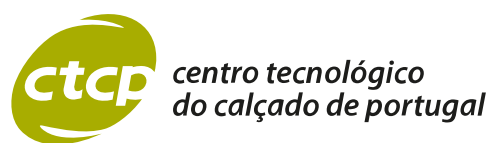


MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA CALÇADO RECICLÁVEIS





ÍNDICE

CONTEXTO	2
1. OS PLÁSTICOS NA EUROPA	3-4
Os microplásticos Bióplásticos, plásticos de base biológica, biodegradáveis e compostáveis Materiais termoplásticos	
2. PORQUE PRODUZIR E UTILIZAR MATERIAIS TERMOPLÁSTICOS DE BASE BIOLÓGICA E/OU RECICLADOS PARA SOLAS E CALÇADO?	5-7
3. BORRACHA TERMOPLÁSTICA	8-12
Biomateriais Reciclagem Pegada de carbono	
4. ETILENO ACETATO DE VINILO (EVA)	13-14
EVA termoplástico expandido	
5. POLICLORETO DE VINILO	15-18
Biomateriais Reciclagem Pegada de carbono	
6. POLIURETANO TERMOPLÁSTICO	19-23
TPU expandido funcional e reciclável – E-BLAST TPU compactos reciclados com elevado desempenho	
REFERÊNCIAS	25

CONTEXTO

O projeto BioShoes4All

O BioShoes4All tem a ambição de induzir uma mudança radical nos materiais, tecnologias, processos e produtos de calçado e marroquinaria, produzindo conhecimento e resultados inovadores, integráveis e valorizáveis economicamente, pelos copromotores e por todo o cluster do calçado português. Esta ambição é suportada e possível atendendo ao consórcio completo estabelecido, composto por 70 parceiros dos diferentes setores, do design, recursos biológicos, materiais, produtos químicos, componentes, fabricantes de máquinas, tecnologias da comunicação e informação, tratamento de resíduos, visionários do mercado, a produtores e retalhistas de calçado e marroquinaria, que estão a partilhar recursos, oportunidades e riscos, para criar o Calçado do Futuro. O BioShoes4All, em linha com os objetivos ambientais e da política industrial portuguesa e da união europeia, aposta no desenvolvimento e produção de materiais termoplásticos incluindo bioplásticos e materiais reciclados e recicláveis que contribuam para a transição do cluster, de Portugal e da Europa para a bioeconomia circular.



1. OS PLÁSTICOS NA EUROPA

Os materiais poliméricos/plásticos são importantes na economia e na vida quotidiana. Em 2021, a produção europeia de plásticos atingiu 57,2 Mt [1]. No entanto, todos os anos são produzidos na Europa quase **26 milhões de toneladas de resíduos de plástico e cerca de 80% do lixo marinho é plástico**, pelo que o plástico pode ter graves efeitos negativos no ambiente e na saúde humana [2].

Neste enquadramento, a União Europeia (UE) definiu uma estratégia para os plásticos e está a tomar medidas para combater a poluição por plásticos, estabelecendo regras e objetivos específicos para determinados domínios, incluindo os microplásticos e, em breve, os plásticos de base biológica, biodegradáveis e compostáveis.

A UE adotou a estratégia europeia para os plásticos em janeiro de 2018. Esta estratégia faz parte do plano de ação da UE para a economia circular. A estratégia da UE para os plásticos tem por objetivo transformar a forma como os produtos de plástico são concebidos, desenvolvidos, produzidos, utilizados e reciclados na EU, visando nomeadamente tornar a reciclagem rentável para as empresas e aumentar a procura de conteúdos de plástico reciclado.

Neste seguimento, em 2021, os plásticos reciclados pós-consumo e os plásticos de base biológica representaram, 10,1% e 2,3% da produção europeia de plásticos, respetivamente. Em

2021, foram utilizadas 5,5 milhões de toneladas de plásticos reciclados pós-consumo em novos produtos e peças na UE27+3, o que representa uma taxa de conteúdo reciclado de cerca de 10% na conversão de plásticos e um **aumento de cerca de 20% em relação a 2020** [1].

Os microplásticos

Em **2023, a Comissão Europeia adotou uma restrição REACH aos microplásticos adicionados intencionalmente aos produtos.** As novas regras evitarão a libertação no ambiente de cerca de meio milhão de toneladas de microplásticos. Proibirão a venda de microplásticos enquanto tal e de produtos aos quais tenham sido adicionados microplásticos propositadamente e que libertem esses microplásticos quando utilizados.

A restrição adotada utiliza uma definição ampla de microplásticos - abrange todas as partículas de polímeros sintéticos com menos de cinco milímetros que sejam orgânicas, insolúveis e resistentes à degradação. O objetivo é reduzir as emissões de microplásticos intencionais do maior número possível de produtos. Para o calçado e afins salientam-se no âmbito da restrição nomeadamente a restrição a purpurinas soltas ou a microesferas [3].

Bioplásticos, plásticos de base biológica, biodegradáveis e compostáveis

Existe alguma confusão sobre estes diferentes termos e tipos de plásticos. O termo genérico “bioplástico” é frequentemente utilizado para descrever materiais muito diferentes, e os termos “de base biológica”, “biodegradável” e “compostável” podem induzir em erro.

Os plásticos de base biológica são total ou parcialmente fabricados a partir de recursos biológicos, em vez de matérias-primas fósseis. Não são necessariamente biodegradáveis ou compostáveis.

Os plásticos biodegradáveis biodegradam-se em determinadas condições no seu fim de vida. Os plásticos compostáveis - um subconjunto dos biodegradáveis - decompõem-se em condições de compostagem.

Os plásticos biodegradáveis e compostáveis podem ser fabricados a partir de recursos biológicos ou de matérias-primas fósseis. Estes plásticos devem ser utilizados quando não for possível reduzir, reutilizar ou reciclar, em conformidade com os princípios da economia circular e da hierarquia dos resíduos [4].

Os plásticos alternativos, como os plásticos de base biológica, biodegradáveis e compostáveis, podem ser uma solução mais sustentável. No entanto, também apresentam os seus próprios desafios de sustentabilidade. É importante examinar o ciclo de vida completo dos plásticos de base biológica, para garantir que para além da redução da utilização de recursos fósseis são benéficos para o ambiente.

Neste contexto, a **Comissão Europeia adotou um quadro político** sobre o abastecimento, a rotulagem e a **utilização de plásticos de base biológica**, bem como sobre a **utilização de plásticos biodegradáveis e compostáveis**. Este quadro foi anunciado no Pacto Ecológico Europeu, no plano de ação para a economia circular e na estratégia para os plásticos [5].

A Comunicação relativa a um quadro político comunitário para os plásticos de base biológica, biodegradáveis e compostáveis não é juridicamente vinculativa. A Comunicação estabelece as condições para contribuir/garantir que o impacto ambiental global da sua produção e consumo seja positivo. Atualmente, não existe legislação comunitária aplicável aos plásticos de base biológica, biodegradáveis e compostáveis de uma forma abrangente.

Materiais termoplásticos

No Capítulo 2 realiza-se uma breve contextualização à utilização de materiais termoplásticos em solas e calçado e introduzem-se as estratégias de desenvolvimento preconizadas pelo BioShoes4All. Nos Capítulos 3 a 6, em linha com o previsto no projeto, apresentam-se quatro tipologias de materiais termoplásticos disponibilizados pelas empresas produtoras de materiais e solas parceiras do projeto BioShoes4All: Borracha termoplástica, Etileno acetato de vinilo (EVA), Policloreto de Vinilo (PVC) e Poliuretano (TPU). A apresentação dos materiais inicia-se com uma introdução à sua composição química, seguida das abordagens perseguidas para incrementar a sua durabilidade e sustentabilidade ambiental através da incorporação de biomateriais, da reciclagem ou da estimativa da pegada de ambiental. A presente publicação poderá ser atualizada, incorporando informação disponibilizada pelas empresas do cluster do calçado.

