

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

COMPOSTOS A BASE DE EVA RECICLADO PARA UTILIZAÇÃO EM
CALÇADOS

Marivaldo Wagner Sousa Silva

Campina Grande
Fevereiro /2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**COMPOSTOS A BASE DE EVA RECICLADO PARA UTILIZAÇÃO EM
CALÇADOS**

Marivaldo Wagner Sousa Silva

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Laura Hecker de Carvalho
Co-orientador: Dr. Marcus Vinícius Lia Fook
Agência Financiadora: CNPq.

Campina Grande
Fevereiro/2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586c

2008 Silva, Marivaldo Wagner Sousa.

Compostos a base de EVA reciclado para utilização em calçados / Marivaldo Wagner Sousa Silva." Campina Grande, 2008.

68f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores :Prof^ª Dr^ª. Laura Hecker de Carvalho, Prof^º. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook.

1. EVA (Etileno Acetato de Vinila). 2. Reciclagem e Durabilidade. 3. Calçados. I. Título.

620.28(043)

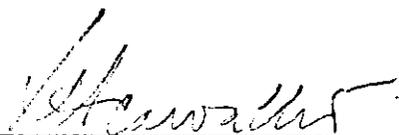
CDU –

COMPÓSITOS A BASE DE EVA RECICLADO PARA USO EM CALÇADOS

Marivaldo Wagner Sousa Silva

Dissertação aprovada em 29 de fevereiro de 2008, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

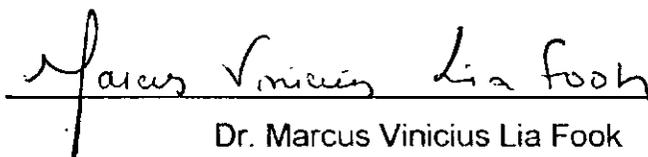
Banca Examinadora:



Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

Orientadora

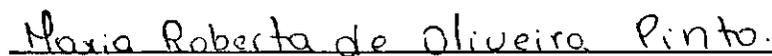
UAEMa - UFCG



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Co-Orientador

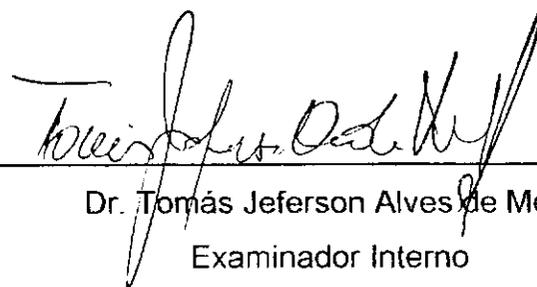
UAEMa - UFCG



Dr^a. Maria Roberta de Oliveira Pinto

Examinador Externo

UEPB



Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Examinador Interno

UAEMa - UFCG

DEDICATÓRIA

- Aos meus Pais e minha irmã, que me proporcionam o espaço perfeito de amor, carinho e educação.
- Aos Ilmos. Sr. João Vasconcelos e Sra. Suzana Vasconcelos pelo espaço durante a minha infância fantástica que resultou hoje na pessoa que sou.

VITAE DO CANDIDATO

Formação: Desenhista Industrial – UFCG (2006).

AGRADECIMENTOS

- A minha orientadora Prof^a. Dra. Laura Hecker de Carvalho pela orientação e acompanhamento.
- Ao co-orientador Prof^o. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook pela co-orientação, pela infinita calma e acompanhamento.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelo espaço concedido.
- Ao Coordenador do PPG-CEMat Prof^o. Dr. Tomás Jefferson e a coordenadora da UAEMa, Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues, pelo estímulo e apoio.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.
- À Azaléia pelo resíduo de EVA.
- À SÃO PAULO ALPARGATAS S/A em especial, à estagiária de Engenharia de Materiais Aracelle de Albuquerque Santos pelos ensaios de dureza e abrasão e por todo material cedido relacionado a ensaios de materiais aplicados a indústria calçadista.
- Ao colega Boniek Evangelista Leite, pelo acompanhamento e apoio nos ensaios de determinação do teor de reticulação.
- À Luiza Celeste Tavares por me ajudar incondicionalmente.
- E a Deus por conceber esta realidade tão respeitada por todos.

COMPOSTOS A BASE DE EVA RECICLADO PARA UTILIZAÇÃO EM CALÇADOS

RESUMO

O crescimento da população mundial tem motivado pesquisadores de diversas áreas a transformar o crescimento tecnológico em benefícios à sociedade de maneira prática e sustentável, conciliando desenvolvimento científico, tecnológico e social. O resultado destes avanços vem sendo o crescente aumento no consumo e a conseqüente geração de resíduos, que tem sido um dos vetores de desequilíbrio no planeta. Um exemplo deste problema é o descarte de materiais poliméricos de forma ambientalmente danosa: lixões, galpões ou incinerados, causando degradação ao meio ambiente. Um destes materiais é o copolímero de Etileno Acetato de Vinila (EVA) que é amplamente usado na indústria calçadista na forma de placas expandidas, utilizadas para a obtenção de palmilhas, entressolas e solados. Anualmente são descartados cerca de 7.932 toneladas de EVA na região do Vale dos Sinos-RS, principal produtora de calçados do Brasil. A Paraíba encontra-se como a terceira maior produtora de calçados do Brasil. A motivação desta pesquisa foi utilizar esse resíduo em composições que possibilitem sua reutilização na indústria calçadista, e assim atenuar o volume de resíduo descartado. Portanto, foram preparadas composições a base de EVA12 e EVAR (Resíduo de EVA), na proporção de 10%, 20% e 30% de resíduo, teores de CaCO_3 de 10% e 20% e 2 mL de óleo lubrificante. Essas amostras foram comparadas com resinas comumente utilizadas na indústria de calçados como o EVA 19 e EVA 28. As comparações atenderam valores específicos da área e, segundo o desempenho alcançado, as composições propostas obtiveram resultados favoráveis em relação aos aspectos de modelagem, acabamento e propriedades mecânicas como dureza e abrasão, alcançando requisitos exigidos nas indústrias de calçados.

EVA RECYCLED BASED COMPOUND TO BE USED IN FOOTWEARS

ABSTRACT

The growing of the world population has motivated researchers from different areas to use the technology in the benefit of the society in a practical and sustainable way, conciliating scientific, technological and social development. The result of these advances is the increase on the consumption, generating wastes that have been one of the vectors of the Planet disequilibrium. From the point of view of the materials, an example of this problem is the incineration and disposal of polymeric materials in a dump or in a shed, which is harmful to the environment. One of these materials is the Ethylene Vinyl Acetate (EVA) copolymer, which is widely used in the footwear industry as expanded plates for obtaining insoles, midsoles and outsoles. Every year, about 7,932 tons are discarded in the Vale dos Sinos – RS region, which is Brazil's main footwear producer. Paraíba State is the 3rd major footwear producer in Brazil. The aim of this research went to make the reuse of EVA wastes possible by the footwear industry, and hence attenuate the volume of the waste generated. Compositions containing 10, 20, and 30% of EVA12 waste (EVAR), 10 and 20% of CaCO₃ and 2 mL of plasticizer were prepared. The samples were compared to the resins commonly used by the footwear industries, like EVA 19 and EVA 28. The comparisons attained the specific values of the area and according to the performance reached, the proposed compositions obtained favorable results, regarding to modeling aspects, finishing and mechanical properties such as hardness and abrasion, attaining the requirements of footwear industries.

PUBLICAÇÕES

SILVA, M. W. S.; CARVALHO, L. H.; OLIVEIRA, N. M. Aplicação de Resíduos de EVA no Design de Calçados. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE CICLO DE VIDA, São Paulo, 2007.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
SUMÁRIO	vii
INDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	5
1.2 Objetivos Específicos	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Copolímero de Etileno-Acetato de vinila – EVA.....	6
2.2. Composto de EVA	7
2.2.1. Propriedades Mecânicas das resinas de EVA	10
2.3. Processamento de compostos de EVA	11
2.3.1. Obtenção do produto expandido	11
2.4. Reciclagem do EVA.....	12
2.5. Composições a base de copolímero acetato de vinila.....	13
2.6. Influência do Resíduo de EVA.....	16
2.7. Influência do Carbonato de Cálcio no EVA (CaCO ₃).....	20
2.8 Propriedades dos Calçados.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Materiais	24
3.1.1. Resinas de EVA12	24
3.1.2. Resíduo de EVA.....	26
3.1.3. Carbonato de Cálcio (CaCO ₃).....	27
3.1.4. Óleo Lubrificante	27
3.2. Métodos.....	28
3.2.1. Coleta dos Resíduos.....	28
3.2.2. Classificação granulométrica do resíduo	28

3.2.3. Caracterização do Resíduo.....	29
3.2.4. Preparação das composições.....	30
3.2.5. Processamento das formulações.....	32
3.2.6. Confeção das amostras	32
3.2.7 Caracterização das amostras	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Caracterização do Resíduo	36
4.1.1. Classificação Granulométrica	36
4.1.2. Densidade Geométrica do Resíduo	37
4.1.3. Microscopia Ótica.....	37
4.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	39
4.1.5. Determinação do Teor de Reticulação e da fase mineral do EVAR	41
4.2. Caracterização das composições.....	42
4.2.1. Reometria de Torque	42
4.2.2. Espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR).....	47
4.2.3 Ensaio mecânicos.	48
4.2.4. Densidade g/cm ³	53
4.2.5. Dureza	54
4.2.6. Abrasão.....	55
5. CONCLUSÕES	57
6. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
ANEXOS	65

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Dureza em função do Teor de Acetato.....	9
Tabela 2. Características do EVA em função do teor de VAc.....	10
Tabela 3. Diferentes índices de fluidez e Teores de Acetato de Vinila.	13
Tabela 4. Distribuição granulométrica do resíduo de EVA (EVAR).....	17
Tabela 5. Propriedades da resina de EVA 12.	25
Tabela 6. Propriedades do EVA 19.....	25
Tabela 7. Propriedades do EVA 28.....	26
Tabela 8. Porcentagens das composições propostas para pesquisa.	31
Tabela 9. Densidade do resíduo de EVA.....	37
Tabela 10. Resultados de Determinação do Teor de reticulação e de fase mineral do resíduo de EVA.	42
Tabela 11. Porcentagens das formulações.....	43
Tabela 12. Propriedades mecânicas dos produtos investigados	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Pellets de EVA-19.	6
Figura 2. Estrutura do copolímero etileno acetato de vinila. (a) monômeros formadores e copolímero; (b) Arranjo molecular.	7
Figura 3. Configuração típica de uma placa expandida de EVA.	8
Figura 4. Comportamento do material em função do Teor de Acetato.	8
Figura 5. Fluxograma do processamento da placa expandida de EVA.	11
Figura 6. Padrões de DRX de MMT – 15 /EVA com vários conteúdos de Acetato de Vinila.	14
Figura 7. Padrões de DRX de MMT - 15/EVA-22 com diferentes índices de fluidez.	15
Figura 8. Diminuição da tangente de perda em relação ao aumento de phr de Composto de EVAR.	18
Figura 9. Resíduos de placas expandidas provenientes da indústria calçadista.	19
Figura 10. Curvas de densidade da espuma de EVA em função do CaCO ₃	21
Figura 11. Dureza da Espuma de EVA em função do Teor de CaCO ₃	21
Figura 12. Módulo elástico da espuma de EVA em função do teor de CaCO ₃	22
Figura 13. Tênis com Solado de EVA.	23
Figura 14. Aglomerado prensado referente ao resíduo de EVA utilizado	26
Figura 15. Resíduo depositado a céu aberto em contato com a umidade e outros fatores ambientais.	27
Figura 16. Classificação Granulométrica do Resíduo.	28
Figura 17. Vidraria montada para análise do teor de reticulação no laboratório da UFCG.	30
Figura 18. Fluxograma do processamento das composições propostas.	31
Figura 19. Injetora Ray Ran.	33
Figura 20. Máquina de Tração.	34
Figura 21. Dimensões do penetrador para determinação da Dureza Shore A.	35
Figura 22. Abrasímetro.	36
Figura 23. Granulometria do resíduo em porcentagem. Vermelho é a porcentagem granulométrica utilizada na pesquisa.	37

Figura 24. Microscopia Ótica da Amostra do Composto de EVAR preto passante na malha 100 (Aumento 100x).	38
Figura 25. Aumento de 200x a presença nítida das impurezas contidas no resíduo, favorecendo em uma possível dispersão de resultado.	39
Figura 26. Infra-vermelho do resíduo	40
Figura 27. Reometria das composições propostas.	44
Figura 28. Reometria do aumento no teor de resíduo.....	45
Figura 29. Aumento nas porcentagens de CaCO_3	46
Figura 30. Torque de composições com e sem agente lubrificante.	47
Figura 31. FTIR do resíduo e do material reciclado.	48
Figura 32. Alongamento.....	50
Figura 33. Módulo elástico.	51
Figura 34. Tensão de ruptura (MPa).	52
Figura 35. Densidade.....	53
Figura 36. Dureza.	54
Figura 37. Resistência a Abrasão.	56

SÍMBOLOS E ABREVIações

ASTM	American Society for Testing and Materials.
A1	Composto de EVA com 10% de EVAR + 10% de CaCO ₃ .
A2	Composto de EVA com 20% de EVAR + 10% de CaCO ₃ .
A3	Composto de EVA com 30% de EVAR + 10% de CaCO ₃ .
A4	Composto de EVA com 10% de EVAR + 20% de CaCO ₃ .
A5	Composto de EVA com 20% de EVAR + 20% de CaCO ₃ .
A6	Composto de EVA com 30% de EVAR + 20% de CaCO ₃ .
CaCO₃	Carbonato de Cálcio.
EVA	Ethylene Vinyl Acetate – Etileno Acetato de Vinila.
EVAR	Resíduo de EVA.
EVA19	EVA com 19% de VAc.
EVA28	EVA com 28% de VAc.
FTIR	Espectroscopia de infra-vermelho.
KBr	Brometo de potássio.
MFI	Melt Flow Index – Índice de Fluidez.
NBR	Borracha Natural.
pcr	Partes por cem de resina.
PEAD	Polietileno de alta densidade.
PEBD	Polietileno de baixa densidade.
PP	Polipropileno.
PVC	Poli (cloreto de Vinila).
RPA	Analisador de processamento de Borracha.
SBR	Copolímero de Estireno e Butadieno
VAc	Acetato de Vinila
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

1. INTRODUÇÃO

O crescimento tecnológico traz grandes benefícios à sociedade, resultando em seu desenvolvimento. Com o crescimento tecnológico, surge em paralelo o aumento dos resíduos de uma maneira geral, causando sérios problemas ecológicos devido à degradação crescente dos recursos naturais e ambientais como também a diminuição da recuperação dos ecossistemas (SILVA, 2007).

O avanço tecnológico resulta em: a) geração de subprodutos tóxicos; b) impacto cumulativo dos produtos na demanda de energia e materiais nos estágios de produção e consumo e, c) impacto cumulativo de novas tecnologias de produto e de processos na capacidade de disposição de resíduos. Segundo estes critérios, o ecossistema é o mais prejudicado com o descarte de materiais. O aumento da produção industrial, decorrente do aumento da população e, conseqüentemente, da demanda de produtos, fez com que a quantidade de resíduos aumentasse proporcionalmente, causando indesejáveis transtornos ao ambiente. Com esse problema crescente surge a necessidade da reciclagem (ROLIN, 2002).

A análise de ciclo de vida do produto tem sido largamente usada em projetos de novos produtos e materiais para avaliar o seu impacto ambiental. Podem incluir-se ainda, os materiais e componentes, o tipo de energia usada na transformação, bem como os resíduos e a sucata que resultam do processo de fabricação (BAXTER, 1998).

