

# **Incorporação de resíduos de máscaras cirúrgicas e de grânulos de aerogel em espumas de poliuretano**

**Bernardo José Gomes Ramalho**

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em

**Engenharia de Materiais**

Orientadores:

Dr. Rui Galhano dos Santos

Prof. Inês dos Santos Flores Barbosa Colen

**Júri:**

Presidente: Prof. José Paulo Sequeira Farinha

Orientador: Dr. Rui Galhano dos Santos

Vogal: Dr. António Luís Gonçalves de Aguiar



## Agradecimentos

Ao David Duarte que me ajudou em tudo que lhe pedi, e até animicamente através do bom ambiente de trabalho. Também aos meus orientadores, e à Dr. Maria Paula Mendes pela ajuda. Agradeço ao Projeto ReDuCe pela bolsa de investigação financiada pela Fundação Amélia de Mello e pelo Business Council for Sustainable Development (BCSD) Portugal.

Queria ainda agradecer a todos os meus colegas e à minha família, que tornaram todo este trabalho mais fácil e as idas ao técnico mais apelativas.

## Resumo

Nesta dissertação, testou-se a inclusão de resíduos de máscaras cirúrgicas em espumas de poliuretano, para que as máscaras possam ser reaproveitadas, e a produção de poliuretano diminuída, priorizando fazer isto de forma econômica, e mantendo a exigência do seu desempenho. Em simultâneo produziram-se outras espumas de poliuretano sem inclusão de partículas, e com incorporação de grânulos de aerogel de sílica (material super-isolante) para comparação.

Várias marcas de máscaras (All Procure, BTMC; CNU, Betinatêxteis entre outras) foram separadas nas suas diferentes partes, sendo as camadas de filtragem analisadas por FTIR. Estas camadas foram depois moídas em partículas menores que 2 mm e dispersas em espumas de poliuretano com uma formulação desenvolvida em trabalhos anteriores. A inclusão de partículas alterou as propriedades finais das espumas, pelo que foram otimizadas através de um ajuste na razão entre NCO e OH equivalentes.

Após este ajuste as espumas apresentaram estabilidade dimensional e uma transferência de calor, medida com sondas planas, semelhante à da formulação base conhecida (para inclusão de 11,6 % de resíduo de máscara, e 5% de grânulos de aerogel, ambas as percentagens relativas à massa). No entanto, as espumas produzidas com incorporação de resíduos de máscaras, apresentaram elevada capilaridade ao longo do ensaio, e menor resistência mecânica à compressão, pelo que deve ser introduzida em painéis sandwich. No entanto esta inclusão permite baixar o preço do compósito, ao contrário da inclusão de aerogel, que como também não mostrou melhorar as propriedades testadas, não é benéfica.

Dado o forte objetivo ambiental deste trabalho, também se testou a inclusão de partículas em espumas de poliuretano produzidas a partir de um biopoliol, que teve de ser devidamente caracterizado.

As melhores formulações foram selecionadas, sendo caracterizadas através de análises TGA, SEM, de compressão uniaxial, de capilaridade, e condutibilidade térmica.

**Palavras chave:** Poliuretano; Espumas; Condutibilidade térmica; painéis sandwich; máscaras de covid; grânulos de aerogel

## Abstract

In this thesis, the inclusion of surgical mask residues in polyurethane foams was tested so they can be reused while reducing polyurethane foams production, maintaining performance demands, and lowering the production price. At the same time other polyurethane foams with no particle inclusion, and with aerogel granules (of sílica superinsulator material) incorporation were produced for comparison.

Several masks brands (All Procure, BTMC, CNU, Betinatêxteis and others) were separated into their different parts, and the filtering layers analysed by FTIR. These layers were then milled into particles smaller the 2 mm and introduced in a polyurethane foam with a known formulation. This inclusion changed the foam final properties, thus, they were optimized by adjusting the ratio between equivalent NCO and OH.

After this adjustment, the foams presented dimensional stability, and heat transfer (measured with the planar probe) similar to the known base formulation (Whit 11,6% mask inclusion, and 5% aerogel inclusion, both mass percentages). The foams with mask inclusion showed high capillarity trough the test duration and lower mechanical resistance to compression, reason why it should be inserted in sandwich panels. However this inclusion lowers the composite price, in opposition to the aerogel inclusion. Since aerogel inclusion also didn't improve any of the tested properties, its inclusion is not beneficial.

Since this work has strong environmental motives, the inclusion of particles in polyurethane foams produced with a biopoliol was also studied, being the polioliol characterized. The best formulations were selected and characterized trough TGA, SEM, uniaxial compression, capillarity, and thermal conductivity analysis.

**Keywords:** Polyurethane; Foams; Thermal conductivity; Sandwich Panels; covid masks; aerogel granules

# Índice

Capa .....	i
Agradecimentos.....	iii
Resumo .....	iv
Abstract.....	v
Índice de figuras .....	viii
Índice de tabelas .....	x
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento teórico .....	1
1.2 Inserção de partículas nas espumas.....	2
1.3 Química das reações envolvendo isocianatos .....	3
1.4 Descrição do problema.....	6
1.5 Objetivos da dissertação .....	7
2 Materiais e métodos .....	9
2.1 Equipamentos.....	9
2.2 Reagentes .....	9
2.2.1 Polióis .....	9
2.2.2 Isocianatos .....	9
2.2.3 Catalisadores.....	10
2.2.4 Tensioativos .....	10
2.2.5 Agentes expansores.....	10
2.3 Técnicas de caracterização.....	10
2.3.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	10
2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA) .....	11
2.3.3 Moagem com bolas .....	12
2.3.4 Moagem das máscaras .....	12
2.3.5 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) .....	12
2.3.6 Ensaio de capilaridade .....	12
2.3.7 Ensaio de condutibilidade térmica.....	13
2.3.8 Compressão uniaxial.....	13
2.3.9 Titulação do valor OH.....	15

2.4 Aerogel .....	15
2.5 Percentagens de inclusão de partículas .....	16
3 Resultados e discussão.....	17
3.1 Resíduos de máscara.....	19
3.1.1 Caracterização dos resíduos.....	19
3.1.2 Resistência mecânica.....	20
3.1.3 Preparação dos resíduos .....	22
3.2 Espumas.....	24
3.2.1 Polioliol 3500.....	24
3.2.2 Biopolioliol .....	29
3.3 Seleção das espumas .....	30
3.4 Produção de painéis sandwich.....	31
3.5 Caracterização .....	32
3.5.1 SEM.....	32
3.5.2 Condutibilidade térmica .....	32
3.5.3 Capilaridade .....	35
3.5.4 TGA .....	38
3.5.5 Compressão uniaxial.....	41
4 Conclusões.....	43
5 Avaliação do trabalho realizado .....	45
5.1 Limitações e trabalho futuro .....	45
5.2 Apreciação final .....	45
6 Referências .....	47
Anexos.....	49

## Índice de figuras

Figura 1 - Reação de um isocianato com um álcool formando uretano .....	3
Figura 2 - Monómero de uretano.....	4
Figura 3 - reação do isocianato com a água que leva a a formação de amina e de dióxido de carbono .....	4
Figura 4 - Reação secundária do isocianato com a amina, originando Ureia di-substituída .....	4
Figura 5 - Reação do isocianato com uretano originando alofanato (em cima) e com a ureia originando biureto (em baixo).....	5
Figura 6 - 1º passo da reação (em cima) e 2º (em baixo).....	5
Figura 7-Volume de mercado de poliuretano em toneladas de 2015-2021 (2022-2029 é prognóstico) [12].....	6
Figura 8 - Espectrómetro PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR .....	11
Figura 9 - Montagem do ensaio de capilaridade .....	13
Figura 10 - Máquina de compressão HTE Hounsfield H25KN/558 (esq.) e ensaio de uma amostra (dta.) .....	14
Figura 11 - Grânulos de Aerogel Kwark GL [22] .....	16
Figura 12 - Esquema representativo da abordagem científica efetuada .....	18
Figura 13 - Diferentes camadas que constituem parte de filtragem de uma máscara cirúrgica[23].....	19
Figura 14 - Máscaras após moagem só com bolas .....	20
Figura 15 - Máscara após moagem com areia e bolas .....	20
Figura 16 - Moagem de meia hora com bolas areia e água .....	21
Figura 17 - Moagem de 1h com bolas areia e água .....	21
Figura 18 - Moagem de 2h com bolas areia e água .....	22
Figura 19 - Fibras soltas durante o ensaio de 2h.....	22
Figura 20 - Máscara com todas as partes após moagem.....	23
Figura 21 - 3 camadas de filtragem após moagem, com moeda de 1cent. para escala .....	23
Figura 22-Composto A antes (esq.) e depois de misturar (meio) e composto A já misturado com máscaras (dta.).....	24
Figura 23- Espumas com aerogel: =0,9g de água (esq.) e com 1,7g de água (dta.) .....	25
Figura 24-Espumas após expansão.....	27
Figura 25-Espuma com 5% ;7,5% e 10% após 4 dias da reação.....	27
Figura 26 - Máscara 7 utilizando 20g de reagentes na forma cúbica de 8 cm de aresta .....	28
Figura 27 - Formulação máscara 7 cortada .....	29
Figura 28 - Painéis com espumas selecionadas após cura: máscara 7 (esq.) e aerogel 5 (dta.) .....	31
Figura 29 - Análise SEM de espumas base (esq.) e máscara 7 (dta.), com ampliações de 57x (em cima) e de 1100x (em baixo).....	32
Figura 30 - Ensaio de condutibilidade térmica com sonda plana (esq.) e com sonda de agulha (dta.)	33
Figura 31 - Ensaio de condutividade térmica com sonda plana a painel sandwich.....	35
Figura 32 - Gráficos de massa de água absorvida por cm <sup>2</sup> ao longo do tempo (em min.).....	37
Figura 33- TGA de espuma base 1º ensaio .....	39



Figura 34 - TGA de espuma base 2º ensaio .....	39
Figura 35- TGA de espuma «máscara 7» .....	40
Figura 36- TGA espuma «Aerogel 5» .....	40
Figura 37 - Máscara 1 .....	49
Figura 38 - Máscara 2 .....	49
Figura 39 - Máscara 3 .....	49
Figura 40 - Máscara 4 .....	50
Figura 41 - Máscara 5 .....	50
Figura 42 - Máscara 6 .....	50
Figura 43 - Máscara 7 .....	51
Figura 44 - Aerogel 1 .....	51
Figura 45 - Aerogel 2 .....	51
Figura 46 - Aerogel 3 .....	52
Figura 47 - Aerogel 4 .....	52
Figura 48 - Aerogel 5 .....	52
Figura 49 - Aerogel 6 .....	53
Figura 50 - Aerogel 7 .....	53
Figura 51 - Aerogel 8 .....	53
Figura 52 - Aerogel 9 .....	54
Figura 53 - Aerogel 10 .....	54
Figura 54 - Biopoliol 1 .....	54
Figura 55 - Biopoliol 2 .....	55
Figura 56 - Biopoliol 3 .....	55
Figura 57 - Biopoliol 4 .....	55
Figura 58 - Biopoliol 5 .....	56
Figura 59 - Biopoliol 6 .....	56
Figura 60 - Biopoliol 7 (rácio 1,15) .....	56
Figura 61 - Biopoliol 8 (rácio 0,56) .....	57
Figura 62 - Painel Sandwich com fromulação Máscara 7 .....	57
Figura 63 - Painel sandwich com formulação Aerogel 5 .....	58
Figura 64 - Análise de FTIR das diferentes camadas máscaras da marca Betinatêxteis .....	58
Figura 65 - Identificação dos picos da camada exterior azul (em cima) e da camada interior (em baixo) .....	59
Figura 66 - Análise FTIR à camada exterior (azul) da marca ALL Procure .....	60
Figura 67 - Análise FTIR à camada do meio (de filtragem) da marca ALL Procure .....	60
Figura 68 - Análise FTIR à camada do meio (de filtragem) da marca ALL Procure .....	61
Figura 69 - Análise FTIR das camadas interior e exterior da máscara da marca Betinatêxteis .....	61

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Reagentes e respetivas massas para a formulação base .....	24
Tabela 2 - Reagentes e suas quantidades para cada formulação com inclusão de Aerogel .....	26
Tabela 3 - Reagentes e suas quantidades para cada formulação com inclusão de máscara .....	28
Tabela 4 - Regentes e respetivas massas para formulações com biopoliol .....	30
Tabela 5 - Reagente e respetivas massas para diferentes razões de grupos OH:NCO .....	30
Tabela 6 - Formulações escolhidas e respetivas massas .....	31
Tabela 7 - Resultados da análise com ISOMET 2114 para as espumas selecionadas .....	33
Tabela 8 - Resultados da análise com ISOMET 2114 para os painéis sandwich .....	35
Tabela 9 - Massa de água absorvida ao longo do ensaio (em gramas) .....	36
Tabela 10 - Massa de água absorvida por área em contacto com água ( $gcm^2$ ) .....	36
Tabela 11 - Coeficiente de Capilaridade ( $Kgm^2 * s^{12}$ ) .....	38
Tabela 12 - Medidas das amostras antes do ensaio de compressão uniaxial (100% carga) .....	41
Tabela 13 - Tensões aplicadas em MPa ao fim de cada ciclo (100% carga) .....	41
Tabela 14 - Medidas das amostras antes do ensaio de compressão uniaxial (10% carga) .....	42
Tabela 15 - Tensões aplicadas em MPa ao fim de cada ciclo (10% carga) .....	42

## **Lista de símbolos**

°C -Graus Celsius

$\lambda$  – Condutibilidade Térmica

$\Delta V$  – Variação de Volume

$\sigma_n$  – Tensão Nominal

## **Lista de abreviaturas**

F – Força

A – Área

PU – Poliuretano

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

TGA – Análise Termogravimétrica

DTG – Derivada Termogravimétrica

DBTL – Dibutil Estanho Dilaurato

THF – Tetrahidrofurano

KOH - Hidróxido de potássio

C – Concentração

PM – Peso Molecular

CPV- capacidade térmica volúmica

A – Difusividade térmica

# 1 Introdução

Ao longo deste capítulo está apresentado um enquadramento do trabalho, bem como os objetivos e problemas a resolver, sendo que o contexto atual do tema (estado de arte) encontra-se distribuído ao longo dos seus subcapítulos.

## 1.1 Enquadramento teórico

As espumas de poliuretano (PU) têm sido muito utilizadas em aplicações correntes, devido a terem uma grande diversidade de características como densidade, estrutura celular, ou rigidez, e consequentemente aplicações [1]. Estas diferentes características são controladas por simples ajustes na formulação, e permitem a separação das espumas em duas grandes classes: flexíveis ou rígidas, sendo que as primeiras ainda podem ser subdivididas em semi-flexíveis (se apenas tiverem alto teor de porosidade aberta), e espumas reticuladas (quando têm 100% de porosidade aberta). Normalmente para a produção de espumas flexíveis utiliza-se polióis com peso molecular elevado, mas com baixo número de ramificações e ligações cruzadas, enquanto que para as espumas rígidas é ao contrário, pois são estas ramificações e ligações cruzadas que impedem as cadeias poliméricas de se mexer tanto. Estas últimas espumas apresentam uma porosidade maioritariamente fechada, e são muito utilizadas para isolamento térmico e sonoro [2]. A primeira espuma de PU sintetizada em laboratório foi no início da 2ª guerra mundial, e desde então sofreu grandes desenvolvimentos, sendo que atualmente, um dos métodos mais usados é o “one-shot” que consiste em pré misturar os reagentes com grupo poliól com os aditivos (e material a dispersar se usado), misturando-os em seguida com o isocianato, para que a reação se inicie [3]. Esta reação ocorre de uma forma exponencial e exotérmica [4], sendo que uma simples mudança de reagentes e/ou das suas proporções, leva a diferentes propriedades, sendo que as espumas flexíveis apresentam melhor absorção de energia que as rígidas, sendo consequentemente usadas para funcionalidades desde simples enchimento de assentos e almofadas, até peças de absorção de impacto (por exemplo na indústria automóvel) [1][5]. Estas espumas podem ainda ser otimizadas para filtragem [6].

Já as espumas rígidas têm as vantagens de serem preparadas à temperatura ambiente, aderem à superfície de muitos materiais (tendo grande aplicação para compósitos), têm elevada resistência química a solventes não polares, como o petróleo, e apresentam grande diversidade de densidades o que permite otimizá-las para isolamento térmico [1]. O isolamento térmico é uma das maiores funções para a qual estas espumas são feitas (por exemplo em câmaras frigoríficas, garrafas térmicas, entre outras) o que faz com que as espumas rígidas de PU contribuam consideravelmente para a economia energética. Estas espumas também são boas isolantes acústicas, e ganharam grande importância na construção civil à medida que os requisitos de segurança contra o fogo foram sendo atendidos, pois no início do seu desenvolvimento as espumas eram altamente inflamáveis, libertando fumos tóxicos e gotas de polímero derretido durante a mesma, mas com a ajuda da adição de retardantes de chama este problema tem sido ultrapassado [5].

Os polióis utilizados na produção destas espumas são geralmente derivados do petróleo, sendo que com o crescimento das preocupações com a sustentabilidade ambiental, a utilização de polióis com

base em fontes sustentáveis tem ganhado interesse. O facto de estes existirem em abundância e conterem triglicéridos, faz com que sejam uma boa fonte de poliols [7]. Além disto estes polióis de origem natural (como óleos vegetais) são sustentáveis e mais amigos do ambiente [7].

O Aerogel é obtido através do processo sol-gel, que consiste na secagem da parte líquida de um gel, de forma a que as células não colapsem, para tal é comum fazer-se uma secagem supercrítica ou uma liofilização. A primeira consiste em evaporar o líquido em condições precisas para que ocorra a temperatura e pressão superiores às do ponto crítico, em vez da transição líquido gasoso convencional. Neste ponto o gás e o líquido coexistem, fazendo com que a mudança de estado seja o menos agressiva possível para a estrutura. Já a liofilização consiste em congelar o líquido, sublimando-o depois. Este método é mais agressivo para a estrutura celular do que a secagem supercrítica [8]. Através deste processo é possível obter sólidos pouquíssimo densos (com percentagem de poros maior que 90%), e conseqüentemente com boas propriedades de isolamento térmico e acústico [8]. Para secagem do aerogel de sílica, os métodos mais usados são a secagem supercrítica, e a secagem a pressão ambiente, que consiste em substituir o solvente por um de baixa tensão superficial como hexano, heptano e hexametildissiloxano (HMDSO). Em seguida os aerogéis são hidrofobizados com cloreto de trimetilsililo (TMCS), bis(trimetilsilil)amina (HMDS) e HMDSO, para que os grânulos não absorvam água levando à sua rutura e/ou mudança de propriedades. Esta hidrofobização deve ser feita de modo a consumir os grupos Si-OH. O último passo é a secagem do solvente utilizado [9].

## 1.2 Inserção de partículas nas espumas

A inserção de partículas numa matriz de poliuretano é um método muito utilizado para otimização das propriedades isolantes da espuma, pois a inclusão de partículas tende a reduzir o tamanho dos poros (pois atuam como agentes de nucleação [10]) e, conseqüentemente, a condução de calor por radiação [11]. A introdução de diferentes tipos de partículas como aerogéis (sendo o mais comum de sílica mas havendo outros como de grafeno e alumina), é bastante estudada, e já provou melhorar as propriedades isolantes, mecânicas e até a retardação de chama das espumas [11]. As maiores dificuldades na introdução de partículas nas espumas são garantir uma dispersão homogénea, e o facto de alterarem na cinética da reação, requerendo o ajuste da formulação [11].

A inclusão de partículas em matrizes de espuma de poliuretano tem ganho interesse, permitindo otimizar as propriedades mecânicas como a resistência a compressão, podendo aumentar o módulo de Young mantendo boa flexibilidade e recuperação dimensional, as propriedades de isolamento térmico ou mesmo ambos [11]. As nanopartículas são de especial interesse pois permitem otimizar bastante as propriedades da espuma com a adição de pouco material, apresentando estes compósitos melhores propriedades do que os compósitos produzidos com a adição de microfibras [10]. Um dos motivos que justifica isto é haver maior interação ente as partículas e a matriz [10].

