



Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Tânia Patrícia Fernandes Salgado

Produção de espumas para  
calçado ortopédico

Tânia Patrícia Fernandes Salgado  
Produção de espumas para  
calçado ortopédico

UMinho | 2013

Outubro de 2013





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Tânia Patrícia Fernandes Salgado

Produção de espumas para  
calçado ortopédico

Tese de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao  
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação do  
Professor João Miguel de Amorim Novais da Costa  
Nóbrega

e co-orientação da:  
Professora Ana Vera Alves Machado Nóbrega

Outubro de 2013

## **Declaração**

Nome: Tânia Patrícia Fernandes Salgado

Endereço eletrónico: tanciasalgado\_14@hotmail.com

Telemóvel: 912085373

Número do Cartão de cidadão: 13546954

Título da tese: Produção de espumas para calçado ortopédico

Orientador: Professor João Miguel de Amorim Novais da Costa Nóbrega

Co-Orientadora: Professora Ana Vera Alves Machado Nóbrega

Ano conclusão: 2013

Designação do Mestrado: Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia Materiais

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, \_\_/\_\_/\_\_

Assinatura:

---

## ***AGRADECIMENTOS***

Durante os últimos cinco anos tive sempre em mente um único objetivo, concretizar esta caminhada com sucesso. Agora que chega ao fim, e com um sentimento de concretização, vejo que valeu a pena todo o esforço, dedicação e luta ao longo dos meses passados. Para todo este percurso realizar-se foi essencial o apoio de algumas pessoas envolvidas das quais não me posso esquecer de agradecer.

Ao meu orientador Professor Miguel Nóbrega pela compreensão, apoio e orientação que sempre demonstrou, assim como confiança no meu trabalho possibilitando a realização da presente dissertação em pleno.

À minha co-orientadora Professora Ana Vera Nóbrega que manifestou sempre disponibilidade em colaborar no sentido de completar o trabalho efetuado.

Aos técnicos do Departamento de Polímeros da Universidade do Minho, em especial, Sr. Mateus, Sr. Manuel, Sr. João Paulo e Sr. Maurício, responsáveis pelos laboratórios utilizados para a concretização dos ensaios do presente estudo, o meu obrigada pela ajuda.

Ao Sr. Joaquim Jorge do Departamento de Têxtil da Universidade do Minho, pelo apoio técnico dado no ensaio de permeabilidade ao vapor de água, assim como o fornecimento das espumas de referência para o estudo.

A todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para o bom sucesso da elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos que sempre me ajudaram e encorajaram, tanto nos momentos bons como maus, para a finalização deste estudo. Obrigada por todos os momentos de descontração mas também pelos momentos de apoio e força.

À minha parceira desta longa jornada Tânia, pela amizade, carinho e momentos de descompressão. Obrigada também pela confiança depositada, pela força que sempre me deste para prosseguir, e acima de tudo paciência.

Aos meus pais e irmão pela paciência, carinho e amparo ao longo de todo este percurso, e, também por me permitirem chegar até ao final desta etapa de vida, sem esquecer, também, a restante família pelo apoio incondicional.

***"Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar;  
não apenas planejar, mas também acreditar." Anatole France***

### ***RESUMO***

O aumento do nível de exigência por parte dos consumidores no setor mais específico do calçado ortopédico tem promovido a realização de desenvolvimentos nos produtos enquadráveis neste setor, dirigidos a pessoas portadoras de patologias particulares. Desses produtos destacam-se as palmilhas que devem ser fabricadas para cumprir requisitos específicos. No entanto, atualmente o método de fabrico destas traz desvantagens impossibilitando a produção em massa e, em paralelo, os materiais utilizados não permitem atingir o máximo desempenho exigido. Sabe-se, também, que existe um número razoável de patologias associadas ao pé o que implica a produção de palmilhas especializadas.

Nesta dissertação, com o objetivo de tentar contornar alguns destes problemas produziram-se espumas para aplicar em calçado ortopédico. Essas resultaram da mistura de duas resinas base, EVA/HDPE, através de moldação por compressão. Numa primeira fase produziu-se e caracterizou-se uma quantidade razoável de formulações previamente selecionadas. Numa segunda fase selecionou-se a melhor formulação encontrada na etapa anterior e ajustaram-se os parâmetros do processo de fabrico com o objetivo de melhorar as propriedades das espumas para a aplicação em causa, e em simultâneo foi projetado, maquinado e testado um novo molde visando melhorias na etapa de processamento de espumas. Por fim, apresentou-se uma proposta de industrialização do processo de fabrico de palmilhas que faz face às limitações associadas ao método empregue atualmente.

Dos ensaios realizados para os estudos preliminares verificou-se que as formulações produzidas apresentavam características que ficavam aquém das da espuma usada como referência, Poron, sendo a mais problemática a permeabilidade ao vapor de água. Relativamente à segunda fase de estudo implementaram-se alterações no processamento das espumas e foi efetuada a perfuração das mesmas. Os resultados obtidos foram, no geral, positivos concluindo-se assim, que a introdução da perfuração das espumas foi uma etapa fundamental para o sucesso do estudo.

Por fim, foi apresentada uma proposta de industrialização do processo de fabrico de palmilhas para calçado ortopédico. Nesta foi proposta a sequência de operações a seguir na produção de palmilhas, com base na tecnologia disponível atualmente, o que desejavelmente permitirá reduzir o tempo e materiais empregues no processo.

*Palavras-chave:* Calçado ortopédico; palmilhas, espumas.

---

## **Production of foams for orthopedic shoes**

---

### ***ABSTRACT***

The increased level of demand from consumers in the narrower sector of orthopedic shoes has promoted the realization of developments the related products, aimed at people with particular pathologies. In these group stands out the insoles that must be manufactured to meet specific requirements. However, the currently employed manufacturing method brings disadvantages, hinders mass production and, in parallel, the materials used do not achieve the required maximum performance. It is known also that there are a reasonable number of pathologies associated with the foot which implies the production of specialized insoles.

In this dissertation, involve the production of foams for orthopedic shoes insoles aiming to circumvent some of these problems. These resulted from a mixture of two base resins, EVA/HDPE, and using compression molding. In the first phase a reasonable amount of pre-selected formulations were produced and characterized. In the second phase we selected the best formulation found in the previous step and the parameters of the manufacturing process were adjusted in order to improve the produced foam properties. Simultaneously a new mold was designed, machined and tested aiming to achieve some improvements on the produced foams. Finally, a proposal for industrialization of the insoles manufacturing process was established, which faces the limitations associated with currently employed method.

The tests performed during the preliminary studies showed that the produced formulation properties were below the ones of the foam used as a reference, Poron, the most problematic was the permeability to water vapor. On the second phase of the study changes in the processing of foams were implemented and the produced foam blocks were drilled. The results were in general positive conclusion is therefore that the introduction of the drilling step was a crucial step for the success of the study.

Finally, a proposal was presented for the industrialization of the insoles manufacturing process. This proposal consists of the sequence of operations to be used in the production of insoles, based on the currently available technology, which hopefully will reduce the resources employed in the process.

*Keywords:* Orthopedic shoes; insoles, foams.

---

## **ÍNDICE GERAL**

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice geral.....	vii
Índice de figuras.....	ix
Índice de tabelas.....	xiii
Glossário.....	xv
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objetivos da dissertação.....	2
1.3. Estrutura da dissertação.....	3
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica.....	5
2.1. Calçado ortopédico.....	5
2.2. Patologias do pé.....	7
2.3. Palmilhas.....	10
2.4. Espumas celulares e microcelulares.....	13
2.4.1. Revisão histórica, definição, classificação e propriedades.....	13
2.4.2. Mecanismos de formação de espumas.....	16
2.4.3. Agentes expansores.....	17
2.4.4. Espumas microcelulares.....	19
2.5. Espumas de EVA/PE para calçado ortopédico.....	20
2.5.1. Resinas base.....	20
2.5.2. Estudos de produção de espumas.....	22
Capítulo 3 - Materiais e métodos.....	27
3.1. Seleção de materiais.....	27
3.1.1. Espumas de referência para o estudo.....	27
3.1.2. Reagentes usados para a produção de espumas.....	29
3.2. Produção de espumas.....	30
3.2.1. Mistura/Granulação dos materiais.....	31
3.2.2. Moldação por compressão.....	33
3.3. Técnicas de caracterização.....	34
3.3.1. Ensaio de deformação permanente à compressão (compression set).....	34
3.3.2. Ensaio de dureza.....	35
3.3.3. Ensaio de resistência à compressão.....	36
3.3.4. Ensaio de permeabilidade ao vapor de água.....	38

---

3.3.5. Microscopia ótica .....	40
Capítulo 4 - Estudos preliminares.....	43
4.1. Seleção das formulações.....	43
4.2. Condições de processamento.....	44
4.3. Apresentação e discussão dos resultados .....	45
4.3.1. Deformação permanente à compressão (compression set).....	46
4.3.2. Dureza .....	48
4.3.3. Permeabilidade ao vapor de água .....	49
4.3.4. Microscopia ótica .....	50
4.4. Conclusões dos estudos preliminares .....	54
Capítulo 5 - Otimização do processo de fabrico .....	59
5.1. Formulação selecionada.....	59
5.2. Condições de processamento.....	59
5.3. Apresentação e discussão dos resultados .....	60
5.3.1. Deformação permanente à compressão (compression set).....	60
5.3.2. Dureza .....	64
5.3.3. Resistência à compressão .....	64
5.3.4. Permeabilidade ao vapor de água .....	65
5.3.5. Microscopia ótica .....	66
5.4. Adaptação do processo de fabrico .....	68
5.5. Conclusões da otimização do processo de fabrico.....	70
Capítulo 6 - Proposta de industrialização do processo de fabrico de palmilhas .....	73
Capítulo 7 - Conclusões e proposta de trabalhos futuros.....	79
Referências bibliográficas .....	83
Anexo I - Estudos preliminares .....	91
Anexo II - Otimização do processo de fabrico.....	97
Anexo III - Desenhos técnicos da adaptação do processo de fabrico.....	105

---

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 2:1 - Medidas do calçado: A) Profundidade; B) Comprimento {adaptado de [13]}.....	7
Figura 2:2 - Anatomia da estrutura de um pé humano, vista dorsal {adaptado de [16]}. ....	8
Figura 2:3 - Palmilhas simples {adaptado de [26]}.....	10
Figura 2:4 - Representação da estrutura de uma espuma de célula aberta à esquerda, e de uma espuma de célula fechada à direita {adaptado de [41]}.....	15
Figura 2:5 - Mecanismos de formação de espumas: a) formação da bolha (nucleação); b) c) d) crescimento da bolha; e) f) estabilização da bolha {adaptado de [52]}. ....	16
Figura 2:6 - Estrutura química do acetato de vinilo (VA) {adaptado de [46]}.....	21
Figura 3:1 - Espumas de referência: à esquerda, representação das placas de espuma de PU [81]; à direita, representação das placas de espuma EVA.....	28
Figura 3:2 - Representação do processo relativo à etapa da produção de espumas. ....	30
Figura 3:3 - À esquerda: Misturador intensivo Haake Rheomix OS600; À direita: Exemplo de aglomerados resultantes da mistura.....	32
Figura 3:4 - À esquerda: Granulador Grindo; À direita: Crivo utilizado no granular com diâmetro de 4 mm e material granulado. ....	32
Figura 3:5 - À esquerda: Prensa Moore; À direita: Processo de moldação por compressão e espuma resultante.....	33
Figura 3:6 - Desenho técnico do sistema moldante usado na produção de espumas [80] e fotografia da ferramenta usada na produção das espumas. ....	34
Figura 3:7 - Equipamento utilizado no ensaio de deformação permanente à compressão. ....	34
Figura 3:8 - Amostra comprimida no ensaio de deformação permanente à compressão.....	35
Figura 3:9 - Equipamento utilizado no ensaio de dureza - Durómetro Shore (tipo A) Bareiss – Prufgerate e amostra indentada. ....	36

---

Figura 3:10 - Equipamento utilizado no ensaio de resistência à compressão - Máquina universal de ensaios mecânicos, INSTRON 4505.....	37
Figura 3:11 - Amostra comprimida no ensaio de resistência à compressão.....	37
Figura 3:12 - Curva típica obtida do ensaio de resistência à compressão, neste caso para várias gamas de PU {adaptado de [97]}.....	38
Figura 3:13 - Equipamento utilizado para o ensaio de permeabilidade ao vapor de água - Shirley water vapour permeability tester.....	39
Figura 3:14 - Ensaio de permeabilidade ao vapor de água das espumas de referência (EVA e Poron).....	40
Figura 3:15 - Desenho representativo do corte efetuado: à esquerda, zona da espuma a analisar; à direita, 1 - parede 1, 2 - centro, 3 - parede 2.....	41
Figura 3:16 - Seleção aleatória de células através do software Image-pro plus para determinação da sua dimensão.....	42
Figura 4:1 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura ambiente, para os estudos preliminares.....	47
Figura 4:2 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura de 40 °C, para os estudos preliminares.....	48
Figura 4:3 - Dureza para os estudos preliminares.....	49
Figura 4:4 - Índice de permeabilidade ao vapor de água para os estudos preliminares.....	50
Figura 4:5 - Imagens de microscopia ótica relativas às espumas de referência ao estudo, à esquerda: espuma Poron, à direita: espuma EVA.....	50
Figura 4:6 - Imagens de microscopia ótica da formulação base: a) parede 1, b) parede 2, c) centro.....	51
Figura 4:7 - Imagens de microscopia ótica da formulação – HDPE: d) parede 1, e) parede 2, f) centro.....	52

---

Figura 4:8 - Imagens de microscopia ótica da formulação + Expansor: g) parede 1, h) parede 2, i) centro.....	52
Figura 4:9 - Imagens de microscopia ótica da formulação – HDPE/+ Expansor: j) parede 1, k) parede 2, l) centro. ....	53
Figura 4:10 - Identificação de zonas com resíduo de agente expansor. ....	53
Figura 4:11 - Dimensão média das células para os estudos preliminares. ....	54
Figura 4:12 - Espuma perfurada com broca de diâmetro de 6 mm. ....	55
Figura 4:13 - Evolução do índice de permeabilidade ao vapor de água das espumas perfuradas. ....	56
Figura 4:14 - Representação da deformação obtida na espuma com perfuração de 8 mm. ....	56
Figura 5:1 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura ambiente, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 1º Ciclo. ....	61
Figura 5:2 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura de 40 °C, para a otimização do processo de fabrico, correspondente ao 1º Ciclo. ....	62
Figura 5:3 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura ambiente, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 2º Ciclo. ....	63
Figura 5:4 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura de 40 °C, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 2º Ciclo. ....	63
Figura 5:5 - Dureza para a otimização do processo de fabrico. ....	64
Figura 5:6 - Resistência à compressão para a otimização do processo de fabrico.....	65
Figura 5:7 - Índice de permeabilidade ao vapor de água para a otimização do processo de fabrico. Não perfurada1 e Perfurada1, referentes aos estudos preliminares; F. selecionada2 referente à segunda fase de trabalho. ....	66
Figura 5:8 - Imagens de microscopia ótica relativas à formulação selecionada na segunda fase de trabalho para a otimização do processo de fabrico. a) parede 1; b) parede 2; c) centro. ....	67

---

---

Figura 5:9 - Dimensão média das células para a otimização do processo de fabrico. ....	68
Figura 5:10 - Desenho técnico do projeto de molde para fabrico de palmilhas: À esquerda, vista total do molde 1) tampa; 2) base central; 3) base inferior. À direita, corte transversal do molde 4) pino. ....	68
Figura 5:11 - Ilustração do resultado obtido por via do novo molde.....	70
Figura 6:1 - Etapas a seguir na proposta de industrialização do processo de fabrico. ....	74
Figura 6:2 - Equipamento FastSCAN [102].....	74
Figura 6:3 - Medidas efetuadas através do sistema FastSCAN para o caso de estudo. ....	75
Figura 6:4 - Desenho da palmilha proveniente das medidas efetuadas para o caso de estudo. .	76
Figura 6:5 - Equipamento CNC Digimill 3D da marca Tecnodriil [105] .....	77
Figura III:1 - Desenho técnico 3D do projeto de molde para fabrico de palmilhas: À esquerda, vista total do molde 1) tampa; 2) base central; 3) base inferior. À direita, corte transversal do molde 4) pino.....	105
Figura III:2 - Desenho técnico da vista de frente do projeto de molde e do pino.....	105
Figura III:3 - Desenho técnico da vista de cima da base inferior do projeto de molde.....	106
Figura III:4 - À esquerda: Desenho técnico da vista de cima da base central do projeto de molde; À direita: Desenho técnico da vista de cima da tampa do projeto de molde.....	106

---

## **ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 2:1 - Propriedades do LDPE E HDPE [64]. .....	21
Tabela 2:2 - Propriedades do etileno acetato de vinilo (EVA) [16,41]. .....	22
Tabela 3:1 - Propriedades da espuma Poron Medical ® 4708 Urethane [81]. .....	28
Tabela 3:2 - Materiais selecionados para o estudo das formulações de espumas. ....	29
Tabela 4:1 - Composição e quantidades das formulações testadas durante os estudos preliminares (valores indicados em %/g). .....	44
Tabela I:1 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura ambiente, para os estudos preliminares. ....	91
Tabela I:2 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura de 40 °C, para os estudos preliminares. ....	92
Tabela I:3 - Valores avaliados no ensaio de dureza para os estudos preliminares. ....	94
Tabela I:4 - Valores medidos no ensaio de permeabilidade ao vapor de água para os estudos preliminares. ....	95
Tabela I:5 - Valores medidos da evolução no ensaio de permeabilidade ao vapor das espumas perfuradas. ....	96
Tabela I:6 - Valores médios do tamanho médio analisado por microscopia ótica para os estudos preliminares. ....	96
Tabela II:1 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura ambiente, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 1º Ciclo..	97
Tabela II:2 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura de 40 °C, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 1º Ciclo.	98
Tabela II:3 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura ambiente, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 2º Ciclo..	99

---

Tabela II:4 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura de 40 °C, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 2º Ciclo. ....	100
Tabela II:5 - Valores medidos e calculados para o ensaio de resistência à compressão para a formulação, perfurada e não perfurada, e espumas de referência.....	101
Tabela II:6 - Valores da tensão e deformação máxima obtidos do ensaio de resistência à compressão para a formulação, perfurada e não perfurada, e espumas de referência. ....	102
Tabela II:7 - Valores avaliados no ensaio de dureza para a otimização do processo de fabrico.	102
Tabela II:8 - Registo dos valores medidos no ensaio de permeabilidade ao vapor de água para a otimização do processo de fabrico. ....	103
Tabela II:9 - Valores médios do tamanho médio analisado por microscopia ótica para a otimização do processo de fabrico. ....	103

---

## ***GLOSSÁRIO***

EVA – Etileno Acetato de Vinilo

PE – Polietileno

PU – Poliuretano

HDPE – Polietileno de alta densidade

ACA – Azodicarbonamida

ZnO – Óxido de zinco

DCP – Peróxido de Dicumilo

ASTM – American Society for Testing and Materials

Cd – Deformação permanente à compressão

CD – Resistência à compressão

$\varepsilon$  – Deformação

WVP – Permeabilidade ao vapor de água

CAD – Desenho assistido por computador

CNC – Comando Numérico Computadorizado

---

## **Capítulo 1 - INTRODUÇÃO**

Neste capítulo é apresentada a dissertação em investigação, “produção de espumas para calçado ortopédico”. Exibe-se assim, a motivação que leva ao estudo por parte do autor e os principais objetivos traçados. É, também, exposta a estrutura da dissertação como forma de guia e compreensão do modo como esta foi elaborada e organizada.

### **1.1. MOTIVAÇÃO**

A crise mundial que se faz sentir não tem afetado significativamente a exigência do mercado pois este continua em crescente competitividade como se pode confirmar pelos avanços conseguidos ao longo das últimas décadas. Assim, para acompanhar esta evolução é necessário satisfazer adequadamente as necessidades dos consumidores, através da inovação por meio de desenvolvimento de novos materiais, componentes e acessórios, e processos de fabrico atualizados.

O calçado é um setor industrial com forte potencial económico em Portugal, e, à semelhança de outras áreas, tem-se confrontado com uma exigência crescente no que diz respeito à seleção de materiais e produtos obtidos. Esta situação também se verifica no setor mais específico do calçado ortopédico, onde os consumidores têm vindo a aumentar o seu nível de exigência, o que tem promovido a realização de inúmeros desenvolvimentos, dada a especificidade dos produtos enquadráveis no setor do calçado ortopédico, dirigidos a pessoas portadoras de patologias específicas. Entre outros componentes, há necessidade que as palmilhas, também conhecidas por ortóteses plantares, incorporadas neste tipo de calçado, sejam fabricadas para cumprir requisitos muito específicos em termos de propriedades mecânicas, geometria, permeabilidade, entre outras.

Atualmente, as palmilhas usadas em calçado ortopédico são produzidas a partir de um molde elaborado com base no pé do paciente. Esta metodologia traz desvantagens ao nível da produção, pois limita muito a capacidade de resposta e, ao ser muito especializado, torna-se mais dispendioso. Em consequência dos factos apresentados, o método atual de produção de palmilhas impossibilita a utilização de técnicas de produção em massa. A estas dificuldades acresce o facto dos materiais utilizados no fabrico das palmilhas não permitirem atingir o máximo desempenho exigido, pois não apresentam habitualmente as especificações técnicas

desejadas [1]. Isto porque, tomando como exemplo uma palmilha ortopédica, é possível verificar que esta se degrada ao fim de relativamente pouco tempo de utilização [2].

É do conhecimento geral que existe um razoável número de patologias associadas ao pé humano, o que implica a produção de palmilhas especializadas à anomalia em causa. No entanto, no cômputo geral, todas as palmilhas apresentam em comum um conjunto de características requeridas que, se forem devidamente alcançadas, obtêm-se melhores produtos.

As principais características desejadas para uma palmilha ortopédica, independentemente da patologia, são o *conforto e flexibilidade*, requerendo destas o máximo rendimento possível a fim de se proporcionar ao paciente uma palmilha amplamente confortável; *resistência à deformação*, o necessário para cumprir as especificações de serviço, e aumentar assim o tempo de vida útil; e *permeabilidade ao vapor de água*, promovida pelo suor produzido pelo paciente quando esta é usada, sendo talvez este o primeiro fator de redução no desempenho por parte da componente ortopédica [2].

Com base no exposto, e com o objetivo de dar resposta às dificuldades apresentadas, surge o projeto de dissertação que se foca principalmente na produção de espumas para aplicar em calçado ortopédico. Aplicando o conhecimento especificado na área, nomeadamente os mecanismos que envolvem a produção de uma espuma combinando duas resinas base, o estudo envolve a otimização das propriedades requeridas à escala laboratorial, e indicação de alternativas para a produção a nível industrial.

## **1.2. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO**

O principal objetivo da presente dissertação é a produção de espumas para aplicação em calçado ortopédico em conjunto com o desenvolvimento de técnicas inovadoras de produção com o propósito de aplicar industrialmente. Para atingir esse objetivo, propõe-se identificar/especificar formulações de espumas microcelulares adequadas à produção de palmilhas para calçado ortopédico visando uma redução substancial dos custos envolvidos sem comprometer a qualidade do produto.

Numa primeira fase, pretende-se efetuar a seleção dos materiais e das principais formulações a utilizar na presente dissertação. Estas serão escolhidas com base nos resultados obtidos noutra atividade do projeto em que se insere este trabalho de investigação, onde paralelamente ao estudo de formulações foi desenvolvido o processo de fabrico. Nesta etapa do estudo pretende-se analisar uma quantidade razoável de formulações. Em paralelo, as amostras

produzidas serão caracterizadas recorrendo aos ensaios mais relevantes, com o objetivo de selecionar a formulação mais promissora para a fase seguinte do trabalho. Ainda em concomitante, será efetuada a caracterização a espumas usadas para produzir palmilhas encontradas atualmente no mercado de modo a que, seja possível comprovar os problemas apresentados e assim melhorar os resultados obtidos.

Numa segunda fase, é otimizado o processo de fabrico da formulação selecionada na etapa anterior, sendo testada com maior detalhe e cujas amostras serão caracterizadas de forma mais abrangente, visando a otimização das suas propriedades para aplicações em calçado ortopédico. Em simultâneo a este estudo é projetado e maquinado um molde de produção de espumas tendo em vista a melhoria do processamento.

Numa fase final, será proposto um processo de fabrico industrial para a produção de palmilhas para calçado ortopédico, que permita contornar as dificuldades associadas aos processos empregues atualmente.

### **1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

A dissertação que se apresenta está organizada por sete capítulos, sendo o primeiro a introdução, onde se insere esta secção. Os restantes capítulos são apresentados em seguida:

- ✓ *Capítulo 2 - Revisão bibliográfica:* Apresentação do estado de arte que envolve o tema da dissertação, de forma a ser perceptível o estado do conhecimento nesta área e a motivação do estudo. Assim, faz-se uma abordagem ao calçado ortopédico referindo a importância do seu estudo e especificações a ter em consideração. É ainda efetuada uma descrição de patologias associadas a este tipo de calçado. Faz-se referência ainda, às palmilhas usadas em calçado ortopédico como solução de algumas patologias. No final, expõe-se as espumas celulares e microcelulares como componente essencial deste estudo, envolvendo a compreensão da sua estrutura assim como estudos efetuados sobre esta dissertação.
- ✓ *Capítulo 3 - Materiais e métodos:* Descrição das etapas do trabalho experimental elaborado para cumprir os objetivos traçados. Este é dividido em três etapas, seleção de materiais, produção das espumas, e posterior caracterização.
- ✓ *Capítulo 4 - Estudos preliminares:* Exposição da primeira fase do trabalho efetuado no âmbito desta dissertação, em que se apresenta as formulações selecionadas

para estes estudos incluindo as condições de processamento utilizadas. Posto isto, são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

- ✓ *Capítulo 5 - Otimização do processo de fabrico:* Alusão à segunda fase do trabalho elaborado, que tem por objetivo mostrar a melhor formulação encontrada no Capítulo 4 para a aplicação em estudo. Como tal, procede-se ao mesmo desenvolvimento citado nesse capítulo sujeitando a formulação selecionada a novas condições de processamento e caracterização, com o objetivo de otimizar o processo de fabrico. Em parceria a este estudo é apontado um projeto de um molde que visa melhorar o processamento das espumas em estudo.
- ✓ *Capítulo 6 - Proposta de industrialização do processo de fabrico de palmilhas:* Sugestão de um processo de fabrico de palmilhas inovador para integração na indústria atual.
- ✓ *Capítulo 7 - Conclusões e proposta de trabalhos futuros:* Exposição das principais conclusões alcançadas no âmbito da presente dissertação. Sugestão de trabalhos futuros sobre o tema apresentado, com o objetivo de complementar o trabalho efetuado.

---

## **Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo é constituído pelo estado de arte revisto, essencial à compreensão do tema por parte dos leitores e aborda inicialmente a história da introdução do calçado ortopédico no mercado expondo as razões do uso deste tipo de calçado. Associado ao calçado ortopédico surgem as patologias do pé referenciando-se as que hoje em dia mais afetam os pacientes e aquelas que são associadas ao estudo em questão. Face ao estudo efetuado nesta dissertação expõe-se posteriormente, um componente associado ao calçado ortopédico, as palmilhas, sendo exibidas as suas funções assim como as vantagens e desvantagens reunidas.

Tendo em conta que o estudo elaborado prevê a produção de espumas para aplicar em calçado ortopédico, mais propriamente para melhorar o desempenho das palmilhas, é de todo importante abordar nesta revisão bibliográfica essa classe de materiais. Assim, essa abordagem inicia-se com uma pequena revisão histórica e conceitos das espumas celulares e da mesma forma são explicados os mecanismos de formação de uma espuma. Ainda nessa secção são citadas as espumas microcelulares que ultimamente têm sido alvo de estudo pelas vantagens apresentadas no decorrer do trabalho. Este capítulo é finalizado com uma secção dedicada inicialmente às resinas base escolhidas para o desenvolvimento deste trabalho, ou seja, a fundamentação da seleção das mesmas. Noutra ponto da secção, apresenta-se algumas abordagens relativas a estudos no âmbito da produção de espumas de EVA/PE aplicadas em calçado ortopédico, realizadas até ao momento. Estes servirão de base para o progresso do projeto mencionado.

### **2.1. CALÇADO ORTOPÉDICO**

Em 1741 surgiu o termo ortopedia, que provém das palavras gregas *orthos* (correto, direito) e *paídos* (criança), por via do médico francês, *Nicholas Andry*, que realizou um estudo sobre prevenção e correção das deformidades nas crianças [3]. Nesse estudo, o médico propôs a correção das pernas arqueadas usando uma chapa de ferro, comparando o processo de recuperação da forma da perna ao método que é usado para orientar o crescimento de uma árvore, com auxílio de uma estaca. Este estudo pioneiro é considerado ainda hoje o símbolo da ortopedia [4].

Assim, a ortopedia desenvolveu-se principalmente no sentido de corrigir deformidades e aliviar dores, prevenindo simultaneamente o agravamento de determinadas patologias.

Atualmente a sua atuação está limitada aos membros superiores, inferiores e coluna vertebral [3-5]. Os membros inferiores referem-se a uma das vertentes da ortopedia que mais são sujeitos a tratamento, essencialmente através do calçado ortopédico.

Com o desenvolvimento mundial, a evolução demográfica da população e o aumento do nível de exigência dos consumidores, especialmente nos países mais desenvolvidos, apareceram oportunidades para a exploração de calçado para grupos específicos, como exemplo do calçado ortopédico [6]. Sendo a indústria do calçado, uma das mais dinâmicas a nível nacional, esta confronta-se com uma elevada exigência, sobretudo não respeitante à capacidade de criação e desenvolvimento de produtos com novos materiais que permitam satisfazer requisitos cada vez mais rigorosos [7]. Em suma, aponta-se o mercado do calçado ortopédico como sendo um forte potencial no que diz respeito ao seu desenvolvimento futuro.

O calçado corretivo, normalmente conhecido por ortopédico, que é indispensável para o desenvolvimento normal dos pés e membros inferiores, tem vindo a tornar-se ao longo dos anos largamente utilizado no seio da nossa sociedade [8-9]. Este tipo de calçado tem como principais objetivos o alívio da dor, a acomodação de deformidades ou zonas de pressão, a melhoria de estabilidade e apoio e, principalmente, a redistribuição de forças (postura, equilíbrio, biomecânica e pressões) [10-11].

Hoje em dia, o calçado ortopédico é executado através da impressão do pé do utente num molde de uma espuma fenólica, sendo chamado de molde negativo, esse molde é preenchido com gesso e transformado num molde positivo que será corrigido e enviado para o fabricante para ser efetuado o sapato. Existe também a alternativa da execução do calçado ortopédico por medida, em que são realizadas dimensões específicas à medida do paciente, as quais servem de base à produção do sapato, com as alterações necessárias à correção da patologia em causa [12].

Para a escolha do calçado adequado, tendo em conta as características e necessidades do paciente, é necessário avaliar alguns parâmetros essenciais. Destaca-se o *comprimento* do calçado, que deve ser internamente 1 cm maior do que a medida que começa do calcanhar até à ponta do maior dedo; relativamente à *largura*, esta deve permitir que o calcanhar seja ajustado e os dedos sejam acomodados com conforto na caixa dos dedos do calçado; a *profundidade* deve acomodar as ortóteses sem apertar o dorso dos dedos e do pé; da *sola* pretende-se que esta seja pouco flexível e antiderrapante; por fim, o *salto* deve ser baixo pois, quanto mais alto

este for maior será a pressão exercida sobre o ante-pé [13]. Na Figura 2:1 encontram-se esquematizadas algumas dimensões atrás referidas.

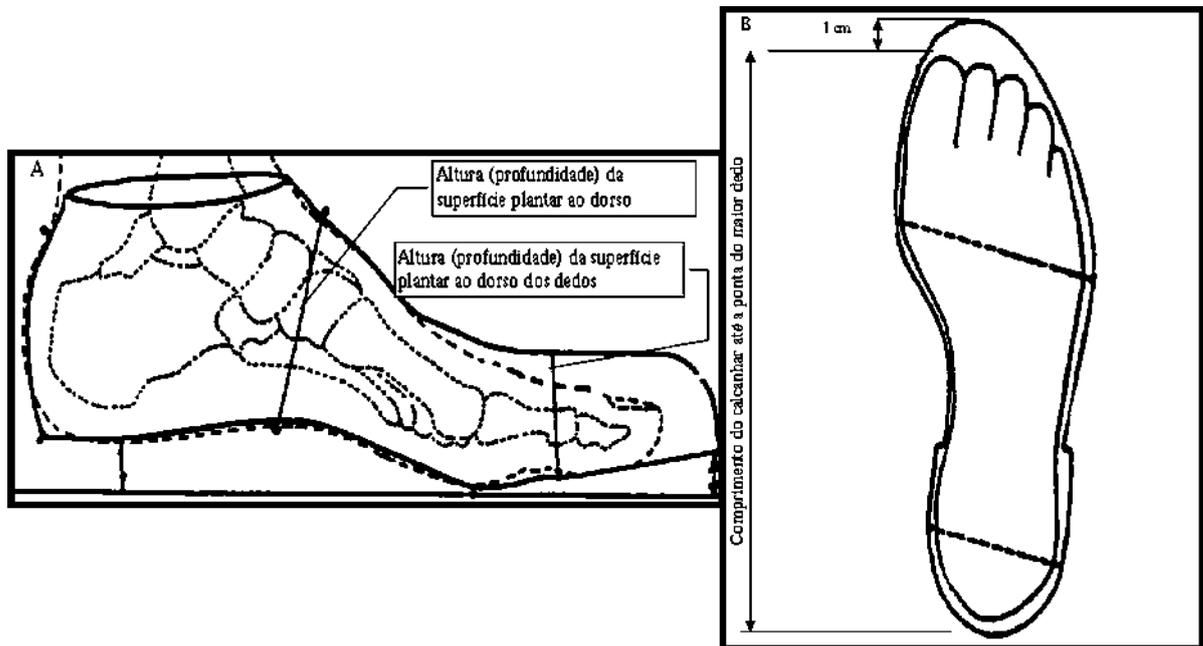


Figura 2:1 - Medidas do calçado: A) Profundidade; B) Comprimento {adaptado de [13]}.

A impossibilidade de padronização do calçado ortopédico e componentes relacionados faz com que estes artigos possuam um elevado custo e tenham associado um processo produtivo bastante moroso, o qual é, considerado nos dias de hoje um pouco arcaico [14]. A principal causa deste facto resulta das necessidades específicas do paciente que devem ser tidas em conta caso a caso, sendo fortemente influenciada pelo tipo de patologia em causa.

