

MAIS DE 35 ANOS
A CONVERTER
CONHECIMENTO
EM VALOR



E-Cycle

ASSOCIAÇÃO DE PRODUTORES DE EEE

Reciclagem de Espumas de Poliuretano Provenientes de Frigoríficos

Etapa A | Incorporação de Poliuretano em novos
processos produtivos

30/06/2023

Índice

1.	Introdução	7
2.	Enquadramento.....	9
2.1.	Contexto.....	9
2.1.1.	Tratamento de resíduos de frigoríficos.....	9
2.2.	Poliuretano	11
2.2.1.	Estrutura química	11
2.2.2.	Poliol.....	12
2.2.3.	Isocianato	12
2.2.4.	Aditivos	13
2.2.5.	Tipos de poliuretano	13
2.2.5.1.	CASE	14
2.2.5.2.	Espumas flexíveis de poliuretano.....	15
2.3.	Espuma rígida de poliuretano	15
2.3.1.	Aplicações	15
2.3.2.	Gestão de resíduos	16
3.	Incorporação de resíduos de espuma rígida de poliuretano.....	19
3.1.	<i>Downcycling</i>	19
3.1.1.	Incorporação em materiais de construção – Argamassa	20
3.1.2.	Incorporação em materiais de construção – Asfalto	25
3.1.3.	Incorporação em materiais de construção – Compósito de gesso.....	29
3.1.4.	Incorporação em solas de sapatos	32
3.1.5.	Sorção de óleos	34
3.2.	<i>Upcycling</i>	37
3.2.1.	Reciclagem química – Glicólise	37
3.2.1.1.	Viabilidade Técnico-Económica.....	42
3.2.1.1.	Projetos implementados - H&S Anlagentechnik	47
3.2.1.2.	Projetos implementados – FOAM2FOAM.....	48

3.2.1.3.	Projetos implementados – Repsol.....	49
3.2.2.	Reciclagem termoquímica – Pirólise.....	49
3.2.2.1.	Estudo pirólise da espuma de poliuretano em automóveis .	51
3.2.3.	Reciclagem termoquímica – Gaseificação.....	52
4.	Análise de mercado.....	55
4.1.	Enquadramento.....	55
4.2.	Metodologia e critério de seleção.....	55
4.3.	Abordagem às empresas.....	56
4.4.	Resultados.....	57
4.4.1.	Respostas aos inquéritos.....	57
4.4.2.	Características das empresas contactadas por aplicação.....	58
4.4.2.1.	Dimensão das empresas.....	59
4.4.2.2.	Distribuição geográfica das empresas.....	59
5.	Conclusões / Próximos passos.....	61
6.	Bibliografia.....	63
	Anexos.....	66

Lista de Tabelas

Tabela 1- Vários componentes da formulação de Poliuretano.	13
Tabela 2 Função e aplicabilidade de materiais CASE (Coatings (Revestimentos), Adhesives (Adesivos), Sealants (Selantes), Elastomers (Elastómeros)).....	14
Tabela 3-Tratamento, processos e produtos obtidos da reciclagem e valorização de espuma rígida de poliuretano.....	18
Tabela 4- Ensaio de fadiga de argamassa com poliuretano.....	24
Tabela 5- Composição química dos resíduos de espuma de poliuretano usado na mistura betuminosa.....	25
Tabela 6- Composição das diferentes misturas de betume e poliuretano.....	26
Tabela 7 Estabilidade de Marshall das misturas de betume com poliuretano.....	27
Tabela 8 Deformação plástica e razão de Marshall de acordo com as diferentes misturas de betume com poliuretano.	28
Tabela 9 Composição das telhas com poliuretano como matéria-prima.....	32
Tabela 10 Caracterização das diferentes amostras utilizadas em testes de sorção de óleo.	35
Tabela 11- Capacidades de absorção de óleo das amostras testadas.....	36
Tabela 12- Condições de reação, tipos de agente glicol e catalisadores para obter polióis reciclados.	42
Tabela 13- Equipamentos e respectivas características (preço, potência, tempo de operação, carga elétrica) para o processo de reciclagem química..	44
Tabela 14- Descrição das empresas que responderam positivamente ao potencial interesse na incorporação de espuma rígida de poliuretano.....	58
Tabela 15- Caracterização das empresas contactadas (aplicação, CAE e dimensão).	59

Lista de Figuras

Figura 1- Processo de tratamento de frigoríficos.	10
Figura 2 Mercado global de espuma de poliuretano	11
Figura 3- Formação do uretano.....	12
Figura 4- Produção mundial dos diferentes tipos de poliuretano.	14
Figura 5- Principais aplicações de espuma rígida de poliuretano.	16
Figura 6- Fluxo de produção, uso e gestão de resíduos de espumas de poliuretano rígidas.	17
Figura 7- Processos de reciclagem e valorização de espuma rígida de poliuretano.....	17
Figura 8 Aplicações de espuma de poliuretano rígida numa perspetiva de <i>downcycling</i> consideradas no presente estudo.	20
Figura 9 Esquema da composição de argamassa leve.....	21
Figura 10 Esquema geral da incorporação de espuma rígida de poliuretano em argamassa	21
Figura 11- Resultados de densidade aparente das misturas de betume e poliuretano.....	26
Figura 12- Esquema da composição de compósitos de gesso.....	29
Figura 13- Sola de sapato com resíduos de poliuretano.....	32
Figura 14-Esquema do procedimento aplicado para os testes de sorção de óleo.	36
Figura 15- Processos <i>Upcycling</i> (Químico e Termoquímicos).....	37
Figura 16- Processo químico da glicólise.....	38
Figura 17- Nível de maturidade dos processos químicos Hidrólise, Aminólise e Glicólise. 38	
Figura 18- Processo de Glicólise em fase-única e em duas fases.	39
Figura 19- Processo de glicólise para obtenção de polioliol reciclado.....	41
Figura 20- Tempo de dissolução (min) do poliuretano utilizando diferentes agentes glicol, catalisadores, concentrações e temperatura.....	42
Figura 21- Esquema geral do processo de glicólise adotado por Kanchanapiya et al. (2021).	43
Figura 22- Resultados da avaliação económica tendo em conta o estudo de Kanchanapiya et al. (2021), na operação de implementação do processo de reciclagem glicólise.	44
Figura 23- Proporção dos custos de investimento e operação do projeto de Kanchanapiya et al. (2021).	45

Figura 24- Resultados dos indicadores económicos avaliados- Valor Atual Líquido, Taxa Interna de Rentabilidade e Período de Payback.	45
Figura 25- Processo de implementação do sistema de reciclagem através da glicólise de resíduos de espuma rígida de poliuretano provenientes de frigoríficos.....	46
Figura 26- Processo de reciclagem química (glicólise) de resíduos de espumas rígidas de poliuretano	47
Figura 27- Reator de glicólise utilizado na operação H&S. Fonte: HS~Anlagentechnik. Recycling reactors for rigid PU foam residues	48
Figura 28- Dados de resíduos processados, polioli recuperado e investimento para o projeto de construção de uma fábrica em Espanha pela Repsol.	49
Figura 29- Granulometria de oito amostras pirolisadas (mm)	50
Figura 30- Esquema representativo das análises efetuadas a cada amostra de poliuretano	51
Figura 31- Reator de pirólise ilustrativo das duas fases.....	52
Figura 32- Processo de Gaseificação	53
Figura 33- Resumo dos processos <i>Downcycling</i> e <i>Upcycling</i>	54
Figura 34- Critérios de seleção das empresas.	56
Figura 35- Questões colocadas no inquérito enviado às empresas selecionadas para o estudo.....	57
Figura 36- Percentagem das empresas que manifestaram interesse, sem interesse e sem resposta.	57
Figura 37- Número e percentagem de empresas contactadas de diferentes dimensões. ...	59
Figura 38- Distribuição geográfica das empresas contactadas.	60

1. Introdução

No âmbito do projeto “Incorporação de Poliuretano em novos processos produtivos”, este documento sintetiza todo o levantamento de informação disponível em repositórios científicos, bem como os resultados da recolha e observação alto nível dos processos de reciclagem de espumas de poliuretano provenientes de equipamentos de refrigeração em Portugal, correspondentes à Fase A1 e Fase A2 da Etapa A do projeto.

Com o objetivo de identificar oportunidades de valorização destes recursos, criar conhecimento sobre potenciais benefícios para as empresas e apoiar a conservação do ambiente, neste estudo é analisada e discutida a importância e a utilidade da incorporação de resíduos de espuma de poliuretano, assim como possíveis tipos de empresas interessadas na sua aquisição.

O projeto visou, assim, identificar oportunidades de implementação de estratégias de economia circular, a fim de evitar a extração de novas matérias-primas, bem como evitar que os materiais provenientes do desmantelamento de frigoríficos, em específico a espuma de poliuretano, se transformem em resíduos, promovendo a sua valorização.

De acordo com a metodologia definida pela equipa de projeto conjunta da E-Cycle e do INEGI, a operação da Interecycling, empresa de Reciclagem de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos (REEE), foi considerada como referência para tipificar o processo atual de reciclagem de equipamentos de refrigeração e desta forma obter resíduos de poliuretano.

Deste modo, foram realizadas visitas quer à empresa recicladora Interecycling, como também à Olitrem, empresa produtora de equipamentos de refrigeração, com objetivo da equipa de projeto perceber a realidade e a aplicabilidade deste material.

Investigaram-se processos de tratamento físico/mecânico, nomeadamente de *downcycling*, para identificar oportunidades de fácil e rápida implementação e baixo investimento de valorização de resíduos de espuma de poliuretano. Por outro lado, e numa perspetiva *upcycling*, foram contemplados no estudo processos de reciclagem química e termoquímica como alternativa para obter produtos de maior valor, apesar da sua aplicabilidade ser mais morosa e com maior necessidade de investimento.

Adicionalmente, foram identificadas indústrias do mercado nacional em cuja aplicabilidade deste resíduo seria possível e benéfico.

O presente relatório divide-se em cinco partes fundamentais. No primeiro capítulo são indicados o tema, os objetivos do trabalho, a metodologia e a estrutura do relatório, seguindo-se o segundo capítulo que aborda todo o contexto da problemática da produção e do desmantelamento de frigoríficos, especificando os tipos de poliuretano existentes, com particular atenção à espuma rígida de poliuretano. No terceiro capítulo apresentam-se fundamentos teóricos e casos de estudo que suportam o trabalho desenvolvido.

No quarto capítulo é efetuada a análise do mercado nacional e são identificadas as potenciais indústrias relevantes para a incorporação de resíduos de espuma rígida de poliuretano. Por fim, o quinto capítulo é composto pelas conclusões formuladas a partir do trabalho desenvolvido, sendo apontadas algumas limitações e propostas de trabalhos futuros.

Este estudo tem potencial para fornecer uma base de conhecimento sólido para apoiar a implementação de processos de reciclagem *downcycling* e *upcycling* de espumas rígidas de poliuretano, oferecendo sugestões para direções futuras relacionadas à valorização deste material, bem como informação relativa à receptividade do mercado nacional em incorporar os mesmos.

2. Enquadramento

2.1. Contexto

A nível europeu e nacional, nos últimos anos, foram estabelecidas obrigações para a proteção do ambiente e da saúde humana ao restringir a incineração de resíduos e o seu envio para aterro, sendo implementado um aumento do custo quando selecionadas essas opções de tratamento de resíduos.

O objetivo a nível europeu é que apenas 10% do total de resíduos urbanos produzidos acabe em aterro até 2035 (Parlamento Europeu, 2020). É importante identificar oportunidades a nível nacional e definir objetivos para a correta recolha, gestão e reutilização de equipamentos elétricos e eletrónicos de forma que o objetivo nacional de reciclagem destes equipamentos se aproxime ao da média europeia.

Um equipamento de refrigeração europeu, assumindo um peso médio de 44 kg, emite cerca de 2800 kg de CO₂ (dióxido de carbono) equivalente. Dado que são recolhidos e tratados anualmente cerca de 16,6 milhões de equipamentos a nível europeu, este valor corresponde a uma emissão de 37 megatoneladas (Mt) de CO₂ equivalente por ano (Keri, 2019).

Por sua vez, a emissão de substâncias que empobrecem a camada de ozono presentes nestes equipamentos deve-se, essencialmente, ao seu descarte ou tratamento impróprio (Keri, 2019).

É, assim, essencial gerir eficientemente e procurar alternativas ao fim de vida dado a estes resíduos, não só devido ao aumento das taxas associadas ao seu descarte, mas também devido a questões ambientais, dado que a produção destes equipamentos requer a utilização de materiais e substâncias químicas que prejudicam o meio ambiente.

Os resíduos de frigoríficos integram a categoria 1 de equipamentos elétricos e eletrónicos (REEE), tal como definido pela Diretiva 2012/19/EU. O seu desmantelamento, separando-os em diferentes frações dá origem a diversos componentes, inclusive, ao poliuretano, sendo este o segundo componente presente em maior quantidade e o foco do presente estudo (Keri, 2019).

Em 2022, em Portugal, de uma amostra de dados fornecidos pela E-Cycle, relativo aos seus associados, foram geradas 337 toneladas de resíduos de frigoríficos e congeladores, sendo que 19% do peso total destes equipamentos correspondendo espuma rígida de poliuretano recuperado, uma quantidade de 64 toneladas.

O fim dado a este resíduo normalmente é a incineração ou envio para aterro, sendo por questões já anteriormente referidas, importante procurar outras alternativas.

2.1.1. Tratamento de resíduos de frigoríficos

O processo de tratamento adequado para promover a recuperação e valorização dos resíduos de frigoríficos e da espuma rígida de poliuretano deve começar pela devida recolha

e desmantelamento, existindo neste momento um conjunto de soluções disponíveis apropriadas a estes processos.

O desmantelamento inicia-se com a remoção dos fluidos do sistema de refrigeração, seguida da desmontagem do equipamento de refrigeração, onde são retirados todos componentes. Os componentes contendo contaminantes ou poluentes deverão ser manuseados, tratados e descartados de acordo com requisitos de segurança em vigor. Segue-se a desmontagem do equipamento de refrigeração, onde são retirados os restantes componentes do seu interior, sendo retiradas as gavetas, prateleiras, compressor, condensador, válvulas de expansão, evaporador, cabos, ventiladores, termostato, entre outros que poderão variar de acordo com o modelo do equipamento (Keri, 2019).

Numa segunda fase, procede-se à trituração da carcaça e a separação dos diversos materiais que a compõem (metais, plásticos e espuma rígida de poliuretano). Dado que o poliuretano é o material que contém mais substâncias que empobrecem a camada de ozono (clorofluorcarbonetos (CFC's)), o seu processamento através da trituração e moagem, corresponde ao procedimento de maior relevo de todo o processo de reciclagem, promovendo a sua descontaminação (Keri, 2019).

Este processo de tratamento deve ocorrer numa estação de tratamento absolutamente estanque ao gás e com recurso ao uso de azoto de forma a evitar explosões. As substâncias que empobrecem a camada de ozono evaporadas no tratamento do poliuretano seguem para filtros de carbono ativo ou para uma unidade de criocodensação para separação, sendo posteriormente encaminhados para um processo de tratamento ajustado às necessidades deste resíduo (Keri, 2019).

Após a trituração dos componentes, os materiais são separados por técnicas que podem abranger o uso de separadores magnéticos, peneiras e classificadores de ar (Keri, 2019). No final, o poliuretano triturado, encontra-se pronto a ser reutilizado.

O esquema apresentado de seguida apresenta o processo de tratamento de frigoríficos de acordo com Keri, C. (2019) (Figura. 1).

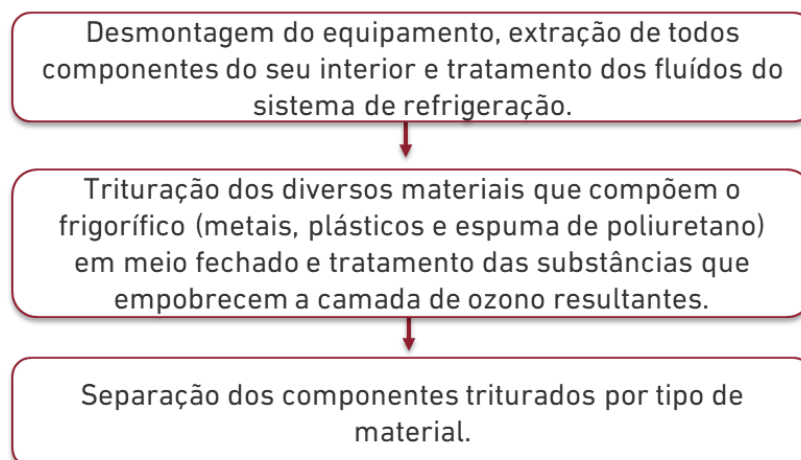


Figura 1- Processo de tratamento de frigoríficos.

2.2. Poliuretano

A versatilidade e a aplicabilidade do poliuretano é tão vasta, que fazem este material estar entre os polímeros mais importantes da indústria dos plásticos. Representa cerca de 7,4% dos plásticos consumidos, tornando-se o quinto polímero mais utilizado no mundo (Banik et al., 2023).

O poliuretano foi primeiramente desenvolvido como uma alternativa à borracha. A sua versatilidade, bem como adaptabilidade, fez com que rapidamente fosse incorporado em diferentes materiais.

O poliuretano combina a durabilidade e a dureza dos metais com a elasticidade da borracha, tornando-o adequado para substituir metais, plásticos e borracha em vários produtos (Akindoyo et al., 2016).

Estima-se que o mercado das espumas de poliuretano mundial esteja avaliado em 46,8 mil milhões de dólares em 2022 e espera-se que atinja 78,2 mil milhões de dólares até 2029, apresentando um CAGR (Compound Annual Growth Rate) de 7,6% durante o período de previsão (2022-2029), sendo aplicado em diferentes setores da indústria, como é possível observar na figura 2.

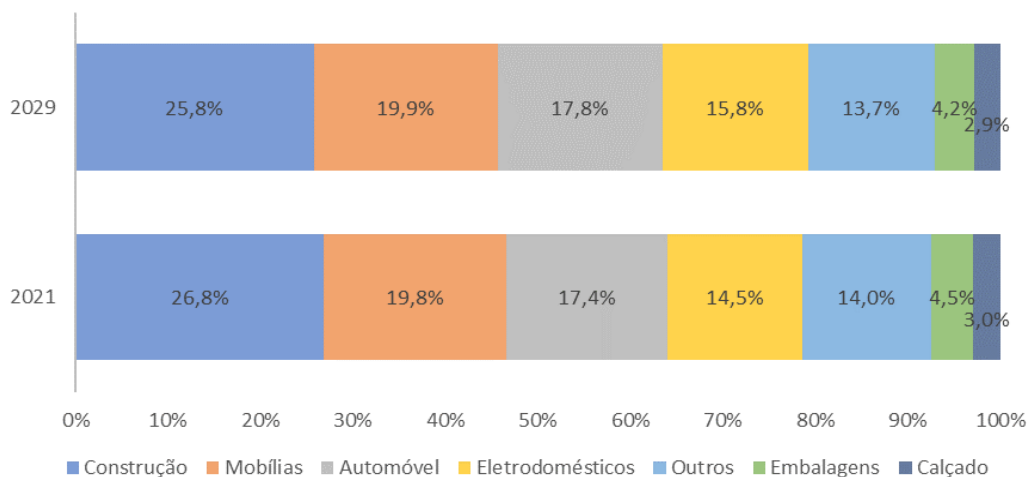


Figura 2 - Mercado global de espuma de poliuretano (MMR, 2023).

2.2.1. Estrutura química

O Poliuretano é normalmente sintetizado a partir da reação entre moléculas Polioliol e Isocianato, na presença de extensores de cadeia e outros aditivos, formando uma cadeia repetitiva de uretanos.

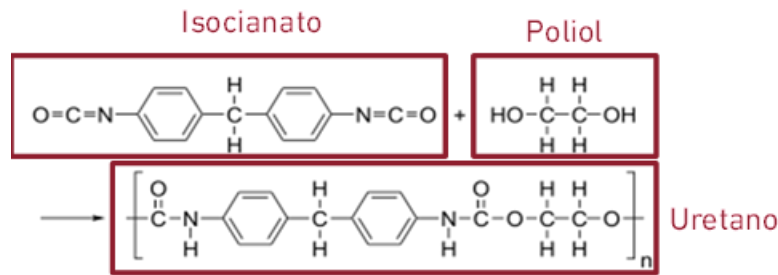


Figura 3- Formação do uretano (Das & Mahanwar, 2020).

O polioli e o isocianato determinam as propriedades finais do produto. A variação das moléculas polioli e isocianato pode alterar as propriedades do poliuretano, ou seja, esta relação desempenha um papel fundamental na compreensão e conceção dos diferentes produtos de poliuretano (Das & Mahanwar, 2020).

2.2.2. Polioli

Os polióis são substâncias que contêm mais do que um grupo hidroxilo funcional. Também podem conter éster, éter, amida, acrílico, metal, metaloide e outros grupos funcionais (Ionescu, 2005).

Podem ser separados em dois grupos principais: polióis de alto e baixo peso molecular. O peso molecular, a funcionalidade e a natureza dos polióis afetam as propriedades dos poliuretanos (de Souza et al., 2021).

Por exemplo, as espumas de poliuretano rígidas são constituídas por polióis de baixo peso molecular. Por outro lado, as espumas de poliuretanos flexíveis são obtidas a partir de polióis de elevado peso molecular (Akindoyo et al., 2016).

Os principais polióis utilizados na produção de poliuretano são: polióis de poliéter, poliéster, policarbonato, acrílico ou de polibutadieno.

2.2.3. Isocianato

Os isocianatos são componentes essenciais para a síntese de poliuretano e caracterizam-se pela presença de grupos reativos com a estrutura (-N=C=O) (Sharmin & Zafar, 2012). Este é o grupo reativo complementar para a síntese de poliuretanos através de uma reação de adição com hidroxilo.

A importância dos isocianatos está na sua alta reatividade aos grupos hidroxilo, o que torna a produção de poliuretano mais eficiente (de Souza et al., 2021).

O número de isocianatos comerciais disponíveis é muito menor em comparação com os polióis. Os principais isocianatos utilizados na produção de poliuretano são: diisocianato de tolueno, diisocianato de metilenodifenilo, diisocianato de hexametileno e diisocianato de isoforona (de Souza et al., 2021).

Na produção de poliuretanos são geralmente utilizados dois tipos diferentes de isocianatos: alifáticos e aromáticos.