De vários estudos, a inclusão de grânulos de aerogéis têm especial interesse para diminuir a condutibilidade térmica das espumas (apesar de esta redução estar limitada a valores não maiores que 15-20%), sendo por isso benéficos na otimização das espumas para isolamento [11].

Por outro lado, estudos recentes indicam que a adição de grânulos de aerogel na espuma levam a um atraso na expansão da mesma, um aumento na nucleação de células e uma mudança no equilíbrio da reação de polimerização e no processo espumante sendo que estas mudanças não estão totalmente sob controlo [11]. Por estas razões o estudo da incorporação destes grânulos em espumas de poliuretano continua a ser de interesse.

A inserção de micropartículas de resíduos de polímeros (como de polipropileno) tem sido utilizada para produzir compósitos para isolamento térmico de baixo custo e com baixa degradação no ambiente [10]. No entanto não foram encontrados estudos sobre inclusão de partículas de máscaras cirúrgicas em espumas rígidas de poliuretano o que justifica o estudo no âmbito desta dissertação.

### 1.3 Química das reações envolvendo isocianatos

A formação do uretano (grupo principal dos poliuretanos) advém da reação entre o grupo -OH de um álcool e um isocianato (grupo -NCO). Os grupos -NCO são altamente reativos com grupos hidroxilo (-OH) ativos. A reação entre estes grupos leva à formação de uma ligação uretano que ocorre conforme a Figura 1 representada abaixo. No entanto, esta reatividade vai diminuindo à medida que um álcool passa de primário para secundário, ou terciário. Os álcoois fenólicos são também menos reativos com o isocianato do que os álcoois alifáticos, o que leva a originarem produtos de reação de tal forma menos estáveis, que por vezes são reversíveis a temperaturas menores que 100 °C [12]. Esta alta reatividade também torna o isocianato altamente higroscópico, pelo que se deve ter atenção às suas condições de armazenamento.

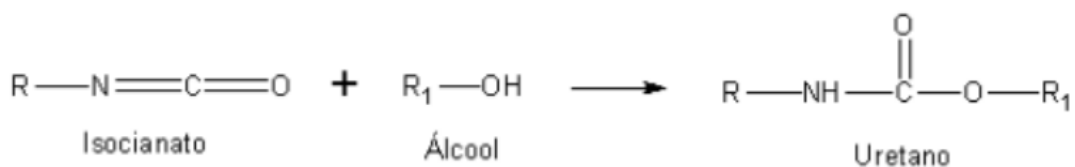


Figura 1 - Reação de um isocianato com um álcool formando uretano

A estrutura química do poliuretano pode então ser representada como a repetição de n monómeros de uretano, como podemos ver na Figura 2 (abaixo).

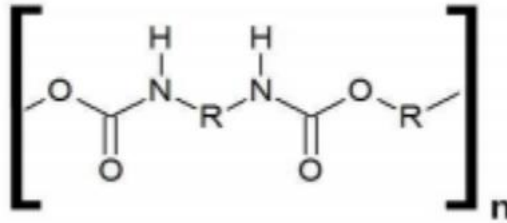


Figura 2 - Monómero de uretano

Nesta imagem está representada a estrutura química do monómero de uretano, sendo que diferentes reagentes que fornecem os grupos funcionais, resultam em diferentes R's, que representam diferentes cadeias carbonadas. O  $n$  representa o número de monómeros que constituem a molécula de poliuretano.

Para a formação de espumas, enquanto se dá esta reação de produção de uretanos, também ocorre uma reação entre a água (agente expensor) e o isocianato, levando à formação de uma amina e de dióxido de carbono (como se pode observar em baixo). É a libertação deste dióxido de carbono que leva à expansão da espuma, pois é ele que leva a formação poros no seu interior (Figura 3).

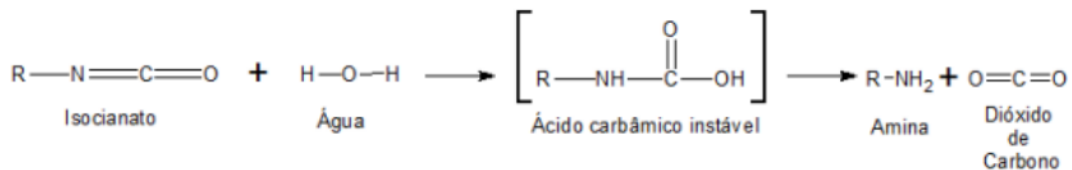


Figura 3 - reação do isocianato com a água que leva a a formação de amina e de dióxido de carbono

A amina libertada pode ainda reagir com grupos -NCO originando ureia di-substituída, que consiste numa molécula de ureia em que um dos hidrogénios ligados a cada um dos dois azotos é substituído por um grupo substituinte. Um dos grupos vem do isocianato, e o outro da amina. Esta reação está representada abaixo na Figura 4.

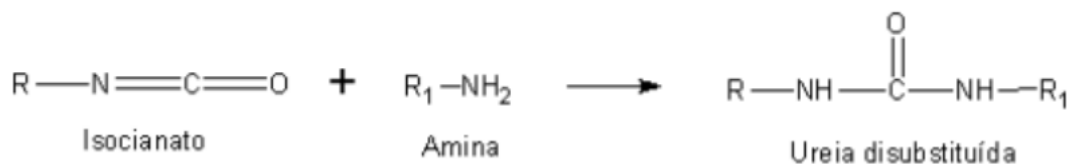


Figura 4 - Reação secundária do isocianato com a amina, originando Ureia di-substituída



Para garantir que todos os grupos -OH reagem, o isocianato é o reagente colocado em excesso, ou seja, o NCO equivalente (eqNCO) disponível para a reação tem de ser maior que o OH equivalente (eqOH), ou seja  $\frac{eqNCO}{eqOH} > 1$ .

Como o isocianato é altamente reativo com grupos que têm hidrogénio livre, a parte de isocianato em excesso tem tendência a reagir com grupos com hidrogénio ativos de produtos das reações principais, como o uretano ou a ureia, produzindo alofanatos e biuretos, respetivamente. Estas reações ocorrem normalmente abaixo dos 150 °C, sendo que acima desta temperatura, (150 – 200 °C) as reações ocorrem no sentido inverso, e estão indicadas na Figura 5 [12].

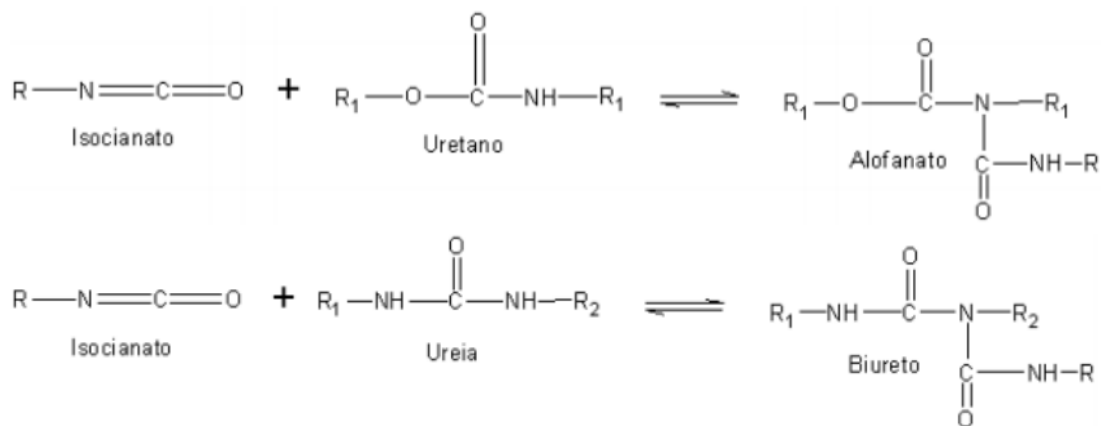


Figura 5 - Reação do isocianato com uretano originando alofanato (em cima) e com a ureia originando biureto (em baixo)

Os Ácidos carboxílicos também reagem com o isocianato, no entanto têm uma reatividade menor do que os grupos hidroxilos (como álcoois e água) ou do que as aminas. Esta reação dá-se em dois passos (representados na Figura 6, em baixo) sendo que os produtos finais de reação são a Amida e o dióxido de carbono gasoso.

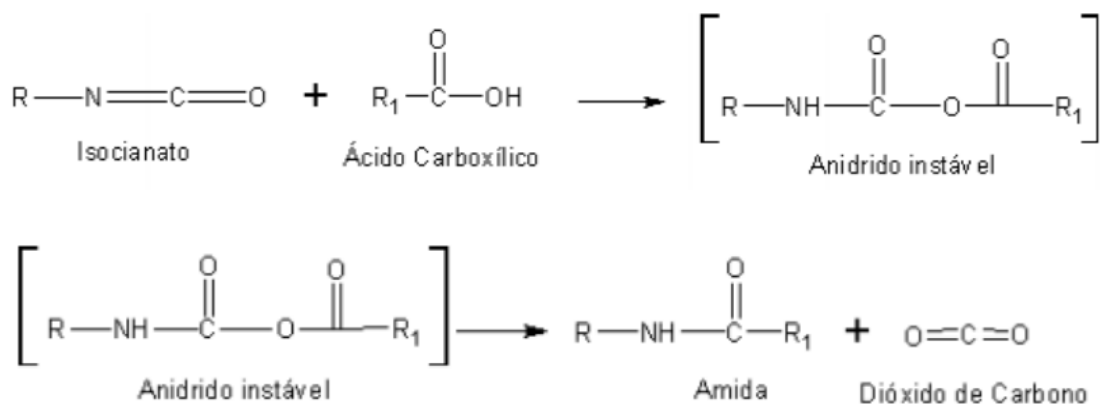


Figura 6 - 1º passo da reação (em cima) e 2º (em baixo)

## 1.4 Descrição do problema

A sociedade produz atualmente uma enorme quantidade de resíduos diariamente, sendo que muitos deles são utilizados apenas uma vez, não havendo ainda como reutilizá-los ou reciclá-los, acabando muitas vezes por serem apenas descartados e/ou incinerados. O facto de não serem reaproveitados torna-os um enorme problema ambiental. Os polímeros são uma classe de materiais a ter em conta, pois constituem uma parte considerável dos detritos produzidos, e a sua decomposição na natureza tem efeitos nocivos para o ambiente.

O crescimento da produção e importância das espumas de poliuretano para a economia energética (como se pode ver na Figura 7), também gera um novo problema ambiental associado com polímeros que são nocivos para o planeta na fase final da sua vida.

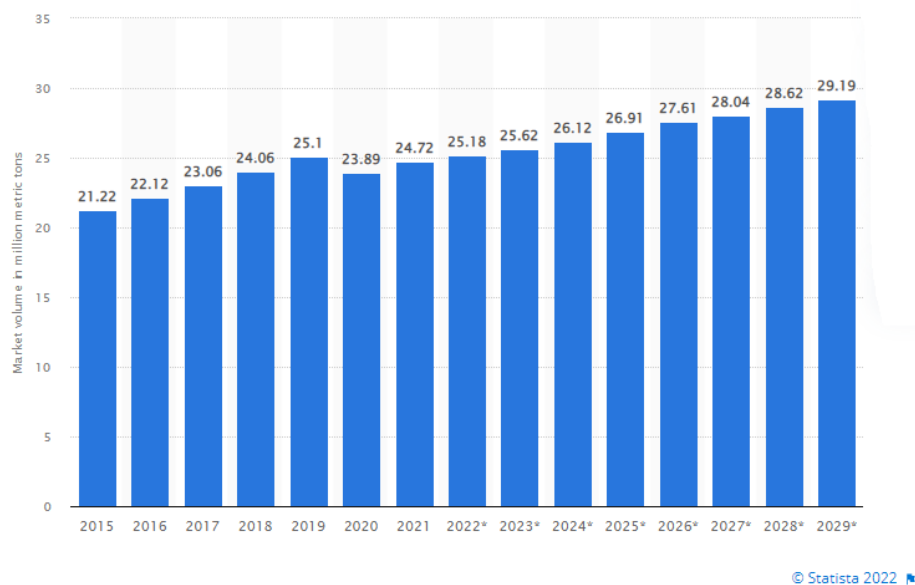


Figura 7-Volume de mercado de poliuretano em toneladas de 2015-2021 (2022-2029 é prognóstico) [13]

Como se sabe, há cada vez mais pressão social e económica para que se produzam menos polímeros e mais recicláveis. Para reduzir a massa de poliuretano produzido, mantendo ou otimizando as propriedades desejadas, uma hipótese muito usada é a inclusão de um terceiro componente, (que não faz parte na reação do poliuretano nem a catalisa), que pode ser desde um material dispendioso como carvão ativado ou aerogel, até materiais baratos como polímeros em fim de vida. Estes materiais podem conferir às espumas propriedades melhoradas. Por exemplo, no caso da inclusão de carvão ativado, a espuma pode ser usada para filtração de ar, no sistema de ar condicionado.

Um objeto com que a sociedade se familiarizou nos últimos anos foi a máscara cirúrgica, que ganhou grande importância durante a pandemia da Covid-19, ajudando a resolver o problema da transmissão de doenças respiratórias, mas criando um problema ambiental. O facto de estas máscaras terem um curto período de utilização eficaz, serem usadas diariamente pela população mundial nos últimos anos, junto com ainda não serem recicláveis em escala industrial, nem terem um período de decomposição

ainda definido tornou-as um assunto preocupante a nível mundial [14]. Um estudo em “Environmental Advances” [15] demonstra que as máscaras demoram décadas ou séculos a degradarem-se, sendo que durante este processo as fibras que constituem a máscara vão-se fragmentando em micro e nanoplásticos cada vez mais pequenos, demonstrando até que uma única máscara pode soltar até 173000 microfibras por dia no mar. Hoje em dia são uma fonte considerável de poluição de microfibras, e a sua acumulação tanto em ambientes terrestres como aquáticos é uma ameaça para as espécies do ecossistema [14].

Além disto, ao nível das espumas muitos dos poliós são geralmente de origem petroquímica, tendo um preço variável, e emitindo químicos poluentes e gases potenciadores do efeito de estufa [7].

Já o aerogel por si só, é extremamente quebradiço, o que é um grande problema para a sua utilização em isolamentos térmicos caso não seja introduzido num compósito [16].

## 1.5 Objetivos da dissertação

Sendo que ainda não há como reciclar as máscaras cirúrgicas, este trabalho foca-se em reaproveitá-las para que não fiquem em degradação no ambiente, poluindo-o. É verdade que isto não resolve o problema da reciclagem, mas dará à sociedade mais tempo para resolver o assunto, e mesmo na hipótese de não diminuir a poluição causada pelas máscaras, já faz com que estas sejam utilizadas durante mais tempo, diminuindo os impactos ambientais durante o tempo de vida.

Para tal, pretende-se estudar a incorporação destes resíduos em espumas de poliuretano, que são importantes para a economia de energia na sociedade, uma vez que têm sido cada vez mais utilizadas para isolamentos térmicos, devido às suas propriedades físicas, e a serem extremamente económicas, fáceis e rápidas de produzir em qualquer forma. Sendo que as produções de ambos os materiais (espumas e máscaras) têm aumentado ao longo dos últimos anos, o principal interesse deste trabalho será aproveitar os resíduos das máscaras cirúrgicas já produzidas para após tratamento, serem incluídas nas espumas de poliuretanos, o que permite não só o reaproveitamento destas máscaras, como uma diminuição do poliuretano produzido, o que ao mesmo tempo responde aos problemas ambientais. Pode ainda reduzir o custo de produção de metro cúbico de poliuretano, para que tenha interesse em aplicação industrial, permitindo a poupança de gastos em reagentes.

Em simultâneo pretende-se produzir espumas semelhantes, uma de referência sem inclusão de qualquer carga, e com inclusão de grânulos de aerogel de sílica, para posterior comparação das propriedades. Escolheu-se o aerogel de sílica, pois este é um material superisolante, tendo alguns estudos que visaram a sua incorporação em espumas de poliuretano, demonstrando reduzir a condutibilidade térmica das mesmas [11].

Dada a forte vertente ambiental deste trabalho, também se vai testar a inclusão destes resíduos em espumas de poliuretanos usando um biopoliol em vez de um polioliol derivado do petróleo (que é um recurso não renovável).

Com vista a otimizar as propriedades para aplicações correntes, também será testada a produção de painéis sandwich com núcleo do compósito de poliuretano produzido, sendo as faces painéis de madeira. Para comparação, estudou-se um painel sandwich, com uma espuma com inclusão de grânulos de aerogel, pois é um material muito utilizado para esta finalidade.

## 2 Materiais e métodos

Neste capítulo estão expostos todos os equipamentos, reagentes e técnicas de caracterização utilizados ao longo do trabalho, para que melhor se possa compreender como foi realizado o trabalho, permitindo que seja replicado se necessário. As espumas são produzidas pelo método one-shot, pois o laboratório utilizado possui condições para produzir espumas de poliuretano por este método, o que levou à utilização de uma formulação base previamente desenvolvida por este método.

### 2.1 Equipamentos

- Moinho de bolas: A. J. D'Almeida Lda.
- Moinho: Retsch SM 200
- Espectrómetro FTIR: PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer
- Análise térmica: ISOMET 2114
- Compressão uniaxial: HTE Hounsfield H25KN/558

### 2.2 Reagentes

#### 2.2.1 Polióis

São álcoois (com grupos hidroxilos OH), essenciais para a produção de espumas de poliuretano, pois são estes grupos OH que reagem com o NCO do isocianato para formar uretano. Os polióis são geralmente produzidos através do petróleo, mas cada vez mais se tentam desenvolver polióis mais amigos do ambiente, através de óleo de ricínio, ou óleos alimentares, por exemplo [17].

Neste trabalho os polióis utilizados foram o 3500, (sintético) e o polioliol poliéster 1700-2000 (biopoliol). O polioliol 3500 tem funcionalidade 3, massa molar de 3506,1 g/mol e um valor OH de 48. O biopoliol tem uma funcionalidade de 2,5; um valor OH de 23,5; e uma massa molecular de 5968, calculada através da fórmula  $Mw = \text{funcionalidade} \frac{56100}{vOH}$  (sendo vOH o valor OH).

#### 2.2.2 Isocianatos

São o outro reagente fundamental para a produção de espumas de poliuretano, constituindo o componente B no método de one-shot. São usados poliisocianatos, geralmente com dois ou três grupos NCO. Muitas vezes são usados poliisocianatos aromáticos para a produção de espumas de poliuretano, sobretudo o tolueno diisocianato (TDI) e o metileno difenil isocianato (MDI). São muito utilizados pois quando o grupo NCO está diretamente ligado ao anel aromático, o efeito de ressonância faz com que seja induzida uma carga positiva no carbono do grupo, tornando-o mais reativo com álcoois e aminas [18].

O isocianato utilizado foi o ISO-PMDI 92410, e tem uma funcionalidade de aproximadamente 2,7.

### 2.2.3 Catalisadores

São usados para otimizar a reação e as propriedades finais da esponja, normalmente usa-se um para acelerar a reação dos grupos OH com os NCO, acelerando o crescimento das cadeias. Neste trabalho os catalisadores com esta função são o 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (ou DABCO) e o Niox A1Catalyst. Este niox A1 foi diluído na razão de 1 parte de niox para 10 de dietilenoglicol, para a quantidade catalisador na formulação ser mais precisa. Isto é importante pois a quantidade de catalisador usada para acelerar o crescimento da cadeia deve ser coordenada com a quantidade de catalisador usada para a libertação de CO<sub>2</sub>, para que as cadeias não cresçam demasiado rápido em relação ao gás libertado (impedindo que a espuma cresça), ou demasiado devagar (fazendo com que todo o gás seja liberto antes de as cadeias terem tamanho suficiente para manter a forma, voltando a encolher depois). O catalisador usado para mais rápida libertação de gás foi o dibutil estanho dilaurato (ou DBTL).

