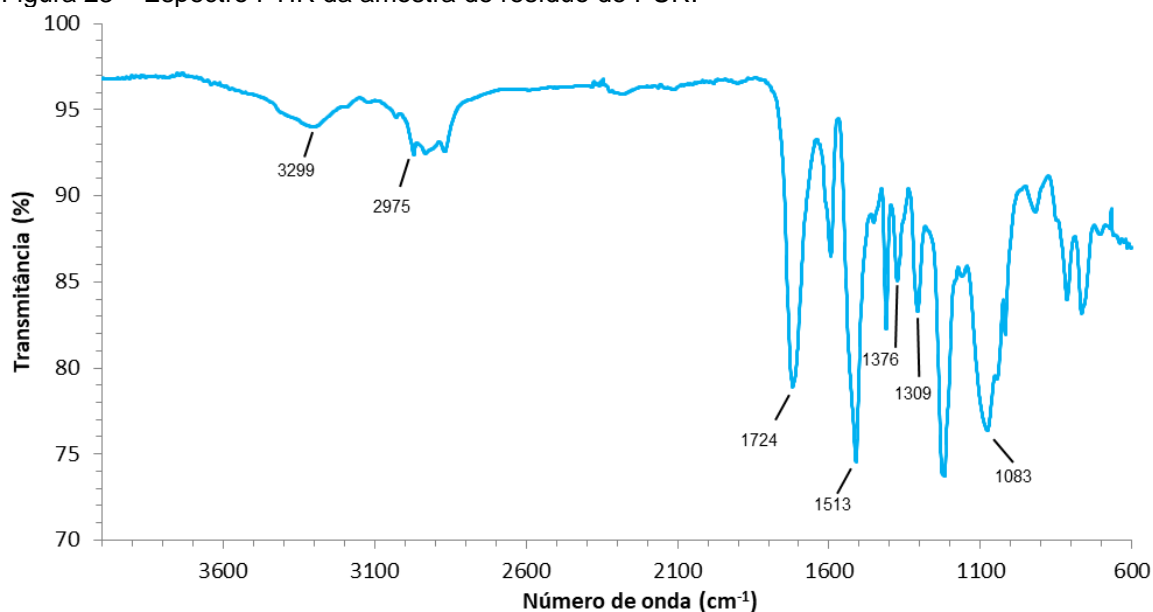
Conforme observado, comparando os dois materiais, a resistência à flexão do PUR é 3,5 vezes superior à do EPS. Assim como para o ensaio de resistência à compressão, observou-se uma correlação entre a densidade do material e a resistência à flexão.

Além disso, não foram observados valores *outliers* para o conjunto de valores obtidos para os CP's amostrados.

4.1.4 Avaliação da estrutura química - FTIR

Na Figura 23 está apresentado o espectro de FTIR da amostra de resíduo de PUR proveniente da indústria de eletrodomésticos. No Quadro 4 estão os grupos funcionais e seus respectivos números de onda, obtidos a partir do espectro da Figura 23 e identificados de acordo com Silverstein *et al.* (2005).

Figura 23 – Espectro FTIR da amostra de resíduo de PUR.



Fonte: Própria (2018).

Quadro 4 - Identificação das bandas conforme número de onda para o PUR

| Nº de ondas (cm ⁻¹) | Bandas |
|---------------------------------|--|
| 3300 | Estiramento Simétrico OH (de álcool e de água) |
| 2970 – 2868 | Estiramento do C-H nos carbonos alifáticos |
| 2277 | Estiramento N=C=O livre |
| 1720 | Estiramento C=O (uretano) |
| 1594 | Deformação N-H |
| 1510 | Estiramento C-N e deformação N-H |
| 1411 | Deformação assimétrica CH ₃ |
| 1375 | Deformação simétrica CH ₃ |
| 1308 | Deformação simétrica CH ₃ |
| 1225 | Estiramento C=O-C do éter |
| 1078 | Deformação C-O-C grupo éter |

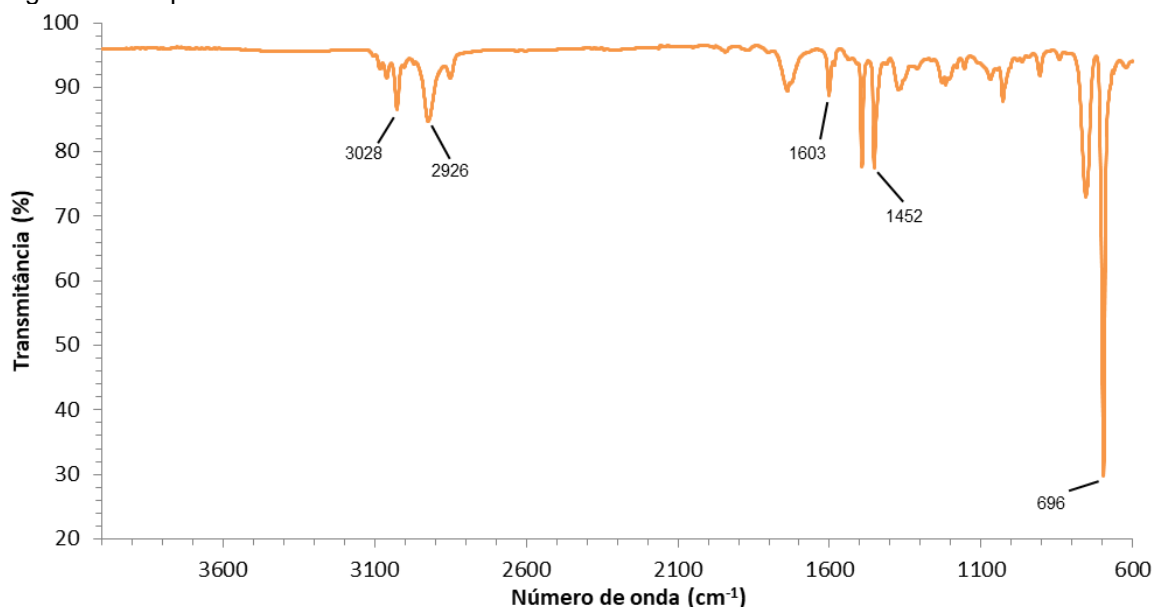
Fonte: Silverstein *et al.* (2005).

Verifica-se a presença de grupos funcionais característicos do poliuretano, como bandas relacionadas a ligações N-H em 3300 cm⁻¹ e 1510 cm⁻¹; ligações C=O em 1720 cm⁻¹, C-O em 1078cm⁻¹ e C-H em 2970 cm⁻¹ e 1307 cm⁻¹. Além destas, pode-se observar o estiramento C-O-C, característico de grupo éter, em 1078 cm⁻¹, e as vibrações angulares correspondente ao grupo metileno em 1374 cm⁻¹ (LOPES, 2010). A banda do grupo NHCOO em 1720 cm⁻¹ foi também evidenciada por Mielke (2012) para o mesmo tipo de espuma.

Cabral (2013), apesar de trabalhar com PU proveniente da indústria de calçados, registou bandas de vibrações similares, com baixas variações de transmitância. Este resultado já era esperado, uma vez que a análise de FTIR identifica os componentes presentes na amostra e estes são característicos do PU.

Na Figura 24 está apresentado o espectro FTIR da amostra de EPS proveniente da indústria de pranchas. No Quadro 4 estão os grupos funcionais e seus respectivos números de onda, obtidos a partir do espectro da Figura 24 e identificados de acordo com Jesus (2014).

Figura 24 - Espectro FTIR da amostra de EPS.



Fonte: Própria (2018).

Quadro 5 - Identificação das bandas conforme número de onda para o EPS.

| Nº de ondas (cm ⁻¹) | Bandas |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 3021 e 2910 | Deformação axial C-H |
| 1600 | Estiramento C=C |
| 1450 | Grupos C-H |
| 694 | Anel aromático mono substituído |

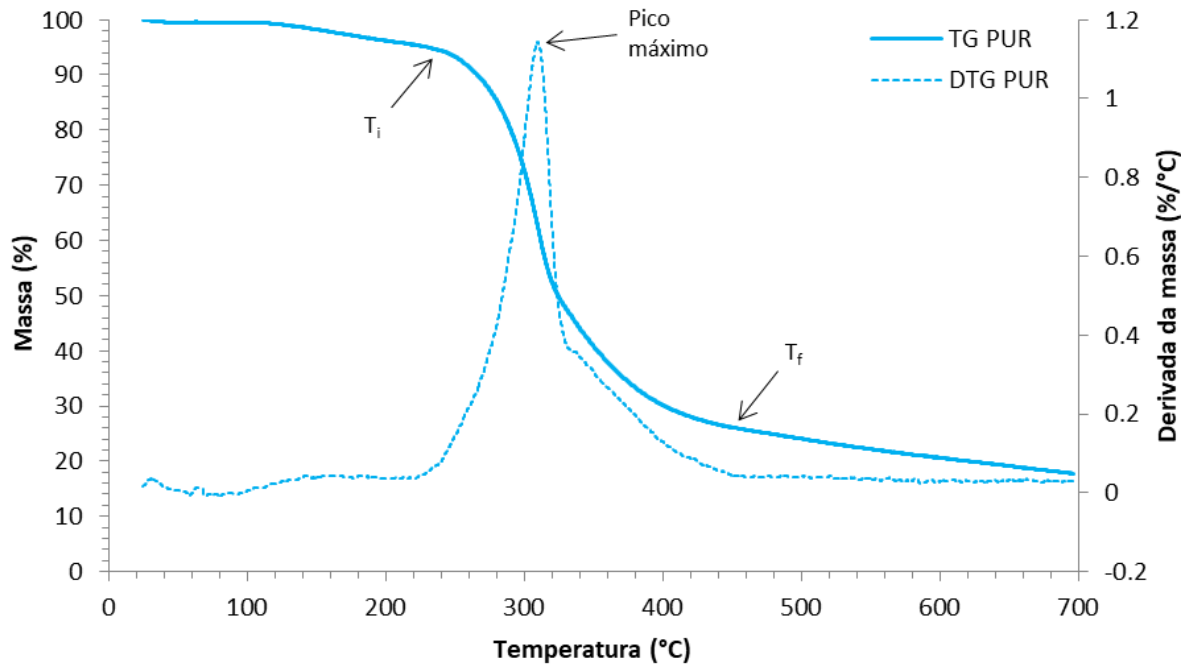
Fonte: Jesus (2014).