Os isocianatos aromáticos fornecem segmentos rígidos às estruturas e influenciam as propriedades gerais dos poliuretanos. Por exemplo, o diisocianato de tolueno e o diisocianato de metilenodifenilo contêm estruturas aromáticas, fazendo com que a sua aplicação se concentre principalmente em espumas rígidas de poliuretanos. Dado o seu relativo baixo custo e alta reatividade, em comparação com outros diisocianatos, estes são os isocianatos preferidos para aplicações industriais (de Souza et al., 2021).

Os isocianatos alifáticos, como o diisocianato de hexametileno e o diisocianato de isoforona, são mais frequentemente usados em revestimentos porque se misturam bem com pigmentos, retêm o aspeto de brilho e são estabilizadores de raios ultra-violeta (de Souza et al., 2021).

2.2.4. Aditivos

Na produção de poliuretanos são também utilizados, para além dos polióis e isocianatos, determinados aditivos que desempenhem um papel fundamental na regulação da reação, na modificação das condições de reação e, adicionalmente, na conclusão ou modificação do produto final (Sharmin & Zafar, 2012). Alguns destes aditivos são apresentados e descrita a sua função na tabela 1.

Tabela 1- Vários componentes da formulação de Poliuretano.

Aditivo	Função
Catalisadores	Acelera a reação entre o isocianato e os polióis e diminui a temperatura de reação.
Pigmentos	Aplica coloração aos materiais de poliuretano.
Extensores de cadeia	Modifica a estrutura da molécula de poliuretano e oferece suporte mecânico que irá melhorar as propriedades do material.
Surfactantes	Ajuda na produção de espumas de poliuretano e controla a formação de bolhas durante a síntese.
Agentes de expansão	Diminui a densidade e aumenta a porosidade.
Retardantes de fogo	Reduz a inflamabilidade do material.

2.2.5. Tipos de poliuretano

Na figura 4 encontra-se representada a percentagem da produção de diferentes tipos de poliuretano ao nível mundial. Do ponto de vista da aplicação, o poliuretano pode ser classificado em dois grandes grupos:

- Espumas:
 - Rígidas
 - Flexíveis
- CASE (Coatings (Revestimentos), Adhesives (Adesivos), Sealants (Selantes), Elastomers (Elastómeros))

Como referido anteriormente, a escolha do polioli e do isocianato utilizados na reação, bem como a adição dos diferentes aditivos, diferencia a obtenção destes produtos de poliuretano.

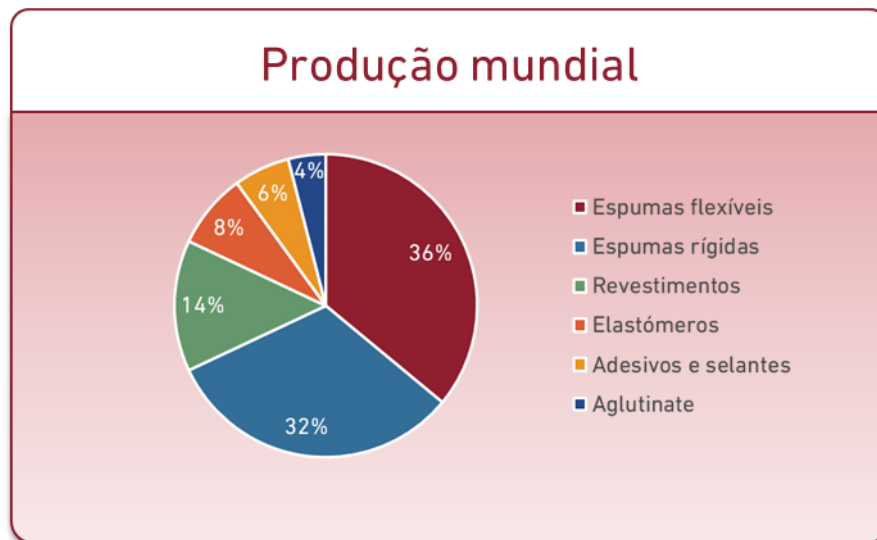


Figura 4- Produção mundial dos diferentes tipos de poliuretano.

2.2.5.1. CASE

Os revestimentos, adesivos, selantes e elastómeros de poliuretano são uma categoria de aplicação deste polímero, com uma grande variedade de funcionalidades. As características que fazem estes materiais muito aplicáveis são a sua dureza, resistência à humidade e durabilidade.

Tabela 2 - Função e aplicabilidade de materiais CASE (Coatings (Revestimentos), Adhesives (Adesivos), Sealants (Selantes), Elastomers (Elastómeros))

	Revestimentos	Adesivos	Selantes	Elastómeros
Função	Melhorar a aparência e tempo de vida de produtos.	Fornecer forte colagem e vedação apertada.	Fornecer forte colagem e vedação apertada.	Melhorar a elasticidade dos materiais.

Aplicação	Veículos, construção, indústria aeroespacial, etc.	Montagem de calçados, interiores automotivos, colagem de para-brisa e laminados têxteis, etc.	Reparação de estradas, canalização, construção e em qualquer outro lugar é necessária uma vedação resistente à água de alta resistência, etc.	Solas para calçado, utensílios domésticos, pranchas de surf, etc.
------------------	--	---	---	---

2.2.5.2. Espumas flexíveis de poliuretano

Relativamente aos produtos de poliuretano, as espumas flexíveis representam a maior produção a nível mundial, podendo ser divididas em três grupos: espumas convencionais, espumas viscoelásticas e espumas de alta resiliência (Simon et al., 2018).

As espumas convencionais são produzidas em blocos. As espumas viscoelásticas são normalmente utilizadas para a produção de colchões e almofadas, uma vez que se ajustam a diferentes pontos de pressão. As espumas de alta resiliência são maioritariamente utilizadas para assentos de automóveis.

Cerca de 90% das espumas flexíveis são sintetizadas a partir de polióis de poliéter de cadeia longa à base de etileno e óxido de propileno (Simon et al., 2018).

2.3. Espuma rígida de poliuretano

A espuma rígida de poliuretano, o foco deste trabalho, é um material normalmente usado como isolador térmico, no setor da construção e em sistemas de refrigeração. Estas espumas podem reduzir significativamente os custos energéticos.

A espuma rígida de poliuretano é um material leve, à prova de som e possui propriedades excelentes de isolamento térmico e de baixa absorção de humidade. As principais diferenças entre as espumas flexíveis e rígidas são o peso molecular do poliól utilizado e a sua funcionalidade. As espumas rígidas são sintetizadas usando polióis de cadeia curta, com pesos moleculares na faixa de 290–670 g/mol (Simon et al., 2018).

2.3.1. Aplicações

A espuma rígida de poliuretano é um material com uma grande versatilidade de aplicação. Em seguida, apresenta-se as principais aplicações da espuma rígida de poliuretano (Gao et al., 2013):

Aplicações		Fração de produção
 Sistemas de isolamento	<ul style="list-style-type: none"> Refrigeradores 	58%
 Isolamento de tubagens	<ul style="list-style-type: none"> Oleodutos Sistemas de armazenamento Equipamentos industriais 	15%
 Construção	<ul style="list-style-type: none"> Isolamento de edifícios Isolamento sonoro Materiais decorativos 	10%
 Transporte	<ul style="list-style-type: none"> Camiões refrigerados 	10%
Outros		7%

Figura 5- Principais aplicações de espuma rígida de poliuretano.

2.3.2. Gestão de resíduos

No seu final de vida, a maioria da espuma rígida de poliuretano, atualmente é depositada em aterro ou encaminhado para incineração. A sua deposição em aterros sanitários ocupa, anualmente, a nível mundial, entre 2.330.000 - 3.110.000 m³ de volume de terreno, devido à sua baixa densidade e inadequada compactação (Gao et al., 2013).

A degradação em aterro da espuma rígida de poliuretano tem uma duração de aproximadamente 100 anos, uma vez que é um polímero termoendurecível e de estrutura interna reticulada (Gao et al., 2013).

Sabe-se que dos resíduos significativos gerados pelo uso de poliuretano, cerca de 30% são reciclados, aproximadamente 40% são recuperados energeticamente e o restante é depositado em aterro (Gadhve et al., 2019).

Na figura seguinte apresenta-se o esquema geral mundial desde a produção à gestão de resíduos de espumas de poliuretano rígidas.

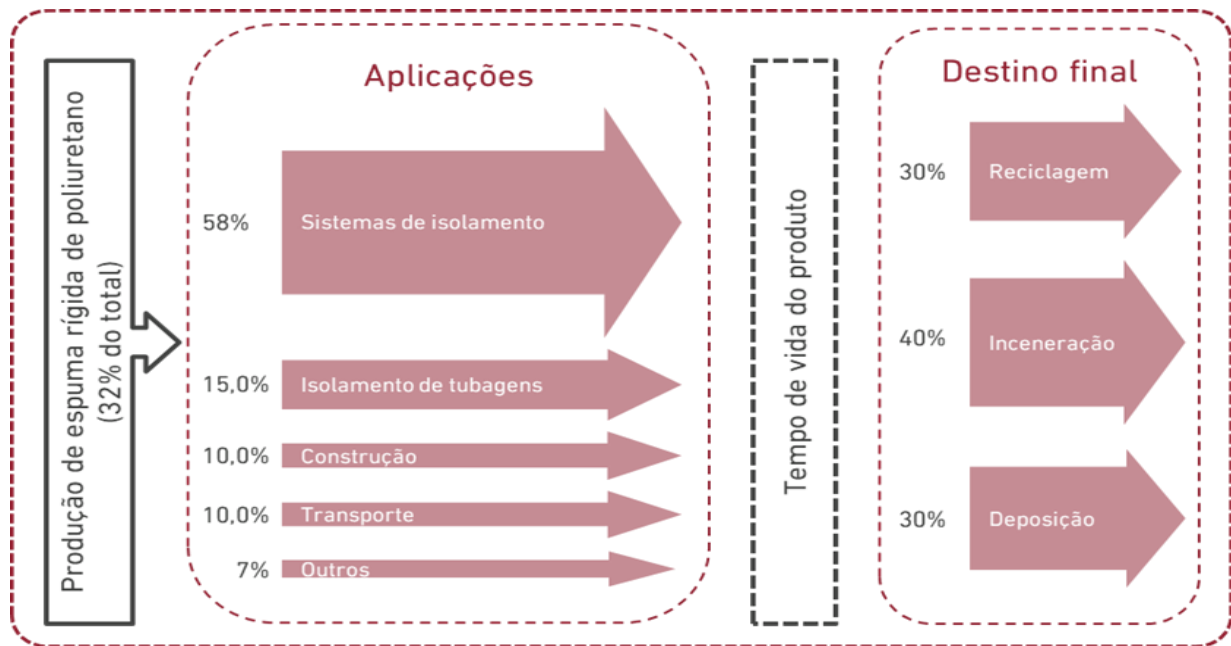


Figura 6- Fluxo de produção, uso e gestão de resíduos de espumas de poliuretano rígidas.

De forma a evitar a eliminação dos resíduos de espuma rígida de poliuretano, existem várias alternativas de reciclagem deste material, que poderá dar origem a diferentes produtos. Tal como referido anteriormente, os processos de reciclagem podem dividir-se em *downcycling* e *upcycling*. Posto isto, foram identificados os seguintes processos de reciclagem e valorização de espuma rígida de poliuretano:

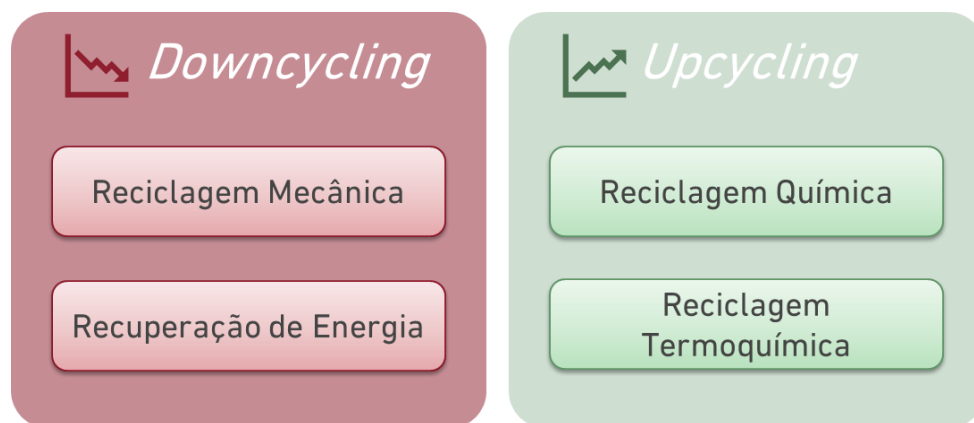




Figura 7- Processos de reciclagem e valorização de espuma rígida de poliuretano.

Cada um dos tipos de tratamento apresenta diferentes opções de processos, originando diferentes produtos, conforme apresentado na tabela seguinte:

Tabela 3-Tratamento, processos e produtos obtidos da reciclagem e valorização de espuma rígida de poliuretano.

Tratamento	Principais processos	Principais <i>outputs</i> obtidos	
Recuperação de Energia	Combustão	Energia	 <i>Downcycling</i>
Reciclagem Mecânica	Moagem e Incorporação	<i>Pellets</i> , flocos, pó, enchimento inerte	
Reciclagem Química	Hidrólise, Aminólise, Glicólise e Alcoólise	Polióis, Aminas Álcoois	 <i>Upcycling</i>
Reciclagem Termoquímica	Gasificação e Pirólise	Gás de síntese, cinzas Petróleo, gás, carvão	

3. Incorporação de resíduos de espuma rígida de poliuretano

Atualmente em Portugal, na gestão de resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos, onde se incluem os equipamentos de refrigeração, ainda não é comum a prática de recuperação e reutilização de espuma rígida de poliuretano como uma matéria-prima secundária.

Apesar de não ser considerado um resíduo perigoso, a finalidade dada ao poliuretano acarreta danos para o ambiente, levando à poluição atmosférica e do território, demorando anos a degradar-se no meio ambiente.

A reutilização deste material apresenta, assim, potencial para proteger o meio ambiente e para a indústria através de inúmeros benefícios que poderá trazer para as empresas, promovendo o seu desenvolvimento sustentável.

A sua reutilização leva a que sejam integrados resíduos em novos processos produtivos, que por sua vez, leva a reduzir a quantidade de matéria-prima virgem utilizada e poderá levar a diminuir custos e a potenciar o cumprimento da legislação em vigor, cada vez mais restrita relativa ao fim dado aos resíduos e relativamente a questões ambientais tais como a emissão de gases de efeito de estufa.

Dada a urgência de se encontrar soluções mais sustentáveis para a indústria, a valorização de espuma rígida de poliuretano, através da sua incorporação em novos materiais, tem sido objeto de estudo de modo a serem criados materiais e produtos mais ecológicos. Desta forma, o que seria anteriormente considerado como resíduo será valorizado através de diferentes técnicas de processamento, aumentando o seu tempo de vida útil.

Neste estudo procedeu-se a uma análise da informação disponível atualmente, tendo sido observado que os resíduos de espuma rígida de poliuretano podem ser incorporados em diferentes aplicações. Para isso, poderão ser submetidos a diversos tipos de processamento, inclusive reciclagem mecânica, química e termoquímica.

As aplicações selecionadas e apresentadas de seguida tiveram como base a análise da bibliografia científica e técnica existente, tendo sido também considerada a realidade da indústria portuguesa, ou seja, procurou-se que as incorporações a analisar fossem relativamente simples de ser aplicadas nos processos das indústrias portuguesas.

3.1. *Downcycling*

Numa perspetiva de *downcycling*, onde o resíduo é incorporado em materiais que apresentam um valor inferior ao produto original, os resíduos de espuma rígida de poliuretano podem ser agregados em diferentes materiais. Neste estudo foram aprofundados e detalhados casos de estudo das seguintes aplicações:



Figura 8 - Aplicações de espuma de poliuretano rígida numa perspetiva de *downcycling* consideradas no presente estudo.

No *downcycling* de poliuretano, que abrange a reciclagem mecânica, os resíduos de poliuretano são transformados em pequenas partículas (por exemplo: grânulos ou pó) que, posteriormente, poderão ser utilizadas para incorporar em novos materiais, não implicando um tratamento químico. Este processo apresenta a vantagem de ser um processo relativamente simples e menos custoso quando comparado com a reciclagem química e termoquímica.

De seguida é apresentada a análise dos diferentes estudos que comprovam a aplicabilidade de cada uma das incorporações mencionadas.

Como resultado desta análise, são apresentadas as características e aspetos importantes, bem como especificações técnicas do processo de incorporação, as características do resíduo e do produto final, bem como a sua aplicação.

3.1.1. Incorporação em materiais de construção – Argamassa

Após trituração dos resíduos de espuma rígida de poliuretano, estes são convertidos em partículas de baixa densidade que podem ser úteis na produção de materiais leves. A adição destes resíduos de espuma rígida de poliuretano a argamassa leve e betão é potencialmente uma alternativa viável à sua eliminação.

A mistura para a formação de argamassa leve é composta por água, agregados (areia/pedra), cimento e resíduos de espuma rígida de poliuretano (Figura 9).

¹Processo decorrente da interação de uma substância no interior ou na superfície de outra.



Figura 9 - Esquema da composição de argamassa leve.

O esquema geral da operação da incorporação de espuma rígida de poliuretano na argamassa encontra-se representado na figura 10.

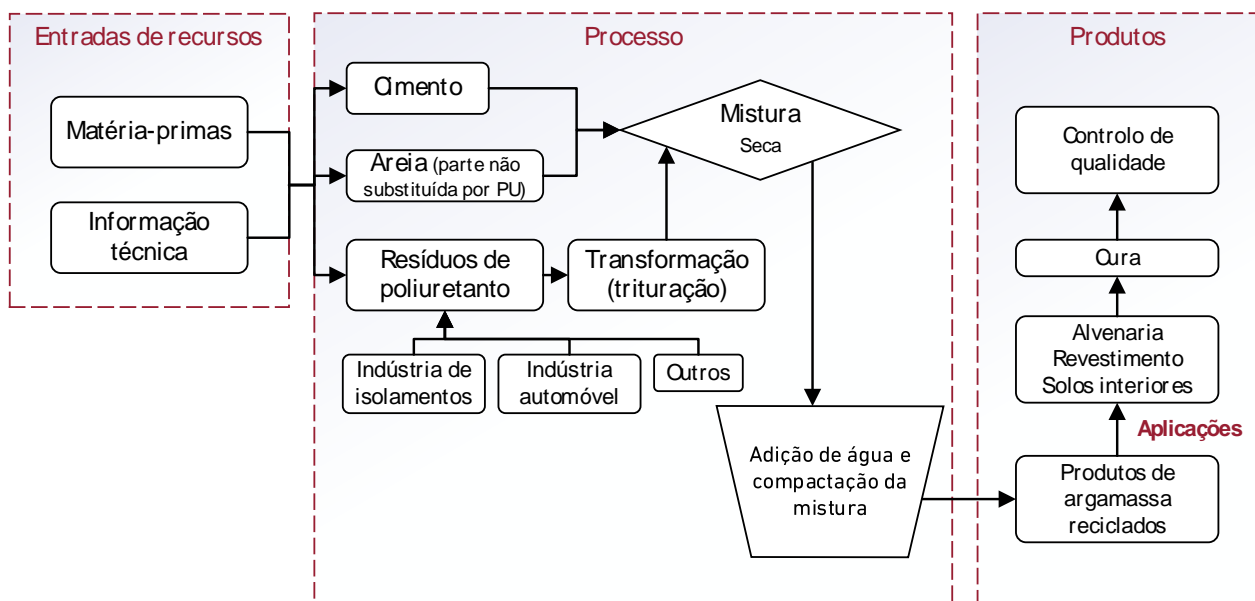


Figura 10 - Esquema geral da incorporação de espuma rígida de poliuretano em argamassa (Calderón et al., 2018).

Mounanga et al. (2008) realizaram um estudo experimental relativo à incorporação de resíduos de espuma de poliuretano (PUR) em misturas de argamassa para a produção de betão leve.

Neste estudo foram analisadas sete misturas de argamassa contendo várias frações volumétricas de espuma rígida de poliuretano (de 13,1% a 33,7%) e duas misturas de argamassa de referência (sem espuma). A mistura é composta por cimento (CEM II/B-LL

32.5R CE NF, com uma densidade de 3.050 kg/m^3), pedra de enchimento (densidade de 2.714 kg/m^3), areia (granulometria de 0-5 mm e densidade de 2.650 kg/m^3) e por espuma rígida de poliuretano proveniente da destruição de painéis isoladores usados na indústria de construção.

A espuma utilizada tem uma granulometria inferior a 10 mm e uma densidade de 45 kg/m^3 . No estudo foi referenciado, terem sido obtidas diferentes misturas de argamassa, com densidades compreendidas entre 1.100 kg/m^3 - 2.250 kg/m^3 , dependendo da fração de espuma rígida de poliuretano incorporado.

Ainda segundo este estudo, a condutividade térmica e a resistência à compressão da argamassa com espuma rígida de poliuretano são, respetivamente, 2 a 7 vezes e 2 a 17 vezes menores do que as da mistura de referência, dependendo da fração volumétrica da espuma rígida de poliuretano e das condições de cura. Além disso, o uso de espuma rígida de poliuretano na argamassa implica um forte aumento no encolhimento da secagem e na perda de massa durante os primeiros sete dias.

Com este estudo, Mounanga et al. (2008) mostraram que é possível fabricar argamassa leve utilizando espuma de poliuretano rígido.

Noutro estudo, realizado por Gadea et al. (2010), vários graus de argamassa foram obtidos através da mistura de cimento com diferentes quantidades de espuma rígida de poliuretano, agregado e água. As dosagens foram variadas para substituir os agregados por poliuretano reciclado, enquanto a quantidade de água foi otimizada para obter um bom manuseamento. Foram utilizados dois tipos de cimento neste estudo, CEM I 42.5 R, com densidade de 3.065 kg/m^3 , e CEM IV/B 42.5 N (EN 197-1), com densidade de 3.030 kg/m^3 . A areia utilizada apresenta uma granulometria de 0-4 mm e uma densidade de 2.700 kg/m^3 .

Os resíduos de espuma de poliuretano foram obtidos a partir da destruição de painéis utilizados na indústria automóvel. Os resíduos de espuma de poliuretano foram triturados até um tamanho de partícula entre 0 e 4 mm antes de serem utilizados como substituto de agregados. A densidade da mistura foi avaliada em $26 \pm 2 \text{ kg/m}^3$.

O procedimento consistiu na produção de argamassa tradicional (mistura de cimento, areia e água) e, posteriormente, na substituição de diferentes percentagens de areia por espuma rígida de poliuretano (0%, 25%, 50% e 100%).