Os materiais poliméricos têm sido crescentemente utilizados no desenvolvimento de novos produtos devido às suas múltiplas características. O copolímero de etileno acetato de vinila (EVA), na forma de compostos expandidos e transformados pelo processo de compressão, além de serem utilizados na confecção de palmilhas, entressolas e solados de calçados, são utilizados em uma gama de artigos como viseiras, brinquedos e materiais didáticos (ZATTERA, 2005). Estudos realizados sobre compostos de EVA têm mostrado um crescimento exponencial em sua aplicação e utilização ao longo do tempo, fato preocupante, se considerada a baixa densidade destes

resíduos. Aproximadamente 69% de resíduos descartados são gerados pela indústria calçadista que, por sua vez, tem o EVA com maior quantidade residual (BRINGEL, 2004). A região do Vale dos Sinos, principal produtora de calçados nacional, gerou em 2001 uma quantidade de resíduos superior a 200 toneladas/mês. Dados coletados ainda em 2001 indicam que 7.932 toneladas anuais de resíduos foram geradas no processo de corte e acabamento de chapas expandidas de EVA, o que equivale a aproximadamente 18% em massa de material residual (SERRANO, 2001). Cerca de 220 gramas de resíduos são gerados na fabricação em cada par de calçados e 72 tipos de diferentes materiais residuais da indústria de calçados, sendo 6,95% resíduos de EVA (VELHO, 2007). Atualmente, cerca de 700 Milhões de calçados são produzidos anualmente no Brasil. A Paraíba ocupa posição privilegiada, contribuindo com 28,60% deste total, com destaque para as cidades de João Pessoa, Campina Grande e Patos (SEBRAE-PB). No segmento de tênis, principal gerador de resíduo de EVA, a quantidade produzida é de 80.000.000 de pares, o que implica na geração de 17.600 toneladas de resíduo, ou seja, uma enorme quantidade de material descartado no meio ambiente. Alguns desses resíduos são moídos para ocupar menos espaço em galpões, outros são incinerados degradando a camada de ozônio, e uma baixa porcentagem é reaproveitada ou reciclada. A disposição dos resíduos sólidos em aterros representa uma disposição vigiada de um problema não solucionado (VALLE, 1995).

A questão do Meio Ambiente está fortemente retratada pelas entidades responsáveis e afins, em congressos, conferências entre outros. No contexto administrativo do meio ambiente (órgãos e entidades federais e estaduais) existem programas, projetos e fiscalização de atividades causadoras de algum dano ambiental, como previsto no art. 6º, inciso V, da Lei nº 6.938, de 1981, com a redação dada pela Lei nº 7.804, de 18/07/1989 (Ministério de Meio Ambiente). Esses dados mostram a importância da conscientização ecológica e da intensificação do exercício da cidadania em todos os segmentos da sociedade moderna, visando a implementação de ações por parte do setor industrial para medidas mais concretas em direção à melhoria da qualidade de

vida do planeta. Estes problemas foram intensificados a partir da revolução industrial. A reciclagem é freqüentemente aplicada na transformação de materiais em novos produtos que podem, ou não, assemelharem-se ao material original. A importância da reciclagem está na redução do volume de resíduos, na economia de energia, água e matérias-primas, e na redução, tanto da poluição do ar, como da água (MISSIAGIA, 2002).

A motivação desta pesquisa apóia-se principalmente nos fatores relacionados ao meio ambiente, desenvolvimento sustentável e gestão de resíduos sólidos, visando a sua redução. Para tanto, foi feita a caracterização e processamento de compósitos a base de EVAR (resíduo de EVA), e sua reaplicação na indústria calçadista foi avaliada de acordo com suas propriedades finais. As matérias-primas utilizadas foram: EVA Resíduo (EVAR), resina de EVA virgem proveniente respectivamente da indústria de calçados da AZALÉIA e da Braskem S/A, e Carbonato de Cálcio (CaCO_3).

O resíduo de EVA foi coletado e classificado granulometricamente, processado e avaliado de acordo com os objetivos de sua aplicação pós-processo. As propriedades destes resíduos foram determinadas e comparadas. As propriedades de compostos de EVA são fortemente afetadas pelo teor de acetato de vinila e grau de reticulação da resina (CHÁVEZ, 2007).

Formulações contendo resíduo de EVA (EVAR), CaCO_3 e EVA virgem (EVA12), com distintos teores de EVAR (10%, 20% e 30%), em composições contendo 10 e 20% de CaCO_3 , foram preparadas, caracterizadas e avaliadas no que se refere à possível aplicação na indústria calçadista. As formulações empregadas na indústria utilizam, geralmente, tipos de EVA com percentual médio de 18% e 28%, dependendo das propriedades que se espera do produto final. É comparando as propriedades dos compostos desenvolvidos neste trabalho com as propriedades dessas resinas (EVA 19 e EVA 28), que será avaliada uma possível aplicabilidade dos mesmos na indústria calçadista. Para tanto, um tipo de EVA, pouco utilizado na indústria de calçados devido ao baixo teor de acetato (12%), será misturado com os resíduos oriundos da indústria calçadista e com EVA virgem e carga (carbonato de cálcio). O objetivo é reciclar parte do EVA ora sendo descartado, e contribuir para a recuperação

das propriedades mecânicas do produto obtido, tornando-o com propriedades mais próximas do composto virgem (EVA 18 e EVA 28), usualmente aplicado na indústria calçadista, além de reduzir custos, já que as composições além de conter um EVA mais barato devido ao seu baixo teor de acetato de vinila e inadequado à aplicações na indústria de calçados, contém partículas de cargas minerais e residuais.

1.1 Objetivo geral

Desenvolver, caracterizar e avaliar composições de EVA, tendo como referência a influência da adição de EVAR, com o objetivo de se obter materiais com propriedades adequadas para utilização na indústria calçadista.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar e classificar o material residual;
- Formular misturas de EVA12 virgem com EVAR contendo diferentes porcentagens de CaCO_3 : 10% e 20%, EVAR: 10%, 20%, 30% e comparar as propriedades destas com EVA's virgens de 19% e 28% de acetato de vinila;
- Determinar e comparar as propriedades mecânicas das composições investigando a influência dos resíduos de acordo com o aumento das porcentagens residuais e minerais;
- Contribuir para a redução do descarte de EVA, diminuindo assim o impacto ambiental;
- Gerar um material alternativo de baixo custo para aplicações em calçados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Copolímero de Etileno-Acetato de vinila – EVA

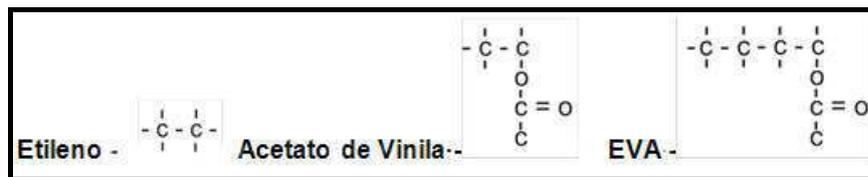
O copolímero de EVA é obtido através do processo de copolimerização dos monômeros de acetato de vinila e etileno em um sistema de alta pressão. Os EVA's utilizados na indústria de calçados, em geral, possuem teores de acetato de vinila variando entre 18% e 28% (ZATTERA, 2005). O EVA é um polímero semicristalino e de fácil reticulação (VARGAS, 2004). A figura 1 mostra o EVA na forma que é fornecido para indústria calçadista (Grãos). Essa resina possui uma excelente compatibilidade com diferentes termoplásticos e cargas inorgânicas. Apresenta bom conjunto de propriedades mecânicas, especificamente no que se refere a resistência às intempéries, ao impacto e a baixas temperaturas. O EVA é amplamente usado na indústria calçadista, na confecção de placas expandidas para o corte de solados, palmilhas e entressolas (ZATTERA, 2005). O EVA-19 (o número indica o teor percentual de acetato de vinila no copolímero) é usado na confecção de brinquedos, móveis e brindes injetados. Este tipo de resina apresenta ótima miscibilidade com ceras, parafinas e agentes de pega e pode fazer parte da composição de adesivos Hot-Melt (BRASKEM® S/A).



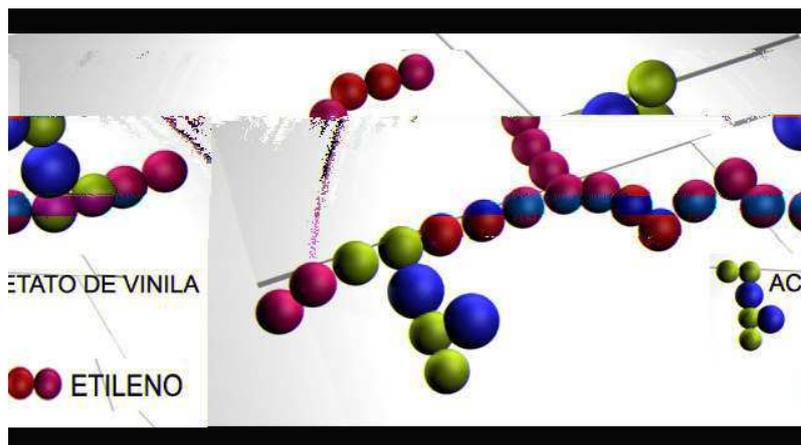
Figura 1. Pellets de EVA-19.

O grau de reticulação e a capacidade de reciclagem de um composto de EVA são em função do teor de acetato de vinila (VAc) presente no copolímero. Quanto maior o teor de VAc, maior a facilidade de reticulação da composição e menor a sua capacidade de reprocessamento direto.

As unidades de repetição dos polímeros individuais e do copolímero de etileno acetato de vinila são mostradas na Figura 2:



(a)



(b)

Figura 2. Estrutura do copolímero etileno acetato de vinila. (a) monômeros formadores e copolímero; (b) Arranjo molecular.

2.2. Composto de EVA

A Figura 3 ilustra que um composto de EVA é fundamentalmente constituído de: a) resina de EVA; b) agente reticulante; c) agente de expansão, d) cargas e ativadores (ROLIN, 2002).



Figura 3. Configuração típica de uma placa expandida de EVA.

Quanto à reciclagem, os resíduos de composto de EVA não são biodegradáveis em curto prazo, requerem extensas áreas para armazenamento e seu descarte nos aterros sanitários acaba por comprometer o meio ambiente.

O teor de acetato de vinila no copolímero é escolhido de acordo com a aplicação a que se destina o produto. O EVA tem boa compatibilidade em misturas com borracha natural, SBR e etc. É comum a adição de agentes de cura em formulações de EVA expandido. Nestes casos, é importante que o agente de cura adicionado à formulação seja adequado aos polímeros e ao processo de mistura utilizado. Dependendo da dosagem de agentes expansores, o EVA pode ser obtido na forma maciça ou expandido. A obtenção de compostos expandidos permite a utilização do composto de EVA nas indústrias de calçados, tanto no setor esportivo quanto no de sandálias termoformadas e de sapatos casuais. O EVA expandido também é usado na fabricação de outros artefatos como cintos, adesivos, bóias, bolas e etc. Conforme ilustrado na Figura 4, o teor de acetato de vinila no copolímero determina se o comportamento do polímero será plástico ou elastomérico.

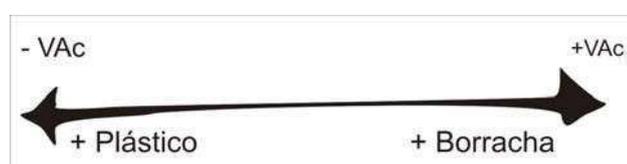


Figura 4. Comportamento do material em função do Teor de Acetato.

Placas expandidas podem ser obtidas utilizando EVA's com teores de acetato de vinila variando entre 18% e 28%. Em geral, placas expandidas com boa processabilidade e alta versatilidade são obtidas com o uso de EVA com teor de acetato de vinila em torno de 19% e índice de fluidez de 3,0 g/10min.

Igualmente aos polietilenos, que são partes constituintes do EVA, copolímeros de etileno-acetato de vinila podem apresentar valores do índice de fluidez variados em função de aditivos para adequar sua aplicação. Por exemplo, EVA's para uso como adesivos devem apresentar elevada fluidez. Na Tabela 1, a dureza e o índice de fluidez do EVA são apresentados em função do teor de acetato de vinila no copolímero.

Tabela 1. Dureza em função do Teor de Acetato

ACETATO DE VINILA	DUREZA	Índice de Fluidez
15	43	1,5
15	41	2,5
15	40	8,0
18*	40	2,5
18	38	8,0
25	40	2,0
28*	34	6,0
28	30	24,0

Fonte: Brasken S/A, 2007. *grades mais usadas em calçados.

Por se tratar de material com propriedades elastoméricas, o processamento de compostos de EVA é semelhante ao empregado no processo de fabricação da borracha. Neste processo, os materiais são misturados em cilindros abertos ou em misturador interno. Pré-formas são obtidas em calandras, moldagem e cura realizadas em prensas, a temperatura de moldagem fica em torno de 170°C. As dimensões das placas são pré-determinadas. Após a moldagem por compressão, ocorre a etapa de corte para obtenção do produto, e é nesta fase onde são gerados a maior quantidade de resíduos. Produtos ou peças moldadas e expandidas podem ser obtidos, também, pelo processamento por injeção.

2.2.1. Propriedades Mecânicas das resinas de EVA

O EVA é um material basicamente amorfo e suas propriedades mecânicas são determinadas pelo teor de acetato de vinila e pelo seu peso molecular. As resinas de EVA são caracterizadas pela sua flexibilidade elevada à temperaturas ambientes, e sua alta resistência à flexão dinâmica. O aumento do teor de acetato de vinila tem influência negativa na cristalinidade das moléculas de EVA, o que provoca aumento da flexibilidade e redução das suas propriedades como dureza, rigidez e resistência à ruptura, propriedades essas ideais para palmilhas. Com um teor mais baixo de VAc, o teor de etileno no EVA aumenta e conseqüentemente aumentam a dureza e a resistência à tração, tornando um material menos elástico e com propriedades mais direcionadas para solados de calçados. A Tabela 2 mostra uma comparação da densidade, resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza de EVA's com teores de acetato de vinila com características plásticas e elastoméricas.

Tabela 2. Características do EVA em função do teor de VAc.

Propriedades	Norma	Unidade	Teor de Acetato de Vinila (% em peso)							
			5	9	19	19	19	19	28	28
MFI	ASTM D 1238	g/10min 190 °C	1	2	2	6	30	150	7	28
Densidade	ASTM D 638	g/cm ³	0,92	0,93	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95
Resistência tração	ASTM D 638	kgf/cm ²	180	200	200	195	120	70	195	105
Alongamento	ASTM D 638	%	620	700	800	800	800	700	1000	1000
Dureza	ASTM D2240	Shore A	95	93	90	89	85	75	80	77
Temperatura de Fusão	DSC	°C	104	98	85	84	84	82	75	70
Ponto Vicat	ASTM D1525	°C	85	80	59	55	46	37	38	33
Ponto de Anel/bola	ASTM E 28	°C					115	95	145	115

Fonte: Braskem – Informe Técnico – 2002 (Chávez, 2007).

2.3. Processamento de compostos de EVA

2.3.1. Obtenção do produto expandido

2.4. Reciclagem do EVA

Existe uma reconhecida necessidade de se desenvolver tecnologias apropriadas para a reciclagem de resíduos de EVA em decorrência das múltiplas formulações desenvolvidas pelos diversos transformadores e pela ausência de legislação que estabeleça normas de fabricação; acrescenta-se o fato de que estes materiais são produzidos na forma expandida, o que exige a necessidade de uma operação adicional para reduzir a leveza e reciclar nas tecnologias atualmente disponíveis. A maioria dos resíduos de EVA é proveniente da indústria calçadista, que é a maior geradora de resíduos de EVA existentes nos aterros e galpões (ROLIN, 2002). Em 1993, tentando acompanhar as tecnologias de reaproveitamento e desenvolvimento de reciclagem de EVA, a MAISON[®] Indústria de artefatos de cimento LTDA criou um processo que utiliza sobras e aparas de EVA como agregado volumétrico na confecção de argamassas e concretos para construção civil, com o objetivo de substituir a brita natural. Este projeto surgiu com base numa pesquisa que buscava caracterizar resíduos de EVA. Com o material final obtido, foram realizados vários ensaios mecânicos como: compressão simples, dilatação, retração absorção acústica, e os resultados foram favoráveis à aplicação do resíduo de EVA na confecção de artefatos de cimento. Outro exemplo de reciclagem de EVA é o de empresas como a Gueto Eco design, que transforma os resíduos de EVA em novos produtos como pufes de EVA. Os resíduos utilizados são da empresa Suljet. Tais resíduos são reaproveitados na forma que são fornecidos, valorizando-os como matéria-prima e fazendo com que sejam a essência dos produtos. Este tipo de ação estimula ainda mais a consciência ecológica e a prática da reciclagem. E essa visão proporciona o crescimento em tecnologias de desenvolvimento e reaproveitamento de materiais (VELHO, 2007).

2.5. Composições a base de copolímero acetato de vinila

Jeon et al (2003), investigaram o efeito do teor de acetato de vinila e da massa molar do EVA no comportamento de compósitos de EVA/argila montmorilonita.