Desde a encomenda até à receção por parte do paciente é efetuado um número de passos exagerado: i) realização da encomenda do calçado por parte do paciente numa loja da especialidade, ii) fabrico da palmilha necessário ao sapato manualmente, iii) produção do par de sapatos de forma artesanal com as especificidades da patologia do paciente, iv) entrega da encomenda num prazo que ultrapassa em muito o razoável - 4 a 6 semanas [14].

Em suma, devido às necessidades supracitadas do uso de calçado ortopédico, é essencial a continuação do estudo e investigação neste setor. Progressos a nível tecnológico ou a utilização de novos materiais vão permitir o desenvolvimento deste tipo de calçado, sendo os pacientes mais beneficiados pois, adquirem produtos mais especificados.

## 2.2. PATOLOGIAS DO PÉ

Como referenciado na secção anterior, o desenvolvimento do calçado ortopédico deu-se com o objetivo de corrigir deformidades proporcionadas por patologias provenientes do pé.

Contudo, para que a investigação neste tipo de calçado progrida de forma vantajosa importa conhecer primeiramente o pé e algumas das patologias associadas.

O pé é constituído por vinte e seis ossos que se podem dividir em três grupos: falanges, tarsos e metatarsos. Estes encontram-se distribuídos pelas três zonas características que formam um pé: A zona da frente, que compreende os metatarsos e falanges; a zona mediana, constituída pelos ossos navicular, cubóide e cuneiforme; e a zona traseira, que contém o calcâneo e tálus. Estas duas últimas zonas compreendem o grupo dos ossos tarsos [15]. A estrutura anatómica do pé encontra-se ilustrada na Figura 2:2.

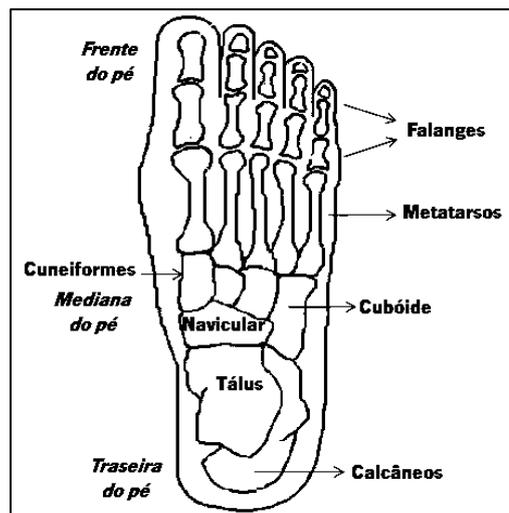


Figura 2:2 - Anatomia da estrutura de um pé humano, vista dorsal [adaptado de [16]].

O pé é considerado um dos principais membros do corpo humano pois, tem como função suportar o peso do corpo durante a marcha [17]. Para tal ocorrer nas devidas condições deve existir equilíbrio muscular, alinhamento paralelo dos dois pés, distribuição das forças na planta do pé durante a marcha, entre outros [13].

Com o desenvolvimento da vida humana foi possível concluir que relativamente à anatomia do pé podem-se considerar três situações distintas: o pé egípcio, o mais comum, que tem o primeiro dedo maior que o segundo e assim consecutivamente; o pé grego, caracterizado por ter o segundo dedo maior que o primeiro; e por fim, o pé quadrado, que tem como alvo de observação o facto de o primeiro e o segundo dedo terem o mesmo comprimento [8]. Às diferentes anatomias do pé facilmente associam-se diferentes patologias adquiridas, quer sejam congénitas ou adquiridas com o desenvolvimento do pé do paciente, pois este está sujeito a forças ao caminhar, correr ou até mesmo saltar gerando assim tensões que danificam o pé e provocam as tais patologias [2].

Ao longo das duas últimas décadas, realizaram-se diversos estudos que visaram proporcionar às pessoas portadoras de algum tipo de patologia associada aos membros inferiores uma melhoria significativa da sua qualidade de vida, isto porque, sendo os pés a base da sustentação, é essencial que sejam devidamente cuidados para proporcionar o maior conforto possível [18]. Perante o tema desta dissertação, nesta secção apresenta-se soluções a algumas patologias apresentadas envolvendo palmilhas ortopédicas. Com este propósito, dependendo do tipo de patologia associada, desenvolveram-se palmilhas ortopédicas com diferentes propriedades de forma a fazer face à patologia em questão.

O *pé diabético* é uma patologia que advém da diabetes, que propicia a formação de infeções graves de difícil cicatrização no paciente, tendo então que a palmilha escolhida ser capaz de equilibrar as pressões exercidas na planta do pé, e absorver adequadamente a humidade [19-21]. Existem estudos que relatam como atuar perante algumas deformidades que se desenvolvem, nomeadamente o tipo de material usado para a palmilha adequada a essa patologia. *Pressão plantar* é uma das deformidades consequentes de quem possui *diabetes mellitus*, podendo evoluir para ulcerações nos pés. Para tal é recomendado o uso de palmilhas ortopédicas tendo na sua constituição materiais que permitam a redução da pressão gerada no pé, dos quais se pode destacar a espuma Poron [19].

*Pé plano* é uma patologia que se caracteriza pela não existência da formação do arco, ficando assim o pé na forma plana. Esta deformidade é bastante comum em ortopedia clínica para crianças pelo que deve ser tratada desde cedo sempre que possível de modo a corrigir esse problema. A solução encontrada passa pelo uso de uma palmilha, especialmente obtida para o efeito, que promova a formação do arco no pé num processo de correção progressiva [22-23].

O *pé reumatoide* deriva da *artrite reumatoide*, e, dentro dos vários sintomas que pode apresentar, caracteriza-se pelas fortes dores nos pés que resulta em limitação das atividades do dia-a-dia, diminuindo a capacidade de autonomia e qualidade de vida. Para prevenir ou atenuar esta situação é proposto o uso de palmilhas adequadas, desta feita com Plastazote (espuma de polietileno expandido), de modo que se proporcione, o mais possível, o bem-estar do paciente [24].

Por fim, apresenta-se outra patologia bastante presente na atualidade, o *pé cavo*. As pessoas portadoras deste tipo de patologia ostentam um pé arqueado, colocando demasiado peso e esforço sobre o metatarso do pé e calcanhar quando estão a caminhar. Pode ser causado por uma doença, lesão ou anomalia do pé hereditário, nomeadamente distrofia

muscular, paralisia cerebral, deformidades dos pés, entre outros. Apesar disso, é possível atenuar as dificuldades apresentadas com a implementação de componentes ortopédicos [11].

Conclui-se então que, o resultado do prognóstico tem sempre o mesmo fim, ou seja, a implementação do uso de calçado corretivo para atenuar os efeitos negativos resultantes.

### 2.3. PALMILHAS

Como citado no Capítulo 1, o principal objetivo deste estudo é a produção de espumas para palmilhas adequadas ao calçado ortopédico. Assim, importa ter em consideração os aspetos mais relevantes para esses componentes.

Vários autores indicam especificações relevantes para as palmilhas. *H. V Kurup et al.* [8] afirma que a palmilha consiste num dispositivo colocado no interior de um sapato para acomodar anomalias anatómicas, mais concretamente nos pés dos utentes. Já *C. Q. Guimarães et al.* [1] indica que as palmilhas devem ser fabricadas com materiais termoplásticos que permitem moldar-se mais do que uma vez, visando acomodar as alterações estruturais no pé, contribuindo reduzir a dor e o desenvolvimento de tais alterações, sendo aplicadas no interior de calçados dos pacientes. Segundo *Paulo S.* [25], a palmilha é considerada um mecanismo de apoio biomecânico conseguido para controlo da movimentação das estruturas dos pés. Na Figura 2:3 apresenta-se um exemplo de uma palmilha simples.



Figura 2:3 - Palmilhas simples {adaptado de [26]}.

As palmilhas têm como principais finalidades reduzir a pressão excessiva na superfície plantar, melhorar a técnica de caminhar, amortecer o impacto, acomodar as deformidades, dar suporte, estabilidade e aliviar a tensão nas articulações [13,18,27]. Estas são produzidas com o objetivo de tratar o pé especificamente as características patológicas mecânicas de origem estrutural que se vão desenvolvendo [1,28].

No que diz respeito ao tipo de palmilhas existentes no mercado, estas podem dividir-se entre: as pré-fabricadas, que são produzidas em massa e moldam-se ao pé da pessoa pois não têm características específicas; as personalizadas, que se caracterizam por modificar uma

componente da palmilha pré-fabricada; e as palmilhas moldadas que se obtêm através da impressão do molde do pé do utente numa espuma fenólica, sendo posteriormente executado um molde de gesso, que é finalmente usado para produzir a palmilha [27,29].

Assim em termos de classificação relativamente aos dois primeiros tipos existem as palmilhas consideradas de descanso ou conforto, enquanto o terceiro diz respeito às palmilhas ortopédicas ou corretivas [18]. As primeiras são usadas com o objetivo de proporcionar um andar confortável, o que quer dizer que o utente não tem que apresentar qualquer tipo de anomalia, e portanto não necessita de funções corretivas. Estas são, portanto, comercializadas em tamanhos padrão, normalmente por moldação por injeção e têm como exemplo de aplicação a área do desporto [30]. O terceiro grupo corresponde às mais usadas atualmente pois, como referido atrás têm como princípio a correção de alguma patologia específica do utente [11]. Por isso mesmo, o processo de fabrico destas é bastante personalizado, desenvolvendo-se em algumas etapas; i) primeiramente é realizado um exame biomecânico ao pé do utente, a fim de avaliar a patologia envolvida; ii) seguindo-se o fabrico da palmilha, o qual é iniciado com a impressão do pé do utente num molde de uma espuma fenólica para se gravar a estrutura do pé, o chamado molde negativo; iii) segue-se a execução de um molde de gesso, molde positivo, a partir do molde anteriormente explicado; iv) finalmente moldam-se os materiais em volta do molde de gesso para se proceder à execução da palmilha [13,18,27].

Com base na informação fornecida, pode concluir-se que o processo produtivo usado nas palmilhas moldadas é moroso e requer mão-de-obra especializada, ao que acresce a dificuldade de ser realizado com as medidas de cada utente sendo, portanto, a sua utilização limitada ao paciente em causa [13]. Todos estes aspetos têm uma repercussão direta no elevado custo habitualmente associado a este tipo de produtos, também devido à conseqüente demora que envolve a fase do fabrico desde o pedido da encomenda da palmilha até à receção desta [30].

Para um bom funcionamento e aproveitamento das palmilhas requer-se que estas possuam alguns requisitos, em conjunto, até à data ainda pouco conseguidos. O ideal seria conseguir uma boa relação entre propriedades dos materiais, processamento e preço [31]. Deve ser dada especial atenção às propriedades físicas das palmilhas, apresentadas de seguida, pois estas conseguidas em conjunto promoverão o pretendido.

Das propriedades supracitadas apresenta-se a densidade, que relaciona a massa e o volume. Quanto menor esta for, até um valor mínimo permitido, pois não se pode baixar indefinidamente devido à quebra de resistência da espuma, mais a palmilha se torna um

produto leve e mais barato [30]. A dureza é também uma propriedade importante, pois esta diz respeito à resistência da espuma à penetração por parte de um indentador. Uma espuma rígida normalmente tem bastante resistência na presença do indentador, enquanto que numa espuma flexível acontece o oposto [32]. Assim sendo, dependendo do tipo de patologia, peso do paciente, e grau de dor associado à patologia apresenta-se espumas com diferentes valores de dureza. Desta pretende-se um valor intermédio que garanta resistência suficiente à palmilha, visto que um valor excessivamente elevado provoca o desconforto e até sofrimento ao paciente por ser tão duro, já um valor relativamente baixo provoca outro tipo de desconforto associado à quase inexistente capacidade de resistência da espuma. Assim o valor pretendido, para o caso de estudo pretende-se que esteja entre a gama de valores 10 - 25 Shore A [11].

Quando se trata de materiais na forma de espumas o teor de células abertas ou fechadas influencia a permeabilidade ao vapor de água por parte da palmilha que deve ser a mais elevada possível para garantir a passagem do suor e assim tornar a espuma respirável [20]. A compressão fornece informações sobre a capacidade de uma palmilha em resistir à deformação e à sua resistência durante um período de tempo sujeito a forças compressivas. Com o conhecimento geral das principais propriedades físicas requeridas por parte das palmilhas é possível seleccionar os materiais adequados à produção destas mesmas.

Os materiais usados para a produção das palmilhas ortopédicas são seleccionados em função de alguns parâmetros tais como as propriedades físicas requeridas, no entanto destaca-se como principal parâmetro o tipo de patologia do paciente [33]. Deste modo, para otimizar o resultado pretendido utilizam-se tanto materiais tradicionais como avançados [18]. Assim no geral tem-se, o etileno acetato de vinilo (EVA), o poliuretano (PU), o polietileno de baixa densidade (LDPE), o polietileno de alta densidade (HDPE), o silicone, o polipropileno (PP), o etileno propileno dieno monómero (EPDM), entre outros [18,30,32,34].

Após alguns estudos, tem-se verificado alguns problemas associados ao componente em questão, quer seja pelos processos de fabrico associados, como foi atrás mencionado, ou por outros motivos se pode depreender pela exposição seguinte. *C. Q. Guimarães et al.* [1] começaram por analisar os fatores relacionados ao uso de palmilhas biomecânicas, isto porque o sucesso do uso permanente de palmilhas é essencial para o êxito do tratamento de uma determinada patologia, caso contrário os benefícios que poderiam ser conseguidos ficariam comprometidos. Deste estudo é possível reter alguns dos principais problemas atuais associados ao uso das palmilhas. Os principais motivos apontados pelo estudo que indicam que as pessoas

não aderem ao uso de palmilhas são, o desconforto, dificuldade de adaptação à palmilha e preço elevado. Concluiu-se então que, a melhoria do conforto atribuído à palmilha pode influenciar no sucesso do uso dessas ortóteses, constituindo-se um fator importante para o triunfo do tratamento.

Tendo em conta que algumas propriedades das palmilhas, nomeadamente mecânicas, dependem da temperatura, *Mohammad Reza S. et al.* [2] estudaram a influência da temperatura das palmilhas, pois esta desempenha um papel chave no desenvolvimento de problemas nos pés e, em determinadas circunstâncias, pode também afetar o andar correto e a estabilidade corporal do paciente. O estudo envolveu ensaios de compressão com temperaturas entre os -10 °C e os 40 °C, utilizando espumas habitualmente empregues na produção de palmilhas. Como resultados estes investigadores concluíram que as espumas testadas variam de forma significativa em função da temperatura sendo que, com a elevação da temperatura as espumas apresentaram algum grau de amolecimento enquanto que, a baixas temperaturas teve-se uma maior capacidade de absorção de energia derivada do aumento da rigidez da espuma. Tendo em conta estes resultados, o fator temperatura deve ser tido em conta aquando a produção de palmilhas quer sejam ortopédicas ou não, para que estas sirvam o devido propósito de absorção de energia e suporte de um calçado [2]. Estes são alguns dos propósitos associados ao desenvolvimento da palmilha usada para calçado ortopédico.

Pelas características associadas aos materiais e processos de fabrico empregues, as palmilhas podem sofrer alterações inconvenientes relativamente à sua estrutura inicial e, por via desse facto, anular alguns dos seus efeitos terapêuticos. No entanto, por outro lado, se forem substituídas por outras palmilhas, logo que o seu efeito se começa a degradar, vai tornar o tratamento bastante dispendioso [25,34]. Em relação ao tipo de material a aplicar, pode-se dizer que os polímeros termoplásticos são os mais utilizados, porém, estão a surgir novas variantes de materiais visando melhorar características do produto e minimizar o esforço despendido no processo produtivo [35]. Um dos exemplos é a produção de palmilhas de espumas microcelulares, as quais serão apresentadas na secção seguinte.

## **2.4. ESPUMAS CELULARES E MICROCELULARES**

### **2.4.1. Revisão histórica, definição, classificação e propriedades**

Durante os dois últimos séculos, apareceu no mercado, por via do desenvolvimento tecnológico, uma classe de novos materiais que ao longo destes tempos tem vindo a conquistar

um lugar de destaque. Apresenta-se assim, a classe dos polímeros que possibilitaram, por exemplo, conceber características relevantes para o aperfeiçoamento de produtos usados no dia-a-dia [36-37].

A história da ciência e tecnologia das espumas poliméricas começou a ser traçada entre 1910 e 1920, quando surgiu o primeiro polímero celular resultante da borracha natural [38-39]. A partir de 1930, iniciou-se a produção de espumas flexíveis e semi-flexíveis tendo por base, por exemplo, cloreto de vinilo, as poliolefinas e o etileno. Relativamente às espumas rígidas, as mais estudadas, dentro do mesmo período de tempo citado, baseiam-se nas espumas de poliestireno e poliuretano [37-38]. O poliuretano foi inventado pelo Dr. *Otto Bayer* em 1937, no início da Segunda Guerra Mundial, e tinha como função substituir a borracha no revestimento de materiais tais como, madeira e metais. Passado alguns anos, desenvolveu-se a espuma de poliuretano e começou a ser usada para estofos, na construção civil como isolamento e aplicada na indústria automóvel [39-40].

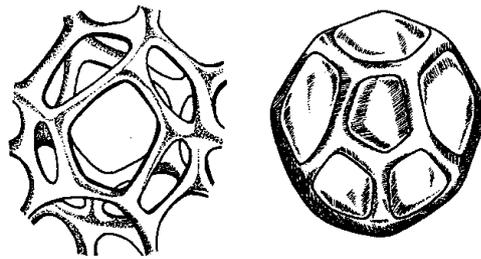
Pode dizer-se então que, até aos dias de hoje, o desenvolvimento de novos materiais, nomeadamente espumas, tem evoluído de forma constante e positiva relativamente aos resultados obtidos. Houve grandes inovações na ciência e tecnologia das espumas e o mercado tem vindo a progredir exponencialmente, o que cataloga as espumas como um material de engenharia com elevada potencialidade.

Na generalidade uma espuma, também referida como espuma polimérica expandida, é um material formado por células constituído de duas fases: a primeira é uma matriz polimérica sólida e a segunda uma fase gasosa derivada da ação de um agente expensor [39,41-45].

As espumas são classificadas consoante a natureza química da matriz, o comportamento mecânico, a densidade e o tipo de estrutura celular. Relativamente à natureza química da matriz essa divide-se em termoplástica ou termoendurecível, sendo a primeira caracterizada pela sua reciclabilidade devido ao facto de ser possível processá-la novamente, já a segunda não permite o mesmo efeito pois quando aquecida e submetida a pressão não flui sendo altamente reticulada [37,39,44,46]. Dependendo da composição química, morfologia celular e propriedades físicas, o comportamento mecânico das espumas pode ser classificado em dois tipos, rígido ou flexível [37,39,41,44-45,47].

A classificação das espumas foca também o tipo de estrutura celular, que se reparte em célula aberta ou célula fechada [37,41,43-45]. Nas espumas de célula aberta as paredes não são estanques, como se pode visualizar na Figura 2:4, enquanto que nas espumas de célula

fechada, Figura 2:4, as células apresentam-se isoladas umas das outras estando assim as cavidades rodeadas de células com paredes completas. A fase gasosa presente nas células abertas é, logicamente o ar enquanto que nas células fechadas essa fase é composta por dióxido de carbono ou outros líquidos voláteis, dependendo do agente expansor utilizado. As espumas de célula aberta promovem uma melhor capacidade de absorção e de permeabilidade, fator importante para o estudo desta dissertação, enquanto as de célula fechada permitem uma menor permeabilidade, condição requerida para aplicações em isolamento [41,43,47].



*Figura 2:4 - Representação da estrutura de uma espuma de célula aberta à esquerda, e de uma espuma de célula fechada à direita [adaptado de [41]].*

A gama de densidades associada às espumas poliméricas pode variar entre valores desde os  $1,6 \text{ kg/m}^3$  a  $960 \text{ kg/m}^3$ , o que permite responder às demais aplicações requeridas com densidades específicas consoante o valor pretendido. Como exemplo, apresentam-se as espumas com mais de  $240 \text{ kg/m}^3$  que são aplicadas em isolamentos enquanto que espumas com menos de  $240 \text{ kg/m}^3$  aplicam-se como amortecedoras [41,45,48].

Relativamente aos materiais aplicados para o desenvolvimento das espumas é possível encontrar uma vasta gama desses mesmos, nomeadamente poliuretano (PU), o poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinilo (PVC), policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), entre outros [37,47,49]. As espumas podem ser obtidas através de vários métodos de fabrico, tais como, moldação por compressão, moldação por injeção, extrusão [37,39,44-45,47].

Em suma, apesar deste tipo de material, apresentar algumas limitações à sua utilização, como por exemplo, baixa resistência mecânica, superfície com fraca qualidade e baixa estabilidade térmica e dimensional, e também, questões relacionadas com o meio ambiente nomeadamente a eliminação de resíduos [37,47], as espumas detêm particularidades favoráveis ao seu uso e estudo.

Baixa densidade, capacidade de isolamento, boa flexibilidade, capacidade de amortecer e conformar recuperando grandes deformações, baixo custo e boa resistência ao impacto [2],39,48,50], são as características mais vantajosas das espumas que fazem com que estas

representem um grupo de materiais leves que se aplicam atualmente numa variedade de setores tais como, indústria automóvel e aeroespacial, indústria alimentar, isolamento térmico e acústico, desporto e lazer, indústria do calçado [37,39,41,47,50-51].

### 2.4.2. Mecanismos de formação de espumas

Existem três mecanismos fundamentais envolvidos na produção de espumas: formação da bolha (nucleação), crescimento da bolha e estabilização da bolha, representados na Figura 2:5. A compreensão destas etapas é essencial para entender como se alcança a estrutura celular de uma espuma.

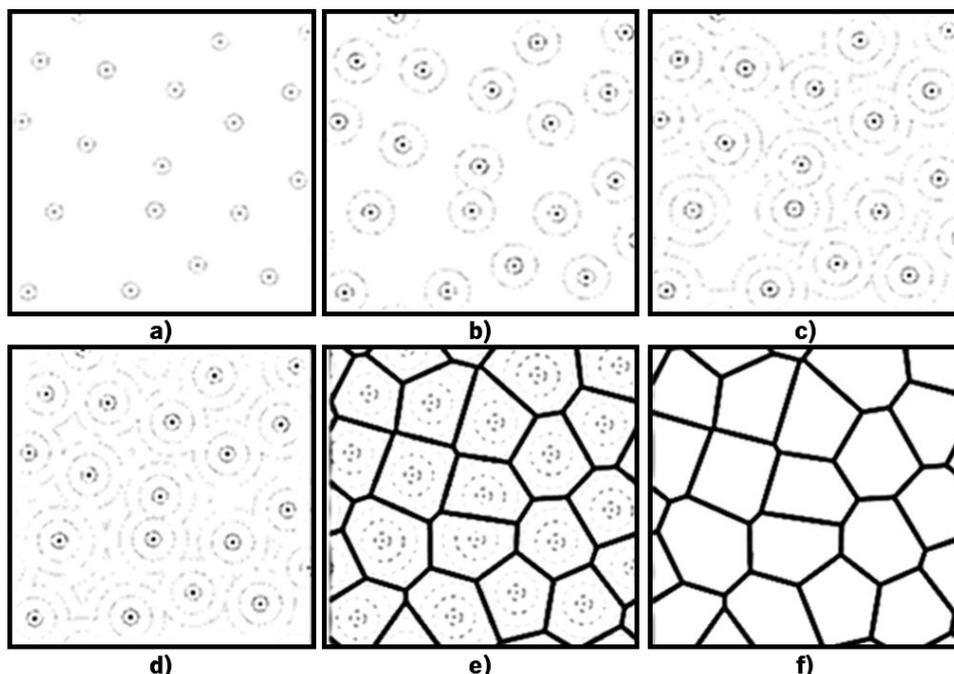


Figura 2:5 - Mecanismos de formação de espumas: a) formação da bolha (nucleação); b) c) d) crescimento da bolha; e) f) estabilização da bolha [adaptado de [52]].

#### Formação da bolha (nucleação)

Na primeira etapa, de produção de uma espuma, ocorre a formação de bolhas de gás originadas pela ação do agente de expansão no interior da fase líquida correspondente à matriz polimérica [44-45,47]. Este processo é visível na Figura 2:5 a). As bolhas podem formar-se por auto-nucleação, quando a fase líquida é homogénea e única, ou ainda por nucleação heterogénea, quando é utilizada uma segunda fase, geralmente sob a forma de partículas sólidas finamente divididas [42,44]. Neste último caso, as bolhas têm tendência a formam-se na interface sólido-líquido. As partículas sólidas são chamadas de agentes nucleantes que vão promover uma formação mais rápida de bolhas e diminuir a concentração de gás [41].

### Crescimento da bolha

Uma vez formada a bolha, segue-se a segunda etapa de produção da espuma, denominada de crescimento da bolha. Este ocorre pela difusão do gás dentro da fase líquida da bolha, como demonstrado na Figura 2:5 b) c) e d), e é condicionado pela formação do gás e pela capacidade de deformação da matriz [41,47].

À medida que se dá o crescimento as bolhas, inicialmente esféricas, vão aumentando de volume, sendo que com o aumento deste as bolhas passam a apresentar-se sob a forma de poliedros devido à interação entre bolhas, promovendo uma diminuição da espessura da parede, que, por vezes termina com a rotura por causa da baixa resistência da película que forma a parede [52].

O tamanho das bolhas é influenciado por vários fatores, tais como, temperatura, tensão superficial da fase líquida e pressão interna do gás. Nesta etapa, quanto mais se elevar a temperatura, menor vai ser o tamanho da bolha. Por essa razão, são geradas pequenas bolhas que começam a crescer. Pelo contrário, a viscosidade diminui aumentando a difusão do gás no interior da bolha. Em consequência disto o colapso de algumas bolhas tende a aumentar o que promove a existência de vazios reduzindo a densidade da espuma [42,53].

### Estabilização da bolha

Por fim o processo termina com a estabilização da espuma à medida que a temperatura vai diminuindo, logo a difusão de gás decai. A fase líquida passa a fase sólida, a viscosidade aumenta resultando num aumento da rigidez das paredes, obtendo-se assim espumas com célula aberta ou fechada dependendo da capacidade da rigidez [41-42]. Esta etapa está ilustrada na Figura 2:5 e) e f).

## **2.4.3. Agentes expansores**

No processo de formação de espumas de estrutura celular aberta ou fechada, estão envolvidos componentes essenciais à produção dessas mesmas, e sem os quais não seria possível obter o pretendido. Esta subsecção aborda esse assunto com o intuito de que a explicação sobre como se dá a formação de uma espuma fique completa e explícita.

A geração de espumas de materiais poliméricos pode ser realizada por diversos métodos, dependendo principalmente da base de polímero utilizado, mas o método mais largamente usado envolve, como citado ao longo da Secção 2.4.2, a difusão do gás originado pela ação de

um agente expensor ao longo do polímero em fase líquida, permitindo o crescimento das bolhas, até que estas se estabilizem e, por fim, se forme a espuma [41-42,54].

O agente expensor escolhido para a formação de uma espuma tem um papel de elevada relevância tanto no processo de fabrico como no desempenho da própria espuma obtida. Além de ser este o responsável pelo controlo da densidade, afeta também a morfologia celular da espuma produzida. Relativamente à densidade destaca-se o facto de que, quanto mais a espuma expande maior será o volume logo menor densidade. Em contrapartida, no que diz respeito à morfologia, verifica-se que o crescimento das bolhas levam a um aumento da expansão das paredes das células tornando-se estas mais finas podendo mesmo até sofrer rotura. Assim, surgem as células abertas quando o crescimento só pára quando há rotura das paredes, e pelo contrário as células fechadas formam-se quando o crescimento das bolhas na primeira fase de expansão torna as paredes das células intactas [41-42,54].

Estes ajudantes do processo de formação das espumas dividem-se em duas classes: agentes expansores físicos e químicos. Os últimos citados subdividem-se em agentes expansores orgânicos e inorgânicos [37,41-42,47].

Os agentes expansores físicos são compostos que não participam na reação química do processo de formação das espumas, sendo portanto gases inertes que se libertam por processos físicos, podendo ser aplicados diretamente na mistura fundida que posteriormente evaporam e fazem a espuma expandir. Exemplos destes agentes são, o azoto ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), clorofluorcarbono (CFC), árgon (Ar) e Hélio (He) [37,39,41-42,44,47].

Agentes expansores químicos são espécies que fazem parte da reação de formação das espumas libertando gases nesse processo sob forma de decomposição térmica [37,39,41-42,44,47]. Estes podem classificar-se como orgânicos e inorgânicos. O primeiro tipo decompõe-se a temperaturas que rondam os 200 °C promovendo a formação de espumas com células mais uniformes. Exemplos destes são os compostos azo e diazo, compostos nitrosos, ésteres, triazinas [41-42]. Destaca-se neste ponto dos compostos azo a azodicarbonamida (ACA), sendo este o agente expensor utilizado no presente trabalho. Decompõe-se a temperaturas na faixa dos 200 °C libertando gases como, azoto ( $N_2$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e amoníaco ( $NH_3$ ), no entanto a sua temperatura de decomposição pode baixar através da adição de ativadores que promovem a completa formação da espuma desejada coincidindo assim, com os fenómenos no processo de formação. O ativador mais utilizado e compatível com este agente expensor é o óxido de zinco (ZnO) [42,44,53,55].

Relativamente aos agentes expansores químicos inorgânicos, estes são caracterizados por possuírem temperaturas de decomposição inferiores aos agentes expansores químicos orgânicos e tendem a formar espumas com células menos uniformes, ou seja, células com diferentes tamanhos provocando uma anomalia na sua estrutura celular. Como exemplos cita-se o carbonato de amónio, bicarbonato de sódio [41-42,44].

#### **2.4.4. Espumas microcelulares**

De acordo com os avanços na tecnologia de formação das espumas poliméricas durante as duas últimas décadas tem sido notável o interesse neste ramo, principalmente na produção de espumas microcelulares de célula aberta [42]. Estas em particular caracterizam-se por possuir um tamanho de célula na ordem dos 10  $\mu\text{m}$  dependendo da densidade das células, no entanto é aceitável considerar-se uma célula microcelular com um tamanho médio de célula sempre inferior a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  [42,47,49,56].

O desenvolvimento desta gama de espumas foi promovido por *Suh* na década de 80, com o objetivo de reduzir a densidade de alguns polímeros sem prejudicar a sua tenacidade, sendo que ao diminuir a densidade também se diminui a massa do polímero baixando o custo deste [42,56-58]. Em suma, este estudo permitiu evoluir de forma progressiva na tentativa de melhorar algumas das desvantagens associadas às espumas convencionais.

Estudos apontam sucesso na formação de espumas microcelulares aplicadas a alguns polímeros conhecidos dos quais de destacam o, poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinilo (PVC), policarbonato (PC) [42,49,56,58]. Esta gama de espumas oferece propriedades mecânicas promissoras em comparação às espumas macrocelulares apresentando boa resistência ao impacto, baixo custo, resistência mecânica considerável e baixo condutividade térmica e elétrica [49,58]. Contudo, requerem condições rigorosas de processamento das quais destaca-se a pressão [41,44,47].

No que diz respeito ao processo de fabrico das espumas microcelulares, além dos processos já referenciados na Secção 2.4.1 para as espumas celulares, o mais abordado nos estudos sobre espumas microcelulares envolve duas etapas. Na primeira etapa, a amostra de polímero é saturada, à temperatura ambiente, num recipiente a uma pressão moderada  $\approx 2 - 6$  MPa com gases não reativos tais como  $\text{N}_2$ , Ar e  $\text{CO}_2$ . O tempo de saturação é longo o suficiente para se conseguir uma concentração uniforme de gás na amostra de polímero. Na segunda etapa, após a amostra saturada ser retirada do recipiente, é aquecida à temperatura de formação da espuma, durante um período de tempo que permita a nucleação e o crescimento

da bolha, resultando em espumas com tamanhos de células da ordem dos micrómetros [42,56,58]. A diferença neste processo de fabrico está no estado em que são formadas as espumas, note-se que as bolhas formam-se em estado sólido sem que o polímero chegue a fundir, sem haver efeitos da tensão superficial.

No entanto, visto que as espumas microcelulares são ainda um tema em investigação, não há consenso total sobre o melhor procedimento a adotar. Posto isto, nesta dissertação no Capítulo 5 é abordado um método inovador na produção de espumas microcelulares.

Atualmente, esta classe de espumas continua ainda em estudo permanente no que diz respeito a materiais a utilizar, processos de fabrico inovadores e novas aplicações [42,44,58]. Estes estudos permitem obter o máximo potencial destas espumas para que a aposta financeira alcance o maior retorno possível a nível tecnológico.

## **2.5. ESPUMAS DE EVA/PE PARA CALÇADO ORTOPÉDICO**

### **2.5.1. Resinas base**

As resinas base escolhidas para produção de espumas para calçado ortopédico ao longo dos últimos tempos têm-se fixado nos termoplásticos olefínicos como o PE, o copolímero EVA, ou mesmo a mistura de ambos.

O polietileno (PE) é obtido a partir da polimerização do etileno (E), uma olefina simples, através da ação de iniciadores e catalisadores, formando uma estrutura que consiste em ligações C-H (carbono - hidrogénio) [59]. Quando essas ligações não têm ramificações tem-se o polietileno de alta densidade (HDPE), já no caso contrário, quando se tem ramificações, tem-se o polietileno de baixa densidade (LDPE) [46].

O PE é um termoplástico semicristalino, assim as suas propriedades dependem das quantidades relativas das fases amorfas e cristalinas [46]. Este é um dos materiais plásticos mais utilizados, devido ao seu baixo custo aliado à ampla gama de propriedades que detém, destacando-se o fácil processamento e resistência ao impacto, sendo estas desejáveis para muitas aplicações [60-61].

Dependendo das condições efetuadas aquando a polimerização pode-se desenvolver cinco tipos diferentes de polietileno: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) e polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE) [60,62]. No entanto, como

referido, os tipos de PE mais comumente utilizados são o LDPE e HDPE. O primeiro tem como principais características o facto de ser flexível, apresenta elevada resistência ao impacto e tenacidade, e ostenta ainda, boa processabilidade, no entanto a permeabilidade à água é baixa [63]. Relativamente ao segundo, é caracterizado essencialmente pelas mesmas características que o anterior, no entanto é considerado rígido, com elevada resistência química, e resistência a temperaturas elevadas [63]. O HDPE possui melhores propriedades mecânicas do que o LDPE. Na Tabela 2:1 encontram-se as propriedades fundamentais destes dois tipos de polietileno.

Tabela 2:1 - Propriedades do LDPE E HDPE [64].

