

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
FACULDADE DE ARQUITETURA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN

Luis Augusto Kuwer Bugin

**ECODESIGN: Aplicação da ferramenta Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM)
no poliuretano termoplástico (TPU)**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2019

LUIS AUGUSTO KUWER BUGIN

Ecodesign: Aplicação da ferramenta Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM) no poliuretano termoplástico (TPU).

Exame de defesa apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito para obtenção do título de Mestre em Design.

Orientador: Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido

Porto Alegre

2019

CIP - Catalogação na Publicação

Bugin, Luis Augusto Kuwer
ECODESIGN: Aplicação da ferramenta Ciclo de
Reciclagem de Materiais (CRM) no poliuretano
termoplástico (TPU) / Luis Augusto Kuwer Bugin. --
2019.
70 f.
Orientador: Luis Henrique Alves Cândido.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Faculdade de Arquitetura, Programa
de Pós-Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Ecodesign. 2. Ciclo de Reciclagem de Materiais.
3. Poliuretano Termoplástico. 4. TPU. 5. Calçados. I.
Alves Cândido, Luis Henrique, orient. II. Título.

Luis Augusto Kuwer Bugin

ECODESIGN: Aplicação da ferramenta Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM) no poliuretano termoplástico (TPU).

Esta Dissertação foi julgada adequada para a requisito do Título de Mestre em Design, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS.

Porto Alegre, 29 de maio de 2019.

Régio Pierre da Silva

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS

Banca Examinadora:

Orientador: **Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido**

Departamento de Design e Expressão Gráfica.

Prof. Dr. Renan Demori

Pesquisador associado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UCS - Examinador Externo

Profª. Drª. Elisa Guerra Ashton Eichenberg

Professora do Curso de Design ESPM - Porto Alegre - Examinador Externo

Profª. Drª. Jocelise Jacques de Jacques

Departamento de Design e Expressão Gráfica - DEG – Examinador Interno

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Cândido, pelo apoio em viabilizar este trabalho independente da falta de recursos ou problemas de infraestrutura enfrentados na universidade pública.

Às colegas mestrandos e doutorandos do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) pelo convívio diário e treinamentos que contribuíram para o desenvolvimento pessoal e acadêmico.

Aos professores pesquisadores do LdSM, em especial, Prof.^a Dr.^a Lauren Duarte pela oportunidade de realização do estágio de docência na disciplina de Ecodesign dos cursos de Design de Produto e Visual da UFRGS.

Agradecimento especial a Prof.^a Dr.^a Ruth Santana do Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol), pela oportunidade de cursar disciplina do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M).

À Prof.^a Dr.^a Raquel S. Mauler do Laboratório de Polímeros Avançados (LPA) pela disponibilidade, acesso ao laboratório e assistência quando necessário.

Ao Prof. Dr. Hugo Veigt do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem (LACOR), pelo uso do equipamento moinho de facas disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAR).

Ao Prof. Dr. Everton Amaral do LdSM, pela assistência no uso da técnica de fotografia macro para registro de imagens contidas no trabalho.

Saudações aos funcionários Osmario e Roberto da oficina de modelos e protótipos da Faculdade de Arquitetura, sempre solícitos e solidários na resolução de problemas técnicos enfrentados.

Agradeço a Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos durante a realização do mestrado.

RESUMO

BUGIN, L. A. K. **Ecodesign: Aplicação da ferramenta Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM) no poliuretano termoplástico (TPU)**. 2019. 70 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

No debate atual da destinação dos resíduos pós-consumo, existem ferramentas do Ecodesign que auxiliam designers a traçar estratégias de seleção de materiais com foco na reciclagem. A seleção de propriedades dos materiais pode variar pelo recorte da pesquisa, neste caso, o resíduo do calçado pode ser reaproveitado em ciclo fechado ou ciclo aberto de acordo com desempenho e valor de mercado alcançado. Estudos identificam que a geração de conhecimento técnico de materiais contribui para atuação designers no contexto de estratégias de reciclagem. Neste sentido, esta pesquisa aplicou a ferramenta Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM), em três ciclos de reprocessamento (CRM 1, CRM 2 e CRM 3) de moagem, secagem e injeção de corpos de prova, em poliuretano termoplástico (TPU), um polímero de base éster. Empregaram-se técnicas de caracterização (TGA, FT-IR, densidade, dureza Shore A, DMA, resistência a tração e compressão) para obtenção de parâmetros de desempenho associado ao reciclado, não disponíveis nas fichas técnicas de materiais. Os resultados de TGA e densidade apontam a estabilidade térmica e física após três ciclos de reciclagem. As curvas de absorção de FT-IR indicam níveis de degradação pela perda de intensidade de picos de aminas, carbonilas (livres e no uretano) e região do éster. Visualmente foi observado o escurecimento e amarelamento ao longo dos ciclos, sendo relativo à presença de contaminantes, decomposição da cadeia e degradação térmica e UV de grupos aromáticos. A redução da vida útil do material pode ser observada por tração com deterioração da tensão máxima em 57,11% entre Mp e o CRM 3. No Mp e CRM 1, em tração foi observado o endurecimento sob tensão durante o estiramento sem rompimento em 714% de deformação e rompimento do CRM 3 próximo a 460 %. Verificou-se aumento proporcional de rigidez ao longo das etapas, pelos resultados de módulo de armazenamento e dureza, estes influenciados por cristalização em função de parâmetros de reprocessamento. Concluiu-se que o CRM 1 apresentou desempenho compatível a aplicação original, enquanto o CRM 2 em diferente aplicação, o CRM 3 apresentou elevada degradação mecânica.

Palavras-chave: Ecodesign. Ciclo de Reciclagem de Materiais. Poliuretano Termoplástico. TPU. Calçados.

ABSTRACT

BUGIN, L. A. K. **Ecodesign: Recycling Cycle of Materials (RCM) tool applied on polyurethane thermoplastic (TPU)**. 2019. 70 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

In the current debate on the destination of post-consumer waste, there are Ecodesign tools that help designers draw material selection strategies focused on recycling. The selection of the materials depends of the research focus, in this case, the residue of footwear can be reused in closed cycle or open cycle according to performance and market value. Studies identify that the generation of technical knowledge of materials contributes to designers performance in the context of recycling strategies. In this sense, this research applied the Recycling Cycles of Material (CRM), in three reprocessing cycles (CRM 1, CRM 2, CRM 3) of grinding, drying, mold injection of test specimens, on ester based thermoplastic polyurethane (TPU). Characterization techniques (TGA, FT-IR, density, Shore A hardness, DMA, tensile strength and compression) were used to obtain performance parameters associated with recycling, not available in materials data sheet. The results of TGA and density as well as the thermal and physical stability. FT-IR absorption curves indicate levels of degradation by loss of peak intensity of amines, carbonyl (free and hydrogen bonded) and ester region. Visually the darkening and yellowing were observed along the cycles, being related to the presence of contaminants, chain decomposition and UV degradation of aromatic groups. The reduction of the material useful life can be observed by the stiffness traction with deterioration of the maximum tension of 57,11% between Mp and CRM 3. In Mp and CRM 1, tensile hardening was observed along to maximum strain at 714 %, and failure by rupture of CRM 3 in average of 460%. There was a proportional increase in stiffness along the steps, observed in storage modulus and hardness properties, which were influenced by crystallization as function of reprocessing parameters. It was concluded that the CRM 1, presented performance compatible with the original application, while the CRM 2 in different application, the CRM 3 presented high mechanical degradation.

Keywords: Ecodesign. Recycling Cycle of Materials. Polyurethane Thermoplastic. TPU. Footwear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma da gestão de resíduos do calçado.	14
Figura 2 – Fluxo de desenvolvimento, seleção e aplicação de materiais no design de produto.	16
Figura 3 – Inserção do CRM no modelo de gestão de resíduos de calçados.	18
Figura 4 – TPU em solados injetados (A); entressola expandida (B); entressola sinterizada (C); contraforte (D); calçado feito de 100% TPU reciclável (E).	19
Figura 5 – Diagrama de propriedades de materiais.	21
Figura 6 – Ilustração de equipamento de moldagem por injeção com rosca recíproca.	25
Figura 7 – Ciclo de Reciclagem de Materiais no ciclo de vida dos materiais.	26
Figura 8 – Organograma de aplicação do CRM.	27
Figura 9 – Reação genérica de síntese do TPU.	29
Figura 10 – Curvas de absorvância de TPU, PLA e blendas entre estes.	29
Figura 11 – Estrutura molecular do TPU, segmentos rígidos (HS), flexíveis (SS) e ligações secundárias por ponte de hidrogênio.	30
Figura 12 – Resultado de ensaios de tração e compressão em blendas de TPU e PLA. ...	31
Figura 13 – Curva de tensão-deformação de poliuretano elastômero.	31
Figura 14 – Curvas tan delta e módulo de armazenamento de TPU, PLA e blendas.	32
Figura 15 – Curvas de TGA, de blendas de TPU.	34
Figura 16 – Zonas de aquecimento de canhão de injeção de acordo com dureza.	35
Figura 17 – Fluxograma de aplicação de CRM no TPU.	37
Figura 18 – Moinhos SM 300 (A) e MGAS 27180 (B).	38
Figura 19 – Recipientes com péletes e estufa.	39
Figura 20 – Equipamento de moldagem por injeção.	39
Figura 21 – Detalhamento para fabricação das amostras por ensaio, derivadas dos corpos de prova.	41
Figura 22 – Corpo de prova e equipamento de FT-IR.	42
Figura 23 – Durômetro analógico Braiss, escala Shore A.	43
Figura 24 – Equipamento DMA 8000.	43
Figura 25 – Equipamento TGA-50.	44
Figura 26 – Corpos de prova em ensaios de tração (A) e compressão (B)	45
Figura 27 – Balança analítica Quimis Q500L210C.	45
Figura 28 – Corpo de prova contaminado, detrito identificado como polietileno de alta densidade (PEAD) por respectiva análise de FT-IR.	47
Figura 29 – Fotografia macro de peletes virgem e grânulos pós-moagem e fotografia dos respectivos corpos de provas, em fundo azul.	47
Figura 30 – Alteração de cor e visualização de contaminantes em fotografia macro dos corpos de prova, em fundo branco retro iluminado por conjunto leds brancos.	48
Figura 31 – Curvas de absorvância em paralelo do Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.	49
Figura 32 – Detalhe de curvas de absorvância no intervalo de 3400 a 2800 cm^{-1}	50
Figura 33 – Detalhe de curvas de absorvância no intervalo de 1800 a 1600 cm^{-1}	51
Figura 34 – Curvas de absorvância no intervalo de 1640 a 800 cm^{-1}	51
Figura 35 – Curvas de TGA das etapas Mp, CRM 1, CRM2 e CRM 3.	53
Figura 36 – Curvas derivadas (DTG) das etapas Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.	53
Figura 37 – Curvas médias de tensão x deformação das etapas Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.	55

Figura 38 – Corpos de prova após ensaio de tração, sequência Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.	56
Figura 39 – Aproximação de curvas na região de tensão de escoamento.....	57
Figura 40 – Curvas resultantes de análise DMA em escala logarítmica, faixas demarcando posição das curvas em 20 e 60 °C.....	57
Figura 41 – Mapa de propriedades de materiais de tensão máxima por deformação.....	59
Figura 42 – Organograma de aplicação do CRM no TPU, contendo imagens somente ilustrativas.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros para moldagem por injeção de corpos de prova.....	40
Tabela 2 – Resultado de medição de massa de corpos de prova e haste de suporte.....	41
Tabela 3 – Parâmetros de secagem e injeção nas etapas Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3....	46
Tabela 4 – Picos principais identificados e respectivos grupos de ligação covalente.....	50
Tabela 5 – Propriedades físico-mecânicas por etapa do CRM.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CP	Corpo-de-Prova
CRM	Ciclo de Reciclagem de Materiais
DfR	<i>Design for Recycling</i>
DMA	<i>Dynamic-Mechanical Analysis</i>
DTG	Derivada de análise termogravimétrica
FT-IR	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
LACAR	Laboratório de Caracterização de Materiais
LACOR	Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem
LAPOL	Laboratório de Materiais Poliméricos
LdSM	Laboratório de Design e Seleção de Materiais
Mp	Material projetado
Mpa	Mega Pascal
N	Newton força
PLA	Poliácido Láctico
PVC	Policloreto de Vinila
Tg	Temperatura de transição-vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
TPE	Elastômero Termoplástico
TPU	Poliuretano Termoplástico
TPUv	Poliuretano termoplástico virgem
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.2	OBJETIVOS	17
1.2.1	Objetivo Geral	17
1.2.2	Objetivos Específicos	17
1.3	DELIMITAÇÃO DO TEMA	17
1.4	JUSTIFICATIVA	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	ECODESIGN E SELEÇÃO DE MATERIAIS	20
2.1.1	Design orientado a Reciclagem (DfR)	22
2.1.2	Reciclagem Mecânica de Polímeros	22
2.1.3	Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM)	25
2.2	POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)	27
2.2.1	Origem	27
2.2.2	Estrutura Molecular	28
2.2.3	Propriedades Mecânicas	30
2.2.4	Degradação do TPU	33
2.2.4.1	Degradação UV	33
2.2.4.2	Degradação Térmica	34
2.2.4.3	Degradação por Hidrólise	35
2.2.4.4	Degradação Mecânica	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	MATERIAIS	37
3.2	MÉTODO – CICLO DE RECICLAGEM DE MATERIAIS (CRM)	37
3.2.1	Moagem	38
3.2.2	Secagem	38
3.2.3	Moldagem por injeção	39
3.2.4	Corpos de Prova	40
3.2.5	Técnicas de caracterização	42
3.2.5.1	Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	42
3.2.5.2	Durômetro Shore A	43
3.2.5.3	Análise Dinâmica-Mecânica (DMA)	43

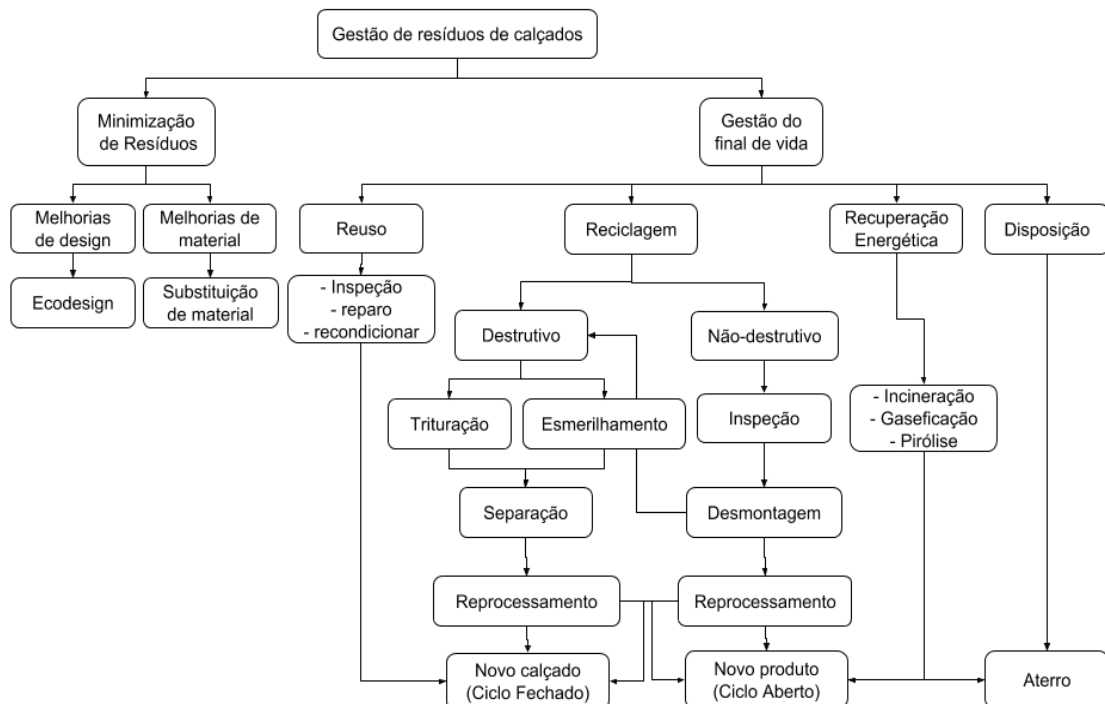
3.2.5.4	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	44
3.2.5.5	<i>Máquina Universal de Ensaio - Tração e Compressão</i>	44
3.2.5.6	<i>Densidade</i>	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	PROCESSAMENTO	46
4.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR)	49
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	52
4.4	TABELA DE PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS	54
4.5	CRM, TPU E SELEÇÃO DE MATERIAIS	59
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
6	TRABALHOS FUTUROS	62
7	PUBLICAÇÃO	63
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Vive-se em uma era complexa e de contradições, incluindo no tema de desenvolvimento sustentável. Consolidaram-se atos internacionais como o acordo de Kyoto, a norma ISO 14000 e a publicação do marco regulatório da Lei 12.305/2010 que institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010; AGUIAR *et al*, 2017). Entretanto, com o estreitamento do ciclo de vida do calçado, a eficiência ambiental alcançada pela destinação adequada de resíduos de produção, vem sendo superada pela demanda e consumo de novos produtos (STAIKOS; RAHIMIFARD, 2007).

Tendências de mercado ditam o ciclo de vida dos produtos, sendo papel dos designers de calçados orientarem-se por novas demandas éticas e ambientais, como na aplicação do Ecodesign (STAIKOS; RAHIMIFARD, 2007; CHOKLAT, 2012). Nota-se que a ausência de estratégias de gestão e de reciclagem dos resíduos do calçado vem ocasionando o descarte em aterros ou abandono no ambiente natural (ZHANG *et al.*, 2018). Estudos identificam que falta de dados sobre caracterização dos resíduos impacta negativamente na gestão, assim como na atuação dos designers, pois estes em geral têm pouco domínio do tema (FRANCISCO *et al.*, 2014; GUARIENTI, 2018). A Figura 1, apresenta o modelo integrado de gestão de resíduos do calçado proposto por Staikos e Rahimifard (2007)¹.

Figura 1 – Fluxograma da gestão de resíduos do calçado.



Fonte: Adaptado de STAIKOS, RAHIMIFARD, 2007.

A estrutura da Figura 1, divide-se em abordagens proativas e reativas, as proativas resultam em estratégias de minimização de geração de resíduos ao longo do ciclo de vida; as reativas focam na gestão dos resíduos existentes e processos de reuso, reciclagem, disposição ou recuperação energética (STAIKOS; RAHIMIFARD, 2007). Entre as abordagens proativas, aplicação do Ecodesign pode resultar na redução da necessidade e quantidade de materiais presentes no calçado, por consequência, a facilitação da reciclagem orientada a aplicações de menor desempenho (STAIKOS; RAHIMIFARD, 2007). Tornam-se relevantes os desafios da implementação de processos de logística reversa que atendam o volume de resíduos produzidos pelo setor calçadista brasileiro, este responsável pela produção de 899 milhões de pares em 2016, ou 4,4 % da produção mundial (STAIKOS, RAHIMIFARD, 2007; JACQUES; GUIMARÃES, 2011; FRANSCISCO et. al, 2013; ABICALÇADOS, 2018).

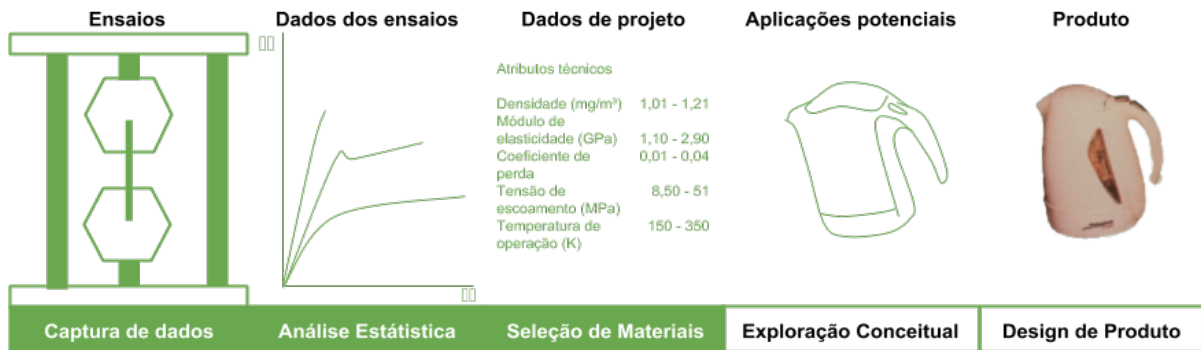
No Brasil, a Associação Brasileira de Indústrias de Calçados, promove a adesão do setor a um termo de cooperação ambiental (CTA), para implementação de Sistema de Logística Reversa (SRL) que prevê apoio a cooperativas de recicladores, pontos de entrega voluntária e educação ambiental (ABICALÇADOS, 2019). No exterior, o programa ReUSE a SHOE implementado pela Nike já reciclou 21 milhões de pares (1993 a 2008), pelo processo de separação *slice-and-grind* em solado, palmilha e cabedal para posterior moagem e reaplicação na pavimentação de quadras esportivas ou fabricação de novos calçados (JACQUES, 2011; ZHANG et al., 2018). No centro de Inovação e Manufatura e Pesquisa em Arquitetura (IMCRC) da Universidade de Loughborough (UK), foi desenvolvido um sistema de separação de resíduos pós-consumo do calçado, possibilitando por granulação a recuperação de couro, espumas, borrachas (LEE, RAHIMIFARD, 2012; ZHANG et al., 2018).