A argila montmorilonita foi adicionada como carga à matriz polimérica e 1% de anidrido maleico foi utilizado como compatibilizante. A Tabela 3 reporta os teores de acetato de vinila, e respectivos índices de fluidez das matrizes de EVA utilizadas no estudo.

Tabela 3. Diferentes índices de fluidez e Teores de Acetato de Vinila.

Symbol	VA content (wt%)	Melt index (g/10min)	Grade	Producer
EVA-3	3	0.6	EF221	Hyundai Petroleum Co
EVA-12	12	1.1	EF443	Hyundai Petroleum Co
EVA-15	15	1.6	E15BF	Samsung General Chemicals Co
EVA-22	22	2.0	1317	Hanwha Chemical Co
EVA-22	22	3.0	E22DF	Samsung General Chemicals Co
EVA-26	26	4.0	VS410	Hyundai Petroleum Co
EVA-28	28	3.0	1320	Hyundai Petroleum Co

Fonte: JEON et al (2003).

Compósitos EVA/montmorilonita foram processados em reômetro de torque e caracterizados por DRX. Filmes foram obtidos por compressão a 100°C/min e a resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo elástico dos compósitos foram determinados. A Figura 6 mostra os resultados de DRX de nanocompósitos MMT-15/EVA com vários conteúdos do teor de acetato de vinila entre 3 e 28%.

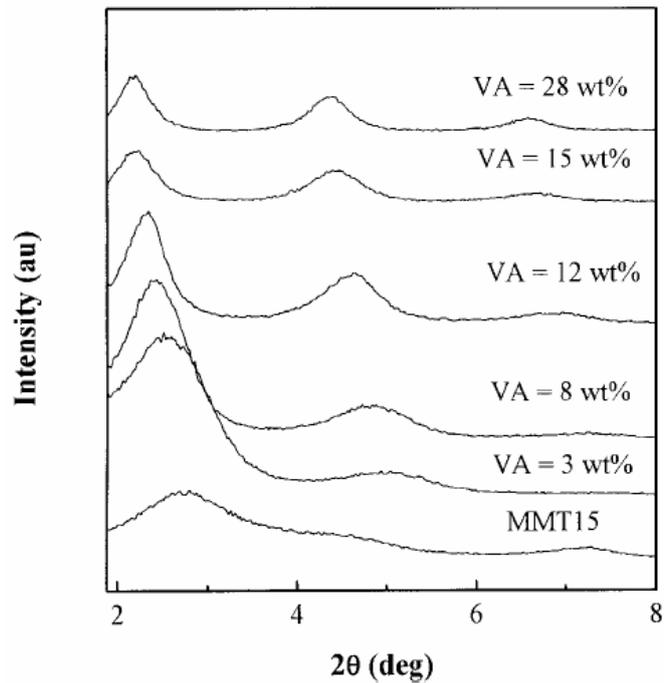


Figura 6. Padrões de DRX de MMT – 15 /EVA com vários conteúdos de Acetato de Vinila.

As análises de DRX indicaram que a intercalação da argila aumentou com o teor de acetato de vinila da matriz, o que foi atribuído à maior compatibilidade carga/matriz nos sistemas com maior teor de acetato de vinila devido à sua polaridade mais elevada. A Figura 7 mostra que o efeito da massa molar da matriz na intercalação dos nanocompósitos EVA/MMT foi investigado comparando padrões de DRX de composto de EVA-22 com diferentes índices de fluidez.

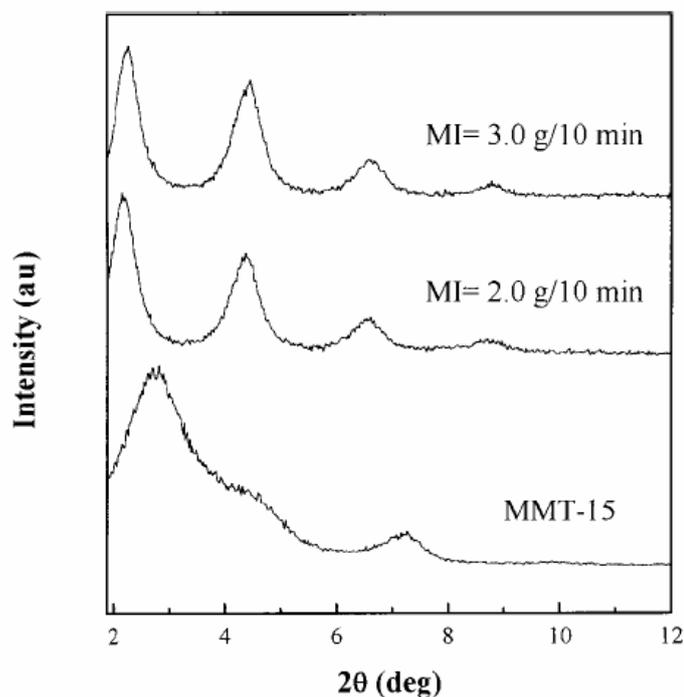


Figura 7. Padrões de DRX de MMT - 15/EVA-22 com diferentes índices de fluidez.

Os resultados indicam que as mesmas distâncias interplanares basais foram obtidas para as matrizes contendo o mesmo teor de VAc, independente da massa molar da matriz, o que foi tido como indicativo que a massa molar do EVA não afeta a intercalação da argila. O autor conclui que a influência do teor de acetato de vinila do EVA é mais significativa do que a da massa molar da matriz, e que o efeito do teor de acetato de vinila é importante até 15% de VAc, já que nenhum aumento subsequente foi observado em maiores teores de VAc. O módulo elástico aumenta e a resistência a tração e alongamento diminuem com o aumento do teor de carga (argila).

Oliveira et al (2004) investigaram o efeito de extrusões múltiplas na massa molar, propriedades reológicas e mecânicas de misturas PP/EVA. Concluíram que o EVA atua como um modificador de impacto para o polipropileno, que a fase EVA estava bem dispersa e que tanto o arranjo das partículas de EVA quanto o seu tamanho afetam a interface do sistema e que essa interação também depende das altas taxas de cisalhamento produzidas durante o processo de mistura.

Em estudos sobre o mesmo sistema, VARGAS (2004) propôs, durante o resfriamento, o EVA migra para os volumes livres gerados pelo polipropileno durante a cristalização, de modo que o processo de solidificação promove a compatibilidade por adesão interfacial. Os efeitos de extrusões múltiplas nas propriedades reológicas e mecânicas produzidas do sistema PP/EVA em função de variáveis de composição tais como peso molecular, viscosidade relativa dos componentes individuais, interação ou adesão interfacial (Matriz/Carga), tamanho, forma e dispersão das partículas, entre outros, foram avaliados. Os materiais foram misturados manualmente antes da extrusão em extrusora dupla-rosca, modelo ZSK-30, e processados em temperaturas variando entre 180° C e 220°C. O número máximo de ciclos foram 9, e as amostras referentes aos 1º, 2º, 3º, 7º e 9º ciclos foram injetadas e caracterizadas. A massa molar dos constituintes foi afetada pelo processamento, alterando o comportamento reológico e morfologia do sistema. Houve uma redução na massa molar do material e nas propriedades mecânicas do sistema com as extrusões sucessivas.

Mihailova et al (1999) investigaram o efeito de irradiação nas interações interfaciais de misturas PP/EVA, por difração de raios-x. Segundo aqueles autores, uma interface é formada entre os componentes da blenda PP/EVA durante o processo de mistura, e gotículas de EVA finamente dispersas atuam como nucleante heterogêneo para o polipropileno. A cristalização fixaria a estrutura micro heterogênea, atuando da mesma forma que um agente de reticulação. O sistema então apresentaria três estruturas distintas: partículas de PP e EVA, uma região interfacial e a zona micro-cristalina. Os resultados reportados indicaram que a irradiação provoca a reticulação do sistema levando a um aumento na espessura da camada interfacial e diminuindo as imperfeições das zonas cristalinas.

2.6. Influência do Resíduo de EVA

O etileno co-acetato de vinila proveniente da indústria calçadista apresenta um grande potencial de utilização em composições elastoméricas,

com amplo espectro de propriedades físicas (OLIVEIRA, 2004). O agente de reticulação (peróxidos orgânicos) tem o objetivo de formar ligações cruzadas no interior da matriz para impedir a saída do gás dos agentes expansores (CHAVÉZ, 2007). Cargas inorgânicas (carbonato de cálcio/caulim) também são adicionadas ao material e tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas como abrasão, rasgamento e resistência à tração. Óleos de processo (óleo naftênico), além de lubrificante e pigmentos, completam a formulação de um composto de EVA. Oliveira (2004) desenvolveu uma pesquisa visando o reaproveitamento dos resíduos de EVA de forma racional através do uso deste resíduo como carga em composições de borracha natural (NR). O teor de resíduo de EVA na composição de borracha variou entre 0 e 60 pcr (partes por cem de borracha). O efeito do resíduo no material virgem foi avaliado através do acompanhamento das propriedades reológicas e dinâmicas determinadas em analisador de processamento de borracha (RPA), e das propriedades físicas (dureza) e mecânicas (tração). O material também foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O resíduo de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVAR) empregado naquele estudo tinha as seguintes características: Teor de Acetato de Vinila (VAc) 18%; Teor de Gel 65%; Densidade 0,989 g/ cm³; Cristalinidade 10, 4 J/g. Nesta pesquisa o EVAR foi recebido na forma moída e sua distribuição granulométrica é apresentada na Tabela 4:

Tabela 4. Distribuição granulométrica do resíduo de EVA (EVAR).

Tamanho de partícula (µm)	Fração em massa (%)
$x < 710$	1,94
$355 < x < 710$	10,93
$180 < x < 355$	43,52
$106 < x < 180$	28,03
$38 < x < 106$	15,58

Fonte: OLIVEIRA, 2004.

Observou-se que o EVAR tem influências significativas quando adicionado ao material virgem (Borracha Natural). Constatou-se que há um aumento na viscosidade das composições. A Figura 8 mostra que a tangente de perda diminui à medida que aumenta a quantidade de material reciclado, o que implica numa redução na mobilidade das cadeias de borracha Natural (NR).

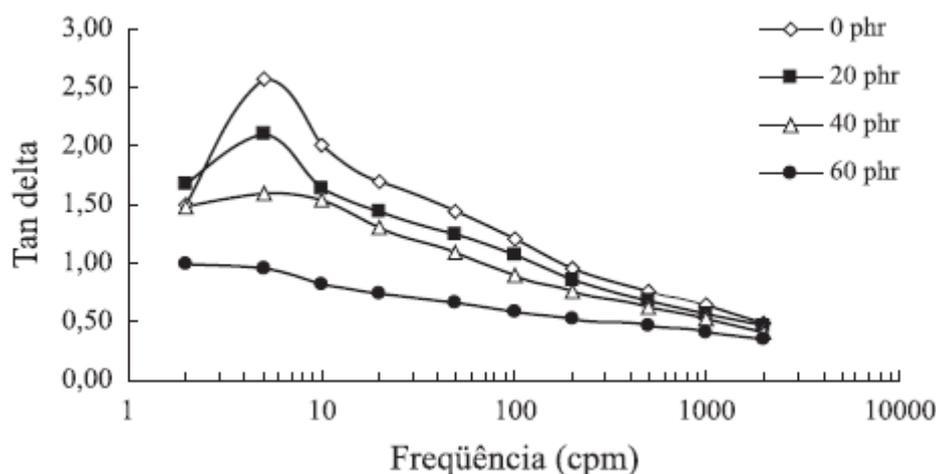


Figura 8. Diminuição da tangente de perda em relação ao aumento de phr de Composto de EVAR.

Este comportamento foi atribuído à natureza reticulada do material reciclado e à presença de cargas inorgânicas. A dureza do composto e o módulo de relaxamento aumentaram com maiores teores de EVAR, o que é resultado da redução na elasticidade do sistema já que, com o aumento de EVAR, a quantidade de material virgem (NR) diminui. A tensão de ruptura permaneceu inalterada até um teor de 40pcr de material reciclado, diminuindo ligeiramente a maiores teores de EVAR. O alongamento na ruptura diminuiu gradativamente com o aumento no teor de resíduo. Concluiu-se que o material reciclado (EVAR) atua como carga de enchimento ou não reforçante na matriz de NR (material virgem), com pequenos prejuízos às propriedades mecânicas. (OLIVEIRA, 2004).

Zattera et al. (2005) investigaram a viabilidade da reciclagem mecânica do resíduo de EVA e caracterizaram resíduos de chapas expandidas oriundas

da indústria calçadista. A Figura 9 ilustra a forma (aparas) dos resíduos de EVA oriundos da indústria calçadista.

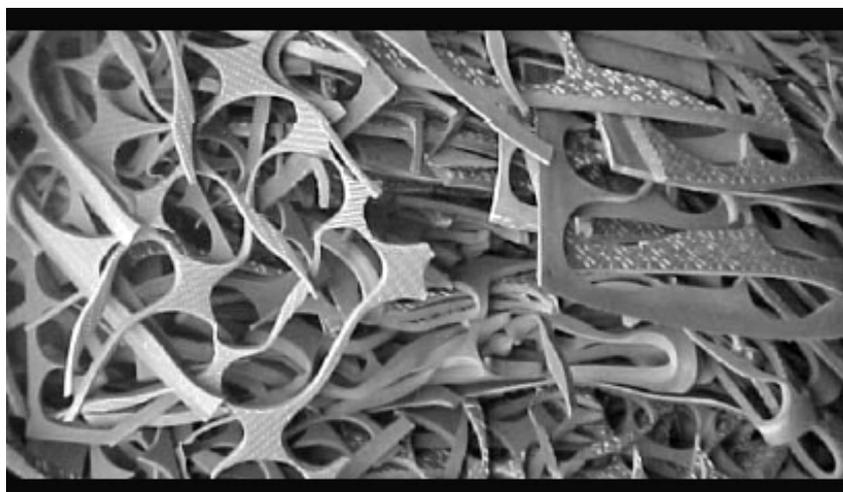


Figura 9. Resíduos de placas expandidas provenientes da indústria calçadista.

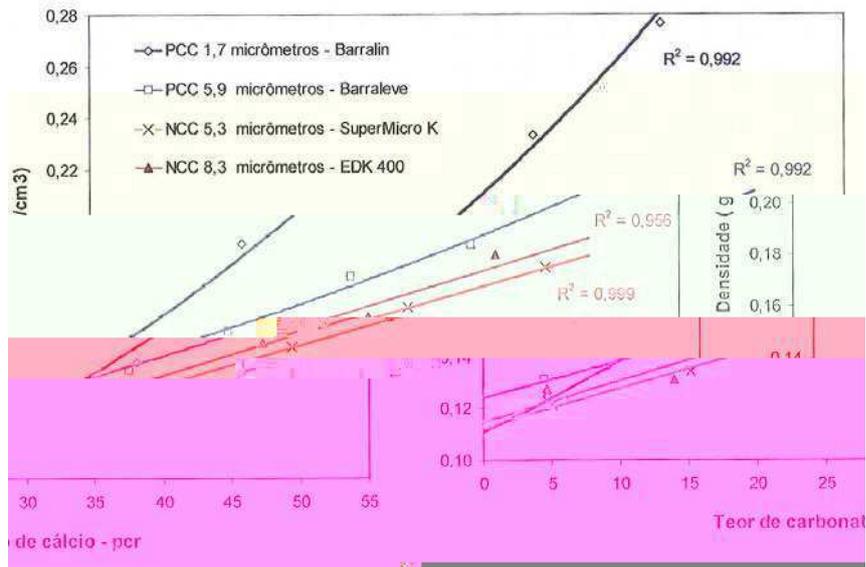
Comparado ao PEBD de mesma massa molar, o EVA apresenta maior valor do alongamento na ruptura e de resistência ao impacto e menor módulo de elasticidade. Para fins de comparação foram utilizados dois tipos de EVA, oriundos da indústria calçadista, com teores de Acetato de vinila (VAc) de 18% e 28%. Os resíduos foram aglomerados e as amostras (EVA virgem e EVAR) foram moldados por compressão a 160°C na forma de placas com espessura de 3,2 mm. Corpos de prova nas dimensões preconizadas pelas normas ASTM foram manufacturados para determinação da dureza (D2240), resistência à tração (D638) e ao impacto (D256) destes sistemas. Os resultados das propriedades mecânicas do EVA resíduo demonstraram que este material apresenta maior rigidez quando comparado ao EVA virgem, com maiores valores de módulo elástico e de dureza, e menores valores de alongamento na ruptura.

