

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO E DA GRANULOMETRIA NA
RECICLABILIDADE DE EVA EXPANDIDO**

Carlos Eduardo Avelleda

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO E DA GRANULOMETRIA NA
RECICLABILIDADE DE EVA EXPANDIDO**

Carlos Eduardo Avelleda

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2016

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Luis Catto (UNIVATES)

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti (IFRS)

Prof^a. Dr^a Franciéli Müller (UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

“ Vencer a si próprio é a maior das vitórias.”

Platão (428-347 A.C.)

DEDICATÓRIA

À minha família, base de tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana por toda sua dedicação e competência na orientação deste trabalho.

Ao LAPOL/UFRGS pelo apoio e utilização de seus laboratórios e equipamentos.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – IFRS / campus Farroupilha, meu local de trabalho, por todo o apoio recebido e pelo uso dos laboratórios e equipamentos.

À Grendene S. A. por todo o material fornecido e pelo apoio técnico.

À Beplast Indústria e Comércio de Plásticos Ltda por todo o apoio técnico.

Ao meu estimado Professor Marco Antônio Silva, in memoriam, que até poucos dias antes de sua partida não mediu esforços para me auxiliar com seus conhecimentos e com o apoio técnico de sua empresa, Consultoria Química Lavoisier.

A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, o meu reconhecimento. Em especial, aos amigos e colegas de trabalho Edson Luiz Francisquetti, Douglas Alexandre Simon, Luiz Mario Angeloni e Daniela Lupinacci Villanova pela imensa contribuição de seus conhecimentos e pelas tantas ocasiões em que me favoreceram nos horários de trabalho para que eu pudesse realizar as tarefas do Mestrado.

À minha esposa, Fabiane, pelo apoio e por estar sempre ao meu lado.

À minha mãe, Regina Dóris, que tanto me incentivou a buscar permanentemente o conhecimento e ao meu pai, Carlos, ambos in memoriam.

Agradeço a Deus pelo dom da vida eterna e por me conceder tantos privilégios, entre eles, a realização deste trabalho.

Muito obrigado

TRABALHOS PUBLICADOS

Resultados parciais deste trabalho foram publicados nos seguintes eventos:

- **AVELLEDA, C. E.**; SANTANA, R. M. C.; FRANCISQUETTI, E. L.. Avaliação do resíduo industrial de EVA expandido como agente nucleante com resina virgem. 13º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol). Natal/RN. 2015.
- **AVELLEDA, C. E.**; SANTANA, R. M. C.; FRANCISQUETTI, E. L.. Análise térmica em blendas de EVA expandido. XI Simposio Argentino de Polímeros (SAP). Santa Fe / Argentina. 2015.
- **AVELLEDA, C. E.**; SANTANA, R. M. C.. Avaliação do desempenho mecânico de tatames produzidos a partir da reciclagem de resíduos industriais de EVA - 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente (FIEMA) – Bento Gonçalves/RS, 2014.
- **AVELLEDA, C. E.**; SANTANA, R. M. C.. Influência do teor de reticulante na reciclagem de EVA - V Congreso Interamericano de Residuos Solidos y XXXI Congreso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental (AIDIS/DIRSA) – Lima / Peru. 2013.
- **AVELLEDA, C. E.**; SANTANA, R. M. C.. Avaliação da reciclabilidade do EVA a partir da reciclagem primária de resíduos industriais deste material. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais (CBECIMAT) - ABM, ABPOL (ISSN 1519-4787) Joinville/SC. 2012.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo geral	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Histórico dos polímeros	20
3.2 Polímero	20
3.2.1 Ligações químicas nos polímeros	21
3.2.2 Características químicas e estruturais	21
3.2.3 Características estruturais de copolímeros	22
3.3 EVA, copolímero de etileno acetato de vinila	24
3.3.1 Processo de obtenção do EVA	25
3.3.2 Tipos de processo de obtenção do EVA	26
3.3.3 Teor de acetato de vinila	27
3.4 Espumas	28
3.4.1 Técnicas de produção de espumas de EVA	31
3.4.2 O Processo produtivo do EVA “expandido”	33
3.4.3 Reciclagem do eva expandido	35
3.4.3.1 Reciclagem química	35
3.4.3.2 Reciclagem energética	35
3.4.3.3 Reciclagem mecânica	35
4. EXPERIMENTAL	37
4.1 Materiais	37
4.1.1 Resina	37
4.1.2 Aditivos	38
4.1.3 Carga	39
4.1.4 Formulação	39
4.2. Metodologia	39
4.2.1 Coleta dos resíduos	41
4.2.2 Moagem dos resíduos	41
4.2.3 Procedimento metodológico	43
4.2.3.1 ETAPA 1 - Variável: granulometria	43
4.2.3.2 ETAPA 2 - Variável: teor de EVAri adicionado	43

4.2.3.3 ETAPA 3 - Variável: teor de peróxido	44
4.2.4 Homogeneização da blenda em calandra	44
4.2.5 Compressão térmica da blenda	45
4.3 Caracterização	46
4.3.1 Análise Química	46
4.3.2 Ensaio Físicos	46
4.3.2.1 Granulometria	46
4.3.2.2 Densidade	46
4.3.3 Ensaio Mecânicos	47
4.3.3.1 <i>Compression set</i> ou Ensaio de Deformação Permanente por Compressão (DPC)	47
4.3.3.2 Resistência à Compressão	47
4.3.3.3 Dureza	47
4.3.3.4 Ensaio de Tração	48
4.3.4 Propriedades morfológicas - (MEV)	48
4.3.5 Propriedades reológicas - Índice de Fluidez do Fundido (MFI)	48
4.3.6 Propriedades térmicas	49
4.3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	49
4.3.6.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Etapa 1.....	50
5.1.1 Propriedades Físicas	50
5.1.1.1 Granulometria	50
5.1.1.2 Densidade	51
5.1.2 Propriedades Morfológicas	52
5.1.3 Propriedades Mecânicas	53
5.1.3.1 <i>Compression set</i> ou Ensaio de Deformação Permanente por Compressão (DPC)	53
5.1.3.2 Resistência à Compressão	54
5.1.3.3 Dureza das placas expandidas	55
5.1.3.4 Ensaio de Tração	56
5.2 Etapa 2	58
5.2.1 Propriedade Física - Densidade	59
5.2.2 Propriedades Morfológicas (MEV)	60

5.2.3 Propriedades Mecânicas	62
5.2.3.1 <i>Compression set</i> ou Ensaio de Deformação Permanente por Compressão (DPC)	62
5.2.3.2 Resistência à Compressão	63
5.2.3.3 Dureza	64
5.2.3.4 Resistência à Tração	65
5.2.4 Propriedades Reológicas – Índice de fluidez do fundido (MFI)	66
5.2.5 Propriedades Térmicas	66
5.2.5.1 Análise termogravimétrica TGA	66
5.2.5.2 Calorimetria diferencial exploratória DSC	68
5.3 Etapa 3	70
5.3.1 Propriedade Física - Densidade	70
5.3.2 Propriedades Mecânicas	70
5.3.2.1 <i>Compression set</i> ou Ensaio de Deformação Permanente por Compressão (DPC)	70
5.3.2.2 Resistência à Compressão	71
5.3.2.3 Dureza	72
5.3.2.4 Resistência à Tração	72
6 CONCLUSÕES	74
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
8 BIBLIOGRAFIA	76
9. APÊNDICE	83
9.1 A Matriz	83
9.2 Processamento das amostras	84
9.3 Diagrama de FTIR dos resíduos	87
9.4 Termogramas de TGA	87
9.5 Termogramas de DSC	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do etileno	21
Figura 2 – Formas estruturais dos polímeros	22
Figura 3 - Formação do polietileno	23
Figura 4 - Aplicações do EVA em : (a) Calçados, (b) Brinquedos, (c) Adesivo, (d) Tatame	24
Figura 5 - Acetato de vinila: (a) Fórmula estrutural, (b) Estrutura tridimensional ...	25
Figura 6 – Reator tipo autoclave	26
Figura 7 – Reator tubular	27
Figura 8 – Espuma com: (a) Células abertas, (b) Células fechadas	29
Figura 9 – Espuma: (a) de sabão, (b) pela teoria de Weaire-Phelan	29
Figura 10 – Fórmula estrutural da azodicarbonamida	32
Figura 11 – Fluxograma do processo produtivo da espuma de EVA	33
Figura 12 – Mistura: (a) Em calandra, (b) Placa ainda sem expansão	34
Figura 13: Fluxograma da metodologia utilizada	40
Figura 14: Placa e palmilha em EVA	41
Figura 15 – Imagens de: (a) Aglutinador, (b) Amostra de EVA	41
Figura 16 - Placas de EVA reciclado onde (a):EVAri-0 aglut, (b):EVAri-10 aglut, (c):EVAri-40 aglut e (d):EVA-10 micronizado.....	42
Figura 17 - Corpos de prova para ensaios de densidade, compressão e <i>compression set</i> , onde superior: EVAri-0 aglut, médio: EVAri-10 aglut, inferior: EVAri-10 micronizado	42
Figura 18 – Homogeneização da blenda em calandra	44
Figura 19 – Imagem de placa expandida obtida por compressão térmica	45
Figura 20 – Amostras após separação granulométrica	46
Figura 21 - Equipamento utilizado no ensaio de DPC	47
Figura 22 - Durômetro com escala Shore OO	47
Figura 23 - Equipamento para ensaio de tração	48
Figura 24 - Plastômetro para ensaio de índice fluidez	48
Figura 25 - Equipamento para ensaio TGA	49
Figura 26 – Calorímetro diferencial de varredura	49
Figura 27 - Distribuição granulométrica do EVAri	50
Figura 28 - Densidade média das amostras com 28% de VA	51

Figura 29 - Densidade média das amostras com 20% de VA	52
Figura 30 - Micrografia (MEV aumento 85X) com 10 pcr de EVArI aglutinado	52
Figura 31 - Micrografia (MEV aumento 50X) da amostra de EVA com 10 pcr de EVArI micronizado	53
Figura 32 - Resultados do ensaio de <i>Compression set</i> (DPC)	53
Figura 33 - Resistência à compressão de amostras em função do teor de acetato (VA) e da granulometria	54
Figura 34 - Resultados comparativos da dureza das amostras avaliadas.....	55
Figura 35 - Resultados comparativos da resistência à tração das amostras avaliadas	56
Figura 36 - Amostras das placas expandidas de EVA sem e com EVArI	58
Figura 37 - Amostra de EVA expandido com 40 pcr de EVArI	58
Figura 38 - Densidade aparente das amostras antes e após ensaio de <i>Compression set</i>	59
Figura 39 - Imagem de amostra sem adição de EVArI com aumento de 85x	60
Figura 40 - Imagem de MEV da amostra sem adição de EVArI com aumento de 500x	60
Figura 41 - Imagem de MEV de amostra com 40pcr de EVArI com aumento de 85x	61
Figura 42 - Imagem de MEV de amostra com 40pcr de EVArI com aumento de 500x	62
Figura 43 - Resultados do ensaio de Deformação permanente das amostras avaliadas	63
Figura 44 - Resultados do ensaio de compressão das amostras avaliadas	63
Figura 45 - Resultados do ensaio de dureza das amostras avaliadas	64
Figura 46 - Resultados do ensaio de tração das amostras avaliadas	65
Figura 47 - Resultados do Índice de Fluidiez das amostras avaliadas	66
Figura 48 – Curvas de TGA das amostras avaliadas da segunda etapa	67
Figura 49 - Curvas de fusão sobrepostas das amostras avaliadas no segundo aquecimento da análise por DSC	68
Figura 50 - Curvas de cristalização sobrepostas obtidas no resfriamento da análise por DSC	69
Figura 51 - Densidade aparente das placas antes e após ensaio de <i>Compression set</i>	70

Figura 52 - % de Deformação permanente das amostras avaliadas	71
Figura 53 - Resultados do ensaio de resistência à compressão das amostras avaliadas	71
Figura 54 - Resultados do ensaio de dureza das amostras avaliadas	72
Figura 55 - Resultados do ensaio de tração das amostras avaliadas	72
Figura 56 - Matriz e tampa	83
Figura 57 - A matriz e uma placa produzida	83
Figura 58 - Problemas de qualidade na prensagem térmica das placas	84
Figura 59 - Problemas de qualidade na prensagem térmica das placas	85
Figura 60 - Problemas de qualidade na prensagem térmica das placas	86
Figura 61 - FTIR dos resíduos	87
Figura 62 - TGA do peróxido bisfenol.....	87
Figura 63 - TGA do expansor azodicarbonamida	88
Figura 64 - TGA da resina 28% VA	88
Figura 65 - TGA de placa sem adição de resíduo	89
Figura 66 - TGA de placa com 10 pcr de resíduo	89
Figura 67 - TGA de placa com 40 pcr de resíduo	90
Figura 68 - Cristalização de placa sem adição de resíduo	91
Figura 69 - Cristalização de placa com adição de 10 pcr de resíduo	92
Figura 70 - Cristalização de placa com adição de 40 pcr de resíduo	92
Figura 71 - Fusão de placa sem adição de resíduo	93
Figura 72 - Fusão de placa com adição de 10 pcr de resíduo	93
Figura 73 - Fusão de placa com adição de 40 pcr de resíduo	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do EVA em função do teor de acetato de vinila	28
Tabela 2: Propriedades das resinas de EVA	37
Tabela 3: Composição do EVA expandido	39
Tabela 4: Composição das amostras analisadas da etapa 1.....	43
Tabela 5: Composição das amostras analisadas da etapa 2	44
Tabela 6: Composição das amostras analisadas da etapa 3	44
Tabela 7: Resultados comparativos dos ensaios de tração	57
Tabela 8: Resultados comparativos dos ensaios mecânicos de amostras de EVAe com 20 e 28% de VA e 30 pcr de EVArI	57
Tabela 9: Resultados do ensaio de tração das amostras avaliadas	65
Tabela 10: Resultados dos ensaios mecânicos das amostras avaliadas	66
Tabela 11: Resultado da análise de TGA das amostras avaliadas	68
Tabela 12: Dados do DSC das amostras	69
Tabela 13: Resultados comparativos do ensaio de tração das amostras avaliadas.	73
Tabela 14: Resultados comparativos dos ensaios mecânicos das amostras avaliadas	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM: American Society of Testing and Materials.

BV: Borracha vulcanizada.

Compression set: Deformação permanente por compressão.

DPC: Deformação permanente por compressão.

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura.

EVA: Copolímero etileno vinil acetato.

EVAe: EVA expandido.

EVari: Resíduo industrial de EVA.

EVAv: Resina de EVA virgem.

FTIR: Infravermelho com transformada de Fourier.

IFRS: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

Mesh: Unidade que mede a capacidade de filtragem de uma tela.

MFI: Melt Flow Index ou Índice de fluidez do fundido.

PCR: Partes por 100 partes de resina.

PEBD: Polietileno de baixa densidade.

PET: Poli(tereftalato de etileno).

RSU: Resíduo sólido urbano.

SAE: Society of Automotive Engineering.

T_c: Temperatura de cristalização.

TGA: Análise Termogravimétrica.

T_m: Temperatura de fusão.

TPE: Elastômero termoplástico.

TPU: Poliuretano termoplástico.

TR: Borracha termoplástica.

RESUMO

O EVA expandido é um material amplamente utilizado, principalmente na área calçadista, e que tem grandes perspectivas nas suas aplicações. Por outro lado, é muito pouco explorado em termos de reaproveitamento, o que tem gerado, desta forma, grande quantidade de resíduo industrial. É sabido que a estrutura reticulada resultante limita muito seu reaproveitamento mas, entre as razões do baixo reaproveitamento deste material, destacam-se dois fatores fundamentais: primeiramente, a micronização dos resíduos antes da sua adição como carga, recurso largamente utilizado atualmente, que eleva muito o custo do reprocessamento tornando-o inviável economicamente; e o segundo fator são as técnicas de seu reprocessamento ainda não totalmente dominadas, conduzindo a um comportamento imprevisível do material em muitas situações. Somados estes fatores tem-se que a sua reciclagem é pouco praticada. Nesse sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da incorporação de resíduo de EVA expandido sobre as propriedades termomecânicas da espuma de EVA envolvendo fatores de destacada importância no processamento e na formulação deste material. Foram utilizadas placas de EVA expandido provenientes de resíduo industrial, EVA virgem, agentes de expansão e de reticulação. A execução da pesquisa foi realizada em três etapas, sendo que na primeira etapa a variável foi a granulometria da carga (EVA_{ri}) mediante adição de resíduos com e sem micronização; na segunda etapa foi o teor de resíduo de EVA (EVA_{ri}) adicionado como carga (0, 10 e 40 pcr) e, finalmente, na última etapa a concentração de agente reticulante foi avaliada como variável (0,4; 0,9 e 1,2 pcr). As amostras foram caracterizadas por ensaios físicos, mecânicos, térmicos, químicos, reológicos e morfológicos. Resultados da 1ª etapa mostraram que é possível reciclar sem a necessidade de micronização. Da 2ª etapa conclui-se que o teor de EVA_{ri} ideal é de 10 pcr e da última etapa, que o teor de peróxido de 0,9 pcr é a melhor opção. A partir dos resultados obtidos conclui-se, entretanto, que é possível a adição de resíduo em quantidades superiores à dos teores analisados mediante um controle mais apurado do processo, objetivo que pode ser alcançado se houver um domínio mais amplo das variáveis envolvidas.

ABSTRACT

EVA expanded is a widely used, mainly in the area footwear, and which have great prospects in their applications. On the other hand, is little explored in terms of recycling, which has generated in this way, large quantity of industrial waste. It is known that the reticulate structure resulting limits your reuse but, among the reasons of the low reuse of this material are two fundamental factors: first, the micronization of waste prior to their addition as filler, feature widely used currently, raises the cost of reprocessing making it economically unviable and the second factor is its reprocessing techniques not yet fully mastered, leading to unpredictable behavior of material in many situations. Together these factors have that recycling is little practiced. In this sense, this work aims to evaluate the influence of incorporation of residue of EVA expanded on the thermomechanical properties of EVA foam involving highlighted important factors in processing and in the formulation of this material. EVA expanded boards were used from industrial waste, virgin EVA, expansion and crosslinking agents. The implementation of the research was conducted in three steps, in the first step the variable was the size of the filler (EVA_{ri}) by addition of waste with and without micronization; in the second stage was the residue content of EVA (EVA_{ri}) added as filler (0, 10 and 40 pcr) and, finally, in the last step the crosslinker concentration was assessed as variable (0.4, 0.9 and 1.2 pcr). The samples were characterized by physical, mechanical, thermal, chemical, rheology and morphological tests. Results of the first round showed that it is possible to recycle without the need of micronization. The second step is concluded that the ideal EVA_{ri} content is 10 pcr and the last step, the peroxide content of 0.9 pcr is the best option. From the results obtained concluded, however, that it is possible the addition of waste in quantities exceeding the levels analyzed by a more accurate control of the process, that goal can be achieved if there is a wider domain of the variables involved.

1. INTRODUÇÃO

O zelo para com o meio ambiente e o planeta de amanhã são temas cada vez mais presentes no nosso cotidiano e, ocupando posição destacada neste contexto, está a questão dos resíduos gerados pela sociedade os quais contém, em grande parte, elementos de difícil absorção pela natureza [1-2].

Paralelamente ao problema do encaminhamento dos resíduos tem-se o avanço desenfreado do uso de produtos descartáveis e suas embalagens, ambos com tempo de aplicação relativamente curto, aliado a um longo período de decomposição dos materiais poliméricos, fazendo com que os aterros sanitários tenham, conseqüentemente, uma vida útil cada vez menor, o que exige alternativas eficazes e agilidade em soluções que venham minimizar o impacto ambiental dentro do mundo consumista em que vivemos [3-4]. Com relação à produção de itens descartáveis alguns setores da economia predominam como, por exemplo, a moda e a tecnologia [2,5].

Entre os resíduos gerados, os que maiores danos causam ao meio ambiente são os sólidos, devido, principalmente, ao volume ocupado, além da contaminação ambiental. Há uma relação direta entre resíduos sólidos e problemas ambientais, englobando a poluição dos recursos naturais (solo, água e ar) e a saúde humana. É por esse motivo que o gerenciamento de resíduos sólidos tem prioridade nas políticas públicas ambientais no Brasil e no mundo [6]. Aumenta, a cada dia, a necessidade do uso de medidas que minimizem a geração de resíduos, desenvolvendo-se a sua reutilização assim como sua reciclagem e adotando-se o uso de recursos naturais renováveis, em concordância com o desenvolvimento industrial [7].

De um modo geral, o consumo das famílias gera os chamados resíduos sólidos urbanos (RSU), em sua maioria resíduos pós-consumo. As indústrias, por sua vez, também geram resíduos ao processarem seus produtos e os resíduos industriais são, na sua maioria, pré-consumo. Grande parte destas indústrias realiza reciclagem interna ou, ainda, encaminham seus resíduos para reciclagem externa. Os resíduos industriais se diferem dos resíduos domiciliares, uma vez que os resíduos industriais são gerados de forma mais constante, o que os torna uma fonte complementar de matéria prima [2,8].

Entre os vários setores produtivos, a fabricação de calçados é responsável por uma considerável quantidade de resíduos sólidos, sendo estes de grande

preocupação devido à diversidade de sua composição. Dentre os resíduos gerados por este setor, encontram-se: aparas de couro curtido, espumas, restos de materiais sintéticos, borracha, EVA (copolímero de etileno acetato de vinila), PU (poliuretano), tecidos, materiais a base de celulose e madeira, etc [9]. Resíduos calçadistas, de um modo geral, são de difícil tratamento, principalmente pela pluralidade de componentes, e, atualmente, grande parte tem sido destinada a aterros [10].