A integração do design industrial com a produção impacta diretamente na implementação de um metabolismo industrial circular, resultante do reuso, mitigação e reciclagem de resíduos em ciclo fechado (TSOULFAS, PAPPIS, 2008; YÜKSEL, 2008). A quantidade e diversidade de materiais aplicados na construção de calçados exige um método sistemático de controle de parâmetros ambientais, tecnológicos e econômicos que orientam o final do ciclo de vida (STAIKOS; RAHIMIFARD, 2007).

No Ecodesign, a ferramenta Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM) proposta por Cândido (2011), consiste em um estudo técnico-científico de caracterização de materiais em sucessivos ciclos de reciclagem (Figura 02), determinando propriedades mecânicas que auxiliem na seleção de materiais por designers e engenheiros. Neste estudo determina-se as propriedades mecânicas requeridas para o produto, como Material Projetado (Mp), na sequência são realizados ciclos de reciclagem, identificando propriedades para aplicação no mesmo ou novos produtos (CANDIDO et al., 2011). De acordo com Ashby (2011), no desenvolvimento de novos produtos, a seleção de materiais por designers e engenheiros é

baseada em informações técnicas dos materiais (Figura 3), as quais são resultantes de procedimentos científicos.

Figura 2 – Fluxo de desenvolvimento, seleção e aplicação de materiais no design de produto.



Fonte: Adaptado de ASHBY, 2011, p. 56.

Os processos de caracterização do CRM abordam as três primeiras etapas apresentadas na Figura 2, a realização de ensaios de caracterização, o tratamento estatístico e determinação de propriedades (ASHBY, 2011, p.56). A seleção de propriedades varia pela delimitação do estudo, neste caso, o resíduo do calçado pode ser reaproveitado em ciclo fechado ou ciclo aberto de acordo com desempenho e valor de mercado alcançado (STAIKOS, RAHIMIFARD, 2007; CÂNDIDO, 2011).

Na produção de calçados brasileira predomina o plástico ou borracha presentes em 49,8 % dos 908,9 milhões de pares produzidos em 2017 (ABICALÇADOS, 2018). O uso de plásticos e borrachas cresceu como alternativa ao couro, principalmente em solados de modelos casuais e esportivos, equivalentes a 50,3% da produção nacional (CHOKLAT, 2012; ABICALÇADOS, 2018). Neste agrupamento polímeros sintéticos e borrachas destacam-se para solas a borracha natural (NR), policloreto de polivinila flexível (PVC), borracha termoplástica (TR), etileno-vinil-acetato (EVA) e o poliuretano termoplástico (TPU) (CHOKLAT, 2012, p. 117). A seleção de materiais para solados depende de propriedades físicas, mecânicas e biomecânicas que influenciam o desempenho do calçado, correlacionado a saúde dos usuários (CHOKLAT, 2012). Palhano (2013), relacionou propriedades como dureza, densidade, rigidez e o conforto de calçados, pela análise de materiais como o etilenoacetado de vinila (EVA), poliuretano (PU), poliuretano termoplástico (TPU), borracha de estireno-butadieno (SBR) e madeira. Entre estes, o poliuretano termoplástico (TPU) destaca-se por propriedades de resistência a abrasão e química, desempenho e facilidade de reciclagem mecânica (BRYDSON, 1988; QI, BOYCE, 2004). A boa adesão entre o material e o cabedal do calçado contribui para o emprego em solados de botas de segurança; calçados para golf e futebol, proteções em patins e saltos de sapatos (SARKER et al., 2011).

Desta forma, a aplicação do CRM em materiais utilizados em calçados pode contribuir para o conhecimento das propriedades do material reciclado facilitando elaborar estratégias de reciclagem ainda na etapa de desenvolvimento de produtos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Aplicar a ferramenta Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM) no poliuretano termoplástico (TPU), visando apontar parâmetros técnico-científicos que orientem a seleção de materiais para o design de produto com foco no Ecodesign.

1.2.2 Objetivos Específicos

A aplicação do CRM transcorre pelos seguintes objetivos específicos:

- Levantar referências bibliográficas sobre a temática da pesquisa;
- Aplicar o Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM) no poliuretano termoplástico (TPU);
- Identificar por meio de ensaios, propriedades físico-químicas do TPU;
- Discutir a relevância dos resultados obtidos em relação aos ciclos de reciclagem do TPU, no contexto de seleção de materiais e projeto orientado a reciclagem.
- Apresentar informações obtidas pelo CRM que possam ser agregadas inseridas na ficha técnica do material virgem.

1.3 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Para realização deste estudo, delimitou-se o uso de ensaios de caracterização disponíveis em laboratórios da UFRGS. O poliuretano termoplástico (TPU) virgem empregado neste estudo é proveniente de doação de uma distribuidora da região de Campo Bom (RS) e tem como aplicação a moldagem por injeção de solados de calçados.

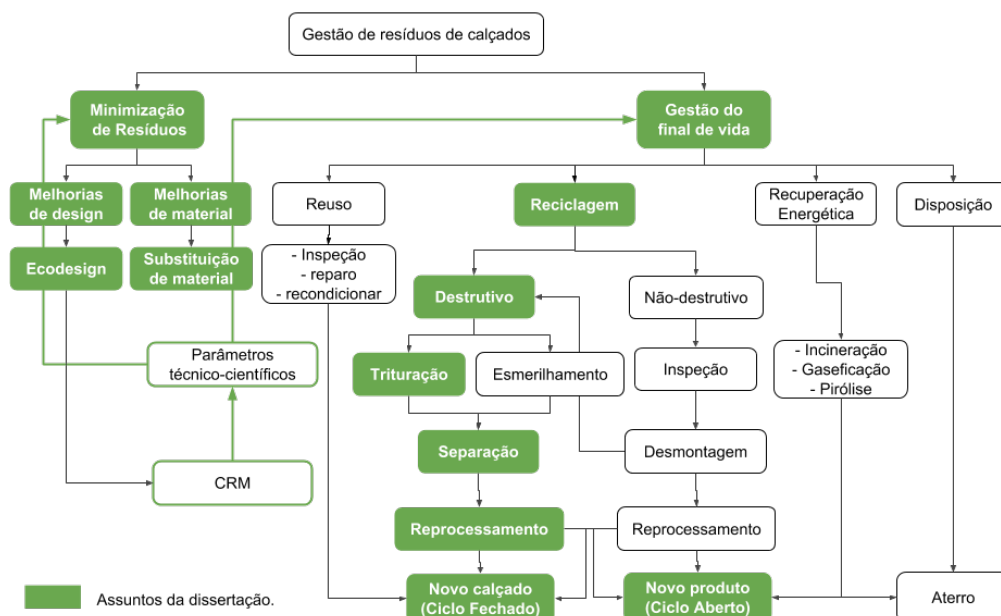
1.4 JUSTIFICATIVA

Segundo dados da Abicalçados (2018), somente na região sul do Brasil foram produzidos 186 milhões de pares em 2017, média de 3,9 calçados per capita, ao ano. De

acordo com a introdução, a reciclagem de calçados apresenta um potencial campo de pesquisa em seleção de materiais e processos de reciclagem. Evidencia-se a proximidade da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) com o polo calçadista do Vale dos Sinos (RS), responsável por 40,1% da produção da região sul em 2017 (ABICALÇADOS, 2018). As estratégias do Ecodesign para o fim do ciclo de vida do calçado são uma realidade pouco aplicada. Guarienti (2018) identifica que apesar da pesquisa e tecnologia de materiais se destaque na implementação de práticas sustentáveis, designers de calçados em geral, tem pouco domínio do tema. Francisco et al. (2014), conclui que a falta de dados sobre a caracterização de resíduos impacta negativamente no aprofundamento dos processos de geração de resíduos do calçado, prejudicando sua gestão.

Estudos de Jacques (2011), Francisco et al. (2014) e Guarienti (2018) descrevem escassez de amparo técnico aos designers quanto ao ciclo de vida dos materiais empregados na indústria calçadista. Neste ponto, a aplicação da ferramenta Ciclos de Reciclagem de Materiais (CRM) formulada por Cândido et al., (2011), propicia uma abordagem sistemática e técnico-científica para produção de informações de propriedades dos materiais reciclados para auxiliar a melhoria do design, do material e na gestão do final de vida em ciclo aberto e fechado (Figura 3).

Figura 3 – Inserção do CRM no modelo de gestão de resíduos de calçados.

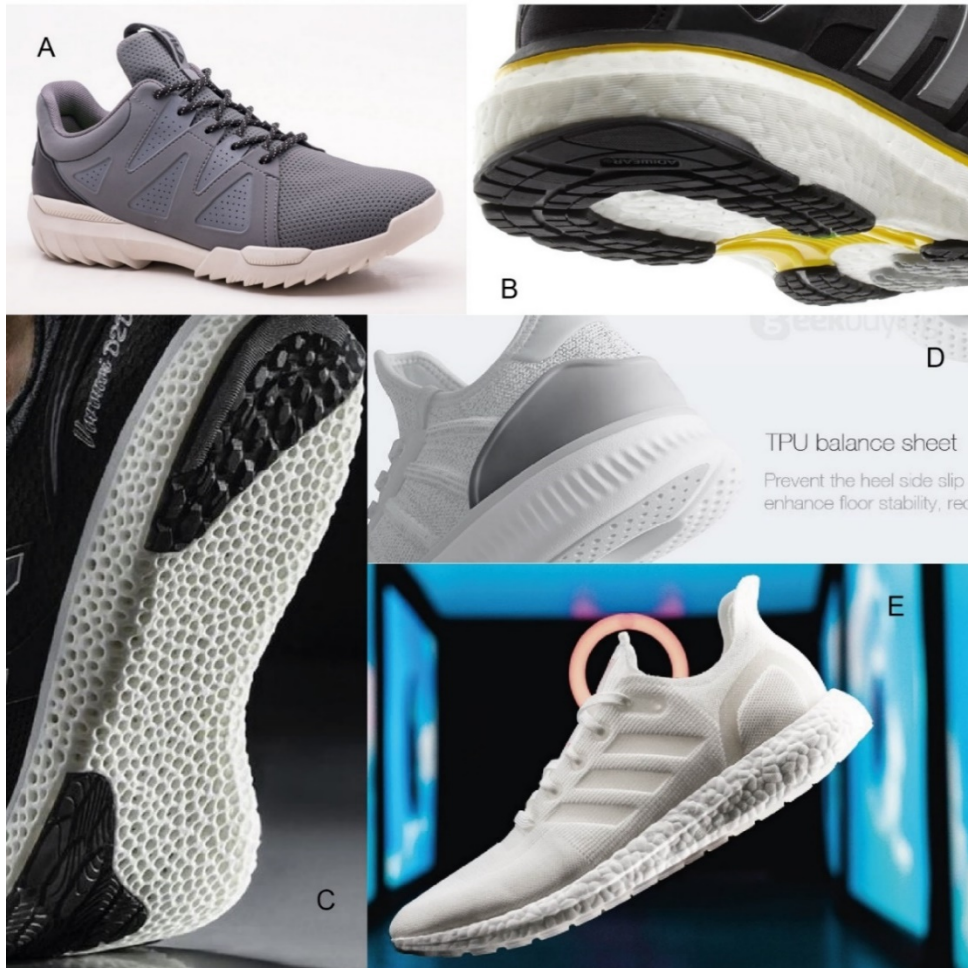


Fonte: Adaptado de Rahimifard; Staikos, 2007 e Cândido, 2011.

Entre diversos materiais disponíveis na fabricação de calçados, foi selecionado o poliuretano termoplástico (TPU) a seleção do TPU que é um elastômero termoplástico (TPE), deriva de aplicação atual em calçados esportivos e no sucesso de reciclabilidade mecânica

por meio de processos de granulação e moldagem por injeção (ADEME, 2014; STATISTA, 2015, SÍMON et al., 2018).

Figura 4 – TPU em solados injetados (A); entressola expandida (B); entressola sinterizada (C); contraforte (D); calçado feito de 100% TPU reciclável (E).



Fonte: Fila, 2017; Adidas, 2019; New Balance, 2017; Xiaomi, 2018; Hypebeast, 2019.

A presença dos TPU em calçados (Figura 4) cresce em aplicações como injeção de solados, entressolas (TPU expandido), entressola por sinterização ao laser, e contraforte. A Figura 4E revela o recente lançamento de um calçado esportivo 100% reciclável de TPU, fabricado a partir de matéria-prima virgem e reciclada de lixo marítimo e linhas de pesca, projetado no intuito de logística reversa e reciclagem para manufatura de novos calçados, como meio de enfrentamento do descontrole global no descarte de lixo plástico (FILA, 2017; ADIDAS, 2019; NEW BALANCE. 2017; XIAOMI, 2018; HYPEBEAST, 2019).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão vistos os conceitos que fundamentam em termos e conteúdo o método e discussão posterior.

2.1 ECODESIGN E SELEÇÃO DE MATERIAIS

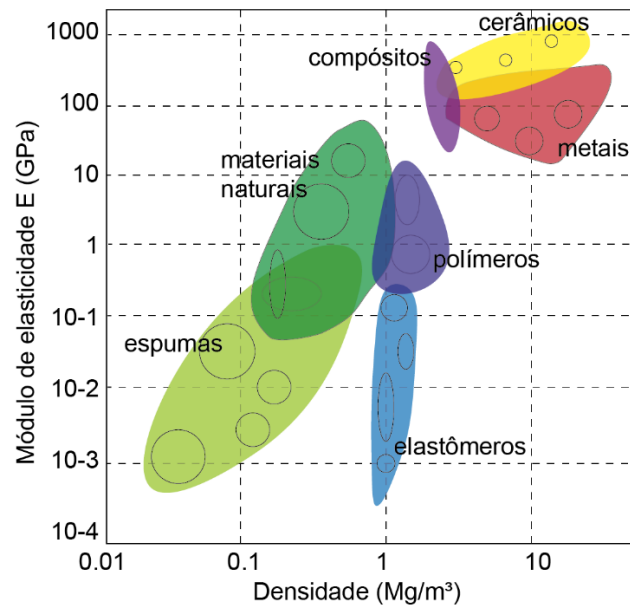
O desenvolvimento industrial motivado pela crescente demanda de produtos e serviços no século XX resultou na liberação desordenada de resíduos no meio ambiente. Esta consequência vem sendo debatida em processos de conscientização por grupos cívicos e implementação de leis pelo poder público (PLATCHECK, 2012). A criação do marco regulatório da lei 12.305/2010 instituindo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), surge como respaldo legal a projetos que mitiguem os danos causados pelo desenvolvimento industrial ao meio ambiente.

Neste contexto, o Ecodesign surge como uma metodologia sistemática na inclusão de critérios ambientais no projeto de produto, critérios de compatibilidade ambiental que relacionem o desempenho do produto em fases do ciclo de vida como a pré-produção, fabricação, uso e descarte (ALLIONE et al., 2012; PLATCHECK, 2012). Segundo Platcheck (2012), o objetivo do Ecodesign é gerar produtos e serviços com uso mínimo de recurso materiais e energéticos entregando ainda um bom produto com redução da geração de resíduos e poluição ao longo do ciclo de vida do produto. Os requisitos ambientais devem ser especificados no início do desenvolvimento do produto, pois os requisitos limitam o poder de decisão dos designers, necessitando de especificações claras para implementação de estratégias de aprimoramento que previnam ou mitiguem danos ambientais futuros (MANZINI, VEZZOLI, 2008; ALLIONE et al., 2012).

Para auxílio da seleção de materiais desenvolveu-se recursos como MATto, uma biblioteca de materiais contendo relatórios das propriedades físico-mecânicas, aplicações, entre outros (ALLIONE et al., 2012).

Outra ferramenta empregada para seleção de materiais é o diagrama de propriedades dos materiais ou Mapa de Propriedades de Materiais (MPM), desenvolvido por Michael Ashby e disponível no programa *Cambridge Engineering Selector* (CES), o qual permite relacionar e filtrar propriedades de novos materiais em meio a uma biblioteca pré-existente (ASHBY, 2011; ALLIONE, 2012; ASHTON, 2017). Nos gráficos de propriedades, os materiais são exibidos como bolhas segundo seus limites e regiões de acordo com categorias de famílias de matérias. De acordo com as propriedades selecionadas, a exemplo da Figura 5, pode ocorrer a sobreposição de áreas das famílias como espumas e materiais naturais; polímeros e elastômeros; compósitos, cerâmicos e metais (ASHBY, 2011).

Figura 5 – Diagrama de propriedades de materiais.



Fonte: Adaptado de Ashby, 2011, p. 32.

Quando selecionadas diversas propriedades, estas resultam em gráficos de escala multidimensional (MDS), nestes gráficos a distância entre os materiais releva o nível de similaridade entre materiais, materiais com propriedades similares posicionam próximos, entretanto quando acrescido acima de 4 materiais ocorre a distorção das posições em razão das limitações bidimensionais da imagem (Ashby, 2011). De acordo com Ashby (2011), a interpretação do resultado requer atenção quanto a distorção das distâncias que não oferecem com precisão as relações de distâncias individuais de cada propriedade entre os materiais, oferecendo, entretanto, uma perspectiva das similaridades em meio a complexidade do universo de materiais definido.

De acordo com Platcheck (2012), a seleção de materiais deve valorizar o uso de matérias primas renováveis e recicladas, visto o aumento do resíduo gerado por materiais poliméricos e compostos. Ashby (2011), propõe quatro processos de seleção dos materiais: a inspiração, ao observa-se o produto e criar sem restrições; a síntese, pela reprodução de aspectos simbólicos na análise do valor agregado dos materiais; a similaridade, pela identificação das propriedades desejadas em outros produtos e sua reprodução como critério; e a análise, pela definição de metas de desempenho para propriedades desejadas. A caracterização dos atributos técnicos do material para o design de produto produz os subsídios para métodos de análise de estresse, térmica, simulações e otimização (Ashby, 2011).

2.1.1 Design orientado para reciclagem (DfR)

A lei Política Nacional de Resíduos Sólidos prevê no Artigo 7º - dos objetivos – o “incentivo à indústria de reciclagem, tendo em vista fomentar o uso de matérias primas e insumos derivados de materiais recicláveis e reciclados (BRASIL, 2010). Ocorre a responsabilização dos fabricantes frente à preocupação social sobre os impactos negativos da disposição de resíduos perigosos e a redução de espaço disponível nos aterros existentes (AGUIAR et al., 2017). Deste modo, os impactos do fim do ciclo de vida dos produtos dependem da responsabilidade compartilhada e da adoção de estratégias preventivas por projetistas, fabricantes, consumidores e recicladores. Cada agente pode, por meio da implementação de ferramentas metodológicas e tecnológicas, oferecer soluções flexíveis ao descarte, reuso ou reciclagem dos produtos (MANZINI; VEZZOLI, 2008). No campo do Ecodesign, aparece a abordagem Design Orientado para Reciclagem (DfR) – *Design for Recyclability* – que prioriza a redução de materiais e componentes a fim de facilitar processos de recuperação da matéria-prima, em baixo nível de degradação (PLATCHECK, 2012).

Manzini e Vezzoli (2008) identificam os resíduos de materiais a serem reciclados em etapas pré-consumo e pós-consumo. O primeiro agrupa os refugos e excedentes de produção, apresentam fácil reciclagem enquanto o segundo representa materiais descartados, sujos e com baixa qualidade comprometendo a eficiência do processo de reciclagem. A reciclagem ocorre por sucessivas etapas como a coleta, transporte, identificação e separação, desmontagem ou desmembramento, lavagem, matéria-prima reaproveitada e reprocessamento para manufatura de novos produtos (MANZINI; VEZZOLI, 2008). A reciclagem de calçados pós-consumo em massa ocorre inicialmente pela moagem do produto em granulados entre 3 a 4 mm; separação magnética de partes metálicas e separação por densidade do couro, borrachas e de espumas natural (ZHANG et al., 2018).

Aguiar et al. (2017), descreve que estudos orientados à reciclagem de produtos geralmente focam na desmontagem, destinação e facilidade de reciclagem no contexto econômico; apesar da carência de informações de reciclabilidade para seleção de materiais durante o processo de design de produto. Neste contexto, Aguiar et al. (2017) propôs uma ferramenta de classificação de materiais baseada em dados técnicos de reciclabilidade, priorizando materiais de fácil reciclagem e gerando diferentes cenários como meio de avaliação de aplicação dos materiais no conceito de produto em desenvolvimento.

2.1.2 Reciclagem mecânica de polímeros

Em 2015 a produção global de polímeros alcançou quantidade próxima a 322 milhões de toneladas (MARIS et al., 2018). A reciclagem de polímeros visa reduzir o descarte incorreto

de resíduos gerados por este alto consumo de material, permitindo seu reaproveitamento pela extensão da vida útil em aplicações menos nobres como pavimentação, construção civil e aplicações em produtos industriais em geral (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005). Embora o interesse ambiental, a aplicação de polímeros reciclados pela indústria ocorre principalmente na preparação de produtos, visando ganho econômico na redução de custo de material em relação ao material virgem (SINGH et al., 2017).