Verifica-se na Figura 24, a presença de grupos funcionais característicos do poliestireno. Pode-se observar as absorções em 3028 cm⁻¹ e em 2926 cm⁻¹ associados com a deformação axial dos grupos C-H presentes na estrutura do anel aromático; em 1603 cm⁻¹ associadas a vibrações de estiramento das ligações C=C do anel aromático; enquanto que na região de 1452 cm⁻¹, observa-se a presença de grupos C-H. Além destes, a forte absorção em 696 cm⁻¹ indica a presença de anel aromático mono substituído. Estes resultados apresentam mínimas variações nas bandas de absorção com relação aos resultados apresentados por Jesus (2014), que realizou a avaliação de FTIR com amostras de poliestireno reciclado.

4.1.5 Avaliação do comportamento térmico - TG

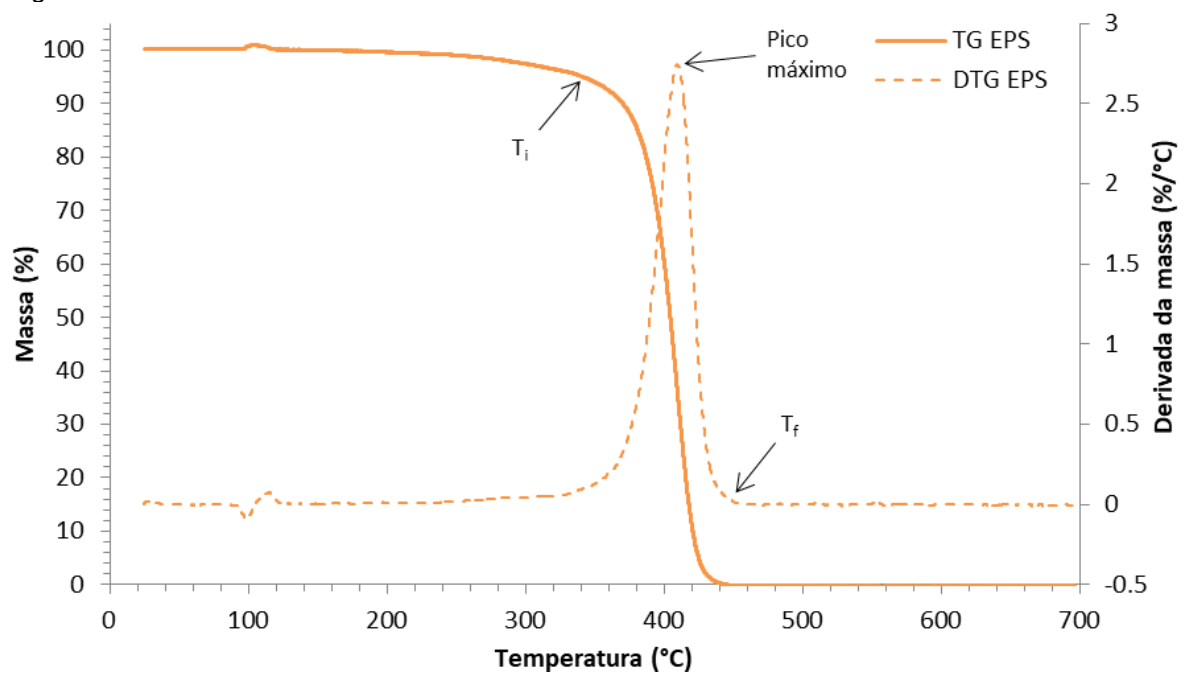
Na Figura 25 e Figura 26 estão apresentadas curvas de TG e DTG do resíduo de PUR e do EPS, respectivamente, e na Tabela 6 estão os dados obtidos a partir dessas curvas.

Figura 25 - Curvas de TG e DTG da amostra do resíduo de PUR.



Fonte: Própria (2018).

Figura 26 - Curvas de TG e DTG da amostra de EPS.



Fonte: Própria (2018).

Tabela 6 - Temperaturas inicial, final e máxima de degradação térmica e percentual de resíduo obtidos das curvas de TG e DTG das amostras de PUR e EPS.

| Amostra | Temp. Inicial (T _i) (°C) | Perda de massa (%) | Temp. do pico máximo (°C) | Temp. final (T _f) (°C) | Resíduo (%) |
|---------|--------------------------------------|--------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------|
| PUR | 225 | 82,26 | 309 | 440 | 17,74 |
| EPS | 330 | 100 | 409 | 440 | 0 |

Fonte: Própria (2018).

A degradação térmica do resíduo de PUR ocorre em um único estágio, iniciando em 225 °C e finalizando em aproximadamente 440 °C. A perda de massa foi de 82,26%, restando em torno de 17,74% de resíduo. O pico máximo de degradação, determinado pela derivada, foi de 309 °C.

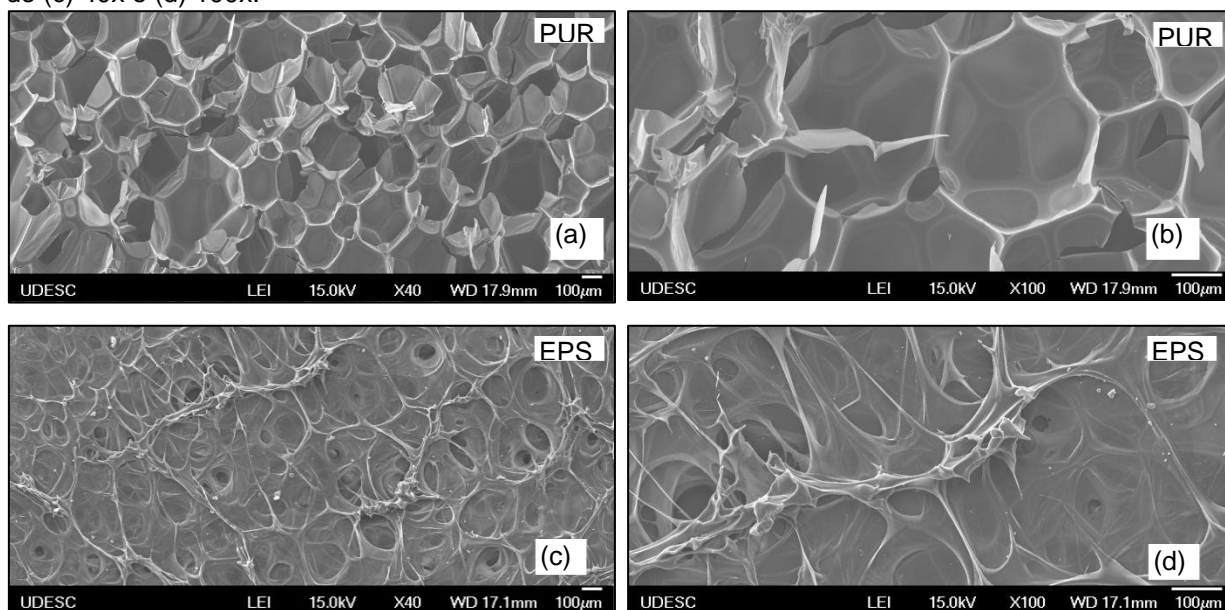
Cabral (2013) obteve resultados semelhantes para o PU proveniente da indústria de calçados, com maior percentual da degradação ocorrendo entre 310 e 360 °C. Segundo este autor, nesta faixa de temperatura observa-se a degradação das estruturas de éter e metano presentes do PU. Yang, Zhuang e Yang (2013) observaram o início da perda de massa do PU a partir de 280°C.

O EPS apresentou estabilidade térmica até aproximadamente 320 °C. Apresentou também, um único estágio de degradação, com início em 330 °C e término em 409 °C. Nesta temperatura, 100% da massa foi degradada. Jesus (2014) verificou a estabilidade térmica do material em aproximadamente 380 °C, enquanto Schmidt (2012) observou a estabilidade térmica do EPS a 334 °C. Avesani Neto (2008) e Schmidt (2012) observaram comportamento semelhante para o fim da degradação, apontando que em 400 e 387 °C, respectivamente para cada autor, praticamente a totalidade da massa havia sido degradada.

4.1.6 Avaliação da morfologia superficial - MEV

Na Figura 27 são apresentadas as imagens das micrografias do resíduo de PUR e do EPS com ampliação de 40x e 100x.

Figura 27 - MEV do resíduo de PUR com ampliação de (a) 40x e (b) 100x e do EPS com ampliação de (c) 40x e (d) 100x.



Fonte: Própria (2018).

Nas micrografias do PUR é possível identificar o empacotamento da espuma e as células esféricas com tamanho variando entre 200 e 450 μm . Lopes (2010) obteve valores similares de tamanho de célula, variando entre 200 e 300 μm para espuma com características similares. Veronese (2009) registrou imagens de micrografias de PUR semelhantes, notando as células fechadas, as paredes finas e bem definidas.

Nas micrografias do EPS é possível notar a grande quantidade de vazios em sua superfície, que pode ser associada à baixa densidade deste material e, por consequência, às suas propriedades mecânicas. De acordo com Poletto (2009), além desta característica, a morfologia do EPS também apresenta formação celular esférica com paredes muito finas. Comparando-se as micrografias das Figura 27 (b) e (d), verifica-se que o EPS apresenta paredes celulares mais finas que as do PUR.

4.2 Avaliação da reciclagem mecânica

Neste subitem são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios para avaliação da reciclagem mecânica via incorporação do pó de resíduo do resíduo de PUR, com diferentes granulometrias e concentrações, no polioli virgem.