<b>Propriedades</b>	<b>LDPE</b>	<b>HDPE</b>
<b>Massa específica [kg/m<sup>3</sup>]</b>	912 – 925	950 – 960
<b>Ponto de fusão [°C]</b>	110 – 112	125 – 132
<b>Alongamento na rotura [%]</b>	100 – 800	50 – 1200
<b>Resistência à tração [MPa]</b>	6,9 – 16	20 – 40
<b>Dureza</b>	40 – 50 [Shore D]	50 – 60 [Brinell MPa]

O etileno acetato de vinilo (EVA) é obtido a partir da reação de copolimerização do etileno (E) com acetato de vinilo (VA), em que as formulações conseguidas deste copolímero variam nas frações relativas de E e VA [65-67]. Este copolímero faz parte de um grupo de poliolefinas que é composto por termoplásticos tais como, PE de alta, média e baixa densidade. Na Figura 2:6 apresenta-se a estrutura química do acetato de vinilo usado para a formação do EVA.

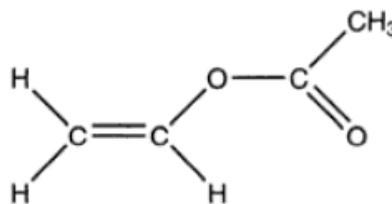


Figura 2:6 - Estrutura química do acetato de vinilo (VA) {adaptado de [46]}.

Assim, o EVA é constituído por unidades de E e VA, em que as últimas são geralmente o componente que se apresenta em menor número. A incorporação de VA reduz a cristalinidade do etileno pois são interrompidos os segmentos de ligação das unidades de E e VA. Esta redução do grau de cristalinidade leva a melhorias na flexibilidade, resistência ao impacto e a uma redução na dureza [62,65]. Além disso, o grau de VA aumenta a polaridade do EVA, o que melhora a compatibilidade com certos tipos de plastificantes e agentes de expansão, a permeabilidade ao vapor de água e resistência ao óleo [16].

É possível encontrar no mercado diferentes tipos de EVA dependendo da percentagem de VA, sendo adequados a certos tipos de aplicações [62]. As principais características do EVA quando se usa um VA com teor médio 12 - 20 % são, excelente resistência ao impacto, alta transparência, baixa massa molar, facilmente reticulável e processável, elevada resistência à rotura sob tensões à temperatura ambiente e à fragilidade a baixas temperaturas [36,62,66]. Na Tabela 2:2 encontram-se algumas propriedades deste copolímero.

*Tabela 2:2 - Propriedades do etileno acetato de vinilo (EVA) [16,41].*

<b>Propriedades</b>	<b>EVA</b>
<b>Massa específica</b> [ $kg/m^3$ ]	930 – 950 (9 – 29 % VA)
<b>Ponto de fusão</b> [ $^{\circ}C$ ]	47 – 100 (9 – 40 % VA)
<b>Alongamento na rotura</b> [%]	300 – 750
<b>Resistência à tração</b> [MPa]	15 – 28
<b>Dureza</b> [Shore A] [11]	25 – 65

A baixa densidade do EVA é a propriedade mais relevante deste produto pois permite obter uma espuma microcelular de baixo peso. Aliada a esse fator tem-se as boas características mecânicas tais como, flexibilidade, resistência ao impacto e baixo custo [68-69].

### **2.5.2. Estudos de produção de espumas**

Ao longo das últimas décadas foram vários os autores que estudaram e deram a conhecer com os seus relatos as espumas, quer sejam materiais envolvidos na produção destas, métodos de fabrico, ensaios efetuados e aplicações em causa. As espumas de polietileno são consideradas uma das mais importantes a nível económico, tendo a sua comercialização iniciado a 1940 [70]. A produção destas em mistura com o EVA tem vindo a crescer devido às propriedades e vantagens atrás mencionadas, assim como elevada flexibilidade, resistência ao impacto e controlo de célula aberta, permitindo assim a aplicação deste tipo de espumas em vários setores [50].

*Reyes-Labarta et al.* [71] expõem inicialmente que as espumas produzidas da mistura EVA/PE são apontadas como aplicáveis no campo do calçado. Estas têm como processo de fabrico habitual um molde sujeito a pressão elevada e aquecido, onde ocorre a reticulação e expansão da espuma, sendo que no final após o devido arrefecimento obtém-se a espuma com as dimensões desejadas. O relato deste estudo prende-se com a influência do agente expensor,

azodicarbonamida e do agente ativador óxido de zinco usados vulgarmente nas misturas de EVA/PE. Verificou-se que o mecanismo de decomposição do agente expensor é mais significativo quando se incorpora a resina EVA, e o óxido de zinco usado como ativador diminui a temperatura de decomposição do expensor.

Face à compatibilidade das misturas EVA/PE, *Faker et al.* [72] estudaram a sua morfologia e propriedades mecânicas com diferentes composições tendo-se averiguado que dependendo das formulações usadas os resultados são influenciados obtendo-se variadas interpretações. A partir dos resultados das propriedades térmicas verificou-se que a mistura de PE e EVA diminui a temperatura de fusão da fase PE e aumenta a temperatura de fusão da fase EVA. Averiguou-se, também, que embora a interação interfacial da mistura no estado fundido tenha influência nas propriedades mecânicas da mistura, o comportamento da mistura EVA/PE também pode ser afetada pelo processo de cristalização.

Um fator preponderante nas espumas que se aplicam ao calçado é a temperatura pois, esta desempenha um papel importante no que diz respeito ao desenvolvimento de problemas associados aos pés provocando até o desconforto. Como tal, as espumas devem ser de tal forma produzidas que resistam a um intervalo de temperatura relativo ao amortecimento e estabilidade. *Shariatmadari et al.* [2] testaram essa variável tendo concluído que, as espumas testadas a temperaturas elevadas apresentam algum grau de amolecimento enquanto que a baixas temperaturas há maior quantidade de absorção de energia.

No que diz respeito à produção de espumas, existem diversas metodologias desenvolvidas e estudos. Em 1976, *Wada et al.* [73] estudaram o processo de formação de espumas de EVA com célula aberta. Os passos efetuados foram: a mistura dos componentes a frio, o aquecimento/fusão sob pressão para promover a reticulação, e por fim, a remoção da pressão para proporcionar o crescimento livre da espuma. Após a concretização das experiências concluíram que, a reticulação da resina potenciava a formação de espumas com percentagem de célula aberta de valores superiores a 40 %.

Anos mais tarde (1979), *Shikinami et al.* [74] abordaram, também, o processo de produção de espumas com níveis entre 50 – 90 % de célula aberta. Este desenvolvimento era relativamente diferente ao relatado anteriormente pois, implicava a modificação da resina base para que fosse fotossensível aos raios do ultravioleta (UV). Assim sendo, era necessária a exposição fototérmica do material, a pressão normal, para completar a etapa de reticulação durante a expansão. A desvantagem que apresentaram prendeu-se com o facto de o método

adotado ser constituído por um número elevado de etapas, tornando-se assim, mais caro e industrialmente complexo. Além disto, os reagentes para fotomodificação possuíam toxicidade.

Passada quase uma década, em 1984, é que alguns autores especializaram-se em produção de espumas de poliolefinas reticuladas. *Senuma et al.* [75] estudaram o processo e composição para produzir espumas de poliolefinas reticuladas com célula aberta através, de três métodos de produção das espumas. Num primeiro método procederam à compressão em placas e posterior expansão executada na estufa. O segundo método envolvia apenas a estufa para o crescimento da espuma. Por fim, o último método compreendia a estufa e o crescimento da espuma numa placa de aquecimento. Entre as metodologias testadas, as principais características da espuma que se retiveram foram, espumas com célula aberta, flexíveis e macias. No mesmo ano, *Ito et al.* [76] conceberam também, um método para produção de materiais celulares com célula aberta, a partir de poliolefinas reticuladas. As etapas fundamentais do desenvolvimento destas espumas foram: i) a mistura dos componentes necessários; ii) a moldação da mistura expansível e reticulável; iii) expansão por compressão da mistura moldada e reticulação por aquecimento, e, por fim, iv) a etapa da deformação mecânica da peça moldada para destruição das membranas celulares originando uma maior percentagem de célula aberta. De vários exemplos estudados, pôde-se concluir que foi quase sempre conseguido o objetivo de percentagem de célula aberta superior a 40 %.

*Hovis et al.* [77] conseguiram, em 1992, extrudir espumas etilénicas com célula aberta e fechada. As formulações que testaram eram essencialmente constituídas por LDPE e usavam clorofluorcarbono (CFC) ou hidroclorofluorcarbono (HCFC) como agentes expansores. Numa formulação que continha maior percentagem de EVA a espuma de célula fechada e aberta, depois de dias a sujeita a esforços de compressão recuperou quase na totalidade o seu diâmetro, um comportamento semelhante ao das espumas de célula aberta. Ao testar uma formulação com a mesma percentagem de EVA e LDPE a estrutura da célula era considerada geralmente pequena, mas com algumas células grandes que tinham como tendência dirigirem-se para o centro da espuma obtida. Por fim, e como forma de comparação, a formulação constituída só por LDPE permitiu obter uma superfície lisa e brilhante e um tamanho de célula muito pequeno e uniforme.

Outro método de produção de espumas com célula aberta foi abordado por *Kozma et al.* [78] em 1999, ao envolver a extrusão para enxerto/modificação da poliolefinas base, mistura e duas fases de compressão. As várias formulações analisadas permitiram concluir que o

conteúdo de célula aberta é sempre garantido com valores superiores a 40 % de célula aberta. Mais recentemente, em 2002, *Liu* [79] estudou um procedimento para preparar espumas de EVA. Assim, foram identificadas quatro etapas indispensáveis a esse desenvolvimento, nomeadamente: i) a mistura dos componentes; ii) a primeira fase de expansão e cura (em que o volume total da cavidade ocupado é pequeno); iii) a segunda fase de expansão e cura (caracterizada por uma maior ocupação do volume da cavidade), e, por fim, iv) a etapa da desmoldação da peça. As espumas resultantes deste procedimento podem ser usadas para palmilhas, almofadas ou outros similares.

Em estudos preliminares realizados no âmbito do projeto em que se insere este trabalho [80], relativos à produção de espumas para calçado ortopédico, foi elaborada uma avaliação exploratória do desempenho dos materiais EVA, HDPE, da mistura EVA/HDPE, e proposto um processo de fabrico adequado. Para tal desenvolveram-se diferentes etapas de estudo no que diz respeito a formulações escolhidas, sendo que a mistura destas foi efetuada num misturador intensivo e o processamento das espumas deu-se numa prensa através da moldação por compressão. Na primeira fase testaram-se quatro formulações com 100 % EVA e uma mistura EVA/HDPE.

Comparando os resultados obtidos dos ensaios efetuados às misturas elaboradas com uma espuma utilizada na área da saúde para o efeito pretendido pode dizer-se essencialmente que, a dureza da mistura EVA/HDPE apresentada era muito elevada. Relativamente à estrutura as formulações apresentavam-se como não microcelulares sendo que o tamanho e a forma eram muito irregulares e heterogéneos. Concluiu-se então que para uma fase seguinte dever-se-ia diminuir o conteúdo de HDPE e aumentar o conteúdo de agente expensor nas misturas EVA/HDPE.

Na segunda fase do trabalho ajustaram-se as formulações com as indicações atrás citadas. Considerando os resultados obtidos nas duas fases, decidiu-se prosseguir para a fase três usando a formulação EVA/HDPE pois esta, entre as outras, era a que apresentava resultados mais bem conseguidos, principalmente a nível microscópico, onde se verificou um tamanho de célula mais reduzido e uniforme. Assim na terceira fase, variou-se a percentagem do volume da cavidade do molde a usar e analisou-se os resultados obtidos. A dureza medida foi considerada um pouco menor em relação aos anteriores, e o tamanho de células encontrado também foi mais reduzido. Nesta fase realizou-se também um estudo da permeabilidade ao vapor de água, sendo que os resultados não foram os desejáveis.



---

## **Capítulo 3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

Como indicado no Capítulo 1, na secção relativa aos objetivos desta dissertação, o trabalho foi dividido em duas fases com o desígnio de atingir o objetivo final. Relembrando, a primeira fase diz respeito à produção e caracterização de uma quantidade razoável de formulações com o objetivo de selecionar a formulação mais promissora para a fase seguinte do trabalho. Em simultâneo, foi efetuada a caracterização das espumas de referência ao estudo de modo a comprovar os problemas apresentados e assim melhorar os resultados obtidos. A segunda fase aborda a formulação selecionada com maior detalhe com base nos resultados da primeira fase, sendo caracterizada de forma mais abrangente visando a otimização das suas propriedades para a aplicação em estudo.

Assim sendo, este capítulo divide-se em três secções onde está patente a discretização das metodologias experimentais e técnicas de caracterização essenciais para o desenvolvimento do trabalho em estudo, comuns às duas fases de trabalho desta dissertação. A primeira secção diz respeito à seleção das espumas que servem como referência ao estudo, apresentando-se assim uma espuma poliuretano e uma espuma EVA. Ainda neste ponto dá-se ênfase aos reagentes selecionados para a produção das espumas relativas ao estudo. Na secção seguinte apresentam-se as tecnologias de produção abordadas para o fabrico das espumas. Por fim, expõem-se as técnicas de caracterização essenciais à análise das propriedades das espumas produzidas e espumas de referência ao estudo.

### **3.1. SELEÇÃO DE MATERIAIS**

#### **3.1.1. Espumas de referência para o estudo**

O presente estudo intitulado de “produção de espumas para calçado ortopédico” envolve a produção de espumas com o objetivo de tentar melhorar os problemas associadas às palmilhas existentes para calçado ortopédico, como se abordou no primeiro capítulo.

Perante o objetivo traçado apresenta-se de seguida uma breve descrição de duas espumas atualmente utilizadas para a produção de palmilhas para calçado ortopédico, selecionadas como espumas de referência e de comparação relativamente às espumas a produzir, ilustradas na Figura 3:1.



Figura 3:1 - Espumas de referência: à esquerda, representação das placas de espuma de PU [81]; à direita, representação das placas de espuma EVA.

O primeiro material é uma espuma de poliuretano (PU) que tem sido utilizada para aplicações médicas e denominada - *Poron Medical® 4708 Urethane*, sendo produzida pela *Rogers Corporation* [81]. Caracteriza-se principalmente por apresentar uma absorção ao impacto superior às espumas da concorrência, elevado retorno energético, ou seja, capacidade de recuperar a forma, e tem associado conforto durante um longo prazo. Isto acontece pois é característica de uma espuma de célula aberta e microcelular com capacidade de respirabilidade. Possui ainda, elevada resistência à deformação, estrutura microcelular com célula aberta, resistência a fungos e possibilidade de ser maquinada/cortada.

As placas destas espumas existem numa grande variedade de tamanhos e densidades, estando disponíveis placas com espessuras entre 1,5 e 12,7 mm. Na Figura 3:1, estão ilustradas essas placas de PU. Na Tabela 3:1 apresentam-se algumas das propriedades indicadas para esta espuma, parte das quais serão aferidas no presente estudo.

Tabela 3:1 - Propriedades da espuma *Poron Medical® 4708 Urethane* [81].

<b>Propriedades</b>	<b>Método de teste</b>	<b>Características</b>
<b>Massa específica</b> [kg/m <sup>3</sup> ]	ASTM D 3574	240 – 320
<b>Deformação permanente à compressão</b> [% máx.]	ASTM D 3574 (70 °C)	10
<b>Resistência à compressão</b> [kPa]	ASTM D 3574 @ 25% Deflection	41 – 111
<b>Dureza</b>	Shore “00”	63 – 66
<b>Permeabilidade ao vapor de água</b> [g/m <sup>2</sup> /24h]	ASTM E 96	200

O segundo material que servirá igualmente como referência para o estudo realizado é uma espuma EVA (etileno acetato de vinilo), representada na Figura 3:1. Foi fornecida pela empresa *Poleva* e a informação facultada sobre esta espuma é que possui uma dureza Shore A de 25.

### 3.1.2. Reagentes usados para a produção de espumas

Com base nos estudos mencionados no capítulo anterior, que antecederam este trabalho [71-80], descritos sucintamente na Secção 2.5.2, os materiais que se entendeu serem os mais promissores para o desenvolvimento das espumas requeridas são os que se apresentam na Tabela 3:2.

Tabela 3:2 - Materiais selecionados para o estudo das formulações de espumas.

<b>Material</b>	<b>Marca/Fornecedor</b>	<b>Características</b>
<b>Etileno acetato de vinilo (EVA)</b>	Exxon	VA = 20 wt. %
<b>Poliétileno de alta densidade (HDPE)</b>	Repsol YPF (Alcudia C240)	MFI = 0,2 g/10 min (190 °C; 2,16 kg/h)
<b>Agente Expansor</b>	Azodicarbonamide (Acros-Organics)	Texpansão > 195 – 202 °C
<b>Óxido de zinco (ZnO)</b>	-	-
<b>Silano</b>	Triethoxyvinylsilane – VTEO (Acros-Organics)	-
<b>Peróxido de dicumilo (DCP)</b>	Perkadox BC-40 (Akzo-Nobel)	Masterbatch com base EPDM T ½ = 12 min @ 170 °C
<b>Óleo silicone</b>	Waker 10 (Wacker Chemie AG)	Viscosidade = 1 Pa.s

O EVA selecionado tem como principal característica a baixa densidade (0,940 g/cm<sup>3</sup> [82]) requerida para o estudo em causa. O tipo de polietileno utilizado, alta densidade, apresenta cadeia linear, ou seja, ostenta poucas ramificações, aumentando assim a resistência mecânica [46].

Para ter maior controlo sobre as condições de processamento e expansão optou-se por um agente expansor químico, denominado, azodicarbonamida. É frequentemente usado na produção de espumas com a mistura EVA/PE [41,57,71]. Apresenta-se na forma de pó amarelo, sendo que os produtos da sua total decomposição são brancos. Para que a decomposição deste agente de expansão seja total, recorre-se a um ativador de expansão, que permite aumentar a velocidade de decomposição do agente expansor [55]. Neste estudo, como se pode verificar pela Tabela 3:2, e tendo em conta as temperaturas de fusão das resinas base e temperatura de decomposição do peróxido usado, o uso de um ativador de expansão serve para diminuir a temperatura de reação do expansor permitindo assim que o processo reticulação/expansão da

espuma ocorra em simultâneo. Como ativador de expansão do azodicarbonamida usa-se o óxido de zinco [55]. A boa relação destes dois materiais está patente nos estudos demonstrados no capítulo anterior, Secção 2.5.2.

O agente silano apontado na Tabela 3:2 tem como função criar pontos de ligação entre o HDPE e o peróxido para garantir a reticulação da espuma. Já o peróxido de dicumilo atua como agente reticulante responsável pela formação de reticulações entre as cadeias do HDPE [41]. A reticulação dá-se quando este produto decompõe-se, a uma certa temperatura, gerando radicais livres com energia suficiente para criarem ligações químicas do tipo carbono-carbono. Este tipo de peróxido é o mais utilizado na formação de espumas pois, é o que apresenta melhor eficiência [55].

A utilização do óleo de silicone tem como objetivo baixar a viscosidade, exercendo a função de agente lubrificante a fim de auxiliar o processo de pré-mistura das formulações estudadas.

### 3.2. PRODUÇÃO DE ESPUMAS

A metodologia seguida para produzir espumas envolve uma sequência de tarefas que devem ser seguidas a fim de conseguir-se o pretendido. Na Figura 3:2 encontra-se representado um fluxograma com o seguimento das etapas necessárias para a realização da produção das espumas, sendo que nas seguintes secções apresentam-se essas mesmas devidamente descritas.

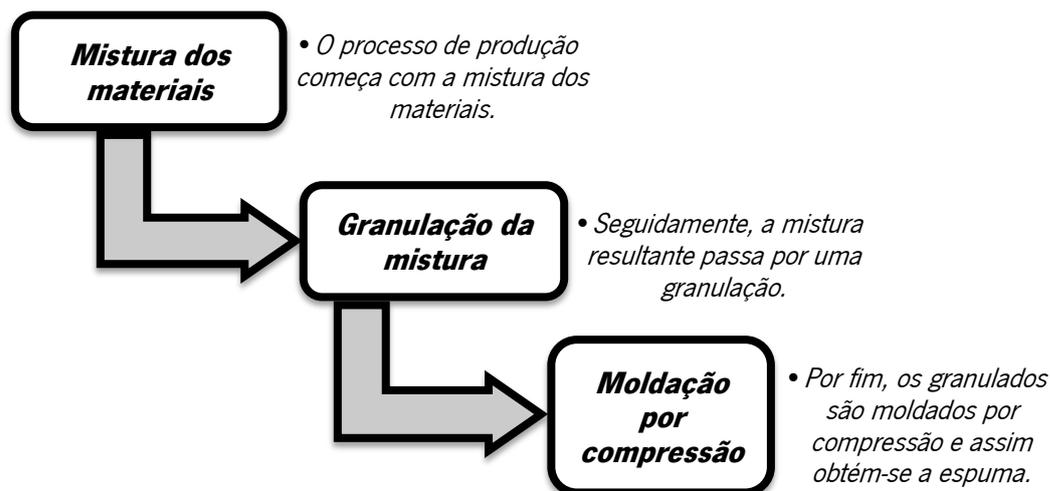


Figura 3:2 - Representação do processo relativo à etapa da produção de espumas.

### 3.2.1. Mistura/Granulação dos materiais

A mistura de dois ou mais polímeros pode ser obtida por dissolução dos materiais num solvente até que este se dissolva e evapore, ou então num misturador intensivo a uma temperatura que permita aos materiais misturem-se homoganeamente [83]. No presente trabalho optou-se pela mistura através de um misturador intensivo, pois é a mais simples de implantar à escala industrial. A escolha pela mistura prendeu-se, também, pelo facto de esta via permitir a possibilidade de afinar diferentes compostos obtendo-se misturas com características pretendidas à formação de espumas neste estudo. Preferindo a mistura beneficia-se também, no baixo custo dos materiais usados e equipamentos envolvidos assim como, na redução de resíduos [84-85].

A granulação permite a redução da dimensão dos materiais. A ação de corte do material é proporcionada por um rotor envolto de lâminas que vão desbastando o grosso do material em pedaços cada vez mais pequenos, designados por grânulos. O tamanho destes depende do diâmetro dos orifícios do crivo incorporado no granulador que permite a passagem para a zona final de descarga [86].

A mistura dos materiais foi efetuada num misturador intensivo *Haake Rheomix OS600*, representado na Figura 3:3, a uma temperatura inferior à temperatura de reação do agente expansor, e ainda mais baixa que a temperatura de reação do peróxido de modo a não provocar a reticulação e expansão no ato da mistura. A velocidade dos rotores e tempo de mistura foram estabelecidos de modo a obter uma mistura razoável, sendo que foram escolhidos com base nos estudos anteriormente citados [80].

Relativamente à preparação dos materiais, a resina HDPE foi previamente moída num moinho criogénico *Retsch*, usando um crivo de 1 mm e uma velocidade de 1400 rpm. A utilização do material em pó facilita a homogeneização da mistura preparada abaixo da temperatura de fusão dos seus componentes.

Para a realização da mistura dos materiais foi necessário ter em conta alguns registos essenciais à execução dessa tarefa, nomeadamente o volume do misturador para assim se saber a quantidade de material que era possível colocar. Assim, com base no volume máximo permitido pelo misturador intensivo *Haake*, que é de 69 cm<sup>3</sup>, e a capacidade máxima por este permitido, 70 % do volume total, e, mais ainda, sabendo que o EVA selecionado tem de massa específica 0,940 g/cm<sup>3</sup> [82], calculou-se então a massa máxima para cada mistura, perfazendo um total de 45,4 g. Posto isto, todos os materiais selecionados foram previamente pesados e

colocados num gobelé de modo a facilitar o transporte para o misturador e procedeu-se à mistura.

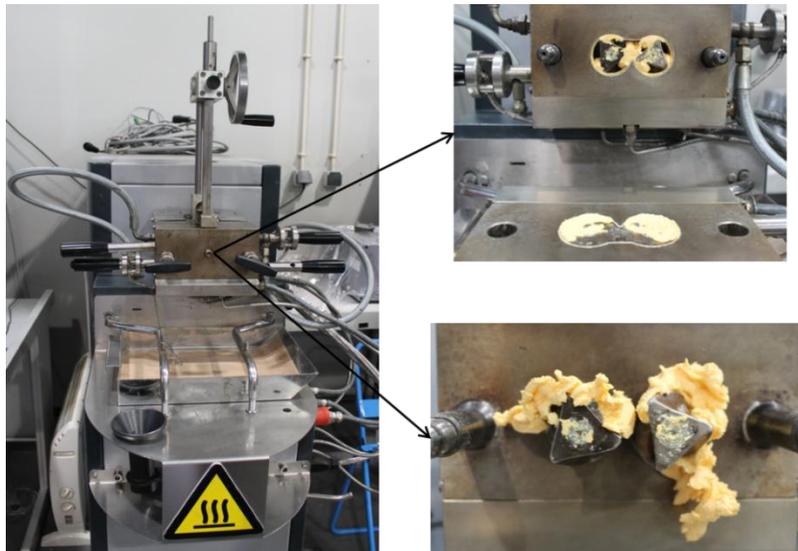


Figura 3:3 - À esquerda: Misturador intensivo Haake Rheomix OS600; À direita: Exemplo de aglomerados resultantes da mistura.

Após a realização de cada mistura, os aglomerados de material resultantes, representados na Figura 3:3, passaram por um granulador para reduzir a granulometria, de modo a que a formulação a moldar se apresentasse o mais homogênea possível. O equipamento utilizado para a granulação foi um granulador de nome *Grindo*, estando este ilustrado na Figura 3:4.

O mecanismo implicou a introdução do material a granular pela entrada superior do granulador, passando pelo corte através de um crivo de 4 mm de diâmetro, representado na Figura 3:4. No final obtiveram-se grânulos homogêneos das diferentes formulações produzidas, como se depreende pela Figura 3:4.

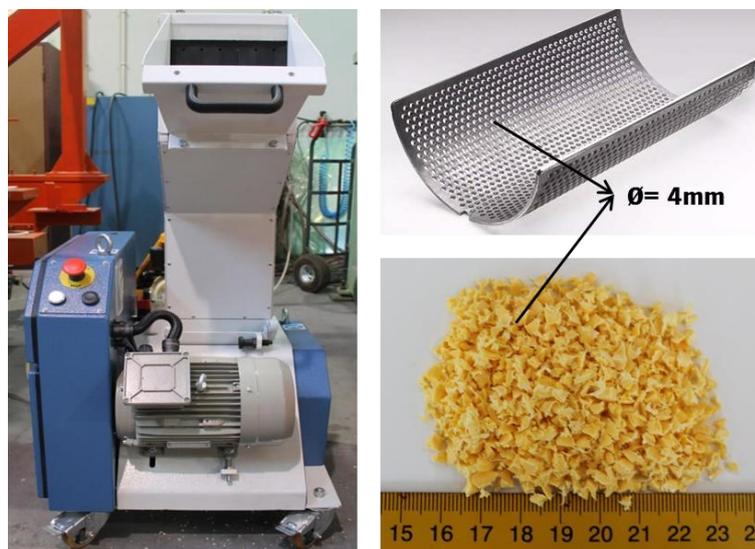


Figura 3:4 - À esquerda: Granulador Grindo; À direita: Crivo utilizado no granular com diâmetro de 4 mm e material granulado.

### 3.2.2. Moldação por compressão

No atual trabalho é abordada a moldação por compressão a quente para formação de espumas poliméricas [39]. Face à simplicidade do processo em causa e do baixo custo implicado, este género de moldação tem vindo a tornar-se um método com destaque no que diz respeito ao processamento de polímeros [87]. Relativamente à sua utilidade, uma mistura de polímeros é aquecida sob pressão em que atua um agente de expansão e um reticulante, permitindo a produção de espumas com a forma pretendida derivada das dimensões do molde [39-41].

A obtenção das espumas de cada formulação a testar resultou do processo de moldação mencionado. O ciclo de expansão/reticulação e compressão decorreu numa prensa *Moore*, ilustrada na Figura 3:5, de acordo com o seguinte procedimento: a) colocou-se o material no molde e deixou-se na prensa à temperatura estabelecida, durante o tempo definido sem aplicar pressão; b) registou-se o tempo decorrido até à expansão e o aumento da pressão que decorreu do aumento do volume do material no interior da cavidade; c) arrefeceu-se, sob a pressão gerada, durante um certo período de tempo; e) desmoldou-se a espuma obtida, como representado na Figura 3:5.



Figura 3:5 - À esquerda: Prensa Moore; À direita: Processo de moldação por compressão e espuma resultante.

Para a obtenção das espumas pretendidas usou-se um molde em alumínio composto por uma cavidade, conforme ilustrado na Figura 3:6. Este contém canais para escape de gases e um pistão que permite um controlo mais eficiente da pressão.

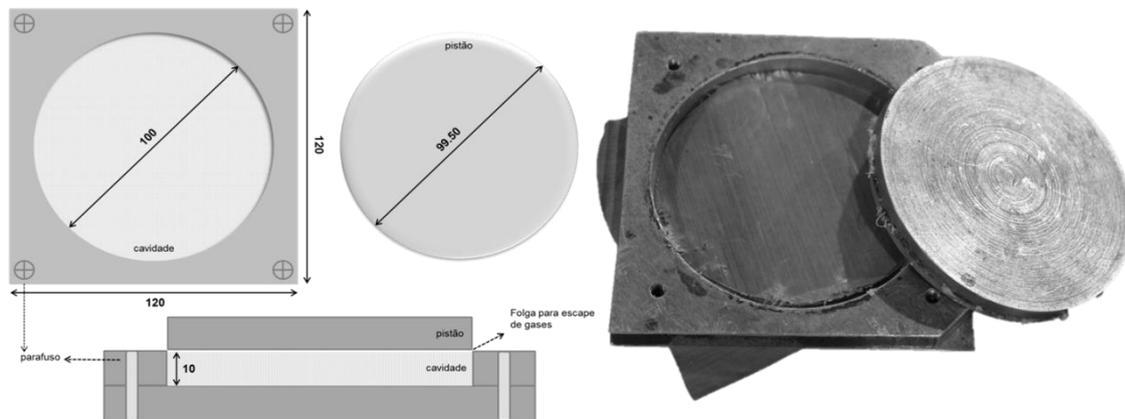


Figura 3:6 - Desenho técnico do sistema moldante usado na produção de espumas [80] e fotografia da ferramenta usada na produção das espumas.

### 3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.3.1. Ensaio de deformação permanente à compressão (compression set)

A capacidade de um material retomar a sua forma inicial após ser submetido a uma prolongada deformação permanente por compressão pode ser medida através do ensaio de deformação permanente à compressão, também conhecido como compression set [88-89]. Tendo em conta que o material em questão são espumas, estas sujeitas a um largo período de tempo sob pressões compressivas perdem a capacidade de voltar à forma inicial na sua totalidade, originando assim, uma diminuição da capacidade deste material ser utilizado durante muito tempo quando sujeito a esforços de compressão, como acontece com as palmilhas.

Para avaliar essa capacidade realizaram-se ensaios às espumas resultantes das formulações estudadas assim como às espumas de referência ao estudo, utilizando os dispositivos apresentados na Figura 3:7.

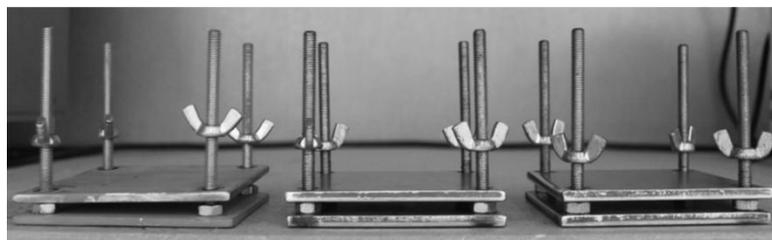


Figura 3:7 - Equipamento utilizado no ensaio de deformação permanente à compressão.

O procedimento usado, com base na norma ASTM D 3575 [90], compreendeu os seguintes passos: i) cortar 3 amostras paralelepípedicas de cada espuma a testar com 30x30x10 mm de dimensão; ii) medir a espessura inicial ( $t_0$ ) de cada uma dessas amostras com auxílio de um paquímetro; iii) colocar as amostras entre as duas placas metálicas do dispositivo e comprimir

com o aperto do espaçador até 50 % da sua espessura inicial, como se observa na Figura 3:8; iv) deixar as amostras em estado de compressão durante 22 horas à temperatura ambiente (23 °C); v) retirar as amostras do equipamento e medir a espessura final ( $t_f$ ) 1 hora e 24 horas após retirar as amostras.

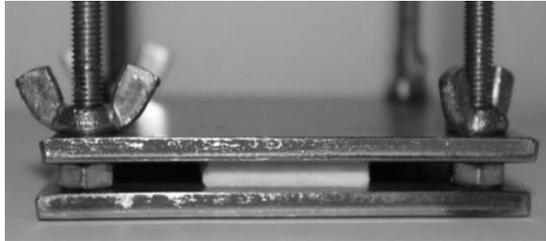


Figura 3:8 - Amostra comprimida no ensaio de deformação permanente à compressão.

A deformação permanente à compressão ( $C_d$ ), expressa em %, foi calculada com base na seguinte equação:

$$C_d = \frac{(t_0 - t_f)}{t_0} \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

Realizaram-se, também, ensaios de deformação permanente à compressão a 40 °C, para simular a temperatura máxima atingida pelo pé humano, e assim perceber a sua influência no estudo. Para este caso o procedimento adotado foi o mesmo realizado à temperatura ambiente, com a exceção de que para atingir a temperatura apontada utilizou-se a estufa (Estufa de Convecção *Binder*).

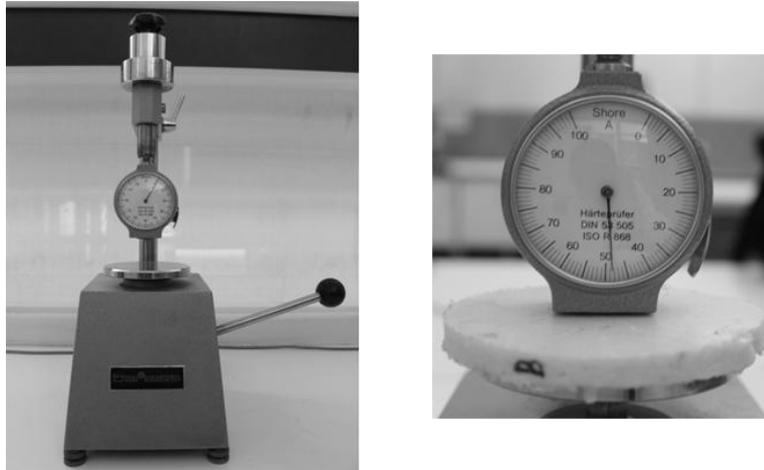
### 3.3.2. Ensaio de dureza

A resistência de um material à deformação por penetração é caracterizada pelo ensaio de dureza. Este divide-se em diferentes categorias dependendo do tipo de material em estudo, seja, cerâmico, metálico e polimérico. No presente trabalho, tratando-se de espumas poliméricas, o tipo de dureza indicada para medir as amostras a estudar é a dureza do tipo Shore A. Este tipo caracteriza-se por ser um ensaio dinâmico, em que um indentador incorporado num durómetro gera indentações ao longo da amostra. É, também indicado para materiais macios tornando-se a escolha ideia para os materiais usados no âmbito do projeto [91-92].