Segundo a norma ASTM D7209-06, os meios para reciclagem de polímeros podem ser categorizados em primários, secundários, terciários e quaternários de acordo com a origem do resíduo, grau de contaminação e tecnologias empregadas (MARIS et al., 2018).

- Reciclagem primária – são reaproveitados resíduos industriais com baixa contaminação e reintroduzidos nos processos de fabricação da aplicação original do material, sendo implementado pelo fabricante. (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005; MARIS et al., 2018).
- Reciclagem secundária – são reaproveitados resíduos sólidos urbanos com certo nível de contaminação e degradação, em aplicações que requerem menor desempenho em relação ao produto original (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005).
- Reciclagem terciária – são reaproveitados resíduos sólidos urbanos ou industriais em processos de decomposição ou despolimerização para recuperação de subprodutos químicos ou combustíveis (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005; SINGH et al., 2017).
- Reciclagem quaternária – são reaproveitados resíduos sólidos urbanos ou industriais em processos de recuperação da energia calorífica contida no polímero por sua incineração (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005).

Além destas quatro categorias, a reciclagem de polímeros pode ser classificada de acordo com as tecnologias de processamento empregadas, segundo a norma ISO 15270 (MARIS et al., 2018).

- Reciclagem mecânica – atribuída as categorias primárias e secundárias, são empregados processos físicos de transformação do resíduo pós-industrial ou pós-consumo (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005).
- Reciclagem química – atribuída a processos industriais de solvólise (hidrólise, amilose e alcoólise) ou térmicos (pirólise, gaseificação e hidrogenação). quebram a cadeia polimérica, liberando e recuperando subprodutos e monômeros para síntese de novas aplicações (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005).

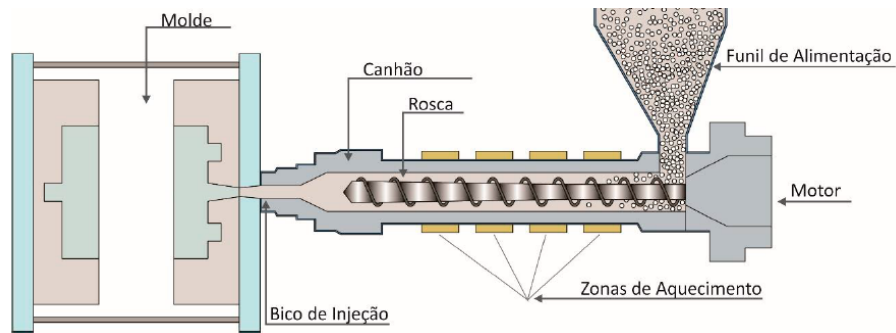
- Reciclagem energética – atribuída a categoria quaternária, envolve a queima dos resíduos com controle de emissão de gases, para gerar calor em sistemas de aquecimento ou geração de energia (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005; MARIS et al., 2018).

A Reciclagem mecânica quando primária pode ser associada ao termo reciclagem em ciclo fechado, isto ocorre, pois, este resíduo encontra-se identificado, não-contaminado e homogêneo requerendo menos energia e recursos (MARIS et al., 2018). A gestão do resíduo pós-consumo com coleta seletiva bem estruturada, pode ser direcionada a processos primários de reciclagem (MARIS et al., 2018). Em processos mecânicos secundários, o resíduo sólido plástico é recuperado visando a substituição de parte ou a totalidade de material virgem na fabricação de novos produtos (MARIS et al., 2018). Nestes processos o polímero é moído em flocos, grânulos ou pó, sem alteração na estrutura química do polímero (SÍMON et al., 2018).

A reciclagem mecânica é viabilizada pela adequada identificação e separação do resíduo em relação a macrocontaminantes (papel, metal e outros polímeros), técnicas associadas à identificação de polímeros coloridos e translúcidos, podem ser por espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005). As técnicas de identificação e separação dependem dos tipos de polímeros coletados, a análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), permite identificar simultaneamente diferentes polímeros comparando com a biblioteca de referência, estes em estado líquidos, gasoso e sólido (SINGH et al., 2017).

A moagem do resíduo em granulado é realizada em moinhos de facas rotativas com objetivo de facilitar o transporte do resíduo dentro de equipamentos de processamento e atingir a homogeneidade durante a fusão (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005). Na etapa seguinte de lavagem são removidos contaminantes em tanques de água, sendo fundamental a posterior secagem mecânica ou térmica, pois polímeros com base poliéster e poliamida são sujeitos a degradação por hidrólise (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005). Finalmente o resíduo é reprocessado por tecnologias de extrusão, termoformagem e moldagem por injeção e moldagem por sopro, para fabricação de novos produtos (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005; SINGH et al., 2017). Entre as tecnologias de reprocessamento citadas, a moldagem por injeção (Figura 6) é a principal na obtenção de produtos em elastômeros termoplásticos (ROCHA, 2014).

Figura 6 – Ilustração de equipamento de moldagem por injeção com rosca recíproca.



Fonte: Dilly, 2016, Fig. 12.

Estes equipamentos de injeção operam por ciclos intermitentes de entrada de material no cilindro aquecido (canhão) por funil de alimentação; aquecimento do material, por resistências elétricas e cisalhamento no fuso rosqueado com volume (zona de compressão) (MANRICH, 2005). Quando simultâneo o papel da rosca em conduzir o material e atuar como pistão na injeção, recebe a denominação de rosca recíproca (MANRICH, 2005).

Embora a reciclagem de resíduos de polímeros virgens seja viável, em geral é realizada somente na média de 2 a 3 ciclos de reciclagem, devido à perda de resistência do material em função de degradação térmica durante o reprocessamento (SINGH et al., 2017). O reprocessamento degrada as propriedades dos polímeros resultando na degradação da cadeia, contaminação e presença de compostos de baixo peso molecular. Neste caso é necessárias tecnologias para aprimorar as propriedades do material reciclado e torná-lo viável em novas aplicações (MARIS et al., 2018). A qualidade e composição do material moído permite a composição de blendas intermediárias, determinando as aplicações em produtos de baixo ou alto desempenho (CHANG et al., 2019)

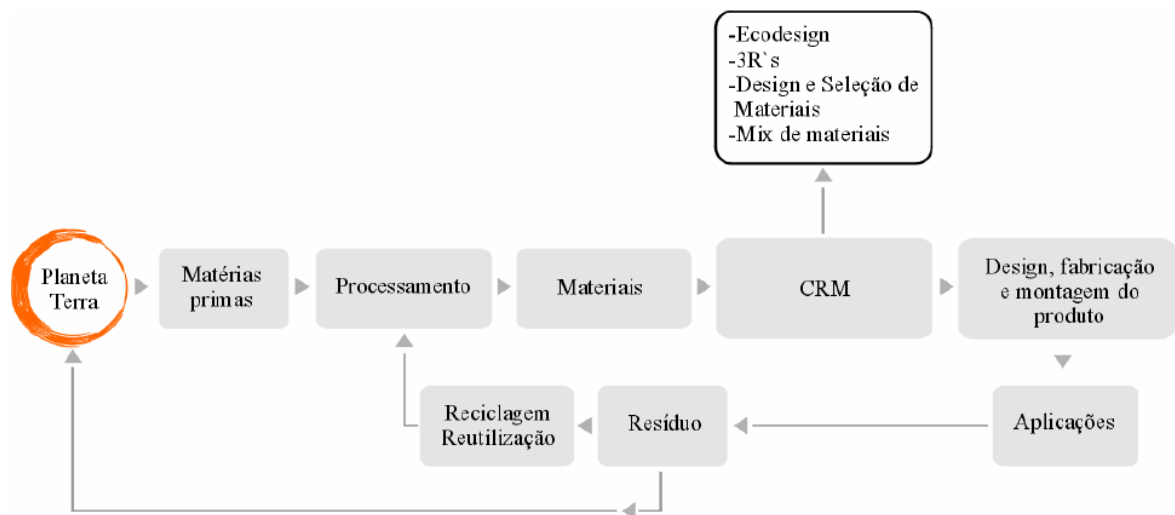
2.1.3 Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM)

O reaproveitamento dos resíduos sólidos plásticos (Plastic Solid Waste - PSW), depende do custo frente ao preço de matérias-primas virgens e da deterioração de propriedades como tenacidade e estabilidade pela presença de contaminantes e degradação molecular (SINGH et al., 2017; MARIS et al., 2018). Manzini e Vezzoli (2008), ressaltam que o projetar orientado à reciclagem em cascata requer conhecimento do ciclo de vida do material e da degradação de propriedades, pois esta abordagem exige processos sequenciais de reciclagem e aplicação em produtos.

Cândido (2011) propõe o Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM) com objetivo de contribuir com conhecimento científico de propriedades dos materiais durante a reciclagem no processo de seleção de materiais (Figura 7). O CRM permite antecipar e traçar estratégias

de reciclagem em diversos ciclos até deterioração das propriedades mecânicas do material (CANDIDO, 2011). Segundo Pahl et al. (2007) a previsão do ciclo de vida e possibilidade de reciclagem deve ser ponderada em todas as etapas do design de produto, na especificação do projeto, no desenvolvimento conceitual e detalhamento final. Mensurar a degradação em termos de propriedades é um dos objetivos do CRM, inicialmente se determina os objetivos de análise de propriedades físicas, químicas ou mecânicas do material virgem (mono material) ou projetado (blendas e compósitos) do qual será produzido o produto A.

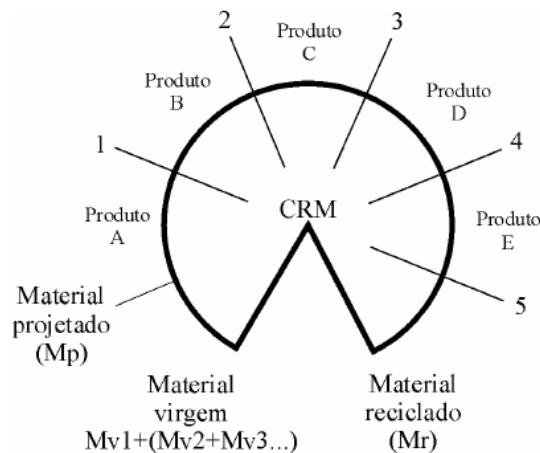
Figura 7 – Ciclo de Reciclagem de Materiais no ciclo de vida dos materiais.



Fonte: Callister, 2004; Cândido, 2011.

No ciclo de vida do material, após descarte da aplicação original (produto A), o material reciclado (CRM 1) é analisado por técnicas de caracterização e comparado às especificações para fabricação do produto A (CANDIDO, 2011). Se o CRM 1 atender às exigências será reaplicado no produto A; caso negativo este poderá ser destinado à fabricação de um produto B. com requisitos inferiores de desempenho. Esta sistemática se repete para os produtos C, D e E (Figura 8), possibilitando prever o ciclo de vida do material em ciclos abertos ou fechados (CANDIDO, 2011).

Figura 8 – Organograma de aplicação do CRM.



Fonte: Cândido, 2011.

Neste campo de aplicação, outros pesquisadores do grupo LdSM, como Vidales (2013) pesquisou a caracterização e reciclagem de óculos solares apreendidos pela Receita Federal Brasileira, identificando subsídios para reuso deste resíduo por meio de quatro ciclos de reciclagem e técnicas de caracterização como espectroscopia de infravermelho (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA), e ensaios mecânicos. Ashton (2017), nesta linha de pesquisa, estudou a caracterização de blendas a partir de resíduos de escovas de dente multimaterias, submetidos a reciclagem mecânica. Dilly (2016), analisou a reciclabilidade e durabilidade do poliestireno de alto impacto (PEAI) por comparação da fotodegradação (ultravioleta) no estado virgem, reciclado e blendas intermediárias.

2.2 POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)

Nesta seção, serão revisados a origem, a estrutura, as propriedades e os processos de degradação do poliuretano termoplástico.

2.2.1 Origem

O comportamento borrachoso pode ser observado em polímeros naturais, o primeiro a ser explorado foi a borracha natural (BRYDSON, 1988). Segundo Brydson (1988), até a segunda Guerra Mundial a borracha natural era aplicada a calçados, pisos e cabos por sua flexibilidade, e não pelo comportamento de elevada elasticidade reversível - *reversible high elasticity, i.e rubberiness*. No período posterior à segunda Guerra Mundial, o desenvolvimento de termoplásticos como PVC plastificado substituiu a borracha pelo acabamento e custo de processamento inferior à vulcanização.

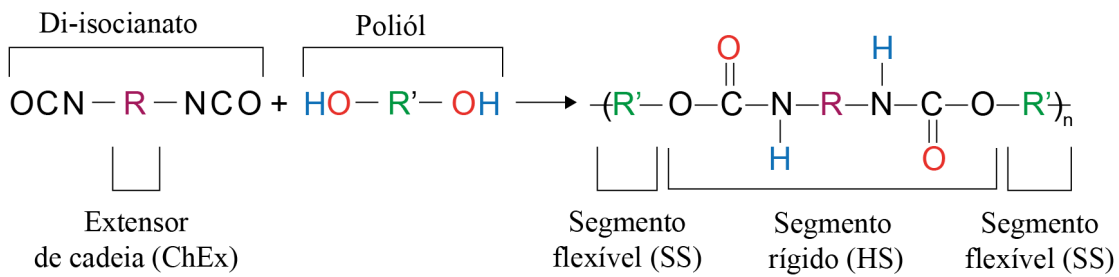
Posteriormente foram desenvolvidas as borrachas termoplásticas, caracterizadas pela reticulação das cadeias em temperatura ambiente, por meio de ligações intermoleculares que perdem eficácia em elevadas temperaturas, comportamento conhecido por *heat-fugitive cross-link* ou reticulação física (BRYDSON, 1988). O método mais utilizado para síntese destas cadeias é por uso de copolímeros, cadeia principal formada por dois meros diferentes em bloco -AB-AB-AB- (BRYDSON, 1988). Nestes blocos, polímeros com baixa temperatura de transição vítrea (T_g) são combinados com blocos de polímeros com T_g ou T_m - temperatura de fusão ou *melting temperature* - superior à temperatura ambiente, tais segmentos da cadeia são denominados flexíveis (*soft blocks*) e rígidos (*hard blocks*), respectivamente.

A norma D5538-13 (2017) da American Society for Testing and Materials (ASTM) define as borrachas termoplásticas, elastômeros termoplásticos ou *thermoplastic elastomer* (TPE) como uma família de polímeros de comportamento similar às borrachas, mas que diferentemente, são processados e reprocessados - reciclagem - por métodos tradicionais dos polímeros termoplásticos. Estes materiais apresentam flexibilidade e baixo módulo, em aplicações automotivas, regiões de pegadas em produtos domésticos (PLASTIC ADDITIVES & COMPOUNDING, 2004). Entre os poliuretanos, o TPU pode ser categorizado no grupo CASE (revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros) (SIMON et al., 2018). Membro da família dos TPE, surgiu comercialmente na Alemanha na década de 50, estabelecendo-se entre borrachas e plásticos, com comportamento mecânico dos elastômeros e processamento de termoplásticos (QI; BOYCE, 2004).

2.2.2 Estrutura Molecular

Poliuretano termoplástico é um copolímero em blocos de uretano com extensor de cadeia e um macrodiól (BRYDSON, 1988). A seleção, a proporção, peso molar e distribuição molar de cada elemento base: poliól (éster, éter, butadieno), di-isocianatos (tolueno-diisocianato TDI ou difenil-metileno-diisocianato MDI) contendo o extensor de cadeia (diól ou diamina); na reação química determinam a amplitude de desempenho térmico e mecânico em aplicações com TPU (BRYDSON, 1988; BONAB, MANAS-ZLOCZOWER, 2017; XIE et al., 2018). A versatilidade de formulação do TPU, permite designers e fabricantes explorarem características como leveza, conforto, flexibilidade, isolamento, resistência à umidade, aderência e absorção de impacto (SARKER, et al., 2011). Na Figura 9 a seguir, ilustração genérica da cadeia molecular do TPU.

Figura 9 – Reação genérica de síntese do TPU.

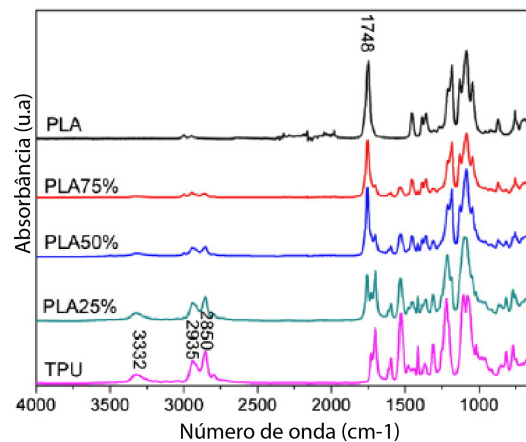


Fonte: Baseado em Xie et al., 2018.

Os extensores de cadeia e polióis podem ser radicais alifáticos (R) ou aromáticos (AR). A estrutura da cadeia divide-se em segmentos rígidos (isocianatos e extensores de cadeia) e flexíveis (poliól), destes os extensores de cadeia e polióis podem ser de radicais alifáticos (R) ou aromáticos (AR) (XIE et al., 2018). Identificar a estrutura química do TPU é fundamental para compreensão de suas propriedades.

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), permite visualizar pela absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho em comprimentos de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} , a excitação das moléculas relativo a movimentos de estiramento e dobramento de ligações covalentes (PAVIA et al., 2015). Na análise é incidido um feixe de elétrons (laser) na superfície do corpo de prova no qual resulta em índices de absorção ou transmitância (%) em função de intervalos de comprimento de onda (cm^{-1}); a curva resultante apresenta picos com intensidades fracas, médias e fortes e intervalos finos ou médios e largos (PAVIA et al., 2015).

Figura 10 – Curvas de absorbância de TPU, PLA e blendas entre estes.



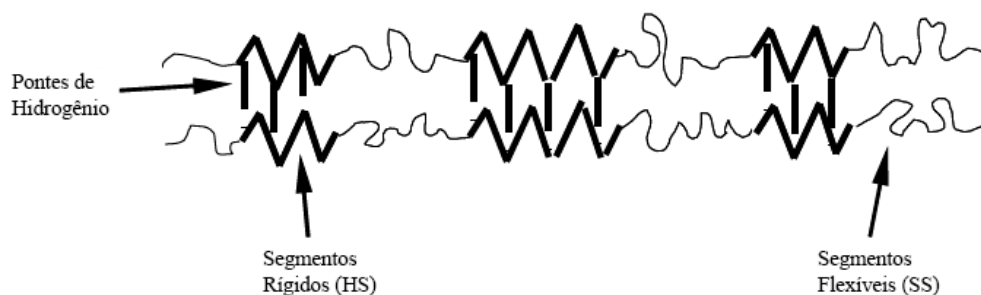
Fonte: Mi et al., 2013.

De acordo com Mi et al. (2013), a curva do TPU (Figura 10) caracteriza-se pela presença do pico em 3332 cm^{-1} associado ao grupo amina (N-H) do uretano; picos em 2935 e 2850 indicam as vibrações simétricas e assimétricas características do grupo C-H. A carbonila livre (C=O) localizada na estrutura do éster, é indicada no pico de 1730 cm^{-1} enquanto o pico 1705 indica a vibração da carbonila (C=O) ligada ao grupo amina no uretano (ROSU et al 2009). Segundo Bonab e Manas-Zloczower (2017), o segmento rígido se forma pela ligação de hidrogênio entre o grupo carbonila e amina do uretano. A sobreposição de absorção pelo dobramento da ligação N-H e estiramento do grupo -C-NH é caracterizado por pico na região de 1531 cm^{-1} . A carboxila (C-O) do grupo éster, é identificado pela presença de picos fortes entre 1300 e 1100 cm^{-1} (ROSU et al., 2009; PAVIA et al., 2015).

2.2.3 Propriedades Mecânicas

De acordo com Bonab e Manas-Zloczowe (2017), a presença das pontes de hidrogênio (Figura 11) entre os segmentos rígidos – hard segments – atuam como reticulações “físicas” que possibilitam desempenho mecânico similar a elastômeros vulcanizados. A temperatura ambiente, o segmento flexível de baixa Tg oferece flexibilidade enquanto o rígido confere rigidez e resistência (Wang et al., 2019). A polaridade do segmento rígido resulta em aglomerados incompatíveis com o flexível, este compondo domínio amorfo (QI; BOYCE, 2004).

Figura 11 – Estrutura molecular do TPU, segmentos rígidos (HS), flexíveis (SS) e ligações secundárias por ponte de hidrogênio.