Durante a preparação das amostras, houve dificuldade para a homogeneização manual do pó de PU no poliol para as amostras com 10% de PUR (A_10 e B_10). Conforme pode ser observado na Figura 17 (b), a mistura tornou-se uma pasta densa, difícil de ser homogeneizada. Além disso, visualmente as amostras com 10% de PU reciclado, pareceram ser mais quebradiças que as amostras com percentual menor de PUR reciclado. O que pode ter ocorrido em função de um aumento de viscosidade, devido à incorporação do PUR moído. Esta dificuldade de homogeneização do pó ao poliol não foi notada para as amostras com 3 e 5% de material incorporado.

Yang *et al.* (2013) verificaram ao comparar a viscosidade do poliol virgem com as misturas de poliol com PUR em pó incorporado, que ocorre um aumento de 79% para a mistura com 5% de PU reciclado, 188% para a mistura com 10% de PU reciclado e mais de 400% para a mistura com 15% de PU. Este incremento na viscosidade pode causar macro defeitos nas amostras devido à má distribuição e formação da espuma no molde.

4.2.1 Densidade aparente

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de densidade aparente média das amostras de PUR virgem (amostra controle) e das espumadas com resíduo de PUR moído com diferentes granulometrias e concentração.

Tabela 7 - Densidade aparente média da amostra de PUR virgem e das amostras com resíduos de PUR moído.

| Amostra | ρ (kg/m ³) |
|---------|-----------------------------|
| Virgem | 36,34 ± 0,29 |
| A_3 | 39,29 ± 0,81 |
| A_5 | 41,24 ± 1,75 |
| A_10 | 42,52 ± 1,71 |
| B_3 | 38,51 ± 0,40 |
| B_5 | 41,63 ± 1,31 |
| B_10 | 42,78 ± 0,51 |

Fonte: Própria (2018).

Conforme apresentado na Tabela 7, a densidade aparente da amostra de PUR virgem foi de 36,34 kg/m³. Dentre as amostras com granulometria menor, A_3,

A_5 e A_10, apresentaram valores significativamente maiores que a amostra PUR virgem, de acordo com o teste de Tukey. Observa-se o aumento da densidade aparente juntamente com o aumento do percentual de resíduo de PUR incorporado.

Para as amostras com granulometria maior, estatisticamente o valor obtido para a amostra B_3 é significativamente igual ao valor da amostra PUR virgem, enquanto que as demais são diferentes. Para este grupo de amostras, também foi notada uma tendência de aumento da densidade com o aumento do percentual de material incorporado. A análise estatística não revelou valores *outliers* para o conjunto de dados obtidos.

Com relação ao tamanho das partículas de resíduos de PUR moído incorporado, observa-se que não houve diferença significativa nos valores de densidade entre as amostras com granulometria menor ($< 600 \mu\text{m}$) e maior ($< 1180 \mu\text{m}$), considerando os mesmos percentuais de material incorporado. Destaca-se, novamente, a dificuldade em se realizar a homogeneização do pó ao poliol para as amostras com 10% de material incorporado, independente da granulometria.

Carvalho (2008) realizou a reciclagem mecânica de resíduo de PUR, a partir da incorporação de 1,83% do material em pó no poliol virgem, variando o tamanho das partículas em $500 \mu\text{m}$, $600 \mu\text{m}$ e $1180 \mu\text{m}$. O autor obteve densidade média de $34,93 \text{ kg/m}^3$ para a amostra virgem e densidades médias de $31,70 \text{ kg/m}^3$ para tamanhos de partículas de $500 \mu\text{m}$, de $30,71 \text{ kg/m}^3$ para $600 \mu\text{m}$ e de $33,46 \text{ kg/m}^3$ para $1180 \mu\text{m}$. Verifica-se que da mesma forma que no presente estudo, não houve uma correlação entre tamanho de partícula incorporada e a densidade. No entanto, a amostra virgem avaliada pelo autor apresentou densidade superior às amostras com material incorporado.

4.2.2 Resistência à compressão

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados de resistência à compressão média das amostras de PUR virgem e das amostras com incorporação de resíduo PUR moído.

Tabela 8 - Compressão mecânica média das amostras de PUR virgem e com incorporação de PUR reciclado.

| Amostra | Resistência à compressão (kPa) |
|---------|--------------------------------|
| Virgem | 84,07 ± 5,66 |
| A_3 | 83,07 ± 5,41 |
| A_5 | 83,66 ± 4,68 |
| A_10 | 101,17 ± 4,45 |
| B_3 | 82,66 ± 2,27 |
| B_5 | 106,15 ± 12,98 |
| B_10 | 103,31 ± 3,63 |

Fonte: Própria (2018).

Verifica-se na Tabela 8, que a amostra de PUR virgem apresentou resistência à compressão média de 84,07 kPa. Comparando este valor com as amostras incorporadas com granulometria menor, de acordo com o teste de Tukey, as amostras A_3 e A_5 apresentaram significativa similaridade. Enquanto, que a amostra A_10 apresentou o melhor desempenho, superando em cerca de 21% as demais amostras.

Nesta mesma comparação com as amostras com granulometria maior, estatisticamente, a amostra B_3 apresentou significativa semelhança com o PUR virgem. Contrariamente, as amostras B_5 e B_10, cujos resultados de resistência à compressão foram melhores, apresentaram significativa diferença em relação à amostra PUR virgem

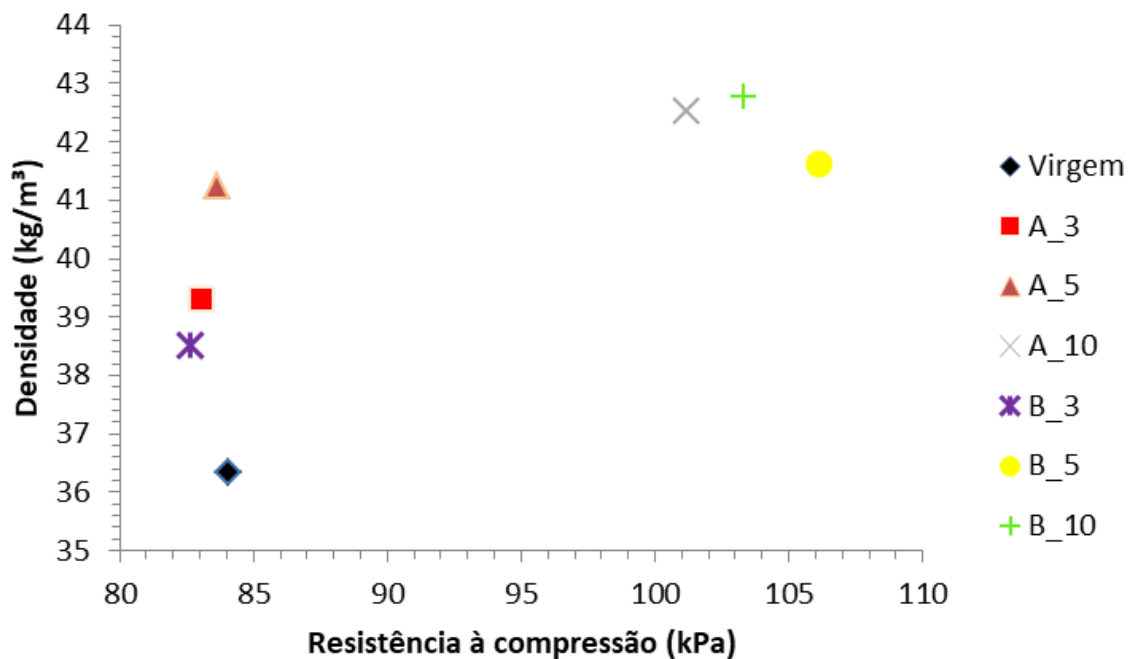
Desta forma, comparando a amostra PUR virgem com as demais amostras, verifica-se que não houve diminuição ou perda da propriedade mecânica de resistência à compressão, devido à incorporação do resíduo de PUR na composição da espuma. De modo geral, os resultados sugerem que o aumento da quantidade incorporada de material reciclado moído pode resultar no aumento da resistência à compressão, principalmente, para as amostras com 10% de material reciclado incorporado. Por outro lado, o tamanho das partículas do resíduo incorporado não apresentou influência significativa nessa propriedade. Nota-se, novamente, a dificuldade operacional para obtenção das amostras com 10% de material, devido à alta viscosidade. Além disso, a análise estatística não revelou valores *outliers* para o conjunto de dados obtidos.

Yang *et al.* (2013) obtiveram um aumento da resistência mecânica da amostra com incorporação de 5% de resíduo de PUR moído, porém, ao contrário do presente

estudo, para concentrações de material incorporado de 10 e 15%, a resistência mecânica foi menor que a amostra com material virgem.

Na Figura 28 está apresentada uma análise gráfica de correlação entre os resultados de densidade e de resistência à compressão das amostras avaliadas. Conforme pode ser observado, a dispersão dos pontos (amostras) não segue um padrão, apresentando alta variabilidade, diferindo-se dos apresentados nos itens 4.1.1 e 4.1.2, em que a densidade mostrou ser fator preponderante na resistência mecânica, sugerindo uma correlação positiva, ou seja, quanto mais alta a densidade, maior a resistência à compressão.

Figura 28 - Gráfico de dispersão de densidade aparente versus resistência à compressão das amostras.



Fonte: Própria (2018).

4.2.3 Resistência à flexão

Na Tabela 9 estão os resultados de resistência à flexão das amostras de PUR virgem e das demais amostras confeccionadas com incorporação de resíduo de PUR moído.

Tabela 9 – Resistência à flexão das amostras de PUR virgem e com PUR reciclado incorporado.

| Amostra | Resistência à flexão (KPa) |
|---------|----------------------------|
| Virgem | 656,94 ± 24,99 |
| A_3 | 714,88 ± 63,87 |
| A_5 | 549,83 ± 23,04 |
| A_10 | 767,72 ± 31,94 |
| B_3 | 528,10 ± 15,27 |
| B_5 | 572,01 ± 30,18 |
| B_10 | 659,91 ± 38,84 |

Fonte: Própria (2018).