Foram obtidas diferentes misturas de argamassa, com densidades compreendidas entre 1.110 kg/m^3 - 2.109 kg/m^3 , dependendo da fração de espuma rígida de poliuretano incorporada (Gadea et al., 2010).

Comparando as misturas com uma substituição de areia por poliuretano de 0% e 100%, a mistura de argamassa com uma substituição de 100% apresenta uma resistência mecânica 50% inferior. As argamassas obtidas podem ser utilizadas para uso não estrutural (paredes divisórias, divisórias, etc.), mas potencialmente também para aplicações que requerem uma quantidade de absorção de choque (como juntas) (Gadea et al., 2010).

Gadea et al. (2010) afirmam que a quantidade de espuma presente na composição é o fator mais importante para explicar a variação nas propriedades de cada uma das misturas.

Concluíram que é tecnicamente possível utilizar espumas poliméricas de resíduos industriais no fabrico de argamassas.

Noutro estudo, realizado por Ben Fraj et al. (2010), foram examinadas as propriedades mecânicas e parâmetros de durabilidade em agregados de argamassa leve com incorporação de resíduos de espuma rígida de poliuretano.

Os materiais utilizados neste estudo foram o cimento CEM I 52,5 N, uma areia de rio, com granulometria de 0-6,3 mm e densidade 2.580 kg/m³ e agregados de cascalho, com granulometria de 8-20 mm e densidade 2.590 kg/m³.

Ao contrário dos estudos anteriormente analisados, Ben Fraj et al. (2010) estudaram a incorporação de espuma rígida de poliuretano de maior granulometria, 8-20 mm, com uma densidade de 21 kg/m³.

Foram preparadas 4 misturas de argamassa leve com incorporação de resíduos de espuma rígida de poliuretano, numa fração que varia entre 34-45%.

Os resultados deste estudo mostraram que o uso de resíduos de espuma rígida de poliuretano permitiu reduzir em 29-36% a densidade seca da argamassa, em comparação com a da argamassa sem incorporação de resíduos de espuma. A redução da densidade deve-se ao aumento da porosidade total da argamassa, o que também permite maior permeabilidade.

Com este estudo, Ben Fraj et al. (2010) provaram que existe viabilidade na produção argamassa leve com resíduos de espuma rígida de poliuretano. Concluíram também que as argamassas analisadas mostraram uma boa trabalhabilidade², que foi melhorada quando se utilizaram agregados de espuma rígida de poliuretano pré-humedecidos.

Analisaram o comportamento da fadiga nas argamassas leves com incorporação de resíduos de espuma rígida de poliuretano, ao substituírem a areia por resíduos de poliuretano nas proporções de 50%, 60% e 75%.

Neste estudo foram utilizados os cimentos CEM II e CEM IV, areia, com uma granulometria máxima de 4 mm e dois tipos de resíduos de poliuretano (A e B), que foram triturados até atingirem uma granulometria máxima de 4 mm.

Uma das espumas, de cor branca, tem origem na indústria de construção e refrigeração, com uma densidade de 1.067 kg/m³. A segunda espuma, de cor cinza, provém da indústria de componentes automóveis, com uma densidade de 1.209 kg/m³.

Foram realizados ensaios onde as diferentes argamassas foram submetidas a ciclos sucessivos de carga e descarga sob compressão. Estes ensaios confirmam a capacidade de fadiga e as propriedades estruturais das argamassas, aspetos indicativos da sua durabilidade a longo prazo e adequação para utilização em trabalhos de alvenaria, os resultados obtidos de deformação máxima par cada ensaio são apresentados na tabela 4.

² Trabalhabilidade: propriedade de um material poder ser facilmente preparado e aplicado em obra.

Tabela 4- Ensaio de fadiga de argamassa com poliuretano (Junco et al., 2018).

Ensaio (% de poliuretano cimento/areia)	Deformação máxima (mm/m)	
	120 ciclos	300.000 ciclos
0% 1/4	0,8532	1,0530
0% 1/6	0,6660	0,8441
50% A 1/4	1,1924	1,5138
50% B 1/4	1,2350	1,7819
60% B 1/4	1,6550	2,5329
75% A 1/6	1,8231	2,0085

Junco et al. (2018) concluíram que as argamassas de cimento com substituições de 50% e 60% de areia por resíduos de espuma rígida de poliuretano triturado são capazes de suportar ciclos de carga e descarga semelhantes aos que as argamassas utilizadas em trabalhos de alvenaria normalmente têm de suportar em construções, o que é uma garantia da durabilidade dessas argamassas uma vez colocadas no local.

Noutro estudo de Junco et al. (2012), foram examinados diferentes tipos de argamassa com incorporação de resíduos de espuma de poliuretano. A mistura da argamassa contém cimento do tipo CEM I 42.5 R, com densidade de 3.065 kg/m³, areia de rio, com granulometria entre 0-4 mm e densidade 2.600 kg/m³ e resíduos de espuma rígida de poliuretano com origem em painéis usados na indústria de refrigeração, com uma granulometria de 0-1 mm e densidade de 1.083 kg/m³. Foram preparadas diferentes misturas, primeiramente através da substituição de diferentes quantidades de areia por volumes equivalentes de poliuretano (0%, 25%, 50% e 100%) e, em seguida, com diferentes proporções de cimento/agregados (1/3, 1/4 e 1/6).

Junco et al. (2012) concluíram que este tipo de argamassa consegue incorporar grande quantidade de resíduos de espuma rígida de poliuretano, dependendo da aplicação, o que significa que até 100% do agregado pode ser substituído por resíduos de espuma rígida de poliuretano.

Para além disto, a incorporação de espuma rígida de poliuretano pode melhorar a trabalhabilidade em geral, reduzindo a quantidade de água necessária para uma boa consistência, o que pode ser útil em aplicações, como em reboco de paredes, uma vez que a argamassa mais leve tem maior trabalhabilidade e capacidade de cobertura.

Em geral, as argamassas leves apresentam um comportamento semelhante às argamassas convencionais quando submetidas a ambientes agressivos. Em todos os casos, mesmo nos testes padronizados mais agressivos para a determinação da durabilidade dos painéis de poliuretano utilizados na construção, confirmou-se que as resistências mecânicas, tanto em flexão quanto em compressão, permaneceram praticamente inalteradas.

3.1.2. Incorporação em materiais de construção – Asfalto

O asfalto é um produto composto por uma mistura de betume, agregados minerais e aditivos utilizados para a pavimentação de estradas e outras superfícies. As misturas betuminosas a quente requerem grandes quantidades de agregados e ligantes asfálticos para revestimento de estradas e outros tipos de camadas betuminosas. Portanto, a investigação sobre o uso de materiais reciclados para a fabricação de camadas betuminosas é de grande interesse do ponto de vista ambiental.

As misturas betuminosas asfálticas podem ser preparadas com a substituição total ou parcial de filler/enchimento por resíduos de espuma de poliuretano. A sua utilização não se limita apenas a reduzir a quantidade de resíduos de poliuretano e diminuir o consumo de recursos naturais, que por si só já são objetivos com grande importância, mas também porque se pretende determinar quais destes resíduos, se incorporados, resultam em melhorias nas propriedades e aplicações de betume (Gutiérrez-González et al., 2017).

No estudo de Gutiérrez-González et al. (2017) foi utilizado resíduo de poliuretano termoestável na forma de espuma com cor cinzenta. A composição química dos resíduos de espuma de poliuretano encontra-se representada na seguinte tabela.

Tabela 5- Composição química dos resíduos de espuma de poliuretano usado na mistura betuminosa (Gutiérrez-González et al., 2017).

Elemento Químico	Carbono	Oxigênio	Nitrogênio	Hidrogênio	Cálcio	Outros
Resíduos de Espuma de Poliuretano (%)	65,5	19,0	7,2	6,2	1,0	1,1

A mistura é composta por betume (tipo comercial padrão 50/70), agregados siliciosos (com densidade de 2,65 g/cm³ a uma taxa de abrasão de 20,7%) e resíduos de espuma de poliuretano triturado (com tamanhos entre 0 e 3 mm e densidade de 68 Kg/m³) (Gutiérrez-González et al., 2017).

Foram realizados vários testes experimentais, nomeadamente teste de Marshall³, com percentagens diferentes de resíduos de espuma de poliuretano. Em todos eles, tanto o betume como as partículas finas, foram aquecidos previamente a 160 °C durante 10 horas (Gutiérrez-González et al., 2017). As amostras foram produzidas e compactadas conforme representando na tabela seguinte:

³ Teste de Marshall: Ensaio mecânico que consiste na quebra de corpos de prova cilíndricos previamente preparados através da aplicação de uma carga vertical a uma velocidade constante de deformação, visa determinar a estabilidade e a fluência de misturas betuminosas de asfalto. O objetivo do teste Marshall é determinar o teor ótimo de betume para uma combinação específica de agregados.

Tabela 6- Composição das diferentes misturas de betume e poliuretano (Gutiérrez-González et al., 2017).

Teste	Composição
A	Mistura de referência sem espuma de poliuretano.
B	Mistura com substituição de 50% em peso de <i>filler</i> por resíduo de poliuretano incorporado a frio na mistura quente.
C	Mistura com substituição de 100% em peso de <i>filler</i> por resíduo de poliuretano incorporado a frio na mistura quente.
C'	Mistura com substituição de 100% em peso de <i>filler</i> por resíduo de poliuretano embebido por 2 horas antes.

Foram calculadas as densidades relativas e conteúdo de cavidade e, com base nestes resultados, determinou-se o teor ótimo de ligante para uma mistura de agregados numa granulometria específica.

Quanto às propriedades físicas, observou-se que a adição de polímeros teve efeito no volume, já que todas as misturas que incorporaram resíduos de espuma de poliuretano apresentaram aumento de volume e as partículas finas mais humedecidas (nomeadamente nas misturas onde não foram aquecidos polímeros nem previamente embebidos na compactação da amostra).

Os resultados de densidade indicaram que as misturas contendo resíduos de espuma de poliuretano apresentaram uma redução considerável em comparação com aquelas que não incorporaram esse resíduo (Teste A), sendo o efeito mais pronunciado nas misturas com maiores percentagens de resíduos de espuma de poliuretano (Teste C), conforme apresentando na figura 11.

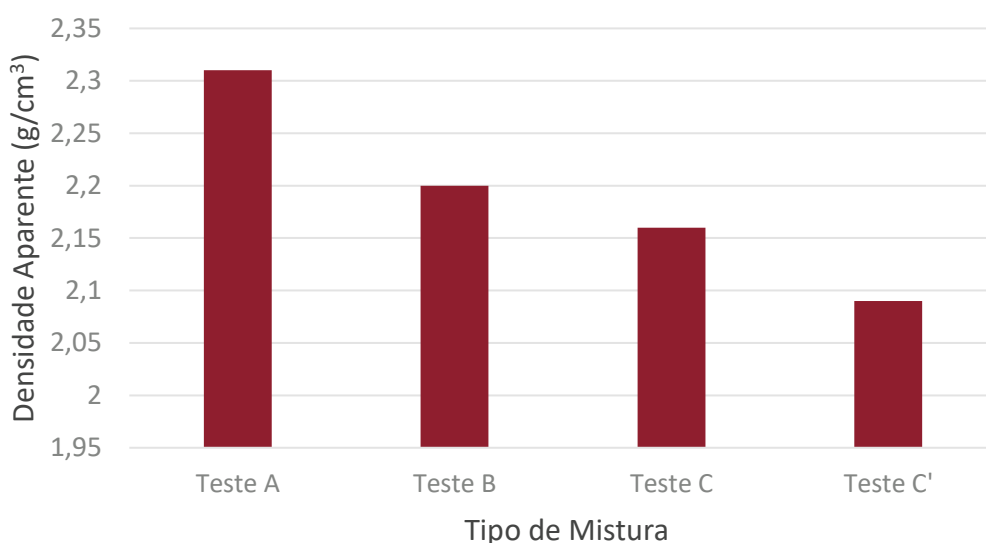


Figura 11- Resultados de densidade aparente das misturas de betume e poliuretano (Gutiérrez-González et al., 2017).

Assim como ocorre com as densidades, as estabilidades de Marshall variam linearmente com o aumento das quantidades de espuma de poliuretano, produzindo uma queda nesses valores, conforme mostra na tabela 7. Esse efeito pode ser explicado pela falta de interação do polímero como ligante na mistura. Para evitar essa queda na estabilidade, é necessário aquecer previamente o polímero para que ele possa reagir com o betume e, assim, ter um efeito maior de reforço. Isso é observado na mistura teste C, em que as espumas de poliuretano são aquecidas previamente por duas horas. Estudos anteriores mostram que a capacidade de um polímero servir como ligante numa mistura betuminosa deve-se à reação entre o betume e o polímero, produzindo uma massa homogênea que aumenta a capacidade de ligação da mistura (Gutiérrez-González et al., 2017).

Tabela 7 - Estabilidade de Marshall das misturas de betume com poliuretano (Gutiérrez-González et al., 2017).

	Teste A	Teste B	Teste C	Teste C'
Estabilidade <i>Marshall</i> (kN)	19,54	11,95	3,73	7,65

Por sua vez, a adição de polímeros aumenta a deformação da mistura, conforme observado na tabela 8.

Tabela 8 - Deformação plástica e razão de Marshall de acordo com as diferentes misturas de betume com poliuretano (Gutiérrez-González et al., 2017).

	Teste A	Teste B	Teste C	Teste C'
Deformação Plástica (mm)	3,59	3,72	4,55	3,28
Razão de <i>Marshall</i> (média)	5,44	3,21	0,82	2,33

No entanto, nas misturas da Série C, em que 100% do enchimento foi substituído por espuma, a deformação foi menor. A imersão prévia da espuma reduziu a deformação, indicando que o polímero não deve ser incorporado na mistura a frio.

A alta deformação sugere uma ligação insuficiente entre os materiais, levando a um aumento no volume de cavidades e uma redução nas cavidades não preenchidas. A adição do polímero à mistura melhora a sua trabalhabilidade, indicando que o processo de assentamento e compactação no local será aceitável devido à ação lubrificante do polímero (Gutiérrez-González et al., 2017).

Gutiérrez-González et al. (2017), concluíram que a imersão da mistura na temperatura de mistura antes da compactação pode melhorar as misturas resultantes e evitar aumentos de volume.

A proporção adequada de polímeros na mistura é importante para prevenir processos de separação e desagregação.

A incorporação de resíduos de espuma de poliuretano pode reduzir a densidade das misturas betuminosas, e o uso de polímeros pode aumentar sua resistência ao envelhecimento.

O período de imersão antes da compactação é fundamental para obter materiais com aplicações práticas na construção de rodovias (Gutiérrez-González et al., 2017).

Noutro estudo, Salas et al. (2018), afirmam que podem ser utilizados resíduos de espuma de poliuretano como modificadores de betume para mistura asfáltica a quente.

De acordo com os autores, a partir de um betume com um grau de penetração de 50/70, foram produzidas e testadas várias amostras com percentagens de resíduos em peso que variam entre 1-5% (Salas et al., 2018). Os resultados dos testes concluíram que o betume modificado com 5% de resíduos de poliuretano demonstrou uma maior dureza e uma maior temperatura de amolecimento, impedindo de ser trabalhado.

No entanto, para percentagens inferiores, foram obtidas melhorias na estabilidade e menor deformabilidade, sendo um material promissor, contribuindo simultaneamente para a reciclagem de materiais residuais. A reciclagem de resíduos provenientes da produção de espuma de poliuretano não só traz benefícios ambientais, como também melhora as propriedades do betume e do asfalto misturado a quente, resultando num melhor desempenho em pavimentos betuminosos (Salas et al., 2018).

3.1.3. Incorporação em materiais de construção – Compósito de gesso

A mistura de poliuretano com gesso tem sido objeto de estudo, de forma que seja utilizada uma menor quantidade de gesso, um recurso natural não renovável.

As composições das misturas variam entre os diferentes estudos e finalidades, possuindo, no entanto, a água, o gesso e a espuma rígida de poliuretano como elementos transversais a todas para formar o compósito de gesso (Figura. 12).

O compósito de gesso pode posteriormente ser utilizado para diversos produtos utilizados no setor da construção, garantindo boas características de isolamento.



Figura 12- Esquema da composição de compósitos de gesso.

A valorização do poliuretano através da mistura com gesso, formando compósitos de gesso, foi abordada por Alameda et al. (2016), que estudaram a possibilidade de incorporar numa placa de gesso, resíduos de espuma rígida de poliuretano, resultantes do processo de fabrico de painéis de isolamento das indústrias de construção e de refrigeração e fibras de polipropileno.

Para isto, foi feita uma mistura que engloba gesso classificado como B1/20/2 pela norma EN 13279-1, com um grau de pureza de 87,7%, resistência de compressão $\geq 2 \text{ N/mm}^2$, densidade de $2,32 \text{ kg/m}^3$, granulometria em que cerca de 50% da amostra apresentou tamanho abaixo de $50 \mu\text{m}$ e com cálcio sulfato hemi-hidratado como seu principal componente.

O poliuretano, após ser triturado, é apresentado como pó, com uma granulometria de cerca de 0-0,5 mm, com uma densidade real de 1.080 kg/m^3 e uma densidade aparente de 72 kg/m^3 .

As fibras de polipropileno possuem na sua composição carbono, hidrogénio, azoto e enxofre e têm aproximadamente $30 \mu\text{m}$ de diâmetro e 12 mm de comprimento, com uma força elástica que varia entre 300 e 400 MPa (Megapascal).

O processo de preparação da placa de gesso cartonado abrangeu a adição gradual de poliuretano em substituição do gesso, tendo sido estudados diferentes raios de poliuretano e gesso. As fibras de propileno com dosagens de 2% e 4% do peso de gesso foram uniformemente dispersas em água. Os componentes secos foram misturados de forma homogênea, sendo posteriormente adicionada a água com propileno e misturada de acordo com o standard EN 13279-2, seguindo a sua incorporação em moldes.

As diferentes misturas foram submetidas por 7 dias a uma temperatura de 24°C e a uma humidade relativa de $50 \pm 1\%$ e seguidamente a um processo de secagem a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingir uma massa constante, sendo posteriormente arrefecidas à temperatura ambiente.

Os resultados do estudo indicaram que o aumento das quantidades de resíduos poliméricos se traduziu em reduções significativas na relação peso/superfície, força mecânica e dureza superficial do gesso, obteve melhorias na sua resistência térmica e não apresentou propriedades inflamáveis (Alameda et al., 2016).

Gómez-Rojo et al. (2019) estudaram a possibilidade de incorporar espuma rígida de poliuretano de diferentes indústrias em matrizes de gesso. Os resíduos de poliuretano tinham diferentes formas, tendo origem no desperdício resultante do processo de fabrico de painéis, painéis rejeitados e resultantes de testes da indústria de painéis de isolamento do setor da refrigeração.

Para a preparação da mistura, os poliuretanos foram em primeiro lugar triturados. O processo foi realizado em laboratório tendo os poliuretanos apresentado uma granulometria que rondou os 100 e os 230 μm , uma densidade aparente entre 45,5 - 141,7 kg/m^3 , uma densidade real entre 1.052,7 - 1.370,9 kg/m^3 e um potencial de absorção de água entre 2 - 49,0%, dependendo da forma do poliuretano.

É importante ter em consideração que a granulometria e os valores de densidade são as características que vão determinar as propriedades mecânicas do material de construção. A mistura foi feita com o rácio de 1 parte de gesso para 1,5 partes de resíduos de espuma de poliuretano.

Os resultados indicam que a mistura de gesso com poliuretano apresenta potencial para ser utilizada em materiais de construção, não sofrendo lixiviação e apresentando boa resistência mecânica, melhor condutividade térmica e menor peso (Gómez-Rojo et al., 2019).

Também Dolezelová et al. (2021) analisaram e compararam diferentes misturas de compósitos de gesso, envolvendo diferentes materiais de baixo peso, nomeadamente, areia de sílica, perlite, agregado de argila expandida e resíduos de espuma de poliuretano, resultantes da indústria de refrigeração.

O poliuretano foi triturado antes da sua utilização, possuindo uma densidade de 180 kg/m^3 , granulometria de até 0,5 mm. A mistura foi realizada de acordo com o protocolo CSN EN 196-1, envolvendo a mistura de água, retardante e gesso do tipo A2, classificado de acordo com o protocolo CSN EN 13279-1.

O processo começou com a mistura de água com o retardante para a dissolução do mesmo. De seguida, foi adicionado gesso seco, sendo colocada a mistura num misturador automático por 4 minutos, de acordo com o seguinte processo:

- mistura de 30 segundos a baixa velocidade (140 rpm);
- um segundo processo de mistura de 30 segundos, em que foi adicionado o poliuretano;
- 30 segundos de mistura a alta velocidade (285 rpm);
- 90 segundos de pausa;
- 60 segundos de mistura em alta velocidade.

A mistura foi por fim colocada em moldes e compactada mecanicamente por três horas e armazenada em laboratório a 23 ± 2 °C e a uma humidade relativa de $50 \pm 5\%$.

Os resultados indicaram que os compósitos com resíduos de espuma de poliuretano têm menor resistência, comparativamente aos restantes materiais, mas melhores propriedades de isolamento térmico (Dolezelová et al., 2021).

Deste modo, as suas propriedades podem ser consideradas úteis para determinados tipos de construção, incluindo blocos leves ou placas de isolamento térmico interno, sendo, de acordo com este estudo, necessária pesquisa adicional para ser obtida uma melhor aderência ao substrato para ser utilizado como placa de isolamento. Adicionalmente foi a mistura que apresentou menor impacto ambiental, realçando o valor ecológico da mistura (Dolezelová et al., 2021).

Dada a crescente consciencialização por parte do mercado por produtos mais ecológicos, também A. Rodrigo-Bravo (2022) estudaram o impacte ambiental de dois tipos de telhas de teto de gesso através de uma análise comparativa de análise de ciclo de vida. Ambas telhas foram fabricadas numa das maiores empresas de produção de telhas de gesso na Europa, localizada em Espanha.

Um tipo de telha corresponde a uma telha de gesso tradicional e outra é composta por poliuretano reciclado resultante dos processos e testes de produção da indústria de refrigeração (A. Rodrigo-Bravo, 2022).

A composição da mistura das telhas com poliuretano consistiu na mistura das matérias-primas apresentadas na tabela 9, não tendo sido apresentada informação sobre o processo.

Tabela 9 - Composição das telhas com poliuretano como matéria-prima (A. Rodrigo-Bravo, 2022).