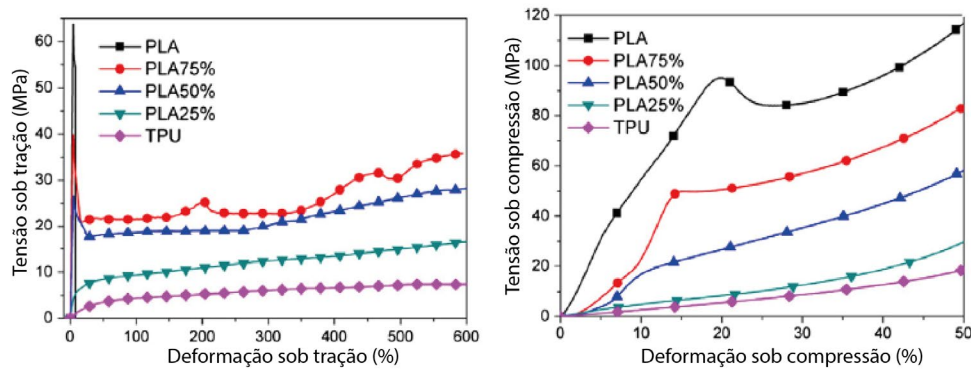


Fonte: Traduzido e adaptado de QI, BOYCE, 2005.

A polaridade da cadeia do TPU caracteriza boa resistência a óleos (hidrocarbonetos) embora seu comportamento hidrofílico propicie a degradação por hidrólise e seja suscetível a ataques microbiológicos (BRYDSON, 1988; BONAB, MANAS-ZLOCZOWE, 2017). O aumento da presença de segmentos rígidos (cristalização) resulta na separação de fase da microestrutura, elevando as propriedades térmicas e mecânicas (BONAB, MANAS-

ZLOCZOWER, 2017). Na Figura 12 a seguir, estudo de caracterização de blendas de TPU e PLA de Mi et al, (2013).

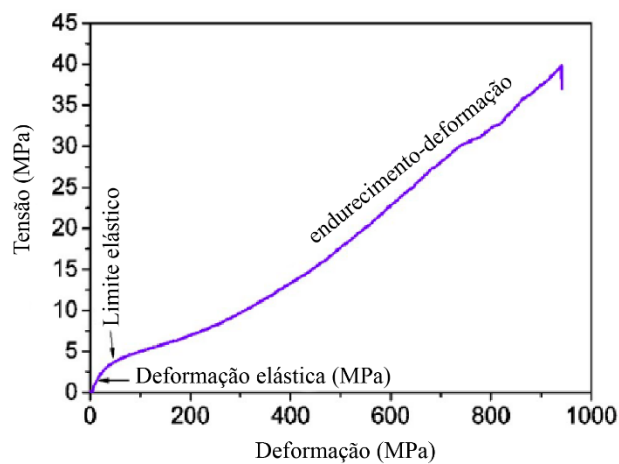
Figura 12 – Resultado de ensaios de tração e compressão em blendas de TPU e PLA.



Fonte: Mi et al., 2013

Nos gráficos de tensão x deformação da figura anterior, em análises sob tração e compressão da figura anterior, verifica-se que a baixa rigidez do TPU (linha rosa) comparado a PLA puro. Entretanto em estiramento a velocidade de 50 mm/min, o material atinge deformações acima de 600 % e tensão máxima significativamente superior ao limite elástico. O comportamento mecânico da curva tensão-deformação acima do limite elástico no ensaio de resistência a tração, pode derivar de um fenômeno denominado “*strain-hardening*” ou endurecimento sobre deformação (WANG et al., 2019).

Figura 13 – Curva de tensão-deformação de poliuretano elastômero.



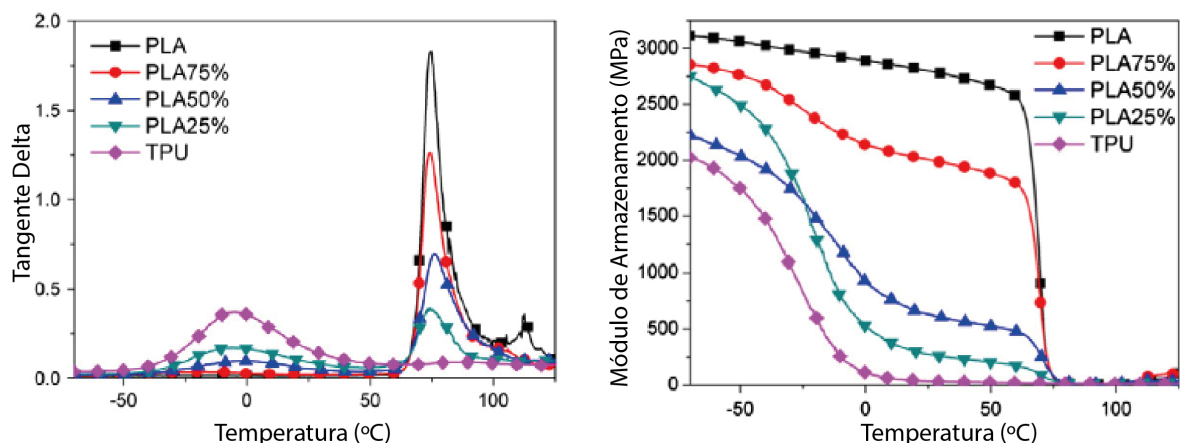
Fonte: Adaptado de Wang et al., 2019.

Wang et al. (2019), obteve por esta técnica de ensaio a curva de tensão-deformação (Figura 13) na qual indica a região de deformação elástica, o limite elástico e a região do fenômeno. Os autores relacionam o fenômeno à diferença entre os resultados do limite elástico de 3,5 MPa e tensão na ruptura de 40 MPa e uma deformação máxima de 950 %; e atribuem este fenômeno à cristalização do segmento flexível e a reorientação da cadeia na direção de estiramento (WANG et al., 2019).

A rigidez do material pode ser avaliada pela propriedade de dureza, no caso, em escala Shore A. Esta propriedade é caracterizada pela penetração de um tipo específico de ponteira, no material em condições controladas (ASTM, 2014). A dureza é inversamente relacionada a profundidade de penetração e depende do módulo elástico e comportamento viscoelástico do material (ASTM, 2014). Qi e Boyce (2004), destacam que o TPU compõe um nicho particular de materiais entre polímeros e elastômeros, graças à combinação de elevada elasticidade e resistência a abrasão.

Segundo Navarro (2017), a viscoelasticidade dos polímeros ocorre, pois, suas propriedades mecânicas podem se comportar tanto como um sólido elástico segundo a lei de Hooke ou viscoso por lei de Newton. A técnica de caracterização de análise dinâmica-mecânica (DMA) permite, pela aplicação de força senoidal no corpo de prova, identificar a resposta elástica ou viscosa em função de temperatura (PERKINELMER, 2014). Nas curvas de módulo de armazenamento E' (elástico) e de perda E'' (viscoso), identifica-se a rigidez do material em função de determinada temperatura (HAMMER et. al, 2013). Abaixo da T_g o módulo de armazenamento (E') identifica o domínio elástico ou frágil, a T_g é associada a ao pico da curva tangente delta (E''/E') na temperatura em que ocorre a transição do domínio elástico para o viscoso (HAMMER; et al., 2013).

Figura 14 – Curvas tan delta e módulo de armazenamento de TPU, PLA e blends.



Fonte: Mi et al., 2013.

Na Figura 14, em comparação do TPU com PLA, observa-se o pico da curva tangente delta próximo a -20 °C, nesta região de temperatura no gráfico do módulo de armazenamento ocorre queda acentuada do módulo, transição associada ao relaxamento de componentes da estrutura do material.

2.2.4 Degradação do TPU

Embora TPUs sejam formulados para não se degradar a curto prazo, são materiais suscetíveis à degradação por mecanismos da hidrólise, oxidação, fotodegradação, solicitações mecânicas e variação térmica, entre outros (SULONG et al., 2015). Estes processos desencadeiam reações que levam à perda de propriedades como elasticidade, resistência à tração e cor (XIE et al., 2018). Circunstâncias de exposição acentuada à radiação ultravioleta (UV), temperaturas elevadas, ozônio e exigência mecânica podem alterar as estruturas químicas dos poliuretanos elastômericos, resultando em desgaste prematuro ou falha do sistema/produto (XIE et al., 2018). Por exemplo, poliuretanos, poliamidas e poliésteres são sujeitos a redução da massa molar por hidrólise, aumentando a polidispersidade das cadeias que determina as propriedades físicas, químicas e mecânicas destes materiais (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005). Com base na revisão realizada por Xie et al. (2018), a seguir descreve-se os mecanismos de degradação por radiação UV, de variação térmica, de solicitações mecânicas e hidrólise.

2.2.4.1 Degradação UV

A degradação por radiação ultravioleta (UV) ocorre superficialmente de acordo com a profundidade de penetração, sob presença de oxigênio no ambiente é associada de modo complementar à oxidação (XIE et al., 2018). Estes dois mecanismos, atuam na cisão das cadeias, reticulações e reações secundárias por radicais livres, e dependem do tipo de radical alifático ou aromático na estrutura do uretano.

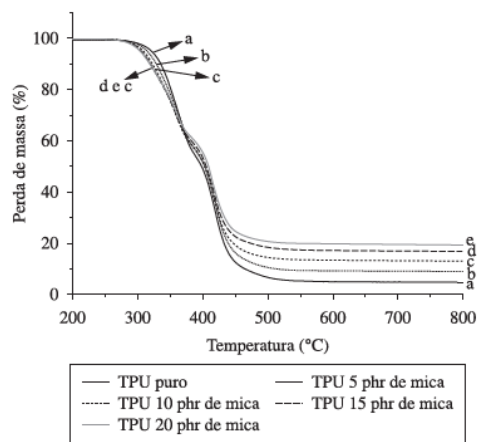
No alifático, a degradação ocorre pela incidência de UV, em comprimento de onda entre 254 e 300 nm, sob exposição artificial de luminosidade e condições terrestres externas (XIE et al., 2018). No radical aromático, mais instável, o grupo fenil é suscetível a reação de *photo-Fries* em incidência de radiação UV de comprimentos menores que 340 nm, e em comprimentos superiores a formação de estruturas “*quinona imides*”, composto associado ao amarelamento dos poliuretanos elastômeros (ROSU et al. 2009; XIE et al., 2018). A cisão das cadeias libera formação de radicais livres passíveis de oxidação e formação de hidroperóxidos, e por sequente decomposição em estruturas de carbonilas (XIE et al., 2018).

2.2.4.2 Degradação Térmica

O processo de degradação térmica resulta da absorção de radiação de infravermelho produzida pelo sol ou outra fonte natural ou artificial próxima ao material. Um aquecimento progressivo de temperatura pode acarretar na decomposição das ligações covalentes durante à combustão do material (XIE et al., 2018). Este processo pode ser mensurado pela técnica de análise termogravimétrica (TGA), na qual mede-se a variação de massa (%) em função de temperatura (HAMMER et al., 2013). No acréscimo de temperatura, identificam-se patamares de estabilidade e intervalos de decaimento, permitindo determinar a composição do material; diferentes patamares revelam presença de umidade, solventes, plastificantes, polímeros, negro de fumo e materiais inorgânicos (HAMMER et al., 2013).

A curva derivada (DTG) permite observar picos, que delimitam as regiões de decaimento, os valores de pico identificam os pontos de inflexão das taxas de decaimento de massa (CANEVAROLO, 2007).

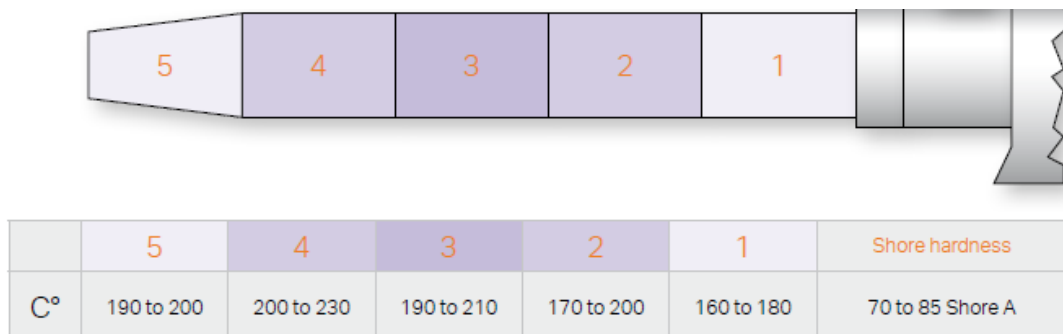
Figura 15 – Curvas de TGA, de blendas de TPU.



Fonte: Escócio et. al., 2011.

De acordo com a Figura 15, o decaimento da curva de TGA do TPU puro inicia próximo de 300°C sendo respectivo a decomposição do grupo uretano; entre 400 a 500 °C o macrodióis (ESCÓCIO et al., 2011). Nesta faixa de temperatura ocorre a reação da cadeia do TPU com oxigênio formando radicais peróxidos e hidroperóxidos, que na presença de calor se decompõem produzindo novos radicais e acentuando a decomposição do TPU (ESCÓCIO et al., 2011). Similar à degradação UV, durante o aquecimento são liberados radicais livres derivados da decomposição de contaminantes e aditivos, que promovem a oxidação de segmentos flexíveis (macrodióis) enquanto o grupo uretano é sujeito à decomposição durante o processamento em faixas de temperatura acima de 200 °C (XIE et al., 2018).

Figura 16 – Zonas de aquecimento de canhão de injeção de acordo com dureza.



Fonte: Covestro, 2017.

Neste sentido, Covestro fornece, na Figura 16, faixas de temperatura por zona de aquecimento para diferentes formulações (dureza) de TPU, com objetivo de prevenir a degradação térmica na plastificação do TPU em equipamentos de extrusão ou injeção.

2.2.4.3 Degradação por Hidrólise

Segundo Xie et al. (2018), os poliuretanos são excelentes em resistência à hidrólise, com exceção de formulações contendo macrodióis de base poliéster. O poliéster reage com a água rompendo a cadeia na ligação carboxila (C–O), liberando uma cadeia terminada em radical hidroxila (-OH) e outra em ácido carboxílico (COOH), a redução do pH pelo ácido contribui para reação tornar-se auto catalítica (XIE et al., 2018). A reação inicia nas ligações do grupo éster (segmento flexível) e avança para o grupo uretano no segmento rígido, este decompondo-se em um álcool (R-OH), uma amina (-NH) e um ácido carbônico (O=C=O) (PRETSCH, 2009; XIE et al., 2018).

A penetração de umidade decompõe o segmento flexível, reduzindo a separação de fase e comprometendo propriedades físicas e mecânicas como módulo de Young, módulo elástico e tensão a 200%, apto de comprometer a estrutura e torna-se quebradiço. (PRETSCH, 2009; XIE et al., 2018).

2.2.4.4 Degradação Mecânica

O alto cisalhamento durante o processamento de poliuretanos elastômeros e tensão em uso pode resultar na cisão da cadeia polimérica liberando macrodióis, estes radicais oxidam formando hidroperóxidos (XIE et al., 2018). Este processo é incrementado quando exposto à degradação UV, acelerando a cisão das cadeias e criando micro rachaduras que facilitam a propagação de fraturas e difusão de oxigênio na estrutura do polímero (XIE et al.,

2018). A aplicação de solicitações mecânicas pode induzir o fenômeno de cristalização, contribuindo para estabilização do material (XIE et al., 2018).

O entendimento da estrutura e composição molecular fundamenta a discussão de resultados observáveis em técnicas de caracterização, relativos a mecanismos de degradação associados aos processos de transformação e reciclagem do TPU, como um elastômero termoplástico. Com base nestas informações, contribui-se para compreensão de resultados de técnicas de caracterização do material sujeito aos processos de reciclagem mecânica. Conhecidos as especificidades do material e método selecionado, a seguir a estrutura de aplicação do CRM no TPU.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

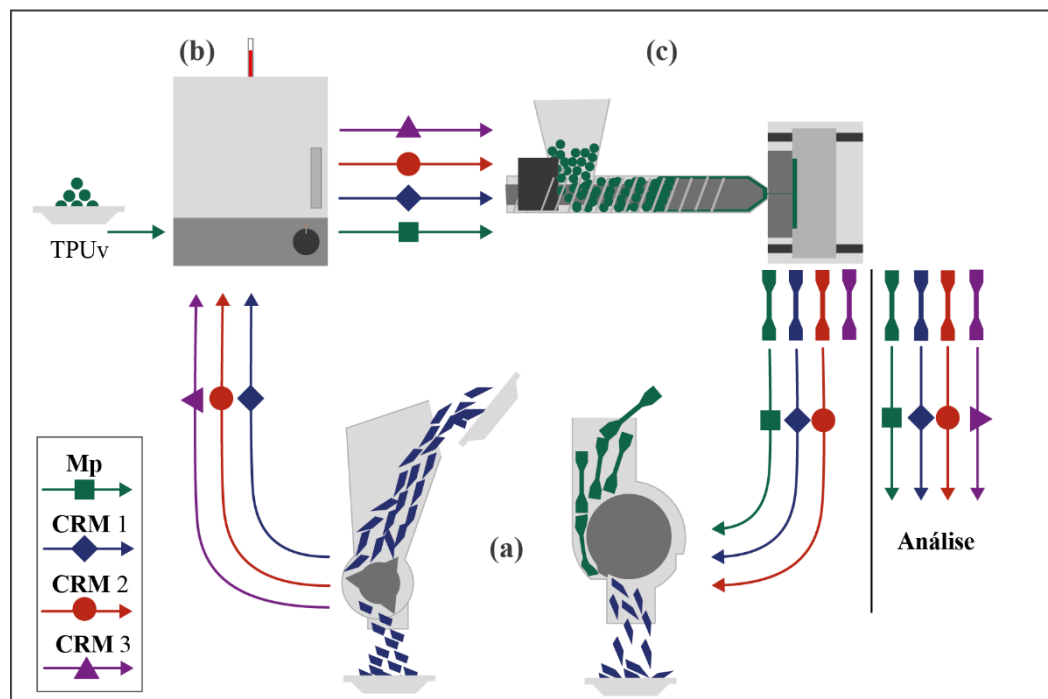
3.1 MATERIAIS

O material de estudo selecionado é o poliuretano termoplástico Desmopan 1080A, 100 grade series, base éster, dureza entre 80 a 84 Shore A, sem plastificantes e destinado a moldagem por injeção (CONVESTRO, 2017). A embalagem foi armazenada em ausência de luz direta e em ambiente climatizado à 23 °C e 50% de umidade no ar (ASTM D618 – 13, 2013). Os flocos de material reciclado foram armazenados sob mesma condição.

3.2 MÉTODO – CICLO DE RECICLAGEM DE MATERIAIS (CRM)

O método de CRM pode apresentar diversas etapas, de acordo com a quantidade de materiais envolvidos. O TPU virgem foi secado e empregado na injeção de corpos de prova para caracterização do primeiro ciclo de injeção ou material projetado (Mp).

Figura 17 – Fluxograma de aplicação de CRM no TPU.



Fonte: Adaptado de Cândido et al., 2011; Vidales, 2013.

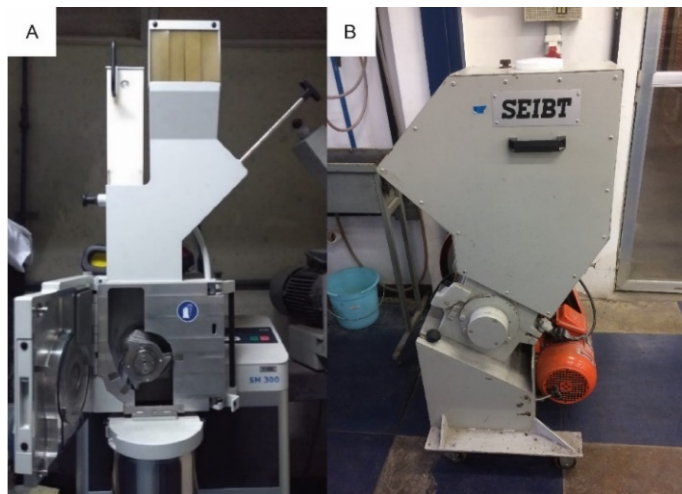
Na sequência foram realizados três ciclos de reciclagem (CRM 1, CRM 2 e CRM 3), constituídos pela moagem dos corpos de prova (Figura 17a), secagem dos grânulos (Figura 17b) e injeção de novos corpos de prova (Figura 17c). Ao final de cada ciclo de reciclagem

foram reservados 5 corpos de prova por técnica de análise de caracterização do material reciclado. As propriedades do material projetado nortearão a discussão sobre os resultados obtidos nas etapas seguintes.

3.2.1 Moagem

No processo de moagem, pretende-se reduzir a grânulos os corpos-de-prova excedentes produzidos durante o CRM. A granulação permite reinserir o material no equipamento de injeção. Em função do tamanho reduzido da entrada de alimentação do canhão de injeção, foram empregados dois processos subsequentes de moagem (ilustrados na Figura 17c), primeiro em moinho de facas SM® 300 do LACOR (Figura 18A), peneira de 10 mm e 1500 rpm; segundo em moinho de facas rotativas MGAS 27180 do LPA (Figura (18B), fabricante SEIBT®).