Na produção mundial de calçados o Brasil ocupa a terceira posição, com mais de 800 milhões de pares produzidos em 2011, sendo o oitavo maior exportador mundial até 2010 [7,11]. A indústria calçadista nacional tem se interessado de forma significativa por práticas de produção cada vez mais limpas devido, sobretudo, à necessidade de certificações com reconhecimento internacional e pela escassez dos recursos naturais [12]. A incorporação da variável ambiental é necessária para a sobrevivência das nossas organizações do setor calçadista, as quais necessitam se enquadrar nas normas internacionais para que continuem a exportar seus produtos. O acompanhamento dos impactos ambientais indica que, com uso de ferramentas adequadas, as empresas podem ser competitivas no comércio exterior [7,13].

Tanto o consumo responsável como a correta gestão dos resíduos, com foco na sua redução, são assuntos relativamente novos no Brasil, não remontando a mais de 20 anos [2,5]. Destacam-se, no Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei 12.305/2010 e o programa “Origem Sustentável”, implantado em 2013 e destinado a empresas calçadistas que incorporam a sustentabilidade em seus processos. Estas recebem o selo “Origem Sustentável”, uma certificação que contempla os setores calçadista, de componentes e entidades afins [7].

Entretanto, são escassos os registros de iniciativas para reaproveitamento de resíduos, indicando um longo caminho a trilhar neste sentido e a necessidade de estudos exploratórios na área [14]. Esforços para redução de impactos oriundos dos resíduos gerados ao longo da cadeia produtiva de calçados têm sido feitos de maneira incremental e segmentada, e o conhecimento acumulado sobre o tema até o presente é esparso [14-15]. Embora, atualmente, Rio Grande do Sul, São Paulo e Ceará liderem a produção de calçados no país, quase todos os registros se referem apenas ao Rio Grande do Sul, havendo, inclusive, um “Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no Rio Grande do Sul” [16], porém datado de 2003 e, quase que exclusivamente, expressando dados do setor coureiro-calçadista [14].

Na produção nacional de calçados o plástico e a borracha têm participação significativa, na qual se inserem os chinelos e as sandálias, com participação de 56,5% [17]. Encontram grande aplicação nestes produtos os polímeros na forma expandida, também chamados de “espumas”, a cada dia mais utilizados em aplicações que exigem uma combinação entre maciez e elasticidade, necessidades frequentemente encontradas na indústria calçadista, mas também na automobilística, moveleira, na prática de esportes ou ginástica, brinquedos e muitas outras [3]. No processamento há, ainda, a possibilidade de uso de aditivos que permitem variações nas propriedades do material, conferindo características adequadas ao produto final em função das necessidades do mercado. Dentro deste segmento o EVA (copolímero de etileno-acetato de vinila) é muito utilizado na sua forma expandida (EVAe) mas, por outro lado, muito pouco reaproveitado por não admitir reprocessamento devido à sua reticulação.

Aparas de EVA expandido resultantes do corte para produção de solas, palmilhas e reforços são geradas em grande quantidade, o que é considerado por alguns como um fator inerente ao processo [14,18-19]. Devido ao aumento crescente na geração de resíduos de EVA e sua disposição em aterros, torna-se interessante avaliar estratégias de gestão destes resíduos. Não é biodegradável e a decomposição é estimada em 150 anos [20].

Tópicos que envolvam logística reversa e reciclagem são emergentes e relevantes no cenário atual de pesquisa acadêmica [21]. Sob esta ótica fica evidente a necessidade de desenvolvimento tecnológico para reaproveitamento deste material.

Portanto, o objetivo deste trabalho é o estudo da influência da composição e da granulometria na reciclabilidade de EVA expandido.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de parâmetros de formulação e de granulometria no desempenho termomecânico de peças de EVA expandido (EVAe) carregado com resíduo industrial de EVA (EVAri) visto que, hoje, o EVA é um dos polímeros com menor índice de reciclagem no mundo devido às dificuldades de reprocessamento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver a tecnologia do reprocessamento do EVA expandido avaliando a influência exercida:

- Pela presença do resíduo industrial (EVAri) em diferentes teores sobre as propriedades físicas, mecânicas e morfológicas do material.
- Pela presença e teor de carga na cristalização do EVA expandido e nas suas propriedades físicas, mecânicas, reológicas e térmicas.
- Pela variação de três diferentes teores de peróxido sobre as propriedades físicas e mecânicas do material reciclado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma breve apresentação dos materiais poliméricos, em caráter geral, é feita neste capítulo, mostrando a evolução verificada na utilização deste material assim como a problemática na geração de resíduos. Segue-se uma explanação a respeito do material objeto desta pesquisa, o EVA, incluindo sua produção a partir do polietileno, bem como o processamento de sua expansão, dando origem à “espuma de EVA”, passando por uma explanação básica sobre o material “espuma” incluindo as aplicações principais e aspectos de seu reprocessamento.

3.1 Histórico dos polímeros

A utilização de polímeros pelo homem já acontece há milênios, inclusive com registro de uso de vernizes pelos chineses datando de 1000 A.C., ocorrendo inicialmente com uso de materiais poliméricos derivados de animais e plantas como couro, marfim, lã, seda e até a madeira, tendo chegado nos dias atuais, com a evolução da ciência, à produção de polímeros sintéticos destinados às mais variadas aplicações e com uma considerável gama de características químicas e estruturais que definem propriedades e comportamento dos materiais poliméricos desenvolvidos em laboratório e produzidos industrialmente.

No século XX, durante as décadas de 20 e 30 foram estabelecidos os fundamentos da ciência dos polímeros, enquanto que nas décadas de 40, 50 e 60, com os crescentes avanços da química e da engenharia em geral, deu-se o início de uma nova era nesta área. Entre muitos outros destaques tiveram lugar as descobertas de Staudinger (Nobel de química 1953) e o plástico sólido com estrutura química controlada por Karl Ziegler e Giulio Natta (Nobel de química 1963), assim como inovações e desenvolvimento de processos industriais que permitiram a entrada no mercado de novos materiais poliméricos como o poliestireno de alto impacto (HIPS), o politetrafluoretileno (PTFE) também conhecido por *teflon*, o isopor (EPS), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o policarbonato (PC), o poliuretano (PU), o polipropileno (PP), o poliacetil, as resinas de poliéster e epóxi reforçadas com fibra de vidro (*Fiberglass*) [22].

3.2 Polímero

Do ponto de vista químico, o polímero é um material de alta massa molecular cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades. Estas unidades de

repetição são chamadas de “meros”. Forma-se, então, pela união de muitas moléculas simples, uma macromolécula. A matéria-prima do polímero é o monômero, molécula simples que, em grande quantidade, dá origem ao polímero [23-26]. Como exemplo, o monômero etileno, que ocupa importante posição na estrutura do EVA, material foco deste trabalho.

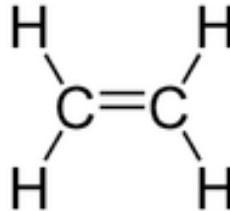


Figura 1: Estrutura química do etileno.

3.2.1 Ligações químicas nos polímeros

A macromolécula é constituída por meros com ligações primárias fortes, denominadas “intramoleculares” e do tipo covalente, mas também podendo haver, em casos muito específicos, ligações iônicas ou até, muito raramente, ligações metálicas. Quanto ao tipo de ligação entre as cadeias poliméricas ou com segmentos de cadeia, estas são chamadas de intermoleculares e geram forças secundárias fracas, podendo ser de dois tipos: Forças de Van der Waals ou Pontes de Hidrogênio [23-26].

3.2.2 Características químicas e estruturais

As características determinam as propriedades e o comportamento dos materiais poliméricos:

- O grau de cristalinidade dos polímeros semicristalinos interfere na massa específica, na rigidez, na resistência mecânica e na ductilidade [23-26].
- O grau de ligações cruzadas está associado à rigidez do material. As ligações cruzadas (*cross linked*) são responsáveis pelas conexões entre os diferentes tipos de monômero que constituem o copolímero e tornam possível a existência da “memória” no material, isto é, o retorno à forma anterior após cessada a ação de uma força deformadora, a principal característica dos elastômeros [23-26].
- A estrutura química tem influência sobre as temperaturas de fusão e transição vítrea [23-26].

Já a forma estrutural da cadeia polimérica influencia as características físicas do polímero [23-26]. Podem estas estruturas ser:

a) Polímeros lineares: quando as unidades repetidas estão unidas entre si por suas extremidades em uma única cadeia. Polímeros assim possuem como característica a flexibilidade (Fig.2-a).

b) Polímeros ramificados: possuem cadeias ramificadas laterais ligadas à cadeia principal que podem resultar de reações paralelas que ocorrem durante a síntese do polímero. São polímeros com menor massa específica e menor capacidade de compactação (Fig.2-b).

c) Polímeros com ligações cruzadas: as cadeias lineares adjacentes estão ligadas umas às outras em várias posições por meio de ligações covalentes. São polímeros com características de elasticidade, por exemplo, as borrachas (Fig.2-c).

d) Polímeros em rede: é o caso de monômeros multifuncionais, ou seja, contém três ou mais ligações covalentes ativas formando redes tridimensionais. Um polímero que possui alta quantidade de ligações cruzadas também pode ser classificado como polímero em rede (Fig.2-d).

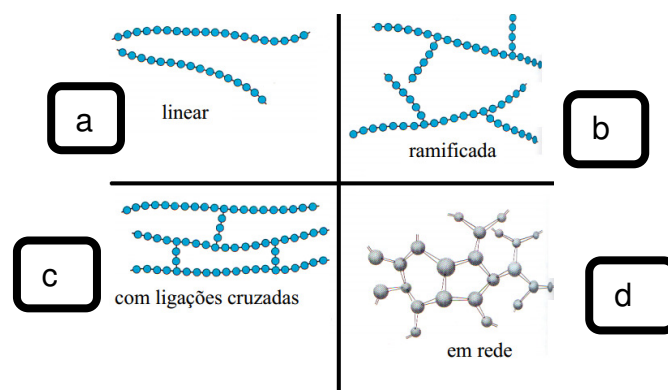


Figura 2: Formas estruturais dos polímeros.

3.2.3 Características estruturais de copolímeros

Classificamos os polímeros de acordo com a homogeneidade presente [23-26]. Existem as seguintes possibilidades:

Homopolímero: é um polímero formado a partir de um único monômero, isto é, um único mero constitui a cadeia principal [23-26]. Por exemplo, o polietileno, cuja fórmula estrutural é apresentada pela Figura 3.

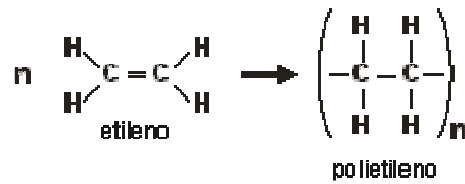


Figura 3: Formação do polietileno.

Copolímero: é um polímero constituído de mais de um tipo de unidade de repetição, ou seja, possui em sua estrutura mais de um tipo de monômero repetido. Os copolímeros são divididos em uma série de classes dependendo da forma em que as diferentes unidades de repetição são distribuídas ao longo da cadeia polimérica [23-26]:

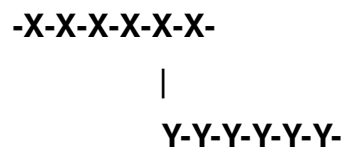
- a) Alternado: observa-se claramente uma distribuição alternada dos meros.



- b) Em bloco: seqüências de ambos os meros se alternam.



- c) Graftizado ou enxertado: ocorre a ligação covalente de cadeias poliméricas de X e de Y.



- d) Aleatório ou estatístico: os meros estão distribuídos ao acaso, sem uma regra definida. Representando-se dois meros distintos por X e Y teríamos então, por exemplo, uma distribuição da seguinte maneira:



3.3 EVA, COPOLÍMERO DE ETILENO ACETATO DE VINILA

O EVA é um copolímero termoplástico cujo lançamento no mercado ocorreu em 1961 pela Dupont. Logo passou a ser utilizado na indústria de transformação, recebendo a adição de cargas, ativadores, auxiliares de processo e pigmentos, entre outros aditivos ou, ainda, outros polímeros como borracha ou termoplásticos e até agentes de expansão quando, neste caso, forma-se a espuma de EVA [27].

Entre as aplicações do EVA encontram-se, conforme mostra a Figura 4, o setor de calçado (Fig. 4-a), brinquedos (Fig. 4-b), adesivos (Fig. 4-c), tatames (Fig. 4-d), e muitas outras como, por exemplo, no setor eletrônico para encapsulamento de silício em células fotovoltaicas, na medicina em próteses e acessórios [27-29].

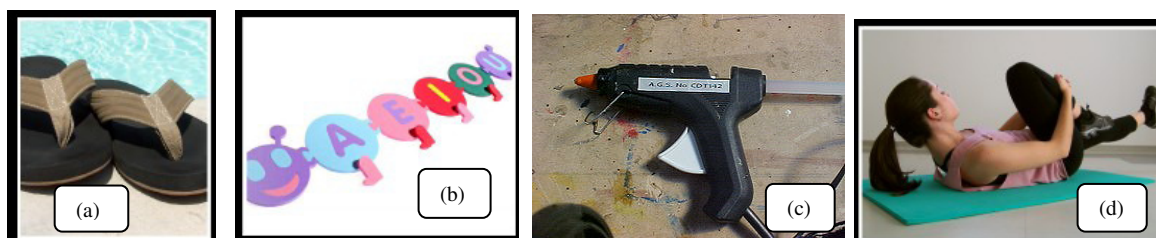


Figura 4: Aplicações do EVA em: (a) Calçados, (b) Brinquedos, (c) Adesivo, (d) Tatame.

O EVA também é usado em embalagens co-extrudadas para alimentos, na fabricação de filmes do tipo *stretch* em revestimento de *pallets* (*stretch hood*), em filmes agroplásticos, em resinas para aplicações específicas do mercado de filmes caracterizados pela menor temperatura de soldagem e maior adesividade [27-29]. Quando usado na formulação de colas, não possui solvente, elevando a qualidade do produto e também contribuindo para reduzir o consumo de solvente assim como o consumo entre usuários de drogas.

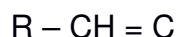
Com o passar dos anos, já com suas qualidades devidamente reconhecidas, o EVA passou a ser utilizado em diversas aplicações e segmentos industriais, mostrando-se um material extremamente versátil devido às suas características físicas e mecânicas específicas, entre elas o toque emborrachado, é lavável, aderente, leve, oferece facilidade de “conformação”, tem resiliência (efeito memória), custo atrativo e boa resistência a água e óleos não contendo substâncias tóxicas ou prejudiciais à saúde, pertencendo à Classe II B - Resíduo inerte [30].

3.3.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO EVA

Os copolímeros de etileno acetato de vinila são obtidos por processo de polimerização semelhante ao do polietileno de baixa densidade (PEBD), mas a partir de copolimerização entre o gás etileno (monômero apolar) e o acetato de vinila (monômero polar) pela da incorporação deste acetato por injeção no reator, porém a produção de EVA requer pressões superiores à do PEBD e exigindo, desta forma, sistemas de média e alta pressão ou de emulsões [27-29].

A reação de polimerização do polietileno é uma reação de “adição” [31-35]. Suas características são:

- * Processo no qual unidades monoméricas insaturadas reagem de modo a formar uma macromolécula linear;
- * A composição do produto restante é um múltiplo exato da unidade monomérica original;



A Figura 5 mostra a estrutura química e tridimensional do acetato de vinila:

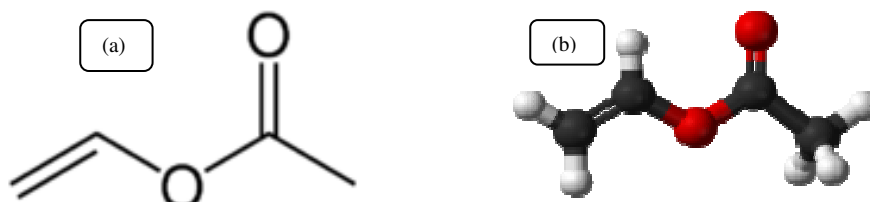


Figura 5: Acetato de vinila: (a) Fórmula estrutural e (b) Estrutura tridimensional.

As características finais dependem das variáveis de processamento [31,35]:

- Se o EVA é produzido em reator tubular ou autoclave sob altas pressões (1000 a 3000 bar), onde as temperaturas variam entre 150 e 350 °C, resulta em teores de acetato de vinila abaixo de 45%, usado para produção de espumas, filmes, peças injetadas, rotomoldagem, etc.
- Já se o processo ocorre sob pressões intermediárias (200 a 1000 bar), onde as temperaturas encontram-se entre 50 e 120 °C, resulta em teor de acetato de vinila entre 40 e 60%, o que eleva a massa com cadeias de tamanho médio a grande, indicado para aplicação em adesivos e blends.

- EVA com *grades* acima de 60% de acetato de vinila em peso são produzidos por emulsão, operando-se com temperaturas entre 30 e 70 °C e pressões inferiores a 200 bar. Neste caso o elevado conteúdo de gel não permite uma reticulação perfeita, o que faz com que o EVA produzido desta forma seja destinado principalmente aos setores de pintura e adesivo.

3.3.2 Tipos de processo para obtenção do EVA:

Autoclave

A polimerização obtida por meio de reatores tipo autoclave confere benefícios na versatilidade, permitindo várias mudanças de *grades* ao longo da produção mensal, com menor perda por material *off grade*. A tecnologia de autoclave aplicada atualmente no Brasil não tem limites para o índice de fluidez. O processo de polimerização por meio de iniciadores de reação (peróxidos) permite melhor controle das reações no reator, com melhor estabilidade e controle reológico dos polímeros [25,31-32]. A Figura 6 ilustra o funcionamento de um reator tipo autoclave.

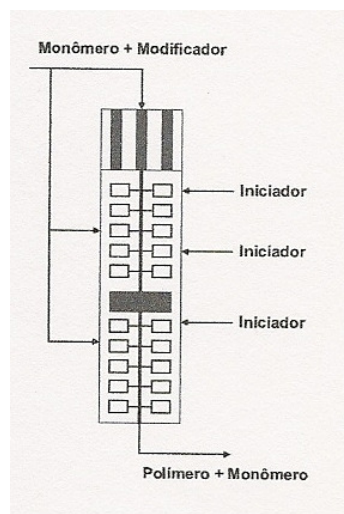


Figura 6: Reator tipo autoclave [32].

Tubular

Os reatores tubulares produzem *grades* de EVA com propriedades ópticas excepcionais, destinados para o segmento de filme, característica mais valorizada no mercado de alimentos. Ali o copolímero é usado em embalagens coextrudadas para conferir propriedades de resistência às baixas temperaturas. O produto obtido por autoclave é inadequado para o segmento de filmes para a indústria de

alimentos, pois apresenta nível de géis abaixo do exigido pelo mercado de alimentos, sendo que o processo de reator tubular leva vantagem nesse quesito [25,31,33].

O EVA pode ser usado com PEBD, com PEBD linear ou outros materiais de barreira, como as poliamidas.

O índice de fluidez do fundido (MFI) é definido pelas condições de síntese. O EVA com MFI menor que 3 g/10 min tem aplicação em filmes, entre 3 a 25 g/10 min é mais indicado para espumas e blendas, enquanto que, entre 30 a 300 g/10 min, encontra aplicação em adesivos e tintas [27,31].

Logo, cada processo produtivo tem o correspondente teor de acetato e os *grades* variam, portanto, quanto ao índice de fluidez e quanto ao percentual de acetato de vinila, este último interferindo diretamente na cristalinidade que, por sua vez, define as propriedades do EVA como massa molecular, densidade, dureza e resistência à abrasão. A Figura 7 ilustra o funcionamento de um reator tubular.

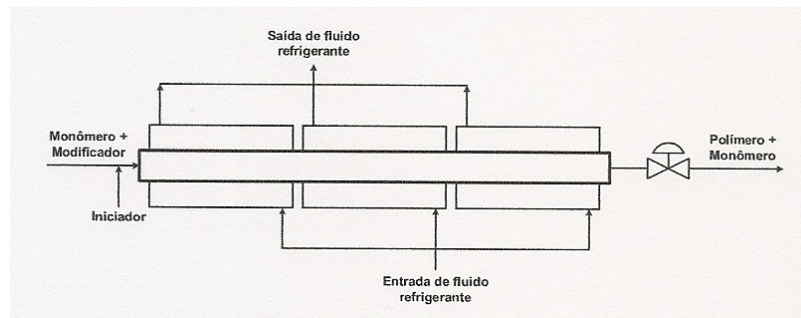


Figura 7: Reator tubular [33].

3.3.3 Teor de acetato de vinila (VA)

As propriedades do EVA são decorrentes de sua cristalinidade que, por sua vez, é controlada pelo teor de acetato de vinila [34-37].

Quanto mais alto o teor de acetato de vinila, mais “borrachoso” fica o produto, enquanto que um baixo teor confere ao copolímero características próximas às do PEBD, ou seja, comportamento predominantemente “termoplástico”. De um modo geral, quando o EVA tem menos de 5% de acetato de vinila (VA), suas propriedades se assemelham às do PEBD enquanto que, com mais de 32% de VA, seu comportamento fica mais próximo dos elastômeros. No comércio o teor de VA fica entre 7 e 40%. Teores abaixo de 10% (baixa concentração) se destinam, normalmente, a filmes. Teores entre 12 e 25% são mais empregados em espumas e teores acima desta faixa são mais usados para adesivos e blendas [27, 31].