Os ensaios de dureza foram realizados às espumas obtidas das formulações estudadas assim como às espumas de referência ao estudo, utilizando o medidor de dureza Shore com indentador do tipo A da marca *Bareiss – Prüfgerate*, como ilustrado na Figura 3:9.

O procedimento para obter as medidas de dureza consistiu em: i) colocar a espuma no suporte do equipamento; ii) pressionar a alavanca do indentador com uma massa de 1 kg sobre

a espuma; iii) deixar o indentador em contacto com o corpo de prova entre 5 a 10 segundos, e registar o valor observado no indicador do durómetro, como observado na Figura 3:9.



*Figura 3:9 - Equipamento utilizado no ensaio de dureza - Durómetro Shore (tipo A) Bareiss – Prufgerate e amostra indentada.*

Foi sujeita a testes uma espuma de cada formulação estudada assim como dos materiais de referência, efetuando-se um número total de 10 indentações em cada uma dessas espumas. Para a realização deste ensaio seguiu-se a norma ASTM D 2240 [93].

### **3.3.3. Ensaio de resistência à compressão**

A resistência à compressão permite quantificar as características mecânicas de uma espuma ao encontrar a tensão que aplicada sobre esta promove a sua deformação reduzindo a espessura. Durante o ensaio é aplicada uma carga uniaxial, a uma taxa constante de deformação, dirigida para o interior da amostra causando uma redução na sua espessura, sendo que em simultâneo é registado pelo equipamento a carga aplicada e a deformação [94-96]. No final, é calculada a resistência à compressão, ou seja a tensão, resultante deste ensaio.

O estudo da resistência à compressão foi efetuado, por via de ensaios, às espumas obtidas das formulações desenvolvidas assim como às espumas que serviram de referência ao trabalho. Os ensaios realizaram-se utilizando a máquina universal de ensaios mecânicos, *INSTRON 4505*, ilustrada na Figura 3:10.



*Figura 3:10 - Equipamento utilizado no ensaio de resistência à compressão - Máquina universal de ensaios mecânicos, INSTRON 4505.*

O processo adotado para a realização deste ensaio teve em consideração a norma ASTM D 3575 [90], e consistiu em: i) cortar 9 amostras paralelepípedicas de cada espuma a testar com 30x30x10 mm de dimensão; ii) formar grupos de 3 amostras para cada espuma, dado que o ensaio requeria uma espessura mínima de 25 mm; iii) medir a espessura inicial de cada conjunto de amostras com auxílio do paquímetro, e introduzir esse valor no sistema do equipamento para mover a placa superior até que fique com a espessura correta; iv) calcular a espessura de cada conjunto de amostra com 25 % de deformação para colocar esse valor no sistema do equipamento a fim de este saber até que dimensão deve comprimir a amostra; v) posicionar o conjunto de amostra no equipamento, centrada na linha de carga axial, como se depreende da Figura 3:11; vi) iniciar o ensaio de resistência à compressão com uma velocidade de 10 mm/min.



*Figura 3:11 - Amostra comprimida no ensaio de resistência à compressão.*

Na Figura 3:12 apresenta-se uma curva típica resultante de um ensaio de resistência à compressão realizado a uma gama de espumas PU. De notar que este foi realizado com uma

percentagem de deformação superior a 70 %. O caso de estudo da dissertação, como referido atrás foi realizado com 25 % de deformação.

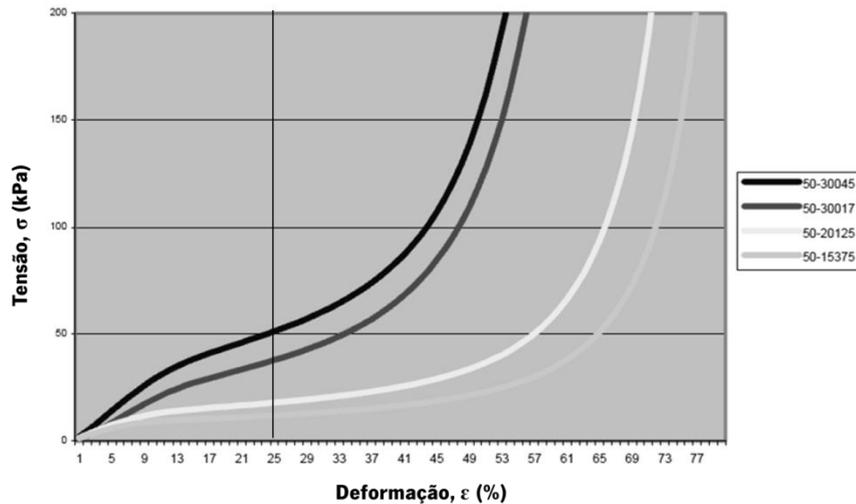


Figura 3:12 - Curva típica obtida do ensaio de resistência à compressão, neste caso para várias gamas de PU [adaptado de [97]].

A resistência à compressão ( $CD$ ), ou seja, a tensão necessária para reduzir a espessura da amostra até 25 % da espessura inicial, expressa em kPa, foi calculada com base na seguinte equação:

$$CD = \sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde  $F$ , corresponde à carga necessária para produzir uma deformação de 25 % por compressão da espuma ao longo da sua espessura, expressa em newton (N) e,  $A$ , refere-se à área superficial da amostra em  $m^2$ . A carga é fornecida pelo equipamento e a área é calculada tendo em conta as dimensões das amostras.

A deformação ( $\varepsilon$ ), expressão em %, obtida ao longo do ensaio e facultada pelo equipamento, é calculada por uma variação de espessuras das amostras através da seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{(\Delta_t)}{t_0} \times 100 \quad (\text{Equação 3.3})$$

Em que,  $\Delta_t$  corresponde à variação de espessuras das amostras entre a espessura inicial ( $t_0$ ) e a espessura correspondente ao instante para o qual se pretende calcular a deformação.

### 3.3.4. Ensaio de permeabilidade ao vapor de água

Um dos fatores que influencia o conforto nas palmilhas relaciona-se com o suor libertado pelo ser humano [98-99], assim o ensaio de permeabilidade é fundamental para a caracterização de espumas para aplicação em palmilhas. Como relatado anteriormente na

Secção 2.3, quanto mais permeável ao vapor de água a palmilha for melhores propriedades de respirabilidade terá, permitindo a passagem do suor sem que este se acumule, retardando o processo de degradação da espuma.

A avaliação da permeabilidade das espumas estudadas e de referência, ao vapor de água, foi efetuada, utilizando o equipamento *Shirley water vapour permeability tester*, apresentado na Figura 3:13.

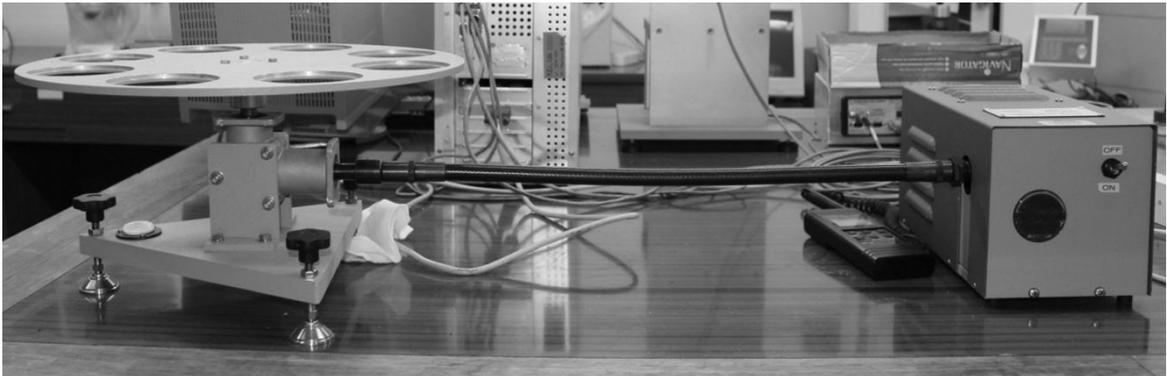


Figura 3:13 - Equipamento utilizado para o ensaio de permeabilidade ao vapor de água - *Shirley water vapour permeability tester*.

A realização deste ensaio procedeu-se de acordo com a norma BS 7209: 1990 [100]. Este ensaio requer uma humidade relativa de  $65 \pm 2 \%$  e temperatura de  $20 \pm 2 \%$ . Como se pode ver pela Figura 3:13, o equipamento utilizado contém uma mesa giratória com orifícios onde são colocados os recipientes com as amostras, e o motor que faz girar a mesa com as amostras.

A mesa giratória roda com uma velocidade uniforme de 6 rpm promovendo a agitação das partículas do fluxo de ar existente nos recipientes, evitando assim a sua acumulação. Na montagem do ensaio, como será explicado mais à frente, é utilizado um tecido de referência necessário à realização deste teste para o cálculo do índice de permeabilidade. Este tecido é de poliéster baseando-se numa malha de fibras sintéticas.

Em conformidade com a norma indicada, o procedimento experimental empregue foi efetuado seguindo as seguintes etapas: i) preparar 3 amostras de cada material a testar e 1 do tecido de referência, com diâmetro de 83 mm e espessura de 10 mm; ii) fazer um desbaste superficial em ambos os topos das espumas produzidas para remover a película de material fundido (skin), que resulta do contacto da espuma durante a fusão e a superfície do molde, formando um filme uniforme que impossibilita a permeação dos gases; iii) transferir, com o auxílio de uma bureta para cada recipiente de teste,  $46 \text{ cm}^3$  de água à temperatura ambiente ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ); iv) aplicar uma camada contínua de cola no bordo de cada recipiente; v) colocar, com cuidado, a amostra por cima da camada e cola, e depois o disco aplicando pressão e ao mesmo

tempo vedar com uma fita adesiva à volta de todo o recipiente; vi) posicionar os recipientes de teste na mesa giratória, como mostra a Figura 3:14, e ligar o equipamento para iniciar a rotação dessa mesma; vii) deixar a mesa giratória a rodar durante 1 hora estabelecendo o equilíbrio do gradiente do vapor de água nos recipientes; viii) ao fim desse tempo registar o peso inicial de cada recipiente de teste, correspondente à primeira pesagem, e depois voltar a correr o ensaio; ix) passado 24 horas desligar o equipamento e registar o peso final de cada recipiente de teste.

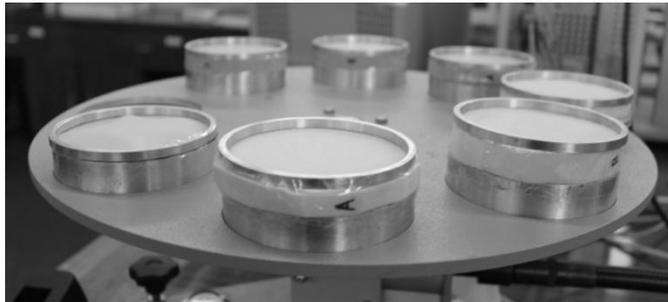


Figura 3:14 - Ensaio de permeabilidade ao vapor de água das espumas de referência (EVA e Poron).

A grandeza pretendida deste ensaio é o índice de permeabilidade ao vapor de água, no entanto primeiro é necessário calcular a permeabilidade ao vapor de água ( $WVP$ ) obtida em cada amostra, sendo que esta expressa-se em  $g/m^2/dia$ , e é calculada com base na seguinte equação:

$$WVP = \frac{24 \times M}{A \times t} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Em que  $M$  refere-se à perda de massa do conjunto entre a primeira e segunda pesagem em gramas (g);  $A$  é a área exposta, ou seja, área interna do recipiente em  $m^2$ ; e  $t$  o tempo decorrido entre as duas pesagens sucessivas em horas (h).

Assim, o índice de permeabilidade ao vapor de água de cada espuma, expresso em %, foi calculado com base na seguinte equação:

$$I = \frac{WVP_f}{WVP_r} \times 100 \quad (\text{Equação 3.5})$$

### 3.3.5. Microscopia ótica

Para a compreensão da estrutura interna das amostras, neste caso das espumas, é essencial o recurso à caracterização microscópica. Esta permite a determinação de parâmetros tais como, a estrutura celular presente e tamanho das células [16]. Análises de secções ou faces requerem o corte das amostras para se poder efetuar o estudo microscópico, em que as imagens são obtidas via câmara e tratadas através de um programa de tratamento de imagens [48].

Para a caracterização morfológica das espumas utilizou-se a lupa estereoscópica *Olympus* com captação das imagens através da máquina digital *Leica*. As imagens foram tratadas com o auxílio do software *Leica Application Suite*, com a finalidade de se observar a forma das células e calcular o tamanho dessas mesmas.

A preparação das espumas das formulações em pesquisa envolveu um corte transversal, como ilustrado na Figura 3:15, para análise da morfologia ao longo do volume da espuma. Assim, foram efetuadas medidas perto dos topos das paredes e na região central da amostra, como representado na Figura 3:15. Para gerar contraste nestas superfícies de análise pintou-se a superfície com um marcador de cor preta. A ampliação usada nestas espumas foi *Estereo 3.3x0.67* (lente da lupa x ampliação).

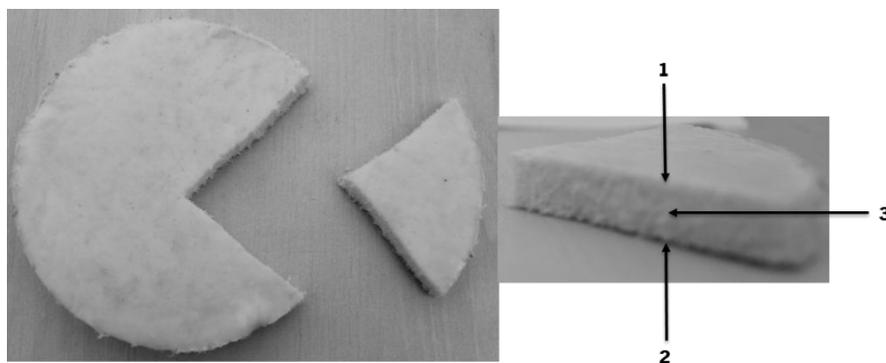
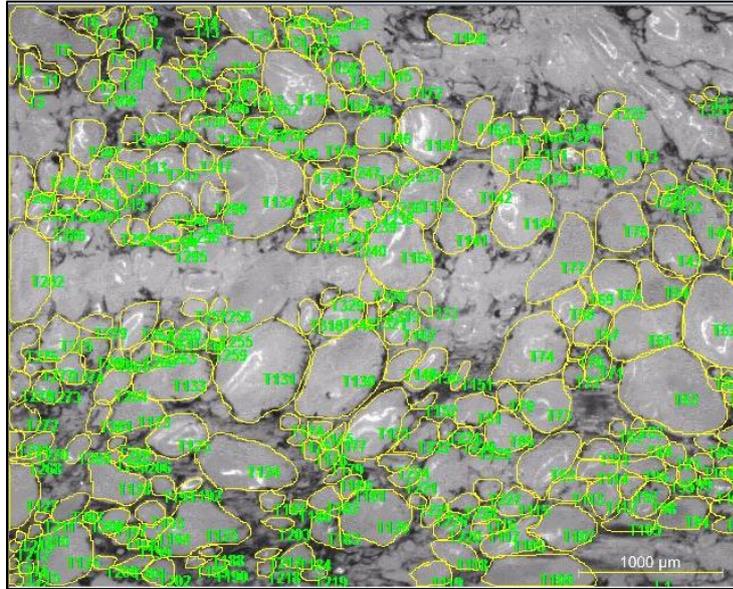


Figura 3:15 - Desenho representativo do corte efetuado: à esquerda, zona da espuma a analisar; à direita, 1 - parede 1, 2 - centro, 3 - parede 2.

Relativamente às espumas de referência a preparação foi realizado com um corte também transversal numa zona aleatória da espuma fornecida para ao estudo. O contraste necessário para análise microscópica foi efetuado com auxílio de uma almofada com tinta para carimbos. *Estereo 1.2x1.67* foi a ampliação usada para as espumas de referência ao estudo, diferente da ampliação usada nas formulações estudadas pois apresentavam tamanhos de células menores.

Após captura das imagens estas foram analisadas através do software *Image-pro plus*, sendo que em cada uma selecionou-se, aproximadamente, cerca de 100 células de forma aleatória numa ampliação adequada para determinar a sua dimensão, como ilustrado na Figura 3:16. A sua quantificação foi efetuada com auxílio do *Microsoft Office Excel* onde se realizou, primeiro, a exclusão de alguns valores que se mostravam disparem em relação aos outros obtidos pelo software, e em segundo, o cálculo da dimensão que inclui a determinação da média e do desvio padrão dos valores associados a cada amostra analisada.



*Figura 3:16 - Seleção aleatória de células através do software Image-pro plus para determinação da sua dimensão*

---

## **Capítulo 4 - ESTUDOS PRELIMINARES**

A primeira fase de desenvolvimento do trabalho envolveu um pré-estudo a nível de possíveis formulações para a aplicação em questão. Assim, analisaram-se em mais detalhe uma quantidade razoável de formulações e, em paralelo, caracterizaram-se as amostras produzidas, com o intuito de selecionar a formulação mais promissora para a fase seguinte do trabalho. Nestes estudos preliminares, caracterizaram-se também espumas de referência utilizadas na produção de palmilhas para calçado ortopédico. Isto para que a análise dos resultados obtidos apresente essas espumas como dados de comparação, completando assim o estudo efetuado.

Portanto, este capítulo envolve inicialmente a seleção das formulações a estudar partindo da escolha dos materiais apresentados na Secção 3.1. do capítulo anterior, e expondo-se de seguida as condições de processamento relativas a estas formulações. Como conclusão do estudo efetuado apresentam-se os resultados obtidos.

### **4.1. SELEÇÃO DAS FORMULAÇÕES**

Como referido anteriormente, o estudo desta dissertação envolve a produção de espumas para aplicar em calçado ortopédico sob a forma de palmilhas. Assim, foi essencial uma pesquisa aprofundada sobre as espumas, como estas se formam para este tipo de aplicação, os materiais envolvidos nas suas misturas e os métodos de fabrico aplicados. Após elegidos estes parâmetros, o passo seguinte foi a escolha das formulações a usar neste estudo.

A seleção das formulações para estes estudos preliminares foi concretizada com base nos resultados obtidos dos estudos apresentados no Capítulo 2, Secção 2.5.2. No geral, nestas pesquisas foram apresentadas diversas formulações que diferiam nas composições com o objetivo de produzir espumas. No caso mais particular, apresentou-se um projeto, em que se insere este trabalho de investigação, em que foi desenvolvido um processo de aperfeiçoamento de formulações com base em prescrições de diferentes autores, como se pode ver na descrição do Capítulo 2 na secção citada. Assim, tendo como base os resultados obtidos do projeto mencionado selecionaram-se quatro diferentes formulações.

Nesta primeira fase do trabalho desenvolvido as formulações escolhidas foram misturas de EVA com HDPE, que apresentaram melhores resultados nos referidos estudos [80]. Na Tabela 4:1, apresenta-se as diferentes composições e quantidades das formulações selecionadas.

Tabela 4:1 - Composição e quantidades das formulações testadas durante os estudos preliminares (valores indicados em %/g).

<b>Material</b>	<i>Formulação Base EVA/HDPE</i>	<i>Formulação - HDPE</i>	<i>Formulação + Expansor</i>	<i>Formulação - HDPE/+ Expansor</i>
<b>EVA</b>	75,25/34,163	80,00/36,320	72,75/33,029	77,50/35,185
<b>HDPE</b>	12,50/5,675	7,50/3,405	12,25/5,562	7,50/3,405
<b>Expansor</b>	10,00/4,540	10,00/4,540	12,50/5,675	12,50/5,675
<b>ZnO</b>	0,50/0,227	0,50/0,227	0,50/0,227	0,50/0,227
<b>Silano</b>	0,25/0,114	0,25/0,114	0,25/0,114	0,25/0,114
<b>DCP</b>	0,50/0,227	0,50/0,227	0,50/0,227	0,50/0,227
<b>Óleo</b>	1,25/0,568	1,25/0,568	1,25/0,568	1,25/0,568
<b>Total</b>			100/45,4	

Como se pode verificar a variação entre as diferentes formulações em relação à formulação base EVA/HDPE, deveu-se à modificação da percentagem de HDPE e de agente expansor, e por consequência da percentagem de EVA. Decidiu-se, assim, estudar o efeito de pequenas variações destes componentes. Isto porque, primeiramente estes são os principais responsáveis pela formação da espuma em estudo e como tal pretendeu-se estudar esta diferença nas formulações. Como mencionado nos estudos citados na Secção 2.5.2., o efeito da variação destes componentes recai sobre as propriedades das espumas obtidas, sendo mais um motivo do seu estudo.

A partir do valor máximo permitido pelo misturador intensivo, apresentado na Secção 3.2.1., calculou-se a quantidade de material a usar, para efetuar a mistura, de cada componente associado à formulação. Converteu-se então, as percentagens apresentadas na Tabela 4:1 em quantidades mássicas. As diferentes quantidades de material de cada componente a usar em cada formulação em gramas encontram-se explícitas na mesma tabela.

## 4.2. CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

Após a seleção das formulações a testar nestes estudos preliminares o passo seguinte foi definir as condições de processamento usadas nestes estudos para a produção de espumas correspondentes a cada uma das quatro formulações. Estas tiveram como base as condições apresentadas no projeto referido anteriormente [80].

A temperatura do misturador adotado foi de 85 °C, temperatura inferior à de reação do agente expensor e reticulante de modo que não ocorresse reticulação e expansão durante a mistura. A velocidade dos rotores e tempo de mistura estabelecidos foram, respectivamente, 20 rpm e 15 min.

A fase seguinte, a moldação das espumas, envolveu uma temperatura da prensa de 190 °C, temperatura esta acertada tendo em conta a temperatura de decomposição dos compostos envolvidos. O tempo envolvido para que ocorresse a expansão foi de 10 min., já o tempo necessário para o arrefecimento da espuma foi de 25 min.

Nesta fase do trabalho, estudos preliminares, optou-se por fixar um valor relativo à percentagem da cavidade do molde a usar. Como é sabido colocar 100 % de material num molde quando se trata de espumas vai ocorrer uma expansão defeituosa, como já se verificou em estudos anteriores, sendo que o mesmo se pode dizer de um valor extremamente baixo. Assim, o valor fixado para esta fase foi de 30 % do volume da cavidade do molde. Esta percentagem a adotar do volume da cavidade do molde tem origem no estudo referenciado. Posto isto calculou-se o volume da cavidade de acordo com a seguinte equação:

$$V_{cav.} = \pi \times r^2 \times h \quad (Equação 4.1)$$

Com auxílio da Figura 3:6 da Secção 3.2.2. determinou-se assim o volume da cavidade do molde, sendo que resultou num volume total de 78,54 cm<sup>3</sup>. Visto que se fixou um valor sobre a cavidade do molde a usar, o volume pretendido foi de 23,56 cm<sup>3</sup>. Tendo em conta esse volume e o valor da massa específica do EVA calculou-se a massa a utilizar para produzir cada uma das espumas que foi de 22,15 g.

Definidas as condições de processamento a fase seguinte foi produzir as espumas consoante o procedimento abordado na Secção 3.2. De seguida, expõe-se os resultados obtidos das caracterizações efetuadas.

### **4.3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Finalizado o processo que envolvia a produção das espumas avançou-se para a caracterização dessas. Esta incidiu em testes que avaliassem essas espumas de modo a confirmar a sua viabilidade para posterior aplicação a palmilhas ortopédicas. Como tal, realizaram-se ensaios de deformação permanente à compressão, dureza, permeabilidade ao vapor de água e microscopia ótica, todos descritos na Secção 3.3.

### **4.3.1. Deformação permanente à compressão (compression set)**

O ensaio de deformação permanente à compressão foi efetuado a 23 °C, tendo em conta as especificações da norma, e a 40 °C para simular a máxima temperatura que o pé atinge. Os resultados obtidos desse ensaio apresentam-se, respetivamente, na Figura 4:1 e Figura 4:2.

Pode ser observado na Figura 4:1, que a espuma EVA tem uma deformação permanente à compressão 2 vezes superior à das restantes espumas produzidas. Neste caso não é o que se pretende visto que para aplicações em calçado ortopédico pretende-se baixa deformação permanente à compressão. Como tal, neste caso tomou-se como material de referência a espuma Poron, pois encontra-se dentro dos valores adequados para a aplicação em causa, e possui aproximadamente 5 % de deformação permanente à compressão.

A 23 °C, a deformação permanente à compressão das formulações está ligeiramente acima dos 10 % dos valores apresentados pelo material de referência (Poron). De acordo com os resultados apresentados no gráfico da Figura 4:1, entre a primeira medição da espessura, efetuada 1 hora depois de terminado o ensaio (22h + 1h), e a segunda medição da espessura, realizada 24 horas depois de acabado o ensaio (22h + 24h), a espuma que apresenta melhor comportamento é a formulação – HDPE/ + Expansor. De notar que em estudos realizados [69] anteriormente foram avaliadas espumas em que a deformação permanente à compressão diminuía com o aumento do agente reticulante, no entanto esta aumentava com o aumento do teor de HDPE. De forma semelhante, neste caso de estudo pode-se associar a diminuição da deformação permanente à compressão da formulação em questão pelo compromisso encontrado entre baixo teor de HDPE e alto teor de agente de expansão.

Os resultados obtidos permitem identificar que as espumas nesta primeira fase de caracterização além de apresentarem uma deformação permanente à compressão superior à da espuma de referência garantem, ainda, pouca capacidade de recuperar a dimensão inicial, como se pode visualizar pela diminuição da deformação permanente à compressão, o que não é desejável para a aplicação em estudo.

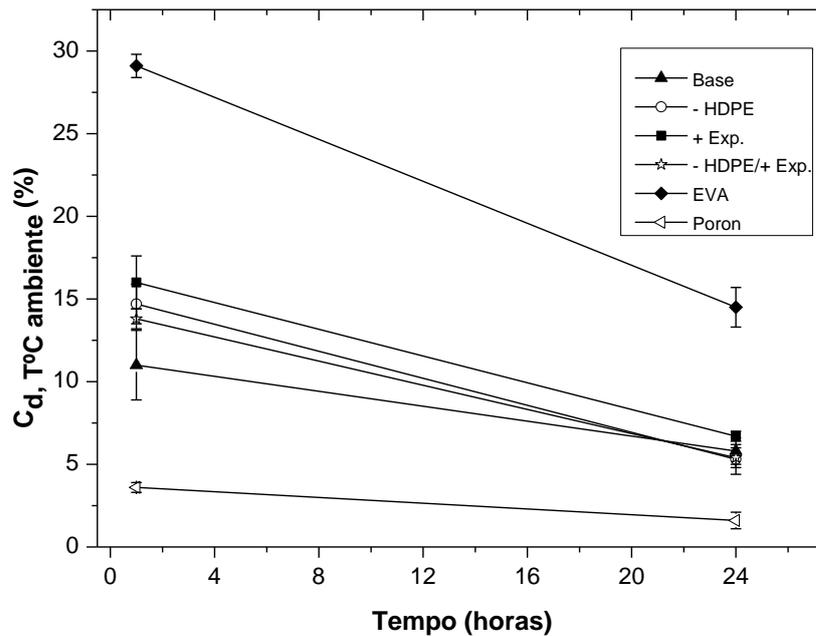


Figura 4:1 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura ambiente, para os estudos preliminares.

Do ensaio de deformação permanente à compressão realizado a 40 °C verifica-se um comportamento diferente; as espumas produzidas possuem uma deformação permanente à compressão 20 % superior à espuma escolhida como referência (Poron). A espuma EVA manifesta, ainda, um valor alto o que reforça a inadequação à aplicação em causa, por isso não é usada como material de referência.

Tendo em conta os resultados da Figura 4:2, entre as medições ocorridas às 22h + 1h e às 22h + 24h, a formulação que contém menor quantidade de HDPE é a que se mostra com valor mais baixo de deformação permanente à compressão. Em comparação com o ensaio realizado à temperatura ambiente, os valores obtidos no ensaio efetuado a 40 °C mostram-se relativamente superiores, como seria de esperar pelo facto do aumento de temperatura aumentar a mobilidade molecular [101].

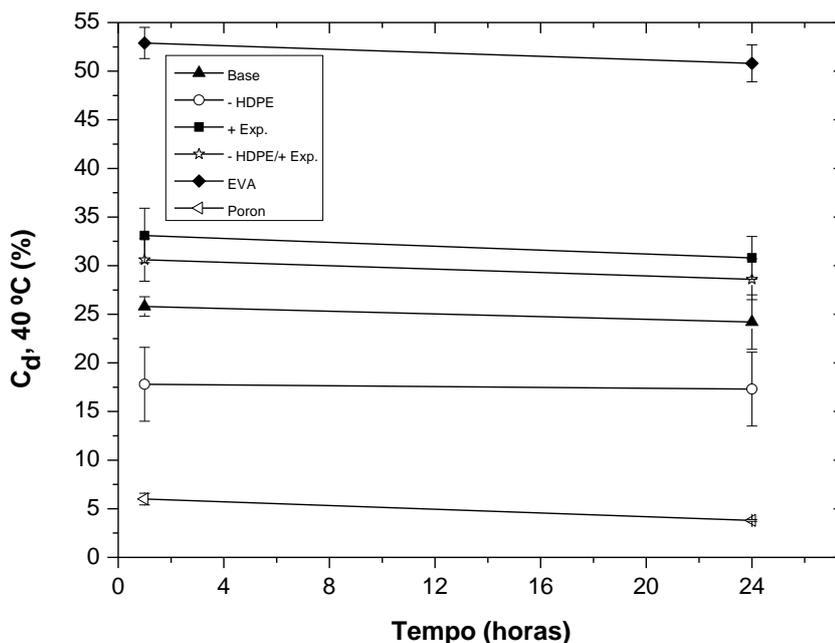


Figura 4.2 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura de 40 °C, para os estudos preliminares.

### 4.3.2. Dureza

Na Figura 4:3 apresentam-se os resultados obtidos no que diz respeito ao ensaio de dureza efetuado às formulações desenvolvidas e materiais de referência.

Por observação nota-se uma diferença entre os materiais de referência e as espumas produzidas, a qual está relacionada com a resistência das espumas. Note-se que a espuma de referência Poron apresenta célula aberta o que faz com que a resistência à penetração seja menor traduzindo-se num baixo valor de dureza. Relativamente às espumas das formulações estudadas a elevada dureza associada pode estar relacionada com o facto de serem de célula fechada, facto que foi comprovado com a análise microscópica efetuada. Este resultado compara-se com a dureza da espuma de referência EVA que apresenta células fechadas.

Para a aplicação da dissertação, o valor de dureza encontrado nas formulações estudadas ainda se encontra acima da gama encontrada na literatura (10 – 25 Shore A). Apesar disso, a espuma que apresenta o valor mais próximo da espuma referência com a dureza desejada (Poron) é a formulação – HDPE/+ Expansor.

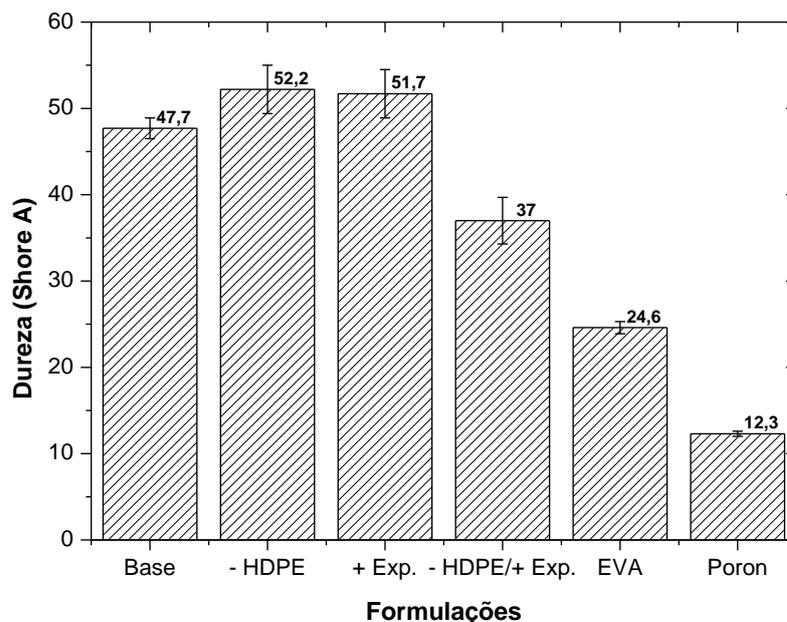


Figura 4:3 - Dureza para os estudos preliminares.

### 4.3.3. Permeabilidade ao vapor de água

Os valores apresentados na Figura 4:4 referem-se ao ensaio de permeabilidade ao vapor de água quer das espumas produzidas através das diferentes formulações quer dos materiais de referência.

Como referido na literatura a presença de células abertas ou fechadas influencia o índice de permeabilidade ao vapor de água das espumas. Assim compreende-se o facto da espuma referência EVA apresentar um valor extremamente baixo e a espuma referência Poron um valor mais elevado. Também foi relatado que para a aplicação em causa o valor desejado era o índice de permeabilidade mais elevado possível. Assim, neste estudo, tomou-se como referência a espuma Poron.

Comparando os resultados obtidos das espumas produzidas com o material de referência, estes são muito baixos. Estes valores provêm do facto das resinas base utilizadas neste estudo serem poliolefinas, que são por natureza apolares apresentando assim pouca afinidade para a permeação de água. No entanto, o valor mais alto entre as espumas produzidas é a formulação - HDPE/ + Expansor. Conclui-se então que com os resultados obtidos neste ensaio, as espumas produzidas a partir das formulações estudadas não são de todo permeáveis.

No produto final este resultado provocará uma degradação das palmilhas num curto espaço de utilização pois o suor ao incorporar-se no interior desta, sem se libertar, promoverá uma degradação mais célere [2].