2. PORQUE PRODUZIR E UTILIZAR MATERIAIS TERMOPLÁSTICOS DE BASE BIOLÓGICA E/OU RECICLADOS PARA SOLAS E CALÇADO?

No cluster do calçado os materiais poliméricos/plásticos são utilizados principalmente em solas, calçado todo injetado, têxteis (p. ex., poliéster e poliamida), adesivos, e revestimentos de couros e têxteis. As solas e calçado injetado devem representar, em média, em peso mais de 70% do consumo de plásticos do cluster, incluindo materiais termoplásticos, termoplásticos parcialmente reticulados e materiais reticulados.



Um termoplástico, é material polimérico que se torna maleável ou moldável a temperaturas relativamente elevadas e solidifica após arrefecimento. A maioria dos termoplásticos tem um peso molecular elevado. Nestes materiais as cadeias poliméricas associam-se por forças intermoleculares, que enfraquecem rapidamente com o aumento da temperatura, produzindo um líquido viscoso. Neste estado, os termoplásticos podem ser moldados e utilizados para produzir solas ou outras peças nomeadamente por injeção. Os termoplásticos diferem dos polímeros parcialmente reticulados e materiais reticulados, que formam ligações químicas irreversíveis durante o processo de aquecimento e cura, pelo que não são remoldáveis quando aquecidos, degradando-se a temperaturas suficientemente elevadas.

Estima-se que cerca de 40% a 50% dos materiais aplicados na atualidade na produção de solas e calçado todo injetado são termoplásticos, nomeadamente: Borracha termoplástica (usualmente designadas de TR), Poliuretano (TPU) e Policloreto de vinilo (PVC).

Estes materiais são maioritariamente de origem fóssil/do petróleo, um recurso não renovável, visando o projeto BioShoes4All contribuir para a transição do cluster do calçado para a bioeconomia, estudando a utilização de recursos biológicos renováveis para desenvolvimento e fabrico de biomateriais e produtos finais.

Neste contexto, a bioeconomia abrange todos os sectores e sistemas que dependem de recursos biológicos (por exemplo, animais, plantas, biomassa derivada, resíduos orgânicos) e inclui e interliga, nomeadamente, sectores económicos e industriais, promovendo o BioShoes4All simbioses industriais entre os detentores destes recursos e os potenciais utilizadores do cluster do calçado.

Complementarmente, consta-se que na atualidade o setor do calçado aposta na obtenção de produtos com menor peso, bom conforto biomecânico (p. ex., amortecimento, distribuição de pressões plantares) e durabilidade, nomeadamente através da incorporação de solas de poliuretano (PU) ou etileno acetato de vinilo (EVA) expandidos, reticulados ou parcialmente reticulados, portanto mais difíceis de reciclar que os materiais termoplásticos. Neste enquadramento, o BioShoes4All para além de promover a sua reciclagem, investe no estudo de materiais expandidos de EVA e TPU não reticulados, e na implementação de inovadores processos para a sua produção.

Dadas as suas características intrínsecas, os materiais termoplásticos são mais facilmente recicláveis e podem incorporar quantidades mais significativas de material a valorizar. No entanto, verifica-se que os excedentes, aparas ou materiais e produtos não conformes de TR, TPU ou PVC, resultantes dos processos de produção, ainda não são totalmente reciclados e transformados em produtos com valor acrescentado. Neste enquadramento, o BioShoes4All promove o desenvolvimento, produção industrial e utilização de materiais reciclados e calçado de elevada qualidade, contribuindo para que os recursos se conservem na economia para serem reutilizados ou regenerados, voltando a gerar novos materiais, produtos e valor.

Os materiais termoplásticos reciclados e recicláveis fabricados a partir de recursos biológicos e/ou fósseis devem apresentar características químicas e físico-mecânicas específicas visando a sua aplicação no calçado, como o bom desempenho e qualidade/durabilidade, nomeadamente em termos de resistência à fadiga (flexão, compressão), ao rasgamento, à tensão e alongamento e ao desgaste/abrasão, e funcionalidades (p. ex., resistência ao escorregamento, bom amortecimento).

Neste sentido, o desenvolvimento e produção de biomateriais e/ou materiais reciclados termoplásticos envolve nomeadamente as seguintes etapas:

Preparação dos materiais

- Seleção e avaliação dos recursos biológicos (p. ex., biomassas, cargas minerais) ou dos materiais a reciclar (p. ex., gitos, solas, calçado).

Trituração / micronização (se necessário).

Estudo e implementação de pré-tratamentos visando a remoção de contaminantes e a compatibilização química dos recursos biológicos ou materiais a reciclar com a matriz polimérica (se necessário).

- Seleção e estudo de matrizes poliméricas.

Desenvolvimento de compósitos e produtos

- Estudo e afinação das formulações de modo a maximizar a introdução nas matrizes de recursos biológicos ou materiais a reciclar de modo sinérgico.

Estudo e otimização de processos de produção (p. ex., extrusão, injeção), visando produzir materiais, componentes e produtos reciclados, recicláveis, com elevada qualidade e valor acrescentado.

Avaliação

- Determinação das propriedades físicas e químicas dos materiais biológicos/a reciclar e dos materiais desenvolvidos para assegurar o cumprimento das especificações de qualidade e legislação aplicável (p. ex., regulamento europeu REACH).

O desenvolvimento e a utilização de biomateriais e materiais reciclados termoplásticos de elevada qualidade ajudará o cluster do calçado a reduzir a sua dependência de recursos não renováveis; acelerará o progresso no sentido de uma economia circular aumentando a nossa autonomia em termos de materiais; levará à redução da pegada ambiental ou de carbono dos materiais e produtos; e contribuirá para cumprimento dos compromissos globais associados à Agenda 2030 das Nações Unidas para o Desenvolvimento Sustentável e o Acordo de Paris (por exemplo, garantir padrões de consumo e produção sustentáveis, combater as alterações climáticas e os seus impactos, entre outros).

Nos capítulos seguintes apresentam-se exemplos de resultados do projeto BioShoes4All e de soluções associadas a estes objetivos já disponibilizadas pelas empresas do projeto. A presente publicação poderá ser atualizada, incorporando informação disponibilizada pelas empresas do cluster do calçado.

3. BORRACHA TERMOPLÁSTICA

As borrachas termoplásticas, habitualmente designadas no setor como TR ou TPR, são sobretudo elastómeros estirénicos termoplásticos à base de um copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) ou de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), formulados/compostos para apresentar as propriedades químicas e físico-mecânicas requeridas para a sua aplicação em calçado. O SBS e o SEBS são matérias-primas, mas os dois termos são frequentemente utilizados para descrever as propriedades do respetivo composto.

O SBS é um tipo de copolímero chamado copolímero em bloco, constituído por três segmentos (Figura 1). O primeiro segmento é uma longa cadeia de poliestireno, o do meio é uma longa cadeia de polibutadieno e o último segmento é outra longa secção de poliestireno.

O poliestireno é um plástico duro e resistente, o que confere ao SBS a sua durabilidade. O polibutadieno é elástico, o que confere as propriedades de borracha. O SBS é também designado de elastómero termoplástico. São materiais que se comportam como borrachas elastoméricas à temperatura ambiente, mas que, quando aquecidos, podem ser processados como plásticos. O SEBS é produzido por hidrogenação a partir do SBS. Neste processo, os blocos intermédios de etileno e butileno são formados. Como resultado desta conversão, o SEBS apresenta uma melhor estabilidade térmica e resistência às intempéries, mantendo quase todo o seu desempenho mecânico do SBS.