### 2.2.4 Tensioativos

Também conhecidos como surfactantes, servem para dar estabilidade à espuma prevenindo a coalescência das células durante o seu crescimento, e para garantir uma distribuição mais homogênea das partículas adicionadas e conseqüentemente dos poros, impedindo ainda que as bolhas de gás colapsem. Também diminuem a tensão superficial, ajudam a misturar reagentes pouco miscíveis, e compensam o efeito anti-espumante causado pela adição de partículas sólidas [18]. O facto de evitar o colapso das durante o crescimento é fundamental para garantir que a espuma seja mais isolante quer em termos térmicos quer em termos acústicos. Os utilizados são o silbyk-9001, o BYK-9076 e o Tegostab B8825, para o polioliol 3500, e o DABCO-33LV no caso do biopoliol.

### 2.2.5 Agentes expansores

Os agentes expansores são substâncias que sob determinadas circunstâncias libertam gás, capaz de produzir uma estrutura porosa via um processo espumante. No caso das espumas de poliuretano o agente expansor é normalmente água, que através de uma reação secundária com o isocianato, gera CO<sub>2</sub> que leva ao crescimento da espuma. É preciso ter atenção à quantidade de agente expansor, pois se a taxa de difusão do gás resultante for maior do interior para o exterior das bolhas do que no sentido inverso, levará a uma diminuição de pressão no interior das bolhas a comparar com o exterior, fazendo com que a espuma encolha [2]. Neste trabalho o agente expansor foi a água.

## 2.3 Técnicas de caracterização

### 2.3.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Esta técnica consiste em fazer incidir um feixe de infravermelhos na amostra. Diferentes ligações têm diferentes energias associadas, que por sua vez estão associadas a comprimentos de onda diferentes. Os comprimentos de onda correspondentes às energias das ligações presentes são absorvidos, sendo

mais absorvidos quanto mais ligações semelhantes houver. Utiliza depois uma transformada de Fourier para transformar os dados num espectro transmissão/absorção. Através da comparação do espectro obtido com os da literatura, é possível identificar e caracterizar qualitativamente as funcionalidades de moléculas orgânicas.

Para melhorar o espectro obtido, é utilizada a técnica de refletância total atenuada (ATR), que pode ser usada para analisar sólidos e líquidos. Consiste em colocar a amostra em cima do cristal ATR (cristal de um material com alto índice de refração, normalmente diamante, ZnSe ou Ge), sendo o feixe incidido a um ângulo maior que o crítico, levando a uma reflexão interna total na superfície em contacto com a amostra. Quantas mais reflexões houver na superfície do cristal em contacto com a amostra, mais preciso é o gráfico. Esta técnica tem as vantagens de requerer pouca ou nenhuma preparação da amostra, e oferece uma grande reprodutibilidade entre amostras e utilizadores [19].

O aparelho usado foi PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer (Figura 8), numa gama de números de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , em modo ATR com cristal de diamante.

Foram testadas várias marcas de máscara pois pretende-se caracterizar a classe de máscaras IIR, e não uma algumas marcas específicas. Para tal as marcas testadas foram All Procure, BTMC, CNU e Betinatêxteis.



*Figura 8 - Espectrómetro PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR*

### 2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Este ensaio serve para analisar a variação de massa da amostra ao longo de uma gama de temperaturas definidas. Para tal coloca-se a amostra em cadinhos (suportes) de alumínio, aquecendo-a com uma taxa de aquecimento definida (podendo ou não ser constante), até uma temperatura que pode ir até cerca dos 1600°C. A amostra é constantemente pesada no interior do forno para controlar a variação da sua massa durante este aquecimento. Esta variação de massa faz com que este ensaio seja destrutivo. Este aquecimento é feito num forno com atmosfera que pode ser controlada (inerte ou oxidante) ou não, conforme o que se pretenda testar [20].

O aparelho utilizado nesta dissertação foi o Hitachi STA7200.

### 2.3.3 Moagem com bolas

As máscaras sofreram vários ensaios de moagem com bola que além de sofrerem diferentes condições, foram testados diferentes tempos para se compreender sucintamente como as máscaras se decompõem na natureza. O moinho usado foi produzido pela marca A. J. D'Almeida Lda.

### 2.3.4 Moagem das máscaras

Para poderem ser homogeneamente introduzidas e distribuídas nas espumas, as máscaras devem ser desfeitas em partes mais pequenas. Para tal utilizou-se um moinho Retsch SM 200 que é um moinho de corte tendo seis discos de corte organizados em espiral para cortarem em sequência. As máscaras ficam pouco tempo na câmara pois assim que atingem um tamanho menor que os espaçamentos do crivo (colocado em baixo), caem por gravidade para um balde preso à máquina.

### 2.3.5 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Consiste em varrer a área pretendida da amostra com um feixe de eletrões que interage com a amostra, sendo alguns eletrões refletidos, outros retrodifundidos, outros absorvidos, e outros simplesmente libertos da amostra. Também pode causar a emissão de fótons da amostra. Através da leitura destes dados, é possível analisar a morfologia dos materiais, com grande intervalo de ampliações, que pode ir de 10 a 10000 vezes. A análise é feita numa câmara de vácuo para não haver interferências nos resultados. O microscópio utilizado foi o Phenom ProX G6, de ThermoFisher Scientific, sob baixo vácuo a uma pressão de aproximadamente 60 Pa.

### 2.3.6 Ensaio de capilaridade

O teste de capilaridade consistiu simplesmente em colocar espumas com uma área de base conhecida, num recipiente largo, com água até 2 mm de altura, retirando-as ao fim de intervalos de tempo sucessivamente maiores, pesando-as para saber as diferenças de massa para cada intervalo de tempo. Entre cada pesagem, as amostras foram colocadas com a mesma face em contacto com a água. Para manter o nível de água constante durante o ensaio utilizou-se um copo com água virado ao contrário em cima de espátulas com 2 mm de espessura, como se pode ver na Figura 9.



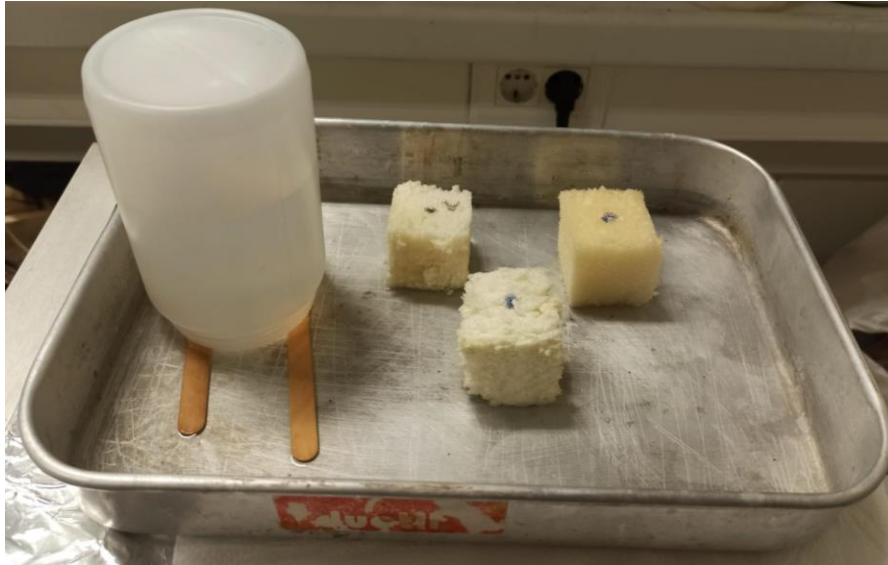


Figura 9 - Montagem do ensaio de capilaridade

### 2.3.7 Ensaio de condutibilidade térmica

Este ensaio consiste em induzir um fluxo de calor na amostra, e medir a diferença de temperatura que ocorre neste. Existem diversas sondas e formas de medir esta diferença, sendo que o aparelho usado neste trabalho (ISOMET 2114) vem equipado com uma sonda plana e uma de agulha. A sonda plana é utilizada para materiais rígidos, sendo simplesmente assente na amostra. Já a sonda de agulha é utilizada para materiais macios, sendo introduzida no seu interior. Em ambos os casos as sondas devem estar a pelo menos 2 cm dos limites da amostra para o resultado ser relevante, sendo que com 4 cm de distância, já se garante um ensaio preciso, evitando a dissipação de calor para a atmosfera. Para obter os resultados são feitas várias medições ao longo do tempo, sendo depois calculada uma média. Este ensaio permite caracterizar uma larga gama de materiais, como celulares, poliméricos, vidros etc.

O aparelho usado foi o ISOMET 2114 sob o método de “Constant Power”, sendo que com a sonda plana se utilizou uma gama de medição de  $0,04-0,3 \frac{W}{m \cdot K}$  e com a sonda de agulha uma gama de leitura de  $0,015-0,05 \frac{W}{m \cdot K}$  [21].

O aparelho fornece a condutibilidade térmica do material em  $\frac{W}{m \cdot K}$ , a capacidade térmica volúmica em  $\frac{J}{m^3 \cdot K}$ , e a difusividade térmica em  $\frac{m^2}{s}$ , fornecendo também a amplitude térmica e a média de temperatura ao longo de cada ensaio em °C.

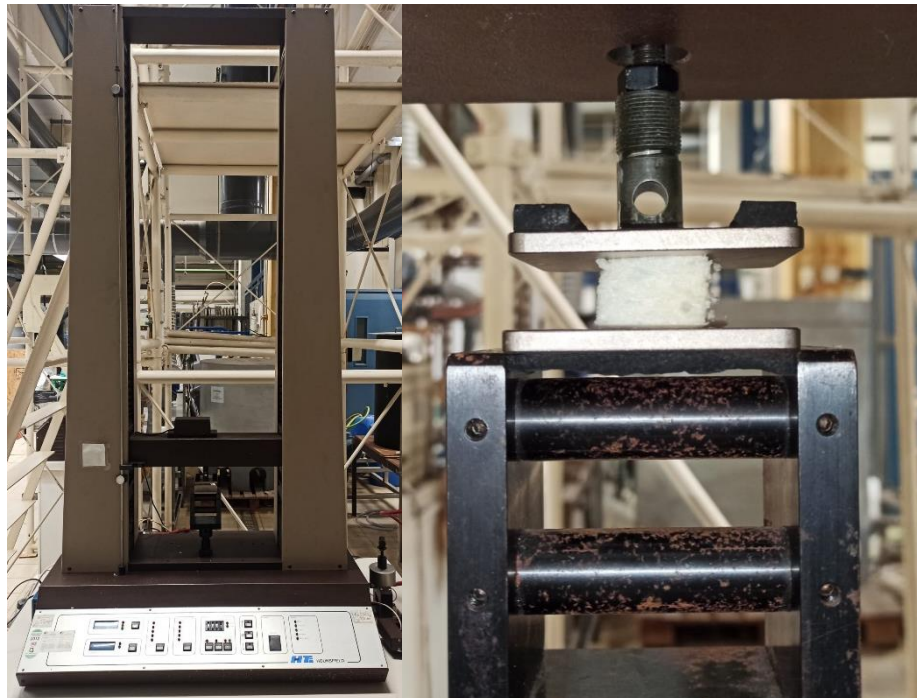
### 2.3.8 Compressão uniaxial

Este ensaio consiste em comprimir uma amostra numa direção, medindo a variação de tamanho nesta direção em função da força aplicada. A força aplicada é diretamente medida pela máquina, enquanto que para medir a variação da dimensão da amostra com exatidão, deve desenhar-se dois pontos na direção da força aplicada separados por uma distância conhecida, que deve ser monitorizada ao longo do ensaio com um programa de tratamento de imagem, ou alternativamente, pode utilizar-se um

extensómetro. O extensómetro foi inventado para medir a deformação de materiais, e é geralmente constituído por um fio de resistência nominal conhecida que está dobrado em ziguezague entre os terminais do extensómetro. Estes terminais são fixos ao objeto em questão, variando a sua distância conforme a variação da amostra, e conseqüentemente variando a sua resistência eléctrica. Esta variação na resistência permite calcular a variação de distância entre os terminais, pois a resistência nominal do material do extensómetro é conhecida.

Para calcular a tensão aplicada no material, a força é dividida pela área da secção ortogonal à direcção de compressão, que é medida antes do ensaio e para simplificar as contas é considerada constante ao longo do mesmo. Ao tratar os dados, o valor da força aplicada ao longo do ensaio deve ser dividida por esta área para se obter a tensão aplicada, e a variação de tamanho dividida pela dimensão inicial para se obter a extensão, pois apenas estas propriedades são intrínsecas ao material, não sendo as outras conclusivas sobre as suas propriedades.

O aparelho utilizado foi o HTE Hounsfield H25KN/558 (Figura 10) que pode ser utilizado para ensaios de compressão, extensão ou ainda para testes de ciclos compressão-extensão que permite compreender melhor o comportamento à fadiga, e onde começa e acaba o regime elástico e plástico do material. Nestes ensaios pode definir-se o peso da célula de carga bem como a sua percentagem a ser usada, a velocidade da compressão e de quanto em quanto tempo se quer que o programa tire valores. O programa de aquisição de dados é o NI SignalExpress 2015, sendo estes dados tratados no Microsoft Office Excel



*Figura 10 - Máquina de compressão HTE Hounsfield H25KN/558 (esq.) e ensaio de uma amostra (dta.)*

### 2.3.9 Titulação do valor OH

Realizaram-se duas titulações para melhor caracterizar o biopoliol. Uma para o valor ácido, e outra que dá o resto dos valores para resolver a equação do valor OH. A titulação do valor ácido consistiu em dissolver uma amostra de massa conhecida (entre 1 e 2 g) em 40-50 ml de tetrahidrofurano (THF), adicionar indicador de fenolftaleína e fazer titulação com KOH 0,1N em etanol.

O valor ácido (VA) obtido é 12,6 e pode ser calculado da seguinte forma:

$$VA = \frac{C * PM(solução) * \Delta V}{m(amostra)} \quad (1)$$

Onde C é a concentração da solução titulante (0,1); PM(solução) é o peso molecular da solução (56,1);  $\Delta V$  é o volume titulado e m(amostra) é a massa da amostra.

Para a titulação do valor OH também é preciso dissolver 1 a 2 gramas de biopoliol em 40 a 50 ml de tetrahidrofurano, mas é preciso comparar a titulação com amostra, com uma titulação em branco (40 a 50 ml de THF sem amostra). Em ambos os gobelés (com amostra e o branco) foram adicionados 10 ml de solução catalisadora (1% de 4-n,n-Dimetilaminopiridina em THF). São também adicionados 10 ml de solução acetilante (12,5% de anídrico acético em THF). Após adicionadas estas duas soluções aos gobelés, agita-se as misturas durante 10 min, adiciona-se 2 ml de água destilada a cada mistura, e agita-se durante mais 30 min. A titulação é feita também com KOH, mas com concentração de 0,5N, e o indicador é Timoftaleína (1% em THF). O valor OH (VOH) obtido foi 23,5 e foi calculado através da fórmula:

$$VOH = \frac{C * PM(solução) * (\Delta V(branco) - \Delta V(amostra))}{m(amostra)} + VA \quad (2)$$

Onde C é a concentração da solução titulante (0,5); PM(solução) é o peso molecular da solução (56,1);  $\Delta V$ (branco) é o volume titulado para a mistura sem amostra;  $\Delta V$ (amostra) é o volume titulado para a mistura com amostra e m(amostra) é a massa da amostra.

## 2.4 Aerogel

Os grânulos de aerogel de sílica utilizados são da marca Kwark, e são sintetizados pela empresa Enersens e estão apresentados na Figura 11. O material que constitui este aerogel é a sílica, que apresenta estabilidade a temperaturas dos -195 °C aos 450 °C, e um comportamento excelente à chama, não libertando fumo tóxico, nem gotas de material fundido. No entanto as partículas de aerogel ficam suficientemente fluidas por volta dos 200 °C para que as partículas de sílica se movam entre si, levando à diminuição dos poros, alterando os grânulos [22]. As partículas têm dimensões entre os 0,1 e os 3,5 mm, sendo que a sua baixa densidade aparente (75 kg/m<sup>3</sup>) lhe permite atingir uma transmissibilidade térmica de 0,012 ( $\frac{W}{m \cdot K}$ ), intrinsecamente, e no intervalo 0,018-0,022 ( $\frac{W}{m \cdot K}$ ) quando

numa cama granular, sendo duas a três vezes menor que isolantes convencionais como lã mineral, perlite, vidro celular, e mesmo que espumas de poliuretano [23].



*Figura 11 - Grânulos de Aerogel Kwark GL [23]*

## 2.5 Percentagens de inclusão de partículas

Primeiramente experimentou-se a incorporação de percentagens mássicas de 5; 7,5 e de 10% de resíduos de máscaras em espumas, pois as percentagens de partículas introduzidas em espumas de poliuretano costumam andar nesta gama, e que quanto mais massa for introduzida mais difícil é de homogeneizar a mistura antes da reação. Já no caso do aerogel testou-se apenas a inclusão de 5 e de 7,5% de massa, pois este é menos denso que as máscaras, sendo as mesmas percentagens correspondentes a um volume maior, sendo mais difícil de homogeneizar. Além disso, a adição excessiva de partículas impede a formação normal de poliuretano, podendo piorar o seu desempenho como isolante térmico [10].

### 3 Resultados e discussão

Neste capítulo estão apresentados todos os resultados das análises efetuadas, e a sua comparação e discussão, para que melhor se possam compreender.

Começou-se por analisar várias marcas de máscaras do tipo IIR para melhor compreender as suas composições químicas, e se havia diferenças significativas entre elas. Nesta análise, os elásticos que as fixam às orelhas bem como a peça para suporte nasal foram desprezadas, sendo o restante subdividido nas suas três camadas. As marcas analisadas foram a CNU, a BTMC2, a ALL PROCARE e a Betinatêxteis.

Para tal, as máscaras foram separadas nas suas diferentes partes, sendo elas os elásticos para as segurar às orelhas, uma peça de metal envolta em polímero para dar a forma que segura no nariz. Reparou-se depois que a parte que sobra pode ser subdividida em três camadas que aparentam ser diferentes quer visualmente quer pelas diferentes resistências mecânicas que apresentam quando puxadas com a mão (a camada do meio rasga-se com mais facilidade do que as exteriores).

Estas camadas foram moídas em partículas cuja maior dimensão seja menor que dois milímetros, para que possam ser mais facilmente introduzidas e uniformemente dispersas numa matriz, dando uma maior isotropia ao compósito final.

Em seguida partiu-se de uma formulação base de espumas de poliuretano por método "One-shot" (devido às condições do laboratório), testou-se a inclusão das partículas de máscara previamente preparadas, e otimizou-se a formulação base para a inclusão destas partículas. A formulação base foi em simultâneo otimizada para a inclusão de partículas de aerogel, para que as propriedades pudessem ser comparadas.

Visando o objetivo de sustentabilidade ambiental, também se testou a inclusão destas partículas em espumas de poliuretano produzidas a partir de um biopoliol. Para tal teve de se caracterizar o biopoliol, e otimizar os rácios estequiométricos (dos grupos NCO e OH) da formulação para o valor OH deste poliol.

As formulações com inclusão de aerogel de foram produzidas também a partir da formulação base, sendo observadas e corrigidas empiricamente.

Finalmente as melhores espumas foram selecionadas e caracterizadas. As espumas selecionadas foram analisadas por SEM, TGA, ensaios de condutibilidade térmica, resistência mecânica e capilaridade.

As formulações identificadas com "máscara" e um número a frente, representam as diferentes formulações produzidas com inclusão de partículas de máscara, as com "aerogel" as diferentes formulações com inclusão de aerogel, sendo que as que estão identificadas com "biopoliol" representam as formulações produzidas com o poliol poliéster 1700-2000, em vez do poliol 3500 utilizado nas restantes. No total foram produzidas 18 formulações de Polioil 3500, sendo 7 delas com

inclusão de máscaras, 10 com inclusão de aerogel, e uma sem inclusão de partículas, e 11 formulações com biopoliol.

A abordagem realizada é esquematizada em baixo na Figura 12.