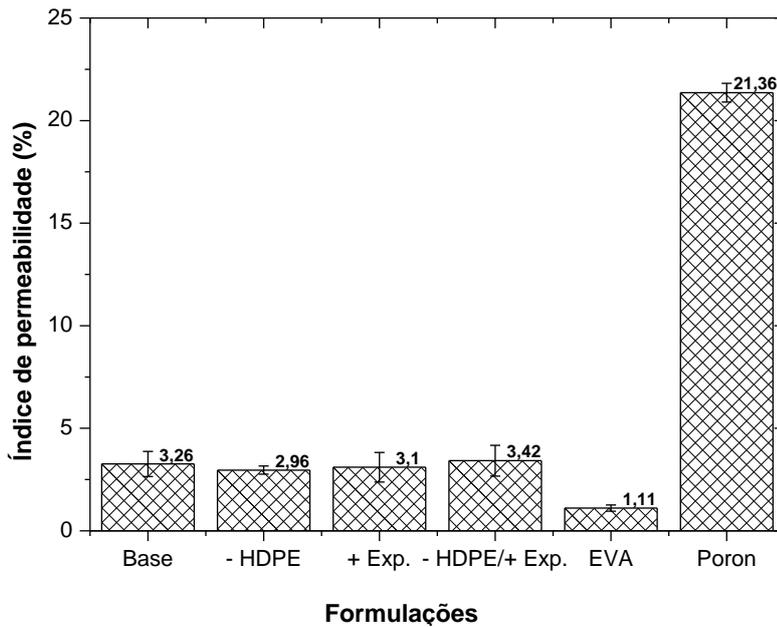


Figura 4:4 - Índice de permeabilidade ao vapor de água para os estudos preliminares.

#### 4.3.4. Microscopia ótica

De seguida, são apresentados os resultados obtidos da microscopia ótica. De modo a ter meios de comparação primeiramente analisou-se a estrutura das espumas de referência. As imagens obtidas estão representadas na Figura 4:5.

Verifica-se que estas apresentam células de menor dimensão e com uma distribuição mais homogênea. Relativamente à estrutura do tipo de célula, como se pode observar a espuma de referência EVA apresenta célula fechada, pois as células apresentam paredes inteiras que fazem a separação umas das outras, enquanto a espuma de referência Poron apresenta célula aberta observando-se as paredes destas quebradas.

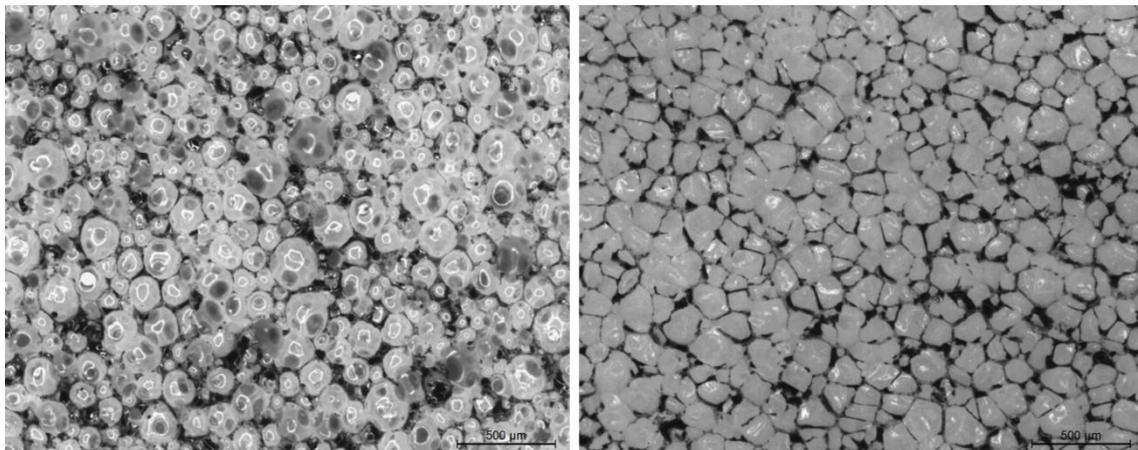


Figura 4:5 - Imagens de microscopia ótica relativas às espumas de referência ao estudo, à esquerda: espuma Poron, à direita: espuma EVA.

Como indicado na Secção 3.3.5, analisou-se o centro e a parede superior e inferior das espumas relativas às formulações selecionadas. As imagens obtidas por microscopia ótica estão ilustradas na Figura 4:6, Figura 4:7, Figura 4:8 e Figura 4:9.

No geral observa-se, quer entre cada amostra das zonas observadas, seja parede 1, parede 2 e centro, quer entre as quatro formulações, uma disparidade relativamente à forma e tamanho das células, pois como se pode verificar pelas figuras estas apresentam tamanho e forma de células muito irregular e heterogéneo. De notar que, a variação do tamanho das células depende da zona analisada em que se encontram as células.

Aponta-se, também, em algumas zonas a existência de resíduos de agente expansor que não se decompôs totalmente, sendo visível pelas zonas amarelas, tomando-se como exemplo de uma dessas zonas a assinalada na Figura 4:10.

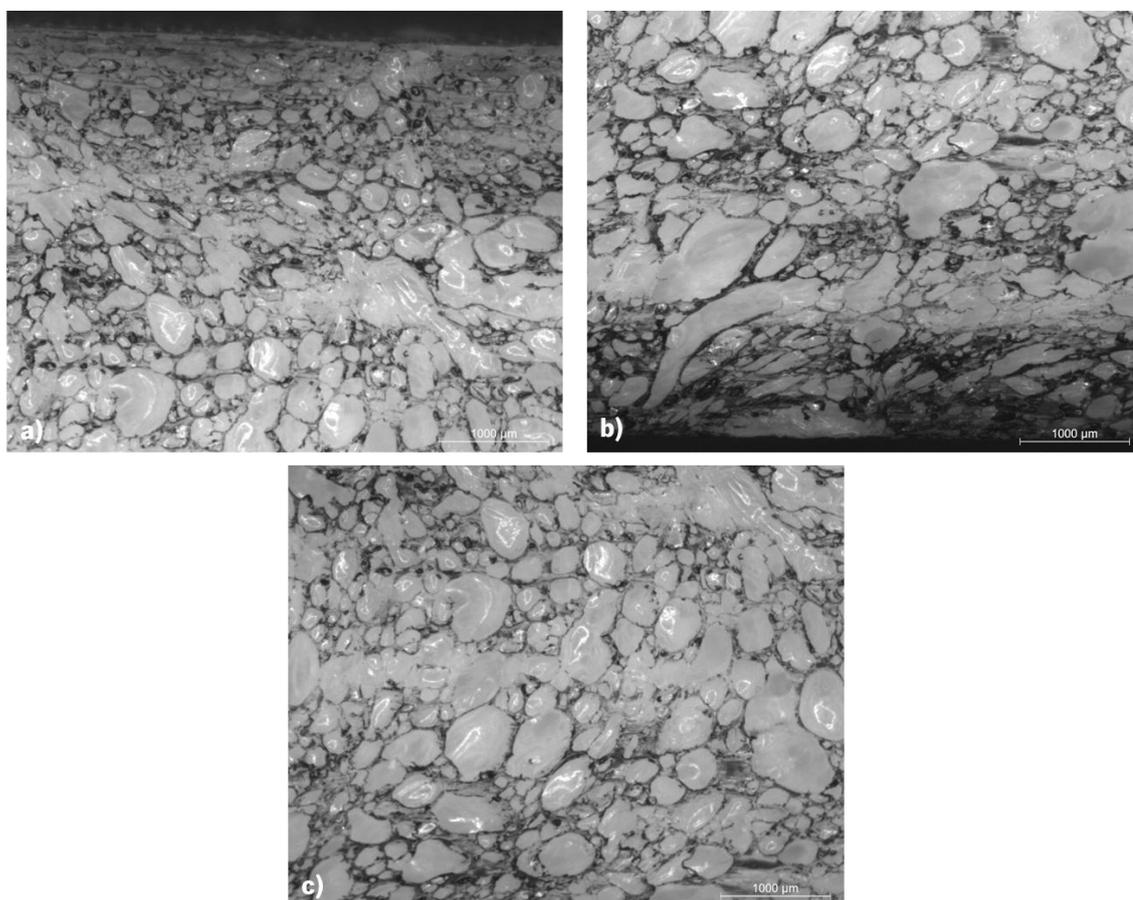


Figura 4:6 - Imagens de microscopia ótica da formulação base: a) parede 1, b) parede 2, c) centro.

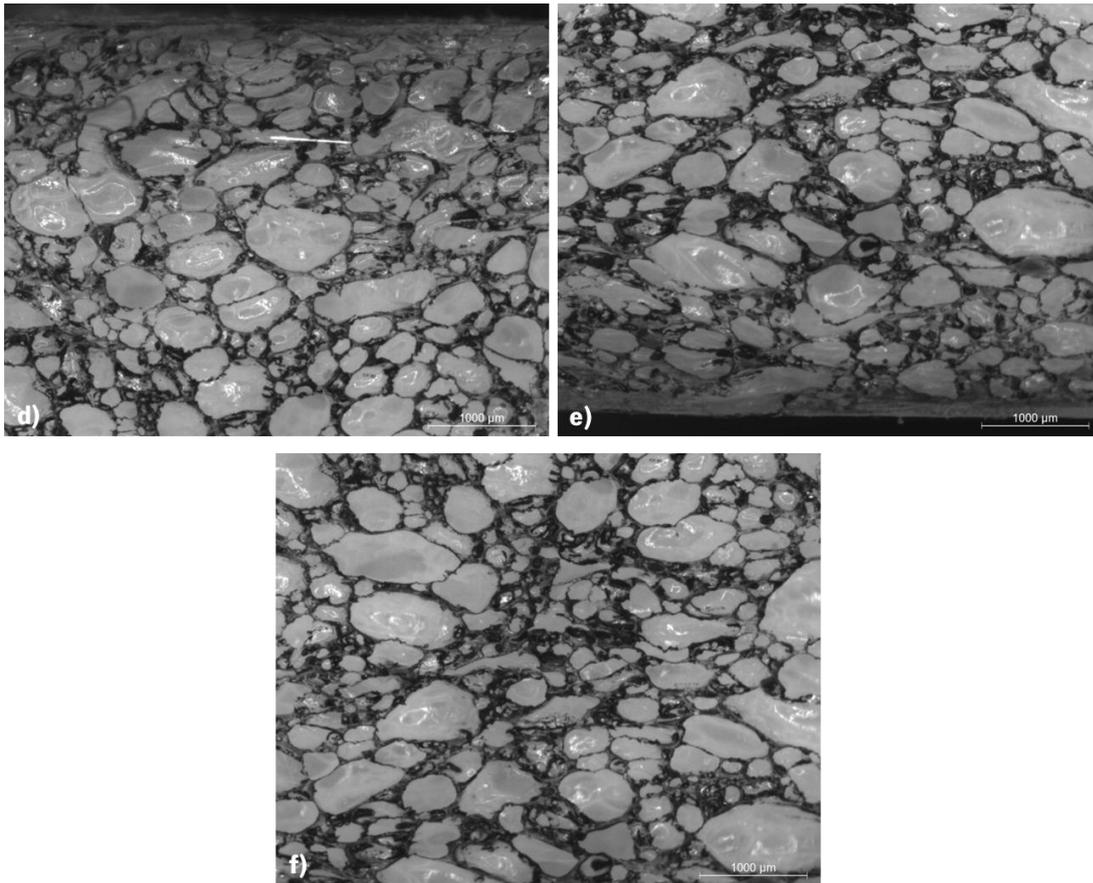


Figura 4:7 - Imagens de microscopia ótica da formulação – HDPE: d) parede 1, e) parede 2, f) centro.

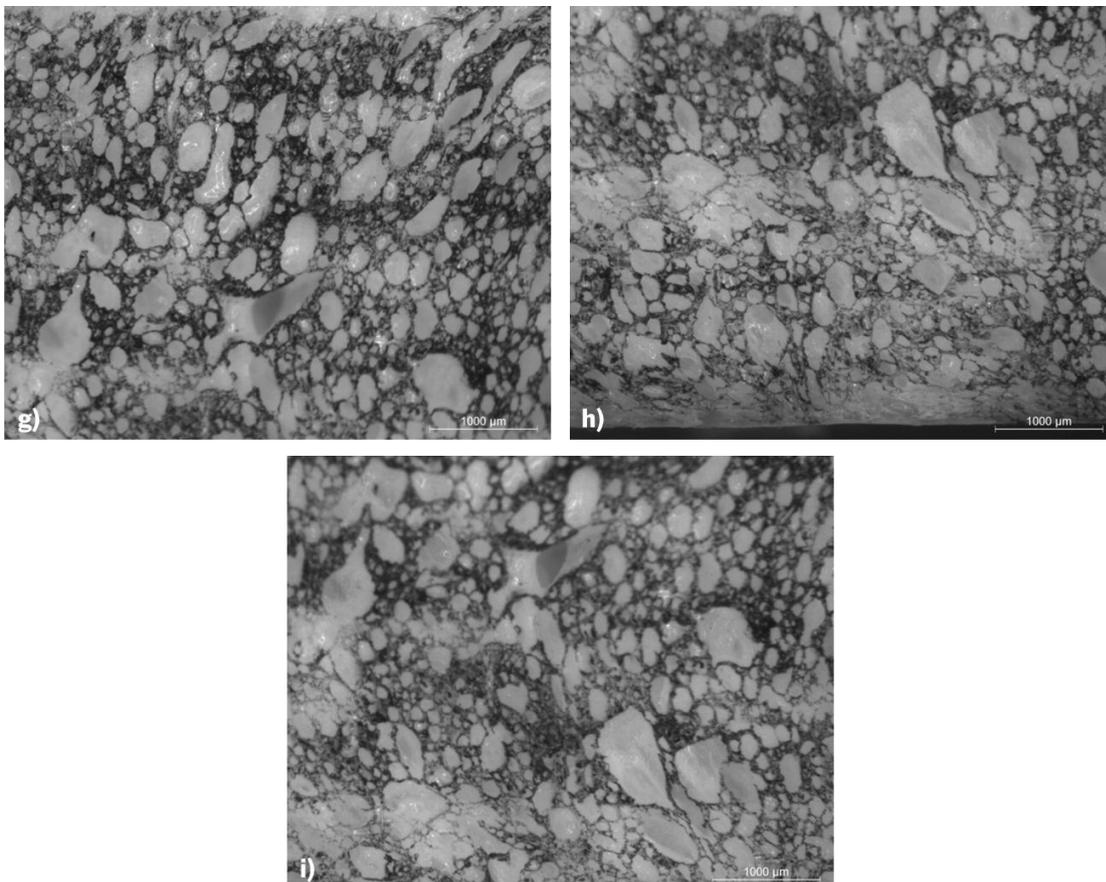


Figura 4:8 - Imagens de microscopia ótica da formulação + Expansor: g) parede 1, h) parede 2, i) centro.

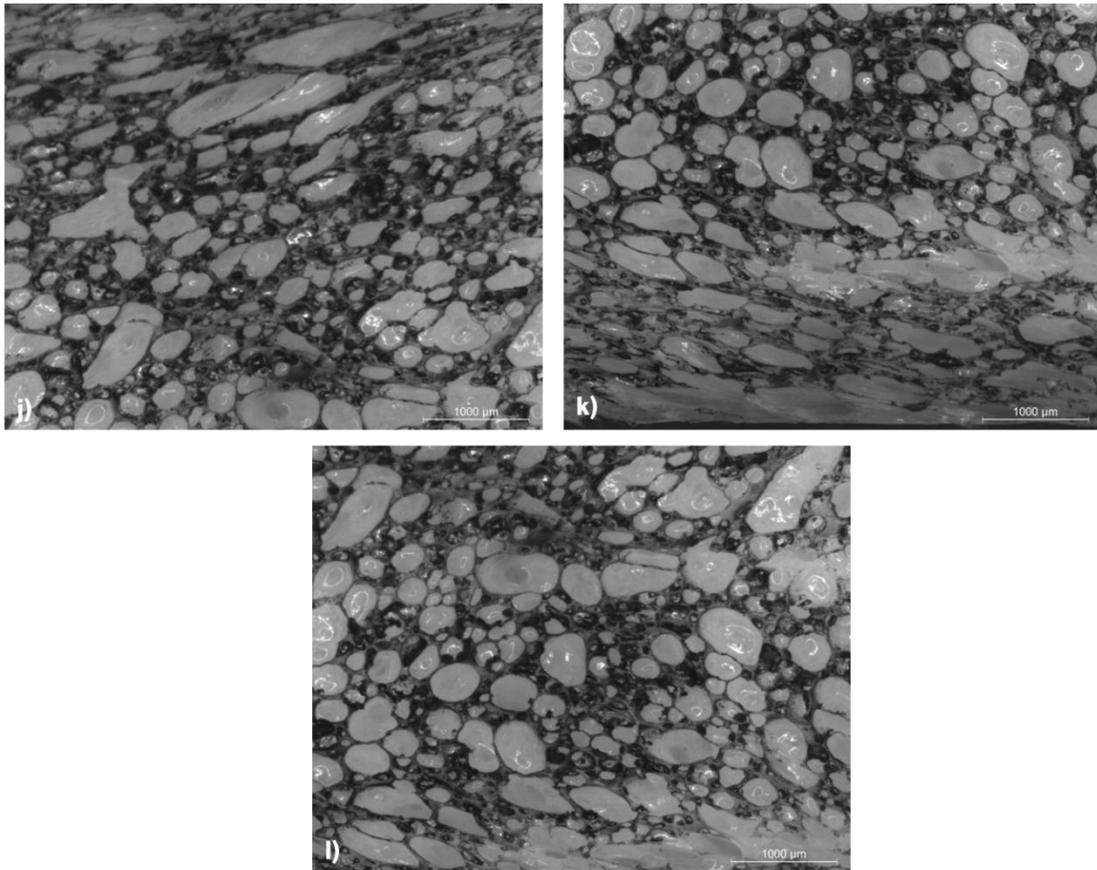


Figura 4:9 - Imagens de microscopia ótica da formulação – HDPE/+ Expansor: j) parede 1, k) parede 2, l) centro.



Figura 4:10 - Identificação de zonas com residuo de agente expansor.

Calculou-se a dimensão média das células das espumas analisadas assim como das espumas de referência, seguindo o procedimento descrito na Secção 3.3.5., sendo os resultados apresentados na Figura 4:11.

Confirma-se que, as espumas de referência encontram-se dentro da gama das espumas microcelulares, como seria de esperar. No entanto, das formulações estudadas observa-se que os valores obtidos do cálculo da dimensão média das células são acima do patamar desejável ultrapassando os 500 µm. O que faz com que estas espumas ainda não sejam microcelulares

ao não se encontrarem no patamar desejável referido no estado de arte, aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , para a produção de espumas com propriedades promissoras em comparação às espumas macrocelulares em conjunto com a redução de material e custo.

Verifica-se que, em qualquer uma das formulações testadas a dimensão da célula é sempre mais pequena nas paredes. Este comportamento é explicado pelo processo de formação da espuma por compressão. Ao expandir as zonas que ficam junto ao molde a uma temperatura mais elevada durante mais tempo do que o centro da espuma provoca um aumento do grau de reticulação, inibindo a expansão nessa zona o que promove a formação de poucas células e de dimensão mais pequena.

Das espumas produzidas, a que tem um valor mais aproximado às espumas de referência é a formulação – HDPE/+ Expansor.

A diferença entre a melhor formulação conseguida e as espumas de referência permite concluir que ainda não é o indicado para o estudo em causa, visto que ainda apresentam tamanhos grandes considerados para a aplicação pretendida.

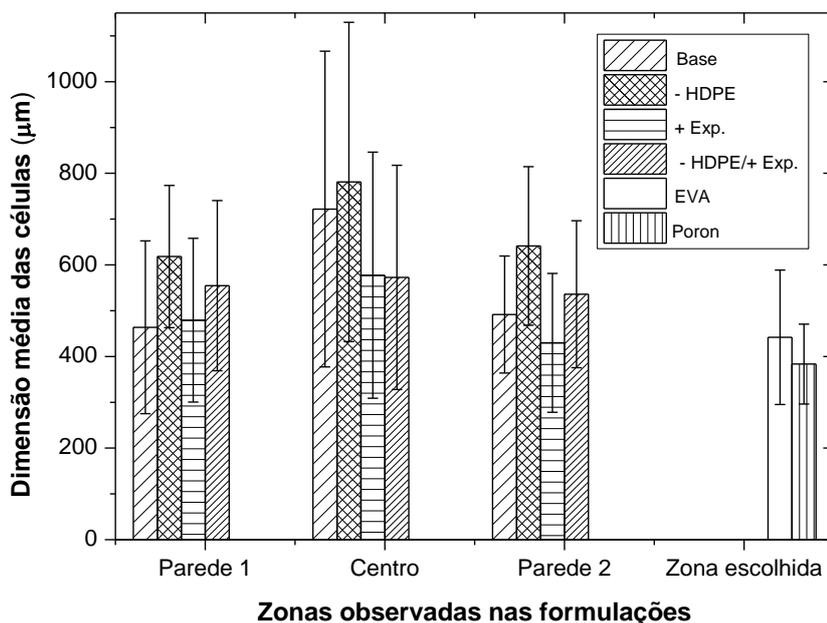


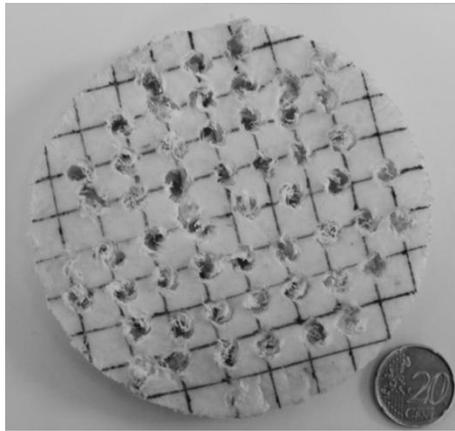
Figura 4:11 - Dimensão média das células para os estudos preliminares.

#### 4.4. CONCLUSÕES DOS ESTUDOS PRELIMINARES

Após apresentação e discussão dos resultados obtidos dos estudos preliminares importa refletir sobre algumas ilações retiradas assim como, expôr sugestões de melhoria a implementar para a segunda fase do trabalho relativas aos ensaios menos conseguidos, nomeadamente o ensaio de permeabilidade ao vapor de água e a análise por microscopia ótica.

Perante os resultados encontrados de permeabilidade ao vapor de água a solução encontrada para obter um índice de permeabilidade mais elevado foi perfurar a espuma com uma dimensão de orifícios controlada e numa direção perpendicular ao plano da sola como representado na Figura 4:12. Este método provocará o esmagamento das paredes das células resultando em um maior número de células abertas possibilitando o aumento da permeação da espuma.

A perfuração realizou-se efetuando orifícios ao longo de uma matriz com uma distância entre si de 1 cm, num engenho de furar, modelo *BELFLEX TS-16/16*, e usando brocas numa gama de diâmetros de 2 mm a 8 mm. A utilização de diferentes diâmetros de perfuração tem por objetivo estudar a influência da dimensão do orifício na permeabilidade ao vapor de água.



*Figura 4:12 - Espuma perfurada com broca de diâmetro de 6 mm.*

Para este estudo foram usadas as espumas produzidas com a formulação – HDPE/+ Expansor, que após perfuração foram caracterizadas com o ensaio de permeabilidade. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4:13.

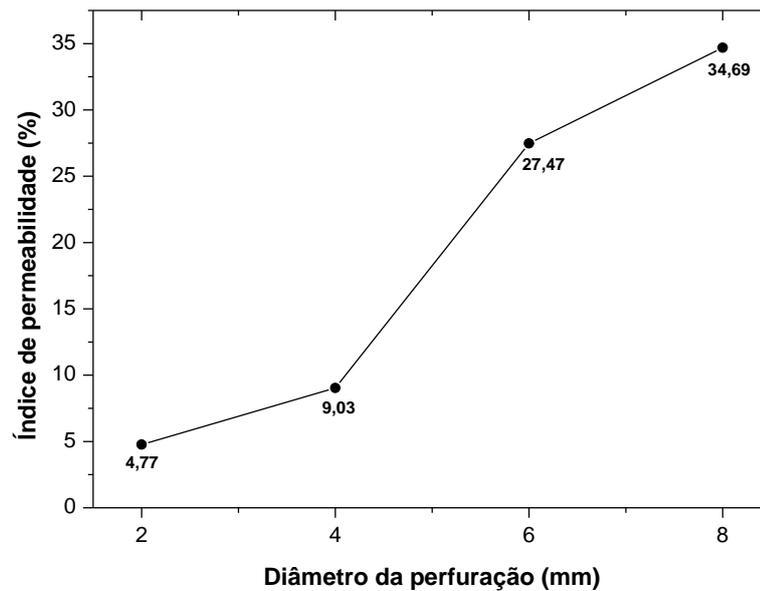


Figura 4:13 - Evolução do índice de permeabilidade ao vapor de água das espumas perfuradas.

Este estudo permitiu escolher o diâmetro da perfuração a usar nos ensaios da fase seguinte do trabalho.

De acordo com os resultados obtidos deste estudo apesar de o ensaio realizado com orifícios de dimensão de 8 mm apresentar um índice de permeabilidade maior, a escolha para a segunda fase do trabalho recai sobre o diâmetro de 6 mm. Isto porque, uma perfuração com diâmetro maior deformava excessivamente a estrutura da matriz da espuma levando à formação de orifícios sobrepostos, como se pode depreender pela Figura 4:14.



Figura 4:14 - Representação da deformação obtida na espuma com perfuração de 8 mm.

Tendo em conta que esta solução poderá debilitar mecanicamente a espuma propõe-se que na fase seguinte do trabalho se caracterizem espumas perfuradas e não perfuradas, com o ensaio de resistência à compressão para avaliar a influência da perfuração na resistência mecânica da espuma.

Relativamente aos resultados menos positivos da microscopia ótica dos quais se destaca o tamanho das células e a não total decomposição do agente expansor, recomenda-se alterar a temperatura e tempo da mistura dos componentes usados para a formação das espumas assim como a temperatura da moldação, isto para tornar a espuma mais homogénea em termos de forma, tamanho e decomposição do agente expansor.

Perante os resultados apresentados e discutidos neste capítulo, a formulação que se demonstrou mais promissora foi a formulação que contém menos HDPE e mais expansor em relação à formulação base, designada por “*Formulação -HDPE/+ Expansor*”.



---

## **Capítulo 5 - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO**

A segunda fase do trabalho desenvolvido, a fase determinante deste estudo, envolveu o estudo da formulação selecionada no capítulo anterior, otimizando o processo de fabrico. A caracterização desta foi de forma mais abrangente, visando a otimização das propriedades da espuma produzida para aplicações em calçado ortopédico. Nesta etapa, assim como na anterior, as amostras foram caracterizadas com os mesmos ensaios de modo poder comparar os resultados com os obtidos na primeira fase. Perante os resultados apresentados na etapa anterior, foram identificadas algumas modificações a efetuar visando melhorar o desempenho das formulações.

Portanto, este capítulo envolve inicialmente a apresentação da formulação selecionada a estudar, expondo-se de seguida as condições de processamento relativas à produção das espumas. Em simultâneo a este estudo foi projetado e maquinado um molde de produção de espumas que permite produzir amostrar com a densidade de perfuração ideal, identificada na etapa anterior. Perante isto, no final deste capítulo é apresentado o projeto e funcionamento desse mesmo molde.

### **5.1. FORMULAÇÃO SELECIONADA**

A formulação selecionada foi aquela com melhor desempenho nos estudos preliminares, tendo em conta os requisitos que se traçaram como os requeridos para atingir a meta pretendida, ou seja, aplicar estas espumas para palmilhas ortopédicas. Assim, tendo por base os resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, a formulação mais promissora foi a formulação -HDPE/+ Expansor. Na etapa seguinte deu-se seguimento ao trabalho experimental ao otimizar o processo de fabrico desta formulação efetuando pequenas alterações para melhorar os resultados menos bons da etapa anterior.

### **5.2. CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO**

O estudo da otimização do processo de fabrico envolveu algumas alterações no procedimento de formação das espumas. Como tal, nesta secção apresentam-se as condições de processamento adotadas para o efeito.

Começando pela mistura dos materiais decidiu-se aumentar a temperatura do misturador de 85 °C para 100 °C, a fim de tentar melhorar a homogeneização da mistura, tendo o cuidado de não ultrapassar a temperatura de decomposição dos compostos envolvidos. A velocidade dos

rotores manteve-se a 20 rpm, enquanto que o tempo da mistura alterou-se de 10 min para 15 min.

Relativamente aos parâmetros na etapa na moldação por compressão importa ter em consideração alguns fatores que podem ter influenciado os resultados anteriores tais como a não decomposição total do agente expensor. Como tal alterou-se a temperatura da prensa de 190 °C para 200 °C visto que a temperatura de decomposição dos compostos envolvidos ronda os 170 – 200 °C. Desta alteração esperava-se que a espuma resultante não tivesse a presença de zonas em que se observassem resíduos de agente expensor. Esta modificação deveria, também, permitir reticulação e expansão mais eficazes obtendo-se uma espuma mais homogênea e com células de menor dimensão, de modo a obter-se uma espuma com as propriedades requeridas para o estudo. O tempo de expansão e tempo de arrefecimento ficaram inalterados, sendo respetivamente, 10 e 25 min.

### **5.3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Terminada a etapa laboratorial apresentam-se em seguida os resultados obtidos da caracterização efetuada às espumas. Importa referir que, tendo em conta a sugestão dada na Secção 4.3. do Capítulo 4, a caracterização das espumas neste capítulo foi efetuada com espumas perfuradas e espumas não perfuradas de modo a compreender a influência da perfuração nas propriedades das mesmas.

#### **5.3.1. Deformação permanente à compressão (compression set)**

No ensaio de deformação permanente à compressão as amostras foram ensaiadas com 2 ciclos, conforme descrito na Secção 3.3.1., para verificar se as espumas recuperavam a forma sujeitas a mais do que um ensaio. A par disto, para perceber a influência da perfuração nas espumas realizou-se o ensaio a amostras com e sem perfuração, como mencionado atrás.

Os resultados obtidos para o 1º Ciclo, à temperatura ambiente e a 40 °C apresentam-se, respetivamente, na Figura 5:1 e Figura 5:2.

Por observação do gráfico da Figura 5:1 verifica-se que, a 23 °C a deformação permanente à compressão das formulações referentes à segunda fase de estudo, está ligeiramente abaixo dos valores apresentados pelos estudos preliminares, e por consequência mais próxima do valor desejado (espuma Poron). Comparando a formulação relativa aos estudos preliminares, que não era perfurada, com a formulação não perfurada da segunda fase de trabalho os valores apresentados são positivos para efeitos do processo de fabrico pois conseguiu-se diminuir os

valores apresentados na ordem dos 3 %. Pode-se afirmar que, a alteração da temperatura de mistura assim como da fase de moldação por compressão promoveu uma melhor homogeneização da mistura e posteriormente melhorou o processo de expansão da espuma refletindo-se na estrutura interna desta.

De acordo com os resultados apresentados no gráfico da Figura 5:1, às 22h + 1h a espuma perfurada apresenta uma melhor deformação permanente à compressão, ou seja mais baixa, do que a espuma não perfurada. Contudo, às 22h + 24h ocorre uma inversão do comportamento em que a espuma não perfurada apresenta melhores resultados do que a espuma perfurada. Para efeito da influência da perfuração não há grandes diferenças pois como se observa as curvas estão muito perto uma da outra.

Os resultados obtidos nesta fase são, aparentemente, positivos quer em termos de efeitos de otimização do processo de fabrico quer em termos de efeitos da influência da perfuração embora esta ainda se destaque relativamente pouco.

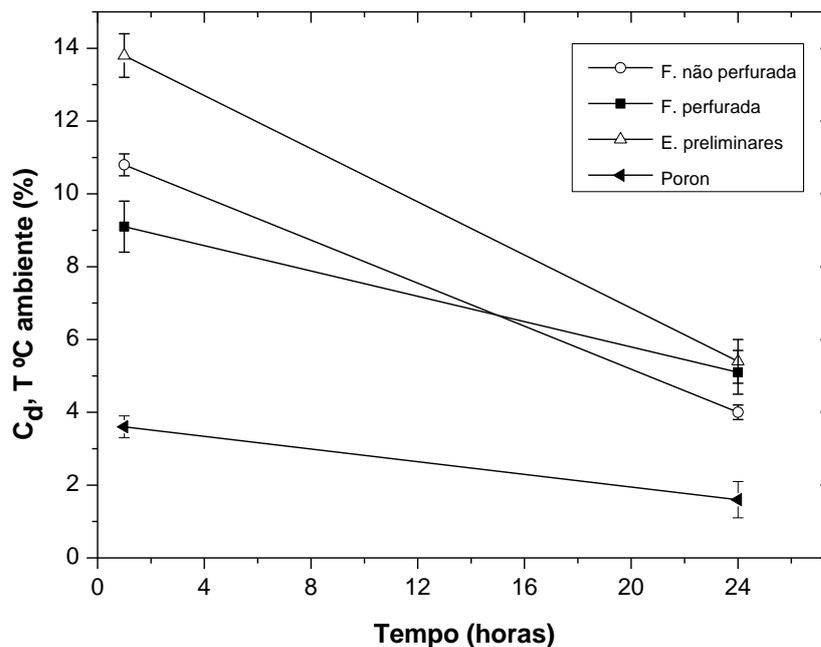


Figura 5:1 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura ambiente, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 1º Ciclo.

No ensaio de deformação permanente à compressão realizado a 40 °C nota-se um comportamento distinto pois, as espumas produzidas possuem uma deformação permanente à compressão na ordem dos 20 % superior à espuma referência (Poron). No entanto, tendo em conta os resultados da Figura 5:2, entre as 22h + 1h e as 22h + 24h, a espuma que teve melhor comportamento foi a espuma perfurada. Tendo em conta que as barras de erro se interseam não existe grandes diferenças.

Assim como verificado nos resultados obtidos nos estudos preliminares, entre o ensaio realizado à temperatura ambiente e o ensaio realizado à temperatura de 40 °C, os valores obtidos neste último são elevados.

Mais uma vez, em comparação aos estudos preliminares os valores obtidos neste ensaio, relativos à formulação não perfurada, são melhores ao apresentarem valores de deformação permanente à compressão relativamente mais baixos. Este fator indica uma menor percentagem de deformação por parte das espumas. Este resultado poderá estar associado à técnica de perfuração tornando-se como uma potencial sugestão a adotar para produzir palmilhas para calçado ortopédico com melhor desempenho.