Verifica-se pela Tabela 10, que a mostra de PUR virgem apresentou resistência à flexão média de 656,94 KPa. Comparando este valor com as amostras com granulometria menor, pelo teste de Tukey, com confiabilidade de 95%, a amostra de PUR virgem apresentou valores significativamente semelhantes à amostra A_3 e significativamente diferente das amostras A_5 e A_10. Dentre estas amostras, o melhor resultado de resistência à flexão foi obtido com a incorporação de 10% de material, amostra A_10. Enquanto, que o pior desempenho nos testes foi apresentado para a amostra A_5, com valor 17% menor que o do PUR virgem.

Realizando a mesma análise para as amostras com material de granulometria maior, estatisticamente, pelo teste de Tukey, as amostras de PUR virgem e amostra com 10% de material incorporado, B_10 apresentaram significativa semelhança. Dentre estas amostras, a B_10 também foi a que apresentou o melhor resultado com relação a resistência à flexão. As outras duas amostras, B_3 e B_5, apresentaram resultados similares e inferiores à amostra de PUR virgem.

Com relação aos diferentes percentuais de material incorporado, observa-se que os melhores resultados foram obtidos para as amostras com 10%, A_10 e B_10, quando comparadas ao PUR virgem. A dificuldade mencionada anteriormente para preparação destas amostras não influenciou de forma negativa os resultados mecânicos, sendo, desta forma, uma problemática somente de cunho operacional. Realizando a mesma análise para os percentuais de 3 e 5%, observa-se que os mesmos variaram de acordo com a granulometria.

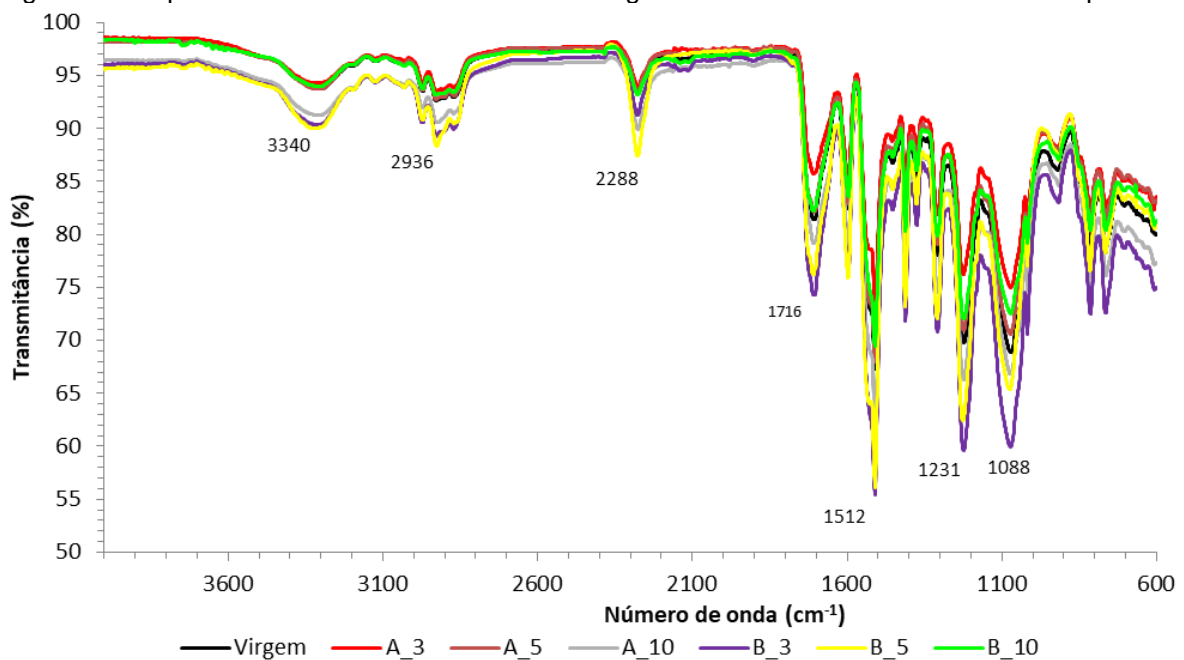
De modo geral, houve uma grande variação nos valores de resistência à flexão média entre as amostras, sendo que a diferença entre o menor o maior resultado foi de 45%. No entanto, estatisticamente, várias amostras apresentaram significativa igualdade entre si. Considerando os valores apresentados na Tabela 9 e o resultado do teste de Tukey, verifica-se que as amostras A_3 e A_10

apresentaram os melhores resultados quanto à resistência à flexão, enquanto que os piores resultados foram registrados para as amostras A_5, B_3 e B_5. Ademais, de acordo com o teste de Tukey, não foram registrados valores *outliers* nos CP's ensaiados.

4.2.4 Avaliação da estrutura química – FTIR

Na Figura 29 estão apresentados os espectros de FTIR das amostras de PUR virgem (amostra controle) e das amostras com resíduo de PUR moído incorporado. Conforme pode ser observado dos espectros de FTIR, a amostra de PUR virgem e as amostras com resíduo de PUR moído incorporado apresentaram picos e bandas característicos dos grupos químicos de PUR, assim como observado no espectro da amostra de resíduo de PUR apresentado na Figura 23 e conforme dados do Quadro 4. No entanto, pode-se observar que a absorvância destes grupos químicos para as amostras confeccionadas em laboratório é consideravelmente maior que a do resíduo de PUR da indústria, confeccionado de forma automatizada na linha de montagem.

Figura 29 - Espectros FTIR das amostras de PUR virgem e com o resíduo PUR moído incorporado.



Fonte: Própria (2018).

De acordo com Bolsoni (2008), o pico referente ao grupo OH, observado em 3390 cm^{-1} , é característico do poliálcool poliéter. Este pico também foi observado nos espectros das amostras de PUR da indústria. Porém, as amostras A_10, B_3 e B_5 apresentaram absorvâncias maiores para esse componente, o que pode ser um indicativo de que não houve completa polimerização do mesmo durante a confecção das amostras.

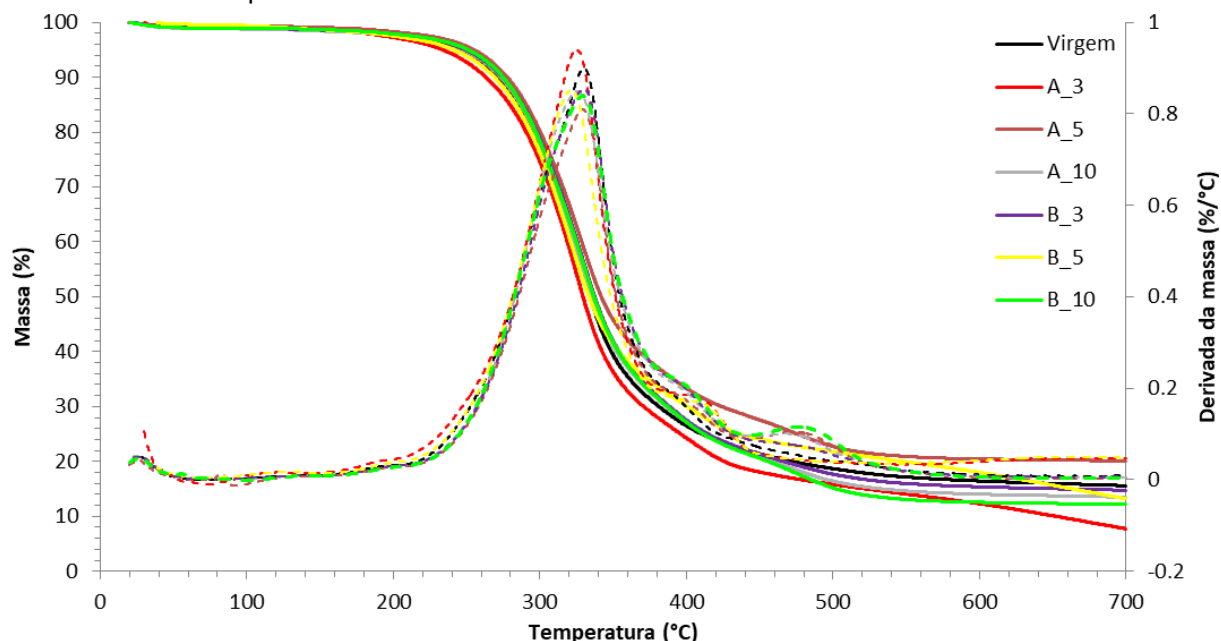
Nos espectros das amostras confeccionadas em laboratório, apareceram vibrações em torno da banda 2280 cm^{-1} , que indica a presença de isocianato MDI, (grupos $\text{N}=\text{C}=\text{O}$). Segundo Kopczyńska et al. (2016), a detecção desta banda de vibração também pode indicar que a reação de polimerização não ocorreu por completo. Segundo Szycher (2013), que propõe um valor mínimo para a polimerização calculado por meio da contagem de monômeros inicial e final da reação, a polimerização incompleta pode afetar negativamente as propriedades mecânicas do material.

Apesar disso, os testes mecânicos revelaram que as amostras fabricadas em laboratório apresentaram resistência à compressão inferior e resistência à flexão superior à espuma de PUR produzida na linha de produção (resíduo de PUR), garantindo propriedades mecânicas condizentes ao uso/finalidade proposto e sugerindo que o grau de polimerização alcançado foi satisfatório. No entanto, tal afirmação poderia ser confirmada somente por meio de testes de grau de polimerização via contagem de monômeros.

4.2.5 Avaliação do comportamento térmico - TG

Na Figura 30 estão apresentadas as curvas de TG e DTG das amostras de PUR virgem e das amostras com resíduo de PUR moído incorporado e na Tabela 10 estão descritas as temperaturas inicial e final de degradação do material, a temperatura de degradação máxima e os percentuais de perda de massa e de resíduo.

Figura 30 - Curvas de TG (contínua) e DTG (pontilhada) das amostras de PUR virgem e com resíduo de PUR moído incorporado.