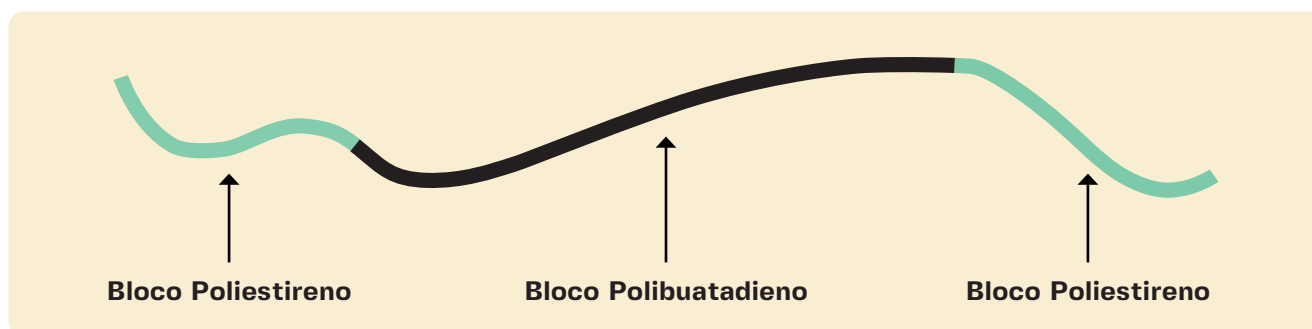


Figura 1 – Copolímero borracha

Biomateriais

As estratégias para desenvolvimento de biomateriais podem incluir nomeadamente a identificação de matérias-primas de origem biológica, a síntese e utilização de materiais biobased, e/ou a inclusão de biomassas, cargas ou fibras biológicas em materiais poliméricos de origem fóssil ou biobased.

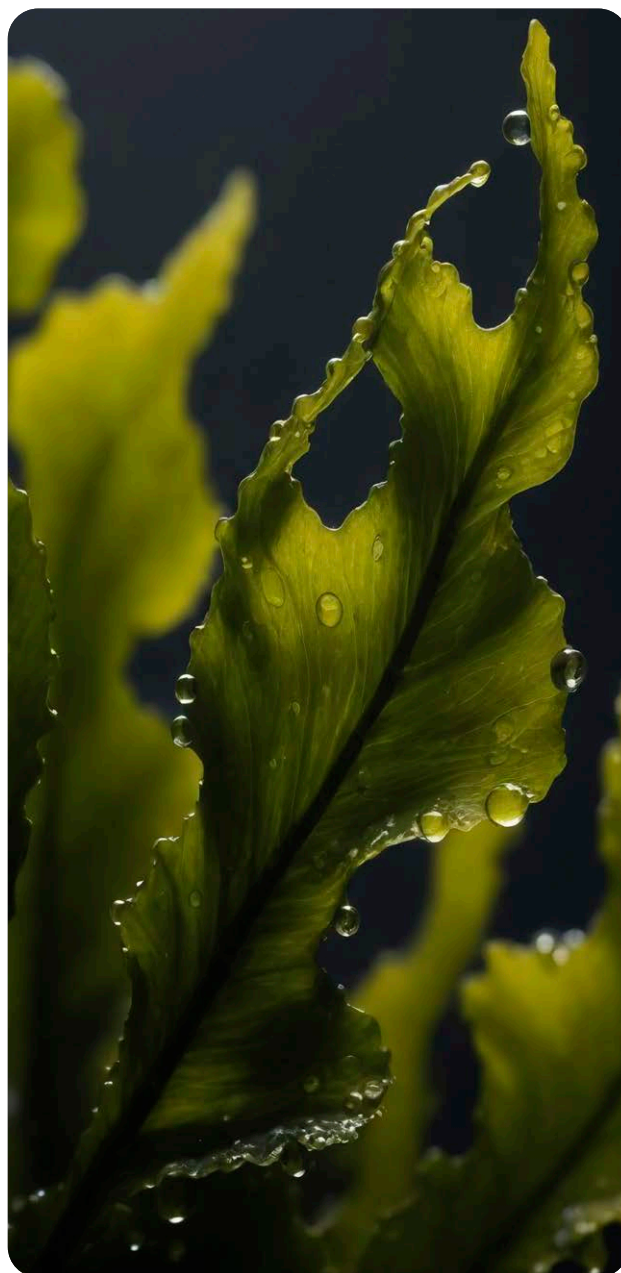
Neste enquadramento, no BioShoes4All, a ATLANTA avança na sua estratégia de inovação desenvolvendo biomateriais com elevado desempenho, que adicionem valor ao calçado e que contribuam para valorizar diversos recursos biológicos apresentando-se como exemplo a valorização de algas.

A atividade humana e períodos de seca, entre outros, levam ao aumento da disponibilidade de nutrientes no ambiente aquático. Com a maior quantidade de nutrientes, verifica-se um surgimento exagerado de algas microscópicas, que formam uma camada que impede as trocas de gases com a atmosfera e reduz a passagem de luz. A recolha e valorização destas algas contribui para prevenir/minimizar a deterioração dos ecossistemas aquáticos e potenciar novos produtos e cadeias de valor.

A ATLANTA efetuou experiências com termoplásticos elastómeros de base SBS e algas. Foram desenvolvidas e otimizadas formulações que após extrusão e granulação foram processadas por injeção tendo-se produzido solas que apresentam bom acabamento e propriedades químicas. As propriedades físico-mecânicas das solas contendo cerca de 10% de algas confirmam que cumprem as especificações para calçado de uso médio (Tabela 1).

Ensaio	Norma	Especificação
Resistência a abrasão	ISO 20871	$> 0,9 \text{ g/cm}^3, \leq 350 \text{ mm}^3$ $\leq 0,9 \text{ g/cm}^3, \leq 200 \text{ mg}$
Resistência à fadiga/flexão	EN ISO 17707	$\leq 6,0 \text{ mm}$ e sem fendas espontâneas
Resistência ao rasgamento	ISO 20872	$> 0,9 \text{ g/cm}^3, \geq 7,0 \text{ N/mm}$ $\leq 0,9 \text{ g/cm}^3, \geq 4,0 \text{ N/mm}$

Tabela 1 – Especificações parasolas - calçado de uso médio



Reciclagem

Durante os processos de produção de solas e calçado em TR são gerados resíduos industriais. A sua valorização permite reduzir o consumo de matérias-primas, das quais Portugal e a Europa são deficitários, e pode contribuir para reduzir a pegada ambiental das solas e do próprio calçado.

Sensibilizada para a importância de preservar os recursos do nosso planeta e contribuir para diminuir o impacto ambiental dos seus produtos e do calçado, a empresa ATLANTA tem apostado no desenvolvimento de compostos de SBS nos quais introduz gíto, partículas ou solas não utilizáveis. O trabalho intenso resultou no desenvolvimento e produção industrial de materiais e solas que podem incorporar elevadas percentagens de resíduos de produção devidamente selecionados, formulados e processados seguindo o procedimento de reciclagem desenvolvido pela empresa (Figura 2).