Dependendo da aplicação, compósitos de EVA com níveis de reticulação distintos são necessários, com propósito de conferir um comportamento plástico a este material. A reação de reticulação ocorre nos grupos acetato de modo que, quanto maior o teor de acetato, maior o potencial de reticulação e

mais rígido se torna o material. A perda de acetato livre, resultado deste processo, fica em torno de 30% em relação ao EVA virgem (ZATTERA, 2005).

2.7. Influência do Carbonato de Cálcio no EVA (CaCO_3)

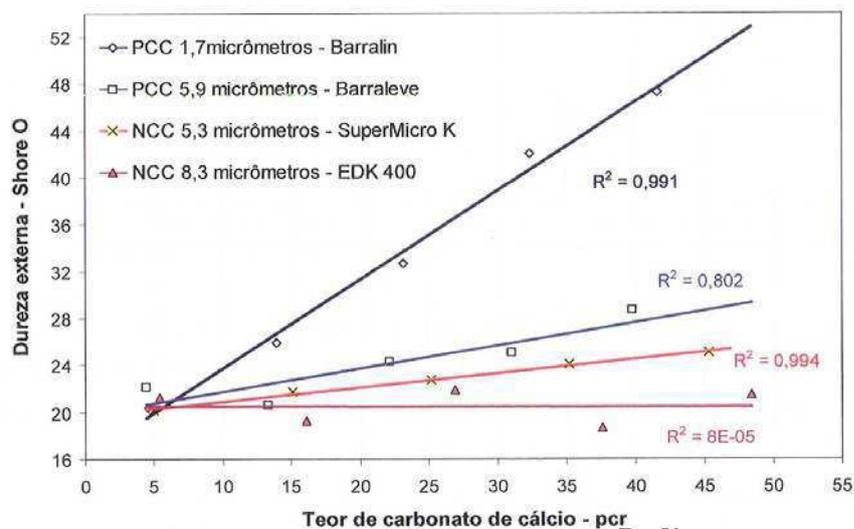
O Carbonato de Cálcio é uma carga inorgânica abundantemente utilizada em misturas poliméricas. Trata-se de uma das cargas mais utilizadas em espumas e placas expandidas de EVA e é o aditivo que participa em maior concentração. Os Carbonatos de Cálcio são comercializados na forma de pó e são brancos ou acinzentados. As propriedades atingidas e seu preço fazem com que seja largamente mais utilizado de que outras cargas como o talco, caulim, sílica e outras cargas. Chavéz (2007) analisou a influência do carbonato de cálcio nas propriedades físicas de compósito de EVA (espumas). Depois da mistura dos componentes em misturador intensivo industrial (Banbury) e moinho de rolos, as espumas foram preparadas em prensa quente de laboratório. Foram preparados compostos com dois tipos de carbonato de cálcio precipitado e dois tipos de carbonato de cálcio de origem natural com granulométricas entre 1,7 e 8,3 μm . Os teores de carbonato de cálcio nos compósitos variaram de 5 a 45 pcr. Para análise das propriedades foram avaliadas a densidade, dureza e propriedades tênséis das espumas. As propriedades são muito influenciadas pela origem do carbonato de cálcio, composição e até pelo tamanho da partícula. A adição de Carbonato de Cálcio no interior da matriz polimérica (espumas de EVA) eleva a estabilidade dimensional, condutividade térmica e elétrica das espumas. A adição de cargas minerais a polímeros reduz significativamente o custo do produto final e também podem melhorar as propriedades mecânicas como, resistência ao impacto, módulo elástico e tensão máxima. Na Figura 10 as curvas de densidade do material (espuma de EVA) aumenta com o teor de Carbonato de Cálcio.



Fonte: Chávez (2007).

Figura 10. Curvas de densidade da espuma de EVA em função do CaCO_3 .

Dependendo do tipo de CaCO_3 a densidade varia entre 0,17 e 0,28 a 40pcr na matriz polimérica. O aumento da densidade é maior quanto menor for o tamanho da partícula do carbonato de cálcio (Chávez, 2007). Como foi citado anteriormente o teor de CaCO_3 influencia gradativamente a dureza do material. A Figura 11 mostra a dureza em função do teor de carbonato de cálcio.

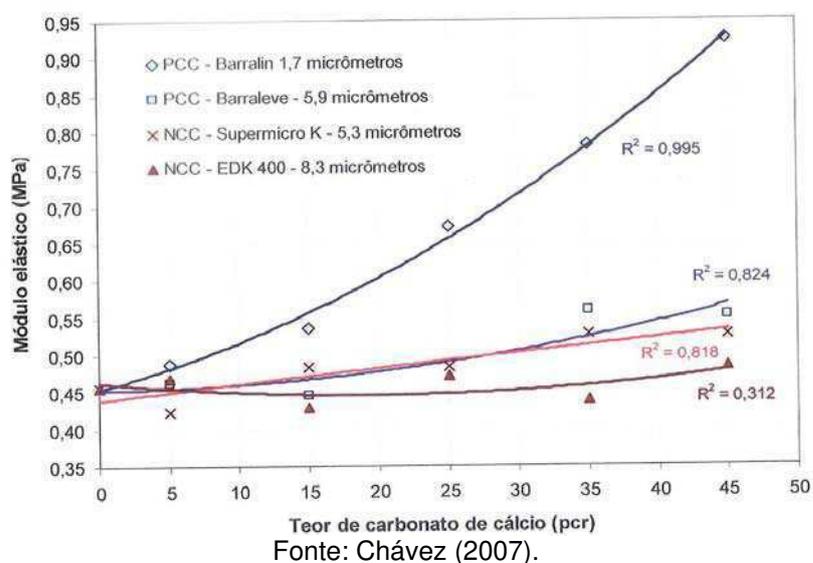


Fonte: Chávez (2007).

Figura 11. Dureza da Espuma de EVA em função do Teor de CaCO_3 .

Quanto menor for o tamanho da partícula do carbonato de cálcio utilizado, maior a dureza da espuma.

As curvas do módulo elástico, mostradas na Figura 12, praticamente repetem as tendências mostradas nas curvas da densidade e dureza da espuma de EVA. O módulo aumenta com o teor de Carbonato de Cálcio. Os resultados indicaram uma ligação da elevação das propriedades analisadas com o acréscimo do teor dos carbonatos e dos tamanhos das partículas dos mesmos. As partículas menores mostram um efeito mais acentuado que as partículas maiores. Os ensaios de resistência ao impacto nesta pesquisa não foram realizados e os ensaios de alongamento obtiveram resultados tão dispersos que não permitiram nenhuma conclusão sobre estes ensaios (CHÁVEZ, 2007).



Fonte: Chávez (2007).

Figura 12. Módulo elástico da espuma de EVA em função do teor de CaCO_3 .

2.8 Propriedades dos Calçados

Os parâmetros técnicos construtivos de calçados têm por objetivo proporcionar ao usuário conforto e estabilidade dos pés e aos calçados resistência e durabilidade. Bates (1985) desenvolveu uma breve retrospectiva histórica sobre os métodos utilizados na avaliação de calçados, incluindo

metodologias e testes de avaliação mecânica e biomecânica; bem como de alguns testes específicos para as principais funções do calçado: absorver os impactos e controle do calcanhar. Os materiais utilizados devem favorecer resultados positivos na avaliação dos calçados, bem como apresentar resistência, flexibilidade e durabilidade suficientes para o calçado. O material deve conter como características uma boa processabilidade, tanto no momento da aquisição da forma como no acabamento e na leveza. A compatibilidade de materiais com adesivos das mais variadas composições é importante no momento da configuração do calçado.

A literatura referente a dados sobre propriedades necessárias a materiais aplicados a calçados ainda é relativamente escassa e pouco detalhada (MELO, 1996). A Figura 13 mostra as partes (sola e entressolas) do solado de um tênis, partes estas, onde são aplicados materiais como PU e EVA. A palmilha com um pouco mais de flexibilidade encontra-se no interior do tênis, e em sua grande maioria é produzida com EVA contendo um pouco mais de expansor e acetato de vinila em média 26 a 28%. Os solados por necessitarem de propriedades mais plásticas do que elastoméricas são fabricados com EVA 19 e demais aditivos como, por exemplo, agente expansor e agente reticulante.



Figura 13. Tênis com Solado de EVA.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão apresentados os materiais usados, a metodologia empregada na classificação e caracterização do resíduo, processamento e preparação da mistura, confecção das amostras, análises das propriedades e caracterização do material proposto.

3.1 Materiais

Nesta investigação foram utilizados os seguintes materiais:

3.1.1. Resinas de EVA12

As propriedades do Copolímero Etileno-acetato de vinila - EVA virgem, usado na pesquisa foi produzido e doado pela BRASKEM S/A e estão apresentadas na Tabela 5. Nas Tabelas 6 e 7 estão apresentadas propriedades de dois EVA virgens, com teores de acetato de vinila de 19 e 28%, respectivamente. Esses dois EVA são largamente utilizados na indústria calçadista e suas propriedades foram utilizadas para comparar com as alcançadas pelas formulações desenvolvidas neste trabalho, utilizando misturas de EVA virgem com 12% de acetato de vinila e resíduo de EVA oriundo da indústria calçadista.

Tabela 5. Propriedades da resina de EVA 12.

	Propriedades Físicas		Método ASTM		Valor Típico	
RESINA	Teor de Acetato de Vinila		Politeno (1)		12,0	%
	Índice de Fluidez (2.16kg/190 °C)		ASTM D 1238		0,30	g/10min
	Resistência à quebra Sob Tensão Ambiental		STM D 1693		>300	h/F50
	Ponto de Fusão		DSC (1)		95,0	°C
	Temperatura de Fragilidade		ASTM D 746		<-50	°C
FILME	Ponto de Amolecimento Vicat		ASTM D 1525		73,0	°C
	Resistência à Tração no Escoamento		D882			
	DM				6,4	MPa
	DT				5,9	MPa
	Resistência ao Rasgo		D1922			
	DM				0,77	gf/um
	DT				3,10	gf/um
	Resistência ao Impacto F50		D1709/A (2)		**	gf/μm
Brilho		D2457		53,0	%	

Tabela 7. Propriedades do EVA 28.

<i>Propriedades Físicas</i>	<i>Método ASTM</i>	<i>Valor Típico</i>	
Teor de Acetato de Vinila	Politeno (1)	28,0	%
Índice de Fluidez (2.16kg/190 °C)	ASTM D 1238	8,0	g/10min
Densidade	ASTM D 792	0,95	g/cm ³
Dureza	ASTM D 2240	77	Shore A
Resistência a quebra Sob Tensão Ambiental	ASTM D 1693	>300	h/F50
Ponto de Amolecimento Anel e Bola	ASTM D 3236	110	°C
<i>Ponto de Fusão</i>	<i>DSC (1)</i>	75	°C

Fonte: BRASKEM S/A, 2007.

3.1.2. Resíduo de EVA

O resíduo de EVA usado na pesquisa foi fornecido pela indústria de calçados AZALÉIA. As aparas de EVA são moídas ainda na fábrica e fornecidas na forma de pó. A Figura 14 ilustra a apresentação destes materiais, e a forma como são recebidos e dispostos está ilustrado na Figura 15.



Figura 14. Aglomerado prensado referente ao resíduo de EVA utilizado .



Figura 15. Resíduo depositado a céu aberto em contato com a umidade e outros fatores ambientais.

3.1.3. Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

O Carbonato de Cálcio empregado foi um produto de grau P.A. para análise, com 99% de pureza e fornecido pela Imerys. O produto foi peneirado e a fração passante na peneira #200 foi adicionado em teores de 10% e 20% à matriz polimérica. O peneiramento foi realizado no laboratório de preparação de amostras da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG.

3.1.4. Óleo Lubrificante

O Óleo utilizado nas misturas, conhecido como óleo de processo, tem por objetivo diminuir o atrito entre as cadeias poliméricas facilitando o processamento das composições. Foram colocados 2 mL de óleo para cada 60g de material referente as composições. Nesta pesquisa foi utilizado um óleo primário tipo naftênico de viscosidade NH20 fornecido pela PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.

3.2. Métodos

3.2.1. Coleta dos Resíduos

Os resíduos triturados do composto de EVA foram coletados e colocados para secar ao ar, na temperatura ambiente, e classificados granulometricamente.

3.2.2. Classificação granulométrica do resíduo

A classificação granulométrica foi realizada unicamente com o intuito de se conhecer a distribuição de tamanho das partículas introduzidas nas misturas e para separação de partículas de tamanho grande. O material de peso total 7 Kg, foi separado de um em um quilo para peneiramento nas peneiras #50, #80, #100 e #200 mesh, com tempo de 40 minutos cada Kg. A Figura 16 ilustra o peneiramento mecânico utilizado na separação granulométrica. A classificação granulométrica foi realizada no laboratório de processamento de materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG.

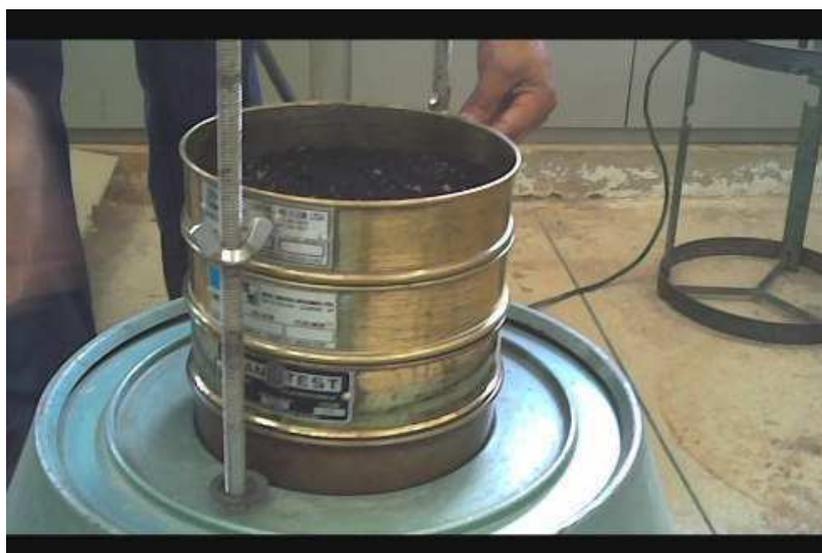


Figura 16. Classificação Granulométrica do Resíduo.

3.2.3. Caracterização do Resíduo

Amostras com 60g do resíduo passante na peneira #100 foram encaminhadas para as seguintes análises:

Microscopia Ótica: A microscopia ótica do material foi realizada no Instituto de Química de Araraquara da UNESP. O equipamento foi o microscópio óptico Leica DMR, acoplado a uma estação de captura e análise de imagens com software Leica Qwin.

Densidade Geométrica: Na determinação da densidade dos resíduos, utilizou-se o cálculo da densidade geométrica. A densidade geométrica (ρ) foi medida através da equação (1)

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = m \text{ (g)} / v \text{ (cm}^3\text{)} \quad (1)$$

onde m é a massa do corpo e v o volume externo (MOREIRA et al, 2002).

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): A análise no Infravermelho foi realizada na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG com o equipamento AVATAR 360 FT-IR ESP, e amostra foi incorporada em pastilhas de KBr. O equipamento opera em faixa de comprimento de ondas de 400 a 4000 cm^{-1} .

Determinação do Teor de Reticulação do EVA e da fase mineral: A análise do teor de reticulação do EVA foi realizada segundo a norma ASTM D 2765 - 84. Esta análise foi realizada introduzindo-se aproximadamente 0,3 g do EVA com tamanho de partículas entre 30 e 60 mesh em um envelope de papel filtro fechado, disposto no interior de um balão volumétrico contendo xileno P.A., o qual foi mantido sob ebulição durante 12 horas. Decorrido este tempo, o envelope foi removido do interior do balão e seco em uma estufa operando a 50°C por 72 horas. A Figura 17 mostra o aparato experimental que foi montado no laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG. A composição da fase mineral do resíduo de

EVA foi determinada por calcinação a 600°C por um período de 1h. Os dados reportados referem-se a uma média de quatro ensaios, contendo 4 gramas de resíduo por amostra.



Figura 17. Vidraria montada para análise do teor de reticulação no laboratório da UFCG.

3.2.4. Preparação das composições

A seqüência da preparação e caracterização das amostras está apresentada na Figura 18.