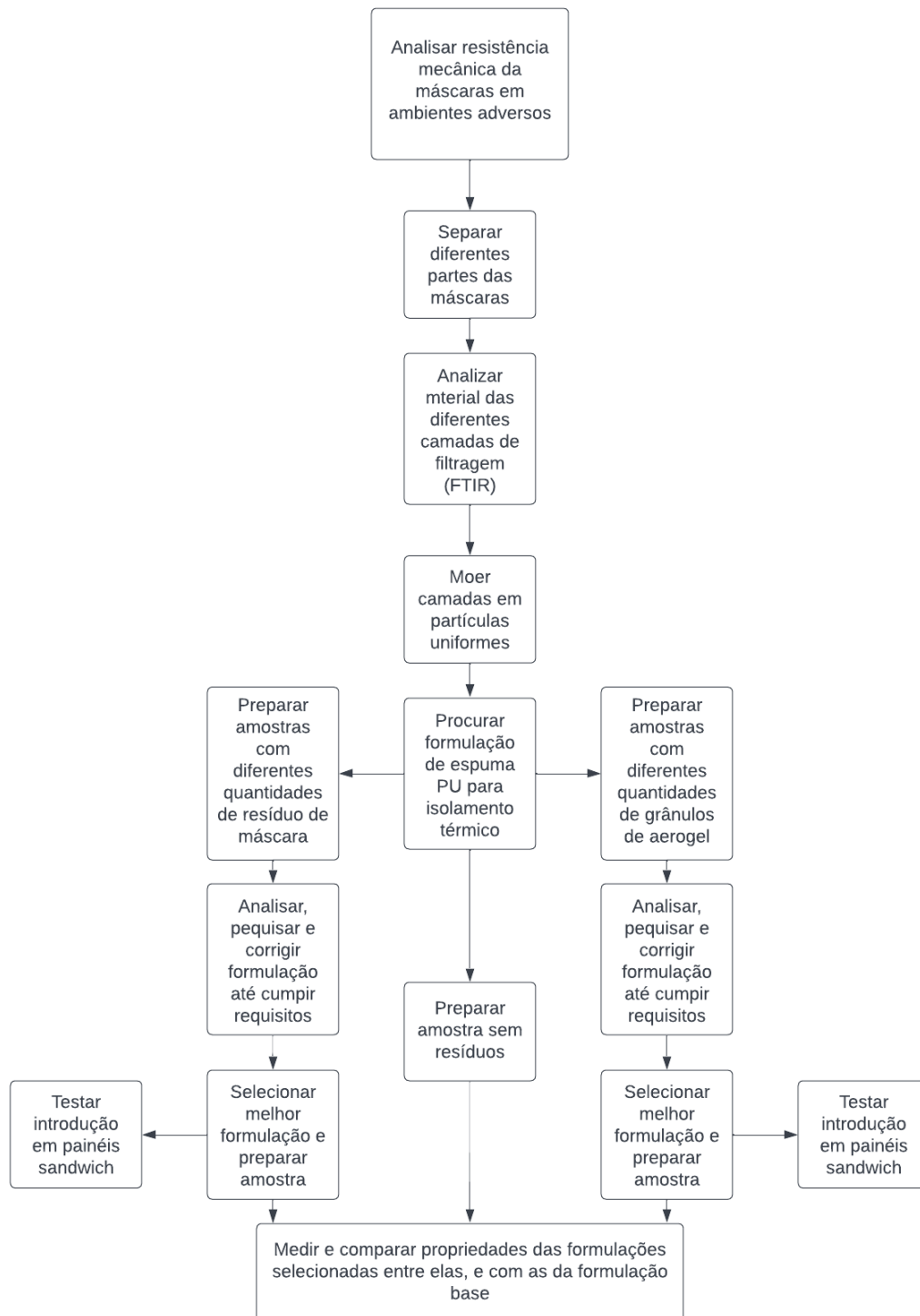


Figura 12 - Esquema representativo da abordagem científica efetuada



## 3.1 Resíduos de máscara

### 3.1.1 Caracterização dos resíduos

Foram examinadas várias marcas de máscaras para confirmar de que material são feitas, e se as três camadas são constituídas do mesmo material. Para tal, separaram-se as máscaras nas suas diferentes partes, concluindo-se que a máscara se divide em: elásticos (para as orelhas), uma peça de metal envolvida em polímero (para o nariz), e a parte maior dedicada à filtragem subdivide-se em três camadas: a interior que tem a função de filtrar o ar por “estática”, e as exteriores que suportam e protegem a camada interna, enquanto conferem conforto ao utilizador. É ainda de realçar o facto de a camada interior absorver humidade, e a camada exterior ser hidrofóbica, mantendo a camada do meio eficaz durante mais tempo [24], como se pode verificar na Figura 13.

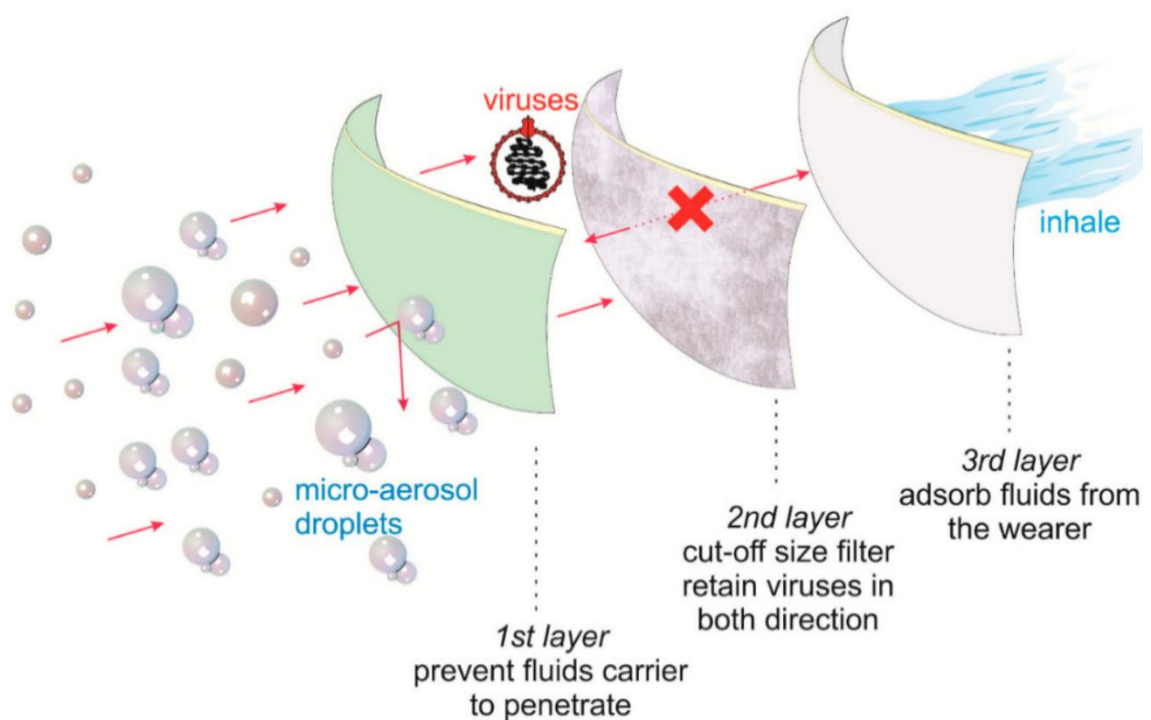


Figura 13 - Diferentes camadas que constituem parte de filtragem de uma máscara cirúrgica[24]

Estas camadas foram analisadas através de FTIR, e concluiu-se que as três camadas são bastante semelhantes do ponto de vista químico (sendo maioritariamente polipropileno). Os espectros e a análise dos mesmos estão apresentados nos anexos.

Este resultado não é surpreendente, pois as máscaras cirúrgicas são normalmente constituídas por camadas protetoras de polipropileno, os elásticos para as orelhas de polietileno, e a espuma para o nariz (no caso de existir) é feita de poliuretano, o que confere algum conforto ao utilizador [14].

### 3.1.2 Resistência mecânica

Verificou-se também a resistência à abrasão em ambientes adversos, para tal utilizou-se um moinho de bolas produzido por A.J. D'almeida Lda. Máquinas elétricas e indústrias. Para simular os ambientes adversos os testes efetuados foram: moagem apenas com bolas; com bolas e areia; com bolas, areia e água. Nas primeiras duas condições referidas, os ensaios demoraram 1 h, sendo que na última fez-se o ensaio com durações de 30 min, 1 e 2 horas.



*Figura 14 - Máscaras após moagem só com bolas*

A moagem apenas com bolas mostrou-se bastante ineficiente para a degradação das máscaras, sendo que ao fim de 1 h de ensaio ficaram praticamente iguais (Figura 14).

Com a inclusão da areia na moagem, foi possível notar-se o desgaste ao fim do mesmo tempo de ensaio (já se notam algumas fibras mais soltas) como se pode verificar na Figura 15.



*Figura 15 - Máscara após moagem com areia e bolas*



A inclusão de água no processo, além da areia e das bolas, revelou-se um fator bastante influente na degradação das máscaras. quer no ensaio de 1 h como no de 2 h todas as varetas do nariz estão fora das camadas de polipropileno, e já há bastantes fibras completamente separadas da máscara.



*Figura 16 - Moagem de meia hora com bolas areia e água*

As máscaras foram depois analisadas ao microscópio para melhor se compreender as condições das fibras, sendo que na moagem de apenas meia hora (Figura 16), ainda se notam a bem os pontos de ligação entre as fibras.



*Figura 17 - Moagem de 1h com bolas areia e água*

Na moagem de uma hora (Figura 17), estes pontos de ligação já estão menos definidos, e por observação das máscaras já é possível verificar que algumas fibras estão soltas.



*Figura 18 - Moagem de 2h com bolas areia e água*

Após a moagem de 2h (Figura 18), os pontos de ligação entre as fibras já se apresentam muito danificados, e já se pode observar que inúmeras fibras estão completamente separadas da máscara (Figura 19).



*Figura 19 - Fibras soltas durante o ensaio de 2h*

A quantidade de fibras soltas durante o ensaio mais longo foi visivelmente a maior, atingindo 0,26 g de fibras soltas. Para se pesar a quantidade de fibras soltas, as sobras da moagem (água com areia, bolas e fibras soltas) foram peneiradas com grelhas de tamanhos sucessivamente mais pequenos até não sobrarem fibras. Visto que foram utilizadas 20 máscaras no ensaio com cerca de 3,33 g cada (totalizando 66,6 g de máscara), as 0,26 g correspondem a uma percentagem mássica de 0,39%, indicando-nos que não é fácil a sua decomposição na natureza, mas que ao mesmo tempo vai largando alguma poluição mais difícil de recolher para a natureza. Este resultado vai de acordo com o estudo “The release process of microfibers from surgical face masks into the marine environment” [15].

### 3.1.3 Preparação dos resíduos

Após este passo verificou-se como as máscaras inteiras reagiriam a um processo de moagem no moinho Retsch SM 200 (Figura 20), utilizando crivo com espaçamentos de 2 mm, concluindo que os elásticos para as orelhas e o suporte para o nariz quase não se alteravam quando o resto da máscara

já estava todo deteriorado. Estas partes fazem com que os detritos se aglomerem não passando no crivo, acabando por encravar o moinho [25].



*Figura 20 - Máscara com todas as partes após moagem*

Experimentou-se o mesmo processo em máscaras após retirar manualmente os elásticos e suporte para nariz, e assim conseguiu-se uma moagem muito mais rápida e uniforme. Os resultados podem ser observados em baixo (Figura 21). Após esta separação o único cuidado que se teve de ter é a quantidade de material colocada em cada moagem pois ao encher demasiado o moinho ele não tem potência para moer as camadas, encravando. No caso de se fazer este processo em escala industrial deveria estimar-se a quantidade ideal de máscara a ter no interior do moinho em cada moagem para se otimizar o tempo e energia gasta durante este processo.



*Figura 21 - 3 camadas de filtragem após moagem, com moeda de 1cent. para escala*



## 3.2 Espumas

### 3.2.1 Polioliol 3500

Para se testar a incorporação de vários resíduos em espumas de poliuretano, e analisar que influências têm nas suas propriedades, será estudada a sua capilaridade, transmissibilidade térmica, bem como a resistência à compressão, e decomposição a diferentes temperaturas

Neste tipo de espumas usámos Polioliol para dar resistência elástica, Glicerol para dar mais rigidez, água como agente expensor, Tegostab e silbyk como tensoativos, e o BYK como agente dispersante. O niax A-1 Catalyst e o DBTL são os catalisadores. O ISO-PMDI 92410, dá o grupo isocianato necessário para a formação do poliuretano.

Por norma bem como neste trabalho, chama-se componente B ao reagente com grupos NCO e o componente A aos restantes reagentes. Uma vez que as partículas que se pretende incorporar não fazem parte da reação, estas são chamadas de componente C. Para incorporar estas partículas, estas devem ser simplesmente adicionadas ao componente A, misturando tudo até ficar homogéneo, adicionando (Figura 22) em seguida o componente B e misturando novamente.

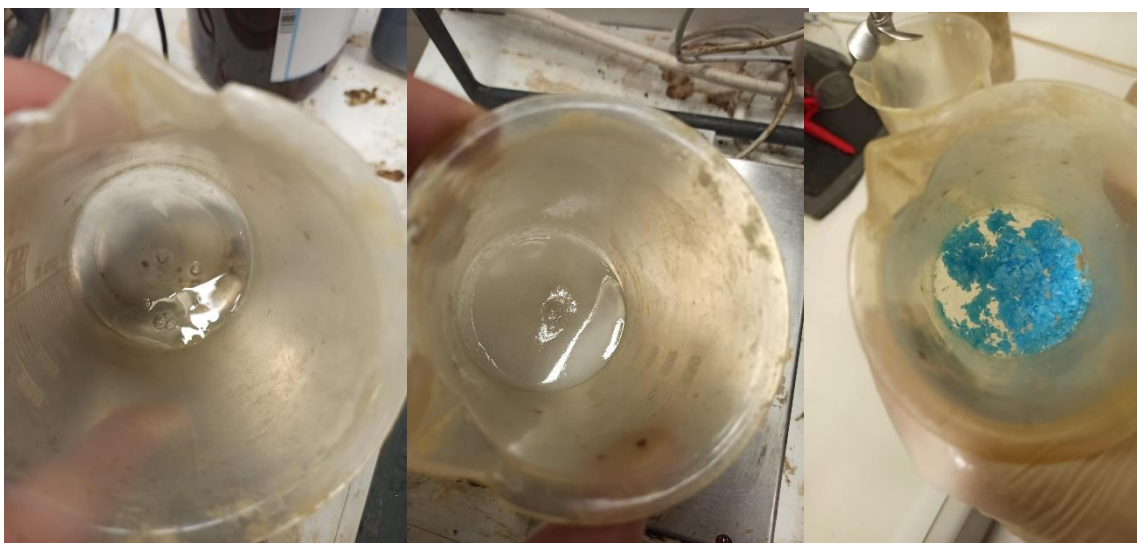


Figura 22-Composto A antes (esq.) e depois de misturar (meio) e composto A já misturado com máscaras (dta.)

Estes componentes reagem libertando CO<sub>2</sub> que cria as bolhas no interior da espuma. Pode-se observar que os resíduos ficam uniformemente distribuídos pela espuma, e bem incorporados na mesma, não havendo resíduos soltos. Foi utilizada uma formulação previamente otimizada, cujo princípio básico para o seu crescimento é manter o rácio estequiométrico  $\frac{eqNCO}{eqOH} = 1,15$ , e os ingredientes e quantidades da espuma base estão apresentados na Tabela 1 (em baixo).

Tabela 1 - Reagentes e respetivas massas para a formulação base

Polioliol 3500	Glicerol	H <sub>2</sub> O	Tegostab B8825	Silbyk-9001	Niax A1	DBTL	BYK-9076	ISO-PMDI
6,22g	0,69g	0,41g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	11,54g

O eqNCO (NCO equivalente) corresponde ao número de grupos funcionais NCO e eqOH (OH equivalente) ao número de grupos funcionais OH disponíveis para a reação. Ou seja, eqNCO é igual ao nº de moléculas de isocianato multiplicado pela sua funcionalidade (2,7), e eqOH é igual ao do nº moléculas com OH's funcionais multiplicadas pelas respectivas funcionalidade. Como há vários reagentes com grupos funcionais OH, tem de ser feito o somatório dos eqOH de todos os reagentes com grupos hidroxilos funcionais. Os reagentes com grupos OH funcionais são os polióis, cujas funcionalidades estão indicadas no capítulo 2 "Materiais e métodos", sendo que o glicerol tem três grupos funcionais OH, e a água e o tegostab B8825 têm funcionalidade 2, e que se assumiu que os reagentes tinham um teor de 0,05% de água (exceto o isocianato, pois a água reage imediatamente com este).

Testou-se a mesma formulação (com a quantidade de glicerol multiplicada por 1,5), para a incorporação de aerogel.



*Figura 23- Espumas com aerogel: =0,9g de água (esq.) e com 1,7g de água (dta.)*

Foi possível verificar que a espuma quase não crescia, e demorava consideravelmente mais tempo a curar. Uma vez que o aerogel é hidrofóbico, não deverá absorver água (agente expensor), no entanto influencia a nucleação de células e a evolução da densidade das espumas [16]. Por este motivo, repetiu-se a formulação, mas com 0,9 g de água (Aerogel 2, Figura 23), e de facto a espuma cresceu mais, mas ainda não o desejado. Tentou-se descobrir o limite de água que se podia pôr, testando esta formulação, concluindo-se que com 1,7 g de água (Aerogel 3), cresce bastante, mas a superfície apresenta umas "fendas" (Figura 23) que demonstram que a espuma não tinha a fluidez necessária durante o processo de crescimento. Para aumentar esta fluidez, experimentou-se voltar a utilizar a quantidade de glicerol da formulação base, e aumentou-se um pouco a água (para 1,9 g) para

compensar a diminuição dos grupos OH presentes (Aerogel 4). A formulação de facto cresceu sem aparecimento de fendas tão denunciadas, no entanto “esfarelava” bastante. Verificámos que com 1,8 g de água esfarela um pouco menos, mantendo um crescimento bastante semelhante. Esta foi a melhor formulação apesar de poder apresentar alguns poros maiores (Aerogel 5), e de esfarelar um pouco, pelo que deveria ser aplicada entre painéis, para oferecer maior resistência. Experimentou-se adicionar mais tensioativo (Silbyk-9001) para ver se o facto do aparecimento de alguns poros maiores estaria relacionado com uma má distribuição das partículas de máscara no seu interior (locais de nucleação de reações químicas). No entanto, esta simples alteração fez com que a espuma crescesse um pouco menos, e ficasse extremamente rígida (Aerogel 6).

Visto que esta não seria a solução, voltou-se a pegar na formulação “Aerogel 5” (otimizada), e simplesmente se aumentou a quantidade de isocianato para 15,07 g, para verificar se o grande aumento de água na formulação inicial, não tinha alterado a razão  $\frac{eqNCO}{eqOH} = 1,15$ . Esta espuma cresce sem problemas, mas desfaz-se em pó (Aerogel 7).

Tentou-se também corrigir este rácio na formulação otimizada “Aerogel 5”, baixando o glicerol para 0,5 g, mantendo a quantidade de isocianato inalterada. Esta diminuição de glicerol fez com que a espuma ficasse um pouco menos rígida do que a formulação de Aerogel 7, mas também se desfaz em pó (Aerogel 8).