Matéria-prima	Quantidades
Poliuretano	0,35 Kg/m ²
Fluidificante	0,04 Kg/m ²
Gesso	4,23 Kg/m ²
Água	6,09 Kg/m ²
Fibras	0,06 Kg/m ²
Cal	0,25 Kg/m ²
Palete	0,14 Kg/m ²
Embalagem de cartão	0,04 Kg/m ²
Embalagem de plástico	0,03374 Kg/m ²

Após análise, os resultados indicaram que a telha com poliuretano reciclado tem uma melhor performance ambiental, usando 25% menos água, 32% menos gesso, 14% menos energia e menos 31% de resíduos não perigosos comparativamente à telha sem material reciclado (A. Rodrigo-Bravo, 2022).

3.1.4. Incorporação em solas de sapatos

Hiranobe et al. (2023), estudaram a possibilidade de utilizar resíduos de poliuretano como enchimento em compósitos feitos de borracha de estireno, butadieno e borracha natural para a produção de solas de sapatos. Os enchimentos são normalmente utilizados para melhorar as propriedades mecânicas dos materiais à base de borracha. Contudo, para avaliar o modo como esses enchimentos reforçam os compósitos, é necessário compreender as interações interfaciais que ocorrem entre a matriz polimérica e o material de enchimento. O material utilizado foi:

- Borracha sintética de estireno butadieno, com viscosidade Mooney superior a 49,0 e um teor de estireno de 23,5%;
- Borracha natural com viscosidade Mooney superior a 98,0;
- Resíduos de poliuretano, moídos e peneirados, para obter uma granulometria inferior a 30 mesh⁴ ~0,6 mm;
- Reagentes químicos.



Figura 13- Sola de sapato com resíduos de poliuretano (Hiranobe et al., 2023).

⁴ mesh: número de aberturas (peneira) por polegada linear.

As proporções definidas foram:

- 70 phr⁵ de borracha sintética e 30 phr de borracha natural.
- Os resíduos de poliuretano foram incorporados nas seguintes quantidades: 0, 10, 20, 30 e 40 phr.

O processo de preparação dos compósitos, consistiu em moer a borracha natural e a borracha sintética num moinho de dois rolos (Makintec 379 M) a 65 °C e a uma fricção de 1:1,25.

Após homogeneização da mistura, incorporou-se os reagentes de ativação e processamento, os resíduos de poliuretano e, posteriormente, o reagente de reticulação e aceleradores de vulcanização (Hiranobe et al., 2023).

As propriedades reométricas⁶ dos compósitos foram medidas a uma temperatura isotérmica de 160 °C, e os compósitos vulcanizados numa prensa hidráulica a 3,0 MPa, a 160 °C (Hiranobe et al., 2023).

O torque mínimo foi progressivamente aumentando com a incorporação de resíduos de poliuretano, o que foi associado ao aumento da viscosidade devido à presença de enchimento. Além disso, a incorporação deste resíduo e o aumento do número de ligações cruzadas promoveram um maior torque máximo (Hiranobe et al., 2023).

As micrografias dos compósitos preenchidos com 10 phr⁷ e 20 phr de resíduos de poliuretano mostraram uma superfície mais lisa, devido à boa dispersão e interação matriz-enchimento. No entanto, a adição de 30 phr e 40 phr de resíduos de poliuretano produziu incrustações na superfície dos compósitos, causadas pelo excesso de enchimento. À medida que se adicionou mais enchimento, a superfície tornou-se mais rugosa porque os bordos dos resíduos emergiam (Hiranobe et al., 2023).

A resistência à abrasão da mistura de borrachas aumentou com a adição de resíduos de poliuretano em todas as frações de peso (Hiranobe et al., 2023).

Os ensaios reométricos realizados em compósitos utilizando resíduos de poliuretano revelaram que a presença deste enchimento não teve impacto no tempo ideal de cura dos materiais.

No entanto, a incorporação do enchimento resultou num aumento da rigidez dos compósitos preenchidos, em comparação aos não preenchidos, conforme indicado pelos resultados de variação de torque e dureza.

O comportamento térmico dos compósitos permaneceu inalterado após a adição dos enchimentos. Adicionalmente, a densidade de ligações cruzadas aumentou

⁵ phr: per hundred rubber.

⁶ Propriedades reométricas: propriedades que envolvem o comportamento de materiais quando submetidos a forças mecânicas e deformações.

⁷ phr: *per hundred rubber*.

proporcionalmente à quantidade de resíduos de poliuretano utilizada (Hiranobe et al., 2023). Foi observada uma forte interação interfacial entre a mistura de polímeros e o material de enchimento.

Desta forma, demonstrou-se que os resíduos de poliuretano podem ser reciclados e aplicados no fabrico de solas de sapatos, oferecendo uma alternativa sustentável, evitando danos ambientais e reduzindo o custo de matérias-primas.

3.1.5. Sorção de óleos

O pó reciclado de espuma rígida de poliuretano é um excelente material para absorver derrames de óleos e como aglutinante de óleo (Zia et al., 2007).

O plano experimental do estudo de Santucci and Fiore (2021), foi desenhado para avaliar a eficácia dos resíduos de poliuretano derivados de frigoríficos em fim de vida na absorção de substâncias oleosas, de acordo com a norma ASTM F726–17.

Desta forma, o objetivo é que seja viável uma nova fase de utilização deste material como absorvente recuperado, com os menores requisitos possíveis quanto à complexidade técnica e custos económicos e ambientais relacionados (Santucci & Fiore, 2021).

Os óleos estudados foram:

- Combustível diesel (DENSIDADE: 0,83 Kg/dm³ | VISCOSIDADE: 3 mm²/s a 40°C)
- Óleo de motor comercial- 10w40 Prestige (DENSIDADE: 0,87 Kg/dm³ | VISCOSIDADE: 95 mm²/s a 40°C)
- Óleo de motor comercial- 20w50 Select (DENSIDADE: 0,88 Kg/dm³ | VISCOSIDADE: 140 mm²/s a 40°C)

As suas propriedades hidrofóbicas e de alta porosidade conferem a estes resíduos a possibilidade de serem aplicados como matéria-prima primária na fabricação de absorventes industriais, que podem absorver petróleo bruto e subprodutos relacionados.

A US EPA⁸ define características fundamentais para estes produtos. Tais como:

- Serem oleofílicos (atraírem os óleos);
- Serem hidrofóbicos (repelirem a água).

Os equipamentos de contingência para derrames de óleo na forma de almofadas e barreiras feitas com resíduos de espuma de poliuretano podem absorver 20 a 40 vezes o seu próprio peso em óleo, enquanto os sorventes granulados sintéticos geralmente têm menor capacidade de absorção, entre 5 e 30 vezes seu peso (Santucci & Fiore, 2021).

⁸ US EPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)

Foi observado por meio da análise visual dos resíduos de poliuretano a presença de impurezas de grande tamanho, como plástico, papel e folha de alumínio, além de partículas mais finas.

Para tratar essa amostra, foi necessário realizar um pré-tratamento que consistiu na peneiração da amostra em peneiras com dimensões sucessivas de 0,71 mm e 5 mm (Santucci & Fiore, 2021). Dessa forma, foi possível separar a fração fina (com dimensões menores que 0,71 mm) da fração grossa (com dimensões maiores que 0,71 mm), eliminando as impurezas de tamanho superior a 5 mm e obtendo uma fração que variou entre 0,71 mm e 5 mm. Os ensaios foram realizados com 3 frações granulométricas diferentes e comparados com dois produtos comerciais utilizados como sorventes soltos para controle de derrames de petróleo: Sepiolite⁹ e OKU-PUR¹⁰.

As características dos diferentes tipos de amostras utilizadas nos ensaios de sorção de óleos são apresentadas na tabela 10.

Tabela 10- Caracterização das diferentes amostras utilizadas em testes de sorção de óleo (Santucci & Fiore, 2021).

Tamanho (mm)	Identificação da amostra	Densidade (kg /m ³)
< 0,71	Resíduos de poliuretano	129,65
0,71 - 5	Resíduos de poliuretano	47,57
> 0,71	Resíduos de poliuretano	42,00
2 - 4	Sepiolite ¹¹	440
< 1	OKU-PUR ¹²	127,5

No que diz respeito às características analisadas para a correta aplicação deste resíduo, foram analisados os seguintes parâmetros (de acordo com os métodos de referência) (Santucci & Fiore, 2021):

- Velocidade de combustão (UNI CEN/TS 16023:2014);
- Composição química (UNI EN 13657:2004 e UNI EN ISO 11885:2009);
- Densidade (ASTM D 5057-10);
- Conteúdo de compostos orgânicos, policlorobifenilos e pesticidas (EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018, EPA 5021A 2014 + EPA 8260D 2018);
- Liberação de contaminantes no meio ambiente (UNI EN 12457-2), através de um teste de lixiviação;

⁹ Sepiolite: material adsorvente tradicional feito de grânulos de minerais argilosos de silicato de magnésio.

¹⁰ OKO-PUR: aglutinante de óleo de saturação total em pó, derivado, de resíduos de espuma plástico.

¹¹ Sepiolite: material adsorvente tradicional feito de grânulos de minerais argilosos de silicato de magnésio.

¹² OKO-PUR: aglutinante de óleo de saturação total em pó, derivado, de resíduos de espuma plástico.

- Granulometria, realizada através de uma peneira Giuliani IG3/EXP equipada com 7 peneiras de diferentes malhas.

Foi realizado o teste de capacidade de absorção de óleo (pela norma ASTM F728-17), nas diferentes granulometrias de resíduos de poliuretano e em dois produtos comerciais, de acordo com a figura 14.

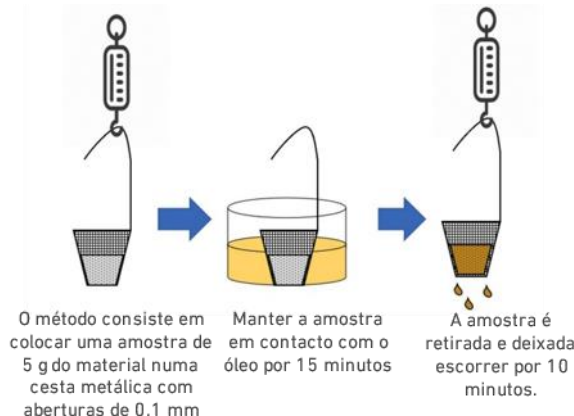


Figura 14-Esquema do procedimento aplicado para os testes de sorção de óleo (Santucci & Fiore, 2021).

A capacidade de absorção é medida pesando a amostra após o período indicado, com um tempo adicional recomendado para óleos mais pesados ou oxidados. Os testes foram realizados com três tipos de óleo, com diferentes densidades e viscosidades (Santucci & Fiore, 2021).

Os resultados das capacidades de absorção de óleo dos materiais testados (g de óleo / g de adsorvente) são apresentados na tabela 11.

Tabela 11- Capacidades de absorção de óleo das amostras testadas (Santucci & Fiore, 2021).

Descrição da amostra	Combustível Diesel	Óleo para motor 10w50	Óleo para motor 20w50
Resíduos de poliuretano (> 0,71 mm)	4,51 ± 0,64	5,11 ± 0,50	7,02 ± 1,49
Resíduos de poliuretano (0,71 mm - 5 mm)	4,17 ± 0,31	7,36 ± 0,50	6,41 ± 2,41
Resíduos de poliuretano (< 0,71 mm)	7,07 ± 0,23	7,72 ± 0,80	10,30* ± 0,89
OKU-PUR ¹³ (< 1 mm)	3,26 ± 0,24	4,60 ± 0,30	5,27* ± 0,11
Sepiolita ¹⁴ (2 mm - 4 mm)	1,30 ± 0,01	1,34 ± 0,14	1,64 ± 0,06

¹³ OKO-PUR: aglutinante de óleo de saturação total em pó, derivado, de resíduos de espuma plástico.

¹⁴ Sepiolite: material adsorvente tradicional feito de grânulos de minerais argilosos de silicato de magnésio.

O desempenho de absorção de óleo por resíduos de poliuretano foi promissor, em comparação com produtos minerais (sepiolita¹⁵) e orgânicos (OKO-PUR¹⁶) comercialmente usados para controlar derrames de óleo.

Em particular, a fração fina de resíduos de poliuretano (dimensões abaixo de 0,71 mm) revelou um desempenho de absorção de óleo pelo menos 2-3 vezes maior do que os produtos comerciais (Santucci & Fiore, 2021).

3.2. *Upcycling*

Foi também estudada a aplicabilidade de processos *upcycling* para os resíduos de espuma rígida de poliuretano. Estes processos tornam possível a obtenção de produtos de maior valor. Neste estudo foram aprofundados e detalhados casos de estudo dos seguintes processos *upcycling*, conforme ilustrado na figura seguinte.



Figura 15- Processos *Upcycling* (Químico e Termoquímicos).

3.2.1. Reciclagem química – Glicólise

A glicólise é o processo de reciclagem química mais utilizado para o poliuretano (figura 16). Consiste numa reação de transesterificação da ligação uretano com glicóis de baixo peso molecular, na qual a estrutura do poliuretano é degradada durante a reação de transesterificação, onde os glicóis se ligam aos grupos funcionais do uretano e libertam aminas e polióis.

¹⁵ Sepiolite: material adsorvente tradicional feito de grânulos de minerais argilosos de silicato de magnésio.

¹⁶ OKO-PUR: aglutinante de óleo de saturação total em pó, derivado, de resíduos de espuma plástico.

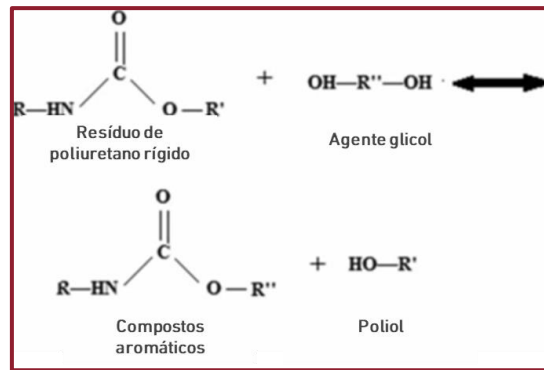


Figura 16- Processo químico da glicólise. Adaptado de: (Simon et al., 2018).

Segundo o estudo realizado por Simón, D., et al, onde foram analisadas diferentes tecnologias de reciclagem química, atendendo à sua maturidade tecnológica e económica, quantidade e qualidade dos resíduos suscetíveis de serem reciclados e saídas comerciais dos produtos obtidos, o processo de glicólise apresenta um nível de maturidade superior aos restantes processos de reciclagem química de poliuretano, como se pode ver na figura 17.

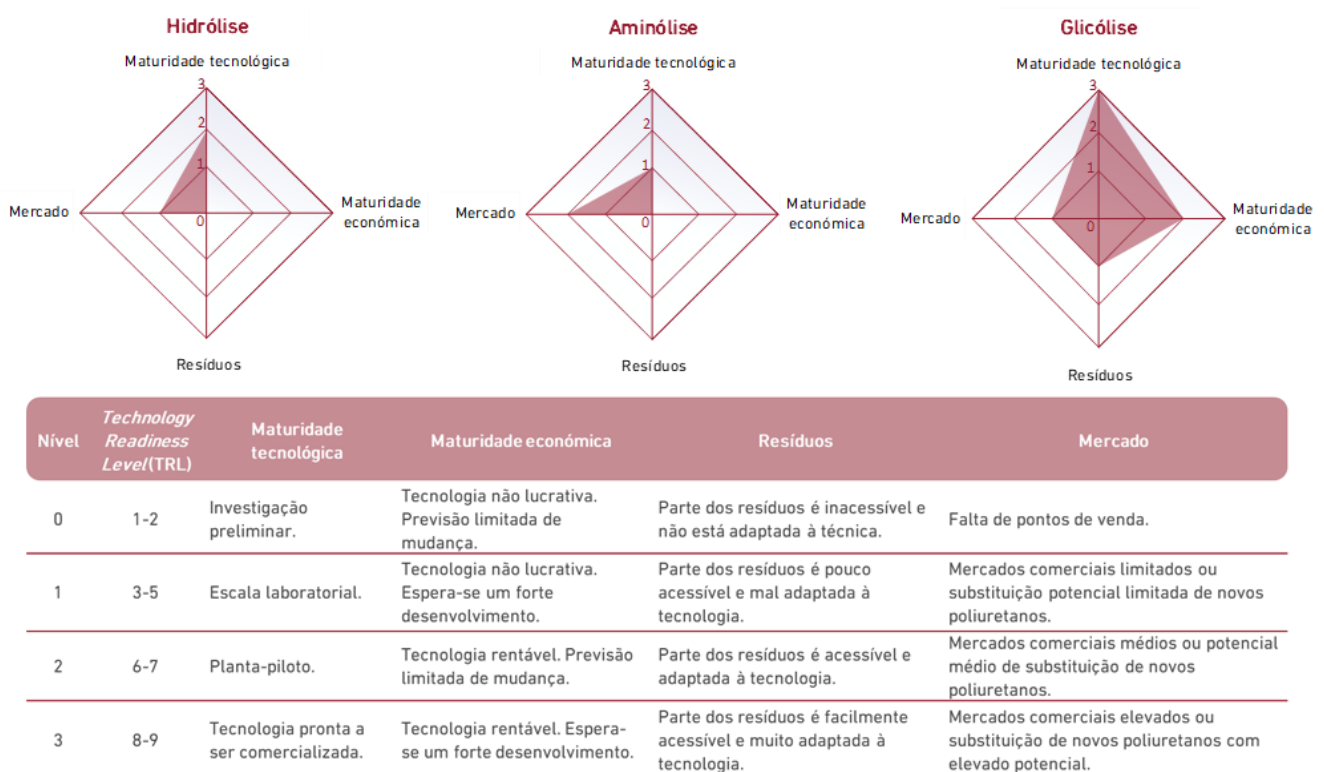


Figura 17- Nível de maturidade dos processos químicos Hidrólise, Aminólise e Glicólise. Adaptado de: (Simon et al., 2018).

Existem dois tipos de processos de glicólise, processo de fase-única e processo de duas fases (figura 18). A grande diferença entre estes dois processos é a mistura resultante após a reação. O processo de duas fases permite obter uma maior qualidade de produtos

recuperados do que o processo de fase-única relativamente ao conteúdo de polioli recuperado.

No processo de duas fases, existe uma separação de camadas. A camada superior é composta maioritariamente por polioli e a camada inferior é composta por excesso de agente glicol e subprodutos.

O processo de fase-única é o mais adotado ao nível da indústria, apesar de se obter uma menor qualidade do polioli recuperado. Existem alguns reatores de glicólise de pequena escala na Europa (Itália, Áustria, Alemanha e Reino Unido) que utilizam principalmente o processo de fase-única. Este processo também requer menos agente de glicólise do que o processo de duas fases (Kanchanapiya et al., 2021).

O processo de duas fases ainda está num estado de desenvolvimento à escala piloto, dada a sua incerteza relativamente à sua viabilidade económica. Por esse motivo, o foco do estudo realizado incidiu no processo de glicólise de fase-única.

De uma forma geral e do ponto de vista industrial, a glicólise de resíduos de poliuretano permite a recuperação de polióis, bem como polióis contendo isocianatos. Este processo envolve o aquecimento dos resíduos triturados com glicóis na presença de um catalisador a temperaturas que variam normalmente entre 180 °C - 240 °C e à pressão atmosférica (Kanchanapiya et al., 2021).

As variáveis da reação a ter em conta são o agente glicol, o catalisador utilizado, a temperatura, a duração e a taxa entre a quantidade de resíduo e de glicol/catalisador.

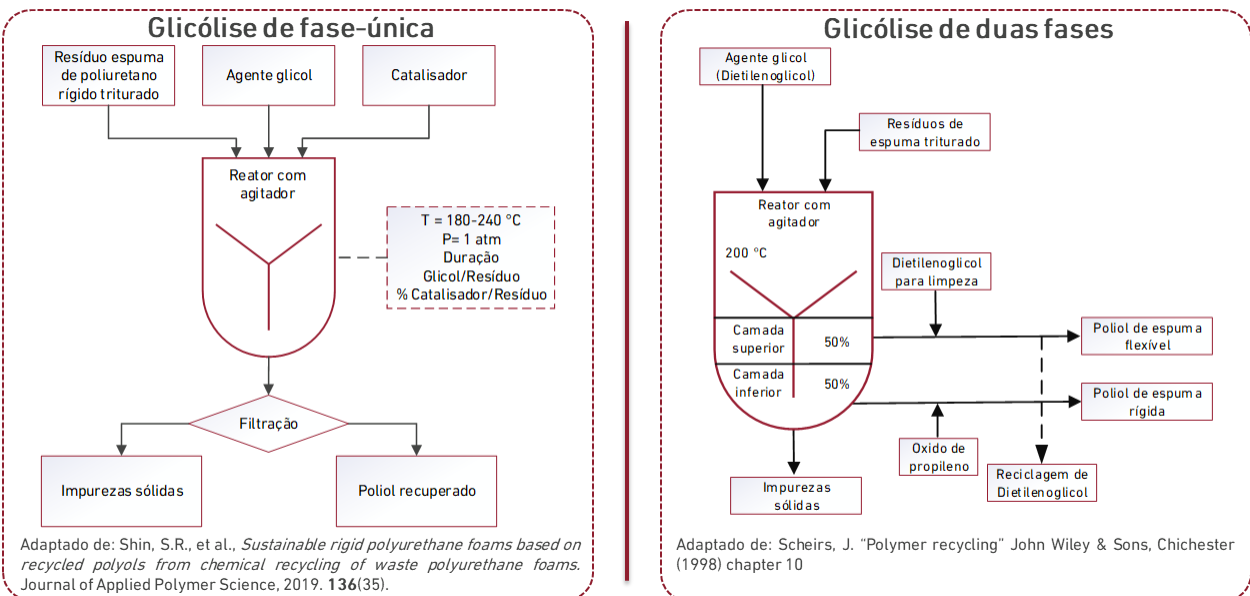


Figura 18- Processo de Glicólise em fase-única e em duas fases.

Relativamente ao poliuretano proveniente de frigoríficos, foram realizados vários estudos para a reciclagem por glicólise especificamente para estes resíduos.