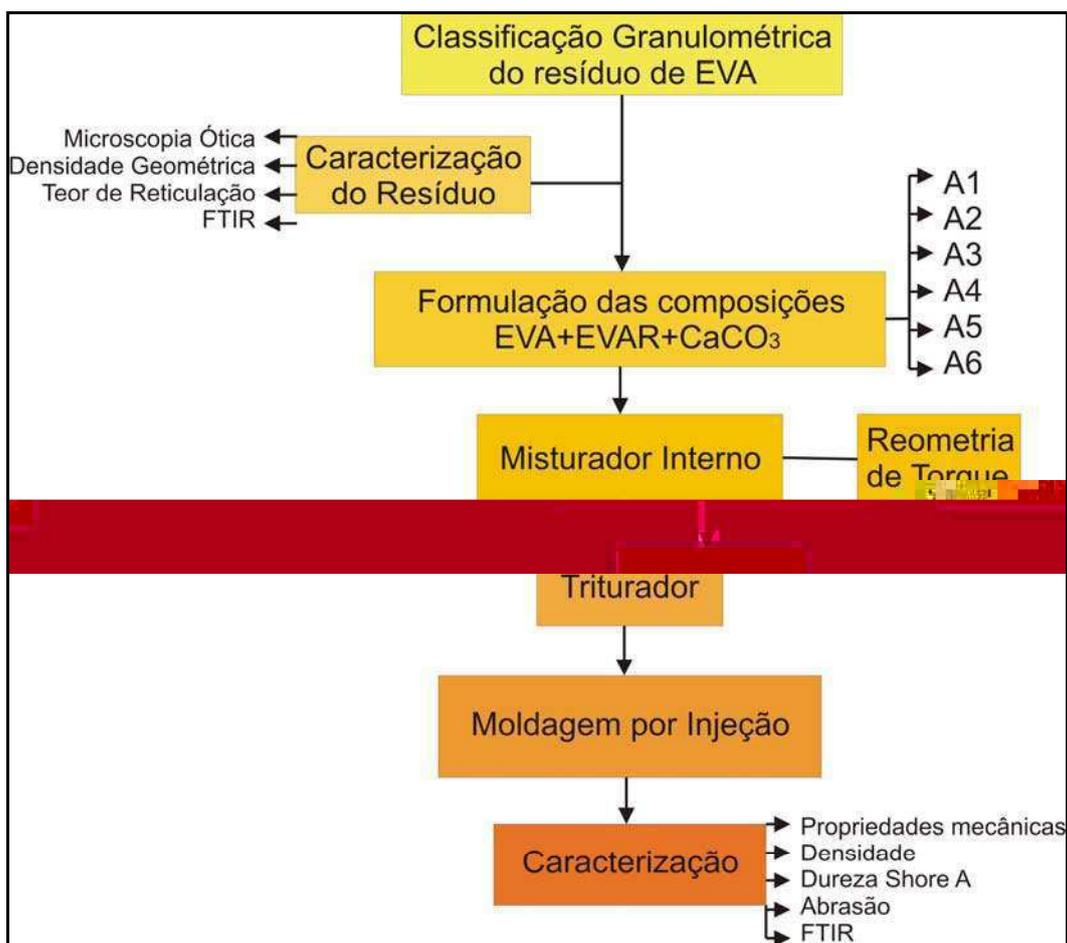


Figura 18. Fluxograma do processamento das composições propostas.

Com a formulação pronta, seguiram-se as etapas de injeção e caracterização. As diversas composições avaliadas nesta pesquisa estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Porcentagens das composições propostas para pesquisa.

Amostra / %	Resina (EVA)%	Teor de Acetato%	Resíduo (EVA)%	(CaCO ₃)%
A1	80	12	10	10
A2	70	12	20	10
A3	60	12	30	10
A4	70	12	10	20
A5	60	12	20	20
A6	50	12	30	20

*Todas as formulações propostas contém 2 mL de óleo lubrificante para cada 60g de amostra.

3.2.5. Processamento das formulações

As composições foram misturadas em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake – Büchler, operando com rotores do tipo roller, velocidade de rotação de 30 rpm, temperatura de 140°C, durante 10 minutos em atmosfera de ar. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 60g para todas as amostras. As formulações assim obtidas foram moídas em um moinho de facas e encaminhadas para injeção. O processamento do material foi realizado no Laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG

3.2.6. Confeção das amostras

Para cada composição foram moldados, por injeção, oito corpos de prova. A moldagem foi realizada numa máquina injetora de bancada modelo RAYRAN, instalada no laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG e ilustrada na Figura 19. A temperatura de injeção foi de 160°C, a pressão de injeção foi de 100 psi e a temperatura do molde foi de 63°C.



Figura 19. Injetora Ray Ran.

3.2.7 Caracterização das amostras

Os corpos-de-prova obtidos foram caracterizados utilizando os seguintes ensaios:

- a) Reometria de torque - realizada no equipamento de mistura (misturador interno acoplado ao reômetro de Torque System 90 da Haake – Büchler. O torque durante o processamento foi monitorado para todas as composições e o comportamento do material após a fusão dos componentes foi avaliado. As composições propostas consideraram o uso associado do EVA virgem e do EVA residual juntamente com carga mineral e óleo mineral como plastificante, por se tratar de dois aditivos importantes e normalmente utilizados neste tipo de formulação e que reconhecidamente afetam o processamento e as propriedades do artefato. A reometria de torque foi realizada no Laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG);
- b) Espectroscopia na região do infravermelho foi realizada utilizando o equipamento AVATAR 360 FT-IR E.S.P. com incorporação de KBr;. Este

ensaio foi realizado no Laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG;

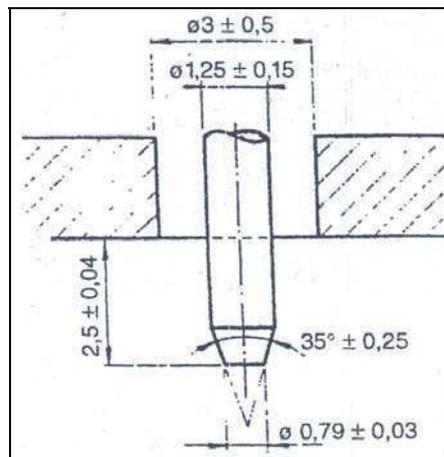
- c) As propriedades de tração na ruptura e alongamento, de acordo com a norma ASTM D638 Type V, foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG, no equipamento de tração LLOYD Instruments LR 10K, ilustrado na Figura 20, operando a 50mm/min a temperatura ambiente;



Figura 20. Máquina de Tração.

- d) A densidade das amostras foi determinada segundo a norma da ASTM D 297. Densidade ou massa específica é a massa por unidade de volume do material, expressa em g/cm^3 . As medidas foram realizadas no laboratório de ensaios da empresa de calçados SÃO PAULO ALPARGATAS S/A (Fábrica de Santa Rita/PB);
- e) Os ensaios de Dureza Shore A foram realizados no laboratório de ensaios da empresa de calçados SÃO PAULO ALPARGATAS S/A (Fábrica de Santa Rita/PB). Foi utilizado equipamento da MARCA ZWICK NORMA: DIN 53505 ISSO/R868. Este método é baseado na

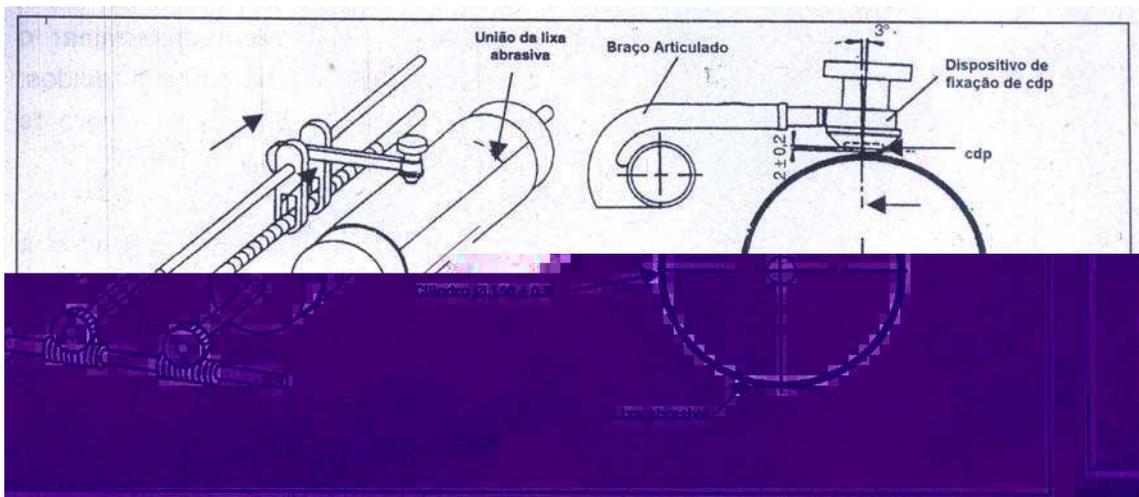
penetração de um tipo específico de penetrador quando forçado sobre um material sob condições específicas. O penetrador se manteve pressionado para fazer a leitura durante 3 segundos. O método Shore A foi escolhido entre os outros métodos, devido às características elastoméricas das composições propostas. A Figura 21 mostra as dimensões do penetrador Shore A;



Fonte: DIN 53516-87 (LOVISON, 2003)

Figura 21. Dimensões do penetrador para determinação da Dureza Shore A.

- f) A resistência à abrasão foi realizada em um abrasímetro DIN no laboratório de ensaios da ALPARGATAS S/A seguindo a norma DIN 53516. Neste método, o corpo-de-prova é deslocado em determinada trajetória de fricção sobre uma lixa de referência, sob força de compressão e velocidades constantes e, assim, calcula-se a perda de massa do corpo-de-prova. A Figura 22 ilustra as partes do abrasímetro.



Fonte: DIN 53516-87 (LOVISON, 2003)

Figura 22. Abrasímetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Resíduo

4.1.1. Classificação Granulométrica

O perfil granulométrico do resíduo está apresentado na Figura 23. O resíduo de EVA apresentou ampla faixa granulométrica, tendo 86% das partículas com tamanho maior que 210 μm . O elevado percentual de material retido na peneira 50 indica a necessidade de um posterior beneficiamento, ou seja, redução do tamanho de partículas para tornar mais estreita a distribuição do tamanho das partículas e, assim, propiciar uma mistura efetiva com aumento nas propriedades requeridas. A linha tracejada representa a faixa de granulometria utilizada nesta pesquisa.

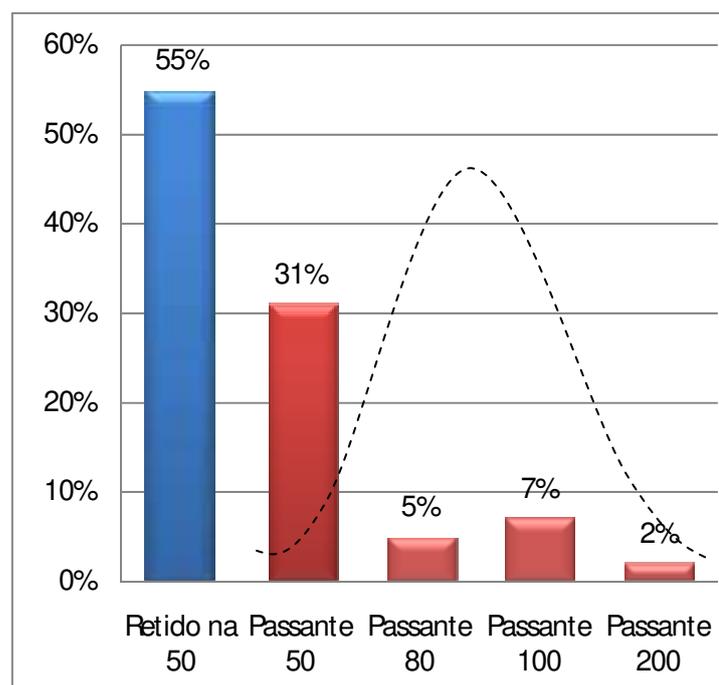


Figura 23. Granulometria do resíduo em porcentagem. Vermelho é a porcentagem granulométrica utilizada na pesquisa.

4.1.2. Densidade Geométrica do Resíduo

A densidade do resíduo foi calculada na condição que o material foi recebido. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9. A diferença entre o menor e maior valor das densidades ($0,02 \text{ g/cm}^3$) confirma a variada distribuição granulométrica do resíduo.

Tabela 9. Densidade do resíduo de EVA

Densidade (g/cm^3)	1º	2º	3º	4º
EVAR	0,231	0,215	0,235	0,227

Média - $0,227 \text{ g/cm}^3$

Volume 50ml = 50cm^3

Densidade geométrica média = $0,227 \text{ g/cm}^3$

4.1.3. Microscopia Ótica

Depois de peneirado (malha 100), o resíduo foi analisado em microscópio ótico Leica DMR, acoplado a uma estação de captura e análise de imagens com software Leica Qwin. Este ensaio foi realizado no Instituto de Química da UNESP em Araraquara, com o objetivo de detectar a presença de impurezas que poderiam afetar a moldagem e propriedades do material.

A Figura 24 mostra em destaque (aumento 100x) a presença de partículas com resposta luminescente, que provavelmente são minerais (quartzo) provenientes de impurezas que ficam no chão dos galpões nos quais os resíduos são jogados. Esses tipos de impurezas prejudicam de forma significativa a moldagem e, conseqüentemente, as propriedades de compostos onde forem utilizados, já que esses minerais não interagem com as cadeias poliméricas e geram pontos de tensão que tecnicamente iniciam a fratura prematura do material resultando em baixas tensões e um baixo alongamento. Estes minerais não são provenientes de cargas minerais adicionado ao EVA, uma vez que a imagem mostra que os mesmos não estão aderidos a interface do resíduo.

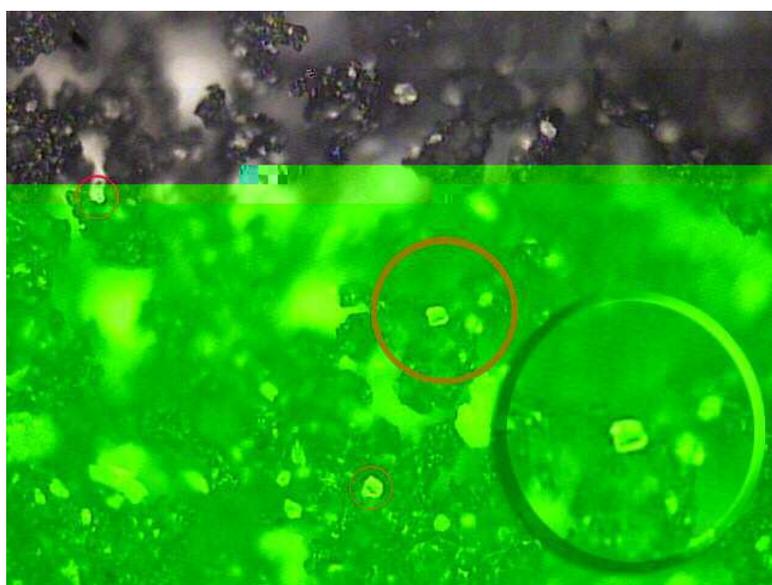


Figura 24. Microscopia Ótica da Amostra do Composto de EVAR preto passante na malha 100 (Aumento 100x).

A Figura 25 mostra nitidamente grãos de minerais de forma arredondada irregular em contato com o resíduo (Aumento 200x).

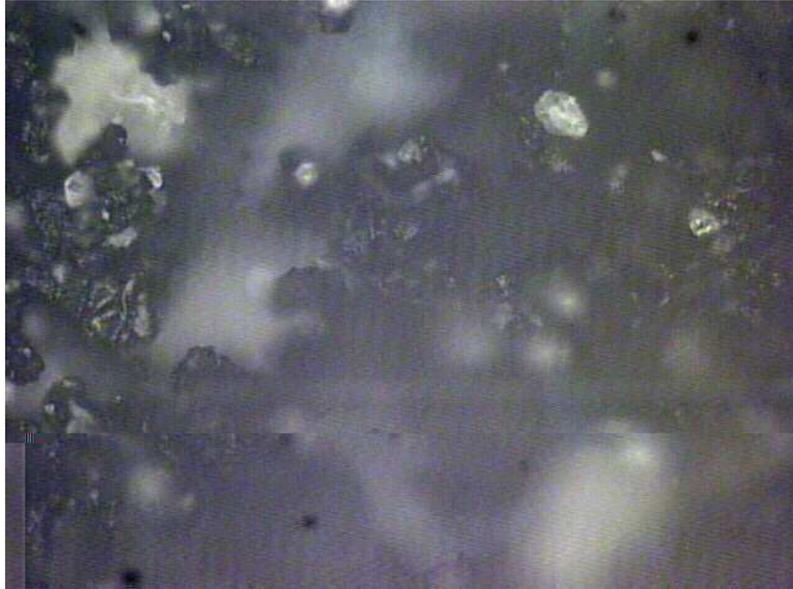


Figura 25. Aumento de 200x a presença nítida das impurezas contidas no resíduo, favorecendo em uma possível dispersão de resultado.