Também se tentou baixar a quantidade de água, mantendo o rácio  $\frac{eqNCO}{eqOH}$  baixando a quantidade de água para 1,5 g e aumentando o polioliol para 7 g. Esta formulação não cresceu muito, e ficou bastante rígida e difícil de esfarelar (Aerogel 9). Para tentar que crescesse mais, tentou-se com 1,6 g de água, e 7,5 g de polioliol (Aerogel 10). Cresceu e esfarela menos que Aerogel 7 e 8, mas continua a esfarelar mais que a formulação otimizada (Aerogel 5). Assim sendo, a formulação “Aerogel 5” foi a que apresentou características mais suscetíveis de ser usadas em isolamento, apresentando um rácio  $\frac{eqNCO}{eqOH} = 0,38$ . Todas as formulações testadas estão apresentadas em baixo na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes e suas quantidades para cada formulação com inclusão de Aerogel

	Poliol 3500	glicerol	H <sub>2</sub> O	Tegostab B8825	Silbyk-9001	Niax A1 catalyst 10%	DBTL	BYK-9076	Composto C	Isocianato
Aerogel 1	6,22g	1,04g	0,41g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g
Aerogel 2	6,22g	1,04g	0,90g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g
Aerogel 3	6,22g	1,04g	1,70g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g
Aerogel 4	6,22g	0,69g	1,90g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g
Aerogel 5	6,22g	0,69g	1,80g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g
Aerogel 6	6,22g	0,69g	1,80g	0,93g	0,10g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g
Aerogel 7	6,22g	0,69g	1,80g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	15,07g
Aerogel 8	6,22g	0,50g	1,80g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g
Aerogel 9	7,00g	0,69g	1,50g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g
Aerogel 10	7,50g	0,69g	1,60g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g

Em simultâneo, produziram-se espumas com formulação base, e incorporação de 5%, 7,5%, e 10% em massa de resíduos de máscaras (formulações Máscara 1; 2 e 3 respetivamente). A inclusão dos resíduos de máscara nestas espumas não parece afetar a sua expansão, nem tempo de cura significativamente (Figura 24).



*Figura 24-Espumas após expansão*

No entanto, durante a cura as espumas encolheram bastante (durante cerca de 4 dias), como se pode verificar na Figura 25.



*Figura 25-Espuma com 5% ;7,5% e 10% após 4 dias da reação*

Para tentar resolver isto, seguiu-se a mesma formulação, mas multiplicando as partes de glicerol na formulação por um fator de 1,5 (Máscara 4) para que a espuma ganhasse alguma resistência mecânica devido às cadeias crescerem mais, restringindo o seu encolhimento. As espumas continuam a encolher durante vários dias, apesar de encolherem menos desta vez. Para evitar que as reações durassem tanto tempo repetiu-se a formulação base com o dobro da quantidade de catalisadores (Máscara 5), mas que revelou um resultado bastante semelhante apesar de curar mais rápido.

Como esta formulação otimizada não encolhe, ao contrário do que estava a acontecer com a inclusão das máscaras, tentou-se utilizá-la para a inclusão de máscaras, mas não cresceu, pois, o a razão  $\frac{eqNCO}{eqOH}$  estava muito baixa, então subiu-se empiricamente até chegar a 0,56 obtendo a formulação (Máscara 6). Testou-se esta última formulação, mas com metade dos catalisadores para ver se faria alguma diferença no resultado final, o que não se sucedeu, indicando-nos que podemos economizar catalisadores (Máscara 7). Esta formulação cresce cerca de 1,7 vezes mais em volume por massa (Figura 26) do que a formulação base (como podemos analisar na imagem em baixo), pelo que podemos utilizar cerca 60% dos reagentes para obter o mesmo volume de espuma.



Figura 26 - Máscara 7 utilizando 20g de reagentes na forma cúbica de 8 cm de aresta

Como se utilizou a mesma massa de máscaras (1,58 g), a percentagem de massa de composto C na formulação subiu de aproximadamente 7,3% para 11,6%.

Como também se esfarela um pouco, a sua inclusão num painel sandwich ganha ainda mais interesse. Em baixo estão apresentadas as massas a utilizar.

Todas as formulações realizadas para inclusão de máscaras com numa matriz produzida a partir do polioli 3500 estão apresentadas em baixo na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes e suas quantidades para cada formulação com inclusão de máscara

Formulação	Poliol 3500	glicerol	H <sub>2</sub> O	Tegostab B8825	Silbyk-9001	Niax A1 catalyst 10%	DBTL	BYK-9076	Composto C	Isocianato
base	6,22g	0,69g	0,41g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	0,00g	11,54g
Máscara 1	6,22g	0,69g	0,41g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g
Máscara 2	6,22g	0,69g	0,41g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,58g	11,54g
Máscara 3	6,22g	0,69g	0,41g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	2,10g	11,54g
Máscara 4	4,00g	0,89g	0,53g	0,30g	0,04g	0,04g	0,04g	0,04g	1,58g	14,10g
Máscara 5	6,22g	0,69g	0,41g	0,93g	0,07g	0,14g	0,14g	0,04g	1,58g	11,54g
Máscara 6	4,04g	0,67g	1,35g	0,60g	0,04g	0,08g	0,08g	0,04g	1,58g	13,20g
Máscara 7	4,04g	0,67g	1,35g	0,60g	0,04g	0,04g	0,04g	0,04g	1,58g	13,20g



As espumas foram depois cortadas às fatias para melhor compreender a distribuição dos resíduos, a presença de grandes espaços vazios no seu interior, e realizar os ensaios desejados.

A distribuição das partículas aparenta ser muito homogênea, e no caso das espumas com resíduos de máscaras quase não há grandes poros no interior, como se pode observar na Figura 27.



*Figura 27 - Formulação máscara 7 cortada*

### 3.2.2 Biopoliol

Visto que estas espumas têm especial foco na proteção ambiental, tentou-se incluir os resíduos numa matriz de poliuretano produzida através de um biopoliol. Para tal pegou-se numa formulação para o biopoliol previamente otimizada (Biopoliol 1) apresentada na Tabela 4.

No entanto a espuma quase não cresceu e ficou muito dura e quebradiça. Para tentar que crescesse mais, multiplicou-se a quantidade de água e de catalisador, ambos por 1,5 (Biopoliol 2); a água por 1,5 e os catalisadores por 2 (Biopoliol 3); a água por 2 e os catalisadores por 1,5 (Biopoliol 4) e todos estes reagentes por 2 na formulação Biopoliol 5. Nestes casos a espuma continua a crescer pouco, mas já apresenta mais ductibilidade, não se quebrando quando apertada, e conseguindo voltar à forma inicial após deformada. No entanto as formulações Biopoliol 2 e 3, continuam sem crescer o requisitado. Para testar a influência da inclusão de resíduos na formulação fez-se a formulação Biopoliol 2 (1,5 vezes H<sub>2</sub>O e catalisadores), sem a inclusão de resíduos (Biopoliol 6), e verificámos que apesar de ser mais elástico e dúctil do que a formulação Biopoliol 1, cresceu menos ainda (cerca de metade do volume final).

Tabela 4 - Regentes e respectivas massas para formulações com biopoliol

BIOPOLIOL	biopoliol	H <sub>2</sub> O	DBTL	DOP	Silbyk-9001	DABCO-33LV	Composto C	Isocianato
Biopoliol 1	7,99g	0,53g	0,08g	2,14g	0,16g	0,08g	1,58g	9,01g
Biopoliol 2	7,99g	0,80g	1,65g	2,14g	0,16g	1,65g	1,58g	9,01g
Biopoliol 3	7,99g	0,80g	2,20g	2,14g	0,16g	2,20g	1,58g	9,01g
Biopoliol 4	7,99g	1,06g	1,65g	2,14g	0,16g	1,65g	1,58g	9,01g
Biopoliol 5	7,99g	1,06g	2,20g	2,14g	0,16g	2,20g	1,58g	9,01g
Biopoliol 6	7,99g	0,80g	1,10g	2,14g	0,60g	1,10g	0,00g	9,01g

Atendendo ao valor OH calculado (23,5) e da funcionalidade fornecida de 2,5; foram calculadas novas formulações com base nas feitas para o polioli 3500, mas tendo em conta as diferenças nos polióis. As formulações foram feitas para os rácios  $\frac{eqNCO}{eqOH} = 1,15$  e 0,56, pois são estes os rácios da formulação “base”, e “Máscara 7” respetivamente. Ambas as formulações estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagente e respectivas massas para diferentes razões de grupos OH:NCO

	Biopoliol	Glicerol	H <sub>2</sub> O	Tegostab B8825	Silbyk-9001	Niax A1 catalyst 10%	DBTL	BYK-9076	Composto C	Isocianato
Biopoliol 7 (rácio1,15)	2,43g	0,41g	0,81g	0,36g	0,03g	0,03g	0,03g	0,04g	1,58g	16,09g
Biopoliol 8 (rácio0,56)	4,03g	0,67g	1,34g	0,60g	0,04g	0,04g	0,04g	0,04g	1,58g	12,97g

Estas espumas também não apresentaram as características necessárias para isolamento térmico (quase não cresceram), razão pela qual as suas propriedades não foram testadas.

### 3.3 Seleção das espumas

As formulações foram otimizadas até que as espumas crescessem de forma a ocupar a forma toda em que estavam inseridas, mantendo a estabilidade dimensional durante a cura (que ocorre nos primeiros dias). Além destes requisitos, não podem ser rígidas e quebradiças, devendo permitir alguma deformação sem que esfarele, nem possuir grandes poros no seu interior, ou apresentar claras aglomerações de partículas introduzidas, o que daria uma maior anisotropia à amostra.

As formulações de especial interesse para serem analisadas e comparadas são a base, a Aerogel 5, e a Máscara 7. Como ambas as formulações com inclusões esfarelam um pouco, produziram-se painéis sandwich entre duas placas de madeira, com as formulações Aerogel 5 e Máscara 7

Como referido, a formulação “Máscara 7” permitiu a utilização de 60% da massa de reagentes para obter o mesmo volume que as outras formulações selecionadas. Tendo isto em conta, para se produzirem cubos com 8 cm de aresta (forma utilizada durante a experimentação de espumas) mantendo os rácios das formulações (exceto o composto C na formulação “Máscara 7”), as quantidades de reagentes utilizados foram as apresentadas na Tabela 6 em baixo.

Tabela 6 - Formulações escolhidas e respectivas massas

	Poliol 3500	glicerol	H <sub>2</sub> O	Tegostab B8825	Silbyk- 9001	Niax A1 catalyst 10%	DBTL	BYK- 9076	Composto C	Isocianato
Base	6,22g	0,69g	0,41g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	0,00g	11,54g
Máscara 7	2,42g	0,40g	0,81g	0,36g	0,024g	0,024g	0,024g	0,024g	1,58g	7,92g
Aerogel 5	6,22g	0,69g	1,80g	0,93g	0,07g	0,07g	0,07g	0,04g	1,05g	11,54g

Como se pode observar, na formulação «Máscara 7» usam-se menos de todos os reagentes exceto a água destilada (que se utiliza perto do dobro) e do composto C (que se usou na mesma quantidade). Uma vez que o preço da água destilada é reduzido, sobretudo para empresas que tenham destilador próprio, e que a quantidade de composto utilizada é igual, pode-se afirmar que a produção de um metro cúbico destas espumas fica a um custo menor do que a produção de um metro cúbico da espuma com a formulação «base», o que é uma enorme vantagem para a sua implementação na indústria. O facto de esta formulação ser também menos densa que a «base» faz com que tenha vantagens ao ser implementado na construção civil (permitindo fazer estruturas mais leves, e mesmo para isolamento de automóveis, pois carros mais leves têm consumos mais baixos ou melhores performances para os mesmos consumos).

### 3.4 Produção de painéis sandwich

As espumas com melhores propriedades foram também introduzidas em painéis de sandwich (Figura 28) constituído por dois painéis de madeira de 30\*20 cm (2 mm de espessura), separados por 7,5 cm, sendo o espaço entre eles completamente cheio compósito. Para calcular a quantidade de reagentes necessários, simplesmente se multiplica os pesos utilizados pela razão  $\frac{\text{Volume de sandwich}}{\text{Volume das formas iniciais}}$ , pois as espumas apresentam uma densidade constante, logo a massa varia linearmente com o volume. Estes painéis dão uma maior resistência mecânica às espumas, e permitem isolá-las das condições adversas que podem vir do exterior durante a sua utilização, permitindo que as espumas mantenham as suas condições ao longo da sua utilização.

O facto de as espumas apresentarem uma boa adesão aos painéis é importante, pois o facto de manter os painéis no sítio ajuda a que não haja espaços por onde possa entrar água, ou outros materiais prejudiciais ao desempenho das espumas, e garante alguma resistência mecânica ao compósito.



Figura 28 - Painéis com espumas seleccionadas após cura: máscara 7 (esq.) e aerogel 5 (dta.)

## 3.5 Caracterização

### 3.5.1 SEM

As espumas com as formulações base e Máscara 7 foram analisadas no SEM Phenom ProX G6 nas condições indicadas e com ampliações de 57 vezes (em baixo) e 1100 vezes (em cima), estando à esquerda as imagens da espuma sem inclusão de máscara, e à direita com inclusão de máscara (Figura 29). Podem-se observar claras diferenças nas porosidades, o que poderá influenciar algumas propriedades finais das espumas.

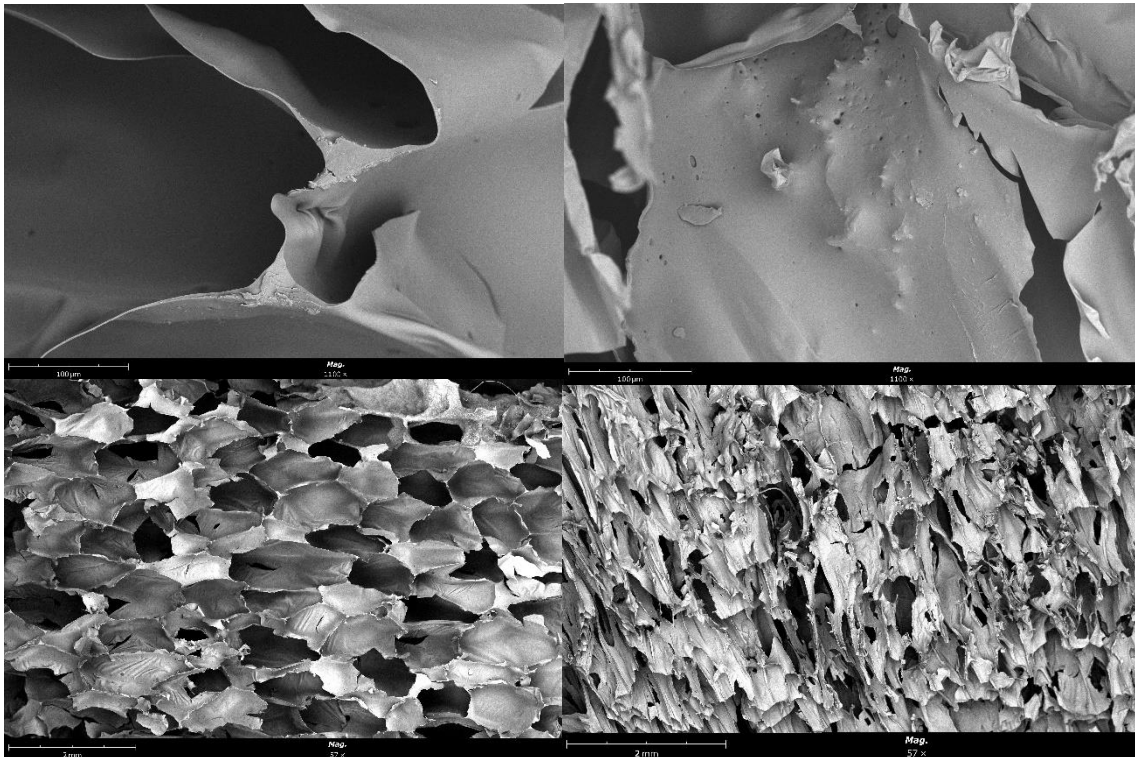


Figura 29 - Análise SEM de espumas base (esq.) e máscara 7 (dta.), com ampliações de 57x (em cima) e de 1100x (em baixo)

As espumas com inclusão de partículas (máscaras) apresentaram poros mais pequenos. Na imagem com menos ampliação, é possível visualizar uma partícula de máscara para que melhor se possa compreender como esta se interliga com a matriz de poliuretano. É possível verificar que as fibras da partícula estão bastante envoltas pela matriz de poliuretano, o que gera ancoragem mecânica, que é um mecanismo de adesão. Isto é importante para a que a matriz se mantenha ligada às partículas e vice-versa, pois o polipropileno no seu estado natural tem fracas propriedades de adesão superficiais [26].

### 3.5.2 Condutibilidade térmica

A propriedade de especial foco para estas espumas é a sua condutibilidade térmica, pois são sobretudo usadas para isolamento. Para ser testada efetuaram-se duas medidas com cada sonda (plana e agulha)

em cada formulação das selecionadas. As amostras foram cortadas para se utilizar uma parte interior sem poros grandes que influenciem as propriedades, mas permitindo manter as sondas à distância necessária das extremidades da espuma [27]. Os testes são realizados conforme a Figura 30.



Figura 30 - Ensaio de condutibilidade térmica com sonda plana (esq.) e com sonda de agulha (dta.)

Os resultados deste ensaio estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da análise com ISOMET 2114 para as espumas selecionadas

Formulação	Sonda	teste	$\lambda \left( \frac{W}{m \cdot K} \right)$	$Cp \left( \frac{kJ}{m^3 \cdot K} \right)$	$a \left( \frac{mm^2}{s} \right)$	Tmean (°C)	$\Delta T$ (K)
Base	plana	teste1	0,04	84,4	0,4736	29,794	8,7951
		teste 2	0,0397	87,7	0,4529	31,04	10,048
		média	0,0398	86,1	0,4632	30,417	9,4214
	Agulha	teste1	0,0671	83,4	0,8049	27,621	10,306
		teste 2	0,061	82,4	0,7399	28,116	9,9433
		média	0,064	82,9	0,7724	27,869	10,125
Máscara 7	plana	teste1	0,039	68,6	0,5689	31,204	8,9146
		teste 2	0,0392	67,7	0,5784	31,832	9,9723
		média	0,0391	68,2	0,5737	31,518	9,4434
	agulha	teste1	0,0856	52,6	1,6269	28,803	9,9308
		teste 2	0,1186	51,5	2,3023	29,159	9,9491
		média	0,1021	52,1	1,9646	28,981	9,94
Aerogel 5	plana	teste1	0,0393	60,2	0,6524	29,507	8,7761
		teste 2	0,0394	63,9	0,6165	30,224	9,9988
		média	0,0393	62	0,6344	29,865	9,3874
	Agulha	teste1	0,0777	59,9	1,2967	27,731	10,047
		teste 2	0,0862	56,7	1,519	28,043	10,179
		média	0,0819	58,3	1,4079	27,887	10,113

Pode observar-se que as espumas apresentam uma transmissibilidade bastante semelhante a estas temperaturas quando a sonda plana é utilizada, no entanto com a sonda de agulha há diferenças bastante acentuadas, sendo a formulação base a menos condutora, seguida da Aerogel 5, sendo a mais condutora a Máscara 7 com valores de 0,0640; 0,0819 e 0,1021 respetivamente, todos em  $\frac{W}{m \cdot K}$ .

Quanto à capacidade térmica volúmica do material, pode observar-se que para aquecer um grau de 1 m<sup>3</sup> de material são necessários 86,1 kJ (segundo a análise com a sonda plana), e 82,9 kJ (segundo a análise com sonda de agulha), sendo a amostra que necessita de mais energia para o efeito. Em seguida com a inclusão de Aerogel, e com inclusão de máscara, sendo que com sonda plana a segunda tem maior valor (68,2 kJ contra 62,0 no caso do aerogel), mas com a sonda de agulha é ao contrário (52,1 kJ para a máscara sendo menor que 58,3 kJ para o aerogel).

Uma vez que a sonda de agulha analisa menos área que a sonda plana, e as espumas nunca são perfeitamente uniformes, devendo por isso ser analisada a maior área de amostra possível para se obter uma média relevante, e que as amostras de espuma foram cortadas aleatoriamente no meio, para evitar as diferenças das propriedades à superfície das espumas, as análises com sonda planar dão resultados mais descritivos da globalidade da amostra. Isto aliado ao facto de as medições com sonda plana estarem mais próximas do limite do intervalo medido (ainda que abaixo dos  $0,04 \frac{W}{m \cdot K}$  mínimos) do que as medições com sonda de agulha (acima do limite máximo de  $0,05 \frac{W}{m \cdot K}$ ) faz com que seja possível concluir que os resultados obtidos com a utilização da sonda plana sejam mais descritivos da amostra.