Fonte: Própria (2018).

Tabela 10 - Temperaturas inicial, final e máxima de degradação térmica e percentual de resíduo obtidos das curvas de TG e DTG das amostras confeccionadas em laboratório.

| Amostra | Temp. Inicial (T _i) (°C) | Perda de massa (%) | Temp. do pico máximo (°C) | Temp. final – (T _f) (°C) | Resíduo (%) |
|---------|--------------------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------------------|-------------|
| Virgem | 228 | 84,43 | 330 | 405 | 15,57 |
| A_3 | 210 | 92,77 | 325 | 440 | 7,23 |
| A_5 | 230 | 79,92 | 329 | 515 | 20,08 |
| A_10 | 223 | 86,52 | 326 | 517 | 13,48 |
| B_3 | 225 | 85,27 | 330 | 483 | 14,73 |
| B_5 | 222 | 86,80 | 321 | 435 | 13,20 |
| B_10 | 229 | 87,86 | 329 | 516 | 12,14 |

Fonte: Própria (2018)

Verifica-se nas curvas de TG e DTG, que as amostras apresentaram comportamento térmico similar entre si, com pico máximo de degradação térmica entre 321 e 330 °C, com perdas de massa variando de 79,9 a 92,7%. As temperaturas de início de degradação também apresentaram valores similares. As amostras com resíduo de PUR moído incorporado apresentaram temperatura final de degradação maiores do que a amostra virgem.

Outros dois estágios de degradação térmica, com menores perdas de massa também foram observados próximos a 400 e 470 °C para as amostras com resíduo de PUR incorporado, os quais podem estar relacionados a grupos funcionais que

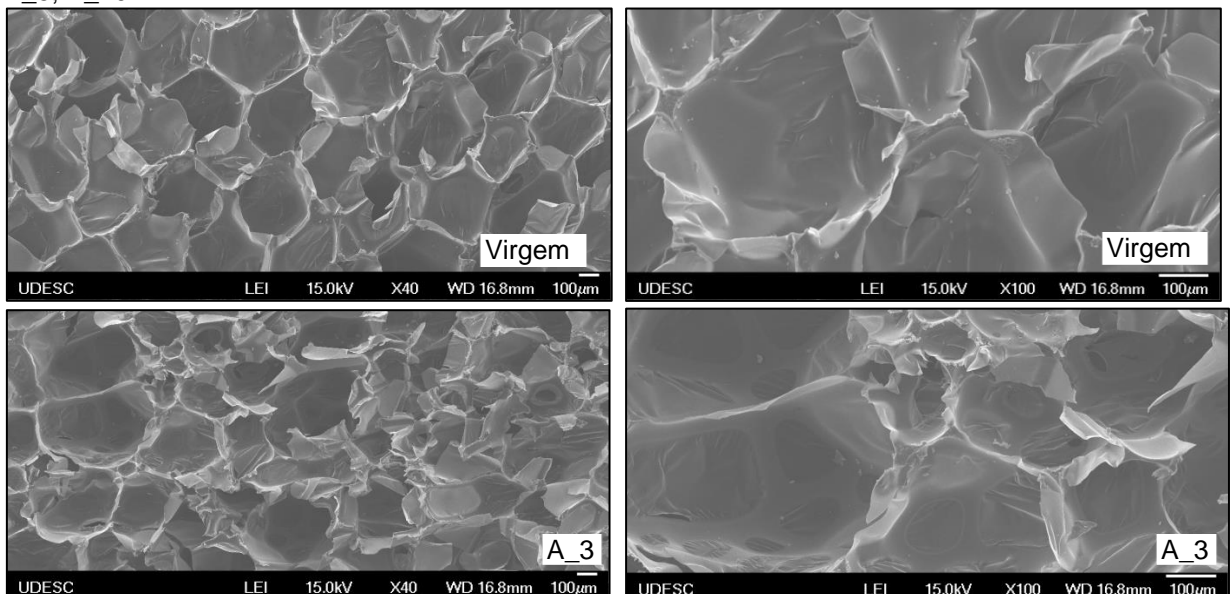
não reagiram durante a formação da espuma. Cabral (2013) descreve que, apesar da maior perda de massa de PUR ocorrer no intervalo entre 310 e 360 °C, há uma segunda decomposição no intervalo entre 527 e 588 °C, no qual ocorre a decomposição completa dos segmentos rígidos do PU. Bolsoni (2008) observou em seu estudo dois picos de degradação endotérmica, o primeiro em aproximadamente 318 °C, referente à decomposição das paredes celulares (fusão), enquanto que o segundo pico, em torno de 514 °C, é referente à oxidação da espuma.

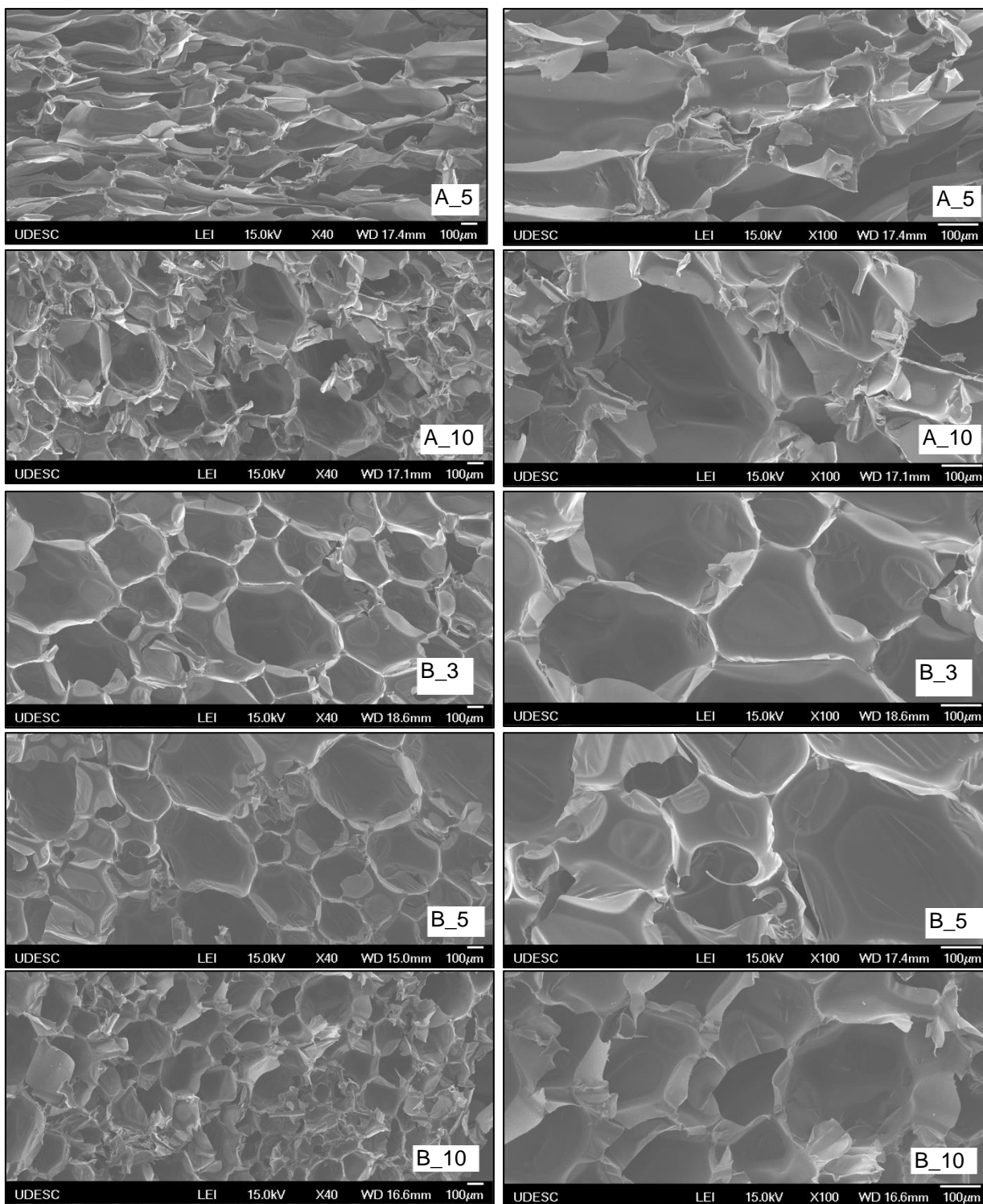
As amostras de PUR virgem e com resíduo de PUR moído confeccionadas no laboratório também apresentaram comportamento térmico semelhante ao do resíduo de PUR da indústria de eletrodomésticos, apresentado e discutido no item 4.1.5.

4.2.6 Avaliação da morfologia - MEV

Na Figura 31 são apresentadas as imagens das micrografias de MEV das amostras do PUR virgem e das com resíduo PUR moído incorporado com diferentes tamanhos de partículas e concentrações, com ampliação de 40 e 100x.

Figura 31 – MEV com ampliação de 40x e 100x do PUR virgem e das amostras A_3; A_5; A_10; B_3; B_5; B_10.





Fonte: Própria (2018).

Verifica-se nas micrografias, Figura 31, a formação da estrutura celular fechada nas amostras confeccionadas com material virgem e com resíduo moído incorporado, de maneira similar às imagens do resíduo de PUR, apresentadas na Figura 27. Destaca-se que na literatura não encontra-se micrografia padrão para a

espuma de PUR, pois a morfologia da mesma depende de diversos fatores, como, por exemplo, as matérias-primas e respectivos percentuais utilizados.

Analisando as imagens das micrografias, observa-se claramente que a amostra B_10 apresenta uma maior concentração de células em relação as demais amostras. Segundo Yang *et al.* (2013), o aumento da densidade de células pode afetar as propriedades mecânicas da espuma de PUR de forma positiva. Tal proposição pode ser confirmada a partir dos resultados de resistência à compressão, apresentados no item 4.2.2, dos quais, verificou-se que a amostra B_10 apresentou os melhores resultados para esta propriedade mecânica. Apesar disso, para as amostras A_10 e B_5, que apresentaram valores significativamente semelhantes à B_10, não é possível destacar visualmente o aumento da densidade nas imagens.