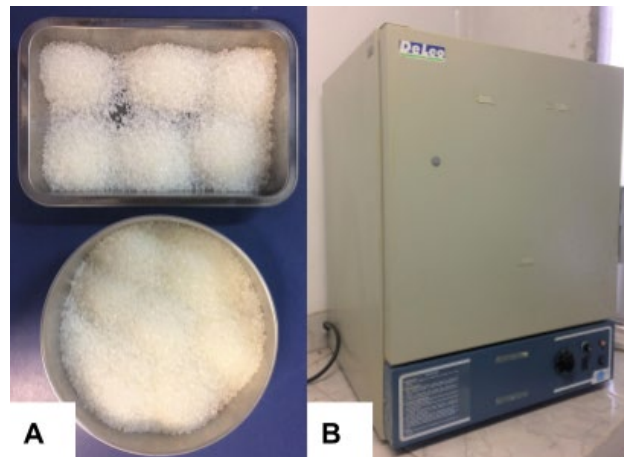
Figura 18 – Moinhos SM 300 (A) e MGAS 27180 (B).



3.2.2 Secagem

Materiais como polímeros podem apresentar inconsistência em resultados de ensaios e são influenciados pela temperatura e umidade do material durante os ensaios térmicos e mecânicos (ASTM, 2013). Segundo o fabricante, a presença de umidade nos grânulos de Desmopan 1080A para moldagem por injeção deve ser inferior a 0.05 % (CONVESTRO, 2017). A secagem foi realizada antes de cada ciclo de injeção, o primeiro para obtenção do Mp, depois no CRM 1, 2 e 3. As condições ambientais são temperatura de 23 °C e umidade do ar em 50 %.

Figura 19 – Recipientes com péletes e estufa.



Os péletes foram retirados com uso de Becker de 100ml e dispostos em recipientes de aço inoxidável (Figura 19A). Os recipientes foram inseridos na Estufa de Secagem e Esterilização da empresa DeLeo (Figura 19B), do Laboratório de Design e Seleção de Materiais. O tempo de permanência foi de 3 horas à temperatura constante de 80°C (COVESTRO, 2017). Retirado da estufa, o material foi despejado em potes plásticos com fechamento por tampa com rosca. Os potes foram armazenados em armário na ausência de incidência de luz direta, até o momento de processamento. Posteriormente a injeção, os corpos de prova são armazenados em condições semelhantes, até o momento dos ensaios.

3.2.3 Moldagem por injeção

O equipamento de Injeção (Figura 20) empregado é denominado Mini-injetora, fabricante AXPlásticos®.

Figura 20 – Equipamento de moldagem por injeção.



As especificações de rosca são diâmetro de 16 mm, relação L/D (comprimento/diâmetro) de 24:1, em material aço SAE 8550 nitretado; motor de 1,5 CV, redução 1:10; aquecimento por resistências elétricas tipo coleira de mica em duas zonas no cilindro de injeção e uma no bico de injeção, quatro resistências tipo cartucho em zona de

aquecimento no molde (AXPLÁSTICOS, 2017). O molde de injeção possibilita injeção simultânea de geometrias orientadas as normas ASTM D638-14 e ASTM D256 10e1 (ASTM, 2011, 2014). Nos pré-testes com equipamento, verificou-se que a localização em ambiente não climatizado, resulta em perda de calor do canhão, identificado na variabilidade da temperatura das zonas 1, 2 e 3. Após realizado os testes definiu-se os parâmetros presentes na Tabela 1, baseados nos melhores resultados de injeção

Tabela 1 – Parâmetros para moldagem por injeção de corpos de prova.

Temperatura (°C)	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
	200	210	215	35
Abertura do Molde (s)	27.0			
Preenchimento	Retardo (s)	Duração (s)	Velocidade (%)	Curso Rel.
	1.0	5.0	50	2500
Pressão Un. Injeção (MPa)	0.8			
Tempo abertura do molde (s)	27.0			

Neste caso, determinou-se um acréscimo de temperatura por zona totalizando valores superiores ao intervalo de 185 a 200 °C (Tabela 1) e inferior a temperatura de degradação de 240 °C (COVESTRO, 2017).

3.2.4 Corpos de Prova

Os corpos de prova (Figura 21) foram produzidos por processo de moldagem por injeção em duas geometrias - ASTM D638 tipo IV e ASTM D256 10^{e1} - tipo “gravata” e “barra”, respectivamente. Os corpos de prova foram identificados com caneta permanente sobre superfície oposta à análise, segundo a seguinte padronização:

{0 = Mp, I = CRM 1, II = CRM 2, III = CRM 3} | {ensaio} | {número da amostra}

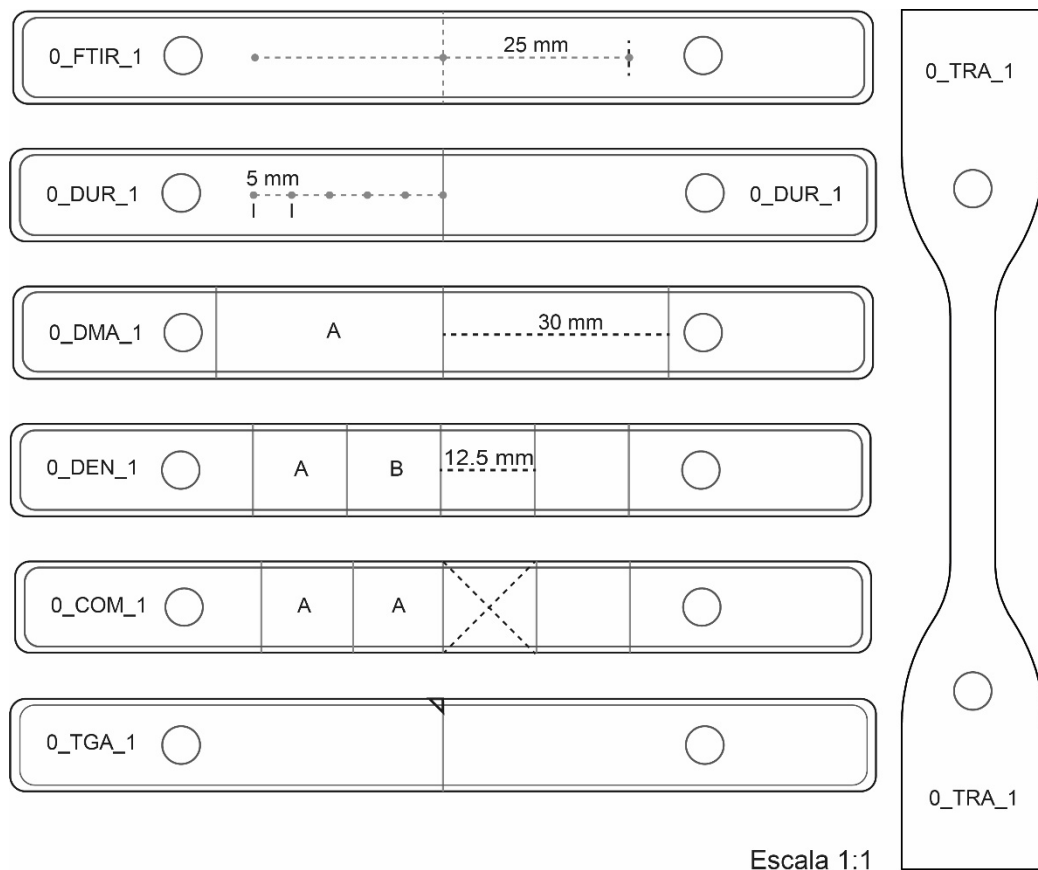
A massa dos CP foi mensurada em balança analítica Quimis Q-500L210C, resolução de 1 mg e faixa de medição entre 1 a 210 g. Os resultados apresentados na tabela 2 a seguir, foram anotados e obtida média e desvio padrão no programa Excel. No processo obteve-se valor de massa da haste resultante dos canais de injeção do molde.

Tabela 2 – Resultado de medição de massa de corpos de prova e haste de suporte.

Corpos de Prova	Medições (g)					Média (g)	Desvio P. (g)
	1°	2°	3°	4°	5°		
Tração	6.0034	6.0034	6.0035	6.0034	6.0033	6.0034	0
Impacto	5.7335	5.7337	5.7335	5.7335	5.7336	5.7335	5.7735×10^{-5}
Haste	4.4366	4.4364	4.4366	4.4367	4.4368	4.4366	5.7735×10^{-5}

A média dos CP somada cada a média da haste resultou em um valor médio de 10,3694 g (gravata) e 10,1701 (barra). Estes valores são multiplicados pelos CP para obter a massa de cada ciclo de ensaios. Neste estudo são realizados quatro ciclos de ensaios, um na primeira etapa e três na segunda. A massa necessária para realização dos quatro ciclos é de 1428 g. Na execução dos CRM I, II e III, parte da massa injetada é testada e outra parte reprocessada para o próximo CRM.

Em decorrência de perdas no processo de moldagem por injeção, por falha de preenchimento, presença de bolhas de ar, variação de temperatura e material residual; acrescentou-se fator de multiplicação igual a 2,8 totalizando 4 kg de material. Na figura 21, o detalhamento das dimensões para análise dos corpos de prova e pontos de medição.

Figura 21 – Detalhamento para fabricação das amostras por ensaio, derivadas dos corpos de prova.

De acordo com a padronização elaborada, na Figura 21, corpo de prova de tração na vertical a direita, e na sequência de corpos de barra, detalhamento de pontos de análise de FT-IR, de dureza, amostras de densidade, de compressão (quadrado), corte para TGA. A cada ciclo são aplicados processos de armazenamento, secagem, extrusão, moldagem por injeção, ensaios de caracterização e moagem do excedente. Nas próximas seções os equipamentos de processamento e caracterização selecionados.

3.2.5 Técnicas de caracterização

Os corpos de prova reservados foram caracterizados por técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR); análise termogravimétrica (TGA); densidade; dureza escala Shore A; ensaios de resistência à tração e compressão; ensaio dinâmico-mecânico (DMA).

3.2.5.1 Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A caracterização física pelo espectro de absorção de infravermelho vibracional será realizada em Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), modelo Spectrum 100 (Figura 22).

Figura 22 – Corpo de prova e equipamento de FT-IR.



Fabricante PerkinElmer, acessório ATR, localizado no Laboratório de Design e Seleção de Materiais. O intervalo de bandas avaliado é entre 4000 e 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} ; são realizadas 16 varreduras.

3.2.5.2 Durômetro Shore A

Em conforme com escala Shore A informada pelo fabricante, será utilizado um durômetro analógico - escala Shore A - da empresa alemã *Bareiss* (Figura 23), disponível no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol).

Figura 23 – Durômetro analógico Braiss, escala Shore A.



Foram entregues as amostras identificadas e demarcados 5 pontos de análise por amostra. A norma ASTM D2240-14 determina a espessura mínima de 6 mm, de acordo com item 6.2.1 da norma, foi efetuado o corte de corpos de prova tipo barra em duas metades de aproximadamente 3,12 mm de espessura e análise pela disposição sobrepostas por espelhamento das superfícies inferiores das metades.

3.2.5.3 Análise Dinâmica-Mecânica (DMA)

Para analisar o módulo de armazenamento (rigidez) do material foi empregada a análise dinâmica-mecânica (DMA) com equipamento DMA 8000, PerkinElmer® (Figura 24).

Figura 24 – Equipamento DMA 8000.



As amostras foram obtidas por corte central transversal nos corpos de prova tipo barra em geometrias de aproximadamente 30 mm de comprimento, 12,8 mm de largura e 3,2 mm

de espessura (cada análise são inseridas as dimensões específicas da amostra obtidas com paquímetro eletrônico). O ensaio é tipo *single cantilever*, intervalo de temperatura de 15 a 150 °C, taxa de aquecimento de 3 °C, frequência de 1 Hz. O dimensionamento das amostras e parâmetros de ensaio é baseado em estudo de caracterização de blendas de TPU por MI H-Y. et al. (2013).

3.2.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) com equipamento TGA-50 (Figura 25), fabricante Shimadzu®, intervalo de temperatura entre 23 e 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio (N₂) (AMICO et al., 2011; ESCÓCIO et al., 2011; ANANDHAN, LEE, 2012; KANNAN et al., 2012; ABU BAKAR SULONG et al., 2015).

Figura 25 – Equipamento TGA-50.

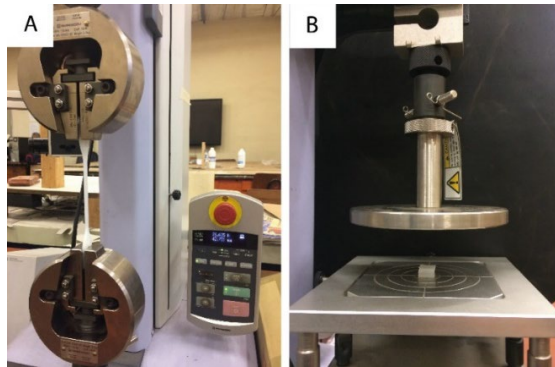


As amostras foram obtidas por corte de corpos de prova “barra”, em geometrias de massa entre 10 a 20 mg, aproximadamente em conforme com a norma ASTM E1131-08 (ASTM, 2014). O equipamento forneceu curvas de TG e DTG (derivada) para caracterizar a estabilidade térmica e observar a degradação térmica do material.

3.2.5.5 Máquina Universal de Ensaio - Tração e Compressão

As propriedades mecânicas foram obtidas por ensaios de tração e compressão em equipamento universal modelo EZ-LX, fabricante Shimadzu® (Figura 26), localizado na oficina de modelos e protótipos da Faculdade de Arquitetura (UFRGS). Os parâmetros de velocidade dos ensaios foram 200 mm/min para tração (CONVESTRO, 2017) e 5 mm/min até 50% da espessura para compressão (PALHANO, 2013; MI et al., 2013).

Figura 26 – Corpos de prova em ensaios de tração (A) e compressão (B)

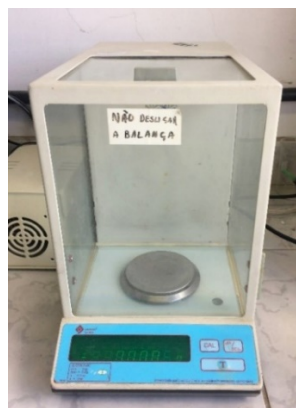


No ensaio de compressão os corpos de prova foram produzidos a partir do corte do corpo de prova barra em quadrados de lado 12,5 mm e sobrepostos por espelhamento das superfícies inferiores das metades, atingindo 6 mm de espessura. Segundo referência do fabricante, antes do ensaio de compressão foi realizado o recozimento dos corpos de prova em estufa a 90 °C por período de 20 horas (CONVESTRO, 2017).

3.2.5.6 Densidade

A determinação da densidade foi orientada segundo método A da norma ASTM D792-13 (ASTM, 2013) e realizada no equipamento (Figura 27) balança analítica Quimis® Q-500L210C.

Figura 27 – Balança analítica Quimis Q500L210C.



As condições de teste foram temperatura ambiente foram armazenamento acima de 96 horas \ 23 °C \ 50 % de umidade no ar; procedimento A, resolução de 0.1 mg e faixa de medição entre 1 a 210 g. De acordo com a norma foram produzidas 10 amostras, duas por corpos de prova, de volume inferior a 1 cm³ cada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, dados sobre o processamento dos materiais, resultados de ensaios de caracterização e discussão sobre achados e sua importância na seleção de materiais reciclados.

4.1 PROCESSAMENTO

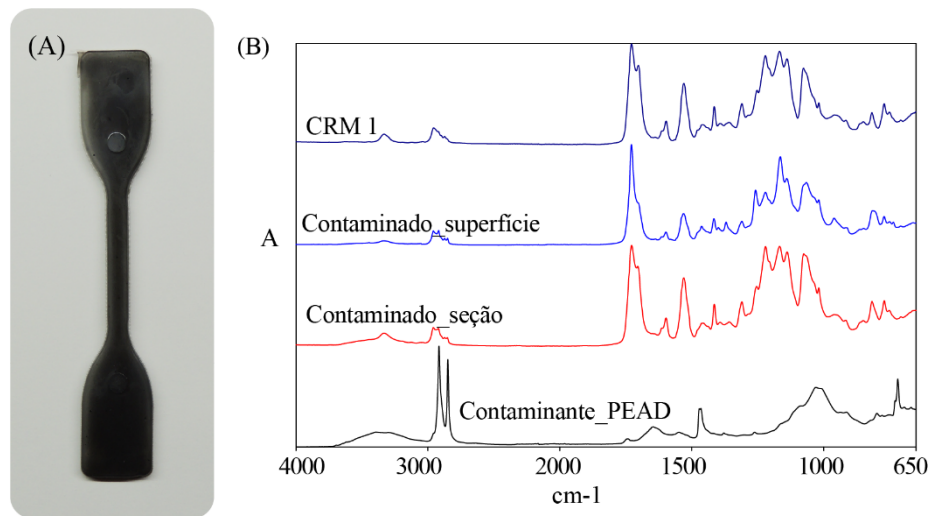
Nesta seção serão apresentadas considerações sobre os processos empregados para fabricação dos corpos de prova do Mp, CRM I, CRM II e CRM III. Na Tabela 3, verificam-se aumento do tempo de secagem e redução das temperaturas de processamento, isto deriva de ajustes realizados em função da presença de umidade (bolhas no fluxo de material) e defeitos de injeção como falta de preenchimento e acabamento superficial. Alterações no tempo de abertura do molde, preenchimento e velocidade derivaram de ajustes empíricos destes parâmetros, em meio a diferenças climáticas entre os dias de operação, esta, realizada em modo manual.

Tabela 3 – Parâmetros de secagem e injeção nas etapas Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.

	Secagem (h)	Injetora Zona 1 (°C)	Injetora Zona 2 (°C)	Injetora Zona 3 (°C)	Injetora Zona 4 (°C)	Abertura do molde (s)	Preenchimento (s)	Velocidade (%)
Mp	3.0	190	200	210	35	27	5.0	50
CRM 1	4.5	190	195	200	35	20	7.8	40
CRM 2	4.5	190	195	200	35	15	7.8	40
CRM 3	4.5	190	195	195	35	15	9.0	50

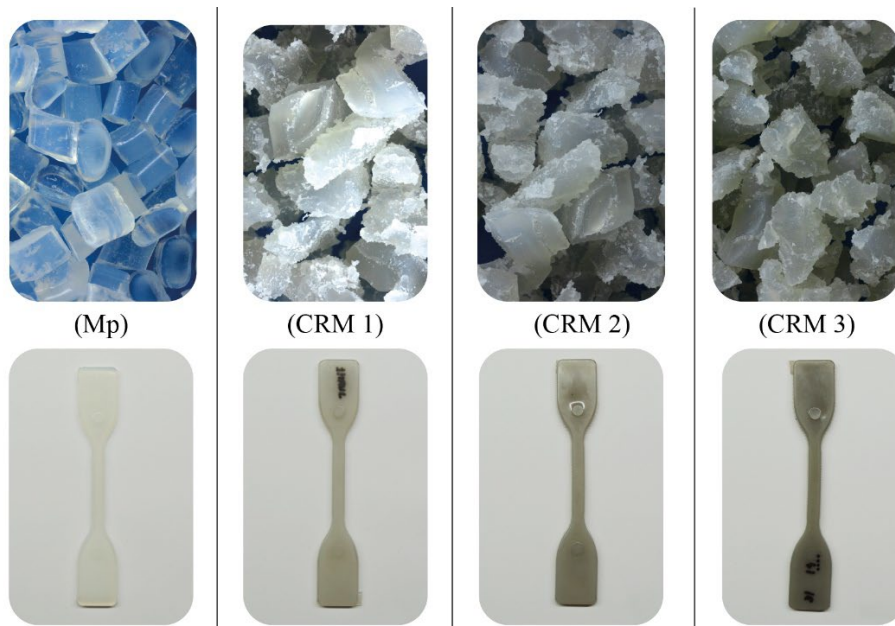
No primeiro ciclo de reprocessamento (CRM 1) após a moagem foram identificados contaminantes de cor preta, embora separação dos contaminantes, durante a injeção obteve-se em pequena parte dos corpos de cor mesclada escura (Figura 28A), este contaminante caracterizado por FT-IR como polietileno (Figura 28B). Os corpos de prova visualmente contaminados foram isolados das próximas etapas de reprocessamento.

Figura 28 – Corpo de prova contaminado, detrito identificado como polietileno de alta densidade (PEAD) por respectiva análise de FT-IR.



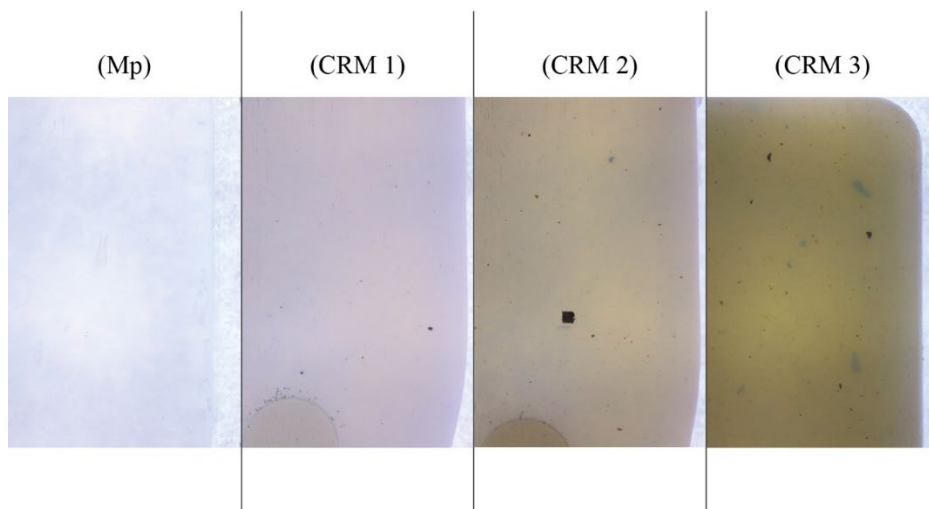
Visto que parte das amostras do CRM 1 foram produzidas com apenas o primeiro equipamento de moagem durante os pré-testes, e o restante nos dois equipamentos (Figura 12), foi observada variação de cor entre cinza claro translúcido próximo ao material virgem e cinzas menos translúcidas. Nas etapas seguintes (CRM 2 e CRM 3), após moagem no segundo equipamento, foi realizada mistura manual para homogeneização do granulado, obtendo um escurecimento homogêneo do material a cada novo ciclo (Figura 29).