Quanto às propriedades, o teor de acetato tem relação direta com o índice de fluidez e relação inversa com a cristalinidade e as propriedades mecânicas, como mostra a Tabela 1 [35,38]:

Tabela 1: Propriedades do EVA em função do teor de acetato de vinila [38].

Aumento no teor de acetato de vinila provoca:		
↑	Resistência ao Impacto	Ponto de Amolecimento
	Flexibilidade	Dureza
	Transparência	Módulo Elástico
	Índice de Fluidez	Cristalinidade
	Densidade	Resistência à Tração
	Adesividade	Rigidez
	Elongação à ruptura	Encolhimento

A Braskem, fornecedora das resinas utilizadas neste trabalho, oferece opções de teores de acetato de vinila de 8,5; 13; 15; 18; 19; 20 e 28%, conforme o objetivo do produto final [39].

3.4 ESPUMAS

O conceito de espuma pressupõe uma configuração geométrica tridimensional, semelhante à de uma rede, onde uma das fases é, necessariamente, gasosa e a outra sólida ou líquida sendo que, na área de materiais, o termo “espuma” se refere a uma estrutura bifásica constituída por uma fase sólida e a outra gasosa [40-41].

A fase sólida constitui a rede em que paredes planas segmentadas formam, nas suas intersecções, arestas de elementos estruturais denominados por “células”, ou seja, vazios distribuídos uniformemente ao longo do material. Estes arranjos tridimensionais podem ter as células “abertas” quando há perfeita comunicação entre os elementos constituintes. São células interligadas que partilham entre si somente as arestas conforme mostra a Figura 8-a, existindo, ainda, as células “fechadas” quando existem elementos enclausurados ou alojados individualmente sem comunicação direta com o meio, neste caso as células são totalmente distintas uma da outra e partilham entre si as arestas e também as paredes [42-44].

A denominação usual encontra nomes como polímero celular, espuma sintética, plástico expandido, espuma plástica, esponja e outros e as espumas se constituíram numa nova classe entre os materiais, trazendo solução para muitas aplicações que requerem propriedades como absorção de impacto e de ruídos, leveza, maciez e isolamento térmico, entre outras [27,43].

Numa rápida comparação entre materiais com células abertas e com células fechadas pode-se afirmar que as células abertas proporcionam melhor absorção de líquidos e maior permeabilidade a gases mas, por outro lado, menor capacidade de isolamento térmico e elétrico [45]. A Figura 8-b exemplifica células fechadas.

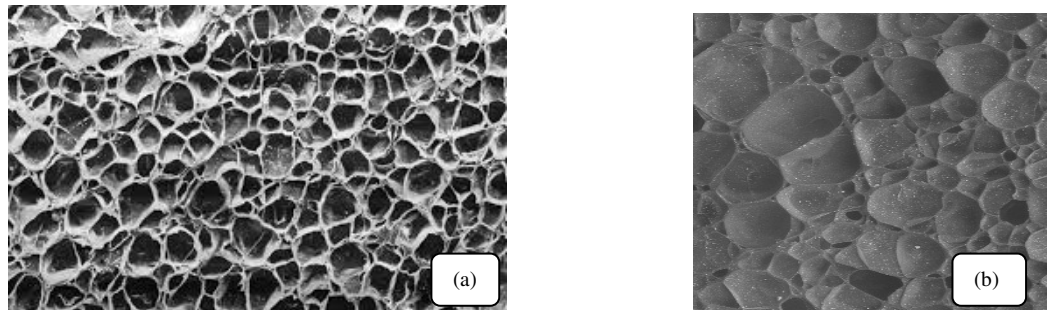


Figura 8: Espuma com: (a) Células abertas, (b) Células fechadas.

De um modo geral, não há espumas que possuam exclusivamente células abertas ou fechadas, sendo que, o que ocorre, é a predominância de uma ou outra na estrutura da espuma [46]. Inclusive, esta variável tem influência sobre propriedades da espuma como, por exemplo, módulo de compressão que é bastante afetado pela relação entre células abertas e fechadas [47].

Enquanto as espumas metálicas só viessem a ter seu uso viabilizado industrialmente na década de 90 devido às dificuldades no seu processo produtivo, as espumas poliméricas já tiveram desde a década de 50 significativos avanços tecnológicos por apresentarem processamento mais fácil [43,48].

De acordo com o processo de fabricação adotado podem ser obtidas diferentes estruturas celulares em relação à morfologia (forma e tamanho das células) atendendo, desta maneira, às diferentes necessidades do mercado [43,48].

Quanto aos estudos sobre a constituição das espumas (Fig. 9), a teoria computacional de Weaire-Phelan merece destaque, envolvendo uma configuração tetraédrica (Fig. 9-b) conforme mostrado para espuma de sabão (Fig. 9-a) [49-54].

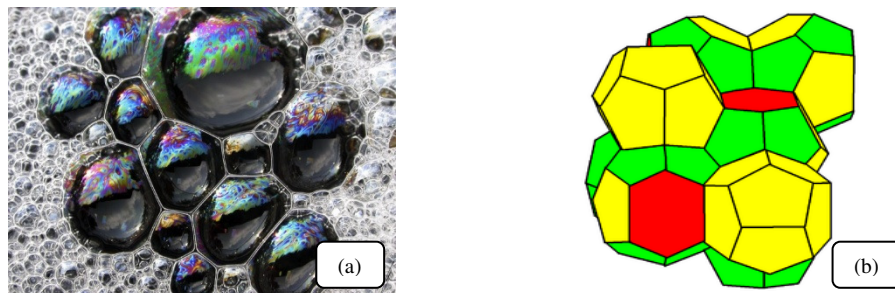


Figura 9: Espuma: (a) de sabão, (b) pela teoria de Weaire-Phelan [blogs.lainformacion.com].

Diversos polímeros permitem a obtenção de espumas mediante adição de agentes expansores à matriz polimérica. A seleção de polímeros para aplicação sob a forma de espuma se baseia, principalmente, nas propriedades requeridas pelo produto final, no grau de dificuldade verificado para processamento do material e, também, dos custos da manufatura [55].

Entre os polímeros mais utilizados na forma expandida estão PU, PP, PE, PVC, PS, EVA e SBR [42].

As propriedades de uma espuma que envolvem maior interesse técnico são a capacidade de isolamento térmico e acústico, a rigidez específica (relação rigidez/peso) e a densidade do material [56].

O EVA é um material com excelente resistência ao ozônio e à ação de intempéries, boa tenacidade a baixas temperaturas e boas propriedades mecânicas [57]. Devido à flexibilidade e ao baixo custo este copolímero vem sendo utilizado na fabricação de vários artefatos [57-58]. Uma das suas mais importantes aplicações é na indústria calçadista [57-59].

A classificação das espumas pode ser feita de acordo com sua rigidez, relacionando sua temperatura de transição vítrea com a temperatura de serviço (flexíveis, rígidas e semi-rígidas), de acordo com sua aplicação (espuma para isolamento, para enchimento ou espuma estrutural) ou, ainda, de acordo com sua densidade (baixa até $100\text{kg}/\text{m}^3$, média de 100 a $600\text{kg}/\text{m}^3$, alta acima de $600\text{kg}/\text{m}^3$) [40,42,45,60].

A densidade tem relação direta com as propriedades mecânicas da espuma [61]. No desenvolvimento de formulações a densidade sempre é uma variável importante permitindo, em termos gerais, a identificação de muitas características da espuma [46]. A espuma de EVA, objeto deste trabalho, usualmente é encontrada no mercado com densidade variando entre 90 e $350\text{kg}/\text{m}^3$ e baixa densidade é o destaque deste material aliada a propriedades mecânicas ideais e baixo custo, não havendo, atualmente, outra espuma polimérica com melhor combinação entre estas características [27].

As espumas de PE, PS e PU rígido apresentam densidades menores que a do EVA expandido mas não oferecendo, porém, a sua flexibilidade. Espumas flexíveis de borracha natural, BR e SBR, quando chegam ao mesmo nível de propriedades mecânicas, adquirem densidade maior do que a espuma de EVA.

Já as espumas de EPDM, PE clorado e resinas acrílicas possuem propriedades semelhantes às do EVA expandido, mas têm preço bem mais elevado [27].

Ainda, para aumentar a gama de aplicações da espuma de EVA, pode ser feita a adição de outros polímeros, elastoméricos ou não, conferindo ao produto final características específicas buscando atender a determinadas necessidades do mercado, por exemplo, mais elasticidade ou maior resiliência, entre outras [41].

Atualmente, embora a espuma de EVA ainda seja muito utilizada, outros materiais têm conquistado posições no mercado de espumas e de materiais flexíveis em geral, justamente pelas crescentes exigências em aplicações específicas dos vários segmentos consumidores em que se busca características como processabilidade mais fácil, menor peso, melhor isolamento térmico, mais versatilidade ou, ainda, melhor reciclabilidade, entre outras. Como exemplos destes materiais temos PU, PVC, TPU, TPE, TR e outros [63-69].

3.4.1 Técnicas de produção de espumas de EVA

A técnica para produção de espumas é milenar e tem origem na preparação de alimentos (pães, bolos, etc) que usava inicialmente meios físicos para enclausurar o ar e, posteriormente, produtos conhecidos como fermentos, que atuam liberando gases sob determinadas condições e permitindo, deste modo, melhor controle do processo. Essa prática foi transferida para a indústria visando a obtenção de espumas sintéticas, inicialmente usando borrachas como matrizes e, posteriormente, se estendendo a quase todos os materiais poliméricos [27,60].

A espuma de EVA possui células predominantemente fechadas com diâmetros variando entre 5 e 100 μm , devido à ação do expansor empregado e também pela elasticidade e a reticulação da estrutura da matriz. O sistema mais utilizado para produção de espumas poliméricas adota a dispersão de gás numa fase polimérica fluída com estabilização da espuma resultante [27,47].

Na maioria destes sistemas a expansão da espuma acontece devido ao aumento das bolhas antes da referida estabilização [70-71].

Espumas poliméricas podem ser obtidas por processos mecânicos, físicos ou químicos [27]. No caso do EVA, destacam-se o físico e o químico [27,72-73].

- **Processo Físico:** uma determinada quantidade de gás é introduzida na massa polimérica, expandindo-se com o aquecimento e formando as células. Como em toda transformação física não há formação de outras substâncias e o processo, na maioria das vezes, é reversível, isto é, a maior ou menor expansão do gás é consequência de uma maior ou menor temperatura. Os expansores mais utilizados neste processo são o dióxido de carbono, o nitrogênio, o T-butano e o N-pentano [42,62].
- **Processo químico:** adotado neste trabalho, o polímero recebe aditivos com função específica de haver reação química a partir de determinada temperatura, formando substâncias que são liberadas na forma de gás que flui através do polímero produzindo as células. Os expansores mais utilizados aqui são os azo compostos, como os derivados da hidrazina, benzoaxinas e tetrazolas [42,62]. A decomposição dos expansores químicos gera, principalmente, N_2 ou CO_2 ou ambos; A azodicarbonamida (AZDN) é um agente de expansão muito empregado em vista de seu custo compensador e da sua ótima relação gás liberado / massa de expansor gerando, na sua decomposição, N_2 , CO, CO_2 e NH_3 [27,73].

A Figura 10 apresenta a fórmula estrutural da azodicarbonamida.

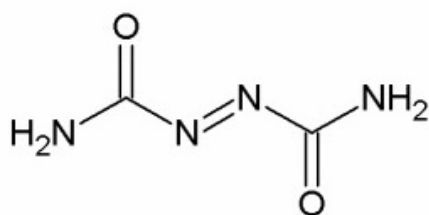


Figura 10: Fórmula estrutural da azodicarbonamida .

3.4.2 O PROCESSO PRODUTIVO DO EVA “EXPANDIDO”

A produção do EVA expandido (espuma) é composta por várias etapas e requer muito conhecimento das fórmulas, das características da matéria-prima e do manuseio dos equipamentos, exigindo mão-de-obra qualificada. Uma das principais etapas é a expansão do material onde, pelo processo adotado neste trabalho, o aumento de volume é proporcionado por reações químicas, sob ação de temperatura [27].

Quanto à moldagem do EVA expandido, podem ser adotados, praticamente, os mesmos procedimentos utilizados com outros polímeros, desde a simples compressão em matrizes com cavidade na forma de um paralelepípedo, dando origem à produção de blocos ou placas, como realizado neste trabalho, ou mesmo usando-se moldes com geometrias específicas para produção de determinadas peças, havendo, também, a possibilidade de processos como a injeção, a extrusão e a moldagem rotacional, esta última, porém, resultando em limitações quanto à resistência mecânica da espuma devido a particularidades do processo e do material [42].

É comum a soldagem de placas de EVA expandido formando bobinas para venda ao mercado consumidor onde, posteriormente, o material é recortado dando forma aos mais variados produtos.

Cada etapa é muito importante para que o resultado final seja plenamente satisfatório. A Figura 11 ilustra o processo produtivo.

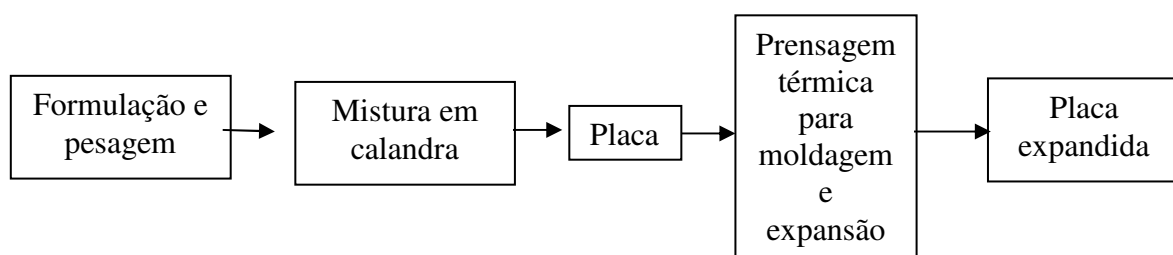


Figura 11: Fluxograma do processo produtivo da espuma de EVA.

3.4.2.1 Etapas do processo produtivo

3.4.2.1.1 PESAGEM

Nesta fase é feita a dosagem gradativa dos componentes das formulações por meio de balanças. Durante a pesagem, os componentes são agrupados por similaridade em recipientes separados para se evitar pré-reações.

3.4.2.1.2 MISTURA

Após a pesagem os componentes devem ser misturados e, nesta etapa, a homogeneização é fundamental. Existe a opção da mistura dos componentes com um misturador fechado (*Bambury*) antes da calandragem. Após, utilizando-se cilindros aquecidos (calandra) a massa resultante forma placas compactas, ainda sem expansão, que são laminadas em espessuras e tamanhos determinados de acordo com a matriz utilizada na prensagem térmica, conforme mostra a Figura 12.

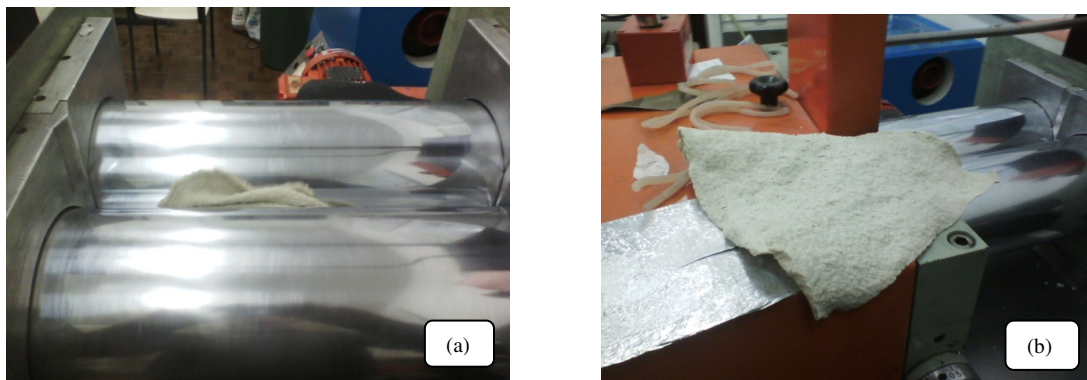


Figura 12: Mistura: (a) Em calandra, (b) Placa ainda sem expansão [autor].

3.4.2.1.3 PROCESSAMENTO

É nesta etapa, no interior de moldes ou matrizes, que ocorre o processo de reticulação e expansão do EVA.

A formação de ligações cruzadas no polímero melhora as propriedades mecânicas do material, aumentando a dureza, a resistência à abrasão e a resiliência por meio do entrelaçamento das cadeias carbônicas, ainda que, como consequência, se tenha algumas limitações na expansão [41, 59].

Na espuma de EVA, as ligações cruzadas aumentam a resistência do fundido da matriz em um nível suficiente para suportar a pressão do gás em expansão, evitando que ele escape da matriz polimérica. Ainda, mediante a reticulação, se obtém um melhor monitoramento da expansão do gás, evitando-se a explosão e o colapso das células, além de conseguir uma maior estabilidade dimensional da espuma [27]. As principais características das placas, como as dimensões e as propriedades de dureza e densidade, são controladas nesta fase do processo [25, 27, 34, 41].

3.4.3 RECICLAGEM DO EVA EXPANDIDO

O EVA, como os materiais poliméricos em geral, pode ser reciclado por 3 vias [27, 74-75]:

3.4.3.1 RECICLAGEM QUÍMICA

Assim como no caso dos outros termofixos, a reciclagem química se torna inviável economicamente devido, principalmente, às seguintes razões [27, 74]:

- a) No caso das amostras de EVA com a presença de teores próximos a 40% de carga de carbonato de cálcio no material virgem, é bastante limitada a obtenção de outras substâncias a partir do reaproveitamento do EVA reticulado.
- b) Devido ao uso de peróxido de dicumila ou bisfenol na reticulação, o oxigênio gera muitos radicais livres, o que provoca acentuada oxidação nos componentes dos equipamentos, reduzindo significativamente sua vida útil.
- c) A aplicação de solventes, sendo os mais usados a acetona, o acetato de etila e o THF, torna inviável o processo pelo alto custo e pela poluição ambiental.

3.4.3.2 RECICLAGEM ENERGÉTICA

Este processo consiste na queima do EVA expandido em fornos para a geração de energia. Uma opção que tem sido bastante adotada no Brasil é a combustão na produção de cimento apresentando, como inconveniente, problemas de contaminação do produto final [75-76]. Por outro lado, em função de sua rápida reação, ocorre um excessivo consumo do EVA como combustível fazendo com que o rendimento da queima se torne muito baixo, apesar do elevado poder calorífico [27, 75-76].

3.4.3.3 RECICLAGEM MECÂNICA

Este processo sim já tem sua viabilidade comprovada para o EVA expandido, porém ainda é muito pouco explorado devido às dificuldades de processamento decorrentes da carência de desenvolvimento tecnológico [27].

O EVA é um termoplástico, entretanto, quando na forma “expandida” se torna um termofixo devido à reação de reticulação. No setor de calçado, o EVA é usado quase que exclusivamente na forma expandida e reticulada, que lhe promove propriedades específicas de acordo com a aplicação, porém são gerados resíduos deste material que, por ser reticulado, não pode ser reprocessado novamente como um termoplástico convencional, o que limita a sua reciclagem mecânica [76].

A reciclagem mecânica de espumas em geral já é praticada pela indústria e, na maioria dos casos, aquelas espumas que contém material termofixo reciclado atendem às especificações das empresas fornecedoras do mercado sendo que, entre estas espumas, as que possuem menor granulometria apresentam melhor desempenho, por exemplo, a espuma de PU utilizada em assentos automotivos pela GM [74].

Na indústria calçadista uma parte significativa dos resíduos de EVAe são gerados na forma de pó proveniente de operações de acabamento nas linhas de produção o que, neste caso, dispensa moagem [83].

4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo encontra-se a descrição dos materiais utilizados, da preparação das amostras de EVA com várias formulações pré-definidas, da metodologia usada para processamento da mistura e a posterior caracterização.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa são descritos a seguir:

4.1.1 Resina: Como matriz polimérica utilizou-se resina Braskem como indica a Tabela 2, sendo que na primeira etapa, justamente aquela que representa maior impacto nos custos de processamento do EVA expandido, usou-se dois tipos distintos de resina para comparação dos resultados, uma com 20 e outra com 28% de acetato. Na segunda e na terceira etapa utilizou-se apenas a resina com VA 28%.

A Tabela 2 fornece as principais propriedades das duas resinas.

Tabela 2: Propriedades das resinas de EVA [39].

Identificação	Índice de Fluidez 190 °C g/10 min	Teor de Acetato de Vinila (%)	Densidade (g/cm^3)	Temp. de Fusão (°C)	Temperatura de Amolecimento (°C)	* Dureza Shore A	* Dureza Shore D
Norma	ASTM D1238	Braskem	ASTM D1505	ASTM D3418	ASTM D1525	ASTM D2240	ASTM D2240
Resina HM2528	25	28	0,950	77	49	80	25
Resina HM150	150	20	0,940	83	46	83	27

*Dureza da resina com valores fornecidos pelo fabricante.