Do ponto de vista laboratorial, Zhu, P. et al aplicaram o processo de glicólise para reciclar resíduos de espuma rígida de poliuretano proveniente de frigoríficos recolhidos em Shanghai, China. A glicólise foi realizada num frasco de fundo redondo de três gargalos, equipado com agitador, termómetro e condensador de refluxo. Neste estudo foram comparados dois agentes glicol (etilenoglicol (EG) e dietilenoglicol (DEG)) e dois catalisadores (NaOH e NaAc). Estes compostos foram adicionados em diferentes proporções e aquecidos à temperatura do respetivo agente glicol (EG, 197,85 °C, DEG, 244,8 °C) e o resíduo foi adicionado a uma taxa de 1,5-3 g/min.

Segundo o estudo de Zhu, P. et al, a eficiência de glicólise do etilenoglicol foi superior à do dietilenoglicol, e a eficiência catalítica do NaOH foi superior à do NaAc. Ficou concluído que as condições ótimas de glicólise foram estabelecidas com uma razão de EG/Resíduo de 1:1 e % NaOH/Resíduo de 1%, a uma temperatura de 197,85 °C e 2h de reação. O polioli obtido poderá ser aplicado para a produção de nova espuma rígida de poliuretano (Zhu et al., 2014). Zhu, P. et al têm por objetivo, em futuros estudos, extrapolar as condições do processo de glicólise para uma escala industrial (Wu et al., 2002).

Noutro estudo, também para a reciclagem de resíduos de poliuretano de frigoríficos, realizado por Wu, C. et al, foi analisado o processo de glicólise, utilizando como agente glicol, o dietilenoglicol (DEG) e como catalisador, o acetato de potássio (KAc). Foram realizados diferentes ensaios onde se variou a percentagem mássica de DEG/Resíduo (100-300%) e de KAc/Resíduo (0,5-5%). O resíduo de espuma rígida de poliuretano utilizado apresenta uma granulometria entre 0-2 mm e foi alimentado ao reator a uma taxa de 1,5-3 g/min. A temperatura da reação foi de 223 °C.

Wu, C. et al concluíram que as condições ótimas da reação acontecem quando a concentração de KAc é de cerca de 2% e o tempo de reação é de cerca de 2h (Wu et al., 2002). Num estudo realizado por Shin, S. et al, foi preparada uma espuma rígida de poliuretano a partir de polioli reciclado. O polioli reciclado foi obtido pela glicólise de resíduos de espuma rígida de poliuretano de frigoríficos em fim-de-vida, numa perspetiva de economia circular. O processo para obtenção de polioli reciclado está demonstrado na figura 19. Consiste num processo de glicólise, utilizando dietilenoglicol e um catalisador sob atmosfera de azoto, a uma temperatura de 180 °C, durante 5 horas.

Após filtração das impurezas, foi realizado um processo de modificação química utilizando óxido de propileno via polimerização por adição em autoclave para desativar as aminas (Shin et al., 2019).

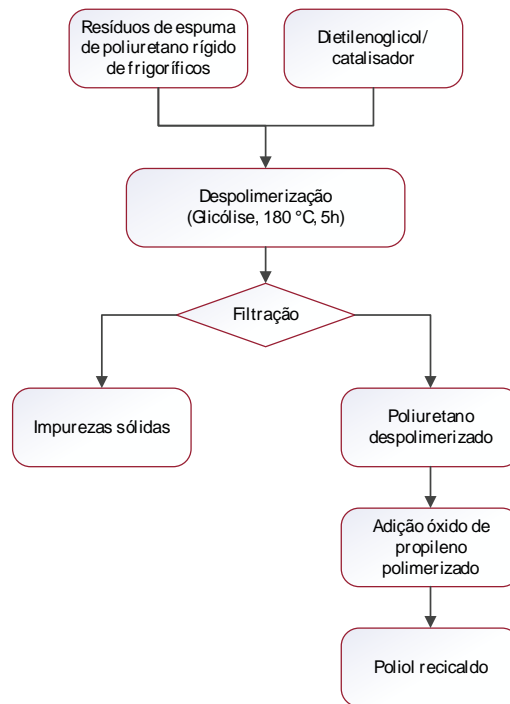


Figura 19- Processo de glicólise para obtenção de poliol reciclado. *Adaptado de:(Shin et al., 2019).*

Ainda relativamente ao estudo de Shin, S. et al, foram obtidos dois tipos de polióis reciclados, com diferentes índices de hidróxilo e viscosidade. Estes polióis foram posteriormente misturados com poliol de poliéter virgem convencional para a preparação de uma espuma rígida de poliuretano reciclado. Os teores dos polióis reciclados em relação ao peso total do poliol foram fixados em 0, 20, 40, 60, 80 e 100%. Foi também preparado um ensaio de espuma rígida de poliuretano reciclado apenas com poliol de poliéter convencional que serviu de referência.

Shin, S. et al verificaram que as espumas rígidas de poliuretano recicladas a partir de polióis reciclados apresentaram uma resistência à compressão, propriedade de isolamento térmico e propriedade retardante de chama superior em comparação com a espuma de referência.

Este estudo também revelou que é possível produzir espumas rígidas de poliuretano recicladas apenas com poliol reciclado sem prejudicar as propriedades térmicas e mecânicas (Shin et al., 2019).

Consequentemente, os resultados do estudo de Shin, S. et al demonstram que os polióis reciclados obtidos via glicólise de resíduos de espuma de poliuretano de frigoríficos com adição de óxido de propileno, constituem uma alternativa promissora para preparação de espumas rígidas de poliuretano recicladas com alto desempenho.

Muitos outros estudos foram realizados para a obtenção de polióis reciclados, onde existem muitas possibilidades de escolha nas condições da reação, do tipo de agente glicol e catalisador e a taxa mássica entre o glicol e o resíduo de espuma adicionado, como representado na tabela 12.

Tabela 12- Condições de reação, tipos de agente glicol e catalisadores para obter polióis reciclados.

Agente glicol	Catalisador	Temperatura (°C)	Glicol/Resíduo	Ref
Etilenoglicol Propilenoglicol Dietilenoglicol	NaAc	190	0,3-0,4:1	(Lee JY et al., 2000)
Polipropilenoglicol Polietilenoglicol	KOH, NaOH, NaAc, KAc, DBTDL, Sn(Oct) ₂ , (Ti(OBu)) ₄	180	1:1-2:1	(Murai M, et al., 2003)
Dietilenoglicol	Etanolamina e estearato de zinco	160-210	1:1,7	(Czuprynski, et al., 2012)
Glicerol bruto	Sn(Oct) ₂	190	1:1	(Simon D, et al., 2018)
Etilenoglicol	FeCl ₃	200	6:1	(Esquer R, et al., 2019)

Na figura 20 encontra-se representado o tempo de reação de dissolução do poliuretano.

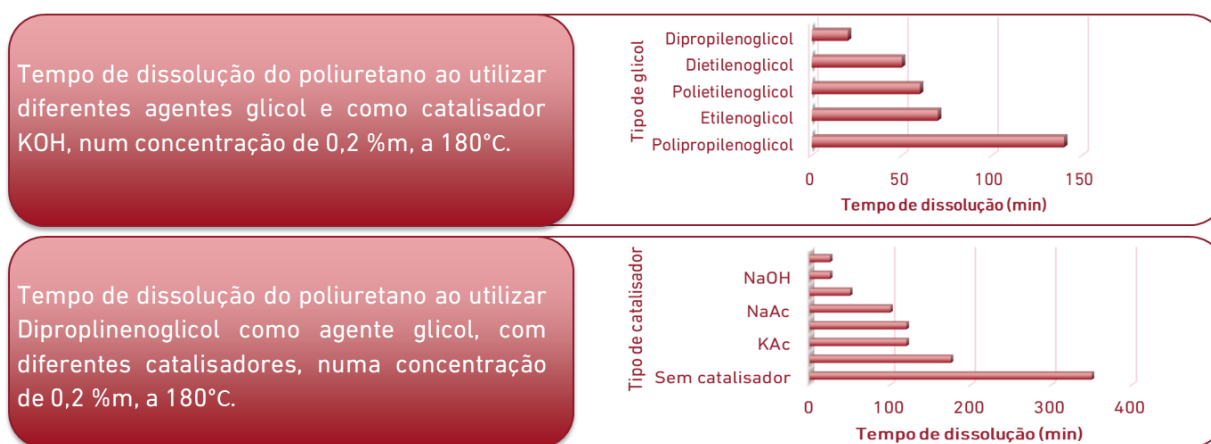


Figura 20- Tempo de dissolução (min) do poliuretano utilizando diferentes agentes glicol, catalisadores, concentrações e temperatura. Adaptado de:(Heiran et al., 2021).

3.2.1.1. Viabilidade Técnico-Económica

De modo a perceber a viabilidade da implementação de uma instalação industrial de reciclagem química de resíduos de poliuretano, foi analisado um estudo realizado por Kanchanapiya et al. (2021) na Tailândia, que poderá ser um bom ponto de comparação para a possível instalação deste processo em Portugal.

No estudo de Kanchanapiya et al. (2021), foi avaliada a viabilidade económica da recuperação de polioliol de resíduos de espuma rígida de poliuretano, com origem em frigoríficos em fim-de-vida, por um processo de reciclagem de glicólise de fase-única, utilizando glicerol bruto doméstico (um subproduto da produção de biodiesel) como agente de transesterificação (glicol) (Kanchanapiya et al., 2021).

O processo geral adotado por Kanchanapiya et al. (2021) começa por uma trituração dos resíduos de espuma rígida de poliuretano em pequenos pedaços de aproximadamente 5 a 25 mm, mantidos num silo de armazenagem, sendo depois transferidos para um reator de glicólise (com um agitador e um permutador de calor), no qual os reagentes do processo já

estão presentes (glicerol bruto e o catalisador (*stannous octate*)). Para a obtenção do polioli recuperado de alta pureza (71% de pureza), foi utilizada a relação mássica ótima de resíduos de espuma rígida de poliuretano para glicerol bruto (1:1), uma concentração de *stannous octate* de 1,3% em massa e uma temperatura de reação de 190 °C.

Após a conclusão do processo de reação (de aproximadamente 110 - 150 min), foi obtido o líquido de polioli reciclado com impurezas (Kanchanapiya et al., 2021).

Para o dimensionamento do processo de Kanchanapiya et al. (2021), foi considerado um valor máximo de frigoríficos desmantelados de 1.000 unidades/mês, equivalente a aproximadamente 120 ton/ano (6,96 kg de resíduo de espuma rígida de poliuretano por frigorífico).

Deste modo, o dimensionamento do sistema de reciclagem no estudo de Kanchanapiya et al. (2021) foi desenhado para processar aproximadamente 120 ton/ano de resíduo.

A duração total do processo de fase única foi considerada em aproximadamente 6h, incluindo tempos de carga, descarga e reação química.

Foi definido como adequada a realização de 2 lotes/dia com 250 kg de resíduos de espuma por lote, o que dá origem, segundo o balanço de massa com glicerol bruto e catalisador, a aproximadamente, 500 kg de polioli recuperado (Kanchanapiya et al., 2021).

O produto final obtido, sendo um polioli recuperado de alta qualidade, poderá substituir, na totalidade ou parcialmente, outros polióis de origem fóssil na síntese de novas espumas rígidas de poliuretano, consideram Kanchanapiya et al. (2021).

Na figura 21 encontra-se representado o esquema geral do processo de glicólise adotado por Kanchanapiya et al. (2021).

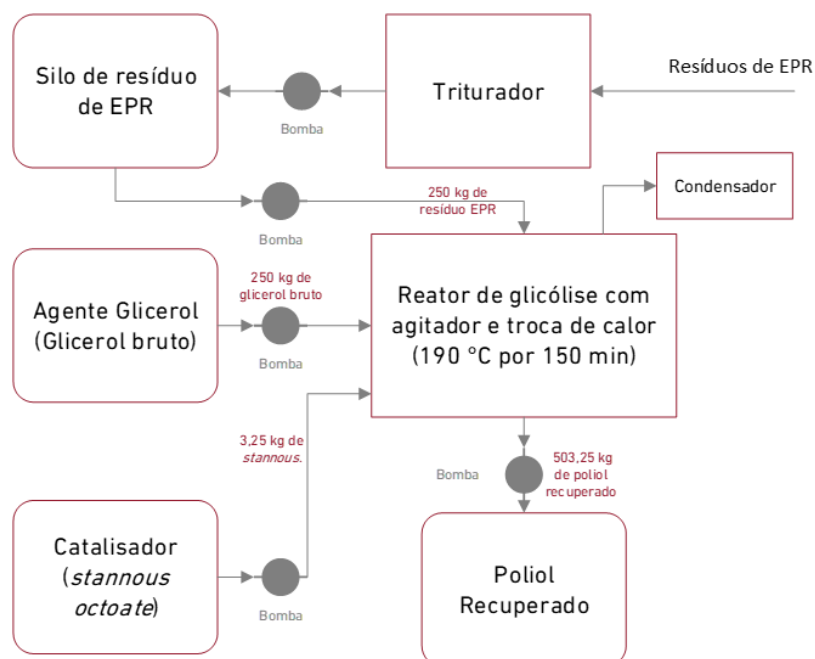


Figura 21- Esquema geral do processo de glicólise adotado por Kanchanapiya et al. (2021).

Os equipamentos referenciados para o processo de reciclagem química analisado por Kanchanapiya et al. (2021), foram os demonstrados na tabela 13.

Tabela 13- Equipamentos e respetivas características (preço, potência, tempo de operação, carga elétrica) para o processo de reciclagem química. *Adaptado de: (Kanchanapiya et al., 2021).*

Equipamento	Propriedades características	Qtd	Preço médio (€)	Potência (kW)	Tempo de operação (h/lote)	Carga enérgica (kWh/ano)	
Triturador	Fluxo (kg/h)	100	1	3.680	15	2	14400
Silo para resíduo	Volume (m ³)	450	1	9.200	-	-	-
Tanque de armazenamento do glicerol bruto	Volume (m ³)	20,5	1	34.592	-	-	-
Tanque de armazenamento do stannous octate	Volume (m ³)	0,26	1	4.416	-	-	-
Tanque de armazenamento do poliol recuperado	Volume (m ³)	35,9	1	47.748	-	-	-
Reator	Volume (m ³)	1,2	1	27.600	-	-	-
Permutador de calor	Calor (KJ/h)	278.842	-	-	77	6	223073
Agitador do reator			-	-	0,049	6	141
Condensador	Calor (KJ/h)	51.245	1	9.200	35	6	100800
Bomba de parafuso	Fluxo (l/h)	5.000	1	2.760	7	2	6720
Bomba para glicerol bruto	Fluxo (l/h)	528	1	2.576	0,37	1	178
Bomba para o stannous octate	Fluxo (l/h)	7	1	1.472	0,12	1	58
Bomba para o poliol recuperado	Fluxo (l/h)	948	1	3.128	0,55	1	264
Total				146.372			345634

Kanchanapiya et al. (2021), obtiveram os seguintes resultados, demonstrados na figura 22, referentes à análise económica de toda operação de implementação do processo de reciclagem por glicólise.

Tipo	Detalhes	
Benefícios	Lucro líquido da venda de poliol recuperado	405.611 €/ano
Custo de investimento capital	Direto	559.848 €
	Indireto	202.872 €
Despesas	Custo de mão-de-obra operacional	15.456 €/ano
	Custo do supervisor operacional	2.318 €/ano
	Custo de eletricidade	47.697 €/ano
	Custo de materiais	51.841 €/ano
	Custo de transporte	23.780 €/ano
	Manutenção	27.993 €/ano
	Seguros	7.627 €/ano
Taxa de inflação	3%	
Duração do projeto	15 anos	

Figura 22- Resultados da avaliação económica tendo em conta o estudo de Kanchanapiya et al. (2021), na operação de implementação do processo de reciclagem glicólise.

Estes valores servem como exemplo ou referência, pois, tendo em conta a realidade portuguesa, podem variar de forma considerável. De uma forma geral, a operação analisada por Kanchanapiya et al. (2021), apresenta conforme a figura 23, a seguinte proporção de todos os custos (de investimento e de operação) do projeto, verificando-se que o custo de investimento capital direto e indireto e o custo de eletricidade são os mais elevados.

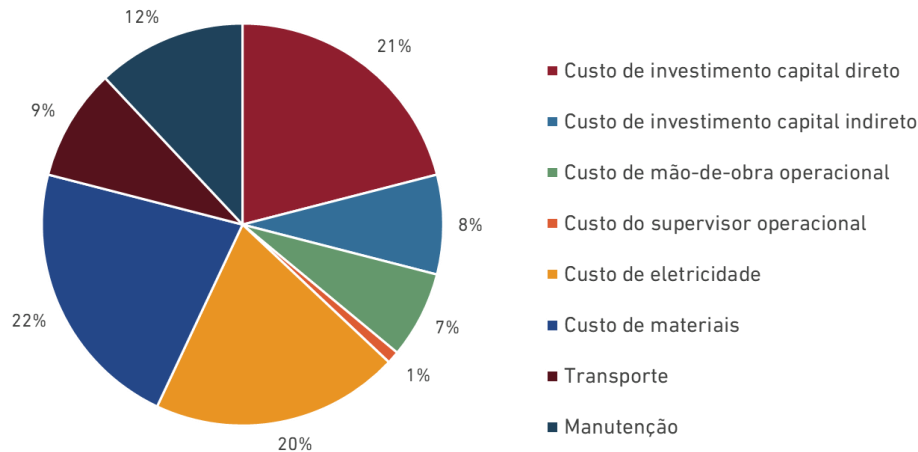


Figura 23- Proporção dos custos de investimento e operação do projeto de Kanchanapiya et al. (2021).

Com base na análise económica, Kanchanapiya et al. (2021), conseguiram avaliar os indicadores económicos apresentados na figura 24, de forma a perceber a viabilidade da operação em estudo.

Com base na avaliação de Kanchanapiya et al. (2021), a operação desenhada para a recuperação de poliól de resíduos de espuma rígida de poliuretano é economicamente rentável, uma vez que os indicadores preencheram os critérios pertinentes.

Tendo em conta que a Taxa Interna de Rentabilidade para o projeto foi de 22,9%, existe um potencial interesse de investimento para o governo e investidores do setor privado, consideram Kanchanapiya et al. (2021).




Indicadores económicos	Valor
 Valor Atual Líquido (VAL)	1.023.976 €
 Taxa Interna de Rentabilidade (TIR)	22,9%
 Período <i>Payback</i>	4,4 anos

Figura 24- Resultados dos indicadores económicos avaliados- Valor Atual Líquido, Taxa Interna de Rentabilidade e Período de Payback.

O processo de implementação do sistema de reciclagem por glicólise de resíduos de espuma rígida de poliuretano de frigoríficos foi esquematizado por Kanchanapiya et al. (2021) de acordo apresentado na figura 25.

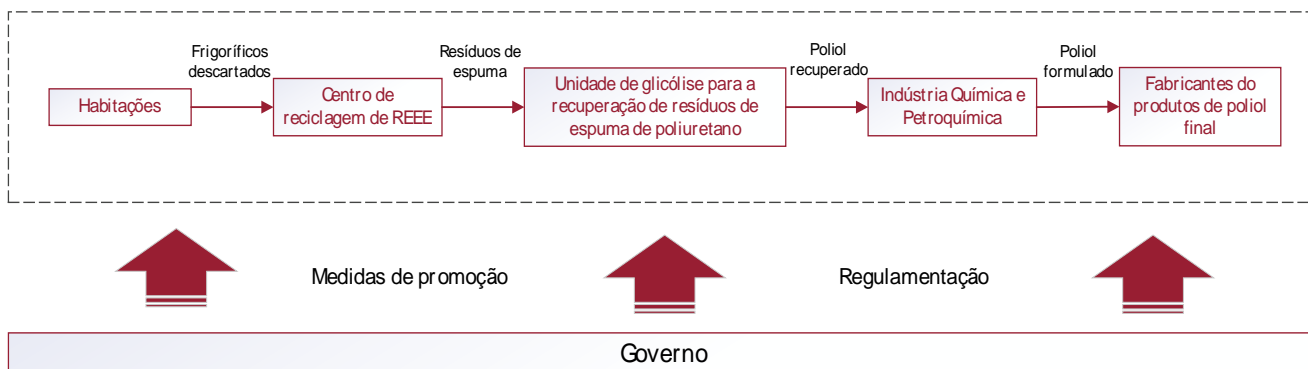


Figura 25- Processo de implementação do sistema de reciclagem através da glicólise de resíduos de espuma rígida de poliuretano provenientes de frigoríficos. *Adaptado de: Kanchanapiya et al. (2021)*

De uma forma geral, Kanchanapiya et al. (2021), consideram que a operação de reciclagem de resíduos de espuma rígida de poliuretano envolve as habitações, centros de reciclagem, planta de glicólise, indústria química, fabricantes de produtos de poliol e o governo.

Como resultado do estudo de Kanchanapiya et al. (2021), percebe-se que toda esta operação pode promover interesses públicos e o governo deverá incentivar este tipo de iniciativas. Por outro lado, mesmo sem o apoio governamental, o projeto tem a capacidade de ser atraente para investidores do setor privado, nomeadamente, a indústria química e petroquímica.

No entanto, tendo em conta toda a logística de matéria-prima dos resíduos de espuma rígida de poliuretano, a cooperação entre quem implementa esta operação e os centros de reciclagem de resíduos elétricos e eletrónicos é um fator crucial para o sucesso do projeto, a fim de gerir a cadeia de valor das matérias-primas de forma eficiente.

Tendo em conta o valor de resíduo gerado de espuma rígida de poliuretano da amostra recolhida de aproximadamente 64 toneladas (dados fornecidos E-Cycle, 2022), e comparando com o estipulado no estudo de Kanchanapiya et al. (2021), de 120 toneladas por ano, é possível perceber a viabilidade deste processo também a nível nacional.

Utilizando os mesmos pressupostos de Kanchanapiya et al. (2021), seria necessário dimensionar um processo com capacidade de processamento de cerca de 250 kg de resíduo de espuma rígida de poliuretano diária.

No entanto, é necessário realizar um estudo mais aprofundado, de modo a perceber com mais detalhe o fluxo e quantidade gerada deste tipo de resíduo e com isto, analisar a viabilidade deste processo em Portugal.

3.2.1.1. Projetos implementados - H&S Anlagentechnik

A H&S Anlagentechnik, localizada na Alemanha, desenvolveu um processo de reciclagem para resíduos de espumas rígidas de poliuretano através da glicólise com dietilenoglicol na presença de um catalisador, esquematizado na figura 26.

H&S descrevem que as condições ótimas da reação dão-se a uma concentração de catalisador no agente de glicólise de 11 % em peso e uma razão de massa do agente de glicólise para espuma de PU = 1,3:1.