Figura 29 – Fotografia macro de peletes virgem e grânulos pós-moagem e fotografia dos respectivos corpos de provas, em fundo azul.



Em vista do uso compartilhado dos equipamentos de moagem para processamento de metais e polímeros, foram identificados visualmente sem equipamentos, principalmente no CRM 2 e CRM 3, contaminantes sólidos dispersos na matriz polimérica. Na Figura 30 produzida por fotografia macro, observa-se aumento da presença dos contaminantes a cada ciclo de reciclagem. Nos ensaios, somente foram testados corpos de prova sem contaminantes ou falhas nas regiões de análise. Além da presença de contaminantes foi possível identificar o escurecimento e leve amarelamento significativamente superior nas amostras do CRM 2 e CRM 3, embora não seja objetivo deste estudo, contribui para compreensão da degradação do TPU.

Figura 30 – Alteração de cor e visualização de contaminantes em fotografia macro dos corpos de prova, em fundo branco retro iluminado por conjunto leds brancos.



A fotodegradação do grupo uretano no TPU depende do tipo de radical alifático ou aromático, o amarelamento pode estar associado a formação de estruturas *quinona imides*, resultado de incidência de radiação UV em comprimentos de onda superiores a 340 nm nos radicais aromáticos (ROSU et al., 2009; XIE et al., 2018). A liberação de estruturas contendo carbonilas (C=O) e aumento da presença desta ligação são associadas alterações de cor dos poliuretanos elastômeros TPU (XIE et al., 2018). Neste ponto, retoma-se que nos procedimentos adotados, os grânulos e corpos de prova injetados foram armazenados em recipientes fechados em ausência de luz, somente temporariamente expostos no processamento térmico e análises.

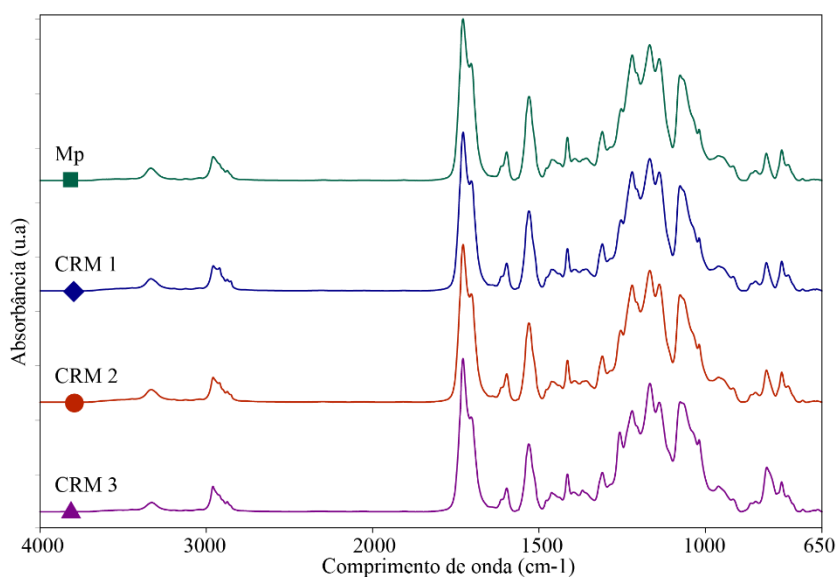
Ao término das análises, obteve-se por contato com representante técnico da Covestro a informação de que o Desmopan 1080A é fabricado a partir de poliisocianato aromático de base MDI (difetil-metano-diisocianato), e que o amarelamento seria relacionado a degradação das ligações duplas do benzeno causada pela degradação UV. Isto corrobora com o identificado e complementa a discussão quanto aos efeitos da degradação na estrutura

molecular do TPU nos ciclos de reciclagem a serem apresentados na análise de FT-IR a seguir.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR)

Segundo método foram realizadas 15 medições, 3 por corpo de prova (Figura 22), De acordo com a premissa de homogeneidade do material, foram selecionadas as curvas mais representativas de cada etapa, apresentadas em termos absorção em comprimento de onda de infravermelho vibracional. De acordo com a biblioteca de espectros, o equipamento identificou a possibilidade de presença em todas as etapas os grupos alkyl (R-); Aminas aromáticas ou alifáticas substituídas por carbonila; grupos aromáticos, Ácidos carboxílicos e éster (R-NH-CO-O-R) presente no grupo uretano; grupo arilo (AR) encontrado possivelmente presente em éster aromático; grupos carbonila classe 13 (R-CO-CH₂-CO-NH-R) e 15 (-N-CO-N-) (PERKINELMER, 2014). Tendo em vista origem conhecida, o foco da análise e discussão é a comparação (Figura 31) da intensidade dos picos principais identificados na Tabela 4.

Figura 31 – Curvas de absorbância em paralelo do Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.

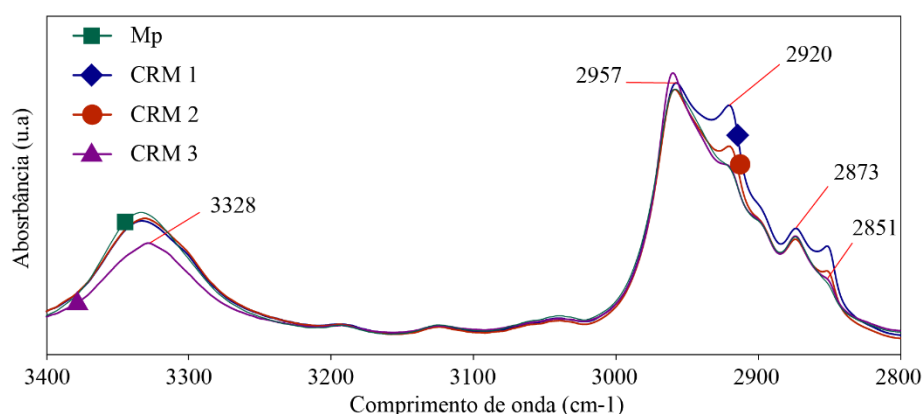


Na análise foram considerados a possibilidade de identificação de subprodutos da degradação térmica, mecânica, resultantes de processos de cisão, oxidação ou hidrólise dos grupos éster e uretano (XIE et al., 2018). Estes subprodutos podem ser representados por radicais hidroxila (-OH) em ácido carboxílico e álcool na decomposição do éster; gás carbônico (CO₂) e aminas na decomposição do uretano; e peróxidos (-OO) e hidroperóxidos (-OOH) (XIE et al, 2018).

Tabela 4 – Picos principais identificados e respectivos grupos de ligação covalente.

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3332	(N-H) amina secundária, uretano
2957	(-CH ₂)
2923	(-CH ₂)
2874	(-CH ₂)
2849	(-CH ₂)
1725	(C=O) éster
1704	(C=O) uretano, ligação de H
1596	(N-H) dobramento (C=C)aromático 1,4 di-substituído
1528	(-C-NH) uretano
1310	(C—N) Aromático
1254 – 1020	(C—O) éster
957, 917	(-OH) Hidroxila
861	(-C(O)OOH) Peróxido de éster
814	(C-H) aromático 1,4 di-substituído

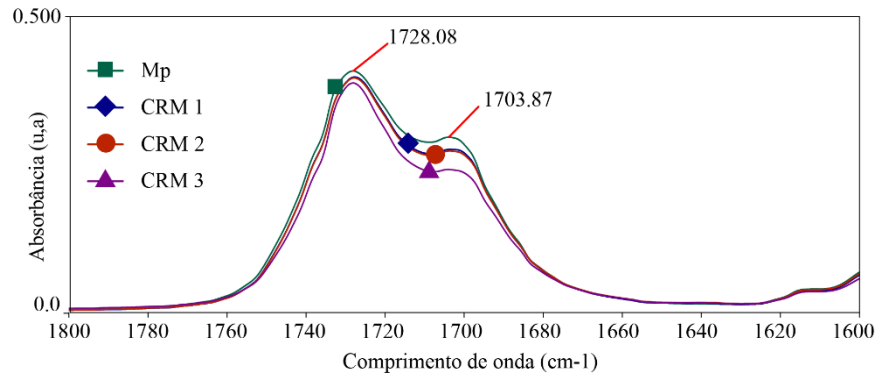
Os resultados da análise de FT-IR (Figura 32) apontam, no decorrer dos ciclos de reciclagem, a redução de intensidade dos picos de absorção na região de comprimentos de onda 3332 cm⁻¹ (N-H), indicando a decomposição do grupo uretano (ESCÓCIO et al., 2011; MI et al., 2013). Em relação ao grupo C-H (Figura 32), no Mp identificou-se os picos 2957 e 2873, e foi observado o aparecimento dos picos 2920 e 2851 no CRM 1; estes perdendo intensidade no CRM 2 e aparecendo fracamente no CRM 3. Isto pode ser resultado da variação dos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH, CH₂ e CH₃, e segundo Rosu et al. (2009) pode ser indício da formação de novos grupos CH₂ pela decomposição de ésteres alifáticos.

Figura 32 – Detalhe de curvas de absorbância no intervalo de 3400 a 2800 cm⁻¹.

Destaca-se na comparação a perda de intensidade (Figura 33) ao longo das etapas nas regiões dos picos 1728 e 1703 cm⁻¹ respectivas ao grupo carbonila (C=O), livre no grupo éster e no grupo uretano, respectivamente, representativos dos segmentos flexíveis e rígidos do TPU (BONAB, MANAS-ZLOCZOWE, 2017). A perda de intensidade na região de 1728 pode ser indício da decomposição de éster alifático presente no segmento flexível (ROSU et

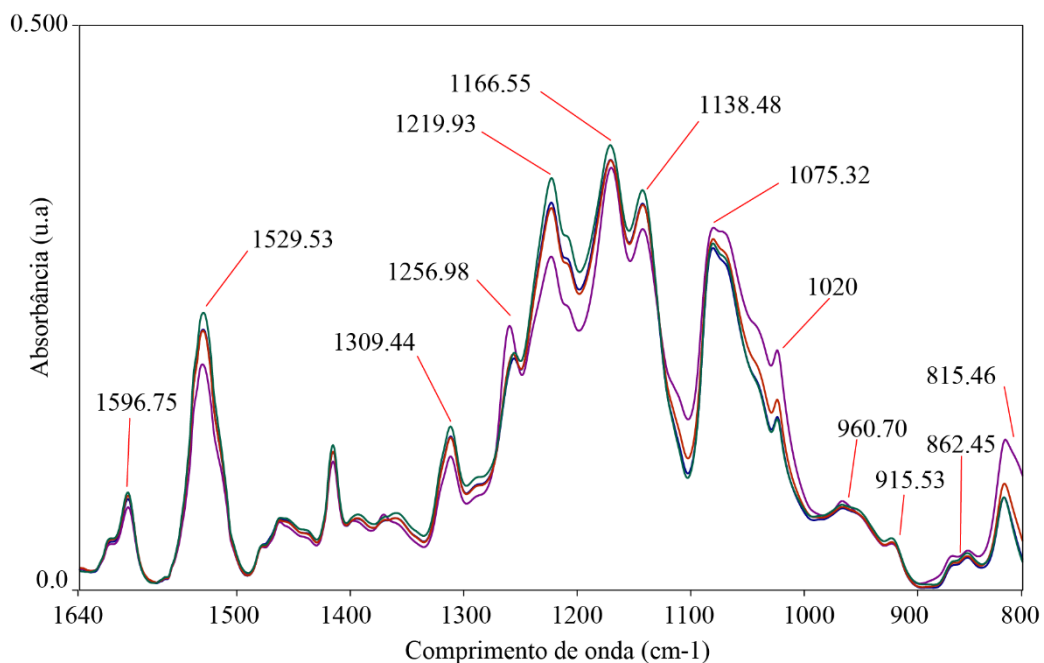
al., 2009). A redução mais significativa foi no pico de carbonila associada ao grupo uretano ligada hidrogênio, isto sendo indicativo de alteração no grau de separação de fase do poli(éster-uretano) (PRETSCH et al, 2009).

Figura 33 – Detalhe de curvas de absorvância no intervalo de 1800 a 1600 cm^{-1} .



Observou-se pequena redução de intensidade no pico 1596 cm^{-1} representativo pela sobreposição da flexão do grupo N-H (Figura 34); e o estiramento do grupo C=C combinado com a deformação fora do plano de C-H observado no pico de 814 cm^{-1} (Figura 26), indicam presença de grupo 1,4 di-substituído aromático corroborando com grupo identificado na biblioteca do equipamento (ROSU et al., 2009; ZHANG et al., 2018; PERKINELMER, 2014). O aumento de intensidade do pico 814 cm^{-1} pode indicar a decomposição da cadeia.

Figura 34 – Curvas de absorvância no intervalo de 1640 a 800 cm^{-1}



A redução de intensidade do pico na região de 1528 cm^{-1} da sobreposição de flexão da ligação N-H e estiramento da ligação C-N, presentes no grupo -C-NH (amina secundária),

é indicativo da decomposição do grupo uretano (ROSU et al., 2009; ESCOCIO et al., 2011). Na região entre 1300 cm a 1100 cm (Figura 34) que caracterizam a ligação (C-O) do grupo éster, verificou-se redução fraca de intensidade nos picos 1309 cm⁻¹ e 1138 cm⁻¹; e redução forte no pico 1219 cm⁻¹ (PAVIA et al., 2015).

Em conjunto foi observado aumento de intensidade nos picos 1020 cm⁻¹, 1074 e 1255 cm⁻¹; estas variações em conjunto podem indicar a decomposição do grupo éster do segmento flexível e a formação de novas ligações (C-O) (PRETSCH et al., 2009).

Na região entre 900 e 1000 cm⁻¹ (Figura 34) foram identificados variação positiva pequena nos picos 957 cm⁻¹, 917 cm⁻¹; estes podem ser associados a formação de grupos contendo hidroxilas (-OH), neste caso, podendo sugerir presença de ácidos carboxílicos e álcoois, possivelmente resultantes de degradação por hidrólise do grupo éster (XIE et al., 2018; ZHANG et al., 2018;).

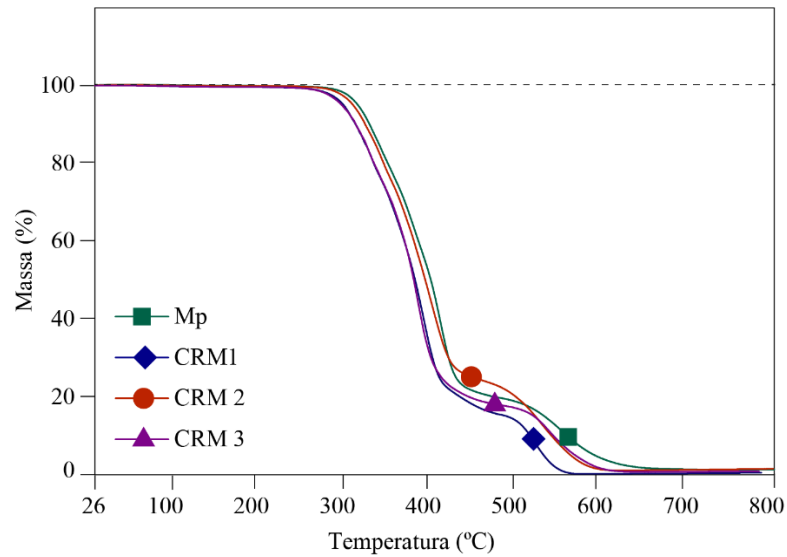
Observou-se pequeno aumento na região de 861 cm⁻¹, que pode ser representativo da presença de peróxido de éster, formado por oxidação associada a processos de degradação térmica e mecânica (VACQUE et al., 1996; XIE et al., 2018).

A técnica de FT-IR empregada, além de permitir visualizar modificações na estrutura molecular dos polímeros, tem aplicação na separação de materiais para reciclagem. Segundo Singh et al (2017), a técnica permite verificar intervalo do espectro infravermelho em alta resolução, conferindo-lhe vantagem em relação à técnica de espectroscopia dispersiva. Neste sentido, a perda de intensidade dos picos principais não acarretou na descaracterização do espectro do TPU analisado, sendo este importante fator de identificação na separação de resíduos para reciclagem.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

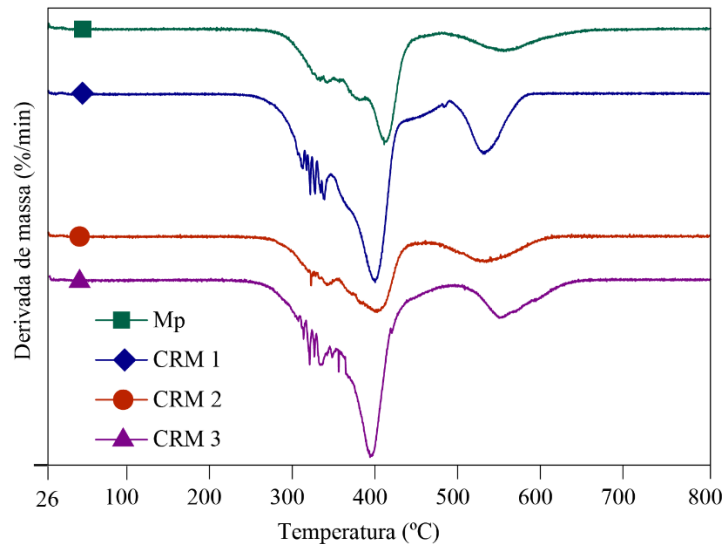
Nas curvas resultantes da análise termogravimétrica (Figura 35), identificou-se dois processos de perda de massa, tipicamente representativos do TPU (AMICO et al., 2011; ZHANG et al., 2016; XIE et al., 2018). O primeiro processo próximo a 350 °C no Mp atinge um decaimento de aproximadamente 70 % da massa, reduzindo a taxa perda de massa próximo a 400 °C. Este primeiro processo é associado à degradação do grupo uretano e reações secundárias no segmento rígido (AMICO et al., 2011; ZHANG et al., 2016). A redução da taxa de perda de massa, ou estabilização da curva ocorre até próximo de 550 °C no Mp, posterior inicia-se novo processo de decaimento de 20 a 30 % da massa até estabilização próximo a 700 °C

Figura 35 – Curvas de TGA das etapas Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.



O segundo processo é atribuído à degradação do macrodiól constituinte do segmento flexível, grupo de ureia estável ou isocianatos (AMICO et al., 2011; ZHANG et al., 2016). Na figura 36 a seguir, as curvas de derivada de massa (DTG).

Figura 36 – Curvas derivadas (DTG) das etapas Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.



Segundo as Figuras 35 e 36, verifica-se a antecipação do primeiro processo de degradação do grupo uretano, no Mp próximo a 350 °C e nas etapas seguintes iniciando próximo a 300 °C. Na curva DTG, no intervalo de 300 a 400 °C identificam-se dois intervalos claros de estabilização que perdem definição nas etapas seguintes. Isto pode estar associado à decomposição de aminas secundárias, carbonilas presentes no grupo uretano, representada na perda de intensidade dos picos respectivos, nas curvas de FT-IR. Em relação ao Mp, a curva de DTG do CRM 1 demonstra estreitamento do intervalo de temperatura no

qual ocorre toda reação. No intervalo entre 500 e 600 °C, acentua-se a taxa de queda no CRM 1, com redução de taxa no CRM 2 e CRM 3. A curva de CRM 2 aparenta comportamento não sequencial, embora tenha sido feita análise por triplicata, podendo ser resultado de incertezas do procedimento de medição ou do processo de fabricação. Na sequência das etapas, no segundo processo de decaimento, ocorre a aproximação do pico de taxa de queda e a temperatura de início, isto pode estar associado à desestabilização pela decomposição dos carboxila (C-O) presentes no segmento rígido e flexível.

As alterações observadas no FT-IR e TGA, complementam e embasam a compreensão e discussão da deterioração das propriedades físico-mecânicas, a seguir.

4.4 TABELA DE PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS

De acordo com objetivo da pesquisa, gerou-se subsídios técnico-científicos para a etapa de seleção de materiais, a apresentação das propriedades físico-mecânicas foi unificada na Tabela 5 a seguir, permitindo estabelecer na discussão correlações relevantes.

Tabela 5 – Propriedades físico-mecânicas por etapa do CRM.