De acordo com o catálogo do fabricante, estas resinas se destinam ao uso como *Hot melt* e não à fabricação de placas. Ocorre que, por uma questão estratégica da empresa calçadista de onde foram coletados os resíduos, adota-se este tipo de resina por ser seu ponto de amolecimento próximo a 40 °C, enquanto que, no caso das resinas indicadas especificamente para produção de placas, esta temperatura fica próxima de 90 °C, o que faz com que o calçado produzido a partir da primeira seja mais flexível e confortável no uso sob temperaturas típicas de verão, acima de 30 °C, inclusive com menor tendência ao surgimento de trincas. Visando manter a compatibilidade entre a resina virgem utilizada na produção das amostras e os resíduos EVAr adicionados optou-se pelo uso do mesmo tipo de resina.

4.1.2 Aditivos utilizados: marcas e fornecedores foram recomendados pelas empresas que deram apoio técnico (Grendene e Beplast).

4.1.2.1 Azodicarbonamida (Porofor BR da Lanxess): atua como agente expansor, liberando os gases responsáveis pela expansão do material na faixa dos 160 °C, se ativado com ZnO e, desta forma, dando origem às células que constituem a espuma [73, 76].

4.1.2.2 Peróxido (bisfenol Perkadox 14/40 da Akzo): é o agente reticulante.

A escolha recaiu sobre o bisfenol por não apresentar mau odor nem causar alergia quando em contato com a pele do operador, as principais desvantagens do uso da dicumila que, apesar de apresentar custo menor, maior índice de reticulação do material por provocar maior abertura dos anéis benzênicos e assegurar, ainda, maior estabilidade ao processamento, está tendo seu uso impedido, inclusive, por leis ambientais. Além disso sua temperatura de decomposição (170 °C) e seu tempo de meia vida são adequados à obtenção de espuma de EVA [74].

4.1.2.3 Óxido de Zinco (BS 300 da Brazinco): atua como “*kicker*” ou “ativador”, reduzindo a temperatura de decomposição do expansor para valores mais próximos do ponto no qual ocorre a reticulação da matriz, neste caso de 220 °C para aproximadamente 160 °C [27, 76].

4.1.2.4 Estearato de Zinco (Rhodia): lubrificante, favorece expansão, desmoldagem e acabamento superficial, funde abaixo do ponto de fusão do polímero (90 °C), é estável, atóxico, e não plastificante, como requer a espuma de EVA [27, 76].

4.1.2.5 Ácido esteárico (Barlocher): também chamado de estearina, atua como lubrificante e, além das mesmas características citadas para o estearato de zinco, sua adição proporciona um fluxo ainda melhor, contribuindo para uma expansão mais uniforme da peça e evitando-se, desta forma, a ocorrência de rechupes. Além disso facilita a homogeneização porque melhora a dispersão das partículas [27, 76].

4.1.3 Carga:

4.1.3.1 Resíduo industrial de EVA (EVAri): na forma de lâminas e placas, os resíduos foram coletados junto a uma empresa calçadista da região (Grendene).

4.1.3.2 Carbonato de cálcio (Carbomil precipitado, granulometria de 1 a 10 μm): é a carga mais usada na espuma de EVA pelo custo compensador aliado a melhorias nas propriedades mecânicas do material. A presença de carga é recomendável na composição porque, sem carga, a espuma tende a formar bolhas internas de tamanhos irregulares que comprometem a qualidade do produto [27].

4.1.4 Formulação: a Tabela 3 mostra as quantidades utilizadas para a blenda de EVA expandido, independentemente da resina de EVA adotada como base [27, 77, 79].

Tabela 3: Composição do EVA expandido.

Componente	Quantidade em pcr
Resina de EVA (EVAv)	100
Agente de expansão - azodicarbonamida	1 a 3
Agente reticulante - peróxido bisfenol	0,4; 0,9 ou 1,2
Carga - carbonato de cálcio	40
Lubrificante - estearato de zinco	3,6
Lubrificante - ácido esteárico	1
<i>Kicker</i> - óxido de zinco	1 a 2
Resíduo industrial de EVA (EVAri)	0, 10, 30 ou 40 aglutinado e 10 micronizado

4.2. METODOLOGIA

Cabe mencionar que o desenvolvimento desta pesquisa foi dividido em três etapas avaliando-se, respectivamente, a influência da granulometria e teor de VA, do teor de EVA pós-uso e do teor de agente reticulante, expondo o tema sob três óticas distintas de abordagem porém sempre com foco na análise das propriedades mecânicas das amostras obtidas e isto se deve ao fato de que cada aplicação prática que a espuma de EVA encontra no mercado exige um valor específico de

rigidez das placas, assim como um adequado efeito memória, características estas que decorrem de determinadas propriedades do material, principalmente a densidade, a resistência à compressão, permanente ou não, e a resistência à tração, daí a maior ênfase dada aos ensaios que avaliam estas propriedades.

A Figura 13 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada nesta pesquisa.

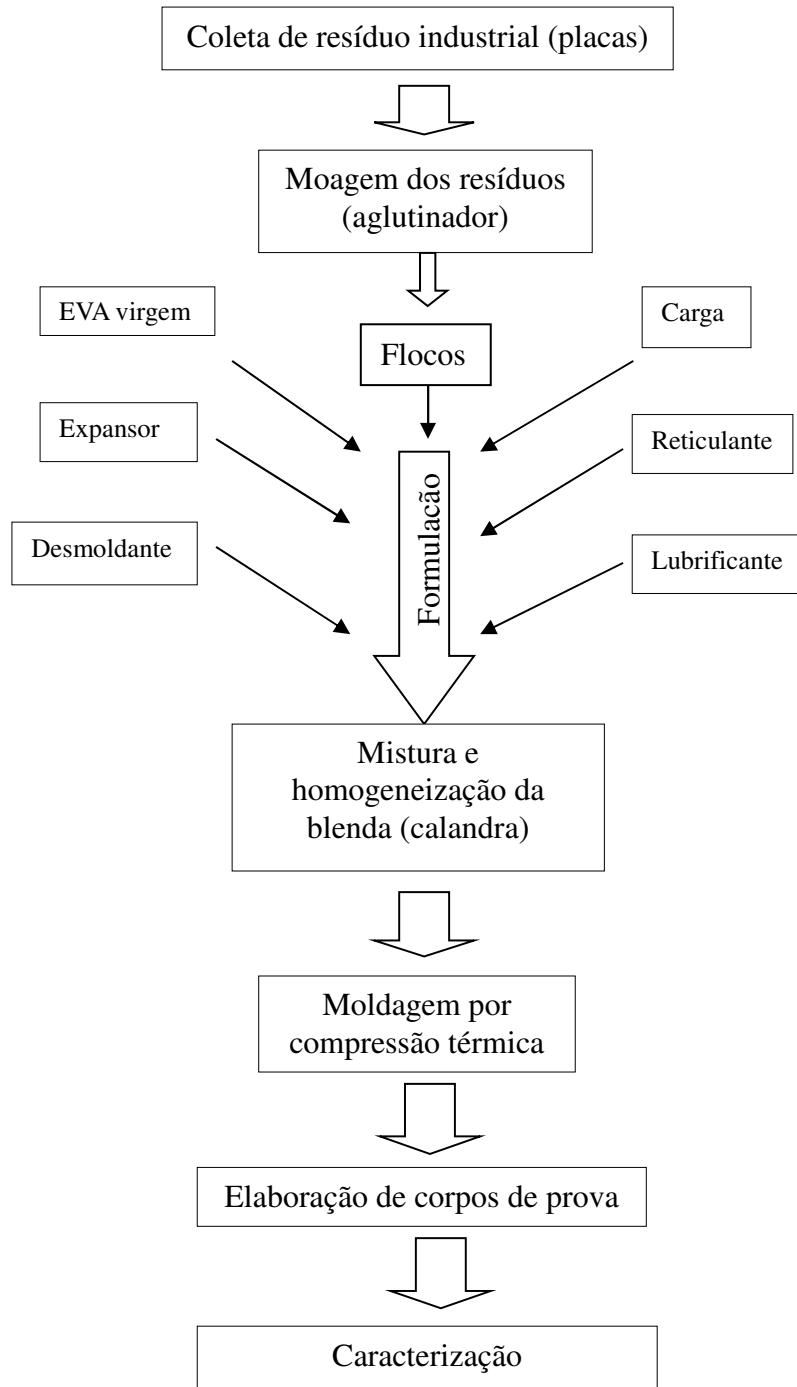


Figura 13: Fluxograma da metodologia utilizada.

4.2.1 Coleta dos resíduos

Tendo por objetivo avaliar a reciclabilidade mecânica do EVA expandido, utilizou-se material pré-usado (resíduo industrial) de EVA (EVAri) na forma de lâminas e placas com espessura entre 6 e 8 mm coletadas em empresa calçadista (Fig. 14).



Figura 14: Placa e palmilha em EVA [IFRS].

4.2.2 Moagem dos resíduos

O EVAri foi processado em um Aglutinador Premiata PRM30A -30 CV (Fig. 15-a). A Figura 15-b mostra amostras provenientes do aglutinador (cor cinza) e, para comparação, uma amostra do EVA micronizado (cor azul) de uso industrial.

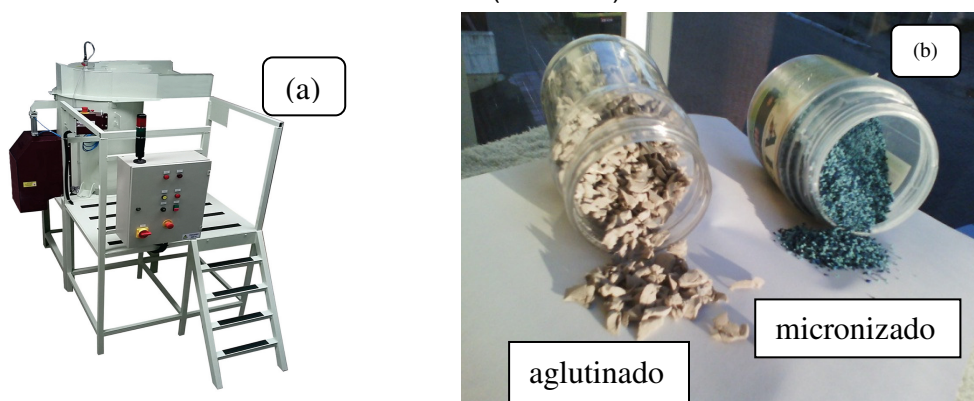


Figura 15: Imagens de: (a) Aglutinador. (b) Amostras de EVA [autor].

Optou-se pelo aglutinador em função da forma geométrica das placas de EVAri que apresentam tendência à obstrução dos espaços entre facas de moinhos bem como dos dutos de alimentação daquele equipamento. No processo de aglutinação as principais variáveis são a espessura e a quantidade de material processado, a umidade e temperatura do ambiente e as características particulares do equipamento e do material processado. Basicamente, o procedimento consistiu em se observar o amperímetro do equipamento, aguardando que a corrente de alimentação do motor se elevasse de forma brusca, indicando o momento ideal para

a adição de água fria que provocasse um choque térmico com encolhimento do material e aumento da densidade aparente, transformando-se as placas em fragmentos sem que houvesse um monitoramento preciso da forma e dimensões resultantes.

O objetivo foi a simples obtenção de placas para ensaios, sem acabamentos característicos da produção industrial, conforme apresentado na Figura 16.

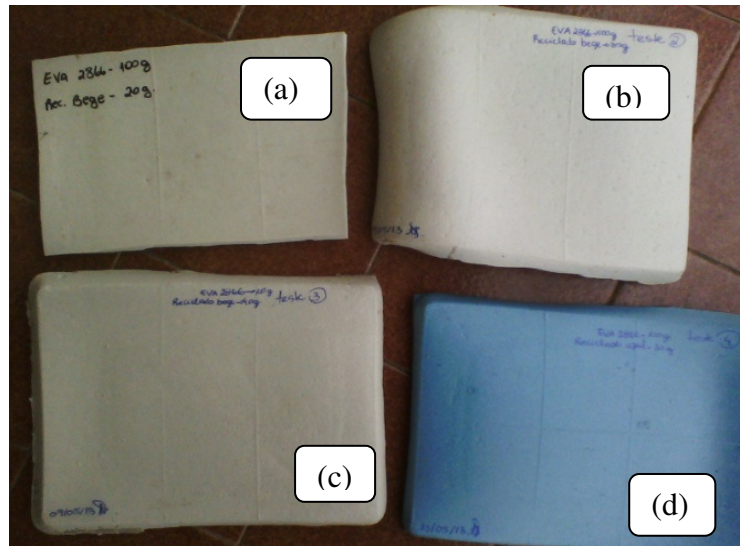


Figura 16: Placas de EVA reciclado onde (a):EVARI-0 aglutinado (b):EVARI-10 aglutinado (c):EVARI-40 aglutinado e (d):EVA-10 micronizado [autor].

Seguiram-se os trabalhos de confecção dos corpos de prova para os ensaios físicos com densidade e ensaios mecânicos como compressão e *compression set* conforme mostrado na Figura 17.



Figura 17: Corpos de prova para ensaios de densidade, compressão e *compression set*, onde superior: EVARI-0 aglutinado, médio: EVARI-10 aglutinado, inferior:EVARI-10 micronizado [autor].

4.2.3 Procedimento metodológico

4.2.3.1 ETAPA 1 – Avaliação da influência da granulometria (EVAri) e do teor de VA.

Nesta etapa comparou-se resultados obtidos entre uso de resíduos micronizados e resíduos apenas aglutinados, sem micronização, além da avaliação de desempenho entre duas resinas distintas com, respectivamente, VA 20% e VA 28%, ambas utilizadas pelo fornecedor dos resíduos. Em todas as amostras a adição de EVAri seguiu a proporção de 30 pcr por se tratar de uma quantidade significativa para adição porém sem excessos que pudessem comprometer a qualidade das amostras. Usou-se o teor de 1 pcr de peróxido por ser o mais adotado por indústrias que trabalham com processamento de EVA expandido.

Entre as variáveis analisadas neste trabalho aquela que maior impacto exerce sobre custos de reprocessamento é a granulometria do EVAri, propositalmente adicionado sem seleção granulométrica visando, justamente, reduzir custos.

A Tabela 4 mostra a composição das amostras além de lubrificantes e *kicker*.

Tabela 4: Composição das amostras analisadas da etapa 1.

Componentes	EVA com 28% VA		EVA com 20% VA	
	Micronizado (pcr)	Aglutinado (pcr)	Micronizado (pcr)	Aglutinado (pcr)
EVA - 28	100	100	—	—
EVA - 20	—	—	100	100
EVAri aglutinado	—	30	—	30
EVAri micronizado	30	—	30	—
Reticulante	1,0	1,0	1,0	1,0
Expansor	2,9	2,9	2,9	2,9

4.2.3.2 ETAPA 2 – Avaliação da influência do teor de EVAri adicionado.

Nesta etapa optou-se por avaliar apenas amostras aglutinadas pela redução proporcionada aos custos de reprocessamento e com VA 28% em função dos melhores resultados obtidos nas propriedades mecânicas na etapa 1. Usou-se 1 pcr de agente reticulante por ser o teor mais adotado industrialmente. Não foram aplicadas correções aos teores de agentes de expansão e de reticulação em função da quantidade adicionada de EVAri. A Tabela 5 mostra a composição das amostras além de carga, lubrificantes e *kicker* já listados na Tabela 3.

Tabela 5: Composição das amostras analisadas da etapa 2.

Componentes	EVAri (pcr)		
	0	10	40
EVA-28% VA	100	100	100
EVAri aglutinado	–	10	40
Agente de reticulação	1,0	1,0	1,0
Agente expensor	2,9	2,9	2,9

4.2.3.3 ETAPA 3 – Avaliação da influência do teor de agente reticulante.

Nas amostras utilizou-se 28% de VA e 10 pcr de EVAri apenas aglutinado devido à melhor relação entre custo e propriedades verificada nas etapas 1 e 2.

A Tabela 6 apresenta a composição das amostras analisadas nesta etapa.

Tabela 6: Composição das amostras analisadas da etapa 3.

Componentes	Agente reticulante peróxido bisfenol (pcr)		
	0,4	0,9	1,2
EVA 28% VA	100	100	100
EVAri	10	10	10
Expansor	2,9	2,9	2,9

4.2.4 Homogeneização da blenda em calandra

Visando reduzir custos, não houve uso de *Bambury* e a adição do EVAri à blenda foi manual em Calandra MH com quatro minutos de homogeneização a 40°C, temperatura próxima do ponto de amolecimento das resinas e bem inferior às temperaturas de reação dos aditivos visando evitar reações prematuras dos mesmos. A Figura 18 apresenta o processamento da blenda.

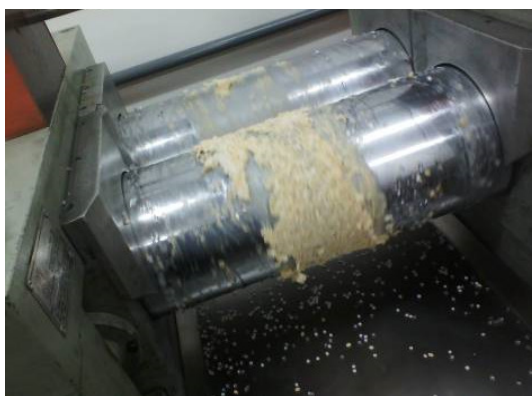


Figura 18: Homogeneização da blenda em calandra [autor].

O tempo de homogeneização na calandra pode variar em função das características da blenda mas, via de regra, a temperatura utilizada deve ser de, no máximo, 95°C e o tempo não devendo ultrapassar, neste caso, a cinco minutos sob pena de ocorrer a reação prematura do agente de reticulação.

4.2.5 Compressão térmica

O processo final para a obtenção das placas expandidas foi a moldagem por compressão térmica em uma prensa térmica MH com temperatura máxima de 300°C (como apresentado na Fig. 19). Adotou-se temperatura de 200°C por ser a mais compatível entre reação do expensor e fusão de todos os componentes. Pressão de 8 ton por 10 a 12 minutos de prensagem. Foram valores obtidos experimentalmente.



Figura 19: Imagem de placa expandida obtida por compressão térmica [autor].

Em produções industriais já otimizadas, usualmente, o tempo de prensagem não ultrapassa 8 minutos, em função da produtividade. Em laboratório, por se tratar de um trabalho mais empírico, são fundamentais a habilidade e a sensibilidade do operador para a definição do intervalo adequado.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Análise Química

A análise da natureza química das amostras foi realizada através de FTIR para que se verificasse a presença de agentes contaminantes ou de qualquer componente estranho ao processo e a verificação da existência ou não de alterações na composição química das misturas. Os ensaios foram realizados em equipamento espectro fotômetro FTIR-ATR Perkin Elmer FTIR-ATR modelo Frontier com faixa de 4000 a 600 cm^{-1} (IFRS – campus Farroupilha). Foram realizadas dez varreduras e a norma adotada foi ASTM D3677.

4.3.2 Ensaios Físicos

4.3.2.1 Granulometria

Para os resíduos de EVari aglutinados foi realizada a separação por tamanho dos grãos, como apresenta a Figura 20, em equipamento vibrador Produtest com jogo de peneira Granutest. Foram usadas peneiras com tamanhos médios de 4, 8, 25, 35 e 90 mesh, correspondendo, respectivamente, a tamanhos de partícula $P \geq 4,76$ mm; $2,38 \leq P \leq 4,76$ mm; $0,707 \leq P \leq 2,38$ mm; $0,707 \leq P \leq 0,500$ e $0,500 \leq P \leq 0,177$ mm.



Figura 20: Amostras após separação granulométrica [autor].

Os resíduos micronizados que se utilizou são de uso industrial com tamanho de partícula variando entre 35 e 49 μm , fornecidos pela Grendene.

4.3.2.2 Densidade

A determinação da densidade aparente seguiu a norma ASTM D792 com 6 corpos de prova para cada formulação. Usou-se dimensões de 50 x 50 x 15 mm e foram calculados os valores médios para comparações entre as amostras avaliadas.

4.3.3 Ensaios Mecânicos

4.3.3.1 Compression set ou Ensaio de Deformação Permanente por Compressão (DPC)

Conforme apresentado na Figura 21, o ensaio foi realizado em 6 corpos de prova para cada formulação analisada, cada um medindo 50 x 50 x 15 mm. Foram usados espaçadores de 7,5 mm e 50% de deformação a 25°C por 72 horas. Este ensaio foi baseado na norma NBR 8797/2003.



Figura 21: Equipamento utilizado no ensaio de DPC [autor].

4.3.3.2 Resistência à Compressão

O ensaio de compressão 50% e velocidade de 15 mm/min foi realizado em Máquina EMIC DL20000 (IFRS), baseado na norma ASTM D 2990. Utilizou-se 6 corpos de prova para cada formulação avaliada cada um medindo 50 x 50 x 15 mm.

4.3.3.3 Dureza

Para a determinação da dureza das placas expandidas foi utilizado um durômetro de escala Shore OO (específica para amostras celulares), conforme apresenta a Figura 22. Com base na norma ASTM D2240 foram realizadas 15 medições por amostra.



Figura 22: Durômetro com escala Shore OO.

4.3.3.4 Ensaio de Tração

Os corpos de prova foram preparados com base na norma ASTM D638-03. As condições de operação do ensaio foram velocidade de 100 mm/min, célula de carga para 500 kg com escala de 20% e deslocamento máximo limitado em 200 mm. Para a realização do ensaio de tração das amostras foi usado o equipamento Kratos 2500 fornecido pela Grendene conforme apresentado na Figura 23.