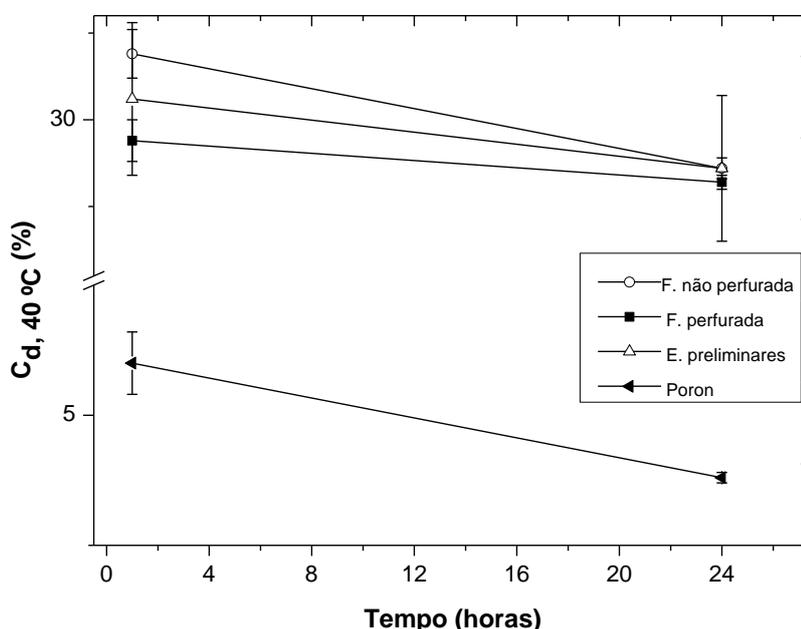


Figura 5:2 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura de 40 °C, para a otimização do processo de fabrico, correspondente ao 1º Ciclo.

Os resultados do ensaio de deformação permanente à compressão, para o 2º Ciclo, à temperatura ambiente e a 40 °C apresentam-se, respetivamente, na Figura 5:3 e Figura 5:4.

Comparando os resultados obtidos deste 2º Ciclo com os do 1º Ciclo é de notar, no geral, uma diminuição no valor da deformação permanente à compressão para as espumas estudadas. Esta diminuição deve-se principalmente ao facto de as espumas terem sido já sujeitas a um ciclo de testes.

Dos resultados obtidos a 23 °C, verifica-se através da Figura 5:3 que a formulação perfurada é aquela que se aproxima da espuma de referência apresentando assim melhores resultados. Estes são mais positivos que os resultados observados no 1º Ciclo pois confirmam a perfuração como uma iniciativa preponderante no processo de fabrico das palmilhas.

A 40 °C, por análise da Figura 5:4, observa-se que as formulações estudadas apresentam valores semelhantes, no entanto são ainda um pouco elevadas em relação à espuma referência. Comparando com os resultados do 1º Ciclo é visível uma diminuição abrupta dos valores da deformação permanente à compressão. Isto é devido ao facto de as amostras não terem recuperado a dimensão original após a realização dos ensaios relativos ao 2º Ciclo.

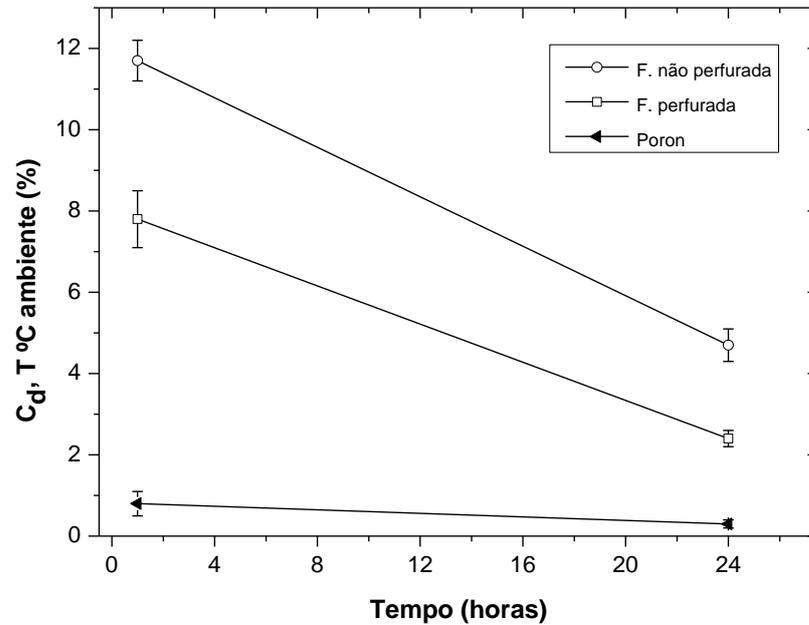


Figura 5:3 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura ambiente, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 2º Ciclo.

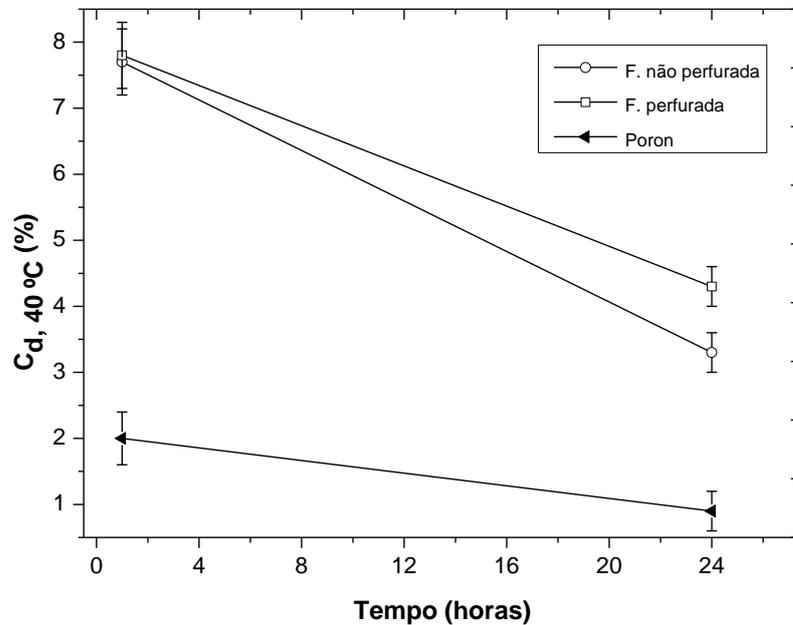


Figura 5:4 - Deformação permanente à compressão, ensaio efetuado à temperatura de 40 °C, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 2º Ciclo.

### 5.3.2. Dureza

Os resultados obtidos no ensaio de dureza realizado nesta segunda fase do trabalho apresentam-se na Figura 5:5. Neste ensaio testaram-se apenas espumas não perfuradas pois não tinha relevância avaliar espumas perfuradas. A figura contém ainda os valores relativos aos estudos preliminares e espuma de referência de modo a comparar-se os resultados.

Através da Figura 5:5 observa-se uma diferença no valor de dureza da formulação selecionada para a segunda fase do trabalho em relação aos estudos preliminares. A alteração no processo de fabrico das espumas relativas à formulação selecionada poderá ter modificado o tipo e o tamanho das células presentes visto que, como se pode confirmar pela análise de microscopia ótica essa alteração promoveu a diminuição da dimensão média das células da espuma e, verificou-se ainda, presença de algumas células abertas. Esta modificação poderá ter afetado assim o valor de dureza obtido.

O ensaio de dureza realizado às espumas estudadas não é dos ensaios mais preponderantes pois não interfere com a capacidade de resistência da espuma, apesar disso o valor está próximo dos aceitáveis pela literatura referenciada.

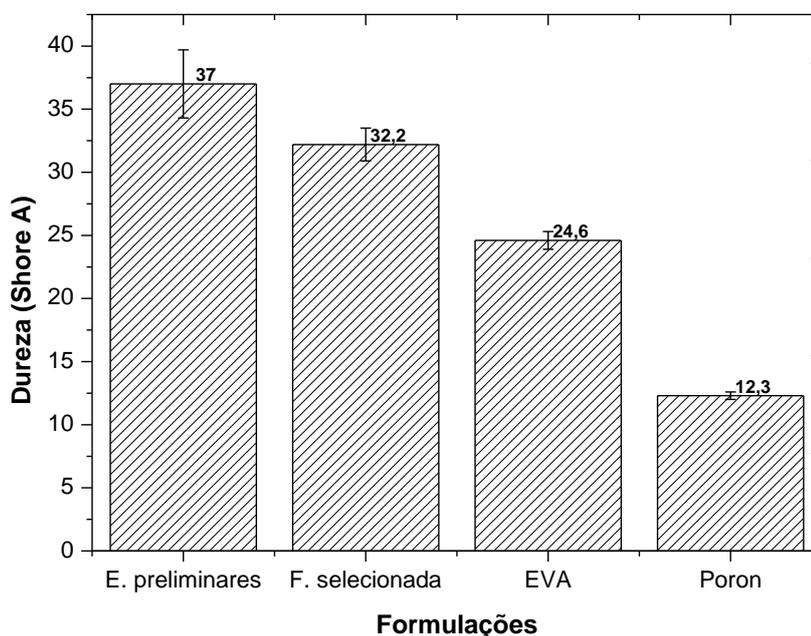


Figura 5:5 - Dureza para a otimização do processo de fabrico.

### 5.3.3. Resistência à compressão

No que diz respeito ao ensaio de resistência à compressão os resultados são de seguida apresentados. Neste ensaio testaram-se espumas perfuradas e não perfuradas. Os resultados apresentam-se Figura 5:6.

Analisando o gráfico, poderá dizer-se que entre as formulações estudadas a formulação perfurada requer valores menores de tensão, 159 MPa, em relação à formulação não perfurada, 276 MPa, para sofrer reduções de espessura de 25 % do valor da espessura inicial. Em relação às espumas referência a que apresenta o comportamento ideal é a Poron, pois apresenta o valor de tensão mais adequado, 64 MPa, por isso é a espuma escolhida como referência para este estudo. A formulação perfurada sendo a mais indicada, aproxima-se dessa espuma referência em termos de valores de tensão. Os valores de tensão citados anteriormente encontram-se apresentados no Anexo II, Tabela II:6.

O comportamento observado deve-se ao facto de uma espuma ser perfurada e a outra não, o que faz com que o valor da tensão necessária para obter o mesmo nível de deformação diminua. Ou seja, ao submeter as espumas à técnica de perfuração ocorre compreensivelmente uma pequena degradação das espumas diminuindo assim o valor da resistência à compressão. No entanto, esse valor é aceitável para a aplicação em estudo tendo em conta as espumas de referência, visto que nem sequer ultrapassam os valores de tensão máxima característicos dos materiais de referência. Assim, conclui-se que a introdução da técnica de perfuração não prejudica as características mecânicas da espuma, mas sim pelo contrário, pois apresenta valores de tensão máxima próximos da espuma de referência.

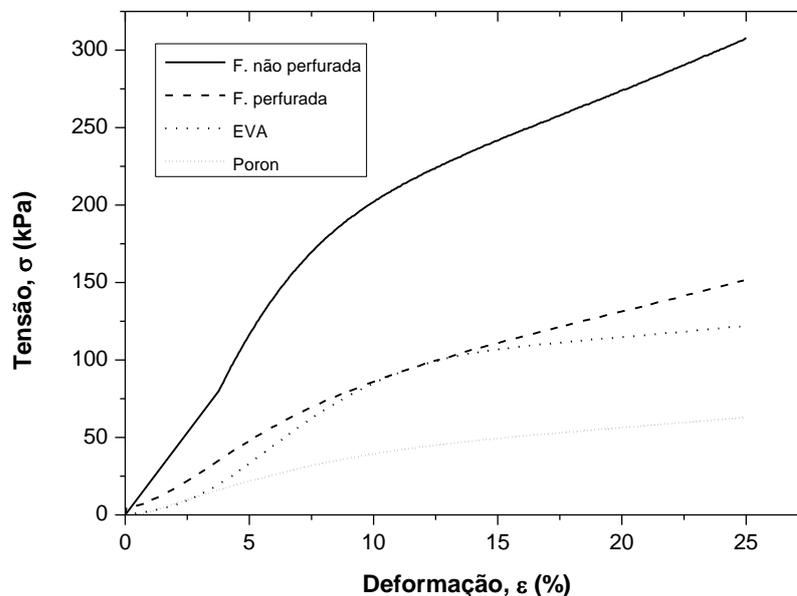


Figura 5:6 - Resistência à compressão para a otimização do processo de fabrico.

#### 5.3.4. Permeabilidade ao vapor de água

Em seguida são apresentados os resultados do ensaio de permeabilidade ao vapor de água. Este ensaio foi realizado apenas com espumas perfuradas (F. seleccionada no gráfico) visto que foi por

causa da permeabilidade que se fez a perfuração, como citado na Secção 4.3. Os resultados apresentam-se na Figura 5:7.

Os resultados obtidos neste ensaio foram bastante positivos pois mostram um aumento do índice de permeabilidade da formulação selecionada em que o processo de fabrico foi otimizado, em comparação com os estudos preliminares (formulação não perfurada1 e perfurada1, no gráfico) e espumas de referência. Os valores do índice de permeabilidade ao vapor de água sobem consideravelmente quando introduzida a perfuração nas espumas.

Da primeira fase de estudo para a segunda fase há registo de um ligeiro aumento do índice, mas não quer dizer que seja por causa das novas condições de processamento da espuma pois o método usado para processar as espumas apresenta uma baixa reprodutibilidade, o que afeta residualmente os resultados.

Apesar de tudo o valor apresentado é bastante positivo encontrando-se acima do valor de referência. Conclui-se deste estudo que para o bom sucesso da permeabilidade a perfuração é uma solução viável e uma etapa fundamental para o sucesso deste ensaio a fim de obter-se um índice de permeabilidade ao vapor de água elevado.

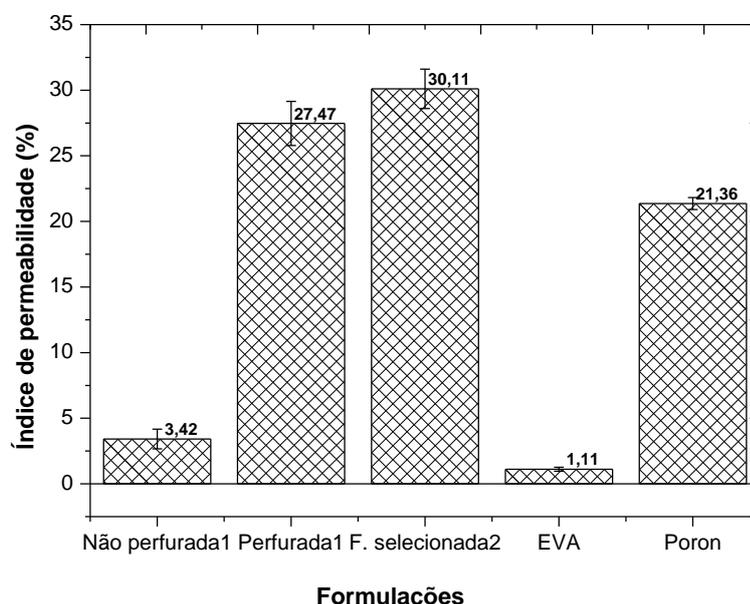
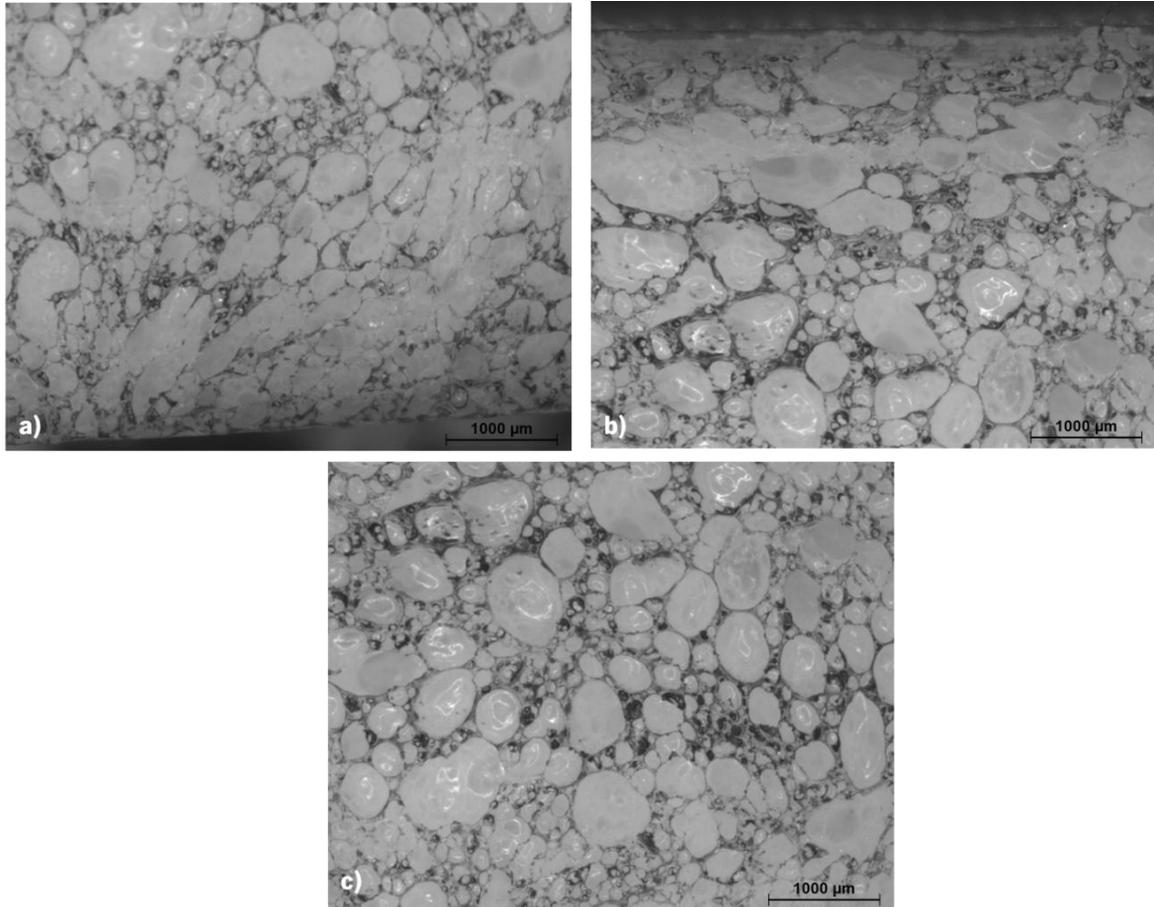


Figura 5:7 - Índice de permeabilidade ao vapor de água para a otimização do processo de fabrico. Não perfurada1 e Perfurada1, referentes aos estudos preliminares; F. selecionada2 referente à segunda fase de trabalho.

### 5.3.5. Microscopia ótica

Na análise por microscopia ótica testaram-se apenas espumas não perfuradas pois não tinha relevância avaliar espumas perfuradas. Analisou-se o centro e a parede superior (parede1) e inferior (parede2) da formulação selecionada nos estudos anteriores. As imagens obtidas por microscopia estão ilustradas na Figura 5:8.

Observa-se no geral, uma melhoria relativamente à forma e tamanho das células, pois como se pode verificar pela Figura 5:8 estas apresentam tamanho e forma de células mais regular e homogéneo. É visível ainda uma pequena quantidade de células abertas.



*Figura 5:8 - Imagens de microscopia ótica relativas à formulação selecionada na segunda fase de trabalho para a otimização do processo de fabrico. a) parede 1; b) parede 2; c) centro.*

Assim como nos estudos preliminares calculou-se a dimensão média das células das espumas analisadas, seguindo o procedimento descrito na Secção 3.3.5., sendo os resultados apresentados na Figura 5:9.

Analisada a dimensão média das células das espumas produzidas da segunda fase confirma-se uma diminuição em comparação aos estudos preliminares. No entanto, verifica-se ainda o fenómeno existente nos estudos preliminares em que a dimensão média das células das espumas é menor nas paredes fruto do processo de moldação pro compressão.

Os valores obtidos para a dimensão média das células nesta segunda fase aproxima-se das espumas de referência que são microcelulares. Apesar de não ser um valor tão baixo pode-se considerar promissor para a aplicação em estudo.

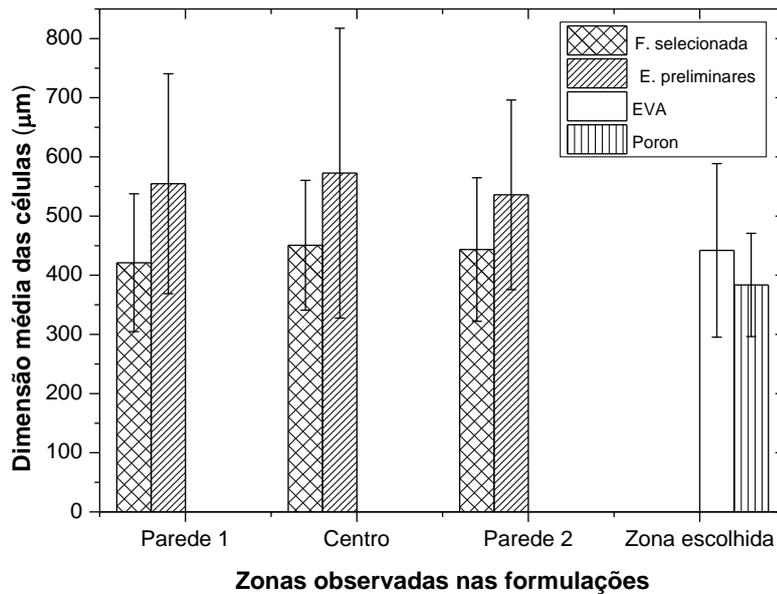


Figura 5:9 - Dimensão média das células para a otimização do processo de fabrico.

#### 5.4. ADAPTAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO

Em virtude do resultado positivo obtido do estudo efetuado na Secção 4.4. do capítulo anterior, ao longo da fase de trabalho foi efetuado o projeto de um molde, e posteriormente maquinado, consoante as sugestões indicadas na secção indicada. Apresenta-se assim nesta secção esse projeto do molde. Para tal sistema funcionar foi necessário proceder algumas modificações no molde. Na Figura 5:10 apresenta-se a solução construtiva adotada para o molde. Este sistema foi desenhado com auxílio das ferramentas fornecidas através da plataforma *SolidWorks*.

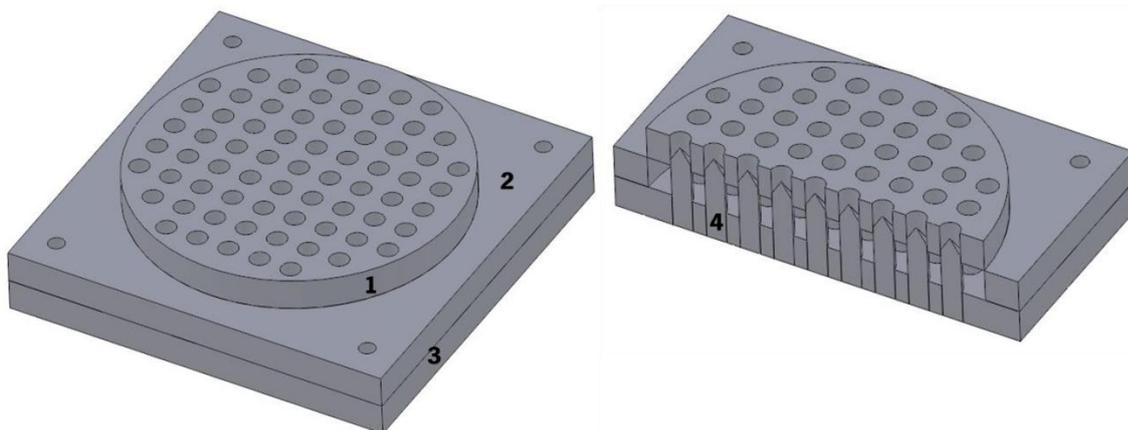


Figura 5:10 - Desenho técnico do projeto de molde para fabrico de palmilhas: À esquerda, vista total do molde 1) tampa; 2) base central; 3) base inferior. À direita, corte transversal do molde 4) pino.

A principal alteração a introduzir no projeto de acordo com as sugestões apresentadas foi a incorporação de pinos no interior do molde com o objetivo de produzir espumas perfuradas para melhorar o desempenho futuro das palmilhas aplicadas ao calçado ortopédico.

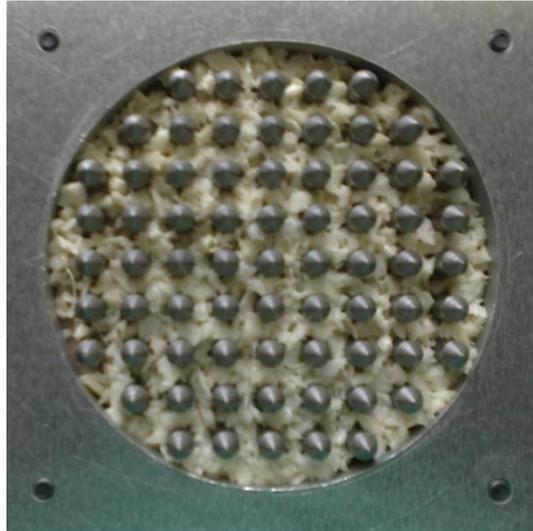
O funcionamento do molde apresentado na Figura 5:10 segue o mesmo procedimento apresentado na Secção 3.2.2. As placas 2 e 3 apresentadas na figura estão ligadas por parafusos. Na cavidade formada com a junção das duas placas é colocado o material selecionado a expandir e formar uma espuma. De seguida segue-se a produção dessa espuma por moldação por compressão, processo este apresentado na mesma secção citada.

Para o sistema de produção de espumas por moldação por compressão projetado funcionar adequadamente o pino deve apresentar determinados toleranciamentos entre as peças ilustradas. Nomeadamente  $\varnothing 6h6H7$  para a ligação pino-tampa e  $\varnothing 6h6J7$  para a ligação pino-base. Estas medidas estão patentes no Anexo III referente aos desenhos técnicos das peças individuais. Estas dimensões devem-se ao facto de, aquando a formação das espumas pelo processo de moldação por compressão, como referido anteriormente, a mistura primeiramente funde e é nesse passo que a tampa desce uns milímetros e quando se começa a formar a espuma e expande, a tampa volta a subir para a mesma posição inicial oferecendo resistência à espuma. Pressupõe-se que a geometria concebida permita a obtenção das espumas perfuradas.

Após o sistema moldante ser projetado este foi maquinado numa empresa especializada. Posteriormente, a finalização desta secção é concluída com a produção de uma espuma no novo molde para verificação do seu sucesso a nível do processamento. O procedimento adotado para a formação da espuma foi o citado anteriormente aquando a explicação do funcionamento do sistema moldante.

O resultado obtido não foi o esperado, pois o material não expandiu na totalidade, como se verifica pela Figura 5:11, e por isso não resultou na espuma final que se esperava. Estão duas razões na base deste acontecimento. A tampa não funcionou como um pistão, como por exemplo do molde anterior, pois não faz facilmente o movimento de pistão isto porque fica retida pelos pinos, não permitindo produzir uma espuma. Ou seja, a sua geometria não é a mais indicada. Verificou-se também que o material ficou aprisionado aos pinos talvez por serem muitos, como se verifica pela Figura 5:11.

De referir que, apesar de industrialmente não se usar uma tampa como função de pistão para produzir espumas, a realidade é que neste trabalho a tampa influenciou o trabalho visto que inicialmente o molde primário já tinha esse funcionamento.



*Figura 5:11 - Ilustração do resultado obtido por via do novo molde.*

Para resolver este problema encontrado são sugeridas algumas alterações a efetuar de modo a tornar o sistema moldante capaz de produzir espumas sem qualquer restrição. A principal sugestão a adotar é a modificação da geometria da tampa que serve como pistão de modo a que esta possa fazer o movimento de resistência sobre a espuma, ou seja tornar a dimensão dos orifícios da tampa maiores de modo a que os pinos encaixem melhor. Caso não resulte o passo seguinte é modificar os pinos, como por exemplo, diminuir o número de pinos, mas pensa-se que a primeira alteração seja suficientemente eficiente.

## **5.5. CONCLUSÕES DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO**

Nesta secção apresentam-se as principais conclusões retiradas do estudo da otimização do processo de fabrico relativo a esta segunda fase do trabalho. Após analisados os dados obtidos pode-se afirmar que, os resultados apresentados neste capítulo foram positivos tendo em conta a aplicação em causa.

Os resultados obtidos no ensaio de deformação permanente à compressão, quer a 23 °C quer a 40 °C, permitiram apreciar alguns aspetos positivos para o estudo em causa com a introdução da perfuração relativamente aos estudos preliminares, observando-se valores relativamente menores.

Devido às alterações efetuadas no processamento das espumas referentes à formulação selecionada, registou-se uma ligeira diminuição na dureza obtida. Esta poderá estar associada a alterações registadas na microestrutura interna.

No ensaio de resistência à compressão a perfuração está mais uma vez ligada ao melhor resultado obtido, permitindo afirmar que esta não teve qualquer interferência negativa nas características mecânicas da espuma, mas sim positiva.

Relativamente aos resultados obtidos do ensaio de permeabilidade ao vapor de água confirmou-se claramente que a perfuração das espumas é uma mais valia para o sucesso do presente estudo, visto que o índice de permeabilidade obtido foi ótimo.

Da análise efetuada por microscopia ótica observou-se algumas diferenças comprando com as análises dos estudos preliminares. A dimensão média das células obtida foi mais regular e homogénea.

Relativamente ao processo de fabrico implementado através do molde projetado após testado o molde, verificou-se que a geometria relativa ao pistão (tampa) não foi a mais indicada pois não permitiu o movimento requerido de modo a produzir-se uma espuma viável.



## ***Capítulo 6 - PROPOSTA DE INDUSTRIALIZAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO DE PALMILHAS***

O presente capítulo expõe uma proposta de industrialização do processo de fabrico de palmilhas idealizada após a concretização de todo o trabalho laboratorial efetuado. Assim, tem como objetivo demonstrar inovação no que diz respeito à produção de palmilhas adaptadas para calçado ortopédico.

Inicialmente são apresentados os motivos que levaram à apresentação de uma proposta de industrialização neste ramo. De seguida, expõe-se a proposta por etapas relativas ao processo de fabrico, sendo que cada uma dessas etapas é abordada individualmente para se perceber o que cada uma envolve em termos de equipamentos a usar e tarefas envolvidas. Dentro dessas etapas são sugeridas soluções de modo a que a proposta planeada seja concretizada com sucesso.

Como referido na Secção 2.3. do Capítulo 2, o processo atualmente adotado para o fabrico de palmilhas aplicadas a calçado ortopédico, é um processo produtivo moroso desde a fase do pedido de encomenda da palmilha até à receção desta. Além desse fator, o processo de fabrico requer de mão-de-obra especializada. A produção da palmilha é personalizada para cada utente, dependendo da patologia, tendo em conta as medidas retiradas ao pé. Assim, este processo torna-se inevitavelmente demorado visto que, estas tarefas requerem algum tempo para serem efetuadas. Estes aspetos relativos ao processo tornam logicamente os produtos obtidos mais dispendiosos. Estas são as principais desvantagens associadas à produção de palmilhas especializadas para diferentes patologias.

Perante as dificuldades atualmente presentes no processo de fabrico e após efetuado o trabalho experimental referente ao estudo desta dissertação, tendo em conta as conclusões obtidas, apresenta-se neste capítulo uma proposta de industrialização do processo de fabrico de palmilhas para calçado ortopédico que vise colmatar algumas das referidas lacunas.

Na Figura 6:1 apresenta-se um fluxograma que ilustra as etapas referentes à proposta idealizada para o processo de fabrico desde a etapa inicial das medidas do pé do utente até à etapa final da concretização da palmilha.

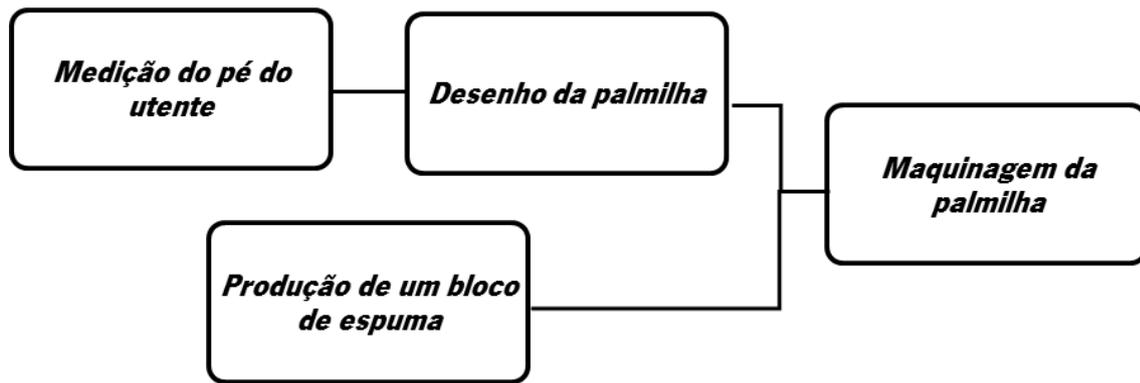


Figura 6:1 - Etapas a seguir na proposta de industrialização do processo de fabrico.

A primeira etapa apresentada é a medição do pé do utente visto que cada um possui uma particular patologia sendo assim necessárias medidas do pé. Neste primeiro passo sugere-se que as medidas sejam retiradas através de um equipamento que efetua um scan 3D ao pé, podendo para o efeito ser usado um sistema designado *FastSCAN* desenvolvido pela empresa *Polhemus* [102]. Esta abordagem dispensa o recurso de gesso para efetuar o molde.

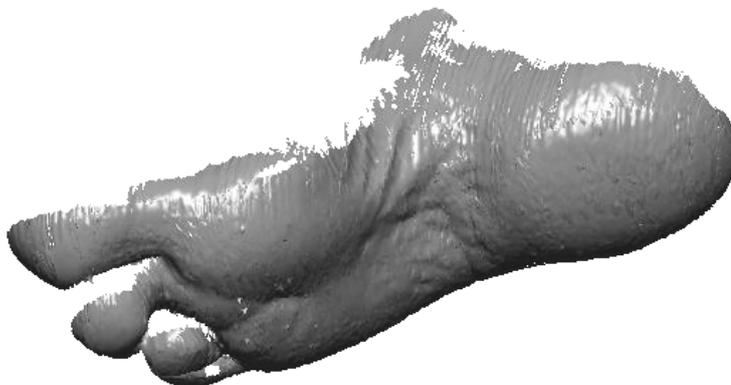
Na Figura 6:2 está ilustrado o referido equipamento. Este proporciona uma alternativa mais rápida, limpa e menos invasiva do que o tradicional gesso, poupando assim dias ou semanas de carga de trabalho. O funcionamento do equipamento consiste em colocar o *FastSCAN* ao longo do pé do utente projetando uma luz laser, em simultâneo a câmara incorporada grava os perfis de profundidade do pé, permitindo a captura da imagem diretamente para o computador, onde posteriormente é reconstruído tridimensionalmente o desenho do pé do utente. Este método em comparação com o método do gesso torna-se bastante preciso relativamente às medidas efetuadas ao pé [103].