4.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica que auxilia a identificação dos componentes químicos do material em análise. Nesta pesquisa, a espectroscopia no infravermelho foi utilizada apenas para identificação e comprovação da identidade química do resíduo utilizado. A figura 26 mostra o infravermelho referente ao resíduo.

Figura 26. Infra-vermelho do resíduo

No espectro de infravermelho do resíduo, observou-se bandas de absorção na região entre $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Inicialmente tem-se uma banda em torno de $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ característica de hidroxila (O-H) proveniente de possível umidade no material (resultado da exposição do resíduo em ambientes abertos). O surgimento de um pico entre $2900 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ é característico de grupos metil e metila (CH_3 e CH_2); em 1740 cm^{-1} observa-se um pico característico de uma carbonila (C=O), bem como o aparecimento de uma banda em 1490 cm^{-1} característica de C-O, aproximadamente em 630 cm^{-1} surge um pico de baixa intensidade proveniente do grupo funcional éster (OCO). O espectro obtido (FTIR) apresenta os picos característicos esperados e comprova que a estrutura química do material residual é o copolímero etileno acetato de vinila. A presença desses grupos funcionais evidencia a presença de sítios ativos do resíduo favoráveis na reticulação do EVA.

4.1.5. Determinação do Teor de Reticulação e da fase mineral do EVAR

A determinação do percentual de reticulação é um importante vetor para indicar a reatividade do resíduo de EVA. Os resultados obtidos indicam a presença de grupos acetato “disponíveis” para reticulação indicando a possibilidade de reutilização do resíduo de EVA.

A Tabela 10 mostra os resultados do teor de reticulação e de componentes insolúveis presentes no resíduo. Os resultados obtidos para o teor de gel nas amostras de virgens com teor de acetato de 19% e 28%, como esperado, foi 0%. Este dado confirma que a resina virgem não contém material reticulado. No caso do resíduo de EVA, foi realizada uma etapa complementar ao ensaio, pois se trata de um material composto, associando o ensaio de acordo com a norma ASTM D2765 com o ensaio de teor de cinzas.

Tabela 10. Resultados de Determinação do Teor de reticulação e de fase mineral do resíduo de EVA.

a) EVA resíduo (% em massa de EVA reticulado + fase mineral)

Amostra 1			
EVAR	0,3052g	massa EVA reticulado	0,1562g
		% em massa de EVA reticulado + fase mineral	51,18 %
Amostra 2			
EVAR	0,3041g	massa EVA reticulado	0,1657g
		% em massa de EVA reticulado + fase mineral	54,34 %
		Média	52,76%

b) Fase mineral

Amostra 1	Antes da queima	Depois da queima
EVAR	4,981g	0,892g
	% de fase mineral	17,90 %
Amostra 2	antes	depois
EVAR	4,870g	0,754 g
	% de fase mineral	15,50%
	Média	16,70%

4.2. Caracterização das composições

4.2.1. Reometria de Torque

As curvas de torque de todas as composições realizadas nesta pesquisa estão apresentadas na Figura 27. Observa-se nesta figura que após a fusão completa dos componentes, o torque tende a ficar praticamente constante, com pequenas oscilações em torno de um valor médio. Estes dados indicam que não houve degradação significativa do sistema nas condições de processo

utilizadas (140°C, 30 rpm, 10 min). As composições investigadas estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Porcentagens das formulações.

Amostra / %	Resina (EVA)%	Teor de Acetato%	Resíduo (EVA)%	(CaCO₃)%
A1	80	12	10	10
A2	70	12	20	10
A3	60	12	30	10
A4	70	12	10	20
A5	60	12	20	20
A6	50	12	30	20

Os dados indicam que, após a fusão, a composição A6 foi a que apresentou maior torque (1000 N.m), o que implica em maior viscosidade para aquela formulação nas condições experimentais adotadas. Este comportamento foi atribuído ao fato de que esta composição foi a que apresentou maior teor de sólidos, uma vez que é composta por 20% de carbonato de cálcio e 30% de EVAR. Como esperado, valores mais baixos foram detectados para as composições A1 e A2, que são as que apresentam menor teor total de sólidos. O motivo para a composição A2 ter apresentado maior torque inicial (antes da fusão) e um pequeno decréscimo contínuo do torque em função do tempo, não é claro. Em princípio, decréscimos no torque em função do tempo indicariam degradação do sistema. Contudo, este comportamento não foi observado para as demais composições, inclusive naquelas com elevados teores de sólidos totais que, em princípio, deveriam degradar com mais facilidade. Estudos complementares necessitam ser realizados para esclarecer este fenômeno. A resina EVA virgem, EVA 12, apresentou o menor torque dentre todas as composições, por se tratar de um material puro. Este resultado foi confirmado pelo ensaio de teor de reticulação. É importante notar que, verificou-se durante o ensaio, que se a câmara de mistura fosse fechada rapidamente, o torque inicial era aumentado, portanto, é provável que as diferenças nos torques iniciais (antes da fusão) de mistura estejam associadas ao manuseio do equipamento durante a operação de fechamento da câmara de mistura.

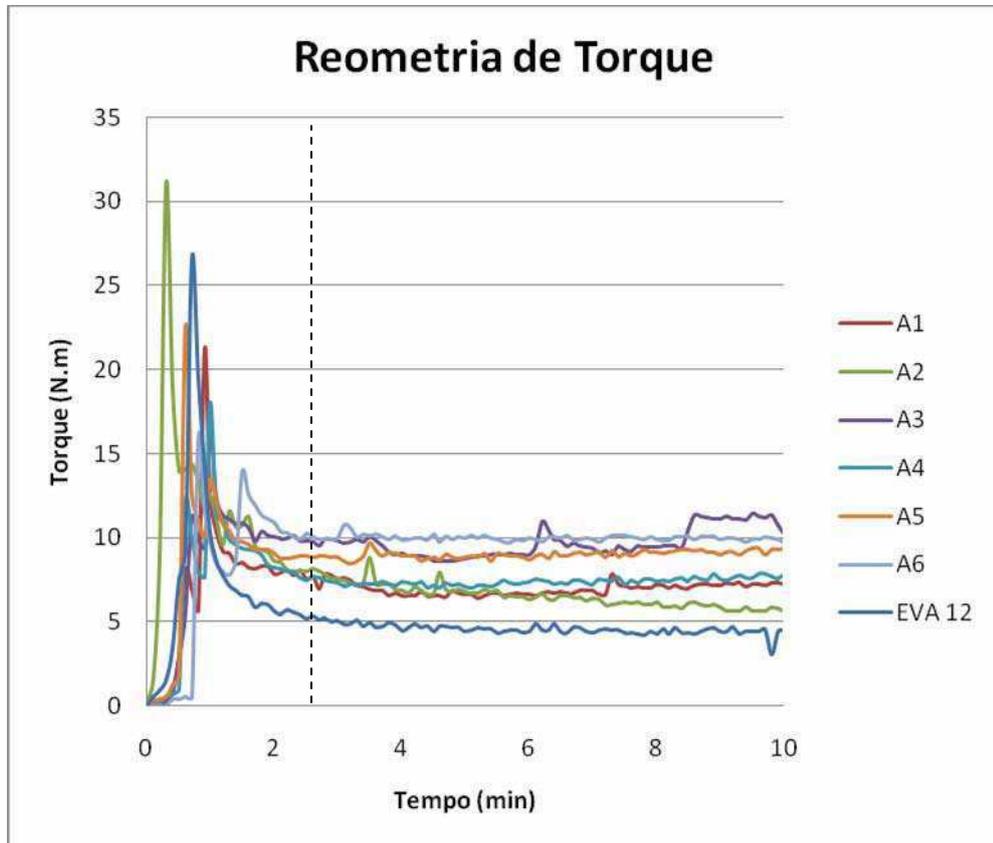


Figura 27. Reometria das composições propostas.

A Figura 28 mostra as composições com 10% e 30% de EVAR com as mesmas porcentagens de CaCO_3 e demonstraram que houve um aumento na viscosidade com o aumento do teor de resíduo, ou seja, amostras com maior porcentagem de resíduo têm maior viscosidade. A literatura reporta que resíduos de EVA reticulam durante o processamento e reprocessamento e, portanto, é razoável que o aumento na energia requerida para processar o sistema aumente com a quantidade de resíduo adicionada, já que tanto o teor de CaCO_3 quanto o de material reticulado aumenta.

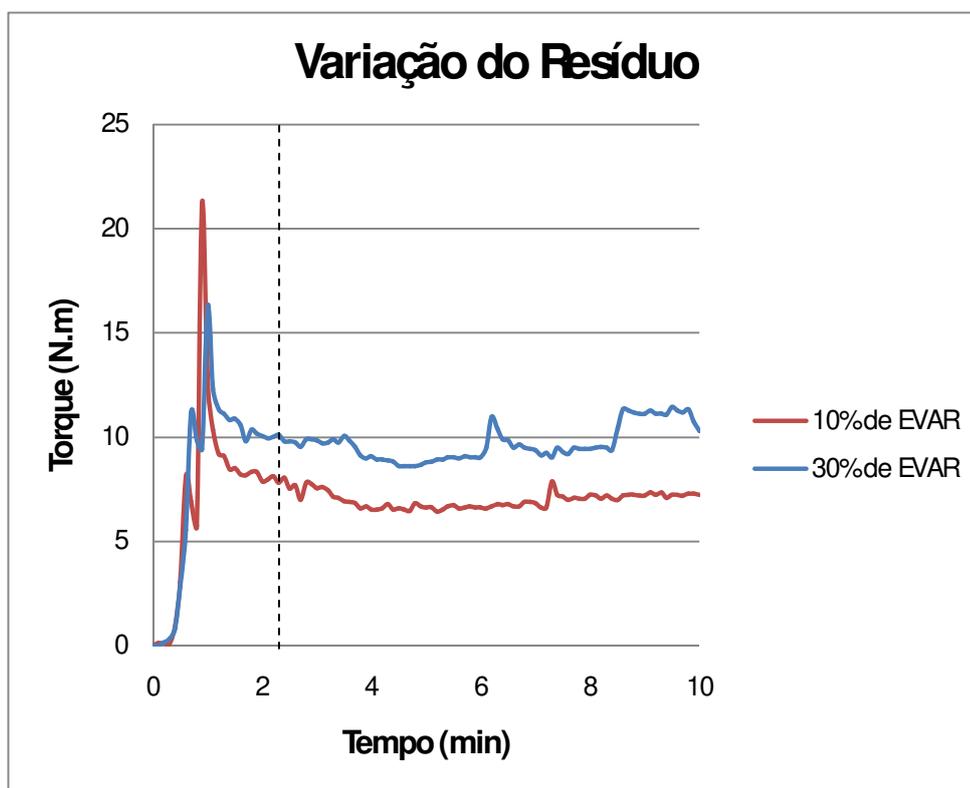
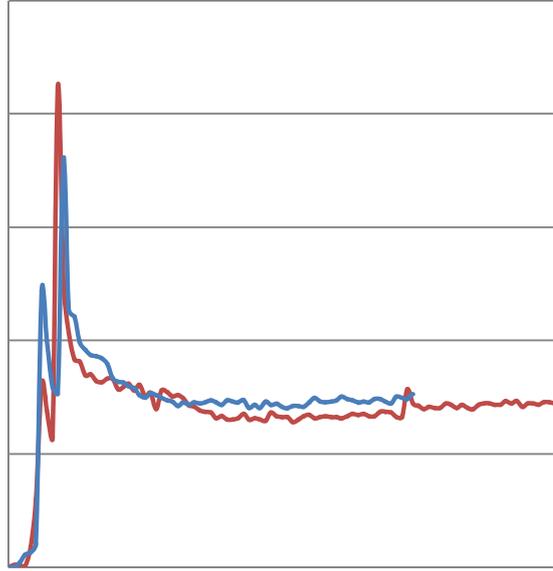
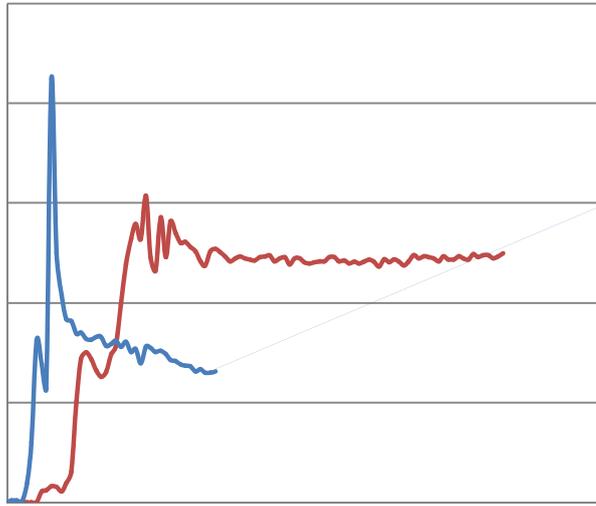


Figura 28. Reometria do aumento no teor de resíduo.

A figura 29 mostra as curvas reológicas de composições com o mesmo teor de resíduo (10%) porém com teores distintos de CaCO_3 (10% e 20%). Os resultados indicam que o aumento registrado no torque das composições em função do aumento no teor de carbonato foi pouco significativo, variando entre 700 N.m e 800N.m. Este comportamento indica que a viscosidade do sistema e, portanto, a energia dispendida durante o processamento, não é alterada de forma significativa com a adição de carbonato de cálcio nos níveis adotados.





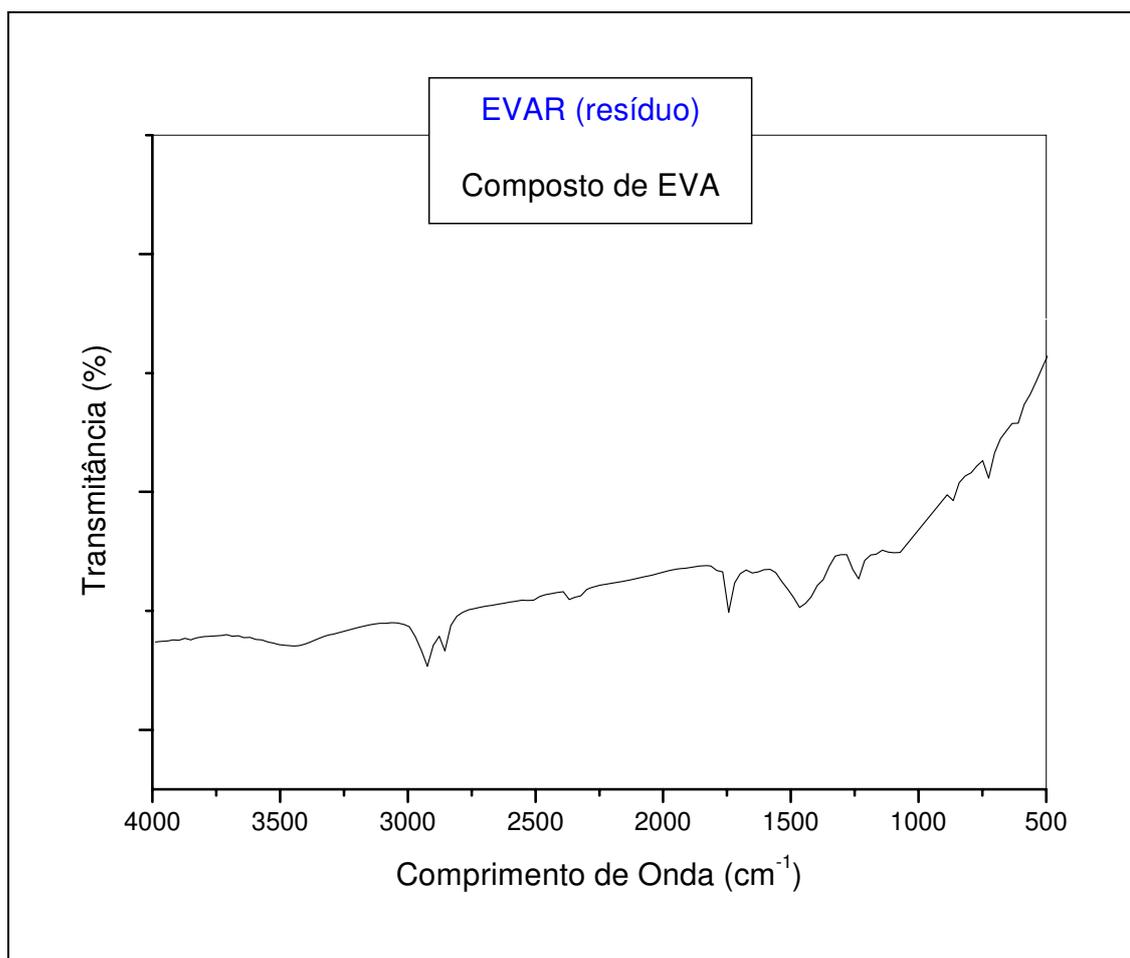


Figura 31. FTIR do resíduo e do material reciclado.