Figura 23: Equipamento para ensaio de tração [autor].

4.3.4 Propriedades morfológicas - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das placas expandidas, previamente metalizadas com ouro, foi analisada através de micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM 6060 do Centro de Microscopia da UFRGS com aumentos de 85 e 500 X.

4.3.5 Propriedades reológicas - Índice de Fluides do Fundido (MFI)

Para o ensaio reológico de MFI foi adotada a norma ASTM D1238-04, com temperatura do forno 190°C, peso de 2,16 kg, tempo de corte de 60 s e 240 s para estabilização. A unidade adotada foi g/10min e foram realizados 10 ensaios em cada amostra. Utilizou-se o plastômero Instron (IFRS) conforme apresenta a Figura 24.



Figura 24: Plastômero para ensaio de índice de fluides [autor].

4.3.6 Propriedades Térmicas

4.3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para análise da estabilidade térmica das amostras foi utilizado equipamento de termogravimetria Perkin Elmer TGA 4000 (Fig. 25) com taxa de aquecimento de 20°C/min e rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 800°C. Devido à presença de carbonato de cálcio na amostra utilizou-se ambiente inerte de nitrogênio até 600°C quando então houve a troca do gás para Oxigênio. O teor de acetato das resinas também foi verificado. A norma adotada foi ASTM D297.



Figura 25: Equipamento para ensaio TGA [autor].

4.3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para avaliar a cristalinidade das amostras utilizou-se um calorímetro Perkin Elmer DSC 6000 (Fig. 26) com dois ciclos de aquecimento da temperatura ambiente até 200°C e resfriamento rápido com taxa de 10°C/min. Norma ASTM D3418.



Figura 26: Calorímetro diferencial de varredura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de expansão é provocado pela ação do gás expensor que diminui a densidade do material originando microcélulas internas, sendo que as dimensões das células e a densidade relativa destas no material celular dependem principalmente da pressão, da temperatura e do tempo no processamento, enquanto que a necessária homogeneidade deste material resulta de uma perfeita distribuição das partículas que compõe a blenda [27, 34, 41].

As propriedades dos materiais celulares dependem dos tipos de células em sua estrutura: esféricas (isotrópicas) e elípticas (anisotrópicas) [54].

5.1 Etapa 1: Avaliação da influência da granulometria do EVAr e do teor de VA.

Nesta etapa a variável foi a granulometria do EVAr adicionado, sendo realizada uma análise das propriedades mecânicas de amostras produzidas com 30 pcr de EVAr e 1 pcr de peróxido, tendo como matriz a resina com VA 28%. Por haver também grande utilização de resinas com 20% de VA no mercado da espuma de EVA foram realizados ensaios com amostras assim elaboradas para comparação.

5.1.1 Propriedades Físicas

5.1.1.1 Granulometria

Os resíduos aglutinados têm sua distribuição granulométrica por mesh de peneira apresentada na Figura 27.

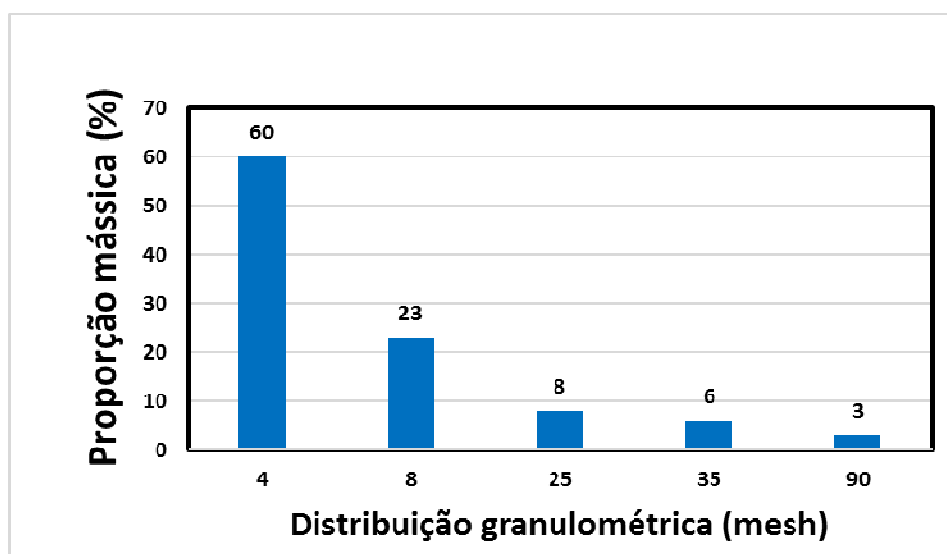


Figura 27: Distribuição granulométrica do EVAr.

Observa-se uma maior proporção mássica do material com 4 mesh (tamanho de partícula superior ou igual a 4,76 mm) e 8 mesh (entre 4,76 e 2,38 mm).

Os resíduos micronizados utilizados são de uso industrial com tamanho de partícula variando entre 35 e 49 μm .

5.1.1.2 Densidade

Nas Figuras 28 e 29 são apresentados os resultados comparativos da densidade média das amostras de EVA expandido em função da granulometria do EVAr incorporado (30 pcr), antes e depois do *compression set* (DPC) e com uso de dois teores distintos de VA, 20 e 28% VA, respectivamente.

Conforme esperado, verificou-se maior densidade aparente das amostras após o ensaio de DPC, fato devido à compactação do material pela deformação permanente, diminuindo o volume deste e, portanto, aumentando a densidade. Nas Figuras 28 e 29 os resultados do uso de amostras aglutinadas e micronizadas com dois teores de acetato indicam que amostras com EVAr micronizado apresentam menor acréscimo de densidade quando comparadas ao aglutinado devido ao menor tamanho (pó) das partículas preservando a sua resiliência. As propriedades dos materiais celulares estão na razão direta da expansão [81].

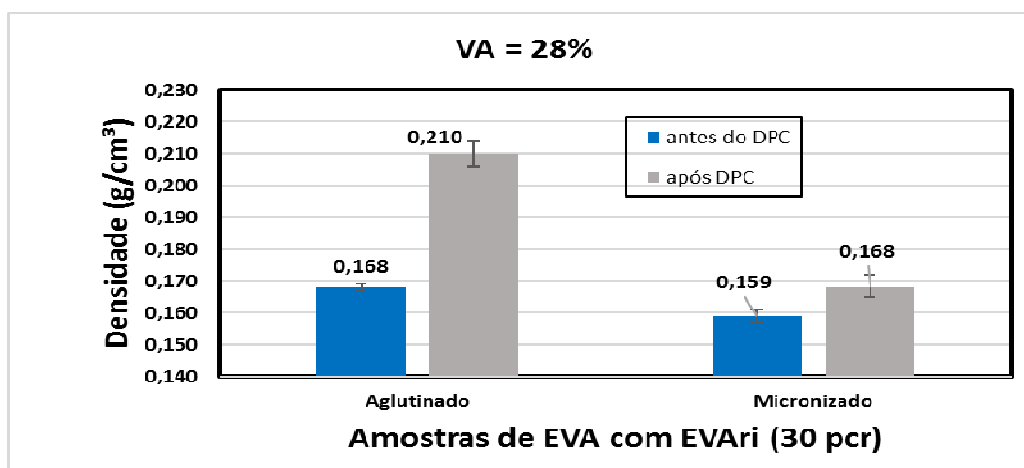


Figura 28: Densidade média das amostras com 28% de VA.

Em relação à influência do teor de acetato de vinila (VA) nas amostras é possível comparar e verificar um aumento em torno de $0,012 \text{ g/cm}^3$ para um incremento de 10% de VA, pelo fato de que a densidade do monômero de acetato de vinila é maior do que a do eteno [27]. Comprova-se que a densidade do EVA aumenta com o teor de VA [35].

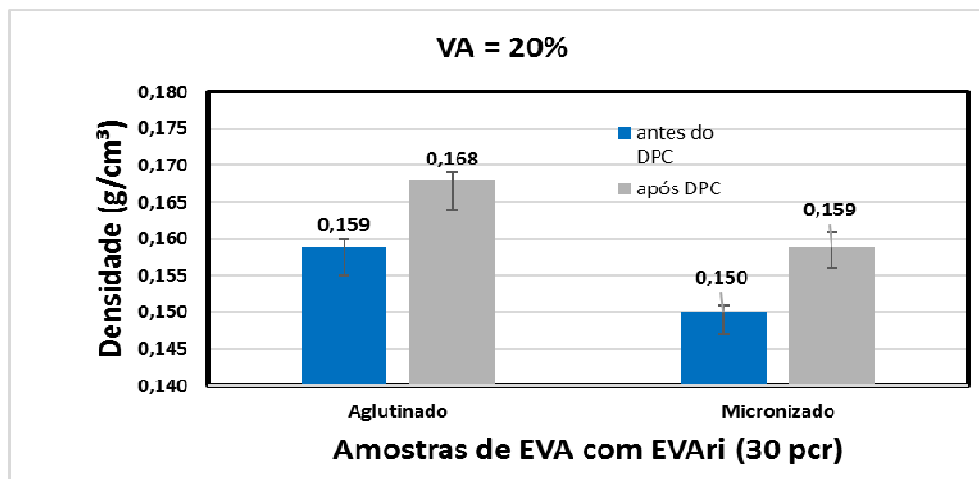


Figura 29: Densidade média das amostras com 20% de VA.

5.1.2 Propriedades morfológicas

Na Figura 30 é apresentada uma micrografia da superfície de uma amostra de EVA expandido com 10 pcr de EVArI aglutinado onde é possível observar a heterogeneidade das células na espuma analisada com células predominantemente abertas de diferentes formatos e tamanhos o que, provavelmente, é influenciado pelo tamanho do EVArI aglutinado assim como pelo baixo teor de reticulação das formulações [42].

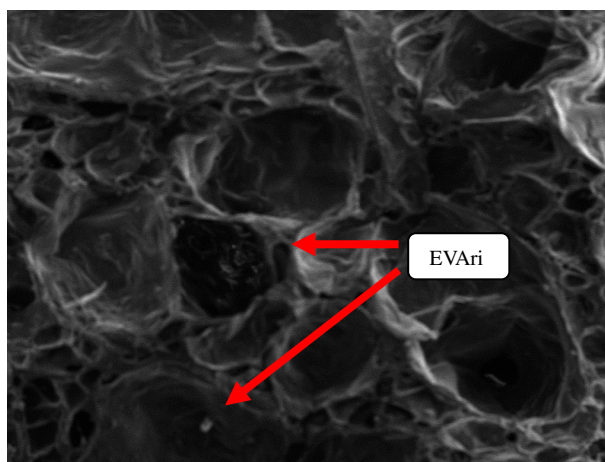


Figura 30: Micrografia (MEV aumento 85X) com 10 pcr de EVArI aglutinado.

A Figura 31 apresenta uma imagem obtida por MEV com aumento de 50x da amostra de EVAe com 10 pcr de EVArI micronizado onde é possível observar a melhor homogeneidade no formato e tamanho das células assim como uma melhor distribuição das inclusões de carga no interior de algumas das células, as quais apresentam diâmetro médio de 200 μm .

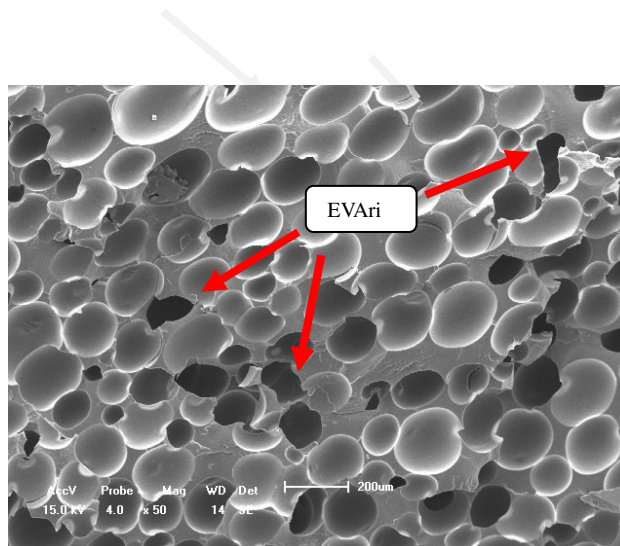


Figura 31: Micrografia (MEV aumento 50X) da amostra de EVA com 10 pcr de EVAri micronizado.

Comparando-se as micrografias apresentadas nas Figuras 30 e 31 pode-se observar as diferenças na morfologia das amostras em função de aplicação ou não de micronização aos resíduos. A espuma de EVA tem, predominantemente, células fechadas de diâmetros na ordem de 5 a 100 μm , dependendo da sua densidade [27]. O fato de se ter aqui células abertas e maiores do que o esperado pode ser consequência da presença de EVAri.

5.1.3 Propriedades Mecânicas

5.1.3.1 *Compression set* ou Deformação Permanente por Compressão (DPC)

Na Figura 32 são apresentados os resultados comparativos do ensaio de *compression set* das amostras de EVAe em função da granulometria do EVAri (30 pcr) incorporado, para dois teores distintos de VA.

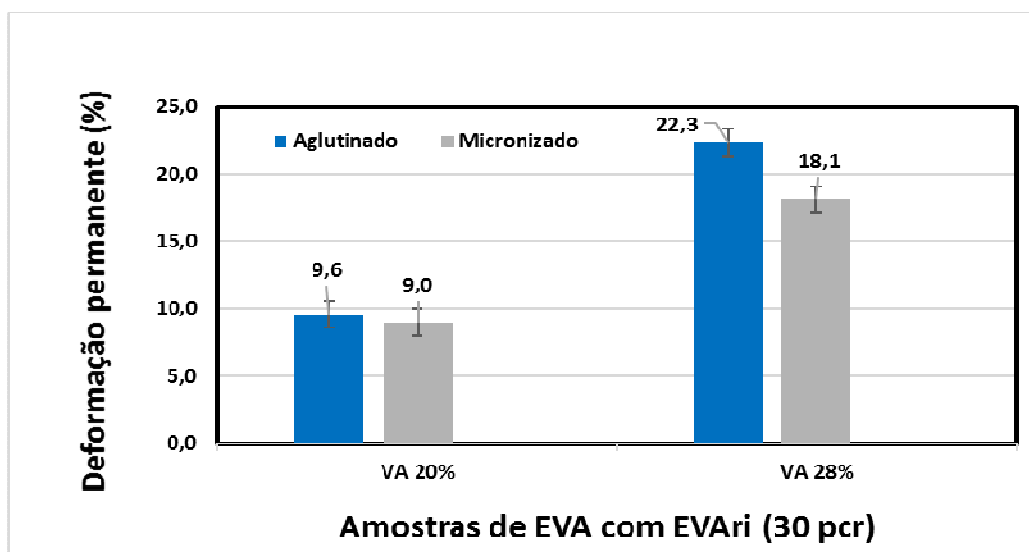


Figura 32: Resultados do ensaio de *Compression set* (DPC).

Observa-se que as amostras com 28% de acetato de vinila (VA) apresentaram maior deformação percentual, sendo sujeitas a deformações permanentes maiores quando comparadas com as resinas contendo 20% de acetato de vinila (VA). A causa pode ser o caráter mais borrachoso proporcionado pelo maior teor de VA.

As propriedades dos materiais celulares dependem dos tipos de células em sua estrutura [54,81-83].

Em relação à influência da granulometria das amostras, observa-se que aquelas micronizadas apresentam menor DPC para baixos teores de VA e maior DPC para maiores valores de VA, sofrendo maior influência do teor de VA.

Provavelmente, nesta situação, o resíduo aglutinado proporciona maior rigidez em função do perfil das células resultante da presença da carga que compõe as amostras, resultado da maior quantidade de vazios que melhoram a nucleação na formação destas células. A partir dos resultados é possível observar a influência que o teor de acetato exerce sobre as propriedades do material. Quanto maior a concentração do VA, maiores as mudanças nas propriedades do EVA [27].

5.1.3.2 Resistência à Compressão

A Figura 33 apresenta resultados comparativos da resistência à compressão das amostras de EVAe em função da granulometria do EVAr (30 pcr) incorporado, mediante uso de dois teores distintos de VA.

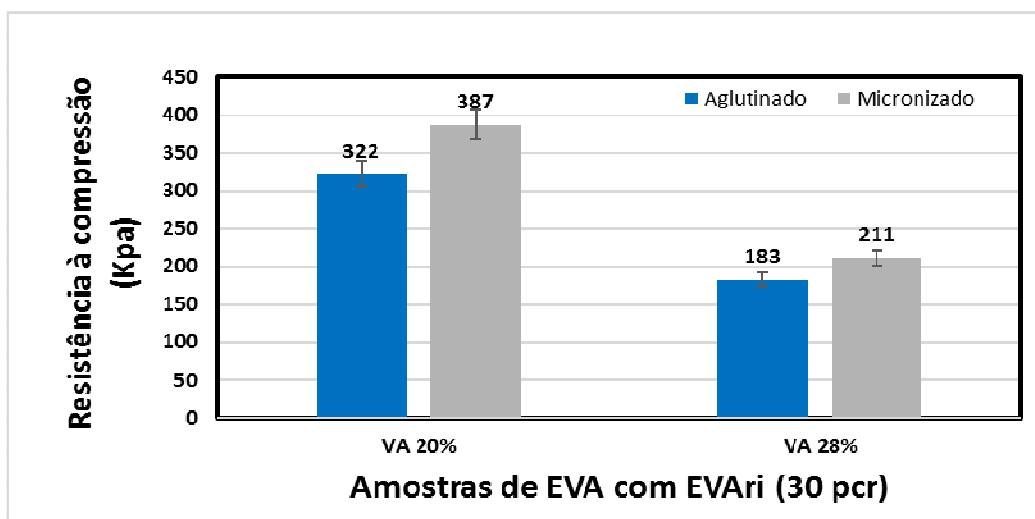


Figura 33: Resistência à compressão de amostras em função do teor de acetato (VA) e da granulometria.

Em relação ao teor de VA, observa-se que as amostras que têm 20% de VA apresentaram maior resistência à compressão do que aquelas com 28% de VA. Este resultado pode estar relacionado à sua menor densidade aparente como produto da estrutura celular das amostras expandidas [35].

Já com relação à granulometria de EVAr incorporado, é possível verificar que as amostras com EVAr aglutinado (maior granulometria) apresentaram maior resistência à compressão a baixos teores de VA. Provavelmente a maior densidade do EVA 28% encontrou maior impedimento para acomodação destas partículas na matriz [35].

5.1.3.3 Dureza das placas expandidas

Na Figura 34 são apresentados os resultados comparativos da dureza Shore na escala OO das amostras de EVAe em função da granulometria do EVAr (30 pcr) para os dois teores distintos de VA.

Quanto à influência da granulometria, observa-se que, para ambas as resinas usadas, as amostras micronizadas apresentaram durezas superiores às das amostras apenas aglutinadas, o que pode ser consequência direta da melhor dispersão das partículas, facilitada pelo menor tamanho, já que dureza pode ser considerada com resistência oferecida pelo material à penetração de um indentador.

Com relação ao teor de acetato, verifica-se que a dureza e teor de VA variam de forma inversa, ou seja, maior teor de acetato corresponde a menor dureza [35].

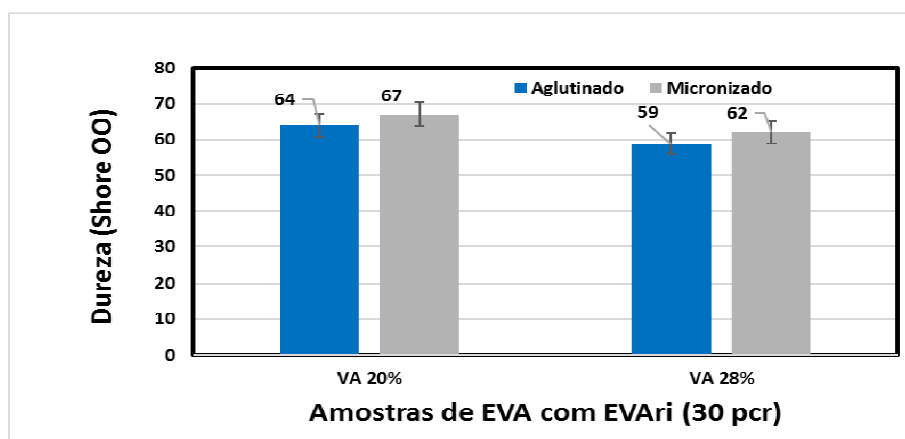


Figura 34: Resultados comparativos da dureza das amostras avaliadas.

5.1.3.4 Ensaio de Tração

Na Figura 35 são apresentados os resultados comparativos da resistência à tração na ruptura das amostras de EVAe em função da granulometria do EVAr incorporado (30 pcr), mediante uso de dois teores distintos de VA.

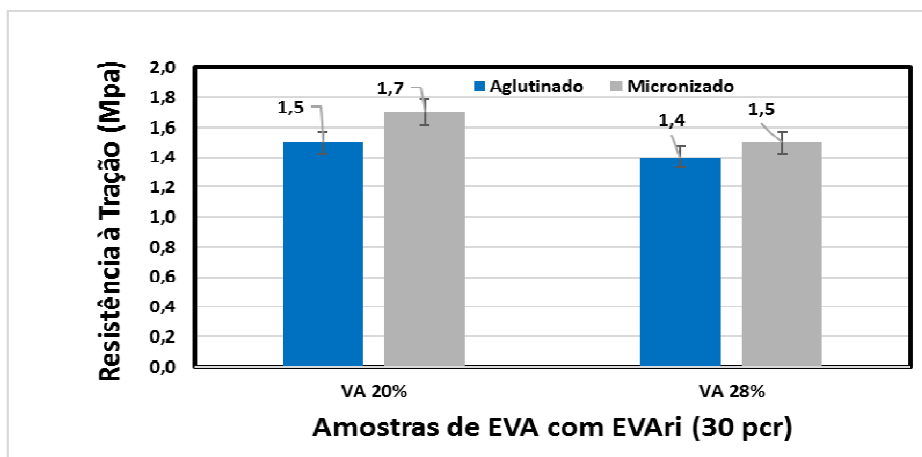


Figura 35: Resultados comparativos da resistência à tração das amostras avaliadas.