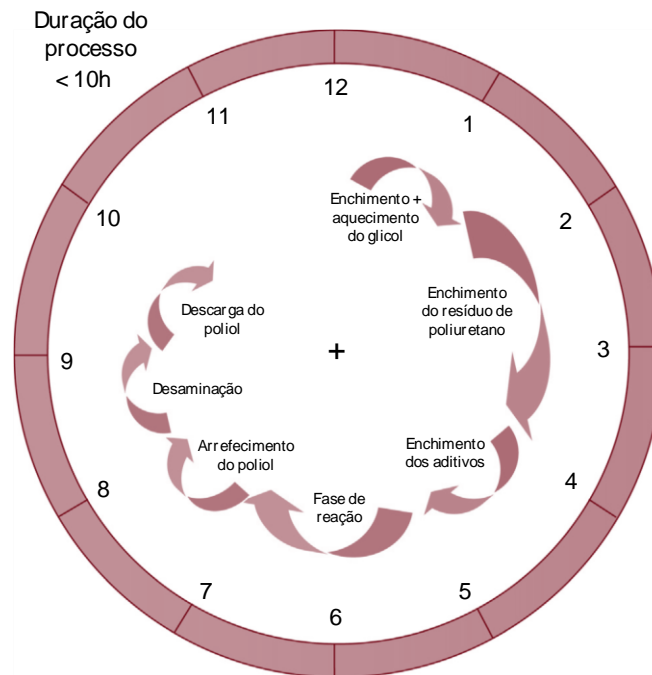


Figura 26- Processo de reciclagem química (glicólise) de resíduos de espumas rígidas de poliuretano. Fonte: (HS-Anlagentechnik, n.a).

Os polióis recuperados no processo apresentam um preço 30% inferior ao preço de mercado do poliol original, tendo a capacidade de poder substituir até 30% do poliol rígido bruto sem qualquer influência nas propriedades físicas e mecânicas da espuma de poliuretano (HS-Anlagentechnik, n.a).

A figura 27 mostra o reator de glicólise utilizado na operação da H&S.



Figura 27- Reator de glicólise utilizado na operação H&S. Fonte: HS-Anlagentechnik. Recycling reactors for rigid PU foam residues (HS-Anlagentechnik, n.a). Reator de glicólise utilizado na operação H&S (HS-Anlagentechnik, n.a).

3.2.1.2. Projetos implementados – FOAM2FOAM

O projeto “FOAM2FOAM: Circular Economy of Polyurethane Foams Via Chemical Recycling” é financiado pelo Ministério da Ciência, Inovação e Universidades de Espanha, no âmbito do programa Retos Colaboración (Desafios de Colaboração), integrado no Programa Espanhol de Investigação Orientada para os Desafios da Sociedade (Ora Lardiés, et al, 2020).

O projeto está a ser realizado em Espanha e envolve três empresas (Titan Recycling, Arcesso Dynamics e AMB Electrónica de Brescia) e dois centros tecnológicos (Gaiker e AIMPLAS). Este projeto centra-se em três fluxos principais de resíduos: um fluxo de resíduos de poliuretano pós-consumo provenientes do isolamento de frigoríficos, um fluxo da indústria do mobiliário (espuma flexível de colchões) e um fluxo pós-industrial de peças de plástico que foram rejeitadas durante o processo de fabrico (sucata, peças defeituosas, etc.). O projeto teve início em julho de 2018. Para alcançar os marcos do projeto, foi dividido em sete etapas:

- Recolha, classificação e acondicionamento de resíduos de poliuretano;
- Estudo em escala laboratorial: glicólise catalítica em reator de laboratório;
- Pureza e qualidade dos polióis recuperados;
- Avaliação de scale-up (1:5, 1:50, 1:100) e projeto de unidade piloto;
- Construção da instalação piloto de reciclagem de resíduos de poliuretano;
- Fabrico de novos produtos de poliuretano a partir dos polióis recuperados;
- Acompanhamento e análise da sustentabilidade dos processos.

Através deste projeto, é pretendida a eliminação deste tipo de resíduo em aterro/incineração (Ora Lardiés, et al, 2020).

3.2.1.3. Projetos implementados – Repsol

A Repsol está a construir uma fábrica em Espanha para reciclar quimicamente espuma de poliuretano, localizada no Complexo Industrial de Puertollano, em Espanha, com as seguintes características demonstradas na figura 28 (Chemical recycling of polyurethane foam, n.a).



Figura 28- Dados de resíduos processados, polioliol recuperado e investimento para o projeto de construção de uma fábrica em Espanha pela Repsol.

Este projeto está mais focado na reciclagem de espumas flexíveis, nomeadamente em colchões descartados (Chemical recycling of polyurethane foam, n.a).

3.2.2. Reciclagem termoquímica – Pirólise

A pirólise é o processo de decomposição térmico que decompõe cadeias poliméricas longas em moléculas menos complexas, em condições anaeróbicas, sob alta pressão. Desta forma, os principais produtos, como petróleo, gás e cinzas, podem ser valiosos para várias indústrias.

Conforme Jomaa et al., demonstraram em 2015, a pirólise do poliuretano ocorre em pelo menos duas etapas que correspondem à decomposição subsequente das partes do polioliol e do isocianato.

A primeira etapa ocorre entre temperaturas de 100 a 300 °C, onde mais de 50% da massa do polímero é perdida.

A segunda etapa de decomposição ocorre a temperaturas entre 300 e 800 °C (Jomaa et al., 2015).

A cinza resultante da pirólise é inferior a 3% do poliuretano original.

Uma das vantagens deste processo é a pequena quantidade de resíduos remanescente após o processo e a possibilidade de usar os produtos resultantes noutros processos petroquímicos.

No entanto, a proporção dos produtos individuais nem sempre é quantificável e a obtenção de produtos com as propriedades desejadas pode ser difícil.

O gás resultante é altamente calorífico e pode ser usado em motores a gás para produção de calor e energia. No entanto, os produtos gasosos também contêm certas quantidades de compostos tóxicos, como cianeto de hidrogênio (Jomaa et al., 2015).

A pirólise usa um ambiente aquecido e livre de oxigénio para quebrar o poliuretano em gás, cinzas e óleo (Zia et al., 2007).

Para se encontrar aplicações de aproveitamento destes resíduos, foram realizados estudos de análise térmica pelo método de cromatografia gasosa de pirólise com detecção por espectrometria de massas a temperaturas de 500, 600 e 700°C (Stancin et al., 2019).

O objetivo destes estudos foi detetar a composição química do composto pirolisado, de forma a identificar as condições (tamanho de partículas e temperatura) sob as quais a produção máxima de compostos pode ser alcançada. A amostra foi então dividida por triagem em 8 classes de grãos, conforme a figura 29 apresentada.

Granulometria da amostra
< 0,045 mm
0,045–0,063 mm
0,063–0,125 mm
0,125–0,25 mm
0,25–0,5 mm
0,5–1 mm
1–2 mm
> 2 mm

Figura 29- Granulometria de oito amostras pirolisadas (mm). Adaptado de (Stancin et al., 2019).

A figura 30 representa esquematicamente as análises efetuadas cronologicamente para as diferentes amostras. Cada amostra de poliuretano classificada foi analisada por pirólise analítica à temperatura de 600 °C. Esta temperatura foi selecionada com base nos resultados obtidos na análise da amostra em massa, com as seguintes condições: tempo 10 s e taxa de aumento de temperatura de 20 °C/ms.

A interface entre a unidade pirolítica e o cromatógrafo a gás foi aquecida à temperatura de 285 °C para evitar a condensação de produtos pirolíticos. O pirolisado foi então separado na coluna apolar HP 5 ms (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm) (Stancin et al., 2019).

O programa de temperatura para separação foi o seguinte: 40 °C (tempo de retenção 2 min), 220 °C (tempo de retenção 10 min, rampa de temperatura 10 °C/ min). A partir de 220°C a temperatura aumentou a uma taxa de 33°C/min até 320°C (tempo de retenção 5 min). A amostra foi injetada automaticamente pela unidade pirolítica na porta do cromatógrafo na temperatura de 290 °C no modo split 1:100.

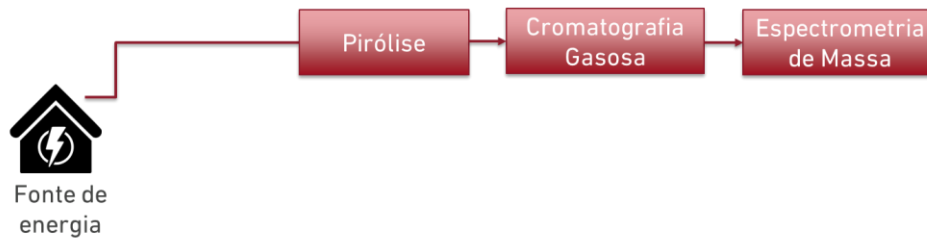


Figura 30- Esquema representativo das análises efetuadas a cada amostra de poliuretano.

Os compostos orgânicos dominantes para a amostra bruta de poliuretano obtida nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C formam compostos contendo azoto, compostos contendo benzeno, alcanosatos, ácidos carboxílicos, álcoois, alcanos, cicloalcanos e éteres. A presença de álcoois (especialmente polibásicos – polióis), éteres, ésteres e compostos contendo isocianato em pirolisados representam os fragmentos básicos de degradação térmica do poliuretano (Stancin et al., 2019).

É conhecido da literatura que tanto a temperatura máxima quanto a taxa de aquecimento aumentam com a diminuição do tamanho da partícula. Com a queda do tamanho da biomassa, a quantidade de gás (até 20%) aumenta durante a pirólise, enquanto os rendimentos sólido e líquido diminuem com o tamanho da partícula. Essa dependência foi determinada para biomassa na faixa entre 0,23 e 4 mm. Adicionalmente, para partículas menores que 0,14 mm, é formada uma proporção maior do líquido do que da fase sólida (Huang et al. 2018).

A mistura de resíduos de espuma de poliuretano com outros resíduos não poliméricos (papel, biomassa, borra de papel ou similar) pode diminuir a parcela de cloro elementar e diminuir a criação de PAHs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) ou compostos nocivos semelhantes.

Adicionalmente, a amostra de poliuretano investigada neste estudo pode ser transformada em pellets para ser usada como combustível derivado de lixo (CDR) e examinada com o objetivo de monitorar mudanças na cinética de decomposição e no rendimento de compostos orgânicos (Stancin et al., 2019).

3.2.2.1. Estudo pirólise da espuma de poliuretano em automóveis

O pó reciclado de poliuretano rígido foi usado até 10% em peso em peças de veículos novas e aprovadas na Europa e EUA. Foram desenvolvidas técnicas para a reciclagem e reutilização de resíduos termoplásticos e termoendurecíveis, introduzindo o processo de moldagem por injeção dupla, melhorando propriedades mecânicas e o acabamento superficial das peças (Zia et al., 2007).

A pirólise de resíduos de espuma de poliuretano foi analisada, tendo sido realizados testes termogravimétricos, calorimétricos sob fluxo de ar. Verificou-se que a perda de massa começou sempre a uma temperatura de 250 °C e tendeu a estabilizar a 300 °C nos 80%. Os 20% restantes foram decompostos até se atingir a temperatura de 500 °C (Zia et al., 2007).

A pirólise deste material forneceu:

- 5-25% em peso de char (carvão ativado), a temperaturas superiores a 450°C;
- 10-45% em peso de líquidos;
- Mais de 40% em peso de gases.

O líquido é um óleo monofásico viscoso de cor vermelha com uma viscosidade que aumenta com o tempo. Com o objetivo de se aumentar quer a qualidade quer a quantidade e comercialização deste produto, foram realizados testes com o uso de carvão ativado e carvão de poliuretano numa etapa de reação de pirólise secundária (Zia et al., 2007).

A primeira meta foi atingir um rendimento máximo de carvão e uma viscosidade mínima do produto líquido. O uso de carvão ativado resultou num óleo menos viscoso (fase orgânica + água), os valores de char permaneceram os mesmos. O uso de carvão ativado de poliuretano resultou num rendimento de carvão muito superior (até 40% em peso), um pouco menos líquido que se separa em óleo, água e menos quantidade de gases.

O reator ilustrado de seguida na figura 31 é um reator de pirólise de duas zonas, com carvão de poliuretano como promotor para as reações secundárias (Zia et al., 2007).

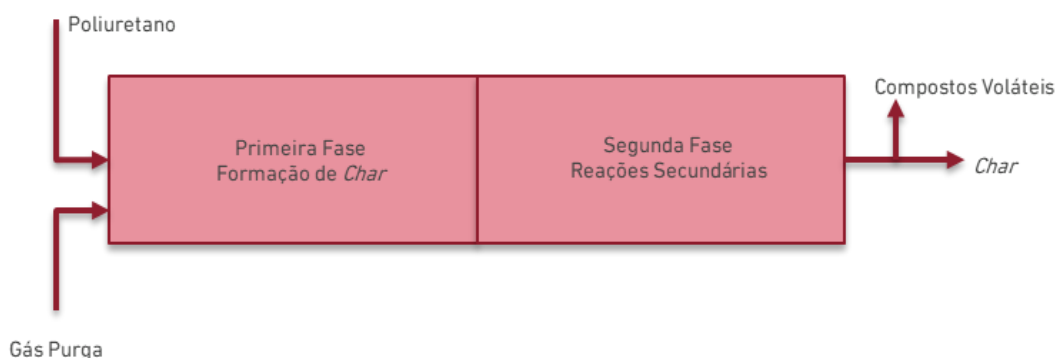


Figura 31- Reator de pirólise ilustrativo das duas fases. *Adaptado de: (Zia et al., 2007).*

3.2.3. Reciclagem termoquímica – Gaseificação

A gaseificação é uma reação exotérmica que ocorre por meio da oxidação parcial de materiais carbonáceos, gerando gás de síntese ou “syngas” (uma mistura principalmente composta de monóxido de carbono e hidrogénio) e cinzas.

Uma das vantagens mais significativas da gaseificação é a ausência da segregação dos resíduos, permitindo o uso de poliuretanos misturados com outras matérias-primas no processo (fluxos de resíduos mistos).

No entanto, a viabilidade económica deste processo depende consideravelmente do potencial uso do gás de síntese como fonte de energia e matéria-prima para a síntese de

metanol, amoníaco, hidratos de carbono, ácido acético, entre outros compostos (Zia et al., 2007).

Embora o uso do ar atmosférico como meio de reação simplifique o processo, a presença de azoto molecular pode reduzir a energia obtida durante a gaseificação.

Adicionalmente, há estudos que indicam que os processos de gaseificação produzem quantidades significativas de cianeto de hidrogénio e dióxido de azoto tóxicos, mas a adição de um catalisador adequado pode reduzir essa emissão até certo ponto (Zia et al., 2007). A presença de oxigénio também contribui para reduzir a quantidade de resíduos gerados como resultado de reações secundárias aos compostos de azoto presentes nas cinzas. O gás síntese ($CO+H_2$) pode entrar em processos para produção de metanol, amónia e oxo-álcoois. O processo evidenciado de seguida ocorre em 2 fases, necessita de uma matéria-prima líquida bombeável obtida por liquefação (Zia et al., 2007). Assim, é realizado um pré-aquecimento e subsequente a gaseificação de ar.

A gaseificação ocorre com a presença de oxigénio entre 1.200-1.500 °C, com uma pressão a variar entre os 20-80 bar (Zia et al., 2007).

O monóxido de carbono (CO) produzido pode ser usado para produzir isocianatos para novos materiais de poliuretano, o hidrogénio pode ser utilizado para outras matérias-primas de poliuretano como formaldeído e poliéter (Zia et al., 2007). O processo de gaseificação é apresentado esquematicamente na figura seguinte.

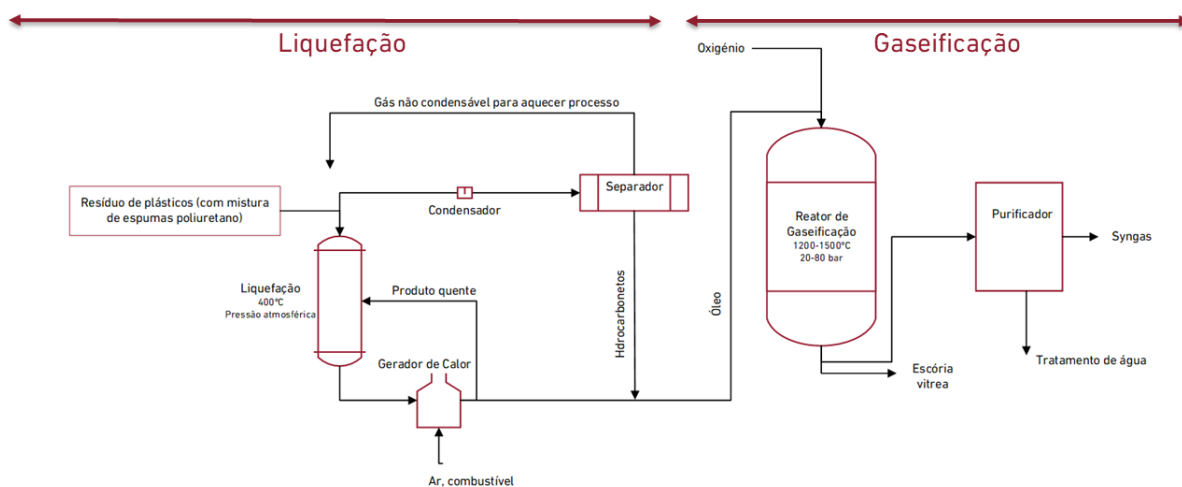


Figura 32- Processo de Gaseificação. Adaptado de: (Zia et al., 2007).

A hidrogenação é vista ainda como um compromisso entre a pirólise e a gaseificação, uma vez que o efeito do calor e alta pressão do hidrogénio resulta em gases e produtos líquidos. Desta forma, consegue-se produzir gases e óleos ainda mais puros, com a combinação do calor, pressão e hidrogénio (Zia et al., 2007).

Não obstante, a viabilidade deste processo requer melhoria, quer dos custos associados à produção dos produtos finais, quer da pureza dos gases e óleos derivados da pirólise e da

hidrogenação. Estes podem ser utilizados como fonte de energia e matéria-prima química (Zia et al., 2007).

A gaseificação para o gás de síntese tem sido estudada à escala industrial. A sua aplicação exigiria a localização da unidade de tratamento de poliuretano próxima de uma indústria química, se o gás de síntese for valorizado em síntese química ou em conjunto com uma central elétrica combinando calor e energia a gás. Todo o processo, no entanto, é de natureza complexa, com a formação de hidrogénio e monóxido de carbono, aumentando a complexidade das questões de segurança e saúde (Zia et al., 2007).

Na figura 33 está representado o resumo dos processos *downcycling* e *upcycling*.

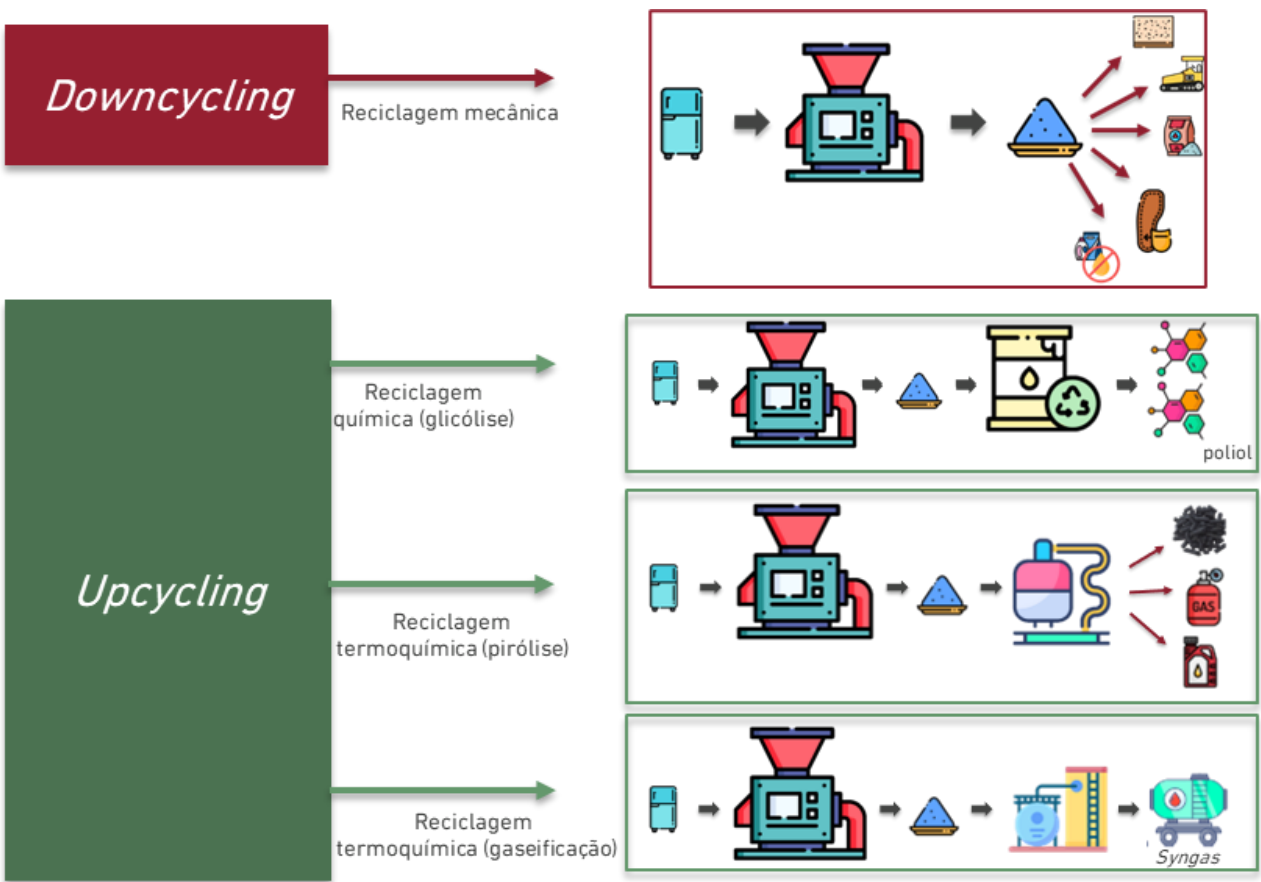


Figura 33- Resumo dos processos *Downcycling* e *Upcycling*.

4. Análise de mercado

4.1. Enquadramento

No seguimento do estudo da valorização de resíduos de espuma rígida de poliuretano, tornou-se crucial analisar o potencial interesse na reutilização e incorporação deste material em novos produtos e do poliól resultante da reciclagem química.