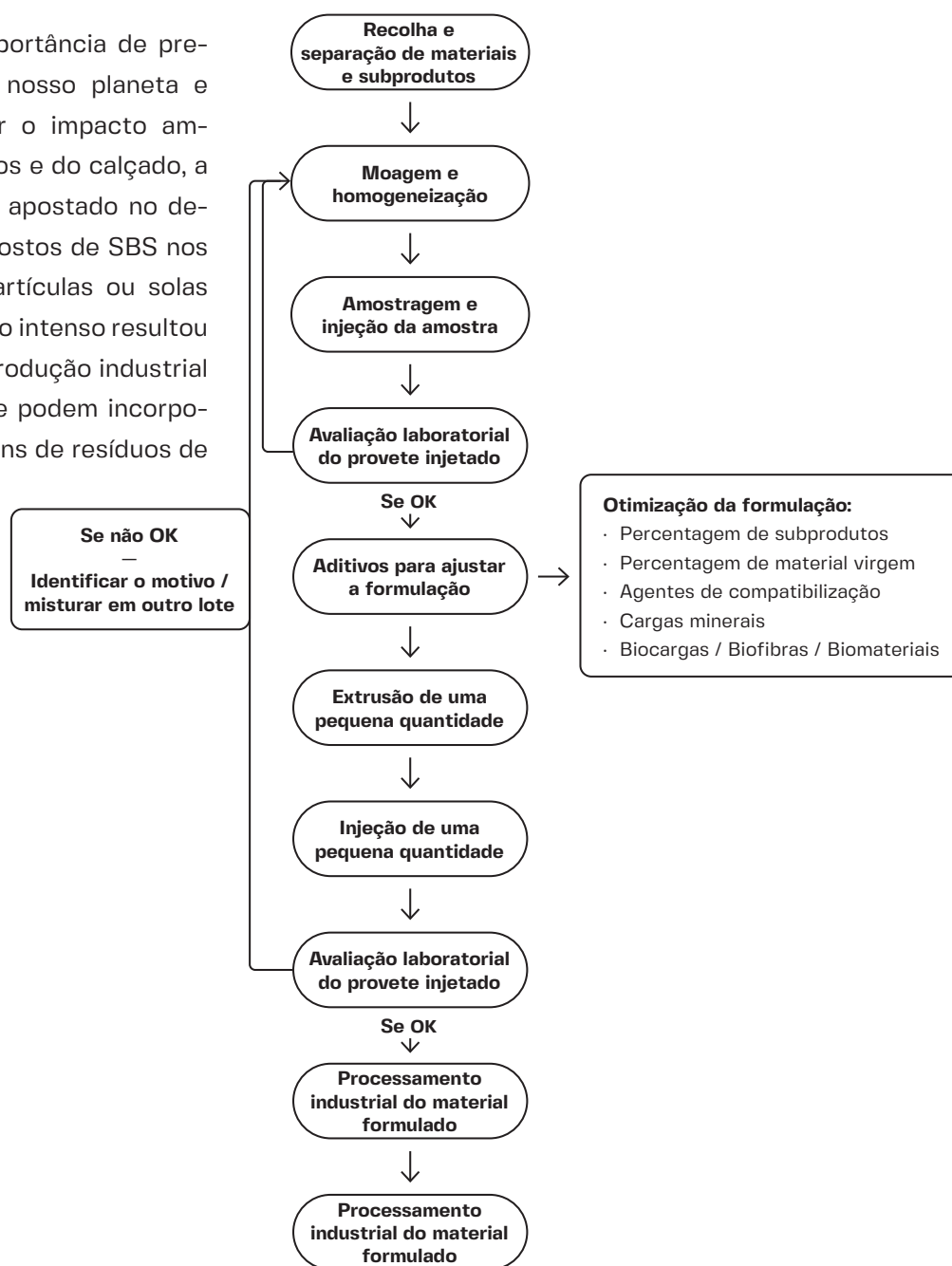


Figura 2 – Procedimento para reciclagem de materiais termoplásticos

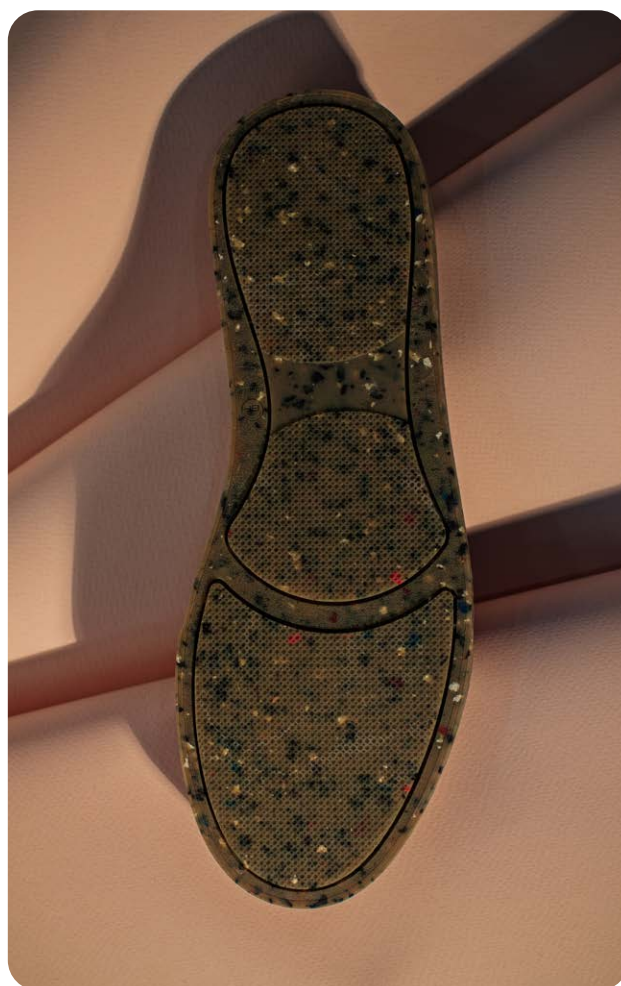
Os materiais de TPU reciclado desenvolvidos e produzidos pela ATLANTA cumprem as exigências nomeadamente da legislação REACH aplicável.

A Tabela 2 apresenta os resultados típicos obtidos nos ensaios físico-mecânicos de solas de TR incorporando 80% de material reciclado, verificando-se que apresentam propriedades adequadas para aplicação em calçado.

Ensaio	Norma	Especificação
Densidade	ISO2781- método B	$\leq 1,02 \text{ g/cm}^3$
Resistência a abrasão	ISO 20871	$\leq 250 \text{ mm}^3$
Resistência à fadiga/flexão	EN ISO 17707	$\leq 4,0 \text{ mm}$
Resistência ao rasgamento	ISO 20872	$\geq 4,0 \text{ N/mm}$
Tensão/carga à rotura	EN 22654	$\geq 8,0 \text{ N/mm}^2$
Alongamento à rotura	EN 22654	$\geq 300 \%$

Tabela 2 – Propriedades físico-mecânicas de solas de TR incorporando 80% de material reciclado

Atenta e procurando a excelência dos seus produtos, a empresa continua a estudar novas formulações, processos e aditivos. A título de exemplo refere-se uma nova formulação de TR com cerca de 90% de TR reprocessado/reciclado na qual aumentou a resistência à abrasão, à tração, e ao rasgamento em 17%, 11%, e 15%, respetivamente, apresentando as solas excelentes propriedades para aplicação em calçado casual.



Pegada de carbono

Para estimar o impacto ambiental do SBS incorporando material reciclado o CTCP efetuou um estudo baseado na metodologia europeia designada de Product Environmental Footprint (PEF) aplicável aos produtos de calçado. A PEF é uma metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida que segue normas internacionais, e define regras específicas aplicáveis a produtos da mesma categoria (p. ex., calçado), permitindo comparar o seu desempenho ambiental [6].

Neste estudo o CTCP teve em consideração a composição e processamento de SBS virgem e de SBS incorporando 80% de material pós-produção. Os cálculos efetuados estimam que o SBS incorporando 80% de material reciclado apresenta cerca de metade das emissões de CO₂, isto é, uma redução de cerca de 50% das emissões comparativamente com o material virgem (Figura 3).

No geral, a sola representa uma parte relevante das emissões de carbono de um produto de calçado, pelo que a incorporação de solas contendo material reciclado e recicláveis tem elevado potencial de contribuir para as metas de redução de emissões de carbono do nosso cluster.