Yang *et al.* (2013) destacam que apesar da incorporação de pó de PUR proporcionar o aumento da densidade de células na espuma, a mesma pode promover a diminuição da espessura da parede celular, que por consequência afetará negativamente as propriedades mecânicas do material.

Embora, sejam similares às imagens obtidas para o PUR fabricado industrialmente, Figura 27, as imagens das amostras com resíduo de PUR moído incorporado apresentaram maior irregularidade na formação das células. Segundo Alimena (2009), este comportamento pode ocorrer devido ao atrito gerado pelas partículas em pó incorporadas ao material.

4.3 Avaliação CPQvA

4.3.1 Classificação e potencialidade

Conforme descrito no capítulo Revisão de Literatura, a composição da espuma de PUR pode variar de acordo com o processo produtivo, matérias-primas utilizadas e produto final desejado. Esta variabilidade na sua composição, por consequência, pode interferir na classificação do resíduo de acordo com a NBR 10.004.

Conforme ensaio de classificação do resíduo realizado pela empresa geradora, o resíduo de PUR deste processo/atividade é classificado como Classe

IIB, ou seja, resíduo não perigoso e inerte. Esta análise foi realizada por laboratório externo certificado pela norma ISO/IEC 17025.

Esta é uma importante característica do resíduo, uma vez que para a aplicação da proposta estudada, ou seja, a reutilização na fabricação de pranchas de *bodyboard*, o material pode ter contato direto com a água. Desta forma, sabe-se que suas propriedades não serão solubilizadas e nem lixiviadas. Além disso, verifica-se a utilização do PUR para diversas outras aplicações, nas quais pode ser submetido às mesmas intempéries, como, por exemplo, para-choques de veículos, isolantes de construção civil, entre outros.

Não existe legislação específica para o resíduo de PU, ele está enquadrado nas legislações que versam sobre resíduos de modo geral.

O resíduo de PUR também apresenta grande potencial para reutilização em pranchas de *bodyboard* amadoras, pois, além de melhores características mecânicas, apresentadas nos resultados dos ensaios laboratoriais, esta reutilização pode apresentar benefícios econômicos tanto para o gerador, a indústria de eletrodomésticos, como também para o receptor, a indústria de pranchas.

4.3.2 Quantidade/Viabilidade

Para a análise da quantidade de resíduo disponível, foi considerado somente o PUR gerado no processo produtivo da indústria de eletrodomésticos, ou seja, o resíduo de *scrap* ou refugo de produção, mostrado na Figura 6, e o resíduo de gabinete pós-testes de qualidade do laboratório, mostrado na Figura 13.

Conforme dados da empresa, a geração anual média de resíduo de PUR é de 40.000 kg ao ano, e ocorre de forma constante ao longo do ano com variações sazonais mínimas. Considerando que um refrigerador de 2 portas, com capacidade de 443 litros, possui cerca de 11 kg de PUR e que aproximadamente 1.000 refrigeradores passam pelo laboratório anualmente, estima-se que dos 40.000 kg gerados, 11.000 kg são de gabinetes e 29.000 kg de refugo de produção. Na Tabela 11 estão apresentados estes dados.

Tabela 11 – Dados da geração de resíduo de PUR na indústria de eletrodomésticos.

| Resíduo gerado (kg/ano) | PUR por unidade de refrigerador (kg) | Refrigeradores analisados no laboratório (unid./ano ⁻¹) | Resíduo proveniente do laboratório (kg/ano) | Resíduo proveniente de refugo (kg/ano) |
|-------------------------|--------------------------------------|---|---|--|
| 40.000 | 11 | 1.000 | 11.000 | 29.000 |

Fonte: Própria (2019).

Estas informações são relevantes para análise, pois a obtenção das placas de PUR, para substituir o EPS, são provenientes dos gabinetes de PUR. De acordo com as dimensões médias de um refrigerador, estima-se que seja possível obter 4 placas para fabricação de pranchas, provenientes de um gabinete. Desta forma, os resíduos de gabinetes gerados no laboratório proveriam matéria-prima para 4.000 pranchas por ano.

Com relação à demanda produtiva da empresa de pranchas, conforme dados disponibilizados, anualmente são produzidas cerca de 60.000 pranchas. Assim, esta indústria conseguiria absorver 100% do montante de gabinetes de PU gerados internamente, porém este não seria suficiente para cobrir um mês de produção de pranchas, que é de aproximadamente 5.000 pranchas.

Desta forma, deve-se pensar em alternativas, como por exemplo, o uso do PUR proveniente de refrigeradores recebidos via logística reversa. Segundo Lopes (2010), esta mesma indústria recebeu cerca de 150 mil refrigeradores via logística reversa no ano de 2009, ou seja, aproximadamente 1.650 toneladas, ou ainda, PU suficiente para 600 mil pranchas.

Com relação ao PUR moído para realização da incorporação no processo produtivo das pranchas, o mesmo poderia ser obtido das aparas das próprias placas de PUR que teriam suas dimensões ajustadas para o tamanho das pranchas, conforme realizado atualmente com o EPS e apresentado no item 2.7. No entanto, apesar do apelo ambiental e da comprovada viabilidade técnica, a incorporação do pó de PUR neste processo demandaria um esforço muito elevado para um retorno consideravelmente baixo, em termos econômicos.

Para explicar a situação, considera-se o seguinte cenário:

- 1) produção anual de 60.000 pranchas;
- 2) utilização, em média, de 135 g de polioliol por prancha;
- 3) incorporação do pó de PUR em percentual de 5% (6,75 g) da massa de polioliol.

Neste cenário, a quantidade de pó demandada para atender a produção anual seria de 405 kg por ano ou 33,75 kg por mês. Esta quantidade é consideravelmente baixa quando comparada ao potencial de reutilização direta PUR em forma de placas. Ademais, a metodologia de obtenção do pó utilizada não seria aplicável para escala industrial, sendo necessário o desenvolvimento de equipamentos adequados e, logo, capital financeiro para investimento.

Com relação ao aspecto econômico da utilização do resíduo de PUR em placas, a empresa de eletrodomésticos estaria deixando de ter um custo de destinação referente às 11 toneladas de PUR que seriam absorvidas no processo produtivo das pranchas. Atualmente, o custo de destinação deste montante de resíduo, que é encaminhado para coprocessamento, é de aproximadamente R\$ 2.240,00 por tonelada. Desta forma, o custo evitado com a implementação da proposta seria de cerca de R\$ 24.640,00 por ano.

Da mesma forma, a empresa de pranchas teria o benefício econômico relativo à redução de custo com a matéria-prima, o EPS. Considerando a utilização das 4.000 placas de PU provenientes dos gabinetes, o custo evitado com aquisição de matéria-prima seria de R\$ 10.800,00. Apesar disso, deve-se considerar o custo de transporte para tal operação, estimado em cerca de R\$ 7.400,00 por ano, de acordo com a cotação comercial de um fornecedor de serviços de transporte atual da empresa de pranchas. Desta forma, o ganho econômico da implementação da proposta seria de aproximadamente R\$ 3.400,00 por ano. Na Tabela 12 estão sintetizados os dados referentes à análise econômica.

Tabela 12 – Aspectos econômicos da proposta de reutilização.

| Indústria de eletrodomésticos | | | Indústria de pranchas | |
|--|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Custo de transporte e destinação (R\$/ton) | Quantidade a ser reutilizada (ton) | Custo total evitado (R\$) | Placas reutilizadas (unidades) | Custo evitado (R\$/ano) |
| 2.240,00 | 11 | 24.640,00 | 4.000 | 3.400,00 |

Fonte: Própria (2019).

O aspecto econômico, analisado de forma direta e simples, é fator de grande relevância para a tomada de decisão quanto à implementação de um projeto. No entanto, deve-se considerar também os benefícios ambientais da proposta, que por vezes são intangíveis, principalmente, quanto à reutilização do resíduo, inserção do mesmo em um novo ciclo de vida, evitando também a necessidade de produção de uma nova matéria-prima.

Ressalta-se que na avaliação de quantidade, disponibilidade e aspectos econômicos apresentados, considerou-se somente os resíduos de PUR gerados no processo produtivo da indústria. No entanto, o potencial de implementação da proposta pode ser potencializado considerando o resíduo de PUR proveniente de refrigeradores de logística reversa. Se assim fosse, 100% das pranchas fabricadas poderiam utilizar este material, gerando uma economia com aquisição de matéria-prima de aproximadamente R\$ 51.000,00 por ano.

Neste sentido, o custo evitado para destinação final deste PUR proveniente de refrigeradores de logística reversa pode ocasionar um impacto financeiro ainda maior. Considerando que este material seria destinado para coprocessamento, o custo total evitado seria de R\$ 169.600,00 por ano. Na Tabela 13 está sintetizada a estimativa de custos envolvidos, considerando a reutilização do PUR de refrigeradores de logística reversa.

Tabela 13 – Aspectos econômicos considerando reutilização de PUR da logística reversa

| Indústria de eletrodomésticos | | | Indústria de pranchas | |
|--|--|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Custo de transporte e destinação (R\$/ton) | Quantidade a ser reutilizada (ton/ano) | Custo total evitado (R\$/ano) | Placas reutilizadas (unidades) | Custo evitado (R\$/ano) |
| 2.240,00 | 165 | 169.600,00 | 60.000 | 51.000,00 |

Fonte: Própria (2019).

4.3.3 Aplicabilidade

Conforme apresentado no decorrer do estudo, diversos testes foram realizados, buscando comparar as propriedades do PU com a do EPS e também propondo alternativas de reciclagem mecânica via incorporação de resíduo de PUR.