A adição de aerogel devia diminuir a condutibilidade térmica do compósito, o facto de ficar praticamente igual à condutibilidade da formulação base, pode dever-se às alterações na matriz (espuma) ou ao facto de as partículas de aerogel se partirem em partículas mais pequenas de sílica, não mantendo as propriedades de isolamento do aerogel. Isto é possível devido à fragilidade do aerogel, apesar de esta possibilidade não estar documentada na literatura pesquisada. Já as alterações na matriz estão comprovadas. As razões que levam a estas alterações são provavelmente os factos de a adição do aerogel aumentar a viscosidade do isocianato, influenciando o tamanho dos poros finais, e de as partículas de aerogel poderem ser demasiado grandes para os poros da espuma, levando à rutura das paredes celulares [16].

Fez-se ainda duas medições em cada amostra de sandwich, mas só com a sonda plana pois não seria fácil furar os painéis de madeira, e como não é um material dúctil, não é garantido que fique encostado à agulha. Para realizar este ensaio a sandwich foi colocada com os painéis na horizontal colocando a sonda por cima do painel superior, como apresentado em baixo (Figura 31).





Figura 31 - Ensaio de condutividade térmica com sonda plana a painel sandwich

Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da análise com ISOMET 2114 para os painéis sandwich

Forma	Formulação	teste	$\lambda \left( \frac{W}{m \cdot K} \right)$	$C_p \left( \frac{kJ}{m^3 \cdot K} \right)$	$a \left( \frac{mm^2}{s} \right)$	Tmean (°C)	$\Delta T$ (K)
sandwich	Máscara 7	teste1	0,0657	610	0,1077	28,976	8,5946
		teste 2	0,066	614,6	0,1073	29,892	9,9908
		média	0,0658	612,3	0,1075	29,434	9,2927
	Aerogel 5	teste1	0,0617	541,2	0,114	28,46	8,6855
		teste 2	0,0619	548,5	0,1129	29,302	9,9612
		média	0,0618	544,9	0,1135	28,881	9,3234

Uma vez que este ensaio não tem nenhum detetor na face oposta da amostra, precisando de apenas 2 cm de profundidade para ser um ensaio relevante (sendo que com 4 cm se garante exatidão do teste), permite concluir-se que este resultado é altamente influenciado pelo material utilizado para a formação do painel, podendo até verificar-se aumentos consideráveis na condutibilidade da amostra, devido à temperatura ser transferida mais rapidamente pela madeira dos painéis, do que pelo interior da espuma, não sendo por isso inerentes às propriedades da espuma.

Atendendo a estes aspetos, conclui-se que os resultados mais relevantes são os realizados com sonda plana, às amostras de espuma cortadas e não aos painéis, sendo que como apresentam valores bastante semelhantes, a inclusão de resíduos de máscaras será a mais interessante pois tem um custo menor de material.

### 3.5.3 Capilaridade

Realizou-se também um ensaio de capilaridade que consistiu em cortar as espumas em prismas de secção retangular, medir as arestas desta secção, e introduzi-las com a base de área conhecida em

contacto com a água. As áreas das secções em contacto com a água foram 17,22; 14,82; e 17,64 (todos em cm<sup>2</sup>) para as formulações base, Máscara 7 e Aerogel 5, respetivamente.

As espumas foram retiradas ao fim de 10 min, 1:30 h e 22:30 h e de 8 dias desde a primeira colocação. As espumas foram introduzidas com 1 min de diferença para que pudessem ser pesadas ao fim do mesmo intervalo de tempo. Para serem pesadas foram simplesmente retiradas, esperar 3 segundos depois de as levantar para que caísse o excesso, depois pesadas, voltando a ser introduzidas ao fim de 1 min com a mesma fase na água no tabuleiro, retirando a amostra seguinte em simultâneo.

Em todas as medições foi retirado o peso inicial da amostra (minuto 0) para se saber o peso de água absorvida em gramas (Tabela 9), sendo depois dividida pela área da secção em contacto com a água (em cm<sup>2</sup>) (Tabela 10 e Figura 32).

*Tabela 9 - Massa de água absorvida ao longo do ensaio (em gramas)*

tempo (min)	base	máscara	aerogel
0	0g	0g	0g
10	0,7869g	0,7435g	0,58g
90	1,0456g	0,9437g	1,1316g
1350	1,2924g	1,5564g	1,4554g
11520	1,9968g	6,1077g	2,5733g

*Tabela 10 - Massa de água absorvida por área em contacto com água ( $\frac{g}{cm^2}$ )*

Tempo (min)	base	máscara	Aerogel
0	0	0	0
10	0.0456969	0.050168691	0.037179487
90	0.0607201	0.063677463	0.072538462
1350	0.0750523	0.105020243	0.093294872
11520	0.1159582	0.412125506	0.164955128



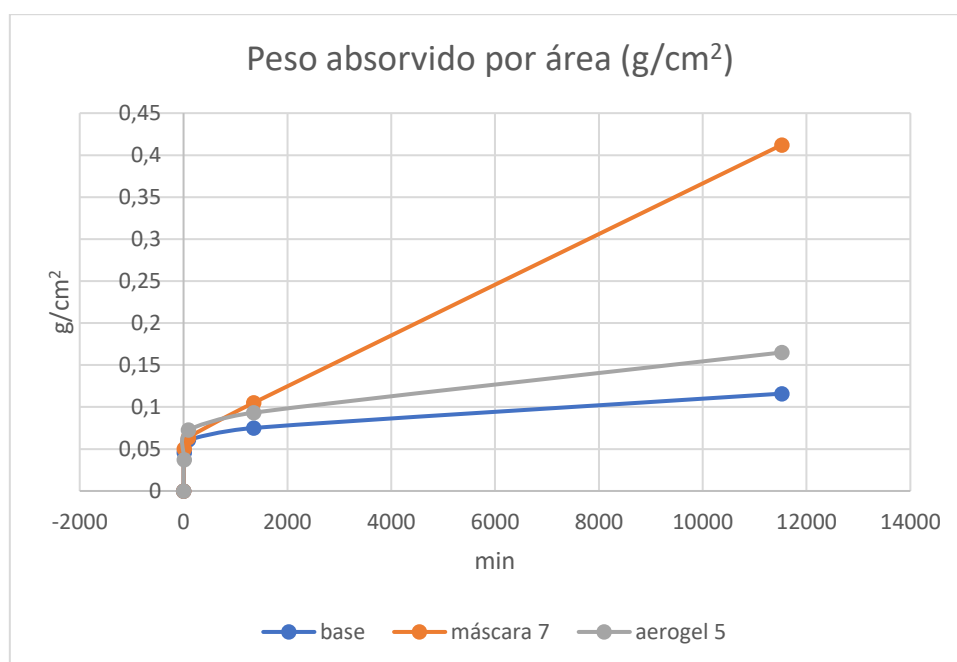


Figura 32 - Gráficos de massa de água absorvida por  $\text{cm}^2$  ao longo do tempo (em min.)

Ao fim de 10 min a Máscara 7 foi a que apresentou mais massa absorvida por área de contacto, seguida da formulação base, sendo a formulação Aerogel 5 a que absorve menos. No entanto, 90 min após o início do teste, o Aerogel 5 é a que tem maior massa absorvida, passando a base e a Máscara 7. Após este instante a formulação Aerogel 5 não apresentou mais nenhum valor de peso absorvido por área maior do que a máscara. Pode-se observar que a partir dos 90 min de contacto com a água as formulações base e Aerogel 5 começam a absorver muito menos água por unidade de área e de tempo do que a formulação Máscara 7. Isto pode dever-se ao facto de esta formulação ter mais porosidade aberta que as outras, ou simplesmente o facto de ser menos densa, o que implica que há mais volume de poros no interior da amostra, podendo absorver mais volume de água por capilaridade. Além disso, algumas das partículas de máscaras (correspondentes à camada interior da máscara) são hidrofílicas, pelo que também absorvem alguma massa de água [24].

Isto pode ser um problema na construção civil pois além de aumentar consideravelmente o peso da espuma (ao fim de 11520 min chega quase a 7 vezes o peso inicial da amostra) o que pode trazer problemas para a estrutura em que estiver inserida, também altera as propriedades de isolamento da espuma uma vez que a condutibilidade térmica da água é muito maior que a do ar ( $0,61$  e  $0,03$  ambos em  $\frac{W}{m \cdot K}$ ).

Para evitar este problema deve-se garantir que a espuma não fique em contacto com a água, produzindo painéis sandwich cujo material que envolve a espuma seja impermeável.

A partir destes dados calculou-se o coeficiente de capilaridade das espumas (em  $\frac{Kg}{m^2 \cdot s^2}$ ), ao fim de 10 min de ensaio, estando os resultados apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Coeficiente de Capilaridade ( $\frac{Kg}{m^2 \cdot s^2}$ )

base	Mascara 7	Aerogel 5
0,0186557	0,020481282	0,015178462

É de notar que a espuma com inclusão de máscaras é a que apresenta maior, e a com inclusão de aerogel a que apresenta menor coeficientes de capilaridade.

De uma forma geral, as máscaras apresentaram um carácter hidrofílico ao contrário do que é esperado para o polipropileno. Este material é um polímero que apresenta uma energia de superfície baixa e um carácter hidrofóbico relativamente alto. Contudo, muitas vezes, sofre um tratamento de superfície para lhe conferir propriedades hidrofílicas [28]. A camada exterior das máscaras são de polipropileno hidrofóbico para evitar que gotículas e partículas se fixem na camada de filtração (do meio), por outro lado a camada interior é tratada para as fibras se tornarem hidrofílicas para reter, no interior da máscara, gotículas que emitidas pelo utilizador [24].

#### 3.5.4 TGA

Foram analisadas amostras das espumas seleccionadas (formulação base, Máscara 7 e Aerogel 5). Os ensaios foram realizados sob uma atmosfera inerte que é garantida através do fornecimento de nitrogénio a um rácio de 200 ml/min, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio, e aquecidas dos 30 °C até aos 600 °C, a um ritmo de 10 °C/min (durante 57 min). Antes e depois de serem aquecidas, são mantidas durante 5 min à temperatura inicial (30 °C) e na final (600 °C). A perda de massa é expressa em percentagem, e esta linha bem com a sua derivada (em função do tempo em minutos) estão representadas nos termogramas em baixo. Entre o ensaio de cada amostra, o ventilador (que faz parte do aparelho), é ligado para que a câmara volte a temperatura pretendida. No primeiro ensaio da espuma base pode observar-se um aumento na massa da amostra pouco antes dos 350 °C (Figura 33), o que não faz sentido devendo-se a um erro de medição, pelo que este ensaio foi repetido.

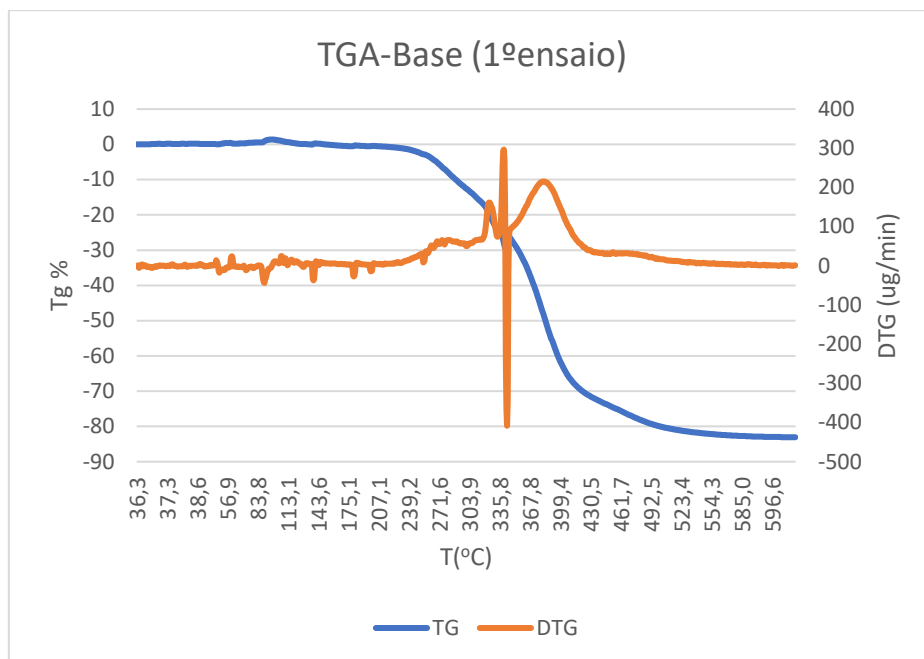


Figura 33- TGA de espuma base 1º ensaio

No segundo ensaio já não são visíveis resultados incoerentes, pelo que se pode verificar que a perda de massa da amostra por minuto começa a acelerar por volta dos 250 °C, atingindo um máximo absoluto nos 384 °C, diminuindo drasticamente até cerca dos 420 °C, tendo uma perda de massa no fim do ensaio de 81,16% (Figura 34).

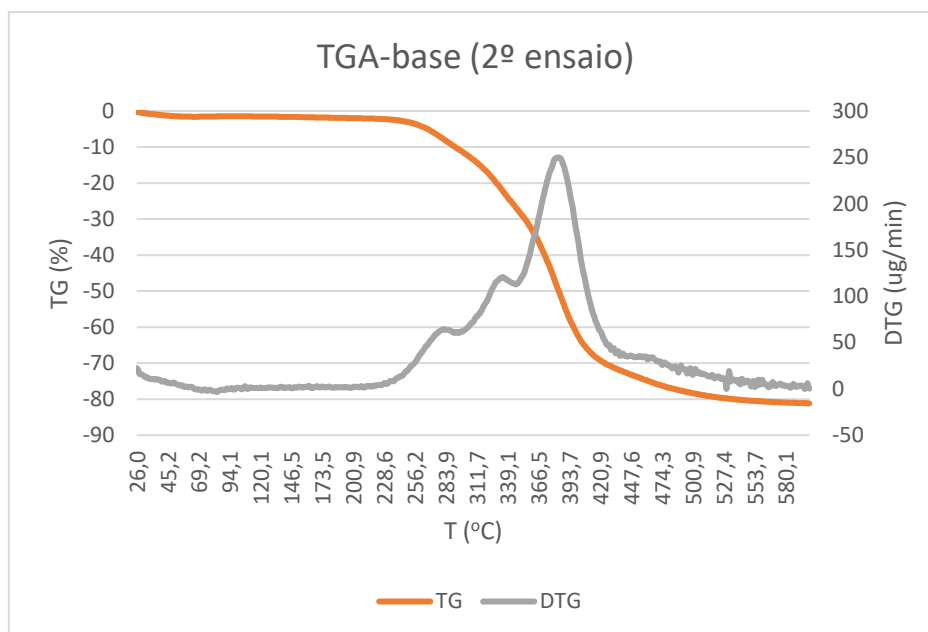


Figura 34 - TGA de espuma base 2º ensaio

Neste ensaio é possível verificar que para a espuma com inclusão de partículas de máscaras (Figura 35) a perda de massa por minuto começa a aumentar significativamente por volta dos 250 °C, atingindo um máximo aos 386 °C, diminuindo depois até aos 500 °C.

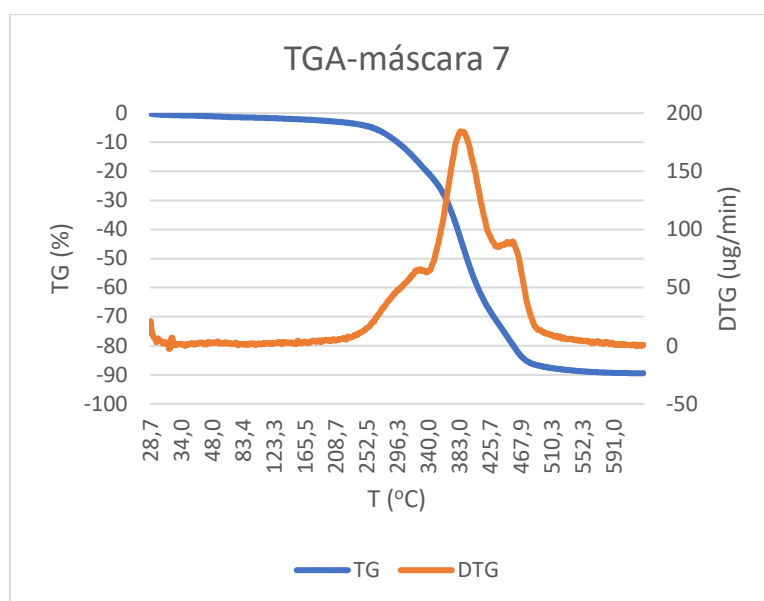


Figura 35- TGA de espuma «máscara 7»

Já com a inclusão do Aerogel (Figura 36), reparou-se que a perda de massa mais rápida também começa por volta dos 250 °C, mas acaba ligeiramente mais cedo do que as outras testadas, chegando só aos cerca de 470 °C, passando pela perda de massa mais rápida por volta dos 387,5 °C. As perdas de massa no final dos ensaios foram de 89,5% e 80,3% respetivamente.

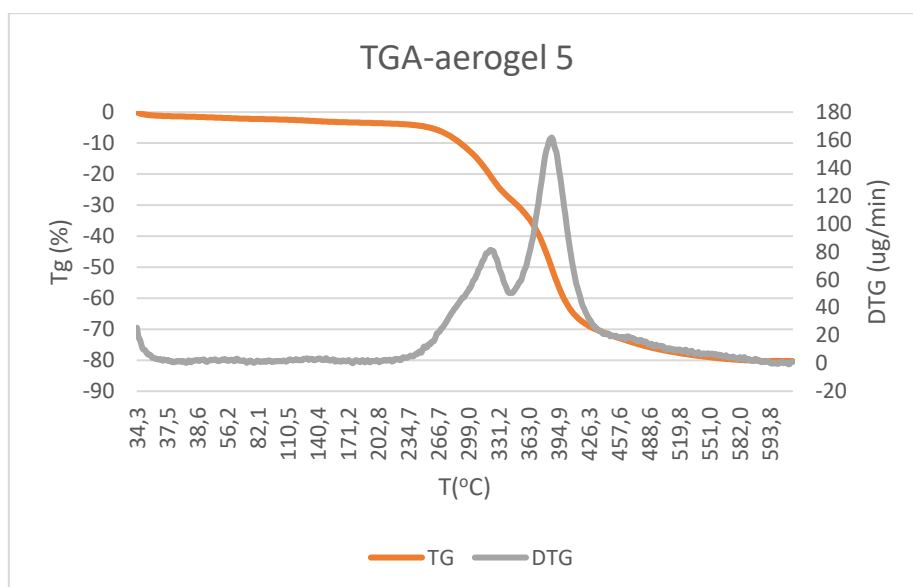


Figura 36- TGA espuma «Aerogel 5»

Antes destes patamares de perda rápida de massa, as espumas de poliuretano apresentam uma ligeira perda de massa, que pode estar associada á decomposição das ligações de uretano, que costuma ocorrer entre os 150 °C e os 210 °C. A cerca de 215 °C o isocianato começa a decompor-se sendo que por volta dos 400 - 500 °C apenas se estão a quebrar algumas ligações mais fortes [29].

Conclui-se que com a inclusão de máscaras a espuma perde massa a uma velocidade acentuada até temperaturas maiores que as outras formulações testadas, acabando o ensaio com menos percentagem de massa. Esta maior perda de massa e mais tardia deve-se á decomposição do polipropileno presente nas camadas de filtragem das máscaras, que atinge a sua maior velocidade entre os 450 °C e os 500 °C [30].