Figura 6:2 - Equipamento FastSCAN [102].

Recorrendo a um caso de estudo real de uma patologia diagnosticada como pé cavo, na Figura 6:3 apresenta-se um exemplo prático do que é possível obter a partir do sistema de scan

3D. Como se pode verificar o sistema permitiu a obtenção das medidas do pé do utente necessárias tendo em conta a patologia. Rapidamente e apenas só com o sistema de scan conseguiu adquirir-se a planta do pé tridimensional sem ser necessário recorrer a outros métodos.

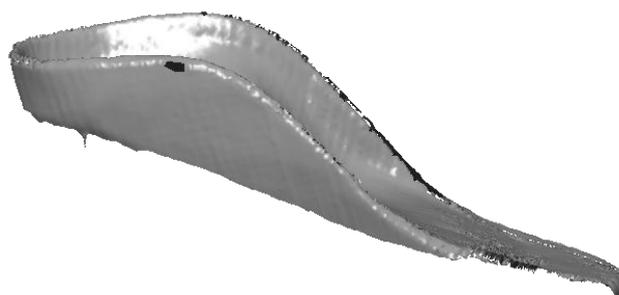


*Figura 6:3 - Medidas efetuadas através do sistema FastSCAN para o caso de estudo.*

Em simultâneo, ocorre a etapa da produção de um bloco de espuma ao invés de produzir a tradicional palmilha personalizada. Esta é outra inovação introduzida nesta proposta. Assim, em vez de se recorrer ao método de impressões por molde de gesso para obter uma palmilha individual, a proposta atual propõe a produção de um bloco de espuma através de um molde industrial que tem por base o molde descrito no Capítulo 5, assim como o seu funcionamento. Neste ponto será também interessante a introdução da formulação estudada no capítulo anterior tendo em conta os resultados encontrados, combinando assim os dois estudos efetuados nesta dissertação, ou seja, a formulação e o processo de fabrico associado. Produzido o bloco as dimensões deste têm no mínimo que corresponder ao tamanho máximo de um pé. O bloco é perfurado ou não consoante a evolução do estudo do molde maquinado no Capítulo 5, em trabalhos futuros, visto que numa primeira instância não foi conseguido um resultado viável. Como tal esta questão poderá implicar a introdução de uma nova etapa no processo de fabrico, a perfuração da espuma.

Nas etapas referidas até ao momento é importante referir que estas permitem a redução do tempo envolvido. A medição do pé do utente realiza-se de forma instantânea ao obter-se um scan a partir do equipamento apresentado sem ser necessário o uso do gesso, reduzindo assim o tempo e o uso de materiais como o gesso. A produção de um bloco de espuma a nível industrial poderá causar mais efeito nos custos de materiais mas reduz significativamente o tempo de espera por uma palmilha adaptada.

O desenho da palmilha poderá ocorrer em simultâneo à etapa da produção do bloco de espuma visto que são etapas independentes. Para desenhar a palmilha associada à patologia de cada utente os dados obtidos pelo *FastSCAN* são exportados para um programa de CAD, como por exemplo o *Solidworks*. Na Figura 6:4, encontra-se um exemplo de um desenho da palmilha a obter relativo ao caso de estudo referido. Verifica-se que o programa permite o desenho tridimensional da palmilha sem qualquer problema e com maior perfeccionismo do que os métodos atualmente usados diminuindo o risco de fracasso para a etapa da produção da palmilha.

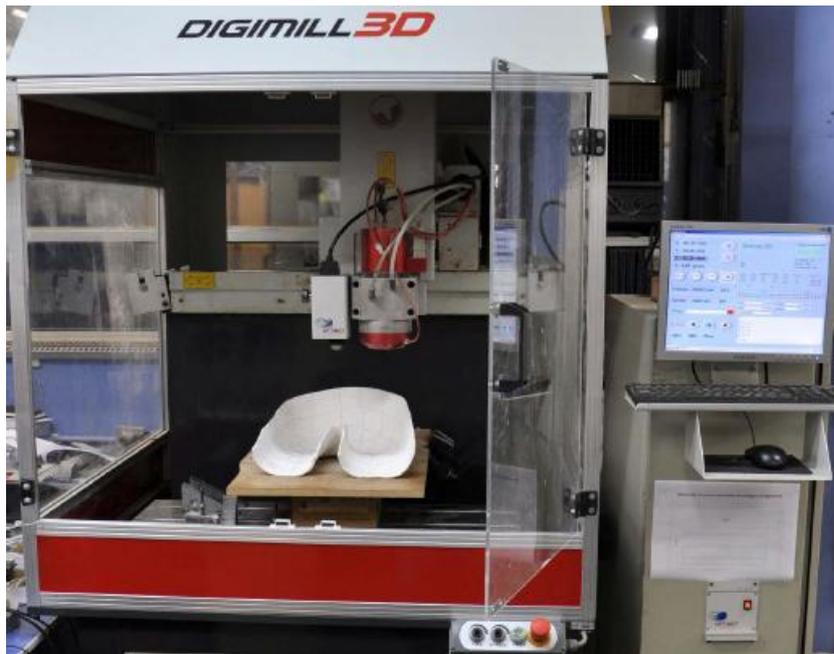


*Figura 6:4 - Desenho da palmilha proveniente das medidas efetuadas para o caso de estudo.*

A etapa final refere-se à produção da palmilha tendo em conta as dimensões obtidas na etapa “medição do pé do utente”. Dando continuidade à proposta de industrialização do processo de fabrico esta fase final termina com a entrada da técnica de maquinagem para produzir a palmilha.

A tecnologia de maquinagem compreende uma série de processos de fabrico associados a cada tipo de material a maquinar que são utilizados com uma única função em comum, dar forma a um componente através da remoção de material. Estudos [104] relatam que para maquinar espumas poliméricas a maquinagem adequada é a CNC (Comando Numérico Computadorizado), ou seja, o processo é automatizado e controlado pelo computador. Estes afirmam que esta oferece uma alternativa atraente para componentes personalizados como o caso de estudo, as palmilhas para calçado ortopédico, usando-se assim a maquinagem direta no bloco de espuma sem recorrer a moldes.

Como exemplo de um equipamento a usar nesta etapa apresenta-se na Figura 6:5 o *Digimill 3D* que é um equipamento CNC híbrido, que pode trabalhar com uma fresadora CNC ou um scanner tridimensional a laser [105].



*Figura 6:5 - Equipamento CNC Digimill 3D da marca Tecnodriil [105]*

Posto isto, finaliza-se a apresentação da proposta de industrialização do processo de fabrico de palmilhas para calçado ortopédico. Pode-se dizer que, apesar de parecer um projeto aliciante e ainda em estudo, esta proposta tem todos os pontos favoráveis para seguir em frente, quer relativamente às etapas apresentadas, quer às inovações, quer aos equipamentos.

De uma forma geral, o projeto visa melhorar o processo de fabrico atualmente empregue facilitando o dia-a-dia das pessoas portadoras de uma patologia específica, sem que estas tenham de esperar longos tempos. Os produtos obtidos além de futuramente possuírem um melhor desempenho contêm também melhor qualidade dada a tecnologia envolvida. Como último ponto positivo pela iniciativa proposta expõe-se o desenvolvimento por parte das indústrias de calçado que possivelmente triunfarão no processo de fabrico de palmilhas.



## **Capítulo 7 - CONCLUSÕES E PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS**

Apresenta-se neste capítulo as conclusões gerais e proposta de trabalhos futuros da dissertação que teve como principal objetivo a produção de espumas para calçado ortopédico em conjunto com o desenvolvimento de técnicas inovadoras de produção com o propósito de aplicar industrialmente.

Numa primeira fase selecionou-se uma quantidade razoável de formulações baseadas em misturas de EVA/HDPE, e caracterizou-se as amostras produzidas através de moldação por compressão com o intuito de selecionar a formulação mais promissora para a segunda fase. Como referência ao estudo encontraram-se duas espumas atualmente usadas no mercado da área estudada, sendo essas a espuma EVA e Poron. Dos estudos preliminares efetuados, no que diz respeito ao ensaio de deformação permanente à compressão a 23 °C concluiu-se que as espumas apresentavam uma deformação superior à espuma de referência Poron garantindo naquela fase pouca capacidade de recuperar a forma. A 40 °C verificou-se um aumento do valor da deformação provocado naturalmente pelo aumento da temperatura. Os valores de dureza apresentados foram considerados elevados em comparação à espuma de referência, este facto relacionou-se com o tipo de célula que com a análise microscópica demonstrou ser célula fechada, oferecendo a espuma mais resistência à penetração. O índice de permeabilidade ao vapor de água obtido foi extremamente baixo comparado com a espuma referência estando relacionado com o facto de as resinas bases usadas serem apolares e de célula fechada. A análise resultante da microscopia ótica permitiu identificar que as amostras tinham tamanho e forma de células muito irregular e heterogéneo. Foram também visíveis zonas em que continham resíduos de agente expansor por decompor. Do cálculo realizado da dimensão média das células das espumas concluiu-se que as espumas ainda não eram consideradas microcelulares tendo em conta os valores obtidos. Apesar dos resultados a formulação que teve melhor comportamento foi a “*Formulação –HDPE/+ Expansor*”.

Na segunda fase de trabalho foi otimizado o processo de fabrico da formulação selecionada, sendo as amostras produzidas caracterizadas de forma mais rigorosa de modo a otimizar as propriedades da formulação selecionada com o intuito de aplicar em calçado ortopédico. Em simultâneo a esta etapa projetou-se e maquinou-se um molde tem em vista melhorias no processamento de espumas. De modo a melhorar os resultados, nomeadamente a permeabilidade das espumas, efetuaram-se alterações ao processamento da formulação e

introduziu-se a técnica de perfuração das espumas, sugerida no final da primeira fase. No ensaio de deformação permanente à compressão, no geral, verificou-se algumas melhorias em comparação aos estudos anteriores. O valor de dureza obtido foi mais baixo o que se concluiu que as alterações introduzidas no processamento das espumas possa ter alterado a microestrutura. No ensaio de resistência à compressão realizado com o intuito de verificar alterações nas características mecânicas das espumas com a introdução da perfuração demonstrou-se que, as espumas perfuradas apresentaram melhores resultados próximos dos valores desejados da espuma de referência. Com a perfuração o índice de permeabilidade ao vapor de água subiu bastante tendo-se realizado este ensaio com sucesso. A microscopia ótica realizada permitiu observar uma dimensão média de célula mais baixa, regular e homogênea. Relativamente ao molde projetado, o teste não foi realizado com sucesso visto que não foi obtida uma espuma viável. Os problemas encontrados foram, a tampa do molde que não fez movimento de pistão, e o material que ficou aprisionado nos pinos talvez por serem muitos.

Por fim, foi apresentada uma proposta de industrialização do processo de fabrico de palmilhas para adotar a calçado ortopédico. A proposta baseia-se em efetuar as medidas do pé do utente por meio de um equipamento de scan 3D a laser que projeta para computador as medidas, sendo estas reconstituídas por um software de desenho. O desenho da palmilha tendo em conta a patologia associada pode assim ser desenhada num software de CAD. É produzido um bloco de espuma sendo posteriormente maquinado por CNC o desenho da palmilha no bloco, obtendo-se assim a palmilha. Esta proposta visa a inovação, redução de tempo e uso de alguns materiais tais como o gesso, e desenvolvimento tecnológico por parte das indústrias no que diz respeito à produção de palmilhas.

Findo todo o trabalho elaborado considera-se que os objetivos foram alcançados tendo em conta algumas vicissitudes encontradas. O balanço é positivo e aponta-se que foi realizado um bom trabalho.

No entanto, como o presente trabalho é uma investigação na área científica existem algumas propostas de trabalhos futuros que devem ser tidas em conta depois de algumas limitações terem sido encontradas.

Sugestão para trabalhos futuros:

- Dando continuidade ao trabalho efetuado sugere-se modificar as dimensões da tampa do molde aumentando a dimensão dos orifícios de modo que os pinos encaixem melhor permitindo assim o movimento de pistão por parte da tampa. De seguida propõe-se

maquinar essa nova peça para posteriormente realizar testes de produção de espumas com o intuito de verificar se o molde já se encontra operacional;

- Estudar outra dimensão de orifícios e matriz associada no estudo de perfuração das espumas;
- Avançar com a proposta de industrialização do processo de fabrico para palmilhas adaptadas ao calçado ortopédico;
- Em termos de espumas produzidas, sugere-se o estudo de uma nova gama de formulações com variação de outros agentes envolvidos no processo de mistura tais como o agente reticulante, com a finalidade de melhorar a homogeneidade das células das espumas visto que estes agentes influenciam a estrutura interna das espumas e por sua vez as propriedades.



---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] CQ Guimarães, LF Teixeira-Salmela, IC Rocha, LI Bicalho, and GS Sabino, "Fatores associados à adesão ao uso de palmilhas biomecânicas," *Revista Brasileira de Fisioterapia*, vol. 10, pp. 271–277, 2006.
- [2] M. R. Shariatmadari, R. English, and G. Rothwell, "Effects of temperature on the material characteristics of midsole and insole footwear foams subject to quasi-static compressive and shear force loading," *Materials & Design*, vol. 37, pp. 543–559, May 2012.
- [3] J. B. Volpon, "Texto básico de ortopedia e traumatologia para o acadêmico," Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, 2011.
- [4] J. R. Kirkup, "Nicolas Andry and 250 years of orthopaedy," *The Journal of Bone and Joint Surgery*, vol. 73, no. 3, pp. 361–362, 1991.
- [5] Instituto Nacional de Traumatologia-Ortopedia, "Orto&Trauma: Discussões e Compilações," vol. 3, p. 4, 2006.
- [6] APICCAPS - Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado Componentes e Artigos de Pele e seus Sucedâneos, "Footure 2015 - Programa de acção para a fileira do calçado," pp. 5–135, 2007.
- [7] APICCAPS - Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado Componentes e Artigos de Pele e seus Sucedâneos, "Indústria do calçado - Plano estratégico 2007-2013," pp. 7–46, 2007.
- [8] H. V Kurup, C. I. M. Clark, and R. K. Dega, "Footwear and orthopaedics," *Foot and ankle surgery: official journal of the European Society of Foot and Ankle Surgeons*, vol. 18, no. 2, pp. 79–83, Jun. 2012.
- [9] E. S. T. Rocha and A. C. S. Pedreira, "Problemas ortopédicos comuns na adolescência," *Jornal de Pediatria*, vol. 77, no. 2, pp. 225–233, 2001.
- [10] H. D. Martins, *O calçado ortopédico e a sua justificação na criança*. 1980, pp. 7–8.
- [11] Ergométrica, "Aconselhamento: Palmilhas Ortopédicas e Desportivas Calçado Ortopédico," Lisboa, pp. 5–24, 2012.
- [12] "ORTOPAULOS, Centro de Ortoprotesia," 2007. [Online]. Available: <http://www.ortopaulos.pt> [Accessed: November-2012]
- [13] Ministério da Saúde, "Manual de Adaptações de Palmilhas e Calçados," *Série J. Cadernos de Reabilitação em Hanseníase; nº 1*, Brasília, p. 66, 2002.
- [14] Amishoes Calçados Lda, "Projeto de I&DT INOVSHOES." Guimarães, p. 25, 2009.
-

- [15] Taylor & Francis group, *The Science of footwear*. 2013, pp. 4–11.
- [16] R. Verdejo, “Gas loss and durability of EVA foams used in running shoes,” University of Birmingham, 2003.
- [17] J. G. Matthews, “The developmental anatomy of the foot,” *The Foot*, vol. 8, no. 1, pp. 17–25, Aug. 1998.
- [18] Ergométrica, “Palmilhas,” vol. 9, Lisboa, pp. 1–5.
- [19] J. W. K. Tong and E. Y. K. Ng, “Preliminary investigation on the reduction of plantar loading pressure with different insole materials (SRP-Slow Recovery Poron, P-Poron, PPF-Poron +Plastazote, firm and PPS-Poron+Plastazote, soft),” *The Foot*, vol. 20, no. 1, pp. 1–6, Mar. 2010.
- [20] A. C. et al Faulí, “Physical evaluation of insole materials used to treat the diabetic foot,” *Journal of the american podiatric medical association*, vol. 98, pp. 229–238, 2008.
- [21] L. E. Bresäter, L. Welin, and B. Romanus, “Foot pathology and risk factors for diabetic foot disease in elderly men,” *Diabetes research and clinical practice*, vol. 32, no. 1–2, pp. 103–109, Apr. 1996.
- [22] V. Sachithanandam and Benjamin Joseph, “The influence of footwear on the prevalence of flat foot - a survey of 1846 skeletally mature persons,” *The Journal of Bone and Joint Surgery*, vol. 77, no. B, pp. 254–257, 1995.
- [23] Udaya Bhaskara Rao and B. Joseph, “The influence of footwear on the prevalence of flat foot - a survey of 2300 children,” *The Journal of Bone and Joint Surgery*, vol. 74, no. 4, pp. 525–527, 1992.
- [24] B.-C. Chang, J.-Y. Wang, B.-S. Huang, H.-Y. Lin, and W. C. C. Lee, “Dynamic impression insole in rheumatoid foot with metatarsal pain,” *Clinical biomechanics*, vol. 27, no. 2, pp. 196–201, Feb. 2012.
- [25] P. Silva, “A Hiper mobilidade do membro inferior em corrida e a limitação da sua amplitude com calçado desportivo,” *Revista Podologia*, p. 8; 20–21.
- [26] “Poleva - Termoconformados, S. A.,” 2007. [Online]. Available: <http://www.poleva.com> [Accessed: March-2013]
- [27] R. J. Bancroft, T. McDonough, J. Shakespeare, and K. Lynas, “Orthotics,” *European Geriatric Medicine*, vol. 2, no. 2, pp. 122–125, Apr. 2011.
- [28] Antony R J, “The manufacture and use of functional foot orthosis,” *Basel: Karger*, pp. 17–34, 1991.

- 
- [29] Caselli MA, "Orthoses, materials, and foot function," *Podiatry Management*, vol. 23, no. 7, pp. 131–8, 2004.
- [30] P. Crabtree, V. G. Dhokia, S. T. Newman, and M. P. Ansell, "Manufacturing methodology for personalised symptom-specific sports insoles," *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, vol. 25, no. 6, pp. 972–979, Dec. 2009.
- [31] Powell HD., "Pes Planovalgus in Children," *Clin Orthop Rel Res*, vol. 177, pp. 133–139, 1983.
- [32] C. S. Nicolopoulos, J. Black, and E. G. Anderson, "Foot orthoses materials," *The Foot*, vol. 10, no. 1, pp. 1–3, Mar. 2000.
- [33] Paton J, Jones RB, Stenhouse E, and Bruce G, "The physical characteristics of materials used in the manufacture of orthoses for patients with diabetes.," *Foot and Ankle International*, vol. 28, pp. 1057–63, 2007.
- [34] G. G. Cordeiro, "Caraterização físico mecânica de materiais utilizados em palmilhas para diabéticos," Universidade do Vale do Paraíba, 2010.
- [35] Luís António Tormento, "Elastômeros para Calçados," *Borracha atual*, pp. 44–46.
- [36] J. Brydson, *Plastics materials*, 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999, p. 1; 394.
- [37] K. C. Khemani, *Polymeric foams: An overview*. Washington, DC: ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1997, pp. 1–7.
- [38] K. C. Frisch, "History of science and technology of polymeric foams," *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 15, no. 6, pp. 1089–1112, 1981.
- [39] K. Sivertsen, "Polymer foams," *3.063 Polymer Physics*, pp. 1–2, 2007.
- [40] U. M.- Westhues, *Polyurethanes - Coatings, adhesives and sealants*. Hannover: European coatings tech files, 2007, pp. 14–15.
- [41] D. Klempner and K. C. Frisch, *Handbook of polymeric foams and foam technology*. Detroit: Hanser, 1991, pp. 1; 5–10; 22–23; 188; 234–235; 376–382; 402–403.
- [42] David Eaves, Ed., *Handbook of polymer foams*. UK: Rapra Technology Limited, 2004, pp. 1; 9–10; 25; 28; 30–31; 243; 245; 249.
- [43] M. A. Rodriguez-Perez, M. Álvarez-Láinez, and J. A. de Saja, "Microstructure and physical properties of open-cell polyolefin foams," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, pp. 1176–1186, 2009.
- [44] S. Ning and S. Leung, "Mechanisms of cell nucleation, growth, and coarsening in plastic foaming: theory, simulation, and experiment," University of Toronto, 2009.
-

- [45] A. H. Landrock, *Handbook of plastic foams: Types, properties, manufacture and applications*. New Jersey: Noyes Publications, 1995, pp. 1–3.
- [46] A. J. Peacock and A. R. Calhoun, *Polymer chemistry: properties and applications*. Ohio: Hanser Gardner Publications, Inc, 2006, p. 4; 13; 17.
- [47] L. Lee, C. Zeng, X. Cao, X. Han, J. Shen, and G. Xu, “Polymer nanocomposite foams,” *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 15–16, pp. 2344–2363, Dec. 2005.
- [48] W. Michaeli, L. Schrickte, and K. Berdel, “Structural analysis of polymeric foam.” Germany, pp. 51–54.
- [49] Z. Xing, G. Wu, S. Huang, S. Chen, and H. Zeng, “Preparation of microcellular cross-linked polyethylene foams by a radiation and supercritical carbon dioxide approach,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, no. 2, pp. 281–289, Dec. 2008.
- [50] A. H. Hemmasi, H. Khademi-Eslam, S. Pourabbasi, I. Ghasemi, and M. Talaiepour, “Cell morphology and physico-mechanical properties of HDPE/EVA/rice hull hybrid foamed composites,” *BioResources*, vol. 6, no. 3, pp. 2291–2308, 2011.
- [51] R. Verdejo and N. . Mills, “Simulating the effects of long distance running on shoe midsole foam,” *Polymer Testing*, vol. 23, no. 5, pp. 567–574, Aug. 2004.
- [52] S. Ribeiro-Ayeh, “Finite element modelling of the mechanics of solid foam materials,” Kungliga Tekniska Hogskolan, 2005.
- [53] M. C. R. R. Sampaio, “Influência das condições de processamento na estrutura e comportamento mecânico de espumas estruturais injetadas com agentes expansores químicos,” Universidade do Minho, 2004.
- [54] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular solids: structure and properties*, 2nd ed. UK: Cambridge University Press, 1997, pp. 4–5; 33.
- [55] M. A. Cardello, “Diretrizes na reticulação e expansão do EVA no processo de injeção direta,” *Borracha atual*, pp. 32–36.
- [56] V. Kumar, *Progress in rubber and plastics technology*. Seattle: , 1993, pp. 54–70.
- [57] N. M. Mills, *Polyolefin foams*. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2003, p. 7; 10.
- [58] H. Sun, G. S. Sur, and J. E. Mark, “Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone - preparation and mechanical properties,” *European Polymer Journal*, vol. 38, pp. 2373–2381, 2002.
- [59] D. B. Malpass, *Introduction to industrial Polyethylene: Properties, catalysts, and processes*. New Jersey and Massachusetts: John Wiley & Sons; Scrivener Publishing LLC, 2010, p. 2.

- 
- [60] C. Vasile and M. Pascu, *Practical guide to polyethylene*. UK: Rapra Technology Limited, 2005, p. 4; 7.
- [61] W. F. Smith, *Princípio de ciência e engenharia dos materiais*, 3rd ed. Florida: McGraw-Hill, 1998, pp. 329–332.
- [62] H. Domininghaus, *Plastics for engineers - Materials, properties, applications*, 3rd ed. Germany: Hanser, 1992, pp. 23–25; 69.
- [63] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, and L. C. De Santa Maria, “Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações,” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, no. 1, pp. 1–13, Jan. 2003.
- [64] K. W. Doak, “Ethylene polymers,” *Encyclopedia of polymer science and engineering*. John-Wiley & Sons, New York, 1986.
- [65] A. Arzac, C. Carrot, and J. Guillet, “Rheological characterization of ethylene vinyl acetate copolymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, no. 11, pp. 2625–2630, Dec. 1999.
- [66] A. J. Zattera, O. Bianchi, M. Zeni, and C. A. Ferreira, “Caracterização de resíduos de copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila - EVA,” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, no. 1, pp. 73–78, 2005.
- [67] S. E. M. Selke, *Understanding plastics packaging technology*. Munich: Carl Hanser Verlag, 1997, p. 33.
- [68] M. C. Alpire, J. B. Azevedo, and M. S. Rabello, “Influência do carbonato de cálcio nas propriedades mecânicas de espumas de EVA,” *9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, pp. 1–7.
- [69] J. B. Azevedo, M. A. Chávez, and M. S. Rabello, “Efeito de reticulante na morfologia e propriedades físico-mecânicas de espumas poliméricas obtidas com EVA e EPDM,” pp. 1–8.
- [70] Y. Zhang, D. Rodrigue, and A. Ait-Kadi, “High-density polyethylene foams. I. Polymer and foam characterization,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, no. 8, pp. 2111–2119, Nov. 2003.
- [71] J. A. Reyes-Labarta, M. M. Olaya, and A. Marcilla, “DSC study of transitions involved in thermal treatment of foamable mixtures of PE and EVA copolymer with azodicarbonamide,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 3, pp. 2015–2025, Nov. 2006.
-

- [72] M. Faker, M. K. Razavi Aghjeh, M. Ghaffari, and S. a. Seyyedi, "Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends," *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 6, pp. 1834–1842, Jun. 2008.
- [73] M. Wada, K. Kitadono, and A. Oishi, "Process for producing a crosslinked foam of polyolefins resin having open cells," *US Patent 3,950,278 Sumitomo Chemical Company Ltd, Japan*, 1976.
- [74] Y. Shikinami, K. Iida, K. Hata, and F. Kasajima, "Process for producing an open cell foam," *US Patent 4,142,956 Takiron Company Ltd, Japan*, 1979.
- [75] A. Senuma and T. Aizawa, "Process and composition for producing open-cell crosslinked polyolefin foam," *US Patent 4,424,181 Nippon Unicar Company, Japan*, 1984.
- [76] H. Ito, T. Kasanami, and S. Miura, "Method of producing open-cell foamed articles of cross-linked polyolefins," *US Patent 4,435,346 Sanwa Kako Company Ltd, Japan*, 1984.
- [77] E. E. Hovis, E. D. Johnson, and M. J. Schroeder, "Extruded ethylenic polymer foam containing both open and closed cells," *US Patent 5,098,782 Applied Extrusion Technologies Inc., USA*, 1992.
- [78] M. L. Kozma, J. D. Bambara, and R. E. Hurley, "Open cell foamed articles including silane-grafted polyolefins resins," *US Patent 5,859,076 Sentinel Products Corp., USA*, 1999.
- [79] T.-S. Liu, "Process for preparing EVA foam," *US Patent 6,346,207B1*, 2002.
- [80] J. Barbas, "INOVSHOES - Padronizar para Customizar Calçado Ortopédico." Guimarães, pp. 1–27, 2012.
- [81] Rogers Corporation, "PORON Medical ® Urethane – Firm – Energy Absorbing Material," pp. 10–11, 2013.
- [82] ExxonMobil Chemical, "Escorene™ Ultra FL 02020 Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Resin," pp. 2–3, 2013.
- [83] L. M. Robeson, *Polymer Blends*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2007, pp. 10–23.
- [84] L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 13.
- [85] M. Faker, M. K. Razavi Aghjeh, M. Ghaffari, and S. a. Seyyedi, "Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends," *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 6, pp. 1834–1842, Jun. 2008.
- [86] G. S.R.L., *Manual de uso y mantenimiento*, no. Mi. Cologno Monzese: , 2006, p. 19; 25.

- 
- [87] B. A. Davis, P. J. Gramann, and A. C. Rios, *Compression Molding*. Munich: Hanser Gardner Publications, Inc, 2003, p. 1.
- [88] J. E. Coons, M. D. McKay, and M. S. Hamada, "A Bayesian analysis of the compression set and stress-strain behavior in a thermally aged silicone foam," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 8, pp. 1824–1836, Aug. 2006.
- [89] M. C. Saha, H. Mahfuz, U. K. Chakravarty, M. Uddin, M. E. Kabir, and S. Jeelani, "Effect of density, microstructure, and strain rate on compression behavior of polymeric foams," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 406, no. 1–2, pp. 328–336, Oct. 2005.
- [90] ASTM - American Society for Testing and Materials, "Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials Made From Olefin Polymers," *ASTM D 3575*, vol. 15, 2001.
- [91] V. H. Shah, *Handbook of plastics testing technology*. California: John Wiley & Sons, 1984, pp. 79–83.
- [92] A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades*. Curitiba: Hemus Livraria - Distribuidora e editora S.A., 2000, p. 244.
- [93] ASTM - American Society for Testing and Materials, "Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness," *ASTM D 2240*, 2000.
- [94] R. P. Brown, *Physical testing of rubbers*, 3rd ed. London: Chapman & Hall, 1996, pp. 125–126.
- [95] A. Andersson, S. Lundmark, A. Magnusson, and F. H. J. Maurer, "Shear behavior of flexible polyurethane foams under uniaxial compression," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 111, pp. 2290–2298, 2008.
- [96] M. Bandarian, A. Shojaei, and A. M. Rashidi, "Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes," *Polymer International*, vol. 60, no. 3, pp. 475–482, Mar. 2011.
- [97] R. Corporation, "PORON® Urethane Compression Force Deflection Curves Compression Force Deflection ( strain rate 0 . 1 in / min )," pp. 1–2, 2007.
- [98] A. Oh, "The measurement of water vapour transfer rate through clothing system with air gap between layers," *Heat and Mass Transfer*, vol. 44, no. 4, pp. 375–379, Apr. 2007.
- [99] S. Arabuli, V. Vlasenko, A. Havelka, and Z. Kus, "Analysis of modern methods for measuring vapor permeability properties of textiles," in *7th International Conference - TEXSCI*, 2010, pp. 1–6.
-

- [100] BSI - British Standards Institution, "British Standard Specification for Water vapour permeable apparel fabrics," *BS 7209: 1990*, 1986.
- [101] M. Massarotto, "Obtenção e caracterização de compósitos celulares à base de resíduo de SBR proveniente da indústria calçadista," Universidade de Caxias do Sul, 2007.
- [102] "FastSCAN," 1970. [Online]. Available: [www.polhemus.com](http://www.polhemus.com) [Accessed: July-2013]
- [103] Polhemus, "Hanger has revolutionized the process of fitting a patient for a prosthetic or orthotic device with Insignia™," pp. 1–3.
- [104] A. J. SHIH, M. A. LEWIS, and J. S. STRENKOWSKI, "End milling of elastomers-fixture design and tool effectiveness for material removal," *Journal of manufacturing science and engineering*, vol. 126, no. 1, pp. 115–123.
- [105] F. P. da Silva, "Usinagem de Espumas de Poliuretano e Digitalização Tridimensional para Fabricação de Assentos Personalizados para Pessoas com Deficiência," Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

## Anexo I - ESTUDOS PRELIMINARES

Neste primeiro anexo apresentam-se as tabelas dos valores individuais, auxiliares aos ensaios efetuados para os estudos preliminares. Estes servem como auxílio à compressão dos resultados obtidos patentes nas Secções 4.3.

As medidas efetuadas e respetivos cálculos do ensaio de deformação permanente à compressão realizado à temperatura ambiente e à temperatura de 40 °C, apresentam-se, respetivamente, na Tabela I:1 e Tabela I:2. Estes ensaios compreendem as formulações e espumas de referência.

Tabela I:1 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura ambiente, para os estudos preliminares.

	$t_0$ (mm)			$t_f - 1h$ (mm)			$t_f - 24h$ (mm)		
Formulação Base EVA/HDPE	7,01	7,55	7,26	6,37	6,50	6,49	6,66	7,03	6,89
	6,87	7,24	7,46	6,30	6,41	6,57	6,52	6,83	7,00
	6,98	7,57	7,33	6,35	6,56	6,54	6,62	7,00	6,92
<b>Média</b>	<b>6,95</b>	<b>7,45</b>	<b>7,35</b>	<b>6,34</b>	<b>6,49</b>	<b>6,53</b>	<b>6,60</b>	<b>6,95</b>	<b>6,94</b>
$C_d$ (%)	-			8,821	12,925	11,111	5,081	6,708	5,624
<b>Média</b>	-			<b>11,0 ± 2,1</b>			<b>5,8 ± 0,8</b>		
Formulação - HDPE	8,47	8,30	8,59	7,18	7,15	7,29	7,95	7,81	8,19
	8,59	8,31	8,58	7,24	7,25	7,29	8,05	7,92	8,23
	8,50	8,27	8,57	7,17	7,17	7,23	7,95	7,85	8,18
<b>Média</b>	<b>8,52</b>	<b>8,29</b>	<b>8,58</b>	<b>7,20</b>	<b>7,19</b>	<b>7,27</b>	<b>7,98</b>	<b>7,86</b>	<b>8,20</b>
$C_d$ (%)	-			15,532	13,304	15,268	6,299	5,225	4,429
<b>Média</b>	-			<b>14,7 ± 1,2</b>			<b>5,3 ± 0,9</b>		
Formulação + Expansor	8,39	8,19	8,35	7,07	7,01	6,87	7,81	7,63	7,82
	8,41	8,29	8,45	7,13	7,01	6,96	7,86	7,70	7,87
	8,40	8,19	8,38	7,08	7,01	6,87	7,80	7,62	7,88
<b>Média</b>	<b>8,40</b>	<b>8,22</b>	<b>8,39</b>	<b>7,09</b>	<b>7,01</b>	<b>6,90</b>	<b>7,82</b>	<b>7,65</b>	<b>7,86</b>
$C_d$ (%)	-			15,556	14,755	17,792	6,865	6,972	6,394
<b>Média</b>	-			<b>16,0 ± 1,6</b>			<b>6,7 ± 0,3</b>		
Formulação - HDPE/+ Expansor	7,95	7,68	7,85	6,82	6,64	6,79	7,57	7,25	7,36
	7,83	7,55	7,94	6,80	6,62	6,72	7,47	7,15	7,48
	7,87	7,65	7,88	6,73	6,60	6,77	7,48	7,21	7,43

<b>Média</b>	<b>7,88</b>	<b>7,63</b>	<b>7,89</b>	<b>6,78</b>	<b>6,62</b>	<b>6,76</b>	<b>7,51</b>	<b>7,20</b>	<b>7,42</b>
<b>C<sub>d</sub>(%)</b>	-			13,953	13,199	14,322	4,778	5,551	5,915
<b>Média</b>	-			<b>13,8 ± 0,6</b>			<b>5,4 ± 0,6</b>		
<i>EVA</i>	11,97	12,32	11,26	8,50	8,79	7,82	10,01	10,71	9,60
	11,98	13,33	11,33	8,52	8,82	8,04	10,57	10,47	9,49
	11,99	12,29	10,94	8,56	8,97	8,07	10,47	10,76	9,76
<b>Média</b>	<b>11,98</b>	<b>12,65</b>	<b>11,18</b>	<b>8,53</b>	<b>8,86</b>	<b>7,98</b>	<b>10,35</b>	<b>10,65</b>	<b>9,62</b>
<b>C<sub>d</sub>(%)</b>	-			28,826	29,942	28,631	13,606	15,814	13,958
<b>Média</b>	-			<b>29,1 ± 0,7</b>			<b>14,5 ± 1,2</b>		
<i>Poron</i>	12,82	12,79	12,72	12,32	12,25	12,31	12,63	12,33	12,50
	12,62	12,75	12,69	12,29	12,29	12,32	12,54	12,49	12,49
	12,79	12,72	12,70	12,25	12,22	12,18	12,58	12,59	12,57
<b>Média</b>	<b>12,74</b>	<b>12,75</b>	<b>12,70</b>	<b>12,29</b>	<b>12,25</b>	<b>12,27</b>	<b>12,58</b>	<b>12,47</b>	<b>12,52</b>
<b>C<sub>d</sub>(%)</b>	-			3,584	3,921	3,411	1,256	2,222	1,443
<b>Média</b>	-			<b>3,6 ± 0,3</b>			<b>1,6 ± 0,5</b>		

Tabela I:2 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura de 40 °C, para os estudos preliminares.