Assim sendo, verificou-se que as propriedades mecânicas do PUR são consideravelmente melhores que as do EPS, apresentando maiores resistências à compressão e à flexão. Ademais, a substituição do EPS pelas placas de PUR nas pranchas não impacta no *design* e/ou na estética do produto. Sendo assim, visualmente, o consumidor/usuário não notaria qualquer diferença visual.

Adicionalmente, a implementação da proposta de substituição do EPS pelas placas de PUR poderia ser também utilizada como estratégia de marketing para venda do produto com uma pegada ecológica menor, um “produto verde”, enfatizando que a produção do produto contribui para a recolocação de um resíduo

em um novo ciclo de vida, causando menores impactos ambientais em toda a cadeia produtiva. Na Figura 32 está apresentada uma prancha protótipo fabricada a partir da placa de PUR.

Figura 32 - Prancha prototipada a partir de resíduo de PUR. (a) Parte superior e (b) fundo da prancha.



Fonte: Própria (2018).

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliada a reutilização e reciclagem do resíduo de PUR da indústria de refrigeradores para a fabricação de pranchas de *bodyboard* amadoras. Os resultados apresentados surgem como uma alternativa para destinação deste resíduo de forma a reinseri-lo em um novo processo produtivo, criando novas possibilidades técnicas e comprovadas para seu aproveitamento. Ressalta-se também que a proposta do estudo buscou alternativas para todas as formas do resíduo de PUR gerado na indústria de eletrodomésticos, tanto os refugos e pedaços pequenos do resíduo, quanto as placas de maior tamanho provenientes dos gabinetes de refrigeradores.

Com relação à avaliação da substituição do EPS pelo PUR, verificou-se que as propriedades mecânicas do PUR são consideravelmente melhores que as propriedades do EPS. O PUR apresentou resistência à compressão 5 vezes maior e resistência à flexão 3,5 vezes maior que o EPS. Tanto a resistência à compressão, quanto à flexão são propriedades bastante relevantes para a fabricação das pranchas, uma vez que, quando em uso, a prancha de *bodyboard* está constantemente suportando forças compressivas e de flexão.

Além disso, observou-se que a densidade está diretamente correlacionada com estas propriedades mecânicas, ou seja, o aumento da densidade do material proporciona melhores propriedades mecânicas ao mesmo. Estes resultados sugerem que a densidade mínima do PUR, conforme a especificação técnica utilizada para fabricação dos eletrodomésticos, de 30 kg/m³, proporcionaria melhores propriedades às pranchas. Apesar disso, haveria um aumento de peso da prancha, devido ao emprego de um material com maior densidade, porém, isto não seria uma barreira para utilização do PUR para este fim.

A partir das análises de FTIR, TG e MEV, verificou-se que as amostras apresentaram estrutura química, comportamento térmico e morfologia característicos dos materiais avaliados e também de acordo com os descritos em literatura.

Com relação à avaliação da reciclagem mecânica do PUR, os resultados de resistência à compressão e flexão para as amostras com material triturado mostraram que não há perda das propriedades, devido à incorporação do resíduo. Os resultados apresentados também sugerem que não houve uma amostra específica que tenha se sobressaído quanto às propriedades mecânicas.

Com relação ao ensaio de densidade aparente, todas as amostras confeccionadas estariam aptas para utilização no processo produtivo de pranchas de *bodyboard* amadoras, apresentando pequenas variações entre elas. Algumas amostras se descartaram pela elevada resistência à compressão, amostras A_10, B_5 e B_10, e outras pela elevada resistência à flexão, amostras A_3, A_10 e B_10, respectivamente. As demais amostras apresentaram valores de resistência muito próximos ao da amostra de controle, não podendo ser descartadas para aplicação no processo.

Os resultados das análises de FTIR para as amostras com material incorporado revelaram grupos químicos característicos do material, além de sugerirem que houve polimerização incompleta. Apesar disso, as excelentes propriedades mecânicas, podem indicar que o grau de polimerização alcançado foi adequado.

As amostras com material moído incorporado e a amostra virgem apresentaram estabilidade térmica, avaliada por TG, similar à da amostra de resíduo de PUR da indústria.

Das micrografias de MEV, verificou-se que as amostras confeccionadas em laboratório apresentaram morfologia similar entre si, embora tenha ocorrido pequenas distinções quanto à densidade celular e regularidade das mesmas.

Com relação ao processo de reciclagem mecânica manual, observou-se que na medida em que os percentuais de resíduo incorporado foram aumentando, a dificuldade operacional para realização da homogeneização e confecção da amostra no molde também aumentaram. Isso ocorreu, devido ao aumento da viscosidade do polioliol com material incorporado. Desta forma, sugere-se a incorporação de no máximo 5% da massa de polioliol.

Os dois tamanhos de partículas de resíduo de PUR testadas são passíveis de utilização, sendo que não foi possível determinar um padrão quanto aos resultados. Enquanto, que para a resistência à compressão, as amostras com partículas de PUR com tamanhos menores que 1180 μm exibiram melhores valores, para a resistência à flexão, os melhores resultados foram observados para amostras com partículas de até 600 μm .

A análise dos fatores CPQvA revelou não haver restrições legais para utilização do resíduo de PUR na fabricação de pranchas. Além disso, a proposta de valorização do resíduo mostrou-se viável em termos de disponibilidade de material,

aplicabilidade, gerando também benefícios econômicos para a utilização das placas de PUR. Enquanto, que para a reciclagem mecânica, não foi possível comprovar benefício econômico.

Ressalta-se que o benefício econômico provém da utilização do resíduo de PUR, ou seja, apesar das boas características mecânicas do material, o seu uso para fabricação de pranchas amadoras de *bodyboard* não se justificaria caso fosse necessário obter o PUR virgem. Este é o motivo pelo qual as indústrias de pranchas utilizam o EPS como matéria-prima, um material que possui baixo custo de mercado e valor agregado.

A proposta de reutilização e reciclagem do PUR pode ser replicada para outras indústrias, potencializando os ganhos ambientais e econômicos para todas as partes envolvidas, gerador de resíduo e receptor.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a viscosidade do polioli com resíduo de PUR moído incorporado, uma vez que o aumento considerável desta propriedade pode ser uma barreira para o processo de reciclagem mecânica;
- Avaliar a reciclagem mecânica com partículas de PUR de granulometrias maiores, visando obter a maior granulometria possível para aplicação no processo;
- Desenvolver testes de caracterização da prancha de modo a avaliar o produto final, além dos materiais empregados para fabricação;
- Avaliar a reutilização e reciclagem mecânica do resíduo de PUR para aplicação na indústria de pranchas de surfe convencionais.

REFERÊNCIAS

ALIMENA, L. A. M. **Estudo comparativo do coeficiente de condutividade térmica de espuma de rígida de poliuretano obtida por reciclagem mecânica e química.** 2009. 56f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D1621. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics.** West Conshohocken, 2016.

_____. **ASTM D1622. Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics.** West Conshohocken, 2014.

_____. **ASTM D790. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.** West Conshohocken, 2003.

AQUINO, F. G. *et al.* Estudo do Envelhecimento de Poliuretanos Aplicados na Indústria de Petróleo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 33–38, 2010.

ARAÚJO, M. G. *et al.* A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. **Waste Management**, v. 32, n. 2, p. 335–342, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. **Resíduos Sólidos: Manual de Boas Práticas no Planejamento.** São Paulo: 2013.

_____. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2016.** São Paulo: 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004: resíduos sólidos - Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 11752: Materiais celulares de poliestireno para isolamento térmico na construção civil e refrigeração industrial – Especificação.** Rio de Janeiro, 2016.

AVESANI NETO, J. O. **Caracterização do Comportamento Geotécnico do EPS Através de Ensaios Mecânicos e Hidráulicos.** 2008. 228f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Universidade de São Paulo.

BARBOSA, R. P., IBRAHIN, F. I. **Resíduos Sólidos: Impactos, manejo e gestão ambiental.** 1 ed. São Paulo: Érica, 2014.

BARCELOS, R. L. **Avaliação do desempenho ambiental da cadeia produtiva de pranchas de surfe em Florianópolis-SC.** 2015. 150f. Dissertação (Mestrado em Administração) – Universidade do Vale do Itajaí de Santa Catarina.

BASF (1991). **Styropor® - Construction; Highway Construction/Ground Insulation. Technical Information TI 1 – 800e**, BASF, Ludwigshafen, Germany.

BOLSONI, E. **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de Poliuretano pós-consumo**. 2008. 137f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BORDA, J.; PÁSZTOR, G.; ZSUGA, M. Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, n. 3, p. 419–422, 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente – MMA. **Logística Reversa**. Disponível em: <<http://sinir.gov.br/logistica-reversa>>. Acesso em: 24 de janeiro de 2019.

_____. Ministério do Meio Ambiente - MMA. **Ações brasileiras para a proteção da camada de ozônio**. Disponível em: <http://protocolodemontreal.org.br/revistas/Acoes_Brasileiras_para_Protecao_da_Camada_de_Ozonio_-_Alta.pdf>. Acesso em 02 de novembro de 2018.

_____. Ministério do Meio Ambiente - MMA. **Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei nº. 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: 02 de novembro de 2018.

BROWN, R. S. III. KRANSCO. **Prancha do tipo bodyboard**. PI 8903335 A. 08 de janeiro de 1991.

CABRAL, J. P. C. **Preparação e caracterização dos resíduos de espumas de poliuretano do setor do calçado para reciclagem química**. 2013. 44f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Instituto Politécnico de Bragança.

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

CALVO-CORREAS, T. *et al.* Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 144, p. 411–419, 2017.

CARVALHO, C. A. **Avaliação da reciclagem de poliuretano como carga no processo de injeção**. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville.

CHAO, Y.; ZHEHUI, Z.; ZHENGUO, Y. UNIV FUDAN. **Method for preparing reinforced resin foam by recycling waste hardpolyurethane foam**. CN103194057 (A). 10 de julho de 2013.

CHEUNG, W. K. **Profile bodyboard**. US 2010/0084080 A1. 08 de Abril de 2010.

CREGUT, M. *et al.* New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 8, p. 1634–3647, 2013.