### 3.5.5 Compressão uniaxial

Neste caso fez-se ciclos de compressão até 50% da altura inicial, o que corresponde a uma extensão de -0,5, (sendo que é preciso parar manualmente a compressão ao atingir a tensão desejada), a uma velocidade de 10 mm/min, com uma célula de carga de 2000 N utilizada a 100%. Os ensaios são realizados durante 400 segundos, sendo que a espuma está a ser deformada até se atingir 50% de compressão, sendo mantida com esta dimensões até passarem os 400 segundos (desde o início da compressão), sendo que os valores de tensão ao fim deste tempo são os valores desejados. Em baixo estão apresentadas as medidas das amostras (Tabela 12) e os resultados dos ensaios após tratamento (Tabela 13).

*Tabela 12 - Medidas das amostras antes do ensaio de compressão uniaxial (100% carga)*

Tipo	Base			Máscara 7			Aerogel 5			
	amostra	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Altura (mm)		25	25,5	24,6	26	24,8	27,5	25,7	25,6	26
Área (mm <sup>2</sup> )		650,25	650,25	650,25	775,56	694,3	728,84	676	710,1	625

*Tabela 13 - Tensões aplicadas em MPa ao fim de cada ciclo (100% carga)*

Tipo	Base			Máscara 7			Aerogel 5			
	amostra	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1º ciclo		-26,316	-6,52057	-22,3576	-2,1507	-13,5244	-12,8835	-36,7367	-13,2235	-10,9056
2º ciclo		-14,4406	-26,316	-54,0254	-15,4263	-13,5244	-9,35185	-17,6982	-34,9725	-23,2608
3º ciclo		-26,316	-6,52364	-26,316	-2,1507	-2,40242	-9,35185	-17,6982	-16,8483	-6,7872
4º ciclo		-22,3576	-22,3576	-18,3991	-5,4696	-9,81708	-16,4151	-36,7367	-27,7229	-6,7872

Estes resultados revelaram ser imprecisos e inconclusivos, apresentando até alguns valores de tensão positiva (o que é descabido num ensaio de compressão), pelo que se testaram mais amostras sob as

mesmas condições, mas utilizando apenas 10% da célula de carga para tentar diminuir o ruído, os resultados estão apresentados em baixo, correspondendo a Tabela 14 às medidas das amostras e a Tabela 15 às tensões no final de cada ciclo.

*Tabela 14 - Medidas das amostras antes do ensaio de compressão uniaxial (10% carga)*

Tipo	base	Máscara 7		Aerogel 5	
amostra	4	4	5	4	5
Altura (mm)	23,7	26,4	25	25,9	27,3
Área (mm <sup>2</sup> )	642,01	699,6	622,75	745,2	612,56

*Tabela 15 - Tensões aplicadas em MPa ao fim de cada ciclo (10% carga)*

Tipo	base	Máscara 7		Aerogel 5	
amostra	4	4	5	4	5
1º ciclo	-27,5232	-6,86106	-8,95062	-9,54992	-12,4585
2º ciclo	-25,1177	-7,59691	-7,70775	-10,5864	-10,7774
3º ciclo	-24,3158	-6,86106	-7,70775	-8,51369	-10,7774
4º ciclo	-23,9149	-7,96484	-6,88109	-8,8591	-9,93699

Pode concluir-se que a formulação base apresenta uma tendência para diminuir a tensão necessária para manter a forma ao longo dos ciclos, indicando-nos que sofrem alguma deformação plástica durante a compressão até uma extensão de  $-0,5$ . No caso de as forças se manterem constantes ao longo dos ciclos, o material teria sofrido apenas deformação elástica pois este tipo de deformação tem o comportamento de uma mola, sendo que a constante da mola é dependente da energia das ligações entre os átomos e moléculas que constituem a amostra. Já quando há diminuição na força necessária para deformar o material até às mesmas dimensões, indica-nos que algumas destas ligações já foram quebradas, religando-se a outras partículas. Quando isto acontece, as dimensões do material após se retirar a força são diferentes das iniciais, isto faz com que nos ciclos seguintes não seja preciso esticar tanto as ligações para chegar à mesma dimensão.

Nas amostras 4 das formulações com inclusão de partículas, não se verifica nem um comportamento, nem outro. Isto pode dever-se à falta de homogeneidade da amostra.

Pode ainda ser observado que a espuma que oferece maior resistência à compressão nestas condições é a base, seguida pela Aerogel 5, sendo que a Máscara 7 apresenta a menor de todas. Isto é normal, pois uma vez que a última espuma é a menos densa de todas, e que tem por isto mais poros, logo é a que apresenta maior diferença entre a área medida, e a área que de facto tem material. Ou seja, tendo menos material a oferecer resistência à deformação, é normal que seja preciso menos força, mas sendo depois dividida por uma área semelhante às das outras espumas.

## 4 Conclusões

As máscaras cirúrgicas testadas são todas majoritariamente constituídas por polipropileno, apesar de as diferentes camadas terem aparência e características diferentes, indicando que as diferenças estão relacionadas com o comprimento das fibras e/ou com a maneira como estão entrelaçadas. Verifica-se ainda que as máscaras apresentam uma resistência considerável a ambientes de desgaste mecânico. Conclui-se também que após removidos os elásticos e o suporte para o nariz, as máscaras são facilmente moídas até se atingirem partículas com menos de 2 mm de diâmetro. Isto permite que sejam facilmente introduzidas nas espumas de poliuretano, com uma distribuição uniforme, o que garante uma boa isotropia.

Não foi possível produzir uma espuma com características desejadas a partir do bipoliol, razão pela qual as suas propriedades não foram testadas.

A introdução dos resíduos na formulação fez com que o rácio  $\frac{eqNCO}{eqOH}$  teórico tivesse de ser alterado do seu valor de 1,15 originalmente previsto. O rácio utilizado na espuma com introdução de máscaras foi de 0,56 enquanto o da introdução de aerogel foi 0,38. Ambas as espumas com a introdução de resíduos perderam alguma resistência mecânica à compressão, e absorvem mais água por capilaridade, razão pela qual foram introduzidas em painéis sandwich para aplicação interior. Esta introdução resolve facilmente estes dois problemas, pois as placas exteriores distribuem melhor a força aplicada na espuma, e constituem uma barreira à água.

Além de mudarem a estrutura celular da espuma, as partículas de máscara apresentam ancoragem mecânica, o que dá maior adesão entre estas e a matriz, o que é importante para a resistência mecânica do compósito. Os efeitos dos grânulos de aerogel na estrutura celular da espuma, bem como a interface entre estes e a matriz não puderam ser analisados por SEM, pois o aparelho não estava disponível após a formulação Aerogel 5 ser produzida.

Quanto à degradação do material ao longo das temperaturas testadas no TGA, pode verificar-se que é quase nula até aos 150 °C, pelo que pode ser utilizado para isolar qualquer objeto/estrutura à temperatura ambiente.

O uso da formulação das máscaras apresenta uma densidade cerca de 60% menor (fazendo com que a introdução dos mesmos 1,56 g de máscaras correspondessem a uma percentagem de 11,6% em vez dos 7,3% iniciais), tendo uma condutibilidade térmica muito semelhante à da formulação base com a sonda plana (que descreve melhor a amostra), utilizando consideravelmente menos reagentes. Uma vez que o problema da maior capilaridade pode ser resolvido através da aplicação em painéis sandwich, a inclusão de resíduos de máscara revelou-se útil no sentido de reduzir o preço de custo dos painéis de isolamento térmico, mantendo as propriedades isolantes desejadas.

A introdução de aerogel de sílica nestas formulações revelou-se pouco influente em termos de baixar a condutibilidade térmica do material, diminuindo a resistência mecânica da espuma à compressão, e aumentando a sua capilaridade e preço de produção, ou seja, a sua adição nestas quantidades não se revelou vantajosa.





## 5 Avaliação do trabalho realizado

### 5.1 Limitações e trabalho futuro

A maior limitação deste trabalho é que não parece ser fácil separar e triturar as máscaras em escala industrial, que poderá ficar para trabalho futuro dentro da área de tratamento de resíduos. Mas se for arranjado um método barato e eficaz para o fazer, seria possível obter as partículas para dispersão a um preço reduzido, visto que o preço das máscaras usadas é também muito baixo.

Também seria interessante experimentar a inclusão destes resíduos em matrizes de outros polímeros ou também de poliuretano mas com outros polióis de bases sustentáveis, uma vez que o biopoliol utilizado neste trabalho não permitiu a obtenção de espumas com características viáveis para utilização em isolamento.

A introdução de um retardante de chama não foi testada para ver como é o seu comportamento em termos de flamabilidade, mas já existem inúmeros estudos sobre a introdução destes agentes em espumas de poliuretano pelo que não parece ser um problema.

Também se poderia testar melhor a relação da percentagem de massa de partículas com o rácio  $\frac{eqNCO}{eqOH}$  para verificar a sua relação.

Uma vez que não foi possível analisar as espumas com inclusão de aerogel através do SEM, também seria importante fazê-lo para verificar se estas partículas não são alteradas durante a mistura com o polímero, o que alteraria as propriedades (sobretudo as isolantes) das mesmas, e consequentemente do compósito.

### 5.2 Apreciação final

A realização deste trabalho permite juntar dois temas ambientais atuais sendo eles o crescimento da utilização das espumas de poliuretano, e o problema ambiental que as máscaras cirúrgicas são atualmente, e podem voltar a vir a ser no caso de haver uma nova pandemia.

Os resultados revelaram ser bastante positivos, pelo que esta técnica poderá ser utilizada industrialmente.



## 6 Referências

- [1] S. Lee, *Polymeric Foams: Technology and Development*. 2009.
- [2] K. H. Choe, D. L. Soo, W. J. Seo, and W. N. Kim, "Properties of rigid polyurethane foams with blowing agents and catalysts," *Polym. J.*, vol. 36, no. 5, pp. 368–373, 2004, doi: 10.1295/polymj.36.368.
- [3] C. Prisacariu, E. Scortanu, and B. Agapie, "Synthesis and characterization of dibenzyl based polyurethane blends obtained via the one shot synthesis route," *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 984–989, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.162.
- [4] C. Zhang, X. Tong, D. Huang, Q. Guo, and X. Liu, "The foaming dynamic characteristics of polyurethane foam," 2020, doi: 10.1177/0021955X19864374.
- [5] J. M. Cangemi, A. M. dos Santos, and S. Claro Neto, "Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil," *Química Nov. na Esc.*, vol. 31, no. 3, pp. 159–164, 2009, [Online]. Available: [http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos\\_teses/quimica/poliuretano\\_polimero\\_versatil.pdf](http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos_teses/quimica/poliuretano_polimero_versatil.pdf).
- [6] N. Correia, J. C. M. Bordado, J. Pires, M. B. Carvalho, A. P. Carvalho, and M. Pinto, "Open cell polyurethane foams for new filters with supported adsorbents," *Mater. Sci. Forum*, vol. 514–516, no. PART 2, pp. 892–896, 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.514-516.892.
- [7] D. S. Kaikade and A. S. Sabnis, "Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review," *Polym. Bull.*, no. 0123456789, 2022, doi: 10.1007/s00289-022-04155-9.
- [8] M. Koebel, A. Rigacci, and P. Achard, "Aerogel-based thermal superinsulation: An overview," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 63, no. 3, pp. 315–339, 2012, doi: 10.1007/s10971-012-2792-9.
- [9] R. Liu, J. Wang, Y. Du, J. Liao, and X. Zhang, "Phase-separation induced synthesis of superhydrophobic silica aerogel powders and granules," *J. Solid State Chem.*, vol. 279, no. September, 2019, doi: 10.1016/j.jssc.2019.120971.
- [10] F. Valipour, S. F. Dehghan, and R. Hajizadeh, "The effect of nano- and microfillers on thermal properties of Polyurethane foam," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 1, pp. 541–552, 2022, doi: 10.1007/s13762-021-03150-3.
- [11] B. Merillas, F. Villafañe, and Á. Miguel, "Improving the Insulating Capacity of Polyurethane Foams through Polyurethane Aerogel Inclusion : From Insulation to Superinsulation," 2022.
- [12] G. C. Kodippili, "Structural characterization of polyurethane foam and implications of aging," 2003.
- [13] AgileIntel Research (ChemIntel360). (February 11, 2022). Market value of polyurethane worldwide from 2015 to 2021, with a forecast for 2022 to 2029 (in billion U.S. dollars) [Graph]. In Statista. Retrieved December 08, 2022, from <https://www.statista.com/statistics/720449/global-polyurethane-market-size-forecast/>
- [14] L. Ali, M. S. Kuttiyathil, and M. Altarawneh, "Journal of Environmental Chemical Engineering Catalytic upgrading of the polymeric constituents in Covid-19 masks," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 1, p. 106978, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2021.106978.
- [15] F. Saliu, M. Veronelli, C. Raguso, D. Barana, P. Galli, and M. Lasagni, "The release process of microfibers: from surgical face masks into the marine environment," *Environ. Adv.*, vol. 4, no. February, p. 100042, 2021, doi: 10.1016/j.envadv.2021.100042.
- [16] P. Cimavilla-román, S. Pérez-tamarit, M. Santiago-calvo, and M. Á. Rodríguez-pérez, "Influence of silica aerogel particles on the foaming process and cellular structure of rigid polyurethane foams," *Eur. Polym. J.*, vol. 135, no. June, p. 109884, 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109884.
- [17] C. D. M. Moura, "Espumas de Poliuretano a partir de Polióis de Crude Glicerol com Óleos Alimentares Usados (OAU)," p. 80, 2019.

- [18] A. C. Lima, "Produção De Espumas Flexíveis De Poliuretana," 2011.
- [19] M. M. Blum and H. John, "Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR)," *Drug Test. Anal.*, vol. 4, no. 3–4, pp. 298–302, 2012, doi: 10.1002/dta.374.
- [20] N. Saadatkah *et al.*, "Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, no. 1, pp. 34–43, 2020, doi: 10.1002/cjce.23673.
- [21] L. GRNO, Isomet 2114, Thermal properties analyzer. Version 1.46. (Março 2011) 30 páginas.
- [22] E. Strobach, B. Bhatia, S. Yang, L. Zhao, and E. N. Wang, "High temperature stability of transparent silica aerogels for solar thermal applications," *APL Mater.*, vol. 7, no. 8, 2019, doi: 10.1063/1.5109433.
- [23] Enersens. Kwark Granules. Manual. (Novembro 2015) 1 página.
- [24] W. K. Essa, S. A. Yasin, I. A. Saeed, and G. A. M. Ali, "Nanofiber-based face masks and respirators as covid-19 protection: A review," *Membranes (Basel)*, vol. 11, no. 4, pp. 1–14, 2021, doi: 10.3390/membranes11040250.
- [25] Retsch. SM200 Cutting Mill. Manual. Version 0003. (Junho 2022) 47 páginas.
- [26] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P. J. Pigram, "Progress in Polymer Science Adhesion of polymers," vol. 34, pp. 948–968, 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007.
- [27] G. Harikrishnan, C. W. MacOsco, J. H. Choi, J. C. Bischof, and S. N. Singh, "A simple transient method for measurement of thermal conductivity of rigid polyurethane foams," *J. Cell. Plast.*, vol. 44, no. 6, pp. 481–491, 2008, doi: 10.1177/0021955X08096532.
- [28] T. Deng, Y. Chen, Y. Liu, Z. Shang, and J. Gong, "Constructing Janus Microsphere Membranes for Particulate Matter Filtration, Directional Water Vapor Transfer, and High-Efficiency Broad-Spectrum Sterilization," *Small*, vol. 2205010, pp. 1–13, 2022, doi: 10.1002/smll.202205010.
- [29] F. Chen and Z. Lu, "Liquefaction of Wheat Straw and Preparation of Rigid Polyurethane Foam from the Liquefaction Products," doi: 10.1002/app.29107.
- [30] M. S. Mat-Shayuti, M. Z. Abdullah, and P. S. M. Megat-Yusoff, "THERMAL properties and morphology of Polypropylene/Polycarbonate/Polypropylene-Graft-Maleic anhydride blends," *MATEC Web Conf.*, vol. 69, 2016, doi: 10.1051/mateconf/20166903001.
- [31] J. Fang, L. Zhang, D. Sutton, X. Wang, and T. Lin, "Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres," *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/382639.
- [32] B. L. Mojet, S. D. Ebbesen, and L. Lefferts, "Light at the interface: The potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 12, pp. 4643–4655, 2010, doi: 10.1039/c0cs00014k.

Anexos



Figura 37 - Máscara 1



Figura 38 - Máscara 2



Figura 39 - Máscara 3



Figura 40 - Máscara 4



Figura 41 - Máscara 5



Figura 42 - Máscara 6





Figura 43 - Máscara 7



Figura 44 - Aerogel 1



Figura 45 - Aerogel 2



Figura 46 - Aerogel 3



Figura 47 - Aerogel 4



Figura 48 - Aerogel 5



Figura 49 - Aerogel 6



Figura 50 - Aerogel 7



Figura 51 - Aerogel 8





Figura 52 - Aerogel 9



Figura 53 - Aerogel 10



Figura 54 - Biopoliol 1



Figura 55 - Biopoliol 2



Figura 56 - Biopoliol 3



Figura 57 - Biopoliol 4



Figura 58 - Biopoliol 5



Figura 59 - Biopoliol 6

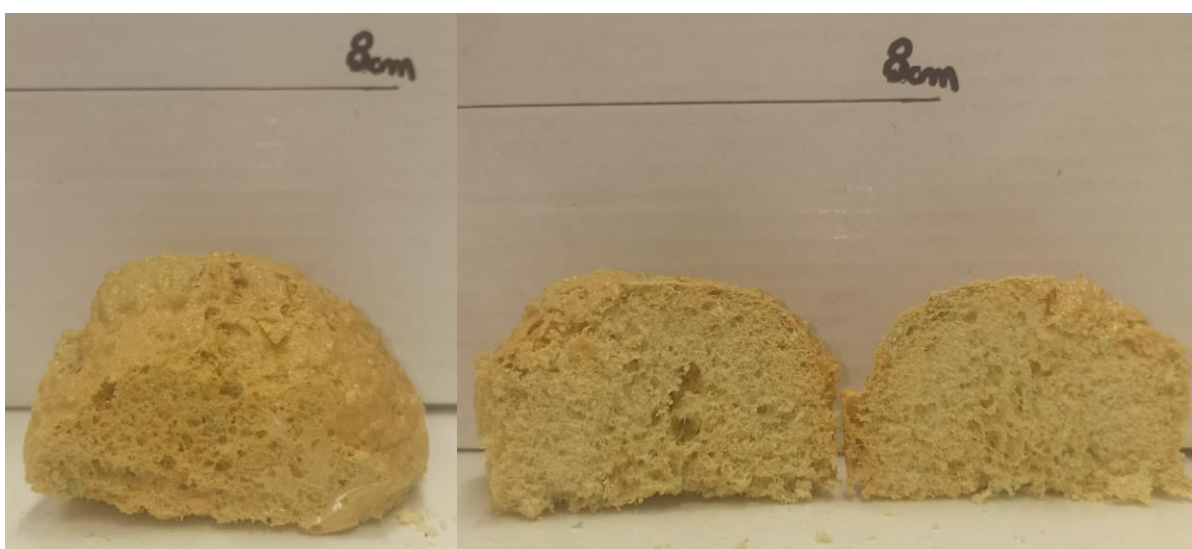
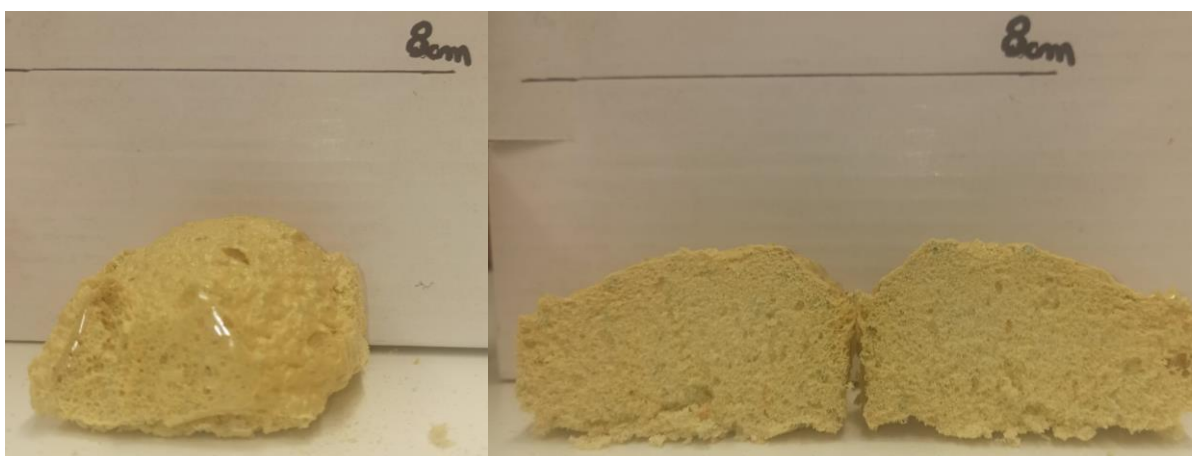