	<b>t<sub>0</sub> (mm)</b>			<b>t<sub>f</sub> – 1h (mm)</b>			<b>t<sub>f</sub> – 24h (mm)</b>		
<i>Formulação Base EVA/HDPE</i>	7,87	8,05	8,19	5,89	5,95	6,11	5,94	5,98	6,20
	7,92	8,14	8,10	5,90	5,96	6,07	5,95	5,96	6,19
	7,95	8,21	8,18	5,93	5,91	6,14	5,92	5,97	6,90
<b>Média</b>	<b>7,91</b>	<b>8,13</b>	<b>8,16</b>	<b>5,91</b>	<b>5,94</b>	<b>6,11</b>	<b>5,94</b>	<b>5,97</b>	<b>6,43</b>
<b>C<sub>d</sub>(%)</b>	-			25,358	26,967	25,133	24,979	26,598	21,169
<b>Média</b>	-			<b>25,8 ± 1,0</b>			<b>24,2 ± 2,8</b>		
<i>Formulação - HDPE</i>	8,15	7,98	8,17	6,62	6,90	6,37	6,67	6,94	6,44
	8,10	8,08	8,25	6,65	6,99	6,53	6,72	7,07	6,61
	8,24	8,03	8,21	6,61	6,92	6,54	6,66	6,91	6,49
<b>Média</b>	<b>8,16</b>	<b>8,03</b>	<b>8,21</b>	<b>6,63</b>	<b>6,94</b>	<b>6,48</b>	<b>6,68</b>	<b>6,97</b>	<b>6,51</b>
<b>C<sub>d</sub>(%)</b>	-			18,824	13,616	21,072	18,130	13,159	20,666
<b>Média</b>	-			<b>17,8 ± 3,8</b>			<b>17,3 ± 3,8</b>		
<i>Formulação + Expansor</i>	8,56	8,27	8,48	5,57	5,79	5,65	5,79	5,93	5,81
	8,56	8,35	8,52	5,50	5,84	5,57	5,77	5,97	5,79
	8,53	8,35	8,49	5,52	5,85	5,61	5,77	5,99	5,80

<b>Média</b>	<b>8,55</b>	<b>8,32</b>	<b>8,50</b>	<b>5,53</b>	<b>5,83</b>	<b>5,61</b>	<b>5,78</b>	<b>5,96</b>	<b>5,80</b>
<b>C<sub>d</sub>(%)</b>		-		35,322	29,996	33,974	32,437	28,354	31,738
<b>Média</b>		-		<b>33,1 ± 2,8</b>			<b>30,8 ± 2,2</b>		
<i>Formulação - HDPE/+ Expansor</i>	7,46	8,13	8,17	5,42	5,60	5,54	5,56	5,75	5,73
	7,66	8,28	8,08	5,47	5,59	5,51	5,63	5,76	5,70
	7,66	8,27	8,11	5,50	5,62	5,55	5,62	5,76	5,71
<b>Média</b>	<b>7,59</b>	<b>8,23</b>	<b>8,12</b>	<b>5,46</b>	<b>5,60</b>	<b>5,53</b>	<b>5,60</b>	<b>5,76</b>	<b>5,71</b>
<b>C<sub>d</sub>(%)</b>		-		28,051	31,888	31,856	26,207	30,024	29,639
<b>Média</b>		-		<b>30,6 ± 2,2</b>			<b>28,6 ± 2,1</b>		
<i>EVA</i>	11,97	12,35	11,29	5,37	5,91	5,49	5,68	6,16	5,81
	11,95	13,30	11,36	5,57	5,94	5,55	5,73	6,20	5,78
	11,99	12,28	11,04	5,51	5,83	5,44	5,71	6,05	5,71
<b>Média</b>	<b>11,97</b>	<b>12,64</b>	<b>11,23</b>	<b>5,48</b>	<b>5,89</b>	<b>5,49</b>	<b>5,71</b>	<b>6,14</b>	<b>5,77</b>
<b>C<sub>d</sub>(%)</b>		-		54,191	53,388	51,083	52,325	51,463	48,649
<b>Média</b>		-		<b>52,9 ± 1,6</b>			<b>50,8 ± 1,9</b>		
<i>Poron</i>	12,85	12,77	12,74	11,98	11,81	11,88	12,22	12,27	12,19
	12,60	12,74	12,66	12,06	11,98	11,97	12,27	12,23	12,20
	12,77	12,70	12,71	12,13	11,94	11,97	12,25	12,31	12,23
<b>Média</b>	<b>12,74</b>	<b>12,74</b>	<b>12,70</b>	<b>12,06</b>	<b>11,91</b>	<b>11,94</b>	<b>12,25</b>	<b>12,27</b>	<b>12,21</b>
<b>C<sub>d</sub>(%)</b>		-		5,364	6,490	6,009	3,872	3,664	3,910
<b>Média</b>		-		<b>6,0 ± 0,6</b>			<b>3,8 ± 0,1</b>		

Na Tabela I:3 encontra-se o número de ensaios total das medições efetuadas no ensaio de dureza para os estudos preliminares, incluindo as formulações estudadas e as espumas de referência.

*Tabela I:3 - Valores avaliados no ensaio de dureza para os estudos preliminares.*

<b>Número de ensaios</b>	<i>Formulação Base EVA/HDPE</i>	<i>Formulação - HDPE</i>	<i>Formulação + Expansor</i>	<i>Formulação - HDPE/+ Expansor</i>	<i>EVA</i>	<i>Poron</i>
<b>1</b>	47,5	52	50	38,5	25	12
<b>2</b>	48	48,5	55	37	24,5	12,5
<b>3</b>	45	50	49	39	24	12,5
<b>4</b>	47	49	52,5	38	24	12,5
<b>5</b>	49	49	55	35	24,5	12,5
<b>6</b>	48	54	49	39	25	12
<b>7</b>	49	55	50	30	25,5	12
<b>8</b>	47,5	53	54	38,5	25,5	12
<b>9</b>	47	55	54,5	38	24,5	12
<b>10</b>	49	56	48	36,5	23,5	12,5
<b>Média Dureza (Shore A)</b>	<b>47,7 ± 1,2</b>	<b>52,2 ± 2,8</b>	<b>51,7 ± 2,8</b>	<b>37,0 ± 2,7</b>	<b>24,6 ± 0,7</b>	<b>12,3 ± 0,3</b>

A Tabela I:4 diz respeito aos valores medidos no ensaio de permeabilidade ao vapor de água para os estudos preliminares compreendendo as formulações e espumas de referência. Para o cálculo do índice de permeabilidade utilizou-se ainda valores fixos tais como, a área do recipiente, 0,0054 m<sup>2</sup> e tempo do ensaio, 24 horas.

Tabela I:4 - Valores medidos no ensaio de permeabilidade ao vapor de água para os estudos preliminares.

		<b>1<sup>a</sup> Pesagem (g)</b>	<b>2<sup>a</sup> Pesagem (g)</b>	<b>Perda de massa (g)</b>	<b>WVP (g/m<sup>2</sup>/dia)</b>	<b>Índice de permeabilidade (%)</b>	<b>Média</b>
<i>Tecido referência</i>		139,332	134,932	4,400	813,217	-	-
<i>Formulação Base EVA/ HDPE</i>	<i>A</i>	158,831	158,717	0,114	21,070	2,59	<b>3,26 ± 0,61</b>
	<i>B</i>	158,669	158,520	0,149	27,538	3,39	
	<i>C</i>	157,864	157,697	0,167	30,865	3,80	
<i>Formulação -HDPE</i>	<i>A</i>	156,363	156,243	0,120	22,179	2,73	<b>2,96 ± 0,20</b>
	<i>B</i>	158,043	157,908	0,135	24,951	3,07	
	<i>C</i>	157,491	157,355	0,136	25,136	3,09	
<i>Formulação + Expansor</i>	<i>A</i>	157,142	157,027	0,115	21,255	2,61	<b>3,10 ± 0,72</b>
	<i>B</i>	157,553	157,432	0,121	22,363	2,75	
	<i>C</i>	155,314	155,141	0,173	31,974	3,93	
<i>Formulação -HDPE/ + Expansor</i>	<i>A</i>	156,408	156,219	0,189	34,931	4,30	<b>3,42 ± 0,75</b>
	<i>B</i>	155,350	155,219	0,131	24,212	2,98	
	<i>C</i>	157,661	157,529	0,132	24,397	3,00	
<i>EVA</i>	<i>A</i>	145,582	145,530	0,052	9,611	1,18	<b>1,11 ± 0,15</b>
	<i>B</i>	149,497	149,444	0,053	9,796	1,20	
	<i>C</i>	147,705	147,664	0,041	7,578	0,93	
<i>Poron</i>	<i>A</i>	164,997	164,050	0,947	175,027	21,52	<b>21,36 ± 0,46</b>
	<i>B</i>	165,397	164,442	0,955	176,505	21,70	
	<i>C</i>	163,732	162,815	0,917	169,482	20,84	

As medições efetuadas relativas à evolução no ensaio de permeabilidade ao vapor de água das espumas perfuradas com diferentes diâmetros encontram-se na Tabela I:5.

Tabela I:5 - Valores medidos da evolução no ensaio de permeabilidade ao vapor das espumas perfuradas.

		<b>1<sup>a</sup> Pesagem (g)</b>	<b>2<sup>a</sup> Pesagem (g)</b>	<b>Perda de massa (g)</b>	<b>WVP (g/m<sup>2</sup>/dia)</b>	<b>Índice de permeabilidade (%)</b>	<b>Média</b>
<i>Tecido referência</i>		139,100	134,495	4,605	851,106	-	-
<i>Estudos preliminares Ø = 2 mm</i>	A	157,702	157,476	0,226	41,770	4,91	<b>4,77</b>
	B	157,992	157,764	0,228	42,139	4,95	<b>± 0,28</b>
	C	156,510	156,305	0,205	37,889	4,45	
<i>Tecido referência</i>		139,645	135,269	4,376	808,782	-	-
<i>Estudos preliminares Ø = 4 mm</i>	A	159,800	159,405	0,395	73,005	9,03	-
<i>Tecido referência</i>		138,460	134,050	4,410	815,066	-	-
<i>Estudos preliminares Ø = 6 mm</i>	A	155,832	154,577	1,255	231,952	28,46	
	B	155,271	154,018	1,253	231,582	28,41	<b>27,47</b>
	C	153,669	152,543	1,126	208,110	25,53	<b>± 1,68</b>
<i>Tecido referência</i>		139,645	135,269	4,376	808,782	-	-
<i>Estudos preliminares Ø = 8 mm</i>	A	156,183	154,665	1,518	280,560	34,69	-

O tamanho médio das células das formulações foi calculado através da contagem efetuada nas zonas indicadas na Tabela I:6. Das espumas de referência efetuou-se uma análise geral.

Tabela I:6 - Valores médios do tamanho médio analisado por microscopia ótica para os estudos preliminares.

<b>Zonas</b>	<i>Formulação Base EVA/HDPE</i>	<i>Formulação - HDPE</i>	<i>Formulação + Expansor</i>	<i>Formulação - HDPE/+ Expansor</i>	<i>EVA</i>	<i>Poron</i>
<b>Parede 1 (µm)</b>	463,66 ± 188,57	618,22 ± 155,18	479,27 ± 178,66	554,63 ± 185,86		
<b>Centro (µm)</b>	721,88 ± 344,81	781,08 ± 348,43	577,47 ± 268,67	572,55 ± 244,86	442,04 ± 146,71	383,51 ± 87,23
<b>Parede 2 (µm)</b>	491,68 ± 127,74	641,37 ± 173,04	429,81 ± 151,56	535,94 ± 160,32		

## **Anexo II - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO**

O Anexo II expõe as tabelas dos valores individuais, auxiliares aos ensaios efetuados para a segunda fase do trabalho. Estes servem como auxílio à compressão dos resultados obtidos patentes na Secção 5.3.

Para o ensaio de deformação permanente à compressão apresentam-se os valores avaliados para o 1º Ciclo à temperatura ambiente e para a temperatura de 40 °C, respetivamente, na Tabela II:1 e Tabela II:2.

*Tabela II:1 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura ambiente, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 1º Ciclo.*

	<b><math>t_0</math> (mm)</b>			<b><math>t_f - 1h</math> (mm)</b>			<b><math>t_f - 24h</math> (mm)</b>		
<i>Formulação Não perfurada</i>	8,98	8,89	8,87	8,01	7,88	7,95	8,64	8,52	8,51
	8,99	8,93	8,88	8,09	7,91	7,91	8,60	8,53	8,50
	8,99	8,88	8,86	8,01	7,92	7,91	8,65	8,52	8,55
<b><i>Média</i></b>	<b>8,99</b>	<b>8,90</b>	<b>8,87</b>	<b>8,04</b>	<b>7,90</b>	<b>7,92</b>	<b>8,63</b>	<b>8,52</b>	<b>8,52</b>
<b><math>C_d</math>(%)</b>	-			10,571	11,199	10,673	3,969	4,232	3,946
<b><i>Média</i></b>	-			<b>10,8 ± 0,3</b>			<b>4,0 ± 0,2</b>		
<i>Formulação Perfurada</i>	8,20	8,13	8,08	7,47	7,37	7,28	7,73	7,63	7,68
	8,08	8,11	8,19	7,45	7,27	7,39	7,64	7,64	7,80
	8,09	8,14	8,10	7,41	7,38	7,47	7,75	7,72	7,81
<b><i>Média</i></b>	<b>8,12</b>	<b>8,13</b>	<b>8,12</b>	<b>7,44</b>	<b>7,34</b>	<b>7,38</b>	<b>7,71</b>	<b>7,66</b>	<b>7,76</b>
<b><math>C_d</math>(%)</b>	-			8,371	9,680	9,151	5,129	5,701	4,432
<b><i>Média</i></b>	-			<b>9,1 ± 0,7</b>			<b>5,1 ± 0,6</b>		

Tabela II:2 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura de 40 °C, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 1º Ciclo.

	$t_0$ (mm)			$t_f - 1h$ (mm)			$t_f - 24h$ (mm)		
<i>Formulação Não perfurada</i>	8,27	8,38	8,37	5,62	5,74	5,74	5,93	5,97	6,03
	8,47	8,27	8,33	5,64	5,66	5,73	5,94	5,92	5,96
	8,29	8,32	8,38	5,60	5,68	5,73	5,91	5,94	6,00
<b>Média</b>	<b>8,34</b>	<b>8,32</b>	<b>8,36</b>	<b>5,62</b>	<b>5,69</b>	<b>5,73</b>	<b>5,93</b>	<b>5,94</b>	<b>6,00</b>
$C_d$ (%)	-			32,641	31,598	31,419	28,965	28,594	28,270
<b>Média</b>	-			<b>31,9 ± 0,7</b>			<b>28,6 ± 0,3</b>		
<i>Formulação Perfurada</i>	8,25	8,32	8,35	5,88	5,84	5,83	5,95	5,91	5,94
	8,21	8,28	8,20	5,87	5,83	5,77	5,92	5,94	5,86
	8,22	8,24	8,25	5,83	5,80	5,79	5,91	5,95	5,95
<b>Média</b>	<b>8,23</b>	<b>8,28</b>	<b>8,27</b>	<b>5,86</b>	<b>5,82</b>	<b>5,80</b>	<b>5,93</b>	<b>5,93</b>	<b>5,92</b>
$C_d$ (%)	-			28,768	29,670	29,879	27,958	28,341	28,427
<b>Média</b>	-			<b>29,4 ± 0,6</b>			<b>28,2 ± 0,2</b>		

Relativamente ao 2º Ciclo os valores encontram-se, do mesmo modo para a temperatura ambiente e para a temperatura de 40 °C, Tabela II:3 e Tabela II:4.

Tabela II:3 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura ambiente, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 2º Ciclo.

	$t_0$ (mm)			$t_f - 1h$ (mm)			$t_f - 24h$ (mm)		
Formulação Não perfurada	8,76	8,69	8,70	7,73	7,66	7,72	8,41	8,32	8,29
	8,84	8,71	8,71	7,77	7,69	7,77	8,43	8,26	8,24
	8,82	8,70	8,72	7,76	7,62	7,72	8,42	8,35	8,27
<b>Média</b>	<b>8,81</b>	<b>8,70</b>	<b>8,71</b>	<b>7,75</b>	<b>7,66</b>	<b>7,74</b>	<b>8,42</b>	<b>8,31</b>	<b>8,27</b>
$C_d$ (%)	-			11,961	11,992	11,175	4,391	4,483	5,090
<b>Média</b>	-			<b>11,7 ± 0,5</b>			<b>4,7 ± 0,4</b>		
Formulação Perfurada	7,96	7,86	7,93	7,40	7,26	7,30	7,71	7,72	7,99
	7,87	7,89	8,00	7,36	7,24	7,33	7,69	7,74	7,79
	7,99	7,97	8,04	7,37	7,29	7,35	7,82	7,68	7,67
<b>Média</b>	<b>7,94</b>	<b>7,91</b>	<b>7,99</b>	<b>7,38</b>	<b>7,26</b>	<b>7,33</b>	<b>7,74</b>	<b>7,71</b>	<b>7,82</b>
$C_d$ (%)	-			7,095	8,137	8,302	2,519	2,445	2,169
<b>Média</b>	-			<b>7,8 ± 0,7</b>			<b>2,4 ± 0,2</b>		
Poron	12,61	12,58	12,63	12,49	12,49	12,50	12,56	12,63	12,72
	12,57	12,71	12,60	12,48	12,51	12,53	12,50	12,60	12,52
	12,57	12,66	12,59	12,53	12,51	12,60	12,56	12,62	12,50
<b>Média</b>	<b>12,58</b>	<b>12,65</b>	<b>12,61</b>	<b>12,50</b>	<b>12,50</b>	<b>12,54</b>	<b>12,54</b>	<b>12,62</b>	<b>12,58</b>
$C_d$ (%)	-			0,662	1,159	0,502	0,344	0,264	0,212
<b>Média</b>	-			<b>0,8 ± 0,3</b>			<b>0,3 ± 0,1</b>		

Tabela II:4 - Valores medidos no ensaio de deformação permanente à compressão, efetuado à temperatura de 40 °C, para a otimização do processo de fabrico correspondente ao 2º Ciclo.

	$t_0$ (mm)			$t_f - 1h$ (mm)			$t_f - 24h$ (mm)		
<i>Formulação Não perfurada</i>	6,46	6,50	6,60	5,97	6,02	6,01	6,24	6,29	6,34
	6,45	6,45	6,53	5,98	6,01	6,02	6,24	6,26	6,29
	6,44	6,49	6,54	5,95	5,99	6,01	6,25	6,30	6,33
<b>Média</b>	<b>6,45</b>	<b>6,48</b>	<b>6,56</b>	<b>5,97</b>	<b>6,01</b>	<b>6,01</b>	<b>6,24</b>	<b>6,28</b>	<b>6,32</b>
$C_d$ (%)	-			7,494	7,305	8,287	3,204	3,035	3,610
<b>Média</b>	-			<b>7,7 ± 0,5</b>			<b>3,3 ± 0,3</b>		
<i>Formulação Perfurada</i>	6,42	6,46	6,41	5,95	5,88	5,90	6,16	6,17	6,16
	6,37	6,44	6,24	5,92	5,91	5,77	6,13	6,12	6,00
	6,43	6,43	6,38	5,92	5,93	5,91	6,12	6,15	6,10
<b>Média</b>	<b>6,41</b>	<b>6,44</b>	<b>6,34</b>	<b>5,93</b>	<b>5,91</b>	<b>5,86</b>	<b>6,14</b>	<b>6,15</b>	<b>6,09</b>
$C_d$ (%)	-			7,440	8,329	7,620	4,214	4,604	4,046
<b>Média</b>	-			<b>7,8 ± 0,5</b>			<b>4,3 ± 0,3</b>		
<i>Poron</i>	12,68	12,62	12,60	12,39	12,33	12,52	12,58	12,51	12,47
	12,66	12,57	12,65	12,34	12,41	12,33	12,49	12,51	12,50
	12,68	12,56	12,58	12,35	12,33	12,34	12,49	12,50	12,53
<b>Média</b>	<b>12,67</b>	<b>12,58</b>	<b>12,61</b>	<b>12,36</b>	<b>12,36</b>	<b>12,40</b>	<b>12,50</b>	<b>12,51</b>	<b>12,50</b>
$C_d$ (%)	-			2,472	1,801	1,692	1,210	0,609	0,872
<b>Média</b>	-			<b>2,0 ± 0,4</b>			<b>0,9 ± 0,3</b>		

O ensaio de resistência à compressão envolveu a medição da espessura inicial e cálculo da área das amostras da formulação, perfurada e não perfurada, e espumas de referência, Tabela II:5. A tensão e deformação máxima obtidas do ensaio apresentam-se na Tabela II:6.

Tabela II:5 - Valores medidos e calculados para o ensaio de resistência à compressão para a formulação, perfurada e não perfurada, e espumas de referência.

	$t_0$ (mm)			$t_f$ (mm)		
Formulação Não perfurada	27,03	25,75	25,08	26,56	25,28	24,59
	27,02	25,53	25,15	26,64	25,91	24,80
	27,01	25,50	25,07	26,93	25,92	24,98
<b>Média</b>	<b>27,02</b>	<b>25,59</b>	<b>25,10</b>	<b>26,71</b>	<b>25,70</b>	<b>24,79</b>
<b>Média total</b>	<b>25,90 ± 1,00</b>			<b>25,73 ± 0,96</b>		
<b>Espessura 25 %</b>	<b>6,48</b>			-		
<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	810			-		
Formulação Perfurada	25,43	27,33	26,66	24,71	26,98	25,87
	24,93	27,58	26,46	24,67	27,02	26,31
	25,58	27,30	26,65	24,65	26,94	26,12
<b>Média</b>	<b>25,31</b>	<b>27,40</b>	<b>26,59</b>	<b>24,68</b>	<b>26,98</b>	<b>26,10</b>
<b>Média total</b>	<b>26,44 ± 1,05</b>			<b>25,92 ± 1,16</b>		
<b>Espessura 25 %</b>	<b>6,61</b>			-		
<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	810			-		
EVA	32,78	34,10	34,18	32,53	33,49	33,98
	32,75	34,09	34,25	32,68	33,66	33,94
	33,12	34,05	34,40	32,92	33,48	34,19
<b>Média</b>	<b>32,88</b>	<b>34,08</b>	<b>34,28</b>	<b>32,71</b>	<b>33,54</b>	<b>34,04</b>
<b>Média total</b>	<b>33,75 ± 0,75</b>			<b>33,43 ± 0,67</b>		
<b>Espessura 25 %</b>	<b>8,44</b>			-		
<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	1020			-		
Poron	38,61	38,95	38,53	38,61	38,55	38,31
	38,58	38,91	38,58	38,55	38,86	38,48
	38,80	38,81	38,44	38,60	38,53	38,58
<b>Média</b>	<b>38,66</b>	<b>38,89</b>	<b>38,52</b>	<b>38,59</b>	<b>38,65</b>	<b>38,46</b>
<b>Média total</b>	<b>38,69 ± 0,19</b>			<b>38,56 ± 0,10</b>		
<b>Espessura 25 %</b>	<b>9,67</b>			-		
<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	1170			-		

Tabela II:6 - Valores da tensão e deformação máxima obtidos do ensaio de resistência à compressão para a formulação, perfurada e não perfurada, e espumas de referência.

	<b>Tensão máxima, <math>\sigma</math> (kPa)</b>	<b>Deformação máxima, <math>\varepsilon</math> (mm)</b>
<i>Formulação não perfurada</i>	307,79	6,75
	299,67	6,75
	221,61	6,75
<b>Média</b>	<b>276,36 ± 47,59</b>	<b>6,75</b>
<i>Formulação perfurada</i>	155,93	6,75
	151,76	6,75
	167,97	6,75
<b>Média</b>	<b>158,55 ± 8,42</b>	<b>6,75</b>
<i>EVA</i>	122,49	8,50
	129,28	8,50
	117,71	8,50
<b>Média</b>	<b>123,16 ± 5,82</b>	<b>8,50</b>
<i>Poron</i>	65,73	9,75
	61,97	9,75
	63,01	9,75
<b>Média</b>	<b>63,57 ± 1,94</b>	<b>9,75</b>

Na Tabela II:7 encontra-se o número de ensaios total das medições efetuadas no ensaio de dureza para a formulação selecionada.

Tabela II:7 - Valores avaliados no ensaio de dureza para a otimização do processo de fabrico.

<b>Número de ensaios</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>Média Dureza (Shore A)</b>
<i>Formulação selecionada</i>	33	32	33	31	32	32	30	31	34	34	<b>32,2 ± 1,3</b>

As medições efetuadas relativas ao ensaio de permeabilidade ao vapor de água da formulação selecionada encontram-se na Tabela II:8.

*Tabela II:8 - Registo dos valores medidos no ensaio de permeabilidade ao vapor de água para a otimização do processo de fabrico.*

	<b>1<sup>a</sup> Pesagem (g)</b>	<b>2<sup>a</sup> Pesagem (g)</b>	<b>Perda de massa (g)</b>	<b>WVP (g/m<sup>2</sup>/dia)</b>	<b>Índice de permeabilidade (%)</b>	<b>Média</b>
<i>Tecido referência</i>	138,205	133,892	4,313	797,138		
<i>Formulação selecionada</i>	<i>A</i>	153,372	152,015	1,357	250,804	31,46
	<i>B</i>	154,156	152,846	1,310	242,117	30,37
	<i>C</i>	154,616	153,387	1,229	227,146	28,50
						<b>30,11 ± 1,50</b>

O tamanho médio das células da formulação selecionada foi calculado através da contagem efetuada nas zonas indicadas na Tabela II:9.

*Tabela II:9 - Valores médios do tamanho médio analisado por microscopia ótica para a otimização do processo de fabrico.*

<b>Zonas</b>	<b>Parede 1 (µm)</b>	<b>Centro (µm)</b>	<b>Parede 2 (µm)</b>
<i>Formulação selecionada</i>	421,10 ± 116,45	450,64 ± 109,60	443,43 ± 121,29



### **Anexo III - DESENHOS TÉCNICOS DA ADAPTAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO**

O Anexo III apresenta os desenhos técnicos da adaptação do processo de fabrico efetuado através do molde projetado e maquinado, exposto na Secção 5.4.

Na Figura III:1 está ilustrado em 3D o molde completo. O sistema moldante é montado como indicado na figura. A base inferior, Figura III:1 3), e a base central, Figura III:1 2), são ligadas por parafusos M5, Figura III:1 4). De seguida, os pinos são colocados um a um na matriz da base inferior. Por fim, a tampa, Figura III:1 1), é pousada sobre o sistema.

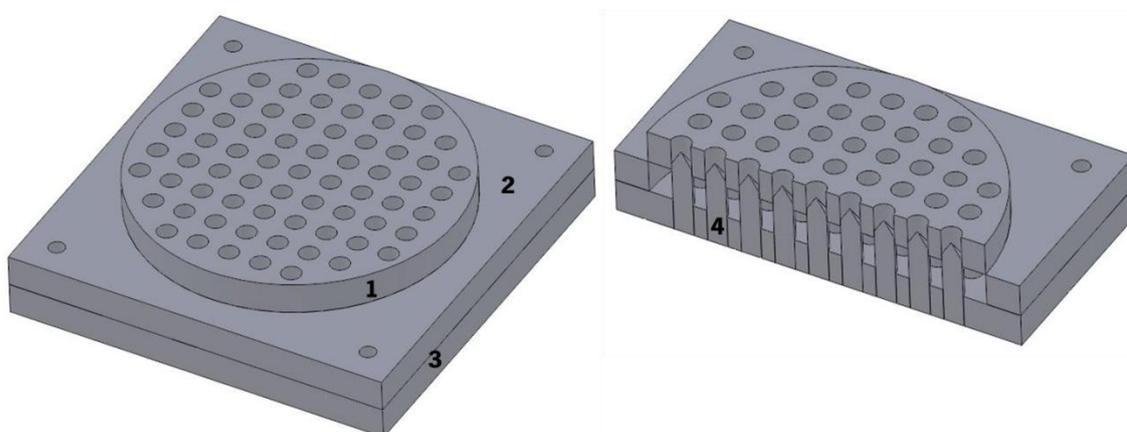


Figura III:1 - Desenho técnico 3D do projeto de molde para fabrico de palmilhas: À esquerda, vista total do molde 1) tampa; 2) base central; 3) base inferior. À direita, corte transversal do molde 4) pino.

A principal alteração introduzida no molde relativamente ao utilizado foi a incorporação de pinos no interior do molde de modo a produzir-se espumas perfuradas. Como tal, apresenta-se na Figura III:2 o desenho técnico do pino e respetivas dimensões.

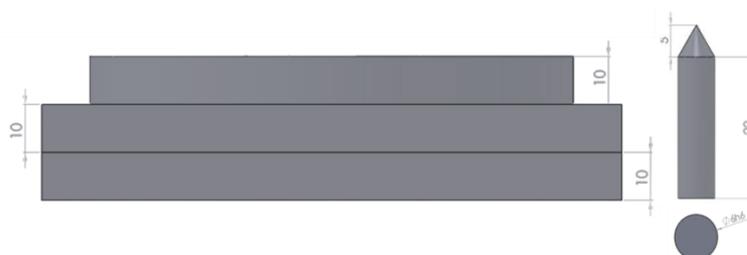


Figura III:2 - Desenho técnico da vista de frente do projeto de molde e do pino.

Posto isto, para o sistema funcionar foi necessário proceder algumas modificações no molde. Assim apresenta-se na Figura III:3 a base inferior do sistema moldante em que se denota uma matriz de orifícios onde encaixam os pinos.

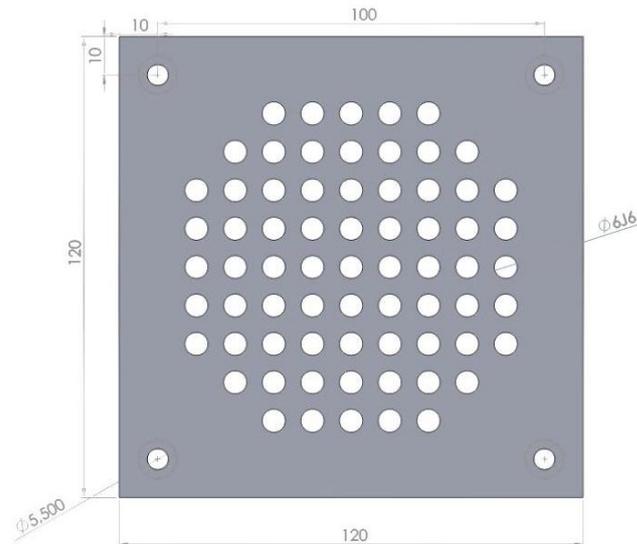


Figura III:3 - Desenho técnico da vista de cima da base inferior do projeto de molde.

Sob a base inferior encaixa a base central com uma abertura do mesmo diâmetro da matriz de orifícios e da tampa do molde, como se verifica pela Figura III:4, à esquerda.

O sistema fica completo com a tampa que contém a mesma matriz de orifícios, Figura III:4, à direita, esta fica colocada por cima da base central, após a colocação dos pinos.

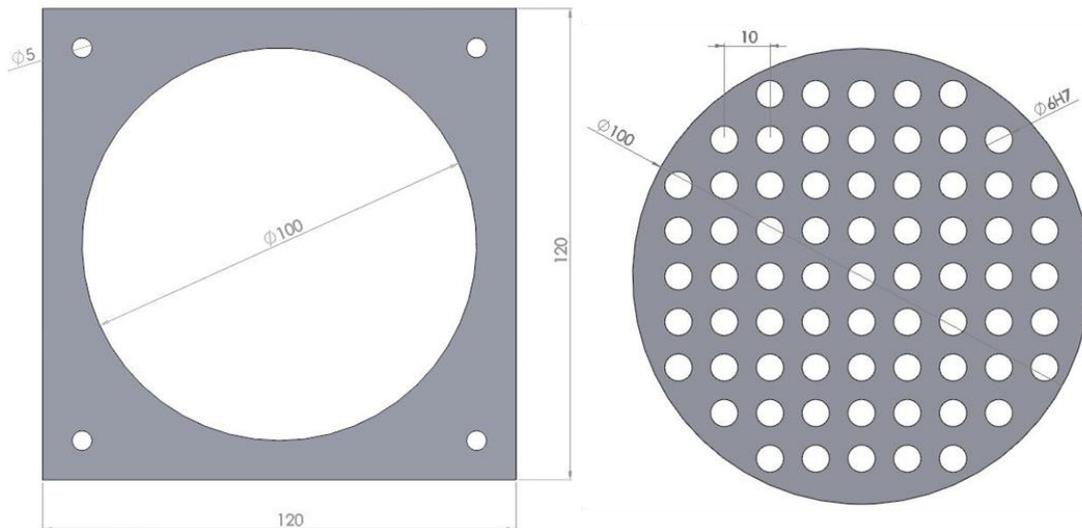


Figura III:4 - À esquerda: Desenho técnico da vista de cima da base central do projeto de molde; À direita: Desenho técnico da vista de cima da tampa do projeto de molde.