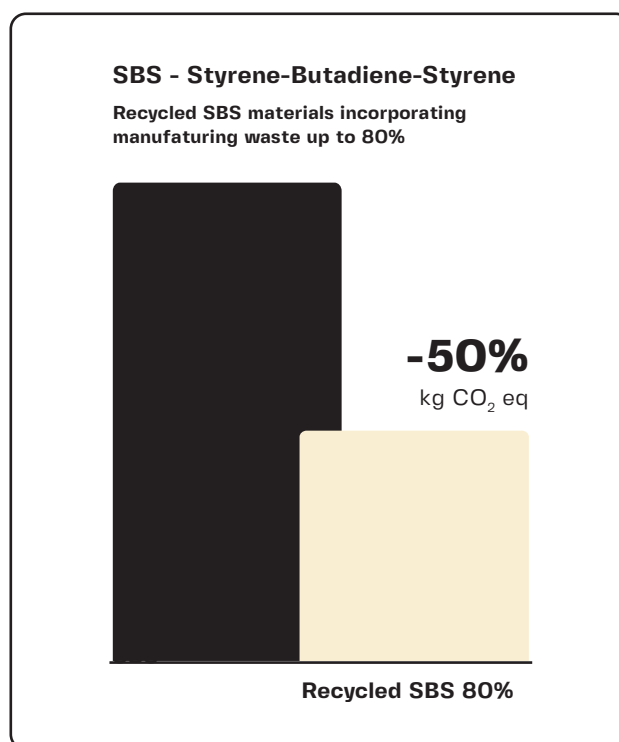


Figura 3 - Emissões de CO₂ de SBS 100% virgem e SBS 80% reciclado – Indicador: alterações climáticas, GWPI00

4. ETILENO ACETATO DE VINILO (EVA)

O EVA é um copolímero de etileno (E) e acetato de vinilo (VA). A proporção de E e VA determina a dureza do EVA e pode ser ajustada. O teor de acetato de vinilo representa cerca de 10% a 30% e é o que confere ao material as suas propriedades de borracha. Na atualidade o E e VA são ainda sobretudo de origem fóssil. Os compostos de EVA são estabilizados com peróxidos. Estes compostos/formulações incluem também corantes e produtos químicos que promovem a reticulação e geram gás durante o processo de reticulação, criando bolhas microcelulares de células fechadas na estrutura.

Estes copolímeros possuem baixa cristalinidade, comparativamente com homopolímeros de etileno convencionais, uma vez que as ramificações de acetato interferem com a sua cristalização. São caracterizados por uma maior flexibilidade e resiliência numa vasta gama de temperaturas sendo, contudo, mais rígidas que formulações típicas de borracha.

Testes acelerados mostraram que os copolímeros de EVA resistem melhor à degradação por ação das intempéries do que os polietilenos convencionais. Contudo, a sua resistência química é inferior. Estes copolímeros aceitam graus elevados de cargas inertes sem degradação significativa das suas propriedades físicas. Com um conteúdo de acetato de vinilo de 15% as suas propriedades mecânicas são similares ao PVC flexível (plastificado). Comparativamente

te com este último, tem a vantagem de ser um material inerentemente flexível sem existir o risco de ocorrer migração de plastificante. Sendo materiais compatíveis, os copolímeros de EVA podem ser formulados como substitutos de plastificantes em formulações de PVC.

Os copolímeros de EVA são principalmente usados nas indústrias de revestimentos, laminagens, adesivos e embalagens. Sendo não-tóxicos são utilizados na indústria de filme para embalagens de alimentos. Devido à sua característica de elevada adesão à superfície, são especificamente apropriados para filmes de película aderente, bem como em camadas de filmes coextrudidos ou laminados.

São também utilizados na produção de componentes para calçado como material reticulado de estrutura celular. Considerando as características de elevada resistência às intempéries e flexibilidade são materiais perfeitos para aplicações nesta indústria.

Devido à sua reticulação, estes componentes de calçado e seus sub-produtos são extremamente difíceis de reciclar, devido à sua estabilidade e resistência a processos térmicos e mecânicos. O tratamento deste tipo de materiais como resíduos é principalmente o aterro. Assim, no âmbito do projeto integrado BioShoes4All, a Procalçado encetou em estudar maneiras de ultrapassar este desafio.

EVA termoplástico expandido

Uma solução considerada passaria por produzir peças injetadas em **copolímero de EVA não-reticulado**, mas mantendo uma estrutura celular. Com recurso a um equipamento de injeção adequado à **formação de estrutura celular através de processo físico** realizaram-se, na Procalçado, tentativas de produção de amostras, utilizando uma formulação específica de copolímero de EVA não-reticulado.

Este processo físico envolve induzir o estado fluído supercrítico de um gás inerte não-tóxico com recurso a determinadas condições de temperatura e pressão. Este fluído supercrítico é misturado com o material plástico no injetor de forma homogénea. Ao injetar no molde, a diferença de temperatura e pressão retorna-o ao estado gasoso, expandido o material contra as suas paredes, formando a peça injetada. Este processo substitui os processos comuns de expansão química que utilizam aditivos prejudiciais ao meio ambiente.

A possibilidade de produzir componentes com esta tecnologia irá permitir a obtenção de peças injetadas com possibilidade de reciclar em processos convencionais simples e menos dispendiosos, típicos de termoplásticos comuns, bem como a de incorporar facilmente esse material reciclado de volta no processo produtivo. Isto irá permitir reduzir de forma significativa a emissão de CO₂ no tratamento como resíduo, bem como a redução da quantidade de copolímero EVA em aterro. Irá existir, também, uma redução da emissão de CO₂ pelo facto de que já não irá haver a necessidade de formular o copolímero EVA com

aditivos agentes de reticulação e de expansão. As amostras obtidas foram testadas para diversas propriedades e os seus resultados encontram-se na tabela abaixo. Observou-se nas amostras uma pronunciada estrutura celular comparativamente com as solas produzidas com o processo tradicional de EVA reticulado. Isto significa que o tamanho da célula é significativamente maior. Além disto, observou-se uma distribuição irregular desta mesma estrutura.

Propriedade	Valor
Densidade [g/cm ³]	0,33
Dureza (3s) [Shore A]	44
Resistência à abrasão [mg]	143

Tabela 3 – Propriedades físicas material EVA reticulado

Comparando com os valores obtidos com as características de material EVA reticulado com estrutura celular verificam-se diferenças (Tabela 3). Embora a densidade seja igual, a dureza é significativamente inferior comparativamente ao EVA reticulado (50 Shore A). Isto pode ser explicado pelo facto, referido anteriormente, de que o tamanho das células da estrutura é maior. Relativamente à resistência à abrasão, o valor obtido ficou abaixo do valor limite de 170mg estabelecido pela ISO/TR 20880 para calçado casual e, portanto, conforme segundo esta norma. Considera-se necessário continuar a estudar as amostras produzidas para perceber se existe equivalência com as características de EVA reticulado.

5. POLICLORETO DE VINILO

O PVC é um plástico rígido produzido a partir da polimerização do monômero de cloreto de vinilo, sendo cerca de 60% do seu peso molecular obtido a partir de um recurso natural inesgotável, o sal comum, e 40 % frequentemente de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural (Figura 4). A eletrólise do sal produz o cloro que combinado com o etileno, forma o monômero de cloreto de vinilo, a sua polimerização dá origem à resina de PVC, que pode ser formulada/aditivada para obter produtos com as propriedades desejadas.

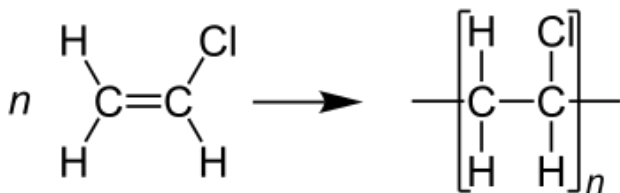


Figura 4 – Reação de Polimerização do monômero de cloreto de vinilo

Os aditivos incorporados na formulação de resinas de PVC, incluem diversos plastificantes que tornam o PVC flexível, estabilizantes ou cargas. O tipo de resina, os aditivos utilizados e o processamento determinam as características finais dos produtos em PVC, nomeadamente em termos de rigidez ou flexibilidade ou transparência.