CRISCIONE, A. L. ANDRÉ LUIS CRISCIONE. **Prancha de bodyboard**. PI 8904403 A. 05 de março de 1991.

DAOYU, M. ZHENJIANG AOLI POLYURETHANE MACHINERY CO LTD. **Waste rigid foam plastic recycling production line**. CN204309158 (U). 06 de maio de 2015.

DING, J. *et al.* The development and application of two chlorine recycling technologies in polyurethane industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 41, p. 97–104, 2013.

FERNÁNDEZ, J. M. M. *et al.* Methodology for industrial solid waste management: Implementation to sludge management in Asturias (Spain). **Waste Management and Research**, v. 32, n. 11, p. 1103–1112, 2014.

FIORIO, R. *et al.* Correlação entre o número de hidroxilas, a viscosidade e o espectro de infravermelho de polióis derivados da glicólise de resíduos de poliuretano. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 134–144, 2010.

FOELSTER, A. S. *et al.* Electronics recycling as an energy efficiency measure – a Life Cycle Assessment (LCA) study on refrigerator recycling in Brasil. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 30-42, 2016.

FREITAS, S. S. DE. **Benefícios sociais e ambientais do coprocessamento de pneus inservíveis. Estudo de caso na cidade de João Pessoa-PB**. 2010. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba.

GARCIA, A. M. D. DE F. **Valorização de resíduos de espumas de poliuretano no desenvolvimento de produtos para a construção civil**. 2017. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade do Porto.

GIBSON, C.; WARREN, A. Making surfboards: Emergence of a trans-Pacific cultural industry. **Journal of Pacific History**, v. 49, n. 1, p. 1–25, 2014.

GONÇALVES, A. M. **Estudo de viabilidade econômica da reciclagem de poliuretanos e seu impacto ambiental**. 2013. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia.

GRAND VIEW RESEARCH. **Polyurethane (PU) Market Analysis By Product (Rigid Foam, Flexible Foam, Coatings, Adhesives & Sealants, Elastomers), By End-Use (Furniture & Interiors, Construction, Electronics & Appliances, Automotive, Footwear, Packaging), & Segment Forecasts, 2018 – 2025**. San Francisco, California, 2017

GRIJÓ, P. E. A.; BRÜGGER, P. Estudo preliminar para gestão ambiental na produção de pranchas de surf. **International Workshop Advances in Cleaner Production**, p. 10, 2011.

GÜERECA, L. P.; TORRES, N.; JUÁREZ-LÓPEZ, C. R. The co-processing of municipal waste in a cement kiln in Mexico. A life-cycle assessment approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 107, p. 741–748, 2015.

ISOPA - EUROPEAN DIISOCYANATE AND POLYOL PRODUCERS ASSOCIATION. Socio-economic contribution of the polyurethane industry to growth and jobs in Europe. **Isopa**, n. April, 2014.

JESUS, L. C. C. DE. **Obtenção e caracterização de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo reforçados com celulose de bagaço de cana-de-açúcar**. 2014. 101f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais de Engenharia) - Universidade de Brasília.

JOHNSTONE, J. M. Flexural testing of sustainable and alternative materials for surfboard construction , in comparison to current industry standard materials. **The Plymouth Student Scientist**, v. 4, n. 1, p. 109–142, 2010.

KANG, J. J. *et al.* A Study on Environmental Assessment of Residue from Gasification of Polyurethane Waste in E-Waste Recycling Process. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 639–642, 2016.

KAZUTAKA, U., AKIKO, Y. MATSUSHITA REFRIGERATION. **Method of manufacturing rigid polyurethane foam material, method of manufacturing refrigerator, and refrigerator**. US2001036976 (A1). 01 de novembro de 2001.

KIM, H.; MINAMI, W.; LI, T. Combustion characteristics and pollutant control by eco-fuel from polyurethane foam. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 2, p. 575–578, 2006.

KIM, T. TAE-HO KIM. **Bodyboard for leisure sports**. 4-2000-021697-4. Sem identificação de data, ano 2011.

KOPCZYŃSKA, P. *et al.* Synthesis and characterisation of polyurethane elastomers with semi-products obtained from polyurethane recycling. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 26–37, 2016.

LOPES, E. **Influência do uso do polioli reciclado obtido pela glicólise na preparação da espuma rígida de poliuretano**. 2010. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto Superior Tupy, Joinville.

LOPES, E.; BECKER, D. Influência do uso do polioli reciclado obtido pela glicólise na preparação da espuma rígida de poliuretano. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 200–205, 2012.

MARIANO, S. S. **Avaliação do efeito da substituição da areia por espumas rígidas pós-consumidas de poliuretano nas propriedades do concreto de**

cimento Portland. 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MARTINHO, G. *et al.* Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling. **Waste Management**, v. 32, n. 6, p. 1213–1217, 2012.

MELARÉ, A. V. DE S. *et al.* Technologies and decision support systems to aid solid-waste management: a systematic review. **Waste Management**, v. 59, p. 567–584, 2017.

MENDONÇA, J. C. A. *et al.* Logística reversa no brasil: um estudo sobre o mecanismo ambiental, a responsabilidade social corporativa e as legislações pertinentes. **Capital Científico**, v. 15, n. 2, p. 84–101, 2017.

MIELKE, S. **Estudo do efeito de sucessivas despolimerizações sobre as propriedades térmicas e mecânicas da espuma rígida de poliuretano**. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MOLERO, C., LUCAS, F., RODRÍGUEZ, J. F. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split phase” glycolysis with new catalyst. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p.895-901, 2006.

MOTTA, B. C. S. **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo**. 2011. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

NUNES, E. DE D., LOPES, F. S. **Polímeros – Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades**. 1 ed. São Paulo: Érica, 2014

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

OLIVEIRA, L. S. DE. **Reaproveitamento de Resíduos de Poliestireno Expandido (ISOPOR) em compósitos cimentícios**. 2013. 75f. Dissertação (Mestrado em Materiais e Processos de Fabricação) - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei..

OLIVEIRA, K. A. DE. **Sistemática CPQvA para a valorização de resíduos sólidos industriais: um guia para tomada de decisão**. 2017. 133f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ORSIOLI, D. A. **Estudo da relação entre os parâmetros de processo de injeção em alta pressão da espuma rígida de poliuretano na indústria de refrigeração**.

2005. 90f. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia de materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

PARK, J. Y. Assessing determinants of industrial waste reuse: The case of coal ash in the United States. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 92, p. 116–127, 2014.

PINTO, D. P. DE S. **Contribuição à avaliação de aterros de resíduos industriais**. 2011. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PISZCZYK, L. *et al.* Rigid Polyurethane Foams Modified With Ground Tire Rubber - Mechanical, Morphological and Thermal Studies. **Cellular Polymers**, v. 34, n. 2, p. 45–62, 2015.

PLASTIC EUROPE. **Plastic – the facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data**. Association of Plastic Manufacturers, Belgium, 2016. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf>. Acesso em: 22 de Agosto de 2017.

PLENTZ, F. S. **Processo de fabricação de pranchas de “bodyboard”**. PI 9202681-8 B1. 06 de julho de 1992.

POLETTI, J. A. F. **Viabilidade Energética E Econômica Da Incineração De Resíduo Sólido Urbano Considerando a Segregação Para Reciclagem**. 2008. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista.

RAUPP-PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. 2006. 267f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade de Aveiro).

RIBEIRO, E. C. C. **Reciclagem química de espumas de poliuretano**. 2010. 125f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas.

RITTMAYER, C. *et al.* Decomposition of organohalogen compounds in municipal solid waste incineration plants. Part II: Co-combustion of CFC containing polyurethane foams. **Chemosphere**, 28 (8), 1994, p. 1455-1465.

SALAZAR, V. L. P.; CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação dos produtos de emissão a partir da pirólise de assentos automotivos feitos de fibra de coco e de espuma de poliuretano. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 162–166, 2005.

SANTOS, F. P. A. **Caracterização de blocos flutuantes de espuma de poliuretano**. 2016. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SCHMIDT, P. N. DA S. **A qualidade de placas de circuito impresso confeccionadas a partir de poliestireno reciclado**. 2012. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: S.A., 2005.

SINGH, S. N. **Blowing Agents for Polyurethane Foams**. Reino Unido: Rapra Technology Limited, 2002.

SPINACE, M. A. S., DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química nova**, v. 28, n.1, p. 65-72, 2005.

SZYCHER, M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.

TANTISATTAYAKUL, T.; KANCHANAPIYA, P.; METHACANON, P. Comparative waste management options for rigid polyurethane foam waste in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 1576–1586, 2018.

TERRY, K., MICHAEL, D. JACO ENVIRONMENTAL INC. **Refrigerator recycling method and system**. US6732416 (B1). 11 de maio de 2004.

TUKEY, J. W. **Exploratory data analysis**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1977.

VERONESE, V. B. **Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais**. 2009. 121f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia de Poliuretano**. 3ª Ed. Rio de Janeiro: 2004. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br/Capa/inicial.htm>> . Acesso em: 25 Jun 2017.

WEI, Z. NANJING MEIDING TECHNOLOGY CO LTDA. **Method for recycling waste polyurethane product**. CN104693397 (A). 10 de junho de 2015.

XIAO, R.; ZHANG, Y.; YUAN, Z. Environmental impacts of reclamation and recycling processes of refrigerators using life cycle assessment (LCA) methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 52-59, 2016.

YANG, C.; ZHUANG, Z. H.; YANG, Z. G. Pulverized polyurethane foam particles reinforced rigid polyurethane foam and phenolic foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 1, p. 1–7, 2013.

ZAMBON, M. M.; LUNA, M. M. M.; CAMPOS, L. M. DE S. Pranchas de Surfe de diferentes materiais: Uma análise da Logística Reversa. **Revista Metropolitana de Sustentabilidade**, v. 6, p. 99049223, 2016.

ZIA, K. M.; BHATTI, H. N.; BHATTI, I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, n. 8, p. 675–692, 2007.