Com base em referências científicas disponíveis, foram identificados diferentes setores e respetivas indústrias com potencial para a valorização deste resíduo, nomeadamente:

- Empresas produtoras de materiais de construção;
- Empresas de calçado (solas);
- Empresas de limpeza (sorção de óleos);
- Operadores de resíduos;
- Empresas de produção de produtos químicos;
- Empresas produtoras de equipamentos de refrigeração.

De acordo com o tipo de indústria selecionada, foram identificados os códigos de atividade económica (CAE) específicos das entidades associadas a cada uma das indústrias.

No anexo A1 é apresentada a respetiva divisão, secção e especificidade dos CAE's das entidades contactadas

4.2. Metodologia e critério de seleção

De forma a identificar claramente as empresas que poderiam ser incluídas nesta análise, foram definidos 3 critérios relevantes e analisados de forma sequencial. Em primeiro lugar, o CAE (Classificação Portuguesa das Atividades Económicas por ramos de atividade) das empresas, seguido da sua dimensão e, por fim, a localização.

Na primeira etapa, foi realizada a pesquisa das indústrias mais relevantes, identificando os setores e o CAE específico das empresas que potencialmente poderiam ter interesse nestes materiais.

O código CAE é uma compilação das áreas de atividade das empresas, de acordo com Decreto-Lei 381/2007, sendo a versão vigente CAE REV 3. Cada empresa, independentemente do seu ramo de atividade, está abrangida por um ou mais códigos CAE. Iniciou-se a pesquisa do mercado nacional pelo CAE (sua divisão, designação, secção e ainda pelo CAE específico e respetiva designação), com o objetivo de encontrar empresas com ramos de atividade distintos e selecionar, para cada CAE específico, uma lista de empresas a contactar para identificar o potencial interesse na valorização do poliuretano.

Através da classificação portuguesa das atividades económicas, foi possível aceder à classificação e agrupamento das unidades estatísticas produtoras de bens e serviços,

segundo a atividade económica, e organizar, de forma coordenada e coerente, a informação por ramo de atividade económica nos diversos domínios. Um dos subcritérios de seleção foi contemplar apenas o mercado nacional, de forma que as empresas portuguesas pudessem reter valor económico no país.

A pesquisa foi realizada individualmente, para cada material, e para o efeito foram utilizadas como bases de dados o Insight View, SICAE e o Kompass Portugal.

Através do Insight View foi possível selecionar o CAE pretendido e recolher informação das empresas, nomeadamente os seus contactos, dimensão e localização. Com o SICAE foi possível, através do nome da empresa, pesquisar os CAE secundários. O Kompass foi utilizado para realizar a pesquisa direta do material específico (espuma de poliuretano), através do qual foram identificadas empresas que utilizam esta matéria-prima e poderão ter interesse na implementação de processos de reciclagem química. Deste modo, foi identificado o respetivo CAE e, posteriormente, foi possível sinalizar outras empresas do mesmo ramo.

Na seleção das empresas procurou-se englobar uma distribuição o mais homogénea possível, procurando incluir entidades de todas as regiões de Portugal e de diversas dimensões (micro, pequena, média e grande empresa). Porém, na seleção das entidades por tipo de aplicação, nem sempre foi possível encontrar entidades com os requisitos pretendidos, ou seja, distribuídas por todas as regiões ou que abrangessem todas as dimensões. No anexo A2 é possível ver a caracterização das entidades contactadas.

Na figura 34 encontra-se esquematizado os critérios de seleção das empresas.

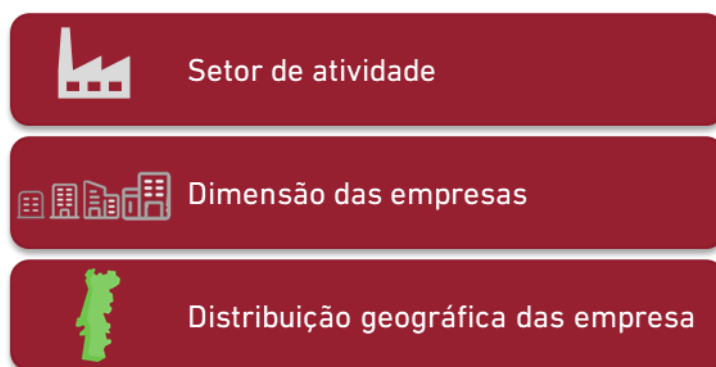


Figura 34- Critérios de seleção das empresas.

4.3. Abordagem às empresas

Depois de reunidos os dados necessários, procedeu-se ao contacto com as entidades em duas fases. Na primeira fase, foi feito um inquérito via correio eletrónico e por via telefónica com as empresas selecionadas para o estudo, nomeadamente para empresas identificadas que possam fazer incorporação de poliuretano, operadores de resíduos e indústrias química

e petroquímica, tendo sido primeiramente abordado o contexto e o objetivo do trabalho e colocadas questões como demonstrado na figura 35.

INCORPORAÇÃO	OPERADORES DE RESÍDUOS	INDÚSTRIA QUÍMICA E PETROQUÍMICA
<ol style="list-style-type: none"> 1. Incorpora atualmente resíduos de espuma de poliuretano rígido na sua atividade? 2. Quais as características essenciais (p.ex granulometria) que o resíduo de poliuretano deve possuir para a sua incorporação? 3. Que quantidades estaria disposto a adquirir numa fase inicial? 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Possui implementado o processo de desmantelamento de frigoríficos? 2. Se sim, qual o número de unidades de frigoríficos tratados (média) por ano? 3. Qual a quantidade de poliuretano (toneladas) tratado por ano? 4. Estaria interessado em implementar na sua atividade um processo de reciclagem química de poliuretano rígido? 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Utiliza polioli no seu processo produtivo? 2. Possui processo de produção de polioli na sua atividade? 3. Estaria interessado em implementar na sua atividade um processo de reciclagem química de poliuretano rígido, para obtenção de polioli reciclado?

Figura 35- Questões colocadas no inquérito enviado às empresas seleccionadas para o estudo.

Numa segunda fase, procedeu-se à elaboração de um inquérito em conjunto com a E-Cycle (Anexo A3), com questões idênticas, que foi enviado aos seus associados com o objetivo de ampliar a amostra do estudo e obter um maior número de respostas.

4.4. Resultados

4.4.1. Respostas aos inquéritos

Tal como se ilustra na figura 36, no total foram contactadas 87 empresas, sendo que, 76% não respondeu, 10% mostrou interesse em incorporar o poliuretano ou implementar o processo de reciclagem e 14% não tem interesse em incorporar o poliuretano ou implementar o processo de reciclagem.

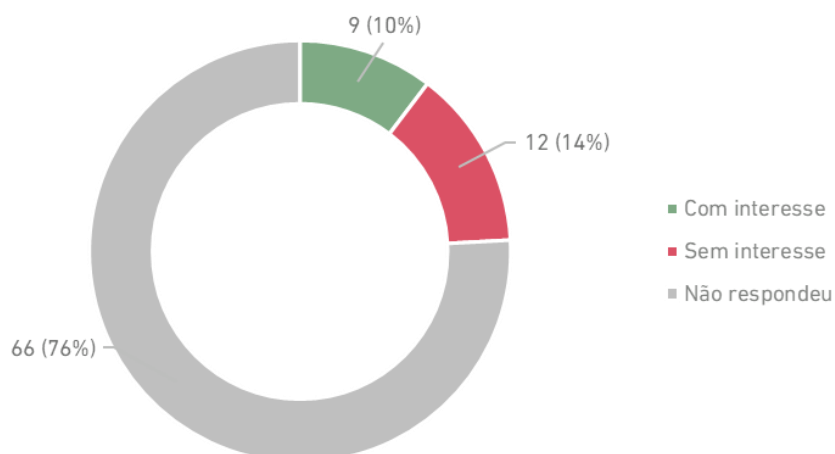


Figura 36- Percentagem das empresas que manifestaram interesse, sem interesse e sem resposta.

Na tabela 14 estão representadas as 9 empresas que responderam ao questionário com interesse à incorporação de espuma rígida de poliuretano.

Tabela 14- Descrição das empresas que responderam positivamente ao potencial interesse na incorporação de espuma rígida de poliuretano.

Aplicação	CAE principal	CAE's secundário	Sector de atividade	Dimensão	Região
Construção	23640	16295 43992 43330	Fabricação de argamassa.	Pequena	Centro
Construção	23620	-	Fabricação de produtos de gesso para a construção.	Micro	Norte
Construção	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas.	Pequena	Centro
Construção	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas.	Pequena	Centro
Operadores de resíduos	38322	38321 46900	Valorização de resíduos não metálicos.	Micro	Norte
Glicólise	22210	13950 13920	Fabricação de chapas, folhas, tubos e perfis de plástico.	Grande	Norte
Glicólise	32502	22210 46460 47740	Indústrias transformadoras, n.e.	Pequena	Centro
Glicólise	27510	31093 46430 47910	Fabricação de eletrodomésticos.	Média	Centro
Glicólise	28250	46690 22210	Fabricação de equipamento não doméstico para refrigeração e ventilação.	Média	Alentejo

Tendo em conta toda a rede de empresas contactadas, percebe-se que houve interesse significativo por parte das empresas de construção para incorporar os resíduos de espuma rígida de poliuretano nos seus produtos.

Das 4 respostas, 2 das empresas responderam que tinham interesse em obter uma quantidade reduzida de poliuretano para a realização de testes.

Adicionalmente, foram fornecidas informações muito relevantes que vão ao encontro dos estudos apresentados relativamente às características dos resíduos de espuma rígida de poliuretano.





Foi mencionado que era importante perceber as características do resíduo como: massa volúmica aparente, granulometria (considerando-se como melhores condições de trabalhabilidade até granulometrias máximas de 1,5 mm) e desempenho térmico otimizado em argamassas até 4,5 mm.

Por outro lado, também responderam que havia grande interesse por parte das empresas que utilizam polioliol nos seus processos, na possível implementação do processo de glicólise.

4.4.2. Características das empresas contactadas por aplicação

Na tabela seguinte está demonstrado as empresas contactadas tendo em conta o seu CAE e dimensão, para cada possível aplicação dos resíduos de espuma rígida de poliuretano e para os operadores de resíduos.

Tabela 15- Caracterização das empresas contactadas (aplicação, CAE e dimensão).

Aplicação	CAE's	Dimensão			
		 Micro	 Pequena	 Média	 Grande
Operadores de resíduos	38212 38312 38322	5	7	6	3
Construção	23620 23610 23991 23640 23510 23690	11	13	9	2
Calçado	22191 15202 22291	3	3	2	0
Sorção de óleos	20412 20592	3	5	1	0
Glicólise	20160 22292 22210 28250 27510	1	6	3	4
Total		23	34	21	9

4.4.2.1. Dimensão das empresas

Relativamente à dimensão das empresas contactadas, o tipo de empresa com maior representatividade corresponde a pequenas empresas (39%), seguido de empresas de micro (26%), média (24%) e grande (10%) dimensão. Na figura seguinte encontra-se esquematicamente representados os valores.

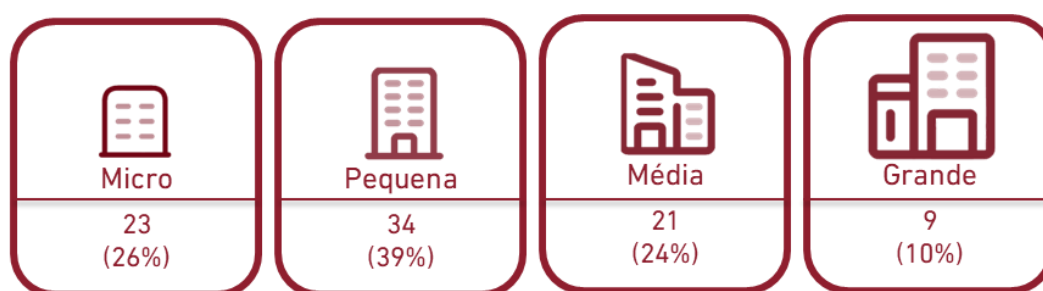


Figura 37- Número e percentagem de empresas contactadas de diferentes dimensões.

4.4.2.2. Distribuição geográfica das empresas

Relativamente à localização das empresas, no mapa é possível observar a distribuição das empresas contactadas por região de acordo com o seu potencial interesse em incorporar o resíduo de espuma rígida de poliuretano ou implementar o processo de reciclagem química. Como é possível observar, através da figura 38, a região norte e centro foram as regiões com maior predominância de entidades contactadas.

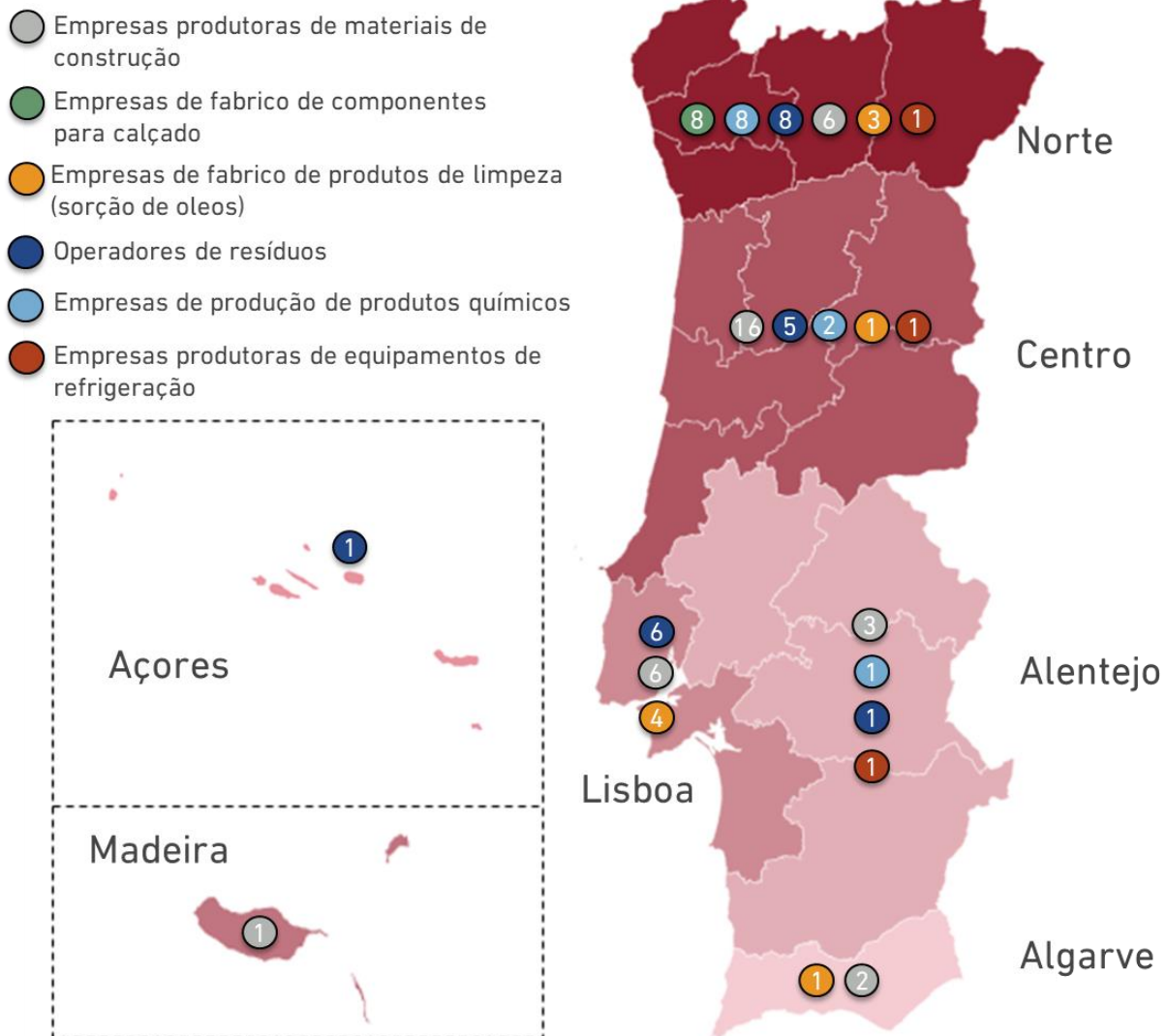


Figura 38- Distribuição geográfica das empresas contactadas.

5. Conclusões / Próximos passos

O poliuretano tem boas características de isolamento e é amplamente utilizado como material de isolamento e revestimento para equipamentos de refrigeração. O elevado crescimento de inovações tecnológicas e substituição frequente de equipamentos elétricos e eletrónicos resultam numa vida útil mais curta para estes produtos e conseqüentemente em sérios problemas relacionados com a gestão de resíduos.

Os resultados deste trabalho servem de suporte na avaliação de oportunidades de recuperação de resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos de forma eficaz e consistente, atendendo aos princípios da economia circular. As tecnologias de tratamento de espumas de poliuretano rígidas foram agrupadas em duas categorias: *downcycling* e *upcycling*.

Do ponto de vista de *downcycling*, a incorporação de resíduos de espuma rígida de poliuretano em materiais de construção é uma alternativa muito viável para evitar a deposição deste resíduo em aterro ou incineração, sendo este o principal destino final atualmente em Portugal. É uma boa oportunidade, uma vez que é um processo relativamente simples e rápido de implementar. É, no entanto, importante estabelecer contacto e parcerias entre as empresas com os operadores deste resíduo em Portugal.

Revelou-se ainda que a incorporação deste resíduo em materiais de construção poderá valorizar o produto final, não só do ponto de vista ambiental, utilizando menos recursos, mas também a nível de performance do próprio material (por exemplo: peso, força mecânica ou resistência térmica). A incorporação deste material em novos produtos apresenta-se assim, como uma opção viável, sendo necessárias adaptações aos processos individuais de cada indústria.

No que diz respeito à incorporação de resíduos de espuma rígida de poliuretano em solas de sapatos e na aplicação para limpeza de óleos, foram realizados estudos mais específicos, no entanto são da mesma forma uma mais-valia para estas indústrias na perspetiva de sustentabilidade e economia circular. Uma vez que não se obteve respostas para estas aplicações neste estudo, seria importante continuar a divulgar esta informação às empresas, que muitas vezes não têm conhecimento e/ou não consideram uma alternativa viável.

Do ponto de vista *upcycling*, percebeu-se que a glicólise é uma alternativa interessante e com benefícios muito relevantes do ponto de vista da economia circular, sendo uma mais-valia para a indústria portuguesa. É um processo que ainda está numa fase de evolução, não tendo atingido um nível de maturidade completamente seguro. No entanto, já existem vários estudos que comprovam o sucesso desta alternativa e até projetos na Europa para a sua implementação à escala industrial.

Seria necessário, em primeiro lugar, avaliar com detalhe todo o fluxo de resíduos de espuma rígida de poliuretano em Portugal e desta forma perceber a viabilidade na instalação e montagem do processo de glicólise, do ponto de vista de empresas públicas ou até privadas. Isto porque se constatou que existe uma real preocupação e interesse por parte das

empresas em adotar um processo de recuperação de polioliol, de modo a melhorar o índice de circularidade.

Por outro lado, a pirólise e a gaseificação, permitem obter outros produtos com interesse, contudo os casos de estudo de estudo ainda reduzidos. O tratamento térmico, principalmente a pirólise, é uma alternativa que oferece vantagens de significativa redução de volume e recuperação de energia. Não obstante, é necessário fomentar e aprofundar o estudo destes processos, mais vantajosos aos destinos finais atuais deste resíduo (incineração e aterro).

Foram contactadas 87 empresa, sendo que o número de respostas obtidas foram reduzidas, o que se pode traduzir na inexistência de conhecimento sobre este tema. Contudo, das 9 respostas positivas, 4 foram do setor da construção, 4 para a glicólise e 1 de operadores de resíduos. Estas localizaram-se maioritariamente no centro e norte de Portugal.

Apesar de uma percentagem pequena de respostas, é notório o seu interesse em querer incorporar este material e/ou serem capazes de implementar processos de reciclagem do mesmo.

Existe a necessidade de impulsionar a comunicação entre as organizações e é recomendado que se promovam sinergias, de forma a existirem benefícios para ambas as partes, para a sociedade e para o país.

Conclui-se assim que, ao longo do estudo se conseguiram identificar soluções viáveis para a valorização de resíduos de espumas rígidas de poliuretano provenientes de frigoríficos e que cabe às empresas analisarem as melhores soluções executáveis, tendo em conta a sua realidade. Desta forma, seria possível às empresas diminuírem o seu impacto, do ponto de vista ambiental, melhorando a circularidade dos processos e consequentemente tornando os produtos mais sustentáveis.