4.2.3 Ensaio mecânicos.

Os ensaios mecânicos em tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 realizada em máquina universal de ensaios LLOYD LR 10K operando com taxa de deslocamento de 50mm/min, na temperatura ambiente. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 12 e ilustrados nas Figuras 32 a 35.

Tabela 12. Propriedades mecânicas dos produtos investigados

Composição/ensaio	(MPa)	\geq (%)	E (MPa)
EVA12	8,89 \pm 0,48	83 \pm 5	69,37 \pm 8,73
EVA 19	9,46 \pm 0,24	95 \pm 11	46,6 \pm 1,8
EVA 28	6,44 \pm 0,33	207 \pm 14	21,7 \pm 1,5
A1	8,04 \pm 0,28	76 \pm 11	82,7 \pm 8
A2	7,47 \pm 0,50	84 \pm 6	75,2 \pm 4,4
A3	8,74 \pm 0,65	63 \pm 9	76,3 \pm 5,1
A4	9,15 \pm 0,53	67 \pm 5	97,2 \pm 4,9
A5	9,97 \pm 0,40	69 \pm 4	90,1 \pm 6,58
A6	11,10 \pm 0,55	53 \pm 12	84,8 \pm 5,06

a) Alongamento (%)

A Figura 32 mostra as composições de EVA virgem com 12, 19 e 28% de acetato de vinila, e as composições utilizadas nesta pesquisa denominadas A1, A2, A3, A4, A5 e A6, e apresentadas na Tabela 11. Como esperado, observa-se que os valores de alongamento das formulações estudadas foram menores que os das resinas virgens (EVA). Isto porque não só a resina utilizada nas composições possui teor a acetato de vinila inferior (12%) ao das duas resinas virgens acima mencionadas, mas também porque todas as formulações estudadas possuem carbonato de cálcio em teores variando em pelo menos 10 a 20%, pois o resíduo também possui carbonato de cálcio em sua composição e este foi adicionado em teores variando de 10 a 30%. Portanto, os menores valores de alongamento observados são atribuídos à introdução de cargas minerais e ao baixo alongamento do EVA12, comparativamente aos EVA's 19 e 28% como mostrado nos resultados.

Os alongamentos na ruptura atingidos pelas formulações investigadas são favoráveis para aplicação de solados, uma vez que valores para esta propriedade variando entre 25% a 110% são utilizados nestas aplicações (LOVISON, 2003). Dentre as formulações investigadas, aquelas com maior

porcentagem de resíduo de EVA (EVAR) e carga mineral (A3 e A6), foram as que apresentaram maior rigidez e menor alongamento, o que foi atribuído à maior quantidade de CaCO_3 e, provavelmente, de EVA reticulado nelas presente.

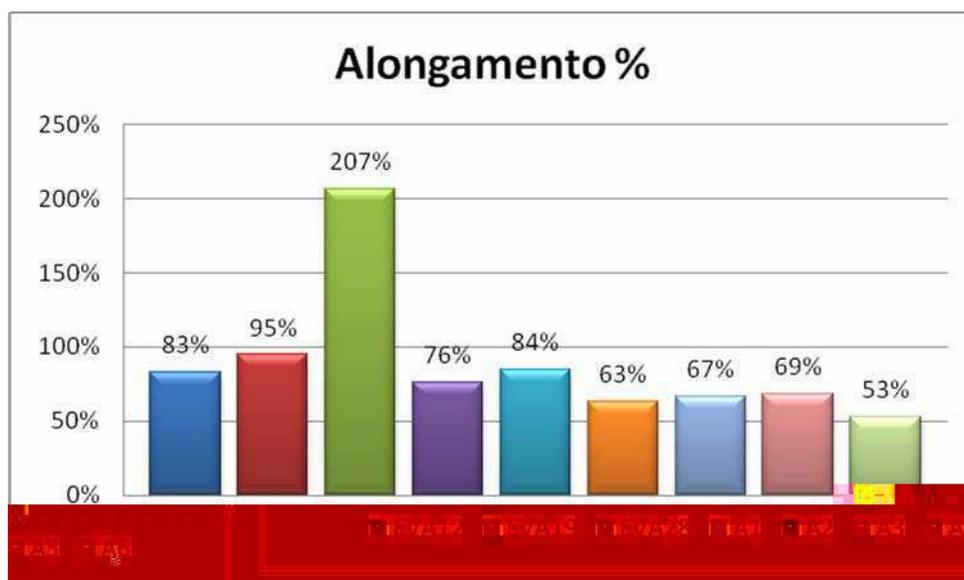


Figura 32. Alongamento.

b) Módulo Elástico (MPa)

A Figura 33 ilustra os resultados referentes ao módulo elástico das composições virgens e das composições desenvolvidas neste trabalho. Verifica-se que os módulos elásticos das composições estudadas e a do EVA12, são bem superiores ao dos EVA's com teores de VAc de 19 e 28%. Este comportamento era esperado, já que o módulo dos EVA diminui com o teor de VAc presente no copolímero. As formulações investigadas não só foram manufaturadas com um EVA com menor teor de VAc (12%), mas também incluem em sua composição carga mineral (carbonato de cálcio) e EVAR. Os resultados indicam que as amostras com maior teor de carga mineral apresentam módulos mais elevados e que, para uma dada composição, esta propriedade diminui com o teor de EVAR. Este comportamento é atribuído ao fato do EVA utilizado na indústria Azaléia possuir teor de VAc maior do que 20%. Portanto, quanto maior o teor de EVAR presente na composição, maior o teor de VAc presente já que a matriz utilizada possuía 12% de VAc. Quanto

maior o teor de VAc presente na matriz, menor o seu módulo elástico. Apesar do EVAR possuir carga mineral em sua composição e ser parcialmente reticulado, o que tenderia a elevar o módulo do composto, a elevação no teor total de VAc da formulação parece ter compensado este efeito de forma que, no geral, observou-se um decréscimo no módulo elástico com o teor total de VAc nas formulações.

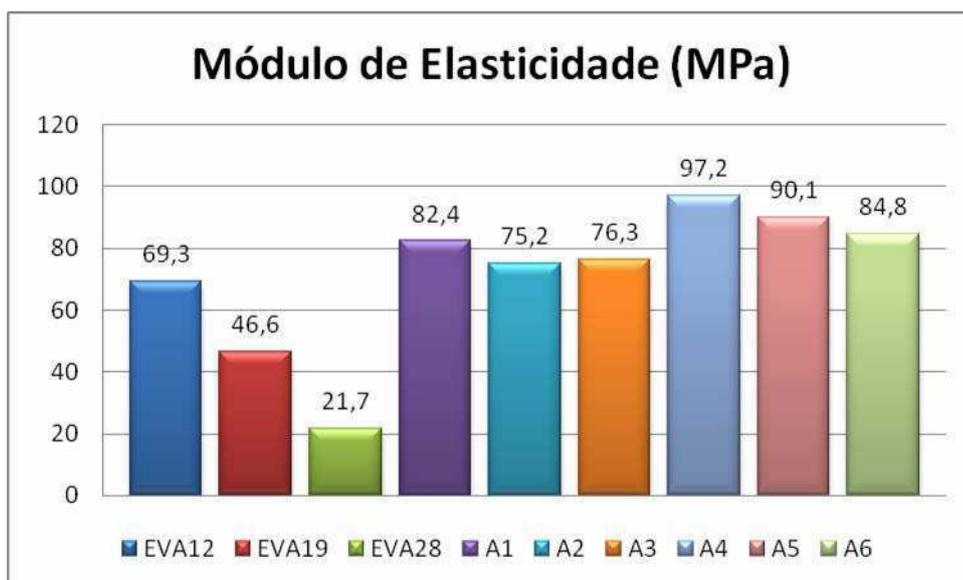


Figura 33. Módulo elástico.

c) Tensão de Ruptura

Os resultados referentes à tensão na ruptura das formulações e das resinas virgens com teor de VAc de 12, 19 e 28% estão ilustradas na Figura 34. Estes valores não foram fortemente influenciados pela composição das amostras. Para a série A4 a A6, ou seja, em formulações contendo 20% de carbonato de cálcio e 10 a 30% de EVAR, verificou-se uma tendência ao aumento na resistência na ruptura com o aumento no teor de EVAR. Na série análoga (A1 a A3) contendo 10% de carbonato e 10 a 30% de EVAR, esta tendência não foi clara. Especula-se que o aumento na resistência à tração destas formulações tenda a aumentar com o teor de reticulação e, neste sentido um aumento no teor de EVAR levaria a um aumento desta característica. Os dados referentes à resistência à tração dos EVA's virgens

tendem a decrescer com o aumento no teor de VAc, o que era esperado. As resistências à tração de todas as composições investigadas foram semelhantes às da resina virgem com 12 e 19% de VAc. Esperava-se que esta propriedade fosse maior do que as experimentalmente observadas. O motivo para este comportamento possivelmente pode ser associado ao fato que o carbonato de cálcio não é carga reforçante e, por isto, apesar das formulações investigadas possuírem teor de VAc 12, o fato da carga mineral adicionada não ser carga reforçante fez com que resistências inferiores às previstas fossem observadas. Particularmente, quando comparado os resultados das formulações com o EVA 12, verifica-se um decréscimo na tensão de ruptura sob a influência da adição de 10% de carbonato de cálcio e 10% de EVAR nesta mesma resina. Possivelmente a diminuição nesta propriedade esta relacionada com o aumento de pontos de tensão ocasionados pelo carbonato de cálcio. Já em composições com 20% de carbonato de cálcio e 30% de EVAR houve um aumento na tensão quando relacionado com o EVA 12. O motivo para este comportamento pode ser associado a uma sinergia da carga residual e mineral.

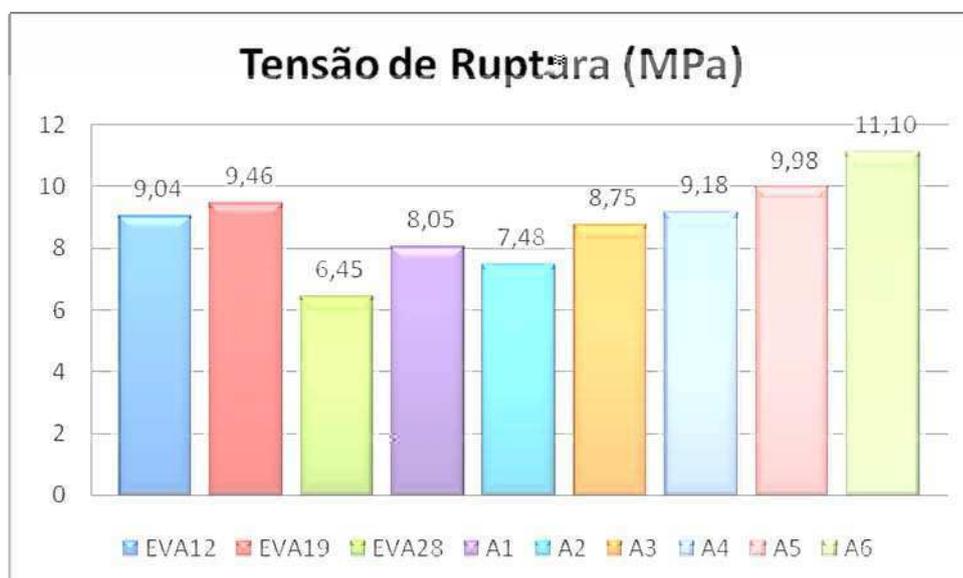


Figura 34. Tensão de ruptura (MPa).

4.2.4. Densidade g/cm³

A densidade do material elastomérico é uma característica importante, pois dá uma idéia de sua composição, permitindo posteriormente o cálculo por unidade de volume (ROCHA, 2000). A análise de densidade realizada nas composições virgens e propostas foram referenciadas segundo norma da ASTM D 792-00 (OLIVEIRA, 1996).

A Figura 35 mostra o comportamento das densidades das formulações das resinas virgens 12, 19, 28 e das formulações propostas. Formulações com 30% de EVAR (A3 e A6) obtiveram os maiores valores nas densidades e formulações com 10% e 20% de EVAR ((A1, A2) < (A4, A5)) apresentaram valores similares, sendo que composições com 20% de CaCO₃ e de mesma porcentagem de resíduo obtiveram valores superiores (A4>A1, A5>A2, A6>A3) para esta propriedade. Apesar de que os valores alcançados são similares e suas diferenças mínimas, composições com maiores valores de densidade obterão maiores valores na perda por abrasão uma vez que o cálculo desta variável é dependente do valor da densidade específica de cada formulação ensaiada. Segundo Chávez (2007) o aumento na viscosidade eleva a resistência do fundido da matriz, os gases liberados têm uma expansão menor e assim a densidade no composto aumenta.

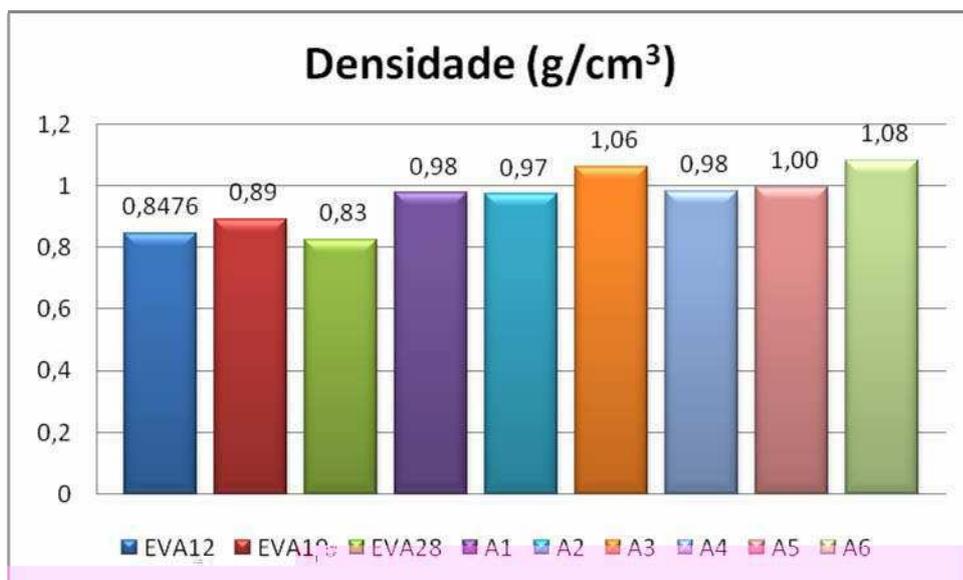


Figura 35. Densidade.

4.2.5. Dureza

A denominação de dureza se referente à medida da resistência imposta à penetração de uma superfície, por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada. Na indústria de calçados utiliza-se muito a dureza “Shore” do método descrito na ASTM D 2240. Esse método esta entre os mais importantes para análise de materiais aplicados aos calçados (ALPARGATAS).

Foram realizados ensaios com 5 corpos-de-prova para coleta dos resultados de dureza. A Figura 36 mostra os valores dos EVA's 28 e 19 que obtiveram resultados distintos em função do teor de acetato de vinila. O EVA 28 com características mais elastomérica obteve o menor valor com 81,2 Shore A e o EVA 19 com característica mais plástica do que o EVA 28 obteve um maior valor com 90,4 Shore A.

Quanto às composições avaliadas nesta pesquisa, todas com dureza superior à resina virgem EVA19, observa-se que não houve variação significativa entre as mesmas e em relação ao EVA 12. Contudo, ocorre aumento da densidade com o aumento do teor de EVA residual e de carga mineral. Pode-se atribuir este comportamento a fração reticulada do EVA residual e a natureza química da carga.