Figura 60 - Biopoliol 7 (rácio 1,15)



*Figura 61 - Biopoliol 8 (rácio 0,56)*



*Figura 62 - Painel Sandwich com formulação Máscara 7*



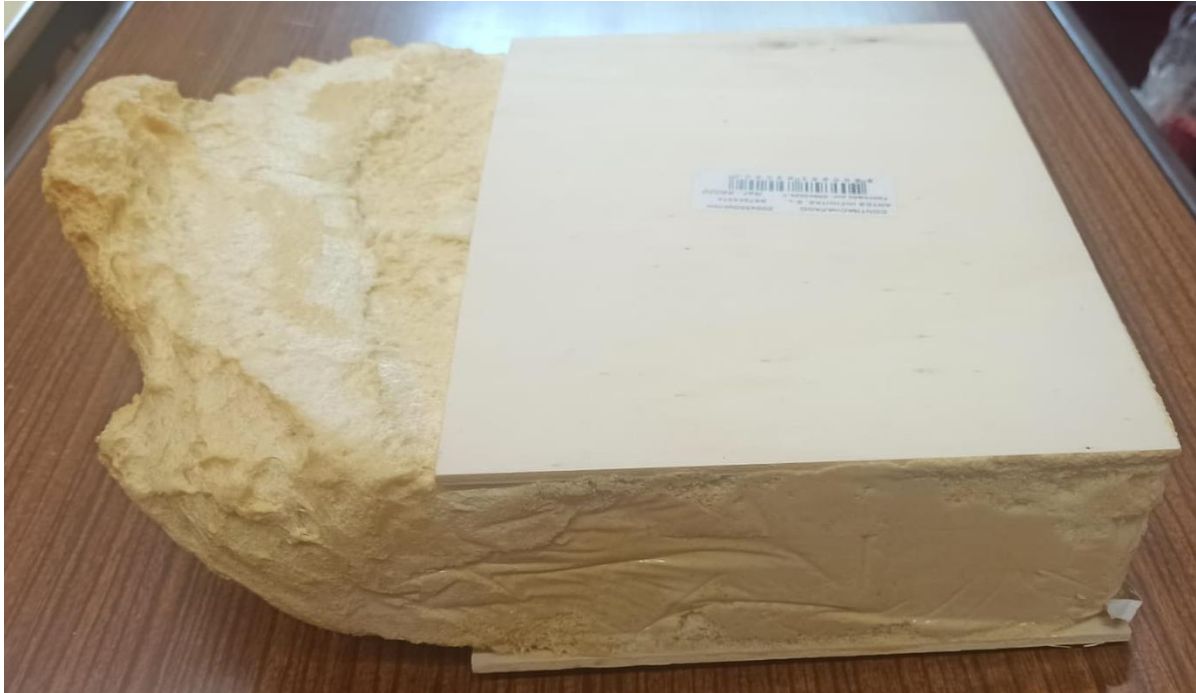


Figura 63 - Painel sandwich com formulação Aerogel 5

Apesar de serem praticamente iguais em termos de análise de FTIR (como se pode observar na Figura 64), reparou-se que a camada do meio apresenta muito menos resistência à tração, o que indica que apesar de serem feitas do mesmo material, o comprimento e/ou interligação das fibras são diferentes. O aparelho usado para as examinar foi PerkinElmer Spectrum 65 e os dados obtidos foram depois tratados para remover o ruído. Alguns dos espectros estão apresentados na Figura 64, com os picos de uma camada exterior e de uma interior.

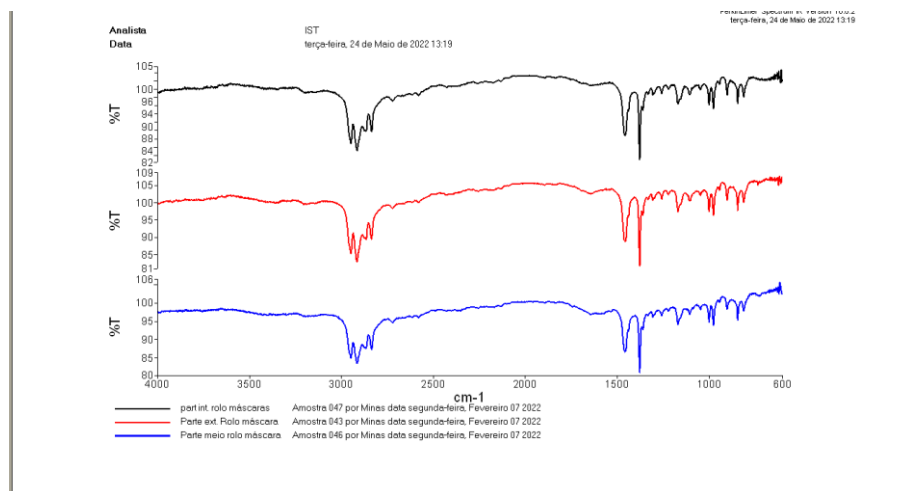


Figura 64 - Análise de FTIR das diferentes camadas máscaras da marca Betinatêxteis

A Figura 64 permite uma comparação entre as análises FTIR das diferentes camadas de uma máscara analisada, estando na Figura 65, os espectros das diferentes camadas exteriores de outra marca com os picos identificados para que melhor se possa perceber a energia das ligações do material que as constitui. O pico com número de onda  $808\text{ cm}^{-1}$  está associado à energia de alongamento das ligações C-C, a  $840$  e a  $1166\text{ cm}^{-1}$  à energia de *rocking* e de *wagging*

(respetivamente) das ligações C-H; a 973 e 996  $\text{cm}^{-1}$  estão adicionados a energia de *rocking* das ligações  $\text{CH}_3$ . A 1376 e 1456  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas a energias de flexão tesoura, sendo que a 2870  $\text{cm}^{-1}$  está associado à energia de alongamento do grupo  $\text{CH}_3$ . A 2920 e 2950  $\text{cm}^{-1}$  aparecem as energias ao alongamento assimétrico das ligações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  respetivamente, que confirmam que se trata de polipropileno [31].

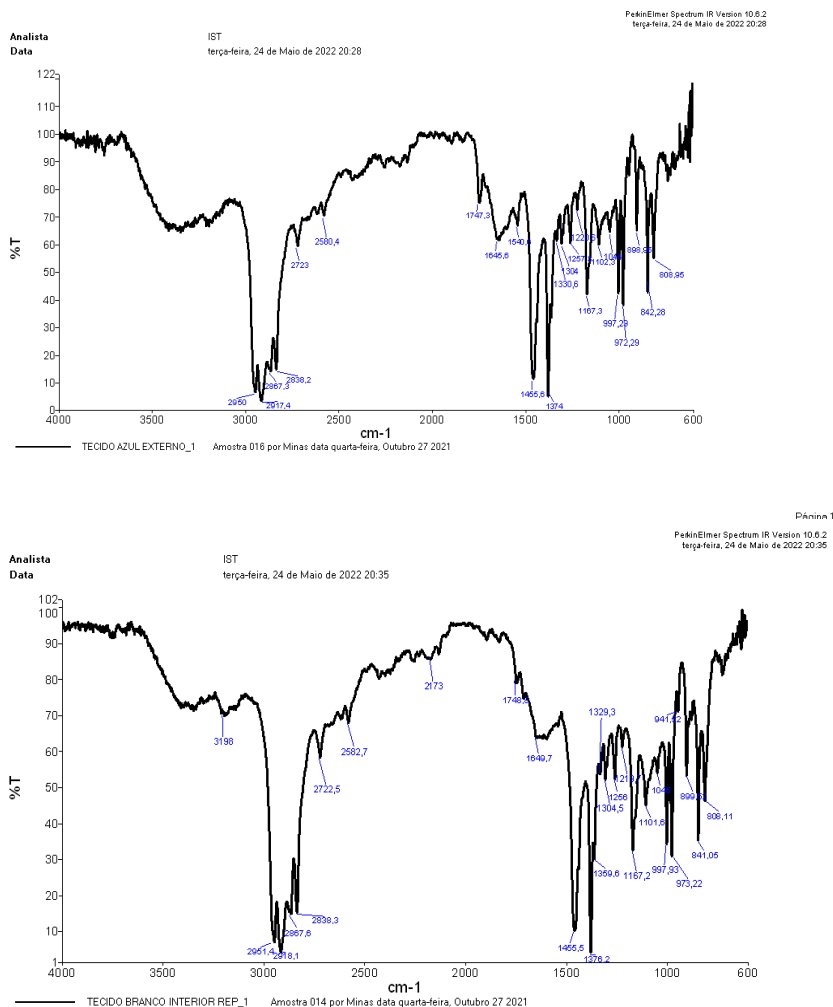


Figura 65 - Identificação dos picos da camada exterior azul (em cima) e da camada interior (em baixo)

O espectro desta segunda marca analisada, aparenta ter alguma humidade, que pode ser comprovada sobretudo pela banda entre os 3000 e os 4000  $\text{cm}^{-1}$ , que é especialmente larga pois corresponde a energia das pontes de hidrogénio entre as moléculas (não sendo um valor fixo). A água costuma apresentar bandas bem definidas nos 3500 e nos 1635  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao alongamento das ligações O-H, e à flexão tesoura das ligações H-O-H respetivamente [32], mas que são menos notáveis nestes espectros.

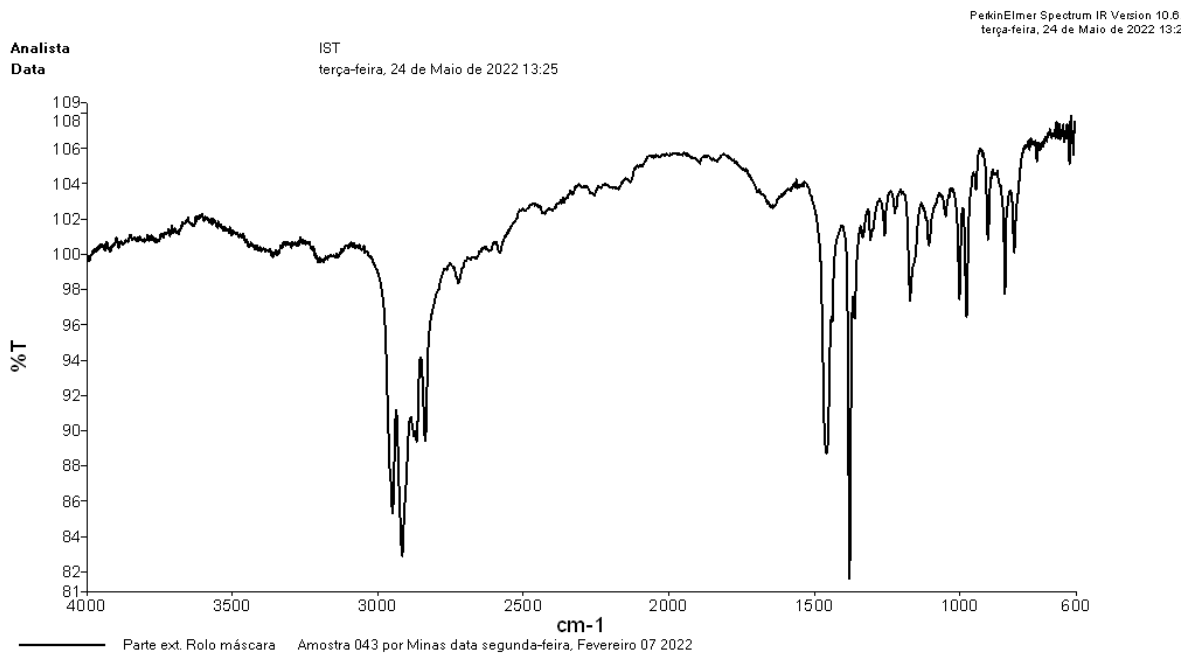


Figura 66 - Análise FTIR à camada exterior (azul) da marca ALL Procure

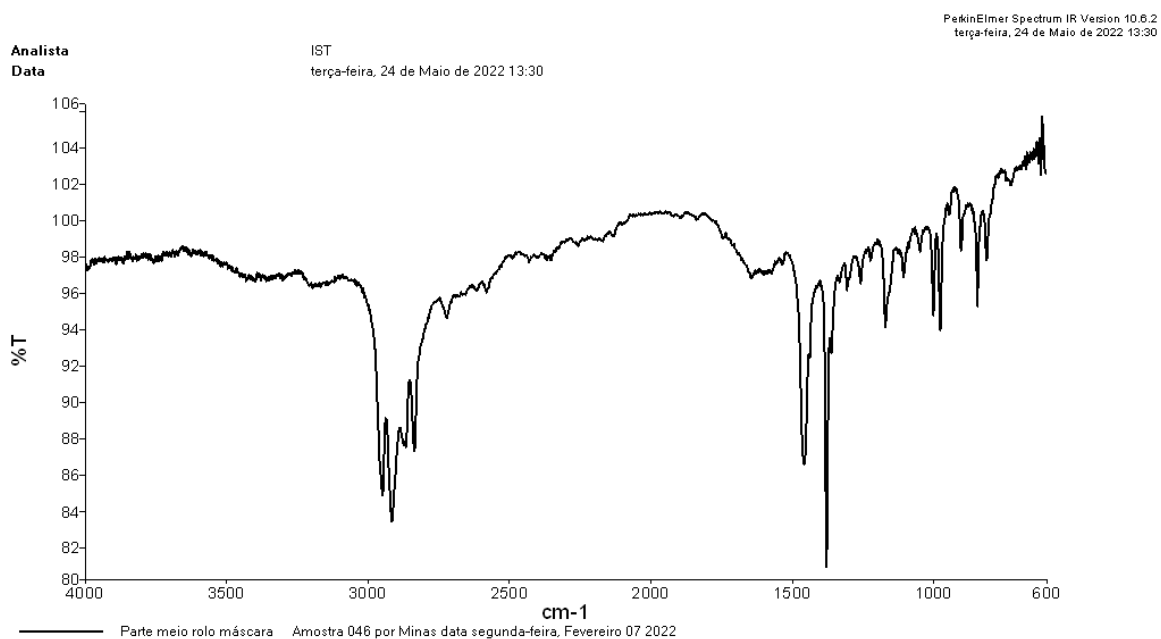


Figura 67 - Análise FTIR à camada do meio (de filtragem) da marca ALL Procure

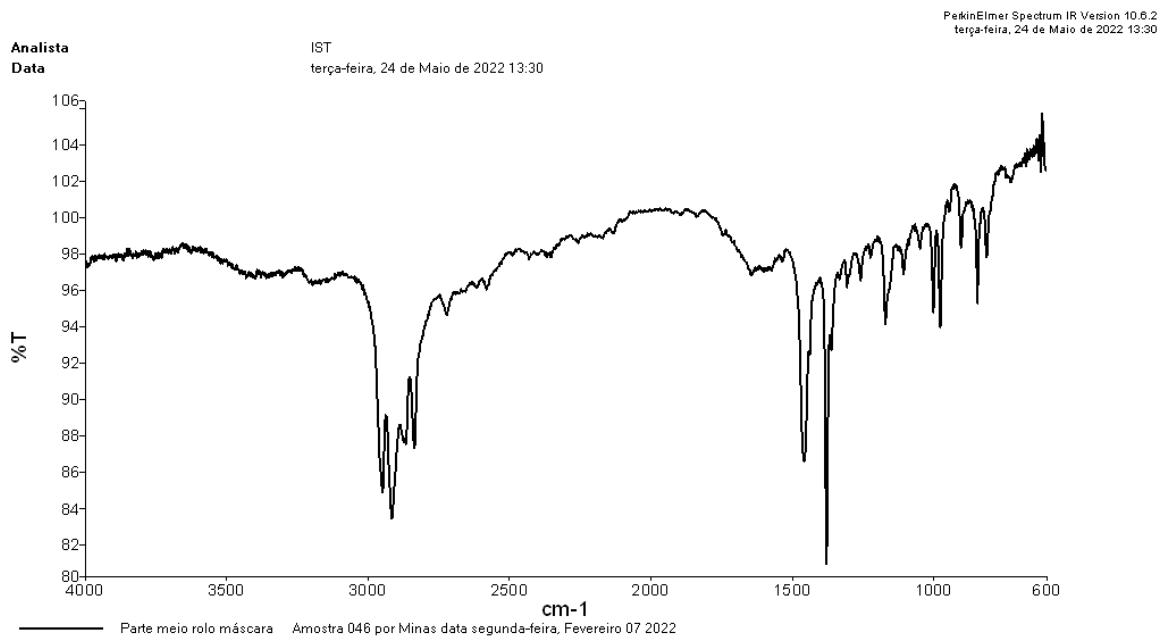


Figura 68 - Análise FTIR à camada do meio (de filtragem) da marca ALL Procure

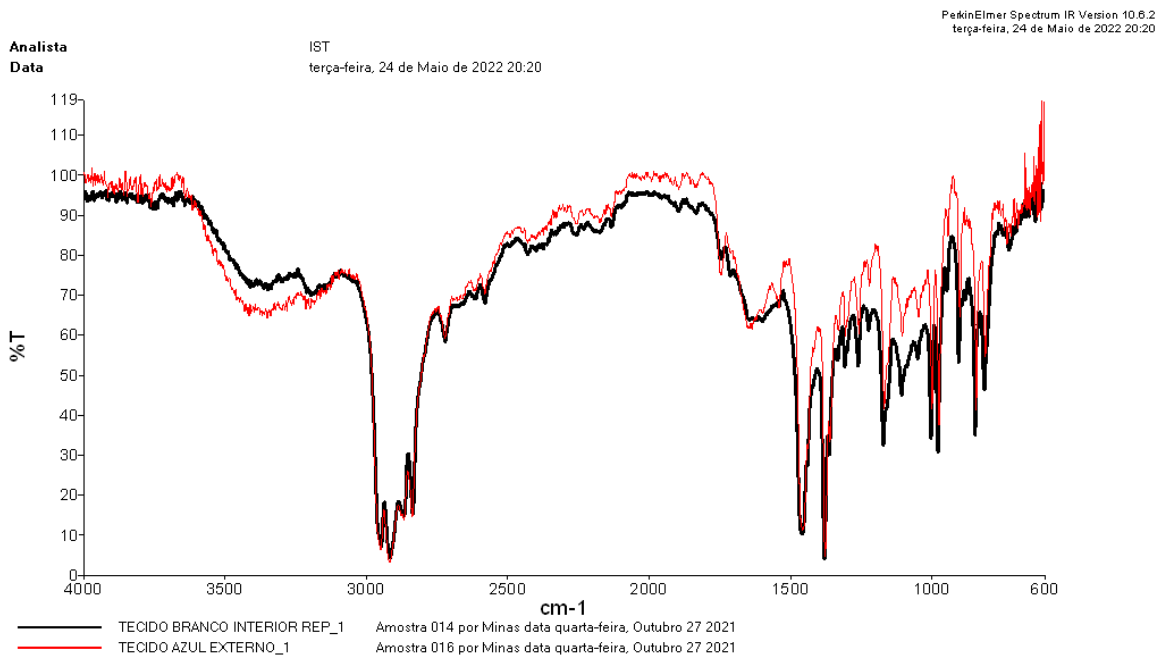


Figura 69 - Análise FTIR das camadas interior e exterior da máscara da marca Betinatêxteis