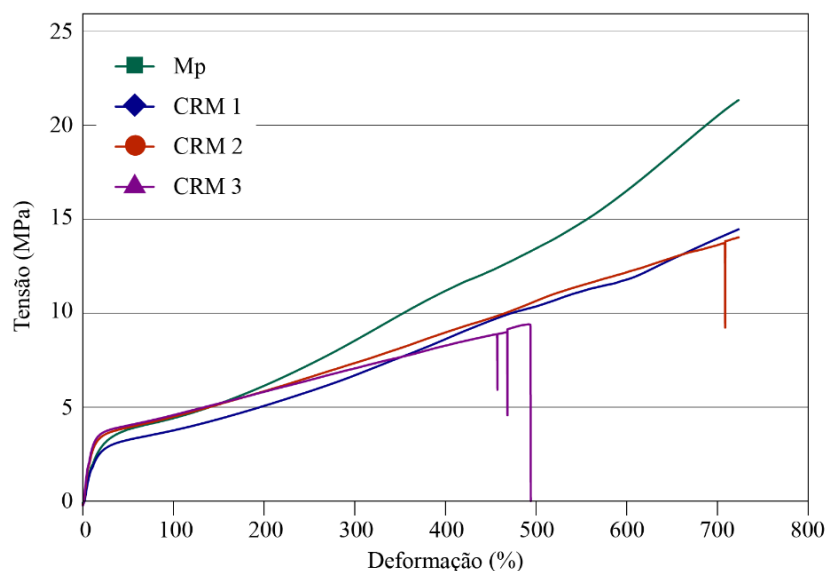
Propriedades	Uní.	Fab.	Mp	CRM 1	CRM 2	CRM 3	D.P.
Densidade	Kg/m ³	1206	1226.02	1246.46	1222.12	1215.61	13.32
Dureza	Shore A	80	78	80.3	82.8	82.4	2.21
Tensão a tração (50%)							
Tensão a tração (100%)	MPa	4,1	4.43	3.85	4.51	4.59	0.34
Tensão a tração (300%)	MPa	7,6	8.67	6.90	7.40	7.10	0.80
Tensão máxima	MPa	31.5	21.08*	14.74*	13.86	9.04	3.41
Deformação máxima	%	723	714.35*	714.33*	709.36	465.75	142.11
Tensão a compressão (50%)	MPa	-	5.39	4.13	5.06	5.12	0.55
Flexão M. de Armazenamento (20 °C)	MPa	-	15.99	23.00	28.60	29.23	6.15
Flexão M. de Armazenamento (60 °C)	MPa	-	10.62	11.92	13.32	13.14	1.25

*Ausência de rompimento no limite de 500 mm do equipamento

Os valores de densidade foram obtidos pela caracterização de gravidade específica segundo a norma ASTM D792-13, procedimento A. Observa-se nos valores um baixo desvio padrão ao longo de três ciclos de reciclagem. Em relação à referência de 1206 Kg/m³ do fabricante, a maior variação ocorre no primeiro ciclo de reciclagem (COVESTRO, 2017). A decomposição da cadeia observada na perda de intensidade dos picos principais do grupo uretano e éster na análise de FT-IR, pode ser indicativo de redução de peso molar das cadeias associando a sutil perda de densidade no CRM 3.

Segundo Chatzistergos et al. (2017), a seleção de materiais visando o conforto plantar no calçado orienta-se pela rigidez do material empregado. A perda de intensidade no pico 1704 cm⁻¹ representativo de carbonila no grupo uretano no segmento rígido, sugere alterações na morfologia e separação de fase do copolímero, aspecto determinante nas propriedades mecânicas do TPU (BONAB; MANAS-ZLOCZOWER, 2017). Tendo como referência da fabricante dureza de valor entre 80 e 84 Shore A (COVESTRO, 2017) obteve-se dureza média próxima de 78 Shore A no primeiro ciclo de injeção (Mp). Este valor é próximo 75 Shore A, valor identificado para o TPU por Palhano (2013). No primeiro e segundo ciclo de reciclagem ocorreu o aumento em um desvio padrão, de 78 para 80,3 e 82,8, respectivamente, com estabilização no terceiro ciclo em valor de 82,4 Shore A. Os resultados de dureza serão novamente discutidos junto aos resultados da análise mecânica-dinâmica (DMA).

Figura 37 – Curvas médias de tensão x deformação das etapas Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.

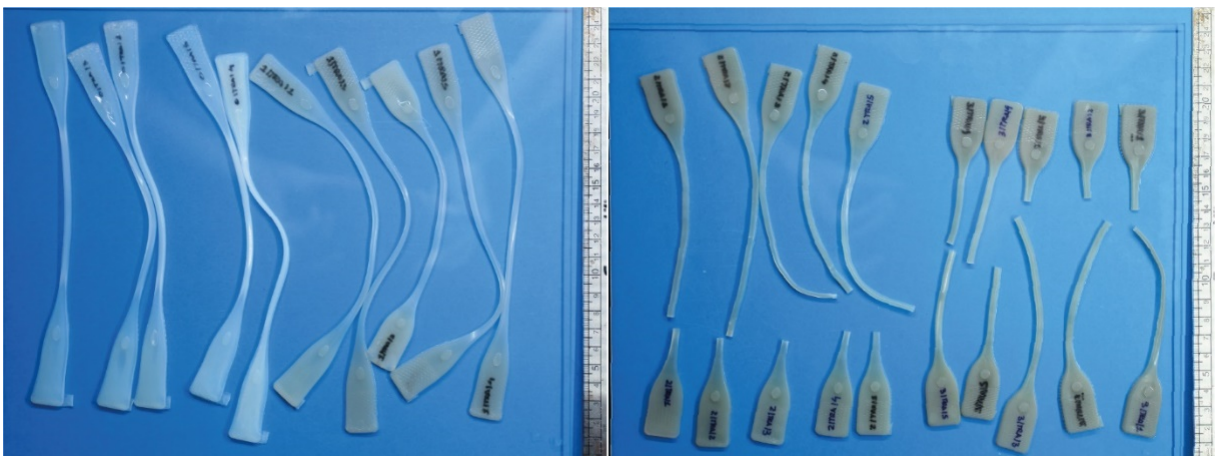


No limite de amplitude do equipamento de 500 mm da máquina de ensaio universal no ensaio de tração, não ocorreu o rompimento dos corpos de prova do Mp e CRM 1 (Figura 37); embora tenha-se verificado uma redução de 30,08% da tensão máxima. As amostras do CRM

2 apresentaram ruptura próxima ao limite de deslocamento ou após segundos sob tensão no limite, no intervalo de 5 min (ASTM, 2014); e valor de tensão máxima média próximo ao CRM 1. No CRM 3 a tensão máxima reduziu a 42,88 % do valor inicial do Mp. No CRM 3, observa-se a perda de elasticidade do material, no qual todos corpos de prova romperam, em alongamento médio 34,8 % menor que o Mp. Na figura 37, observou-se queda das curvas CRM 2 e CRM 3 os pontos de ruptura dos corpos de prova.

Observando as curvas médias de tensão x deformação das etapas (Figura 37) identifica-se fenômeno de endurecimento sob deformação. Comparando com resultados citados de Wang et al. (2019), os resultados presentes na Tabela 5, similarmente indicam no Mp uma tensão máxima de 21,08 MPa superior ao limite elástico de aproximadamente 4 MPa observado no ponto de escoamento (Figura 38) e deformação final de 714,35 % (o equipamento não identificou o *yield point*). Posterior ao escoamento, ocorre alteração do comportamento mecânico dos corpos de prova até 200 % de deformação, deste valor em diante a curva assume comportamento crescente próximo a linear até o limite de deformação ou ruptura. Este comportamento (Figura 13) atribui-se a região do fenômeno de endurecimento sobre deformação (WANG et al. 2019). Wang et al (2019), explica que neste fenômeno não é observado durante estiramento a formação do pescoço, similarmente neste estudo os corpos de prova do Mp e CRM 1 (Figura 38) apresentaram uma seção mínima limite, produzindo a deformação na região das garras de apoio. No CRM 2 e 3 foi observado rompimento sem formação de pescoço na região inferior e superior respectivamente (Figura 38).

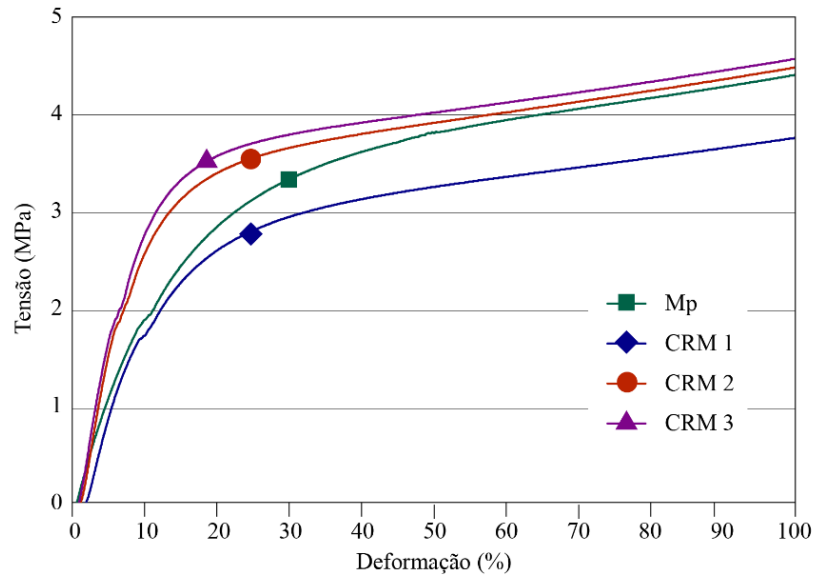
Figura 38 – Corpos de prova após ensaio de tração, sequência Mp, CRM 1, CRM 2 e CRM 3.



Ao analisar-se as curvas, identifica-se na primeira região elástica anterior à tensão de escoamento (Figura 39) o crescimento significativo da inclinação das curvas CRM 2 e CRM 3 em relação ao Mp e CRM 1, indicando o aumento de rigidez ao longo das etapas. Interessantemente na sequência das etapas foi observada a redução do intervalo entre o

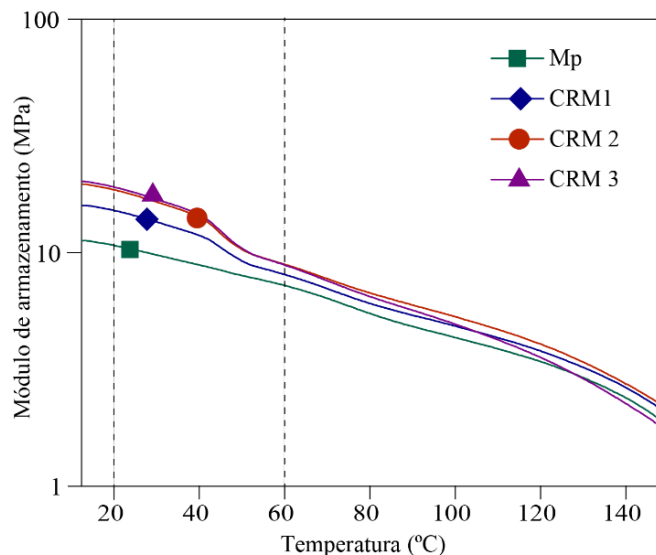
limite elástico e a tensão máxima, sugere-se que isto possa ocorrer pela cisão dos segmentos flexíveis suscetíveis ao fenômeno descrito, quando submetidos à degradação térmica e mecânica nos processos de reciclagem.

Figura 39 – Aproximação de curvas na região de tensão de escoamento.



De acordo com Escócio et al, 2011 e Mi et al., 2013, a temperatura de transição vítrea (T_g) do TPU está próxima de 20 °C negativos. Este estudo focou na medição da rigidez pelo módulo de armazenamento no intervalo de temperatura de 15 a 150 °C, na figura 40, verifica-se na curva do Mp o decaimento moderado e contínuo até o limite do ensaio. Ao final de cada análise de DMA, foi identificado o afrouxamento das porcas que prendem o corpo de prova, e deformação permanente na superfície de adesão.

Figura 40 – Curvas resultantes de análise DMA em escala logarítmica, faixas demarcando posição das cuvas em 20 e 60 °C.



Na Figura 40, observa-se diferentemente da curva de módulo de armazenamento do M_p , nas curvas CRM 1, CRM 2 e CRM 3 o aparecimento de uma inflexão das curvas na região entre 40 e 60 °C. Wang et al (2019), identificou por análise de calorímetro diferencial de varredura (DSC) a presença de um pico de fusão próximo a 44 °C em corpo de prova após fratura em ensaio de tração, este pico é inexistente na análise do corpo de prova pré-teste. Os autores indicam que este pico pode ser relativo à cristalização da fase amorfa do segmento flexível (poliéster) submetida durante o estiramento ao fenômeno de cristalização induzida por deformação (WANG et al., 2019). Similarmente Bonab e Manas-Zloczower (2017), identificaram próximo a 50 °C um pico de fusão atribuído a fusão de cristais do segmento flexível. No caso deste estudo a análise de DMA foi realizada nos corpos de prova íntegros, porém injetados a partir de grânulos obtidos por dois processos de moagem.

Deste modo os pontos de inflexão apontados podem ser indícios de novas T_g resultantes do processo de cristalização induzida por deformação durante o cisalhamento na etapa de moagem. Segundo Xie et al (2018), que alto nível de energia mecânica de cisalhamento no processamento do TPU pode resultar no rompimento das ligações poliméricas e liberação de macrodióis. A observação destes fatores contribui para compreensão da suscetibilidade de alterações na estrutura do TPU após processos mecânicos de reciclagem.

A dependência do processamento percebe-se na similaridade de variação das curvas de módulo de armazenamento em região anterior a nova T_g (40-50 °C), com a variação de dureza e da região elástica nas curvas tensão x deformação; todas associadas a rigidez do material. Nas duas primeiras técnicas, foi observado o aumento de um desvio padrão aproximadamente no CRM 1 e no CRM 2, com estabilização no CRM 3. Posteriormente foi correlacionado este comportamento a redução do tempo de abertura do molde após a injeção em proporção similar (Tabela 3). Segundo Swolfs et al (2015), a morfologia do TPU em temperatura ambiente é condicionada pelo processo lento de resfriamento após o processamento, este processo lento fornece tempo para o segmento rígido cristalizar, aumentando a separação de fase. Em contraponto, o resfriamento rápido inibe a cristalização, embora podendo ser induzida durante aquecimento do material (SWOLFS et al., 2015).

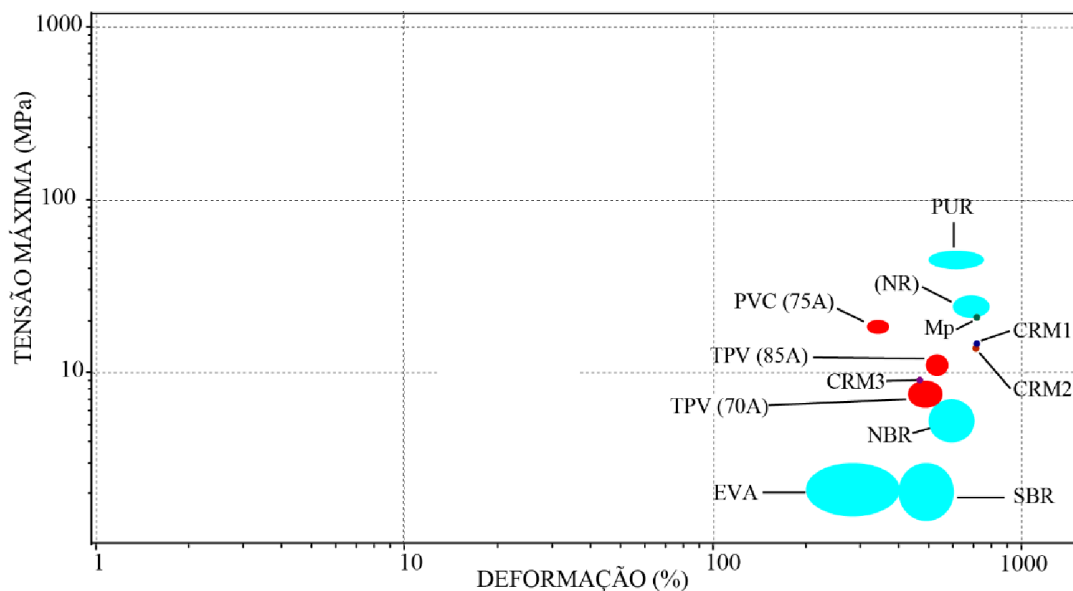
Com base nessas informações infere-se que a redução do tempo de abertura do molde aquecido a 40 °C (tempo de resfriamento), sua retirada e exposição a temperatura ambiente induziram tempos diferentes e decrescentes de cristalização dos corpos de prova nos ciclos de injeção nas etapas. Swolfs et al. (2015), conclui que a morfologia e histórico térmico do material são correlacionadas a observação de alterações no módulo de armazenamento. Salienta-se a importância do controle dos parâmetros ambientais e instrumentais durante o reprocessamento em centros de reciclagem. Entende-se a partir deste caso, a regulação dos parâmetros embasada na técnica de caracterização de DMA pode contribuir para aprimorar

as propriedades viscoelásticas do TPU reciclado, perceptíveis nos resultados de dureza e rigidez. Coletados os subsídios técnico-científicos, a seguir será discutida a relevância da aplicação da ferramenta Ciclo de Reciclagem de Materiais no TPU, no contexto de seleção de materiais com foco no Ecodesign.

4.5 CRM, TPU E SELEÇÃO DE MATERIAIS

Candido (2011), desenvolveu ferramenta do CRM para estabelecer compreensão de propriedades mecânicas de materiais reciclados, auxiliando o processo de seleção de materiais do design de produto. Aplicou-se as informações obtidas pelo CRM, no TPU, no programa de seleção de materiais *Cambridge Engineering Selector* (CES Edupack 2013). Para cada etapa do CRM foi configurado um material distinto com dados da tabela de propriedades mecânicas (Tabela 5). O universo de materiais foi filtrado com base em materiais orientados a solados, anteriormente apresentados, como policloreto de polivinila (PVC-flexível), borracha de poliuretano (PUR), borracha natural (NR), elastômero termoplástico vulcanizado (TPV), etileno-vinil-acetato (EVA), borracha de estireno-butadieno (SBR), borracha de nitrila-butadieno (NBR) (CHOKLAT, 2012; PALHANO, 2013). Então gerou-se um mapa de propriedades de materiais (MPM) bidimensional, comparando tensão máxima e alongamento (Figura 41).

Figura 41 – Mapa de propriedades de materiais de tensão máxima por deformação.

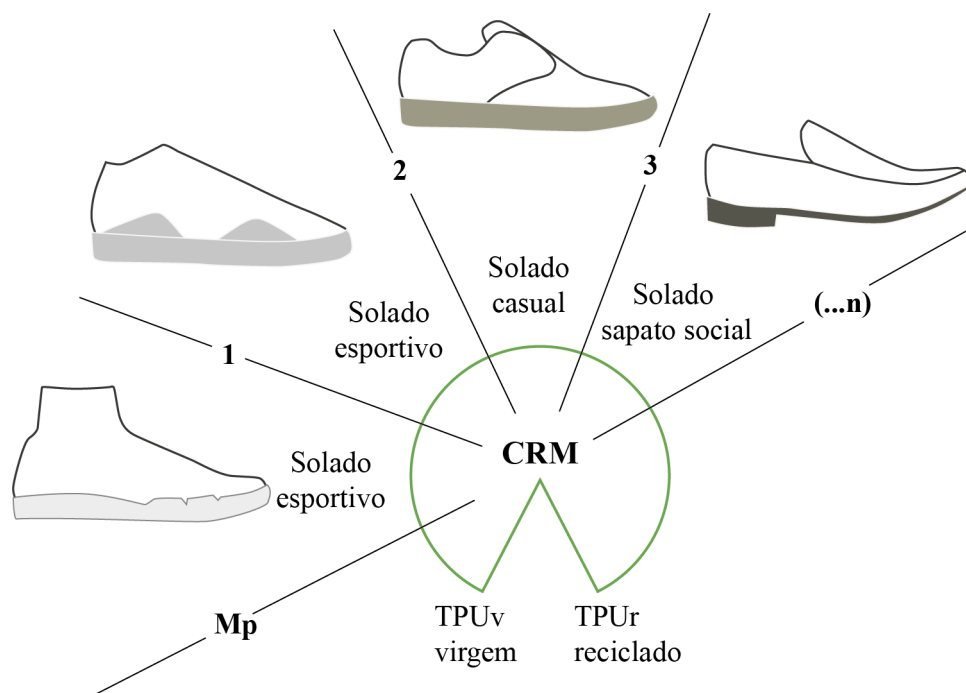


Fonte: Adaptado de CES Edupack, 2013.