Conforme esperado, observa-se diminuição da resistência à tração, da rigidez e do módulo elástico com o aumento do teor de acetato (VA) [27,35].

Se sabe que o aumento do peso molecular eleva a resistência à tração, porém, à medida que o teor de VA aumenta, estas propriedades sofrem uma redução [27].

Com relação à granulometria, observa-se que em ambos os grupos de amostras (20 e 28% de VA), aquelas que tem EVAr micronizado apresentam maior resistência à tração na ruptura e maior módulo e, portanto, menor deformação, o que pode ser devido à melhor homogeneização do material no processamento [27].

Na Tabela 7 são mostrados os resultados do ensaio de tração das amostras avaliadas onde é possível verificar que as amostras com maior teor de VA apresentaram um pequeno decréscimo na resistência à tração na ruptura e, portanto, maior deformação.

Tabela 7: Resultados comparativos dos ensaios de tração.

AMOSTRAS Teor de VA (%)	Granulometria	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação (%)	Módulo elástico 100% (KPa)
20	aglutinado	1,50 ± 0,23	107 ± 4,10	745 ± 8,01
	micronizado	1,70 ± 0,40	91 ± 6,25	823 ± 12,33
28	aglutinado	1,40 ± 0,19	159 ± 9,01	274 ± 7,18
	Micronizado	1,50 ± 0,05	109 ± 6,44	706 ± 9,52

A Tabela 8 apresenta um resumo geral dos resultados dos ensaios mecânicos que avaliaram as principais propriedades das amostras avaliadas.

Tabela 8: Resultados comparativos dos ensaios mecânicos de amostras de EVAe com 20 e 28% de VA e 30 pcr de EVAr.

AMOSTRAS Teor de VA (%)	Granulometria	Deformação permanente (%)	Resistência à compressão (KPa)	Dureza (Shore OO)	Resistência à tração na ruptura (MPa)
20	aglutinado	9,6 ± 0,20	322 ± 6,15	64 ± 1,50	1,50 ± 0,23
	micronizado	9,0 ± 0,51	387 ± 7,65	67 ± 2,14	1,70 ± 0,40
28	aglutinado	22,3 ± 2,33	183 ± 3,22	59 ± 2,01	1,40 ± 0,19
	micronizado	18,1 ± 0,75	211 ± 2,63	62 ± 1,03	1,50 ± 0,05

Os resultados evidenciam que a micronização melhora muitas das propriedades mecânicas mas também levam a concluir que, para muitas aplicações práticas, o processo sem micronização é viável justamente por apresentar, para determinadas situações, resultados perfeitamente aceitáveis em termos de propriedades mecânicas e consistindo em uma relação custo x benefício muito compensadora.

Quanto ao teor de acetato confirmou-se a forte influência do VA nas propriedades finais das amostras, o que já era esperado pelo fato de que a menor presença de acetato proporciona ao EVA características mais de “plástico” do que de “borracha”.

Conclui-se desta etapa que a formulação com 28% de VA e EVAr aglutinado apresenta a melhor relação entre custo e benefícios para boa parte das aplicações da espuma de EVA.

5.2 Etapa 2

Nesta etapa avaliou-se a influência do teor de EVari aglutinado. Nas amostras o teor de peróxido foi de 1 pcr, por ser o mais utilizado industrialmente, e 28% o teor de acetato de vinila (VA) da resina pelas melhores propriedades obtidas na etapa 1.

Na Figura 36 é apresentada a imagem das amostras das placas de EVA expandidas sem e com 10 e 40 pcr de EVari, onde é possível visualizar uma mudança de cor, sendo mais acentuada e com maior presença de vazios no interior das placas na amostra com 40 pcr de EVari.

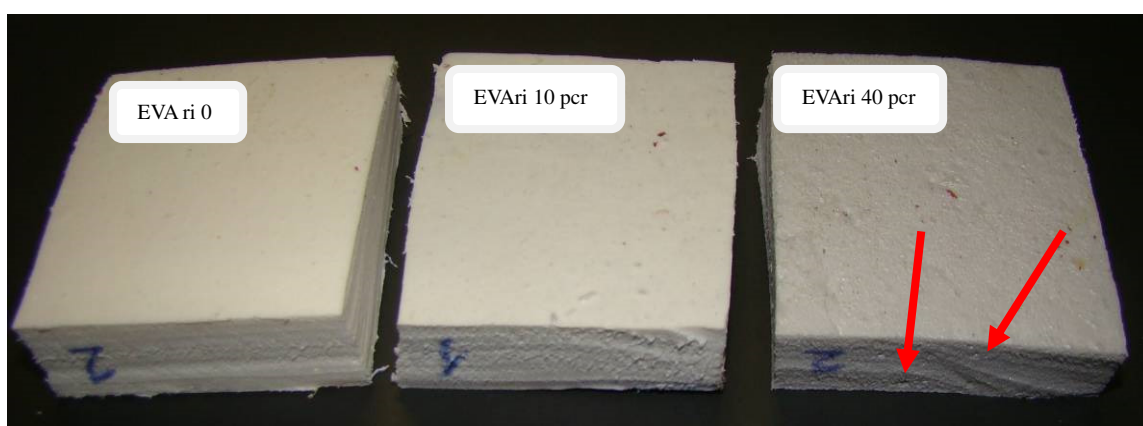


Figura 36: Amostras das placas expandidas de EVA sem e com EVari.

Na Figura 37 é apresentada uma outra imagem da amostra de EVA expandido com 40 pcr de EVari, onde é possível visualizar a presença de vazios e de imperfeições estruturais ocorridas.

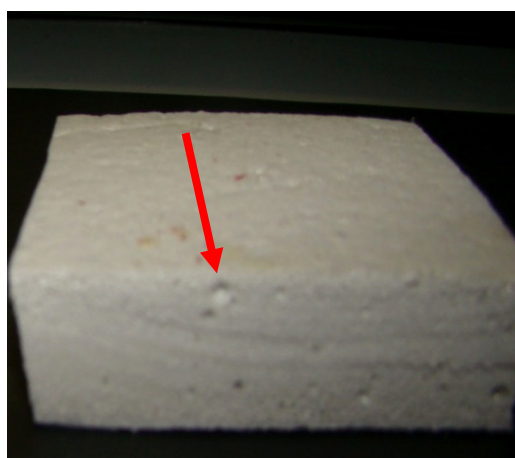


Figura 37: Amostra de EVA expandido com 40 pcr de EVari.

Os materiais celulares normalmente são mais heterogêneos que os materiais compactos (sólidos) [81].

As espumas de EVA, quando preparadas por termocompressão em prensas aquecidas, mostram um alto grau de anisotropia nas principais propriedades físicas e mecânicas, tanto ao longo da superfície, quanto na espessura da espuma [27].

5.2.1 Propriedade Física - Densidade

Na Figura 38 são apresentados os valores médios das densidades aparentes das placas de EVAe sem e com EVArI aglutinado antes e após o ensaio de *compression set*. Pode-se verificar valores menores da densidade nas placas de EVA com o maior teor da carga (EVArI), sendo mais pronunciado na amostra com 40% de EVArI, justificável pelo fato de que o resíduo não sofre reticulação durante o processamento da blenda, o que leva a uma limitação no entrelaçamento das ligações, permitindo uma maior expansão da placa obtida. A densidade das células da espuma é fortemente afetada devido à presença de carga dentro da matriz polimérica em expansão [69]. Também é observado que, nas amostras após o ensaio de *compression set*, a densidade de todas as amostras aumentou devido à redução do volume pela deformação plástica do material, o que já era esperado.

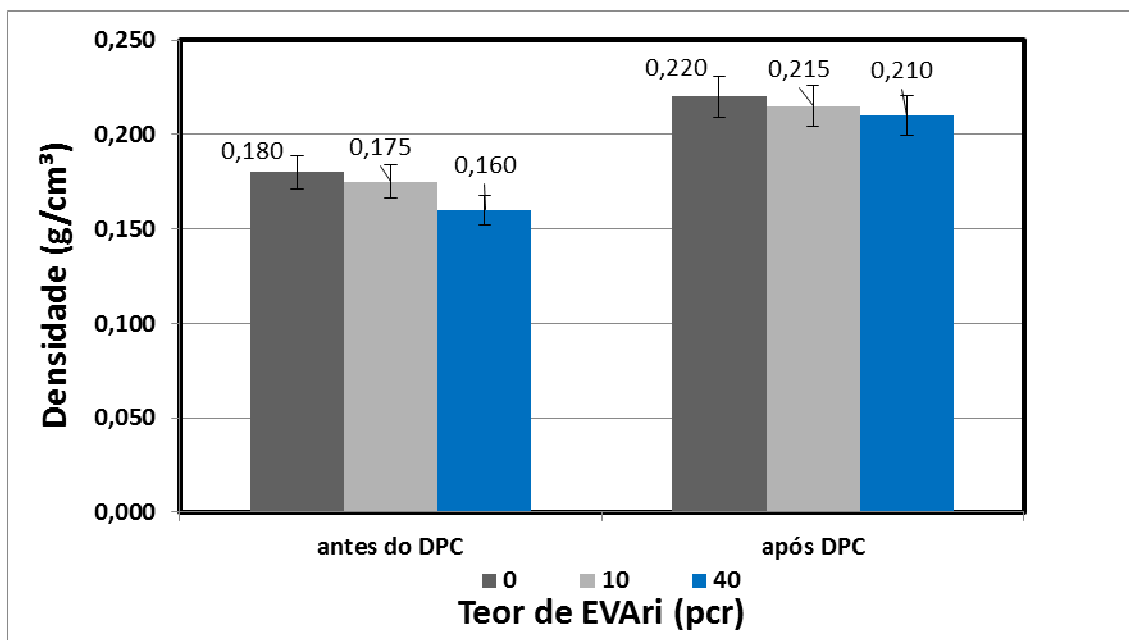


Figura 38: Densidade aparente das amostras antes e após ensaio de *Compression set*.

5.2.2 Propriedades morfológicas - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 39 é apresentada uma micrografia de amostra de EVA expandido sem adição de EVArI. Verifica-se que, quanto menor a quantidade adicionada de resíduos, mais regular é a formação das células.

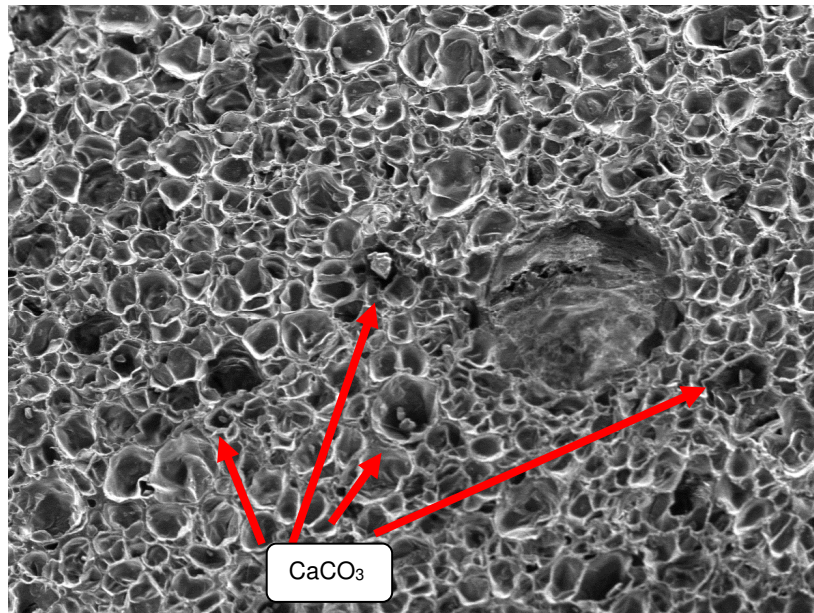


Figura 39: Imagem de amostra sem adição de EVArI com aumento de 85x.

Na Figura 40 é apresentada uma micrografia ampliada de amostra sem adição de EVArI onde é possível visualizar a presença de partículas que podem ser de carga inorgânica (CaCO_3), que é um dos componentes da formulação.

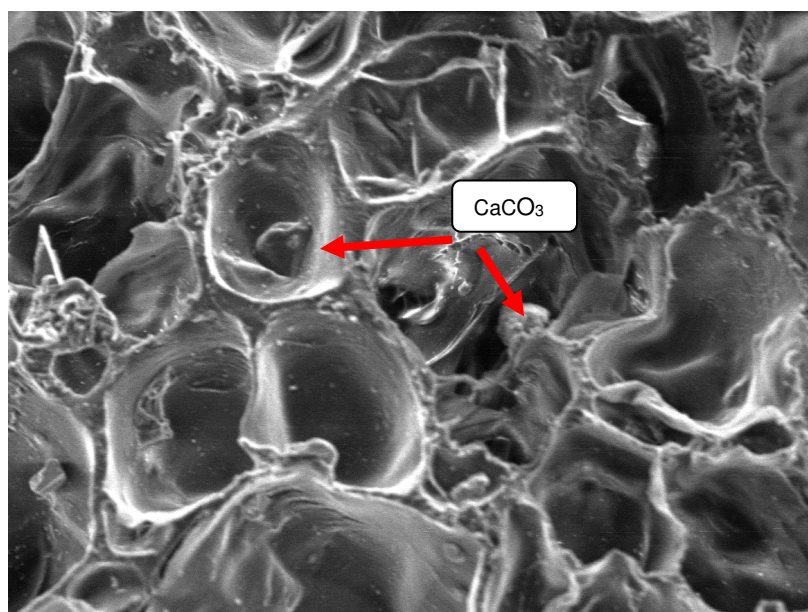


Figura 40: Imagem de MEV da amostra sem adição de EVArI com aumento de 500x.

Quanto à heterogeneidade das células, a causa pode ser a presença de EVAri que leva à ocorrência de maior quantidade de espaços vazios durante a formação da espuma gerando, por outro lado, menor quantidade de ligações cruzadas.

Na espuma de EVA, as ligações cruzadas aumentam a resistência do fundido da matriz em um nível suficiente para suportar a pressão do gás em expansão, evitando que ele escape da matriz polimérica. A reticulação ideal do EVA também contribui para a formação da espuma com células pequenas e uniformes. Mediante a reticulação é mais fácil controlar a expansão do gás e impedir a explosão e o colapso das células, além de conseguir uma maior estabilidade dimensional da espuma [27, 84].

Durante a expansão da espuma a presença da carga influencia fortemente a densidade das células [80]. A densidade de um material compacto é homogênea, enquanto que a dos materiais celulares varia de dentro para fora do material moldado [81].

Já na Figura 41 onde é apresentada a micrografia de uma mostra de EVA expandido com 40 pcr de EVAri observa-se menor expansão das células o que indica que a presença de maior teor de EVAri dificulta o crescimento das células. Também é possível observar maior presença de carga inorgânica.

Observa-se, ainda na Figura 41, que as células são menores quando próximas às bordas da amostra devido à pressão contra as paredes da matriz e a maior temperatura nestes pontos, já que o calor é transmitido por condução [27, 84].

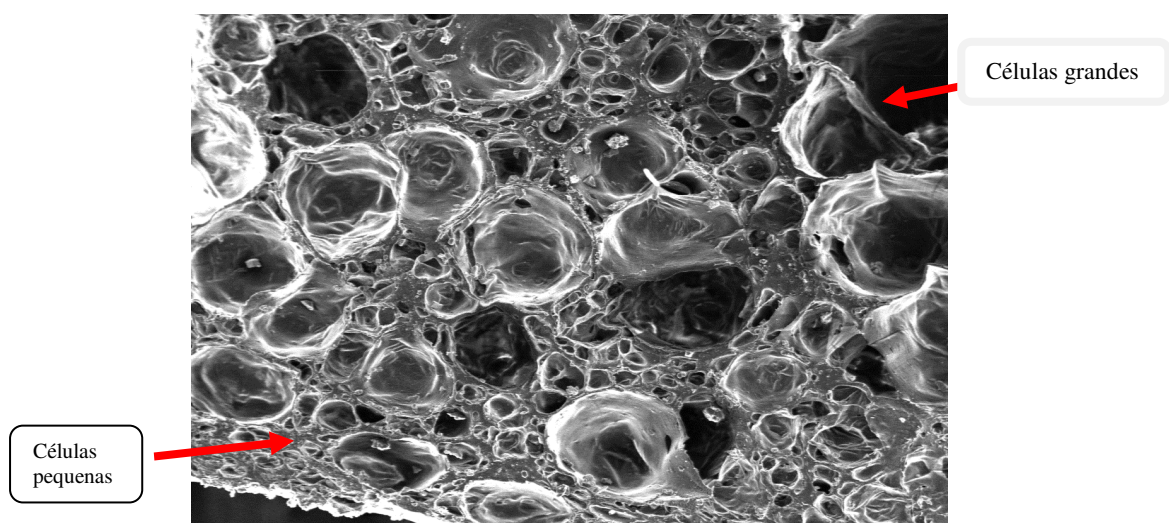


Figura 41: Imagem de MEV de amostra com 40pcr de EVAri com aumento de 85x.

Este fenômeno origina a formação de uma pele mais densa e dura na superfície da espuma resultante do processo de expansão. A pele se forma na periferia junto ao molde, a uma temperatura mais elevada do que no núcleo da espuma, o que aumenta o grau de reticulação inibindo a expansão e, conseqüentemente, aumentando a dureza. Pela compressão exercida pelo molde ocorre também colapso das células, aumentando a densidade [48]. A Figura 42, com maior ampliação da imagem, indica a presença de carga inorgânica.

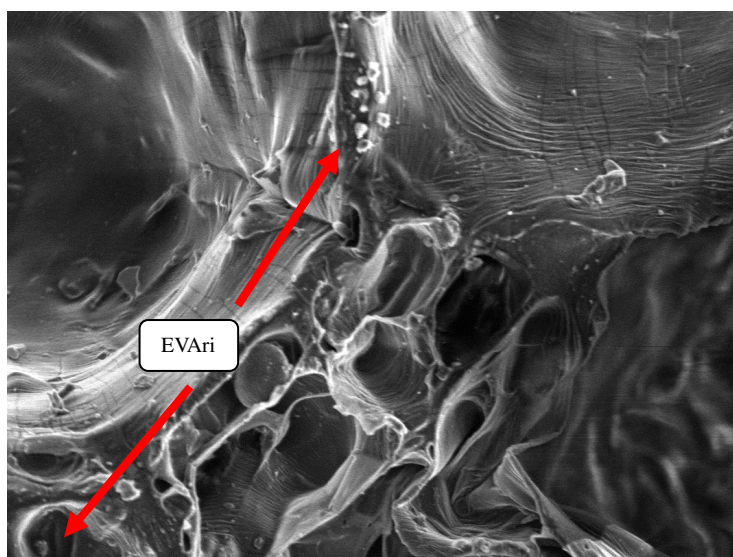


Figura 42: Imagem de MEV de amostra com 40pcr de EVAri com aumento de 500x.

5.2.3 Propriedades Mecânicas

5.2.3.1 *Compression set* ou Deformação Permanente por Compressão (DPC)

Na Figura 43 são apresentados os resultados do ensaio de *Compression set* das amostras em função do teor de EVAri. Observa-se a deformação permanente das amostras sem e com EVAri, onde as amostras com teores de zero e 10 pcr de EVAri apresentaram deformação permanente similar ao redor de 20%, enquanto que a amostra com 40 pcr de EVAri, teve um acréscimo de deformação atingindo uma média de 26%. Este resultado pode estar relacionado à dificuldade de crescimento das células pela maior quantidade de partículas [41, 54].

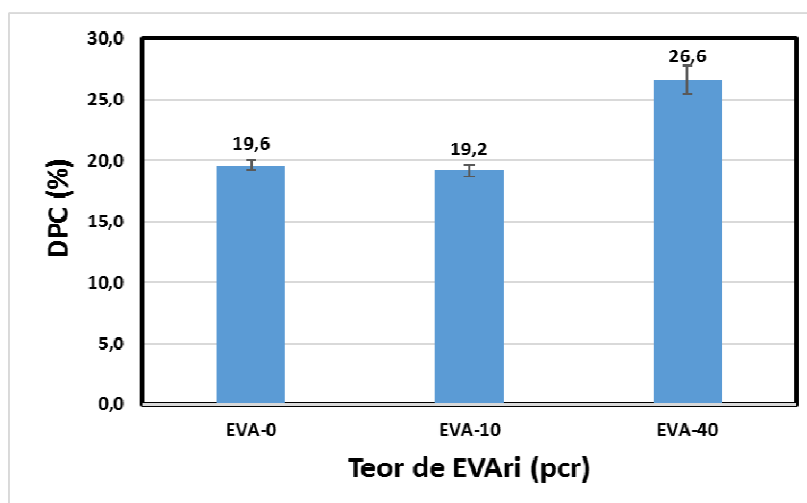


Figura 43: Resultados do ensaio de deformação permanente das amostras avaliadas.