Biomateriais

No grupo dos plastificantes, os ftalatos são os mais utilizados para esse tipo de polímero, sendo conhecidos por terem uma baixa massa molecular. A utilização de certos ftalatos esta limitada por apresentarem toxicidade para a saúde e para o meio ambiente, sendo importante procurar alternativas seguras, que diminuísam a utilização de produtos de origem fóssil, incluindo produtos de origem biobased.

Visando contribuir para a mudança nos materiais, tecnologias, processos e produtos para calçado e marroquinaria, em curso no âmbito do BioShoes4All, a LCR/COBLEX tem adotado estratégias de inovação desenvolvendo biomateriais com elevado desempenho, utilizando matérias-primas de origem biobased.

A LCR/COBLEX estudou diferentes composições de PVC, e desenvolveu dois materiais (A e B), com até 97% do conteúdo de origem BIO e com o mesmo nível de desempenho dos compostos de PVC convencionais. Os materiais foram processados por injeção tendo-se obtido produtos com bom acabamento e propriedades físico-mecânicas que cumprem as especificações para a indústria do calçado (Tabela 4).

Características	Norma	Amostra A com 97% BIO	Amostra B com 97% BIO
Índice de Fluidez 190°C/2,16kg 190°C/5kg	ISO 1133-1	11 g/10min 56 g/10min	12 g/10min 57 g/10min
Dureza	ISO 868	64 sh(A)	63 sh(A)
Densidade	ISO 2781 – Met.A	1,20 g/cm ³	1,19 g/cm ³
Resistência à Abrasão	ISO 20871	115 mm ³	106 mm ³
Flexão Ross	BS 5131 – 2.1	SFF 0,0 mm	SFF 0,0 mm

SFF – Sem formação de fendas

Tabela 4 – Propriedades físico-mecânicas dos materiais de PVC Bio.

Reciclagem

No grupo dos plastificantes, os ftalatos são os mais utilizados para esse tipo de polímero, sendo conhecidos por terem uma baixa massa molecular. A utilização de certos ftalatos esta limitada por apresentarem toxicidade para a saúde e para o meio ambiente, sendo importante procurar alternativas seguras, que diminuam a utilização de produtos de origem fóssil, incluindo produtos de origem biobased.

Visando contribuir para a mudança nos materiais, tecnologias, processos e produtos para calçado e marroquinaria, em curso no âmbito do BioShoes4All, a LCR/COBLEX tem adotado estratégias de inovação desenvolvendo biomateriais com elevado desempenho, utilizando matérias-primas de origem biobased.

A LCR/COBLEX estudou diferentes composições de PVC, e desenvolveu dois materiais (A e B), com até 97% do conteúdo de origem BIO e com o mesmo nível de desempenho dos compostos de PVC convencionais. Os materiais foram processados por injeção tendo-se obtido produtos com bom acabamento e propriedades físico-mecânicas que cumprem as especificações para a indústria do calçado (Tabela 4).



A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos do PVC incorporando 30% de material reciclado, concluindo-se que apresentam propriedades adequadas para aplicação em calçado.

De forma a alavancar a consolidação das empresas nos atuais clientes e mercados a LCR/COBLEX encontra-se a desenvolver compostos de PVC com uma percentagem de reciclado superior a 90% e com potencial de aplicação na indústria do calçado, sem perda de propriedades.

Características	Norma	Unidade	PVC REC
Dureza	ISO 868	Sh (A)	70 ± 3
Densidade	ISO 22568-4-Met.A	g/cm ³	1,26
Resistência à abrasão	ISO 20871	mm ³	182 ± 5
Resistência ao rasgamento	ISO 20872	N/mm	13,3 ± 0,7
Carga na Rotura	EN 22654	MPa	10,0 ± 1,1
Flexão Ross	BS 5131 – 2.1	mm	SFF 0,06 ± 0,05

SFF – Sem formação de fendas

Tabela 5 – Propriedades material PVC com 30% reciclado, após injeção.

Pegada de carbono

Para estimar o impacto ambiental do material PVC incorporando material reciclado o CTCP efetuou estudos baseados na metodologia europeia PEF referida em capítulo anterior. [6]

No estudo apresentado o CTCP teve em consideração a composição e processamento de PVC virgem e de PVC incorporando 30% de material de produção. Os cálculos efetuados estimam que o PVC incorporando 30% de material reciclado apresenta uma redução de cerca de 30% das emissões de CO₂, comparativamente com o material virgem (Figura 5).

Sendo este material utilizado em elevadas quantidades em calçado todo injetado e solas na indústria do calçado, a incorporação de material contendo material reciclado e recicláveis tem elevado potencial de contribuir para as metas de redução de emissões de carbono do nosso cluster.

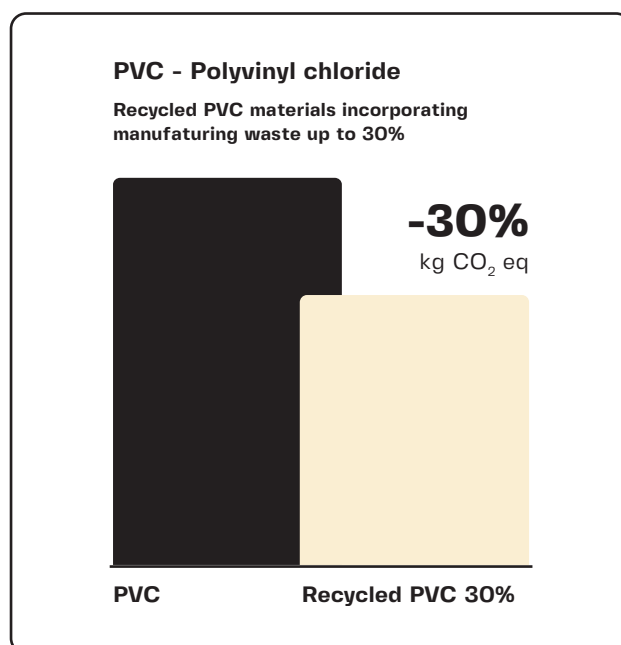


Figura 5 - Emissões de CO₂, de PVC 100% virgem e PVC 30% reciclado – Indicador: alterações climáticas, GWP100

6. POLIURETANO TERMOPLÁSTICO

O poliuretano termoplástico, habitualmente designado no setor como TPU, combina as propriedades dos poliuretanos com a facilidade de utilização e reprocessamento dos termoplásticos.

O termo poliuretano refere-se a um polímero formado por monómeros de uretano. Os uretanos termoplásticos são frequentemente produzidos através da reação química de um polioli (diol de cadeia longa), um diol de cadeia curta que atua como extensor de cadeia e um diisocianato. Isto resulta num copolímero em bloco, isto é, numa cadeia constituída por sequências alternadas de segmentos duros e macios/moles, formando um material com boas propriedades para calçado.

A parte mais curta e dura do bloco de um TPU é composta pelo extensor de cadeia e pelo diisocianato e atua como uma espinha dorsal rígida e polar para o plástico. O diisocianato de metileno (MDI) é o diisocianato mais frequentemente utilizado para TPUs, e o 1,4-butanodiol (BDO) é o extensor de cadeia mais comum. O segmento de bloco duro é frequentemente cristalino ou pseudo-cristalino, o que resulta numa rede tridimensional de ligações cruzadas dentro do polímero, resultando numa elevada durabilidade e resistência ao desgaste.

A parte do bloco mais macia/mole é composta pelo diol de cadeia longa e produz maior flexibilidade no TPU. Variando a proporção de blocos macios para blocos duros ou variando a identidade dos blocos, as propriedades físicas do TPU podem ser modificadas.