No mapa de propriedades presente na figura 41, pode-se verificar que a queda de tensão máxima, entre o Mp, próximo a borracha natural, e o CRM 3 ao TPV. Do ponto de vista

deste gráfico, a pouca variação de posição entre o CRM 1 e CRM 2, indicando o reaproveitamento em mesma aplicação. Associando-se outros resultados como variações de cor e rompimento em tração de uma amostra do CRM 2, sugere-se reaproveitamento em aplicação diferente do CRM 1. Considerando a elasticidade como requisito de projeto, os CRM 1 e CRM 2 posicionam-se como alternativas de substituição dos materiais apresentados, com exceção da borracha natural. A partir, desta análise e no contexto da gestão integrada de resíduos do calçado, constituiu-se a seguir um organograma de aplicação do CRM (Figura 42).

Figura 42 – Organograma de aplicação do CRM no TPU, contendo imagens somente ilustrativas.



Na Figura 42, sugere-se aplicações para cada etapa do CRM, onde o Mp como produto original seja um solado de calçado esportivo; o CRM 1 seja reaproveitado na aplicação original ou similar em ciclo fechado; o CRM 2 seja aplicado em solados de calçados fechados de uso casual ou sandálias; enquanto o CRM 3 seja aplicado solados mais rígidos de sapatos masculinos ou femininos. Salienta-se que a constituição do organograma depende das necessidades técnicas de cada produto, conhecidas por cada equipe de projeto. Existe ainda possibilidade de combinação do TPUr com TPUv para recuperação de propriedades, esta abordagem pode ser enquadrada no processo de análise do CRM. Foram realizados 3 ciclos de reciclagem, entretanto, como apresentado na Figura 42, há possibilidade de aumento em "n" ciclos, de acordo com os objetivos dos pesquisadores.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

É atual a problemática sobre a escolha de ferramentas para a gestão dos resíduos de produtos por parte da equipe de projeto, cabendo também aos designers o papel de selecionar de materiais que permanecerão além do ciclo de vida do produto. Os subsídios técnico-científicos levantados pela aplicação do CRM no TPU, possibilitam traçar estratégias de reaplicação do material reciclado, como apresentado na seção anterior. A apresentação dos dados em formato de tabela permite agregar estas informações na ficha técnica de materiais virgens. Complementar as fichas técnicas, pode ser um incentivo a seleção do material reciclado no desenvolvimento de produtos, quando este seja compatível aos requisitos de desempenho do produto.

Destaca-se que os níveis de degradação identificados no FT-IR, principalmente na carbonila do grupo uretano (em 1704 cm^{-1}) pode ser correlacionados a deterioração observada das propriedades mecânicas. Com base no referencial teórico apresentado, o decaimento deste pico sugere alteração na morfologia pela redução da presença de segmento rígido, podendo este ser um índice acessível e balizador no estudo de degradação e reciclagem do TPU.

Embora determinante o controle do tempo de resfriamento no molde para recristalização do TPU, foram necessários ajustes empíricos no processo de injeção para assegurar a conformidade, uniformidade e extração dos corpos de prova. Aumentar o tempo de abertura do molde pode assegurar tempo para cristalização do segmento rígido, contribuindo para separação de fase e propriedades viscoelásticas. Em contrapartida, a redução do tempo reduz separação de fase favorecendo o aumento da rigidez do TPU, como foi observado nas análises de tração, dureza e DMA.

Ao longo dos ciclos de reciclagem os níveis de degradação também foram observados gradualmente no escurecimento e amarelamento relacionados, respectivamente, a degradação térmica e UV do TPU selecionado com base éster e poliisocianato aromático (MDI). Estas alterações, acentuadas no CRM 3 e aliado a presença de macrocontaminantes podem ser balizadoras em critérios estéticos para aplicação em produtos.

Espera-se que a difusão da aplicação da ferramenta Ciclo de Reciclagem dos Materiais na academia e indústria, permita produzir subsídios técnico-científicos para o setor de reciclagem, desenvolvimento de materiais e de produtos. A pesquisa buscou ampliar o conhecimento acerca das propriedades do TPU reciclado, disponibilizando dados a equipes de projeto de produto, no intuito de facilitar o planejamento de novas estratégias de extensão do ciclo de vida de materiais aplicados em novos produtos.

6 TRABALHOS FUTUROS

A seguir considerações sobre oportunidades de continuidade desta pesquisa.

- Executar análise *Creep/Recovery* em DMA para análise de fadiga do material.
- Aprofundar estudo em mais ciclos de reciclagem até descaracterização do material selecionado, estabelecendo limite entre viabilidade de reciclagem mecânica em ciclo fechado ou aberto.
- Verificar propriedades resultantes de blendas de TPU virgem e de cada ciclo de reciclagem, assim como identificar proporções em cada caso.
- Selecionar aspectos subjetivos e técnicos (cor, rugosidade) que auxiliem na caracterização em relação à percepção do usuário sobre o material reciclado de cada ciclo.
- Baseado nos resultados, executar a fabricação de produtos com granulados de cada etapa afim avaliar o desempenho do produto.

7 PUBLICAÇÃO

BUGIN, L.A.K; CANDIDO L.H.A., **Recycling Cycle of Materials applied on Thermoplastic Polyurethane**. International Journal of Advances in Engineering & Technology (IJAET), Volume 12 Issue 1, pp. 1-10, February 2019. Acesso em: <http://www.ijaet.org/media/1149-IJAET1201203-v12-i1-pp1-10.pdf>

REFERÊNCIAS

ABICALÇADOS. **Relatório Setorial Indústria de Calçados**. Disponível em: < <https://drive.google.com/file/d/18atEww9qvlQeMu3EutWURtHdTcXFNCnQ/view>> Acesso em 21 de julho de 2018.

ABICALÇADOS. **Calçadistas podem aderir ao acordo sobre logística reversa e evitar ações civis públicas**. Disponível em: < <http://www.abicalcados.com.br/noticia/calcadistas-podem-aderir-ao-acordo-sobre-logistica-reversa-e-evitar-aco-es-civis-publicas>> Acesso em 20 de março de 2019.

ABU BAKAR SULONG; GAAZ, T. S.; SAHARIA, J. Mechanical and Physical Properties of Injection Molded Halloysite Nanotubes-Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites / *Procedia - Social and Behavioral Sciences*. 2748 – 2752. 2015.

ADEME, (2014) Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), **Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage** : Disponível em : https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/a13473_1202c0079_etude_polyurethane.pdf

ADIDAS, 2019. Calçados com tecnologia boost. Disponível em: <www.adidas.com.br> Acesso em: 20 de Março de 2019.

AGUIAR, J.; Oliveira L. D.; DA SILVA, J. O.; BOND, D.; SCALICE, R. K.; BECKER, D., (2017), "A design tool to diagnose product recyclability during product design phase / *Journal of Cleaner Production*, 141, pp219 – 229.

ALLIONE, C.; DE GIORGI, C.; LERMA, B.; PETRUCELLI, L, From ecodesign products guidelines to materials guidelines for a sustainable product. Qualitative and quantitative multicriteria environmental profile of a material / *Energy* 39, pp90-99, (2012).

AMICO, S.C.; FREITAG, C. P. M.; RIEGEL, I. C.; PEZZIN, S.H. Efeito da incorporação de talco nas características térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas de poliuretanos termoplásticos. *Revista Matéria*, v. 16, n. 1, pp. 597– 605, 2011

ANANDHAN, S.; LEE, H. S, "Influence of organically modified clay mineral on domain structure and properties of segmented thermoplastic polyurethane elastomer / *Journal of Elastomers & Plastics*, pp1–16 (2012).

ASHBY, M. F. **Materiais e design: arte e ciência da seleção de materiais no design de produto** / Michael Ashby e Kara Johnson; tradução de Arlete Simille Marques; revisão técnica de Mara Martha Roberto e Ágata Tinoco. - Rio de Janeiro: Elsevier, 2011. il.

ASHTON, E. G.; KINDLEIN JR, W.; DEMORI, R.; CÂNDIDO, L. H. A.; MAULER, R, 2016. Recycling polymeric multi-material products through micronization / *Journal of Cleaner Production* 116, pp268-278, (2016).

ASTM D5033-00, (2007), "**Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics**" (Withdrawn 2007).

ASTM Standard D5538 – 13, 2013, "**Standard Practice for Thermoplastic Elastomers— Terminology and Abbreviations**", ASTM International. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D5538.htm>> Acesso em: 14 de novembro de 2017.

ASTM Standard D792-13, 2013, “**Standard Test Methods for Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**”, ASTM International. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D792-13.htm>> Acesso em: 15 de maio de 2018.

ASTM Standard D618-13, 2013, “**Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing**”, ASTM International. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D618.htm>> Acesso em: 15 de maio de 2018.

ASTM Standard D638-14, 2014, “**Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**”, ASTM International. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D638.htm>> Acesso em 23 de outubro de 2017.

ASTM Standard D256-10e1, 2010, “**Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**”, ASTM International. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D256>> Acesso em:

ASTM Standard D2240-14, 2014 “**Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness**”, ASTM International. Disponível em: < <https://www.plantech.com/wp-content/uploads/2017/05/ASTM-D2240-Durometer-Hardness.pdf>> Acesso em 18 de maio de 2018.

ASTM Standard E1131-08, 2008, “**Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**”, ASTM International Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/E1131.htm>> Acesso em: 18 de maio de 2018.

AXPLÁSTICOS. **Manual de Instruções e Manutenção**. p.61. 2017.

BONAB, V. S.; MANAS-ZLOCZOWER, I. Revisiting Thermoplastic Polyurethane, from Composition to Morphology and Properties. **Journal of Polymer Science**, part B: Polymer Physics. 2017, 55, 1553–1564

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> Acesso em 20 de abril de 2018.

BRYDSON, J. A. (John Andrew), 1932 - Rubbery materials and their compounds. 1. Polymer composite materials & polymer blends I. Title 620.1'92 ISBN 1-85166-215-4. 1988.

CALLISTER, W. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5°. Ed. São Paulo: LTC, 2004.

CÂNDIDO, L. H. A. **Estudo do ciclo de reciclagem de materiais em blendas acrilonitrila-butadieno-estireno / policarbonato**. (Tese de Doutorado) Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p.129. 2011.

CÂNDIDO, L.; KINDLEIN, W.; DEMORI, R.; CARLI, L.; MAULER, R.; OLIVEIRA, R, (2011), The recycling cycle of materials as a design project tool / **Journal of Cleaner Production**, Vol. 19, pp1438-1445.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Técnicas de caracterização de polímeros** / coordenação Sebastião V. Canevarolo Jr. – São Paulo : Artliber Editora, 2003 – vários autores - 1ª reimpressão 2007.

CES SELECTOR. Granta Design Limited, 2013. Disponível em: <https://www.grantadesign.com/products/ces/>

CHANG, J. C.; GRAVES, S. C.; KIRCHAIN, R. E.; OLIVETTI, E. A., (2019), Integrated planning for design and production in two-stage recycling operations / **European Journal of Operational Research** Vol. 273, pp535–547.

CHATZISTERGOS, P. E.; NAEMI, R.; HEALY, A.; GERTH, P.; CHOCKALINGAM, N. Subject Specific Optimization of the Stiffness of Footwear Material for Maximum Plantar Pressure Reduction. **Annals of Biomedical Engineering**, Vol. 45, No. 8, August 2017 (2017) pp. 1929–1940

CHOKLAT, Aki. **Design de sapatos**. São Paulo: Senac, 2012.

CONVESTRO. **Processing of TPU by Injection Molding**. Disponível em: <https://www.tpu.covestro.com/Library/Brochures.aspx> Acesso em: 25 de Agosto de 2017.

CONVESTRO. **Desmopan 1080A ISO Datasheet**. Disponível em: <https://www.tpu.covestro.com/en/Products/Desmopan/ProductList/201304281603/Desmopan-DP-1080A> Acesso em: 25 de Agosto de 2017.

DE LEO, **Estufa para Secagem e Esterilização** - 2018. Disponível em: http://www.deleo.com.br/?page_id=2554 Acesso em: 19 de março de 2018.

DILLY, J. **Influência da foto-oxidação no design de produtos: levantamentos técnico-científicos para reciclagem de produtos eletroeletrônicos**. / Jaqueline Dilly – 2016. 99 f. Orientador: Luis Henrique Alves Cândido. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

ESCÓCIO, V. A.; VISCONTE, L. L. Y.; CARVALHO, M. B. M.; NUNES, R. C. R. Caracterização Térmica e Dinâmico-Mecânica de Compósitos TPU/Mica Preparados em Reômetro de Torque. **Polímeros**, vol. 21, nº 3, p. 240-245, 2011.

FILA. Modelo outdoor. Disponível em: www.fila.com.br Acesso em 30 de Abril de 2017.

FRANCISCO G. A.; DIAS S.L.F.G.; NASCIMENTO P.T.S.; MELLO A.M., (2014), “Geração de resíduos ao longo da cadeia calçadista: uma discussão a partir do mapeamento da literatura”, XVI **ENGEMA**.

GUARIENTI, G. R. **O cenário calçadista ambientalmente orientado e as práticas de design que reduzem o impacto do fim de vida útil dos calçados**. / Gabriela Rorato Guarienti. -- 2018. 166 f. Orientadora: Jocelise Jacques de Jacques. Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

HAMMER, A.; FEDELICH, N.; GIANI, S.; HEMPEL, E.; JING, N.; NIJMAN, M.; RIESEN, R.; SCHAWÉ, J.; SCHUBNELL, M. Thermal Analysis of Polymers. METTLER TOLEDO Selected Applications. 2013.

HYPEBEAST. Adidas futurecraft.LOOP. Disponível em: www.hypebeast.com/tag/adidas-futurecraft-loop Acesso em: 30 de Abril de 2019.

JACQUES, Jocelise Jacques. **Estudo de iniciativas em desenvolvimento sustentável de produtos em empresas calçadistas a partir do conceito berço ao berço**. 2011. 322p. Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em

Engenharia de Produção, Porto Alegre, BR-RS, 2011. (Orientador: Lia Buarque de Macedo Guimarães).

JACQUES, Jocelise J., GUIMARÃES, Lia B. M. “Fim do ciclo de vida e projeto para desmontagem do produto calçado”. In: 8o Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto, 2011. Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: **Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto** – CBGDP, 2011.

KANNAN, M.; BHAGAWAN, S. S.; THOMAS, S.; JOSEPH, K. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetric studies on nanoclay-filled TPU/PP blends / Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2012.

LEE, M. J.; RAHIMIFARD, S. A novel separation process for recycling of post-consumer products / CIRP Annals - **Manufacturing Technology** – 61. 35–38, 2012.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes / Silvio Manrich. – São Paulo : Artliber Editora, 2005.

MANZINI, E.; VEZZOLI, C. **O Desenvolvimento de Produtos Sustentáveis** / Ezio Manzini, Carlo Vezzoli; tradução de Astrid de Carvalho. – 1. ed. 2. reimpr.- São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2008.

MARIS, J.; BOURDON, S.; BROSSARD, J-M.; CAURET, L.; FONTAINE, L.; MONTEBAULT, V., (2018), “Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes”, **Polymer Degradation and Stability** 147, pp245–266.

MI, H-Y.; SALICK, M. R.; JING, X.; JACQUES, B. R.; CRONE, W. C.; PENG, X-F.; TURNG, L-S. Characterization of thermoplastic polyurethane/polylactic acid (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding / **Materials Science and Engineering C** 33, 4767–4776. 2013.

NAVARRO, R. F. Modelos Viscoelásticos Aplicáveis a Materiais Reais: uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 1 (2017) 1–20

NEW BALANCE, 2016. **The Future of Running is Here** - New Balance Article. Disponível em:<<https://www.newbalance.com/article?id=4041>> Acesso em:12 de Setembro de 2018.

PAHL, G.; BEITZ, W.; FELDHUSEN, B. J.; GROTE, K.-H. **Engineering Design**: A Systematic Approach / 3rd English edition: Springer (2007).

PALHANO, R. **Análise mecânica e biomecânica de solados para calçados**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p.104. 2013.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, J. S. VYVYAN, J. R. **Introdução a Espectroscopia**. Ed. Cengage, Edição 2ª, Tradução da 5ª Edição Norte-Americana (2015).

PERKINELMER. Pyris Manager - Help. 2014.

PLATCHECK, E. R.. **Design industrial: metodologia de EcoDesign para o desenvolvimento de produtos sustentáveis** / Elizabeth Regina Platcheck. São Paulo: Atlas, 2012

PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING. **Processing and recycling advantages drive growth in thermoplastic elastomers.** November/December 2004

PRETSCH, T.; JAKOB, I.; MÜLLER, W. Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane). **Polymer Degradation and Stability** 94 (2009) 61-73.

QI, H.J.; BOYCE, M.C. Stress-Strain Behavior of Thermoplastic Polyurethane. **Mechanics of Materials**. 2005.

ROCHA, A. C. P. **Composição de polímeros reciclados com libertação reduzida de compostos orgânicos voláteis.** Tese de Mestrado de Orientador na FEUP: Prof. Manuel Fernando Ribeiro Pereira Departamento de Engenharia Química julho 2014 Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Portugal.

ROSU, D.; ROSU, L.; CASCAVEL, C. N., (2009), "IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation", **Polymer Degradation and Stability**, (94), pp. 591–596;

SARKER, M.; RAHMAN, MD. S.; RASHID, M. M.; MOLLA, M., (2011), "Waste Sneaker Conversion into Liquid Hydrocarbon Fuel", **Journal of Materials Science and Engineering** 5, pp583-588.

SINGH, N.; HUI, D.; SINGH, R.; AHUJA, I. P. S.; FEO, L.; FRATERNALI, F., (2017), "Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications", **Composites Part B**, 115, pp409-422.

SIMÓN D.; BORREGUERO A.M.; DE LUCAS A., RODRÍGUEZ J.F. (2018), "Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability", **Waste Management** 76, pp 147–171.

SPINACÉ, M. A.S.; DE PAOLI M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.

STAIKOS, T.; RAHIMIFARD, S. Post-consumer waste management issues in the footwear industry. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: **Journal of Engineering Manufacture**, 221 (2), pp. 363-368, 2007.

STAIKOS, T.; RAHIMIFARD, S. A decision-making model for waste management in the footwear industry, **International Journal of Production Research**, 45:18-19, 4403-4422, 2007.

STATISTA, (2015), "Distribution of thermoplastic polyurethane consumption worldwide in 2015, by end use": www.statista.com/statistics/730654/tpu-consumption-distribution-worldwide-by-end-use/

SWOLFS, Y.; BERTELS E.; VERPOEST I.; GODERIS, B. Linking the morphology of a high hard segment content polyurethane to its thermal behaviour and mechanical properties. **Polymer** 81, 1-11, 2015.

TSOULFAS, G. T.; PAPPIS, C. P. A model for supply chains environmental performance analysis and decision making. **Journal of Clean Production** 16, pp. 1647-1657, 2008.

VACQUE, V.; SOMBRET, B.; HUVENNE J.P.; LEGRAND, P.; SUC, S. **Characterisation of the O-O peroxide bond by vibrational spectroscopy.** **Spectrochimica Acta Part A** 53 (1997) 55-66.

VIDALES, L. T. **Contribuição ao ecodesign (DfE) a partir de propriedades de blendas PC/PMMA em sucessivos ciclos de reprocessamento: estudo de caso de óculos oriundos de apreensão da Receita Federal do Brasil** / Lucia Torres Vidales -- 2013. 135 p. Dissertação (Mestrado) --

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2013. (Orientador: Wilson Kindlein Júnior).

WANG, F.; CHENA, S.; WUA, Q.; ZHANG, R.; SUNA, P., (2019), "Strain-induced structural and dynamic changes in segmented polyurethane Elastomers", **Polymer** 163, pp. 154–161.

XIAOMI, Smart Sport Shoes, 2018. Disponível em: <www.xiaomi-mi.com> Acesso em: 20 de Fevereiro de 2019.

XIE, F.; ZHANG, T.; BRYANT, P.; KURUSINGALE, V.; COLWELL, J. M.; LAYCOCK, B., (2018), "Degradation and stabilization of polyurethane elastomers", **Progress in Polymer Science**.

YÜKSEL, H., (2008), "An empirical evaluation of cleaner production practices in Turkey", **Journal of Cleaner Production** 16S1, pp. S50-S57.

ZHANG, J.; KONG, Q.; YANG, L.; WANG, D-Y., (2016), "Few layered Co(OH)₂ ultrathin nanosheet-based polyurethane nanocomposites with reduced fire hazard: from eco-friendly flame retardance to sustainable recycling", **Green Chemistry** 18, 10, pp. 3066-3074.

ZHANG, Z.; WEI, X.; WU, H.; WANG, Q.; ZHENG, W.; TANG, X., (2018), "The present situation of the old shoes recycling and the existing old shoes treatment method" **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, 382, 032055.

ZHANG, Z.; XIE, F.; MOTUZAS, J.; BRYANT, P.; KURUSINGAL, V.; COLWELL, J. M.; LAYCOCK, B., (2018), "Early-stage photodegradation of aromatic poly(urethane-urea) elastomers", **Polymer Degradation and Stability** (157), pp. 181-198.

Este trabalho foi realizado com o apoio da Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), responsável pela bolsa de Mestrado concedida, para desenvolvimento da pesquisa Ecodesign: aplicação da ferramenta Ciclo de Reciclagem de Materiais (CRM) no poliuretano termoplástico (TPU), sob orientação do Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido, no programa de pós-graduação em Design (PGDesign) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.