O EVArI não reticula no processamento e esta pode ser a causa da maior deformação residual no material pela menor quantidade de ligações cruzadas.

5.2.3.2 Resistência à Compressão

A Figura 44 apresenta os resultados do ensaio de compressão das amostras avaliadas. A amostra com 10 pcr de EVArI teve um pequeno acréscimo da resistência a compressão quando comparado à amostra de EVA sem carga, mas o mesmo não aconteceu em relação à amostra com 40 pcr de EVArI, a qual teve uma diminuição da resistência, fato que pode estar relacionado a uma excessiva quantidade de vazios presentes no material ou por haver maior quantidade de material sem reticulação (EVArI).

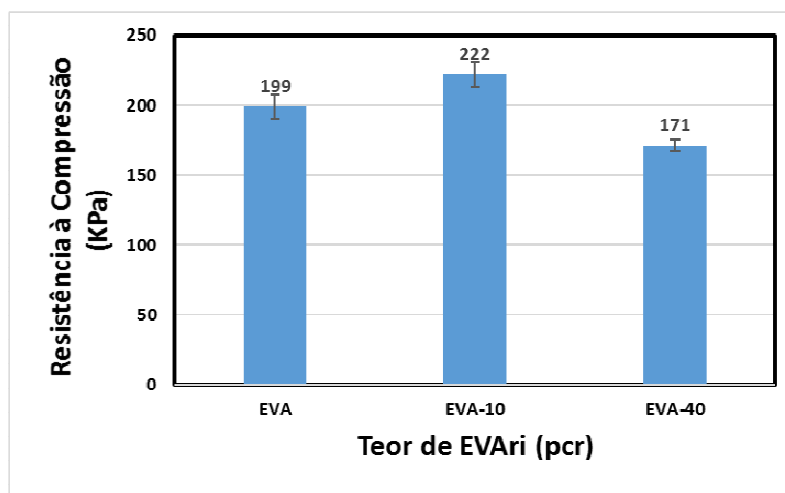


Figura 44: Resultados do ensaio de compressão das amostras avaliadas.

A reticulação do EVA também permite melhora das propriedades mecânicas da espuma, tais como a resistência à tração, flexão, módulo, dureza e deformação permanente sob compressão. A presença de carga melhora as propriedades mecânicas mas existe um valor ideal além do qual podem ocorrer efeitos contrários [27, 41, 54, 84].

5.2.3.3 Dureza

Na Figura 45 são apresentados os valores médios da dureza na escala Shore OO das amostras expandidas sem e com teor de EVArí.

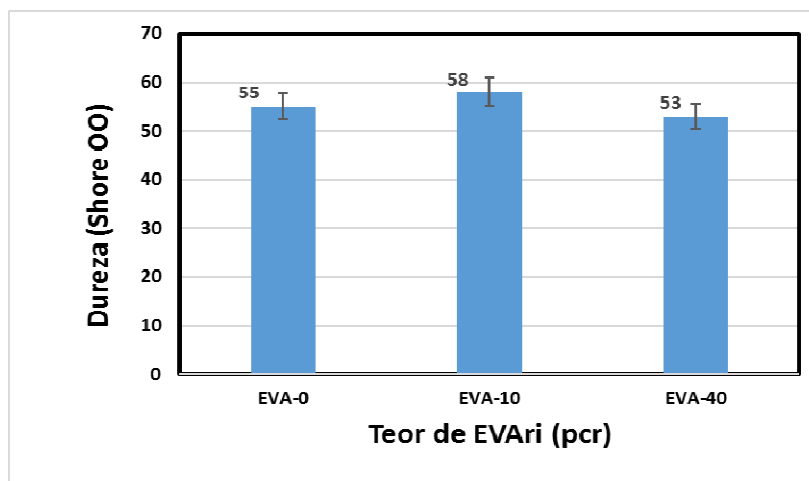


Figura 45: Resultados do ensaio de dureza das amostras avaliadas.

Observa-se que o aumento do teor de EVArí até 10 pcr contribui para uma maior dureza do material provavelmente pelo teor de carbonato de cálcio contido no EVArí que aumenta o teor total da carga inorgânica na espuma final e, portanto, aumenta a dureza, mas com efeito contrário em 40 pcr, além do ponto ideal [27, 84].

5.2.3.4 Resistência à Tração

A Figura 46 apresenta resultados comparativos dos ensaios de tração realizados nas amostras sem adição de EVari e com teores de 10 e 40 pcr.

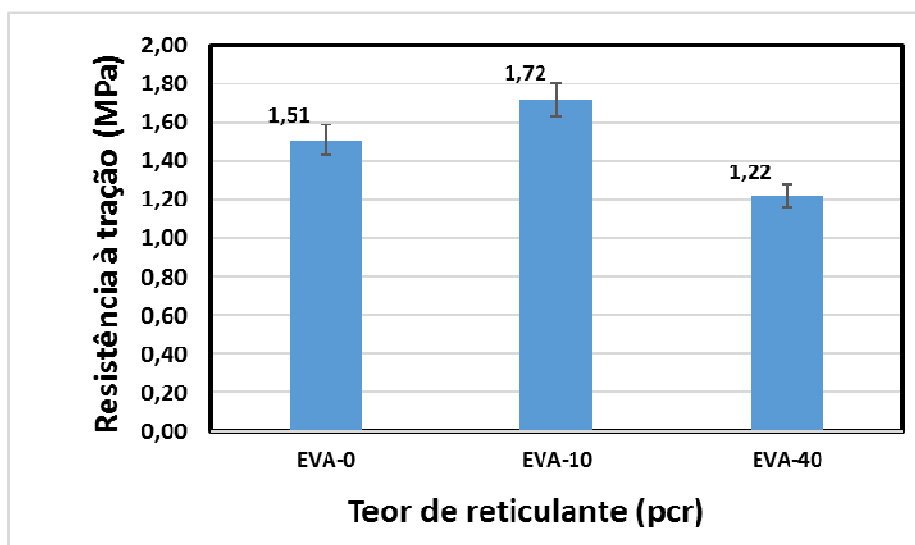


Figura 46: Resultados do ensaio de tração das amostras avaliadas.

Observa-se que com 10 pcr de EVari houve melhor resistência à tração enquanto que, com 40 pcr, verifica-se o contrário. Como comentado, a presença de carga melhora as propriedades mecânicas mas existe, porém, um valor ideal além do qual podem ocorrer efeitos contrários [27].

Na Tabela 9 são apresentados os resultados do ensaio de tração desta etapa. Novamente, observa-se que há vantagens nas propriedades mecânicas mediante a adição de 10 pcr de EVari, enquanto que o aumento do teor de resíduo para 40 pcr resultou em uma perda na resistência deste material.

Tabela 9: Resultados do ensaio de tração das amostras avaliadas.

Amostras	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação (%)	Módulo de elasticidade 100% (KPa)
EVA-0 ri	1,51 ± 0,21	109 ± 2,02	710 ± 10,23
EVAri-10 PCR	1,72 ± 0,40	150 ± 8,22	290 ± 7,55
EVAri-40 PCR	1,22 ± 0,37	159 ± 4,68	270 ± 6,98

Na Tabela 10 é apresentado um resumo dos principais resultados dos ensaios mecânicos realizados nas amostras desta segunda etapa onde se verifica que a amostra de EVari 10 pcr foi a que apresentou melhor desempenho mecânico.

Tabela 10: Resultados dos ensaios mecânicos das amostras avaliadas.

Amostras	Deformação permanente (%)	Resistência à compressão (KPa)	Dureza (Shore OO)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade 100% (KPa)
EVA-0 ri	19,6 ± 1,05	199 ± 2,87	55 ± 0,99	1,51 ± 0,21	710 ± 10,23
EVAri-10PCR	19,2 ± 1,18	225 ± 2,66	58 ± 1,01	1,72 ± 0,40	290 ± 7,55
EVAri-40PCR	26,6 ± 1,59	171 ± 3,41	53 ± 1,86	1,22 ± 0,37	270 ± 6,98

5.2.4 Propriedades Reológicas – Índice de fluidez do fundido (MFI)

Na Figura 47 são apresentados os valores médios de IF das amostras avaliadas. Observa-se que a presença de aditivos, resíduos e carga interfere nos resultados, havendo uma diminuição do índice de fluidez à medida que se aumenta o teor de EVAri, o que indicaria um aumento da viscosidade das amostras.

A concentração das cargas influencia a viscosidade dos compostos da espuma de EVA estando relacionada com a resistência do fundido e afetando o grau de expansão dos gases durante a formação da espuma [27, 41, 54].

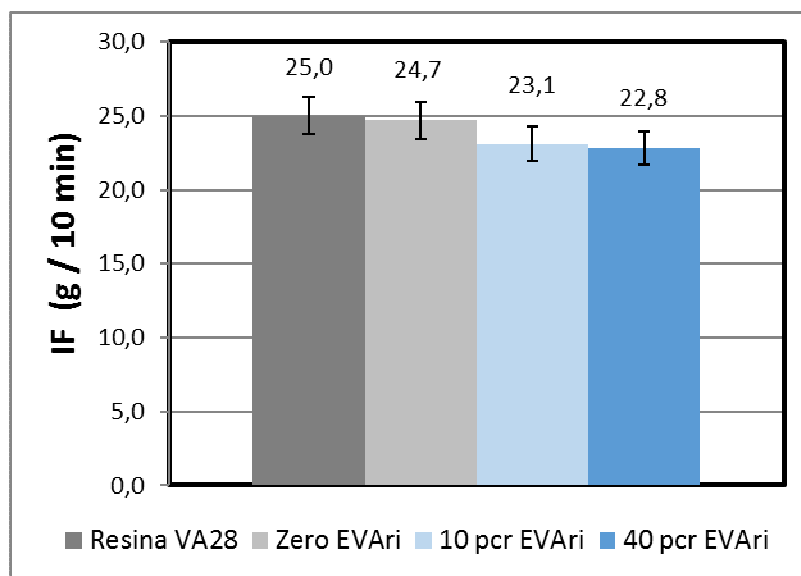


Figura 47: Resultados do Índice de Fluidez das amostras avaliadas.

5.2.5 Propriedades Térmicas

5.2.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 48 apresenta resultados comparativos da análise termogravimétrica (TGA) das amostras avaliadas, evidenciando o comportamento térmico de cada uma delas. Observa-se o acréscimo na estabilidade térmica com aumento do teor de EVAri, fato que pode ser devido ao aumento do teor de carga inorgânica (CaCO_3).

A primeira perda de massa acontece em temperatura um pouco superior à utilizada para expansão da placa e corresponde à decomposição do acetato de vinila, seguindo-se a decomposição do copolímero (PE) e a decomposição da carga inorgânica (CaCO_3) acima de 600°C .

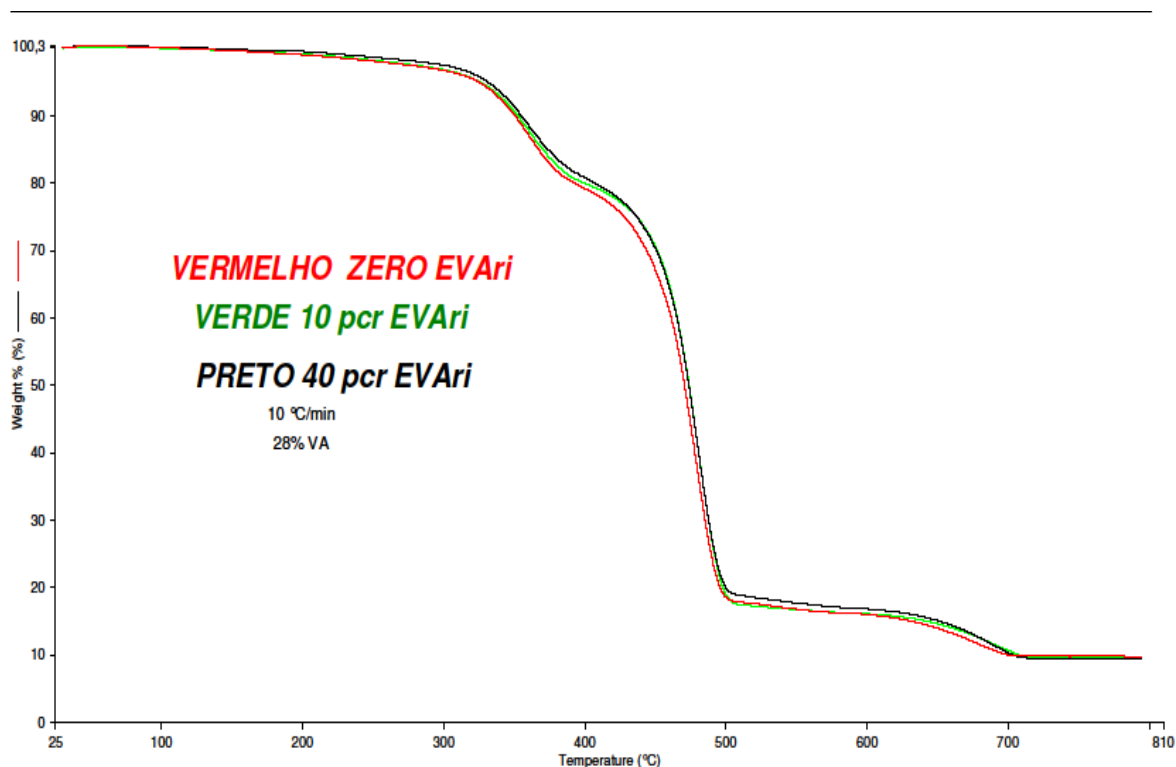


Figura 48: Curvas de TGA das amostras avaliadas da segunda etapa.

As amostras apresentam três estágios de decomposição e os resultados dos termogramas individuais estão disponibilizados no Apêndice, Capítulo 9.

Na Tabela 11 é apresentado um resumo dos resultados das propriedades térmicas obtidos das curvas de TGA onde é possível observar nitidamente que o aumento do teor do EVari de 10 para 40 pcr influencia no deslocamento da estabilidade térmica inicial demonstrado pelas curvas de TGA (2°C) e ΔTG (3°C). Também é possível observar um aumento de perda de massa na terceira etapa quando é aumentado o teor de EVari e, portanto, um acréscimo nas cinzas devido, provavelmente, à presença de CaCO_3 no EVari, o que influencia, também, no deslocamento para temperaturas superiores verificado no terceiro pico da ΔTG quando comparado às outras amostras [85].

Tabela 11: Resultados da análise de TGA das amostras avaliadas.

AMOSTRAS	TGA					DTG		
	1º		2º	3º	Cinzas (%m)	T_{D1} (°C)	T_{D2} (°C)	T_{D3} (°C)
	T_{Onset} (°C)	%m	%m	%m				
EVA-0 ri	311	20,7	61,6	7,9	9,8	361	479	688
EVAri-10	312	20,3	62,4	7,7	9,6	362	479	697
EVAri-40	313	19,6	61,8	9,0	9,6	361	481	691

5.2.5.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Nas Figuras 49 e 50 são apresentadas curvas sobrepostas do segundo aquecimento e do resfriamento das amostras avaliadas. Observa-se um deslocamento das temperaturas de fusão (picos endotérmicos) e de cristalização (picos exotérmicos) do polímero com o aumento do teor de EVAri, provavelmente por este agir como agente nucleante.

As transições térmicas para o EVA expandido se mostraram de acordo com os valores típicos citados na literatura. Entretanto, vale salientar que as espumas analisadas estão reticuladas e o grau de reticulação pode modificar a temperatura de transição vítrea, porque a presença de grupos rígidos dentro da cadeia principal aumenta a rigidez, diminuindo a mobilidade molecular [23, 68].

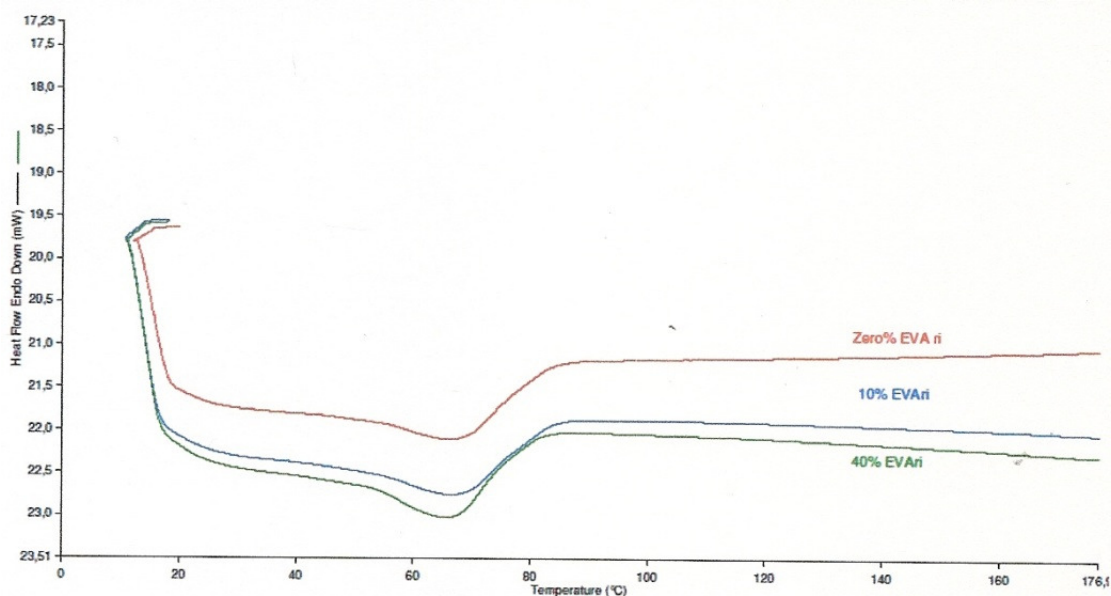


Figura 49: Curvas de fusão sobrepostas das amostras avaliadas no segundo aquecimento da análise por DSC.

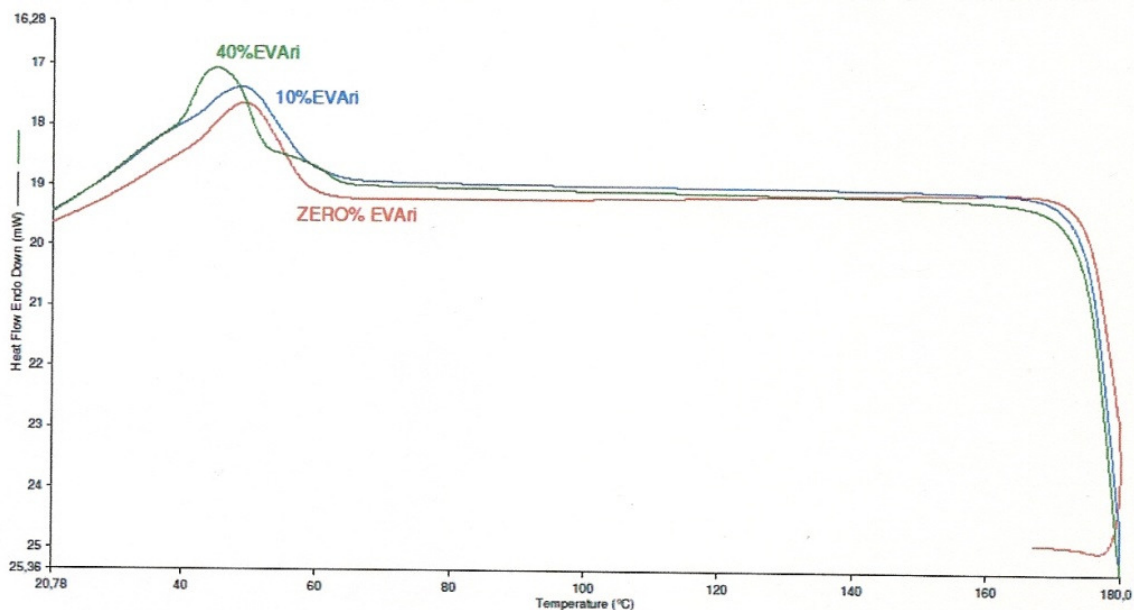


Figura 50: Curvas de cristalização sobrepostas obtidas no resfriamento da análise por DSC.

Observa-se compatibilidade entre a temperatura em que as blendas foram processadas durante a homogeneização (95°C) e o ponto de fusão das resinas, o que assegura condições ideais para homogeneização dos componentes.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados das propriedades térmicas obtidos a partir das curvas de DSC mostradas nas Figuras 49 e 50, onde é possível verificar que a amostra com EVArI 10 pcr apresenta propriedades térmicas similares às da espuma virgem.

Tabela 12: Dados do DSC das amostras.

Amostras	SEGUNDO AQUECIMENTO		RESFRIAMENTO	
	Temp. Fusão Tf (°C)	Entalpia de Fusão ΔH_f (J/g)	Entalpia de Cristalização ΔH_c (J/g)	Temp. de Cristalização (°C)
EVA-0 ri	65,55	36,30	-31,46	48,97
EVArI-10	66,04	33,07	-38,44	48,47
EVArI-40	64,05	56,80	-33,08	45,09

Nas amostras com EVArI 40 pcr as diferenças na entalpia de fusão e na temperatura de cristalização se devem, provavelmente, à influência resultante da maior quantidade que é introduzida de copolímero (EVA) [36, 85].

5.3 Etapa 3

Nesta etapa avaliou-se a influência de diferentes teores de agente reticulante em amostras com 28% de acetato de vinila (VA) e 10 pcr de EVArI (aglutinado) pelas melhores propriedades obtidas nas etapas 1 e 2, respectivamente.