O TPU pode ser extrudido ou moldado por injeção em equipamento convencional de fabrico de termoplásticos. Após o aquecimento, as ligações cruzadas dissipam-se, permitindo a composição, reciclagem e remoldagem de TPUs por processos de extrusão e/ou injeção tradicionais.

Existem dois tipos principais de poliuretanos termoplásticos: TPUs à base de poliéster e TPUs à base de poliéter. Os dois tipos de TPU diferem na escolha do segmento macio da cadeia, com os TPU à base de poliéster a utilizarem tradicionalmente poliésteres derivados de ésteres de ácido adípico, enquanto os TPU à base de poliéter utilizam éteres de tetra-hidrofurano.

Os dois tipos de TPUs também têm propriedades ligeiramente diferentes. Os TPU à base de poliéster apresentam uma elevada resistência à abrasão e aos produtos químicos e uma boa resistência à tração. Os TPUs à base de poliéter são altamente flexíveis numa vasta gama de temperaturas e têm elevada resistência à hidrólise e a microrganismos.

Os TPU utilizados no calçado apresentam no geral densidades em torno a 1,15 a 1,25 g/cm³. Quando se pretendem solas ou entressolas em poliuretano com densidades muito inferiores, visando aumentar a leveza, isolamento térmico e absorção de impactos, entre outros, recorre-se nomeadamente a espumas de poliuretano não termoplástico (PU), mais difíceis de reciclar que os TPU.

Dado o excelente potencial dos poliuretanos para calçado, o BioShoes4All e o cluster, estão a investir no desenvolvimento e produção de materiais com maior componente biológica, espumas de TPU leves e recicláveis e TPU compactos reciclados com elevado desempenho, apresentam-se em seguida dois exemplos.

TPU expandido funcional e reciclável – E-BLAST

No enquadramento do BioShoes4All a Aloft inovou lançando o E-BLAST – “Super Critical” N₂ *TPU Foaming*, apostando em TPU expandidos e recicláveis e no primeiro equipamento para produzir na Europa componentes para calçado de baixa densidade por expansão física. A expansão/espuma de TPU resulta da injeção de azoto, um gás inerte, durante o processo de injeção. Os materiais e componentes em TPUs expandidos produzidos por esta tecnologia associam aos componentes e calçado as vantagens da leveza com a facilidade de processamento e reciclagem dos termoplásticos.



A ALOFT e seus parceiros realizaram dezenas de experiências que culminaram com o desenvolvimento e produção de materiais com muito baixa densidade e propriedades boas para aplicação como entressolas e solas em utilizações específicas. Apresentam-se em seguida a título ilustrativo algumas das propriedades dos produtos testados.

A Figura 6 apresenta as propriedades físico-mecânicas do E-BLAST e do material incorporando 25% de material reciclado, reprocessado até três vezes (1º RE, 2º RE e 3º RE). Pode verificar-se que a resistência à abrasão com peso de 5N e o rasgamento apresentam valores que pode considerar-se satisfatórios para espumas com estas densidades e durezas. Adicionalmente, os resultados indicam o potencial de estudar a produção de componentes e produtos integrando material E-BLAST reciclado.

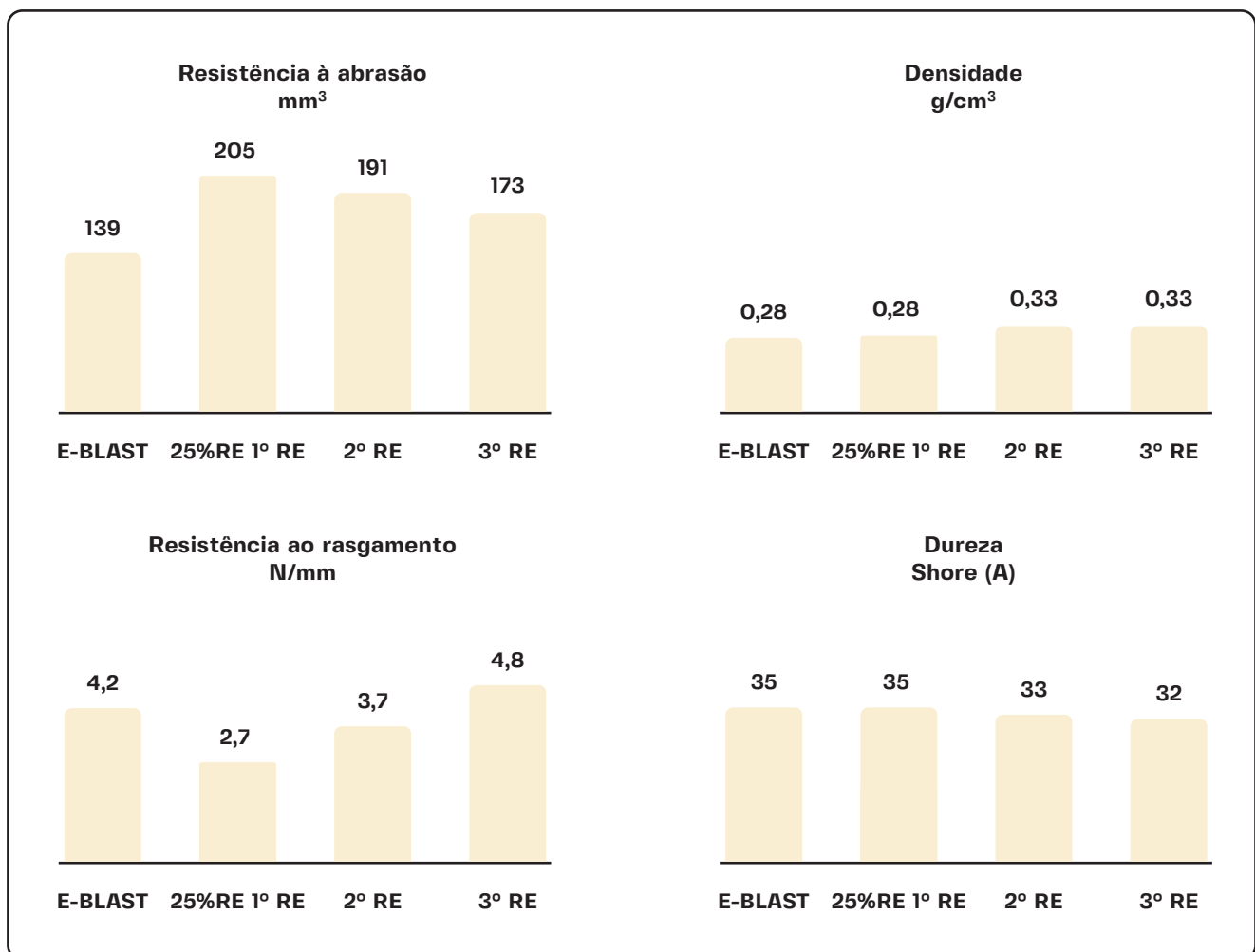


Figura 6 - Propriedades físicas de produtos fabricados com E-BLAST TPU FOAM; Abrasão – ISO 46499 (5N); Densidade – DIN 53543; Resistência ao Rasgamento – ISO 20872; Dureza – ISO 868

Para estimar o impacto ambiental do material E-BLAST comparativamente com um TPU standard, o CTCP efetuou estudos baseados na metodologia europeia PEF referida em capítulo anterior. [6] Nestes estudos o CTCP teve em consideração a informação de referência de TPU (stdTPU), as densidades dos dois materiais (stdTPU 1,1g/cm³ e E-BLAST 0,28 g/cm³) e o processo de injeção. Avaliou também o efeito da substituição de 25% de E-BLAST por mate-

rial E-BLAST previamente processado e moído. A Figura 7 apresenta os resultados obtido, podendo verificar-se que estes estudos preliminares apontam para uma redução de cerca de 75% das emissões carbono/CO₂ do E-BLAST comparativamente com o TPU decorrente da sua baixa densidade, e que a adição de 15% de material reprocessado diminui a emissões de CO₂ do E-BLAST em cerca de 20%.