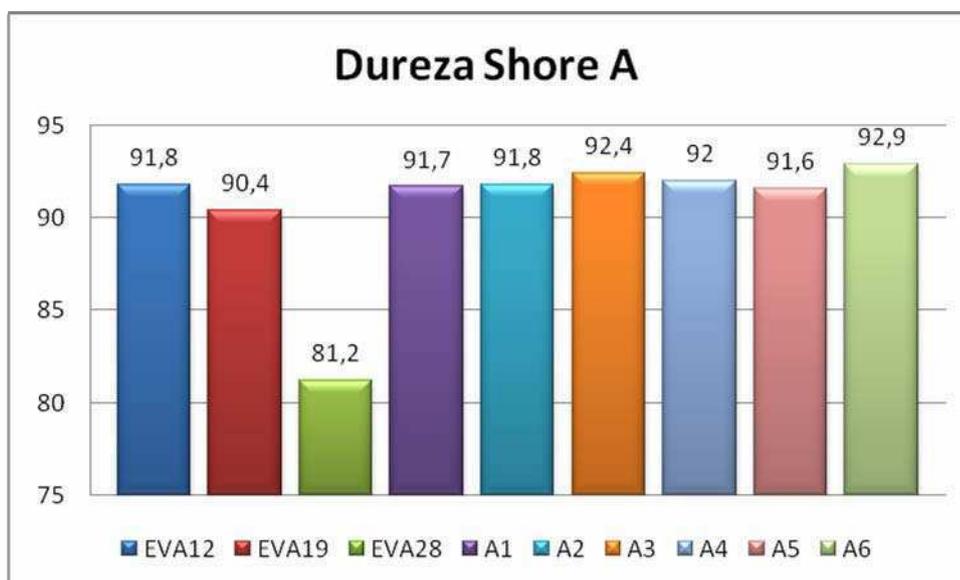


Figura 36. Dureza.

4.2.6. Abrasão

Tal como a dureza, a abrasão é uma das análises mais importante e mais realizada nos laboratório de empresas do setor da borracha e calçadista. Segundo Rocha (2000, p.206) o ensaio de abrasão consiste na medida sob condições definidas de cargas e velocidade, expressa com um índice de abrasão medido em relação a um composto padrão, tomado como referência. A medida de comparação é a perda em volume do material para um percurso dado ($\text{cm}^3/1000$ rotações, $\text{mm}^3/40\text{m}$, etc.). A abrasão é um ensaio que simula a capacidade que o material tende a resistir ao desgaste quando em contato com uma superfície móvel. Em caso prático, seria o solado com o peso do sujeito em contato com o piso abrasivo de cimento, por exemplo.

A Figura 37 mostra o comportamento das composições que segue basicamente as mesmas afirmativas dos resultados anteriores. A porcentagem de ligações cruzadas no resíduo e o teor de carbonato influenciaram significativamente as propriedades do resíduo.

Os resultados demonstram um aumento na perda por abrasão do EVA 12 em relação a todas as composições propostas. Este fato esta relacionado com o maior percentual de material plástico do EVA 12, conseqüência do menor percentual de VAc. Para um mesmo teor de carga ocorreu um crescente aumento da perda de material por abrasão com o aumento de EVAR.

Em relação ao custo benefício o A6 apresenta a melhor composição, uma vez que mesmo apresentando valor superior em relação às demais composições, ao realizar comparação com os teores de carbonato de cálcio e resíduo, esta formulação apresenta menor custo e perda por abrasão dentro dos limites considerados nesta pesquisa.

Segundo Chávez a reticulação permite um aumento nos valores das propriedades como dureza e abrasão. Os EVA's 19 e 28 obtiveram os menores valores possivelmente devido a ausência de ligações cruzadas. Segundo a ALPARGATAS para calçados de EVA o limite máximo é de $180\text{mg}/\text{mm}^3$, portanto a faixa de resultados encontrados nesta pesquisa, que é

24,29% a menos do que o máximo permitido, com isso, é satisfatória a depender da aplicação do material.

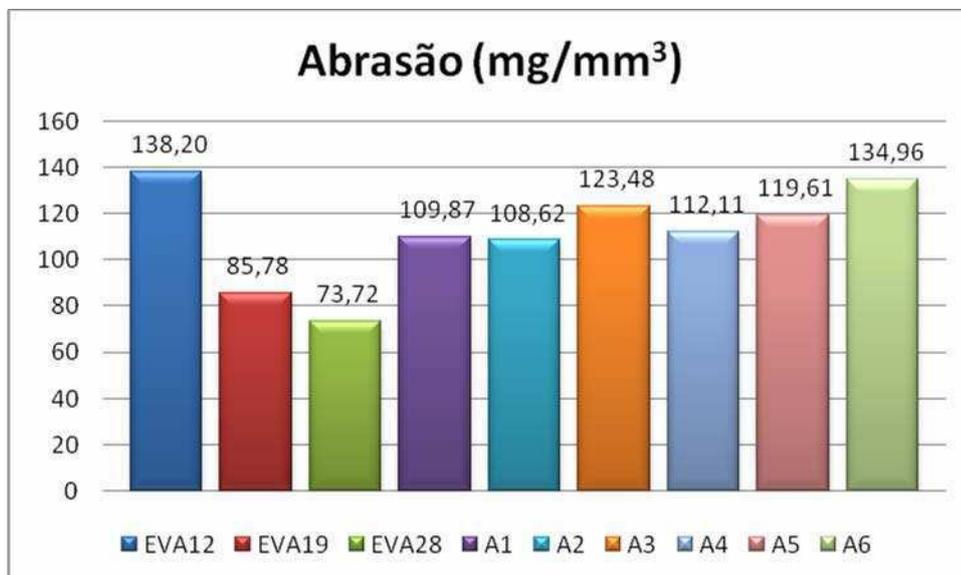


Figura 37. Resistência a Abrasão.

5. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de compostos de EVA/EVAR, utilizando resíduos de EVA (EVAR) provenientes da indústria calçadista, visando a obtenção de um composto que pudesse ser aplicado neste mesmo setor. Compostos de EVA-12/EVAR/carga mineral/óleo plastificante foram desenvolvidos, caracterizados e os resultados comparados ao de duas resinas virgens de EVA comumente utilizadas na indústria calçadista. Os dados obtidos indicam que:

- O resíduo de EVA apresentou variada distribuição granulométrica, necessitando de realizar operação de moagem para estreitar a distribuição e otimizar sua aplicação em composições para indústria calçadista.
- Durante o processamento no misturador interno, as diversas composições formuladas demonstraram homogeneidade nas curvas de torque e na plastificação obtida.
- Quanto às propriedades mecânicas avaliadas - alongamento, dureza, abrasão e tenacidade – ficou evidenciado que melhores resultados foram apresentados por todas as composições contendo 20% de EVAR.
- Os resultados de dureza e os valores inferiores a 180mg/mm^3 nos ensaios de perda por abrasão favorecem o uso do resíduo de todas as composições e sua aplicação em peças de calçados de contato com o solo, é viável.
- A possibilidade de utilização de resíduos de EVA em composições para uso em processo de injeção (solados) e compressão (entre-solas/ palmilhas/ cabide) foi comprovada nesta pesquisa. Requer, entretanto, a utilização de testes em escala industrial para efetiva comprovação e ajuste.

6. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- Avaliar o desempenho de composições a base de resíduo de EVA com os EVA's 19 e 28.
- Avaliar o desempenho da adição de agente expensor nas composições propostas e comparar com resultados requeridos na indústria calçadista.
- Utilizar o material em composições e testes em escala industrial do setor calçadista.
- Desenvolver e avaliar as composições pesquisadas utilizando cargas biodegradáveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics. ASTM D 2765 - 95. United States.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM D 882 – 75b. United States, 1976. p.373 – 379

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics. ASTM D 638. United States. 1977. p. 233 – 238

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Specific Gravity (relative density) and density of Plastics By Displacement. ASTM 297 – 91. Philadelphia, 1991. p. 1- 4.

A indústria calçadista de Franca. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/rs_7_ao1.pdf. Acesso em: 05-06-2007.

BATES. B. T. Testing and evaluation of running shoes. In: Winter, D.A; Norman, R.W; Wells, R. P; Hayes, K. C; Patla, A. E. (eds.). **Biomechanics IX-B**, Human Kinetics Publishers, Champaign: Illinois. 5b: 128-132, 1985.

BAXTER, M. **Projeto de produto**. São Paulo, Edgard Blücher, 1998.

BRINGEL, R. M. et al. Propriedades químicas e reológicas de asfalto modificado por copolímero EVA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2004. **Anais...**, Salvador, 2004.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5. ed. São Paulo, LTC , 2002.

CHÁVEZ, M. A. **Influência do carbonato de Cálcio nas propriedades físicas da espuma de EVA**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) UFCG, Campina Grande, 2007.

FERLE, T. et al. **Solas e materiais para solas**: determinação da resistência ao desgaste por abrasão: método do PFI.. Porto Alegre, SENAI, 1997.

GARCIA A.; SPIN C. A. dos Santos; **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro, LTC, 2000.

HUERTA-Martínez, B.M. Compatibility mechanisms between EVA and complex impact heterophasic PP–EPx copolymers as a function of EP content. **European Polymer Journal**. v. 41,pão.19–525TC, 2497.

MELO, S. I. L. Construção e avaliação do calçado esportivo na visão de fabricantes, especialistas e usuários - um estudo de revisão. **Revista da Educação Física/UEM**. v. 7, n.1, p. 41-52, 1996.

MISSIAGGIA, Rita Rutigliano. Gestão de resíduos sólidos Industriais. Dissertação (Mestrado em Administração) - UFRGS. Porto Alegre, ago. 2002.

MIHAILOV. M. X-ray investigation of polypropylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends irradiated with fast electrons WAXS investigation of irradiated i-PP/EVA blends. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 56. 1999.

Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm. Acesso em: 03 abr. 2007.

MOREIRA, E. A. et al. Permeabilidade de cerâmicas celulares. Revista Universidade Rural, v.21, n.1, p.177 – 185, 2002.

OLIVEIRA, M. G. et al. Caracterização das propriedades reológicas e dinâmicas de composições de borracha natural com resíduo de EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 301-306, 2004.

OLIVEIRA, L. M. et al. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas Flexíveis**. Campinas, CETEA/SP, 1996.

Paraíba é o 3º maior produtor de calçados do Brasil - SEBRAE. Correio da Paraíba. Disponível em: <http://www.a-paraiba.com/diretorio/gotoframe.php?id=85>>. Acesso em 18 fev. 2008.

ROCHA, E. C. et al. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. São Leopoldo, SENAI/RS, 2000.

ROLIM, Aline Marques,. **A reciclagem de resíduos de EVA da indústria calçadista.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 200?.

SETOR DE RECICLAGEM Disponível em:
<<http://www.setorreciclagem.com.br/modules.php?name=News&file=article&sid=326>> Acesso em: 10 mai. 2007.

SERRANO, C. L. S. Mapeamento dos resíduos poliméricos produzidos pela indústria calçadista na região do Vale dos Sinos. CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6.,. **Anais...** Gramado, 2000.

SERRANO, C. L.; REICHERT, I. K.; METZ, L. E. G. Levantamento dos resíduos sólidos gerados pela indústria calçadista. **Tecnicouro**, v. 22, n. 09, nov. 2001.

SILEVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos Orgânicos.**, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

Sistema brasileiro de respostas técnicas: Ministério da Ciência e Tecnologia:
Disponível em:
<<http://sbirt.ibict.br/upload/sbirt2709.html?PHPSESSID=743476894369a620f92b3277d71d85f9>>. Acesso em: 05 mai. 2007.

SILVA, D. A. **Caracterização microestrutural de pastas de cimento aditivadas com polímeros HEC e EVA.** Porto Alegre. Associação Nacional da Tecnologia do Ambiente Construído. 2002. p. 31-46.

SILVA, Marivaldo W. S; CARVALHO, Laura H.; OLIVEIRA, Nata M.; **Aplicação de resíduos de EVA no design de calçados.** In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE CICLO DE VIDA, 1. São Paulo, 2007.

SILVA, Marivaldo W.S.; OLIVEIRA, Natã M. **A. Aplicação de resíduos de EVA na confecção de calçados.** Trabalho de Conclusão do Curso de Desenho Industrial - UFCG. Campina Grande, 2005.

SCHMIDT, M. R. **Modelagem técnica de calçados.** 2. ed. Porto Alegre, SENAI, 1995.

SPINACÉ, M. A. S. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

SOARES, Bluma G. **Efeito da compatibilização da mistura NBR/EVA sobre sua morfologia de fase co-contínua.** *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 28-35, 2003.

SOUSA, Aldo Sílvio. **Elaboração de formulações à base de EVA como material expandido com aplicações em solas e entre-solas.** Relatório de Estágio Integrado de Engenharia de Materiais – UFCG. Campina Grande, 2007.

SPINACÉ, M. A. S. A Tecnologia da reciclagem de Polímeros. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

STAEL G.C. Impact behavior of sugarcane bagasse waste–EVA composites. **Polymer Testing**. v. 20, 2001.

VALERA-Zaragoza M., Thermal stability and flammability properties of heterophasic PPeEP/EVA/organoclay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, 2006.

VALLE, C. E. **Qualidade Ambiental: como ser competitivo protegendo o meio ambiente:** como se preparar para as normas ISO 14000. Pioneira, 1995.

VARGAS, E. Ramires et al; Degradation effects on the rheological and mechanical properties of multi-extruded blends of impact-modified polypropylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). **Polymer Degradation and Stability**, p. 301-307, 2004.

VIEIRA, Luis. Diferentes materiais buscam melhorar a performance dos calçados. **Tecnicouro**. p. 24-27. 2007.

VELHO, Sérgio Roberto Knorr. Reciclagem de calçados: atualidades e oportunidades. **Tecnicouro**, p. 50-52. Mai./Jun., 2007.

ZATTERA, A.J. et al. Caracterização de resíduos de copolímeros de Etileno Acetato de Vinila – EVA. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 73-78, 2005.

ZERO HORA. Disponível em :
<<http://www.mj.gov.br/combatepirataria/shownews.asp?id=434>> Acesso em: 05 jun. 2007.

ANEXOS



ANEXO III ESPECIFICAÇÕES DE ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES NAFTÊNICOS PETROBRAS⁽¹⁾

PRODUTO		Método(s)		LUB-NH10		LUB-NH20		LUB-NH140	
Característica	Unidade	Nacional	Estrangeiro	Limites		Limites		Limites	
				min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.
Aparência	-	visual	visual	limpido e transparente		limpido e transparente		limpido e transparente	
Cor ASTM	-	MB 351	ASTM D1500	-	0,5	-	1,0	-	2,5
Densidade a 20/4 °C	-	-	ASTM D1298	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Viscosidade cinemática a 40 °C	cSt	NBR 10441	ASTM D445	9,7	10,7	20,0	23,0	135,0	150,0
Viscosidade cinemática a 100 °C	cSt	NBR 10441	ASTM D445	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Cinza Oxidada	% m/m	NBR 9842	ASTM D482	-	0,005	-	0,005	-	0,005
Corrosividade ao Cu 100 °C, 3h	-	NBR 14359	ASTM D130	-	1,0	-	1,0	-	1,0
Índice de viscosidade	-	NBR 14358	ASTM D2270	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Ponto de fluidez	°C	NBR 11349	ASTM D97	-	-39	-	-33	-	-18
Ponto de fulgor	°C	NBR 11341	ASTM D92	144	-	158	-	210	-
Índice de neutralização total	Mg KOH/g	NBR 14248	ASTM D 974	-	0,05	-	0,05	-	0,05
Resíduo de carbono Ramsbottom	% m/m	NBR 14318	ASTM D524	-	0,10	-	0,10	-	0,15
Teor de enxofre	% massa	MB 902	ASTM D1552	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Ponto de Anilina	°C	NBR 11343	ASTM D611	60	-	anotar	anotar	anotar	anotar
Distribuição de Carbonos (Ca-Cn-Cp)	%	-	ASTM D3238	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Poliaromáticos	% m/m	-	IP 346	-	-	-	-	-	3,0
Água por Karl Fischer	ppm	-	ASTM D1744	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar

(1) Atendem aos requisitos especificados pela Portaria ANP 129/99 (30/08/99), republicada no DOU de 30/09/99.

Designação Comercial:

- LUB-NH10: Óleo Lubrificante Básico Naftênico 10
- LUB-NH20: Óleo Lubrificante Básico Naftênico 20
- LUB-NH140: Óleo Lubrificante Básico Naftênico 140

Corpos de Prova – Ensaios de Tração