6. Bibliografia

- A. Rodrigo-Bravo, L. A. C.-R., V. Calderón, Á. Rodríguez, S. Gutiérrez-González. (2022). Comparative Life Cycle Assessment (LCA) between standard gypsum ceiling tile and polyurethane gypsum ceiling tile. *Energy and Buildings*, 259, 111867. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.111867>
- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Advances*, 6(115), 114453-114482. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- Alameda, L., Calderón, V., Junco, C., Rodríguez, A., Gadea, J., & Gutiérrez-González, S. (2016). Characterization of gypsum plasterboard with polyurethane foam waste reinforced with polypropylene fibers. *Materiales de Construcción*, 66(324), e100. <https://doi.org/10.3989/mc.2016.06015>
- Banik, J., Chakraborty, D., Rizwan, M., Shaik, A. H., & Chandan, M. R. (2023). Review on disposal, recycling and management of waste polyurethane foams: A way ahead. *Waste Manag Res*, 734242X221146082. <https://doi.org/10.1177/0734242X221146082>
- Ben Fraj, A., Kismi, M., & Mounanga, P. (2010). Valorization of coarse rigid polyurethane foam waste in lightweight aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, 24(6), 1069-1077. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.11.010>
- Calderón, V., Gutiérrez-González, S., Gadea, J., Rodríguez, Á., & Junco, C. (2018). Construction Applications of Polyurethane Foam Wastes. In *Recycling of Polyurethane Foams* (pp. 115-125). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-51133-9.00010-3>
- Dolezelová, M., Scheinherrová, L., Krejsová, J., Keppert, M., Cerny, R., & Vimmrová, A. (2021). Investigation of gypsum composites with different lightweight fillers. *Construction and Building Materials*, 297, 123791. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123791>
- Gadea, J., Rodríguez, A., Campos, P. L., Garabito, J., & Calderón, V. (2010). Lightweight mortar made with recycled polyurethane foam. *Cement and Concrete Composites*, 32(9), 672-677. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.017>
- Gadhve, R. V., Srivastava, S., Mahanwar, P. A., & Gadekar, P. T. (2019). Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Wastes: A Review. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 09(02), 39-51. <https://doi.org/10.4236/ojpcchem.2019.92004>
- Gao, W. J., Duan, W. B., Zhang, Y. C., Zhu, J. H., Liu, B., Yang, F. H., & Guo, J. P. (2013). Study of Waste Rigid Polyurethane Plastic Foam Insulation Recycling and Recovery. *Advanced Materials Research*, 743, 195-198. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.743.195>
- Gómez-Rojo, R., Alameda, L., Rodríguez, Á., Calderón, V., & Gutiérrez-González, S. (2019). Characterization of Polyurethane Foam Waste for Reuse in Eco-Efficient Building Materials. *Polymers*, 11(2), 359. <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/2/359>
- Gutiérrez-González, S., Calderón, V., Rodríguez, A., Gadea, J., Junco, C., & Santamaría-Vicario, I. (2017). Characterization of Hot Bituminous-Asphalt Mixtures with Recycled Polyurethane Foam. *The Open Construction and Building Technology Journal*, 11(1), 343-349. <https://doi.org/10.2174/1874836801711010343>
- Heiran, R., Ghaderian, A., Reghunadhan, A., Sedaghati, F., Thomas, S., & Haghghi, A. h. (2021). Glycolysis: an efficient route for recycling of end of life polyurethane foams. *Journal of Polymer Research*, 28(1). <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02383-z>

- Hiranobe, C. T., Tolosa, G. R., de Almeida Santos, G. T., de Oliveira, J. P. J., Budemberg, E. R., da Silva, M. J., Cabrera, F. C., Job, A. E., Paim, L. L., Torres, G. B., & dos Santos, R. J. (2023). Recycling waste polyurethane from the refrigeration industry as filler in SBR / NR composites for industrial applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(14). <https://doi.org/10.1002/app.53709>
- Jomaa, G., Goblet, P., Coquelet, C., & Morlot, V. (2015). Kinetic modeling of polyurethane pyrolysis using non-isothermal thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 612, 10-18. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.009>
- Junco, C., Gadea, J., Rodríguez, A., Gutiérrez-González, S., & Calderón, V. (2012). Durability of lightweight masonry mortars made with white recycled polyurethane foam. *Cement and Concrete Composites*, 34(10), 1174-1179. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.07.006>
- Junco, C., Rodríguez, A., Calderón, V., Muñoz-Rupérez, C., & Gutiérrez-González, S. (2018). Fatigue durability test of mortars incorporating polyurethane foam wastes. *Construction and Building Materials*, 190, 373-381. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.161>
- Kanchanapiya, P., Intaranon, N., & Tantisattayakul, T. (2021). Assessment of the economic recycling potential of a glycolysis treatment of rigid polyurethane foam waste: A case study from Thailand. *J Environ Manage*, 280, 111638. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111638>
- Mounanga, P., Gbongbon, W., Poullain, P., & Turcry, P. (2008). Proportioning and characterization of lightweight concrete mixtures made with rigid polyurethane foam wastes. *Cement and Concrete Composites*, 30(9), 806-814. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.06.007>
- Salas, M. Á., Pérez-Acebo, H., Calderón, V., & Gonzalo-Orden, H. (2018). Bitumen modified with recycled polyurethane foam for employment in hot mix asphalt. *Ingeniería e Investigación*, 38(1), 60-66. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v38n1.65631>
- Santucci, V., & Fiore, S. (2021). Recovery of Waste Polyurethane from E-Waste-Part I: Investigation of the Oil Sorption Potential. *Materials (Basel)*, 14(21). <https://doi.org/10.3390/ma14216230>
- Sharmin, E., & Zafar, F. (2012). Polyurethane: An Introduction. In *Polyurethane*. <https://doi.org/10.5772/51663>
- Shin, S. R., Kim, H. N., Liang, J. Y., Lee, S. H., & Lee, D. S. (2019). Sustainable rigid polyurethane foams based on recycled polyols from chemical recycling of waste polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(35). <https://doi.org/10.1002/app.47916>
- Simon, D., Borreguero, A. M., de Lucas, A., & Rodriguez, J. F. (2018). Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. *Waste Manag*, 76, 147-171. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.041>
- Stancin, H., Ruzickova, J., Mikulcic, H., Raclavska, H., Kucbel, M., Wang, X., & Duic, N. (2019). Experimental analysis of waste polyurethane from household appliances and its utilization possibilities. *J Environ Manage*, 243, 105-115. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.112>

- Wu, C.-H., Chang, C.-Y., & Li, J.-K. (2002). Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators. *Polymer Degradation and Stability*, 75(3), 413-421. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00237-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00237-3)
- Zhu, P., Cao, Z. B., Chen, Y., Zhang, X. J., Qian, G. R., Chu, Y. L., & Zhou, M. (2014). Glycolysis recycling of rigid waste polyurethane foam from refrigerators. *Environ Technol*, 35(21-24), 2676-2684. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.918180>
- Zia, K. M., Bhatti, H. N., & Ahmad Bhatti, I. (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and Functional Polymers*, 67(8), 675-692. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.004>

Anexos

Anexo A1 – Caracterização das entidades

Na tabela 1.1 encontra-se representadas as indústrias e os respetivos CAE's das empresas contactadas.

Tabela 1.1- Caracterização dos CAE's das entidades contactadas

Indústria	CAE					
	Divisão	Designação	Secção	Designação	Específico	Designação
1- Empresas produtoras de materiais de construção	23	Fabricação de outros produtos minerais não metálicos	C	Indústrias transformadoras	23620	Fabricação de produtos de gesso para a construção
	23				23610	Fabricação de produtos de betão para a construção
	23				23991	Fabricação de misturas betuminosas
	23				23640	Fabricação de argamassas
	23				23510	Fabricação de cimento
	23				23690	Fabricação de outros produtos de betão, gesso e cimento
2- Empresas de fabrico de componentes para calçado	22	Fabricação de artigos de borracha e de matérias plásticas	C	Indústrias transformadoras	22191	Fabricação de componentes de borracha para calçado
	22	Fabricação de artigos de borracha e de matérias plásticas	C		22291	Fabricação de componentes de plástico para calçado
	15	Indústria do couro e dos produtos do couro	C		15202	Fabricação de componentes para calçado
3- Empresas de fabrico de produtos de limpeza (sorção de oleos)	20	Fabricação de produtos químicos e de fibras sintéticas ou artificiais, excepto produtos farmacêuticos	C	Indústrias transformadoras	20412	Fabricação de produtos de limpeza, polimento e proteção
	20	Fabricação de produtos químicos e de fibras sintéticas ou artificiais, excepto produtos farmacêuticos			20592	Fabricação de produtos químicos auxiliares para uso industrial

(continuação da tabela)

Indústria	CAE					
	Divisão	Designação	Secção	Designação	Específico	Designação
4- Operadores de resíduos	38		E	Captação, tratamento e distribuição de água; saneamento, gestão de resíduos e despoluição	38212	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos
	38	Recolha, tratamento e eliminação de resíduos; valorização de materiais			38312	Desmantelamento de equipamentos eléctricos e electrónicos, em fim de vida
	38				38322	Valorização de resíduos não metálicos
5 - Empresas de produção de produtos químicos	20	Fabricação de produtos químicos e de fibras sintéticas ou artificiais, excepto produtos farmacêuticos	C	Indústrias transformadoras	20160	Fabricação de matérias plásticas sob formas primárias
	22	Fabricação de artigos de borracha e de matérias plásticas			22292	Fabricação de outros artigos de plástico, n.e.
	22	Fabricação de artigos de borracha e de matérias plásticas			22210	Fabricação de chapas, folhas, tubos e perfis de plástico
6 - Empresas produtoras de equipamentos de refrigeração	28	Fabricação de máquinas e de equipamentos, n.e.	C	Indústrias transformadoras	28250	Fabricação de equipamento não doméstico para refrigeração e ventilação
	27	Fabricação de equipamento eléctrico			27510	Fabricação de eletrodomésticos

Anexo A2 - Empresas contactadas

Nas seguintes tabelas apresenta-se a lista de empresas contactadas de acordo com tipo de aplicação que pode ser dada ao resíduo de espuma rígida de poliuretano, referindo o CAE principal, CAE secundário, setor de atividade, dimensão da empresa e região das mesmas. Por questões de confidencialidade, os nomes das empresas foram omitidos.

Tabela 2.1- Empresas contactadas produtoras de materiais de construção

	CAE	CAE secundário	Setor de atividade	Dimensão da empresa	Região
Empresas produtoras de materiais de construção	23991	38111 38211	Fabricação de misturas betuminosas	Micro	Região Autónoma dos Açores
	23991	46732 46900	Fabricação de misturas betuminosas	Micro	Norte
	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas	Micro	Algarve
	23991	42110 41200 42990	Fabricação de misturas betuminosas	Micro	Centro
	23991	38322 41200 16230	Fabricação de misturas betuminosas	Pequena	Norte
	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas	Micro	Madeira
	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas	Pequena	Área metropolitana de Lisboa
	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas	Micro	Centro
	23991	41200 42110 42210	Fabricação de misturas betuminosas	Pequena	Algarve
	23991	20301	Fabricação de misturas betuminosas	Pequena	Alentejo
	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas	Pequena	Área metropolitana de Lisboa
	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas	Pequena	Centro
	23991	46732 35113	Fabricação de misturas betuminosas	Média	Alentejo
	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas	Pequena	Centro
	23991	-	Fabricação de misturas betuminosas	Média	Área metropolitana de Lisboa
	23620	41200 43310 43330	Fabricação de produtos de gesso para a construção	Micro	Alentejo
	23620		Fabricação de produtos de gesso para a construção	Micro	Norte
	23620	35113	Fabricação de produtos de gesso para a construção	Média	Centro

(Continuação da tabela)

Empresas produtoras de materiais de construção	CAE	CAE secundário	Setor de atividade	Dimensão da empresa	Região
	23620	25120 16230	Fabricação de produtos de gesso para a construção	Pequena	Área metropolitana de Lisboa
	23620	-	Fabricação de produtos de gesso para a construção	Pequena	Centro
	23510	46732 38322 35113	Fabricação de cimento	Grande	Área metropolitana de Lisboa
	23690	43130 43290 43992	Fabricação de outros produtos de betão, gesso e cimento	Micro	Centro
	23690	68100 38322 42990	Fabricação de outros produtos de betão, gesso e cimento	Média	Centro
	23690	-	Fabricação de outros produtos de betão, gesso e cimento	Pequena	Centro
	23690	-	Fabricação de outros produtos de betão, gesso e cimento	Média	Norte
	23690	-	Fabricação de outros produtos de betão, gesso e cimento	Pequena	Norte
	23640	35113	Fabricação de argamassa	Média	Centro
	23640	43992 41200	Fabricação de argamassa	Micro	Centro
	23640	23992	Fabricação de argamassa	Pequena	Norte
	23640	16295 43992 43330	Fabricação de argamassa	Micro	Centro
	23640	46732 20301	Fabricação de argamassa	Pequena	Centro
	23640	23620	Fabricação de argamassa	Grande	Centro
	23640	-	Fabricação de argamassa	Média	Centro
	23640	20301 23521	Fabricação de argamassa	Média	Área metropolitana de Lisboa
23610	25110 46750 42990	Fabricação de produtos de betão para a construção	Média	Centro	

Tabela 2.2- Empresas contactadas de fabrico de componentes para calçado

Empresas de fabrico de componentes para calçado	CAE	CAE secundário	Setor de atividade	Dimensão da empresa	Região
	22191	-	Fabrico de solas de sapatos	Micro	Norte
	22191	-	Fabrico de solas de sapatos	Micro	Norte
	22191	-	Fabrico de solas de sapatos	Pequena	Norte
	22191	46160 46900	Fabrico de solas de sapatos	Micro	Norte
	22191	15202 22291 32994	Fabrico de solas de sapatos	Pequena	Norte
	22191	-	Fabrico de solas de sapatos	Média	Norte
	15202	-	Fabricação de componentes para calçado	Pequena	Norte
	15202	-	Componentes de plástico para calçado	Média	Norte

Tabela 2.3- Empresas contactadas de fabrico de produtos de limpeza (sorção de óleos)

Empresas de fabrico de produtos de limpeza (sorção de óleos)	CAE	CAE secundário	Setor de atividade	Dimensão da empresa	Região
	20592	46120 20411 20412	Fabricação de produtos químicos auxiliares para uso industrial	Pequena	Centro
	20592	20594 46750	Fabricação de produtos químicos auxiliares para uso industrial	Pequena	Norte
	20592	20130 20144 46750	Fabricação de produtos químicos auxiliares para uso industrial	Pequena	Norte
	20592	20412	Fabricação de produtos químicos auxiliares para uso industrial	Pequena	Área metropolitana de Lisboa
	20592	20594 20411 20200	Fabricação de produtos químicos auxiliares para uso industrial	Pequena	Área metropolitana de Lisboa
	20412	20594, 74900, 20592	Fabricação de produtos de limpeza, polimento e proteção	Micro	Norte
	20412	20130, 20411	Fabricação de produtos de limpeza, polimento e proteção	Média	Alentejo
	20412	20594, 20411, 20593	Fabricação de produtos de limpeza, polimento e proteção	Micro	Área metropolitana de Lisboa
20412	20594,20411, 46750	Fabricação de produtos de limpeza, polimento e proteção	Micro	Área metropolitana de Lisboa	

Tabela 2.4- Empresas contactadas – operadoras de resíduos

Empresas operadoras de resíduos	CAE	CAE secundário	Setor de atividade	Dimensão da empresa	Região
	38212	38322,38321	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Média	Alentejo
	38212	38211,38321, 38322	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Pequena	Área metropolitana de Lisboa
	38212	46690,38322,46190	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Pequena	Norte
	38212	38112,38322,47191	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Micro	Área metropolitana de Lisboa
	38212	38211,38321,38322	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Micro	Norte
	38212		Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Grande	Área metropolitana de Lisboa
	38212	38321, 38322	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Média	Centro
	38212	38321,38322, 38120	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Média	Centro
	38212	38321,38322	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Média	Norte
	38212	38322,38120,35113	Tratamento e eliminação de outros resíduos não perigosos	Grande	Centro
	38322	-	Valorização de resíduos não metálicos	Pequena	Área metropolitana de Lisboa
	38322	-	Valorização de resíduos não metálicos	Micro	Norte
	38322	22292	Valorização de resíduos não metálicos	Pequena	Norte
	38322	38321 46900	Valorização de resíduos não metálicos	Micro	Norte
38322	25401 25402 33110	Valorização de resíduos não metálicos	Grande	Área metropolitana de Lisboa	
38322	-	Valorização de resíduos não metálicos	Pequena	Norte	

(Continuação da tabela)

Empresas operadoras de resíduos	CAE	CAE secundário	Setor de atividade	Dimensão da empresa	Região
	38322	-	Valorização de resíduos não metálicos	Pequena	Região Autónoma dos Açores
	38322	-	Valorização de resíduos não metálicos	Micro	Centro
	38312	38321 38322 24420	Desmantelamento de equipamentos eléctricos e electrónicos, em fim de vida	Média	Área metropolitana de Lisboa
	38312	38321 72190 38322	Desmantelamento de equipamentos eléctricos e electrónicos, em fim de vida	Média	Centro
	38312	38321 38322 77390	Desmantelamento de equipamentos eléctricos e electrónicos, em fim de vida	Pequena	Norte
	38312	38321 38322 24420	Desmantelamento de equipamentos eléctricos e electrónicos, em fim de vida	Média	Área metropolitana de Lisboa
	38312	38321 72190 38322	Desmantelamento de equipamentos eléctricos e electrónicos, em fim de vida	Média	Centro
	38312	38321 38322 77390	Desmantelamento de equipamentos eléctricos e electrónicos, em fim de vida	Pequena	Norte

Tabela 2.5- Empresas contactadas produtoras de produtos químicos

Empresas de produção de produtos químicos	CAE	CAE secundário	Setor de atividade	Dimensão da empresa	Região
	22292	-	Fabricação de outros artigos de plástico, n.e.	Micro	Norte
	22292	-	Fabricação de outros artigos de plástico, n.e.	Pequena	Norte
	22292	29320	Fabricação de outros artigos de plástico, n.e.	Média	Norte
	22210	13950,1392	Fabricação de chapas, folhas, tubos e perfis de plástico	Grande	Norte
	22210	-	Fabricação de chapas, folhas, tubos e perfis de plástico	Grande	Norte
	22210	-	Fabricação de chapas, folhas, tubos e perfis de plástico	Pequena	Norte
	22210	-	Fabricação de chapas, folhas, tubos e perfis de plástico	Pequena	Norte
	32502	22210 46460 47740	Indústrias transformadoras, n.e	Pequena	Centro
	20160	35112 35301 20144	Fabricação de matérias plásticas sob formas primárias	Grande	Alentejo
	20160	-	Fabricação de matérias plásticas sob formas primárias	Grande	Centro
20160	-	Fabricação de matérias plásticas sob formas primárias	Pequena	Norte	

Tabela 2.6 Empresas contactadas – produtoras de equipamentos de refrigeração

Empresas produtoras de equipamentos de refrigeração	CAE	CAE secundário	Setor de atividade	Dimensão da empresa	Região
	28250		Fabricação de equipamento não doméstico para refrigeração e ventilação	Pequena	Norte
	28250	46690, 2221	Fabrico de equipamento de refrigeração	Média	Alentejo
	27510	31093, 46430, 47910	Fabricação de equipamento não doméstico para refrigeração e ventilação	Média	Centro

Anexo A3 - Formulário enviado

Nas figuras 3.1 e 3.2 é apresentado o formulário enviado aos associados da E-Cycle.

<p>Estudo de valorização de poliuretano resultante do desmantelamento de frigoríficos</p> <p>Em parceria entre o INEGI (Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial) e a E-Cycle (Associação de Produtores de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos), entidade gestora de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos, está a ser realizado um estudo do potencial de valorização/reutilização de poliuretano resultante do tratamento de frigoríficos.</p> <p>No âmbito deste projeto, existe a necessidade de identificar potenciais empresas interessadas em adquirir resíduos de poliuretano ou em incorporar o processo de reciclagem química na sua atividade, sem qualquer compromisso. Acredita-se que a valorização deste resíduo será uma vantagem competitiva, ao diferenciar as entidades no mercado e atraindo clientes que valorizam a sustentabilidade e reconhecem a importância da economia circular.</p> <p>Os resultados deste estudo serão apresentados num <i>webinar</i> a realizar em dezembro, para o qual será convidado posteriormente.</p> <p>Aproveitamos para referir que os dados recolhidos neste inquérito serão confidenciais, estando disponíveis para esclarecimentos adicionais.</p> <p>Agradecemos a vossa atenção e a colaboração neste estudo.</p> <p>Aguardamos uma breve resposta, preferencialmente até dia 19 de junho.</p> <p><small>* Indica uma pergunta obrigatória</small></p> <p>1. Nome da empresa *</p> <p>_____</p> <p>2. E-mail *</p> <p>_____</p> <p>3. Selecione o tipo de indústria a que pertence: *</p> <p><i>Marcar apenas uma oval.</i></p> <p><input type="radio"/> Indústria de fabrico de materiais de construção, produtos químicos de limpeza (sorção de óleos) e produção de solas de sapatos <i>Avançar para a pergunta 4</i></p> <p><input type="radio"/> Indústria de tratamento, eliminação e valorização de resíduos <i>Avançar para a pergunta 10</i></p> <p><input type="radio"/> Indústria química ou Fabricantes de equipamentos de refrigeração <i>Avançar para a pergunta 12</i></p>	<p>INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE POLIURETANO RÍGIDO COMO MATÉRIA-PRIMA</p> <p>Indústria de fabrico de materiais de construção, produtos químicos de limpeza (sorção de óleos), produção de solas de sapatos</p> <p>4. 1. Incorpora atualmente resíduos de espuma de poliuretano rígido na sua atividade?</p> <p><i>Marcar apenas uma oval.</i></p> <p><input type="radio"/> Sim</p> <p><input type="radio"/> Não</p> <p>5. 1.1 Se sim, em que produto?</p> <p>_____</p> <p>6. 1.2 Se não, estaria interessado em adquirir e incorporar no(s) seu(s) produto(s)?</p> <p><i>Marcar apenas uma oval.</i></p> <p><input type="radio"/> Sim</p> <p><input type="radio"/> Não</p> <p>7. 2. Quais as características essenciais (p.ex. granulometria) que o resíduo de poliuretano deve possuir para a sua incorporação?</p> <p>_____</p> <p>8. 3. Que quantidades estaria disposto a adquirir numa fase inicial?</p> <p>_____</p> <p>9. Caso tenha algum comentário ou sugestão sobre o tema, poderá fazê-lo aqui:</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p>
---	--

Figura 3.1 Formulário enviado aos associados E-Cycle

INCORPORAÇÃO PROCESSO DE RECICLAGEM QUÍMICA DE ESPUMA DE POLIURETANO RÍGIDO

Indústria de tratamento, eliminação e valorização de resíduos

10. 1. Estaria interessado em implementar na sua atividade um processo de reciclagem química do poliuretano rígido?

Marcar apenas uma oval.

Sim

Não

11. Caso tenha algum comentário ou sugestão sobre o tema, poderá fazê-lo aqui:

Avançar para a secção 5 (Obrigado pela sua colaboração no estudo!)

INCORPORAÇÃO DE RECICLAGEM QUÍMICA DE ESPUMA DE POLIURETANO RÍGIDO

Indústria química ou Fabricantes de equipamentos de refrigeração

12. 1. Utiliza polioli no seu processo produtivo?

Marcar apenas uma oval.

Sim

Não

13. 2. Possui processo de produção de polioli na sua atividade?

Marcar apenas uma oval.

Sim

Não

14. 3. Estaria interessado em implementar na sua atividade um processo de reciclagem química do poliuretano rígido, para obtenção de polioli reciclado?

Marcar apenas uma oval.

Sim

Não

15. Caso tenha algum comentário ou sugestão sobre o tema, poderá fazê-lo aqui:

Obrigado pela sua colaboração no estudo!

Figura 3.2 Formulário enviado aos associados E-Cycle (continuação)

MAIS DE 35 ANOS
A CONVERTER
CONHECIMENTO
EM VALOR

INEGI - Instituto de Ciência e Inovação
em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial

Campus da FEUP | Rua Dr. Roberto Frias, 400 | 4200-465 Porto | PORTUGAL
T. +351 22 957 87 10 | F. +351 22 953 73 52 | inegi@inegi.up.pt

www.inegi.pt