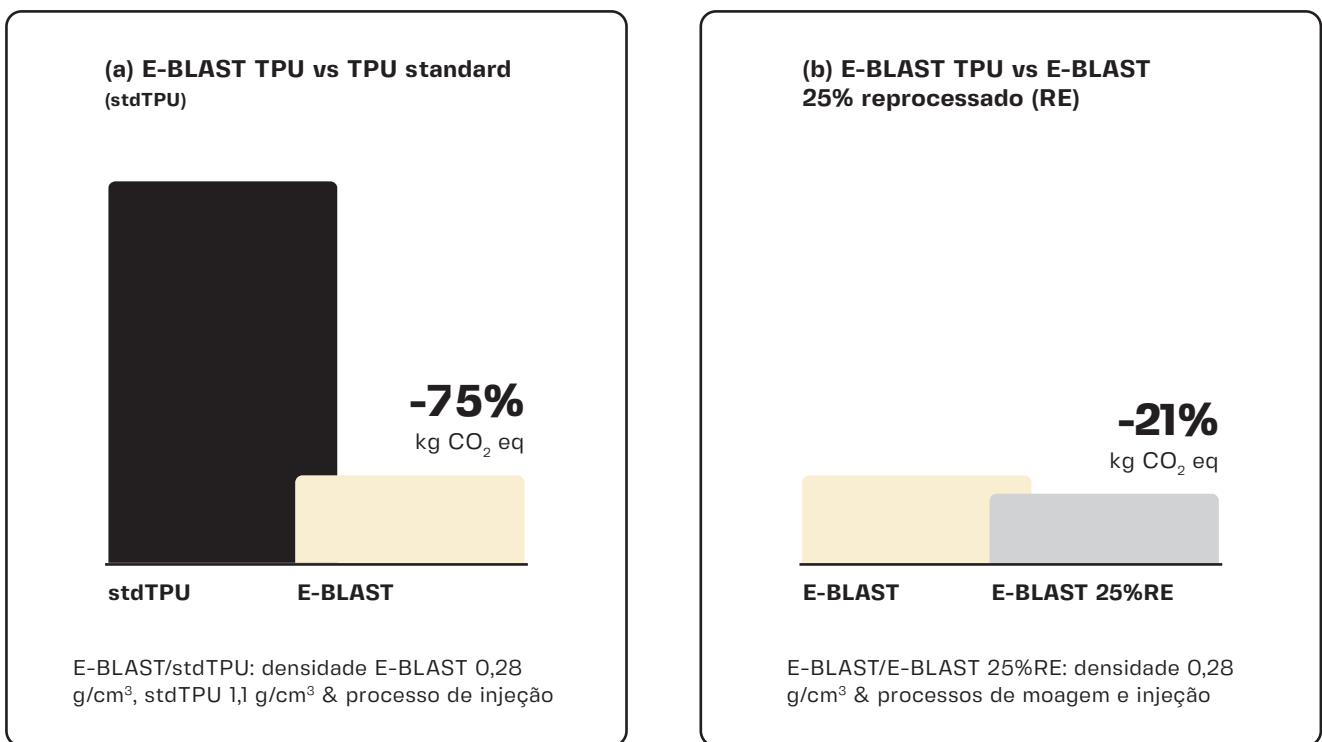


Figura 7 - Emissões de CO₂, de (a) E-BLAST e TPU; e (b) E-BLAST e E-BLAST incorporando 25% de material reprocessado – Indicador: alterações climáticas, GWPI00

TPU compactos reciclados com elevado desempenho

A empresa ATLANTA tem apostado no desenvolvimento de compostos de TPU que reciclam gitos, materiais ou solas que não cumprem os elevados padrões de qualidade e estética que define.

A reciclagem do PU envolve nomeadamente operações de recolha, triagem, trituração, formulação e extrusão, e peletização do material. A formulação e o processamento variam consoante a material e os objetivos da ATLANTA.

Os materiais de TPU reciclado desenvolvidos e produzidos pela ATLANTA cumprem as exigências nomeadamente da legislação REACH aplicável.

A Tabela 6 seguinte apresenta os resultados típicos obtidos nos ensaios físico-mecânicos de solas de TPU incorporando até 98% de material reciclado, verificando-se que apresentam propriedades adequadas para aplicação em calçado de uso casual.

Ensaio	Norma	Especificação
Densidade	ISO2781- método B	$\leq 1,25 \text{ g/cm}^3$
Resistência a abrasão	ISO 20871	$\leq 160 \text{ mm}^3$
Resistência à fadiga/flexão	EN ISO 17707	$\leq 4,0 \text{ mm}$
Resistência ao rasgamento	ISO 20872	$\geq 8,0 \text{ N/mm}$
Tensão/carga à rotura	EN 22654	$\geq 8,0 \text{ N/mm}^2$
Alongamento à rotura	EN 22654	$\geq 400 \%$

Tabela 6 – Propriedades físico-mecânicas de solas em TPU incorporando até 98% de material reciclado

Para estimar o impacto ambiental do TPU incorporando material reciclado o CTCP efetuou um estudo baseado na metodologia europeia PEF introduzida no Capítulo 3 [6]. Neste estudo o CTCP teve em consideração a composição e processamento de TPU virgem e de TPU incorporando 98% de material pós-produção. A estimativa efetuada indica que o TPU incorporando 98% de material reciclado apresenta uma redução de cerca de 70% das emissões de CO₂ comparativamente com o material virgem (Figura 8).

No geral a sola representa uma percentagem significativa do impacto ambiental do calçado pelo que a incorporação de solas contendo material reciclado, duráveis, funcionais e recicláveis tem elevado potencial de contribuir para as metas de redução de emissões de carbono e circularidade do nosso cluster, País e Europa.

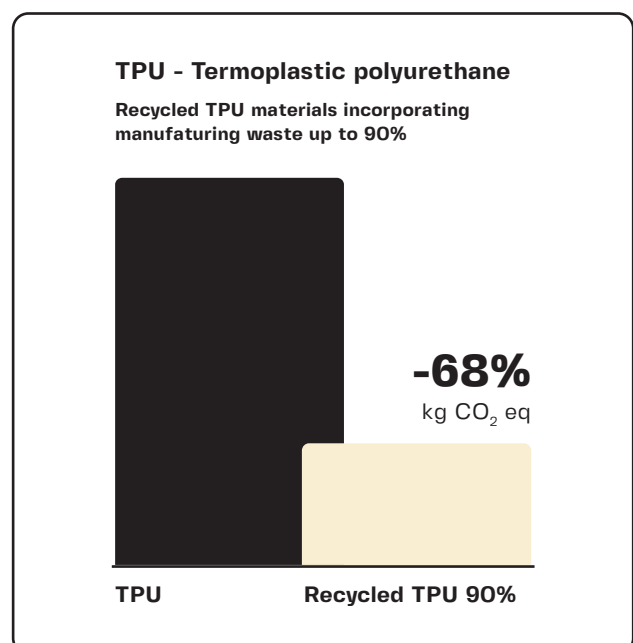


Figura 8 - Emissões de CO₂ de TPU 100% virgem e TPU com 80% de reciclado – Indicador: alterações climáticas, GWP100

Contribuição para dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas (ODS)



REFERÊNCIAS

- 1 <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>, 10-2023
- 2 https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics_en, 10-2023
- 3 https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_23_4581, 10-2023
- 4 https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/biobased-biodegradable-and-compostable-plastics_en, 10-2023
- 5 https://environment.ec.europa.eu/publications/communication-eu-policy-framework-biobased-biodegradable-and-compostable-plastics_en, 10-2023
- 6 <https://eplca.jrc.ec.europa.eu/EnvironmentalFootprint.html>

Bio
shoes
4all