5.3.1 Propriedade Física - Densidade

Na Figura 51 são apresentados os resultados comparativos das densidades aparentes das amostras avaliadas na terceira etapa. Observa-se que o aumento do teor do agente reticulante influenciou no aumento da densidade, o que já era esperado devido ao maior entrelaçamento das cadeias. É possível concluir que houve um aumento desta propriedade após o ensaio mecânico de compressão, resultado previsível, devido à compactação exercida, diminuindo o volume livre das células [54].

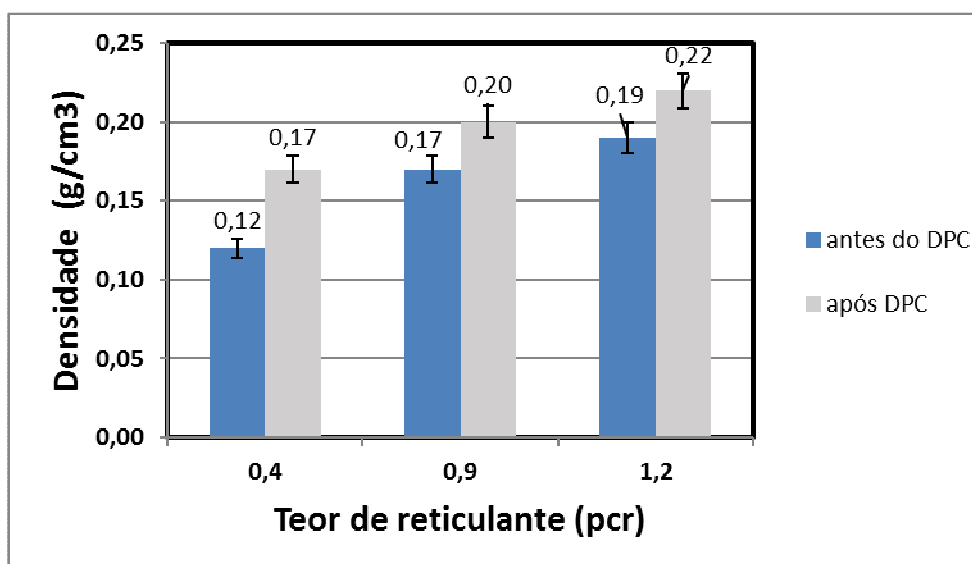


Figura 51: Densidade aparente das placas antes e após ensaio de *Compression set*.

5.3.2 Propriedades Mecânicas

5.3.2.1 *Compression set* ou Deformação Permanente por Compressão (DPC)

Na Figura 52 são apresentados os resultados do ensaio de *compression set* das placas onde é observado que o aumento do teor do agente reticulante resulta no decréscimo da deformação permanente, o que se justifica pelo maior entrelaçamento das cadeias proporcionando melhor resiliência ao material. Para a resina de EVA a deformação permanente por compressão é melhorada com a reticulação por peróxidos [27, 41, 54, 86].

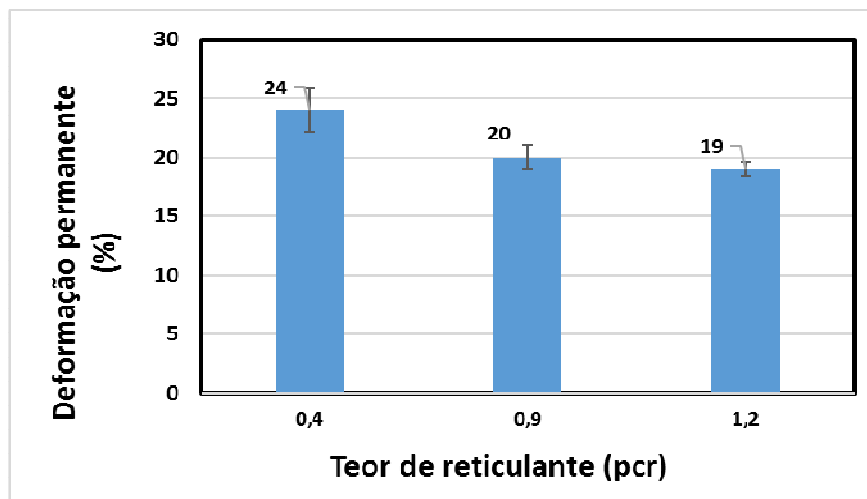


Figura 52: % de deformação permanente das amostras avaliadas.

Mediante a reticulação é mais fácil controlar a expansão do gás e impedir a explosão e o colapso das células, além de conseguir uma maior estabilidade dimensional da espuma [27-86].

5.3.2.2 Resistência à Compressão

Na Figura 53 são apresentados os resultados do ensaio de compressão com deformação máxima de 50%, onde é possível visualizar que o aumento do teor do agente reticulante também influenciou no aumento da resistência a compressão e isto, provavelmente, devido ao fato de que as amostras apresentam células mais estáveis e mais densas.

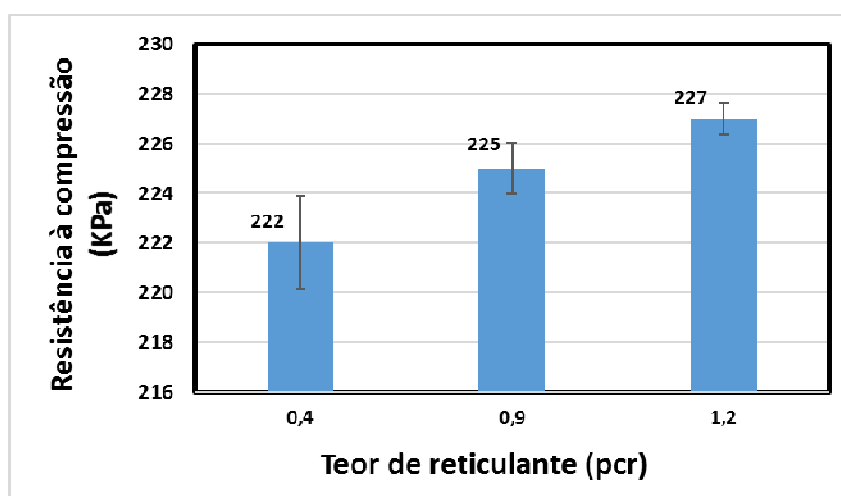


Figura 53: Resultados do ensaio de resistência à compressão das amostras avaliadas.

5.3.2.3 Dureza

Pelos valores obtidos é possível observar na Figura 54 que o aumento do teor de reticulante leva a um pequeno acréscimo da dureza das amostras, provavelmente devido ao maior entrelaçamento das cadeias resultando, desta forma, em maior espessura das paredes celulares [41, 54].

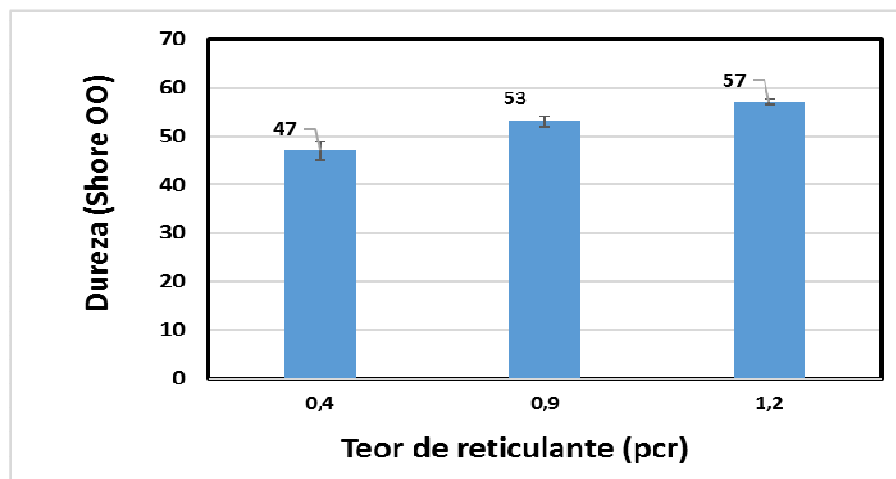


Figura 54: Resultados do ensaio de dureza das amostras avaliadas.

Para materiais celulares, principalmente para as espumas, a dureza não possui relação direta com a densidade [81].

5.3.2.4 Resistência à Tração

A Figura 55 apresenta os resultados comparativos do ensaio de tração realizado com as amostras analisadas.

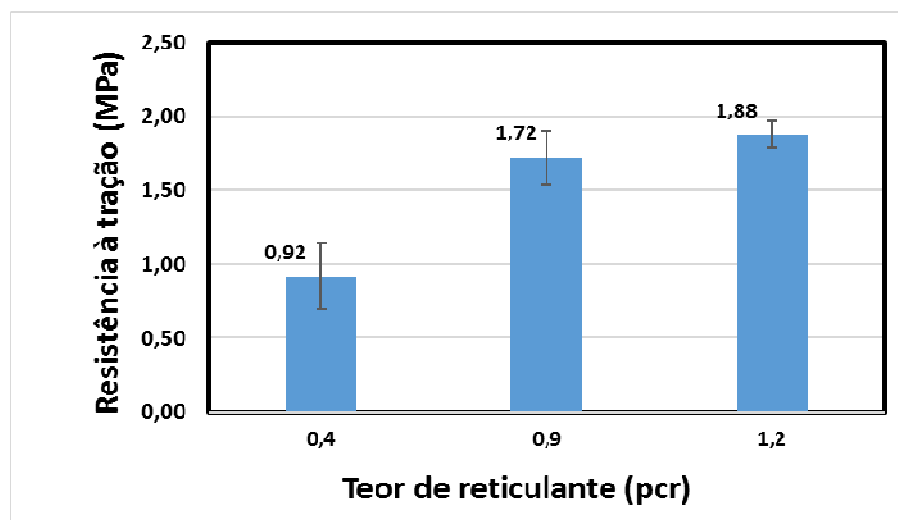


Figura 55: Resultados do ensaio de tração das amostras avaliadas.

A Tabela 13 mostra os resultados dos ensaios de tração das amostras desta etapa e pode-se verificar que o aumento do teor de agente reticulante influenciou no aumento da resistência à tração e o módulo elástico (a 100%) quando comparado ao menor teor usado e também levou a um pequeno decréscimo da deformação que pode ser considerado não significativo [54].

Tabela 13: Resultados comparativos do ensaio de tração das amostras avaliadas.

Amostra de EVA com teor de bisfenol (pcr)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação (%)	Módulo de elasticidade 100% (KPa)
0,4	0,92 ± 0,22	153 ± 10,23	240 ± 9,63
0,9	1,72 ± 0,40	150 ± 8,22	290 ± 7,55
1,2	1,88 ± 0,12	145 ± 6,67	360 ± 3,66

Na Tabela 14 é apresentado um resumo das propriedades mecânicas avaliadas nesta etapa:

Tabela 14: Resultados comparativos dos ensaios mecânicos das amostras avaliadas.

Amostras de EVA com teor de bisfenol (pcr)	Deformação permanente (%)	Resistência à compressão (KPa)	Dureza (Shore OO)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade 100% (KPa)
0,4	24 ± 1,87	222 ± 3,15	47 ± 2,35	0,92 ± 0,22	240 ± 9,63
0,9	20 ± 1,02	225 ± 2,66	53 ± 2,10	1,72 ± 0,40	290 ± 7,55
1,2	19 ± 0,63	227 ± 1,99	57 ± 2,02	1,88 ± 0,12	360 ± 3,66

A correta reticulação do EVA favorece a ocorrência de melhores propriedades mecânicas na espuma, como a resistência à tração, flexão, módulo, dureza e deformação permanente sob compressão [27, 41, 54].

Embora o aumento do teor de agente reticulante traga vantagens nas propriedades mecânicas em geral, tem-se, por outro lado, que a expansão é reduzida pelo maior entrelaçamento das cadeias (maior rigidez do material), concluindo-se que, entre as opções analisadas, 0,9 pcr seria a escolha mais acertada.

É comum, na indústria, o uso de valores em torno de 1 pcr, de onde se pode concluir que a adição de EVAri não exige alterações significativas no teor de agente reticulante.

6 CONCLUSÕES

A primeira etapa deste trabalho demonstra que é possível o reaproveitamento do EVA expandido sem micronização utilizando-se um processo alternativo (aglutinação) e obtendo-se, desta forma, uma relação custo x benefício muito compensadora para aplicações específicas onde as perdas verificadas nas propriedades possam ser tidas como desprezíveis, obviamente. Os resultados mostram, inclusive, que algumas características do material aglutinado, quando comparado ao material micronizado, são mantidas em níveis razoáveis enquanto se observa uma significativa redução nos custos do processamento. Esta etapa indica, também, que o uso da resina com VA 28% leva a melhores resultados das propriedades mecânicas do EVA expandido numa comparação com a resina contendo VA 20%.

A segunda etapa evidencia que o teor incorporado de reciclado é mais do que um simples reaproveitamento de resíduos, constituindo-se numa significativa variável de processamento podendo atuar, possivelmente, como agente de nucleação, o que pode contribuir para o aperfeiçoamento de características que venham satisfazer a exigências do mercado em aplicações específicas. Entre as opções analisadas o teor de EVAri 10 pcr mostrou ser o mais indicado devido ao maior equilíbrio entre reaproveitamento de resíduos e preservação das características das amostras de EVA expandido.

A terceira e última etapa mostra que a adição do agente reticulante influencia no desempenho mecânico das placas expandidas concluindo-se que 0,9 pcr foi o teor que apresentou melhor balanço de propriedades.

Este estudo sobre variáveis de reprocessamento do EVA expandido assume importância ainda maior quando se confirma a sua eficácia na área da reciclagem, proporcionando novos horizontes ao contexto do reaproveitamento de resíduos sólidos e atendendo, desta forma, ao propósito maior que é a preservação do meio ambiente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É prevista a continuação do trabalho objetivando, principalmente, avanços no conhecimento das variáveis de processamento e da pesquisa nos seguintes temas:

- Avaliar as influências exercidas pela granulometria dos resíduos por faixas definidas de variação, ao invés do uso indiscriminado do tamanho das partículas como realizado aqui.

- Aumento dos teores de reciclado.

- Uso de outros tipos de EVA.

- Correção nos teores de agentes de expansão e de reticulação em função da quantidade adicionada de EVAri com a respectiva avaliação dos resultados.

- Obtenção de valores de referência para comparação entre custos do processamento do EVA expandido e do uso da metodologia pesquisada.

8 BIBLIOGRAFIA

- 1 - SOUZA, M.; PAULA, M.; SOUZA P.H. **The role of recycling cooperatives in the reverse channel for postconsumer recyclables.** Revista de Administração de Empresas, v. 52, n.2, p. 246 – 262. 2012.
- 2 - ALMEIDA, F. A. **Destinação de resíduos industriais e pós-consumo: a contribuição das centrais de triagem cooperativadas.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção e Sistemas. Unisinos. São Leopoldo. 2014.
- 3 - SILVA, M. W. S.; OLIVEIRA, N. M. A. **Aplicação de resíduos de EVA na confecção de calçados.** Trabalho de Conclusão do Curso de Desenho Industrial - UFCG. Campina Grande, 2005.
- 4 - VALLE, C. E. **Qualidade Ambiental: como ser competitivo protegendo o meio ambiente e como se preparar para as normas ISO 14000.** Pioneira, 1995.
- 5 - FERGUTZ, O.; DIAS, S.; MITLIN, D. **Developing urban waste management in Brazil with waste picker organizations.** Environment and Urbanization, v. 23, n.2, p. 597 – 608. 2011.
- 6 - EI-DEIR, S. G. **Resíduos sólidos: perspectivas e desafios para a gestão integrada** . 1. ed. EDUFRPE . Recife, 2014.
- 7 - SILVA, A. H.; MORAES, C. A. M.; MODOLO, R. C. E.; **Avaliação ambiental do setor calçadista e a aplicação da análise de ciclo de vida: uma abordagem geral.** Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. São José dos Campos. 2015.
- 8 - CARMO, M.; OLIVEIRA, J. **The semantics of garbage and the organization of recyclers: implementation challenges for establishing recycling cooperatives in the city of Rio de Janeiro, Brazil.** Resources, Conservation & Recycling, v.54, n.12, p. 1261 – 1268. 2010.
- 9 - ANDRIOLI, E.; GUTTERRES, M. **Processos alternativos ao tratamento dos resíduos sólidos gerados pela Indústria Coureiro-Calçadista.** UFRGS. XX COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis. 2014.
- 10 - CARVALHO, T. C. M.; DIAS, S. L. F. G.; FRANCISCO, G. A. **A cadeia reversa do calçado: uma revisão da literatura com foco no resíduo.** In: XVI Simpósio de Administração da Produção, Logística e Operações Internacionais. São Paulo. 2013.
- 11 - AGÊNCIA BRASILEIRA DE PROMOÇÃO DE EXPORTAÇÃO E INVESTIMENTOS (APEX BRASIL). **Perfil exportador do setor brasileiro de calçados de couro 2013.** Brasília. 2013.
- 12 - OLIVEIRA, O. J.; SERRA, J. R. **Benefícios e dificuldades da gestão ambiental com base na ISO 14001 em empresas industriais de São Paulo.** São Paulo. 2010.

- 13 - GATELLI, E; ZEVE, C. M. D; SIKILERO, C. B. **Impacto ambiental da cadeia produtiva do setor calçadista do Vale do Rio dos Sinos.** In: XXX Encontro nacional de engenharia de produção. São Carlos. 2010.
- 14 - FRANCISCO, G. A.; DIAS, S. L. F. G.; NASCIMENTO, P. T. S.; MELLO, A. M. **Geração de resíduos ao longo da cadeia calçadista: uma discussão a partir do mapeamento da literatura.** XVI ENGEMA. Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente. São Paulo. 2014.
- 15 - JACQUES, J. J.; AGOGINO, A. M.; GUIMARÃES, L. B. M. **Sustainable product development initiatives in the footwear industry based on the cradle to cradle concept.** Proceedings ASME. 44144; Volume 6: 15th Design for Manufacturing and the Lifecycle Conference; 7th Symposium on International Design and Design Education: p.473-481. 2010.
- 16 - ROESSLER, H. L.. **Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no estado do Rio Grande do Sul.** FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental. Novo Hamburgo. 2003.
- 17 - INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL (IEMI). **Brasil Calçados 2014 Relatório setorial da indústria de calçados do Brasil.** São Paulo. 2014.
- 18 - OLIVEIRA, M. P. *et al.* **Compósitos à base de gesso com resíduos de EVA e vermiculita.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16 (6): 684-689, 2012.
- 19 - LIMA, P. R. L.; LEITE, M. B; SANTIAGO, E. Q. R. **Recycled lightweight concrete made from footwear industry waste and CDW.** *Waste Management*, 30 (6): 1107-1113, 2010.
- 20 - LOPES, D.; FERREIRA, M. J.; RUSSO, R.; DIAS, J. M. **Natural and synthetic rubber/waste e EVA (Ethylene-Vinyl Acetate) composites for sustainable application in the footwear industry.** *Journal of clean production*. 2014.
- 21 - SARKIS, J.; HELMS, M.; HERVANI, A. **Reverse logistics and social sustainability. corporal social responsibility and environmental management**, v. 17, n.6, p. 337 – 354. 2010.
- 22 - HAGE Jr, E. **Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros.** *Polímeros*. v.8, no.2. Apr./June. São Carlos. 1998.
- 23 - CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2ed. Artliber. São Paulo. 2006.
- 24 - AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros.** 1ed. Manole. Barueri. 2007.
- 25 - MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros.** 2ed. Edgard Blucher. São Paulo. 1999.

26 - CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro. LTC. 2002. 589p.

27 - CHÁVEZ, M. A. **Influência do carbonato de cálcio nas propriedades físicas da espuma de EVA**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. UFCG. Campina Grande. 2007.

28 - ALLEN, R. D.; NEWMANA, S. T.; MITCHELLA, S. R.; TEMPLEA, R. I. **Design of experiments for the qualification of EVA expansion characteristics**. Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, V. 21, p. 412-420, 2005.

29 - BUFFON, C.; GONSALEZ, W. **Materiais para calçados: Solados e palmilhas de montagem**. Porto Alegre: Centro tecnológico do couro, calçados e afins – CTCCA, 2002. 57p.

30 - ABNT NBR10004 **Resíduos Sólidos – Classificação**. 2ª Ed. 31/05/2004.

31 - KAKUGO, M. **Estrutura e características do EVA**. Sumitomo Chemical. Tradução de Hiroshi Aoki para o português. 1984.

32 - SILVA, J. L. **Modelagem e simulação de reatores Autoclave para produção de PEBD**. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre. 2012.

33 - NOGUEIRA, A. L. **Desenvolvimento de reator tubular para a produção de polímeros em suspensão**. Tese de Doutorado. UFSC. Florianópolis. 2007.

34 - NASSER, S. W. **Curso de tecnologia em EVA**. Proquitech Indústria de Produtos Químicos S. A. São Paulo. 1994.

35 - VEDOY, D. R. L. **Compostos de EVA modificados com resinas hidrocarbônicas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. UFRGS. Porto Alegre. 2006.

36 - BROGLY, M.; NARDIM, M.; SCHULTZ, J. **Efect of vinilacetate on cristallinity and second-order transitions in ethylene vinilacetate copolymers**. Journal of Applied Polymer Science, V. 64, n.10, p. 1903-1912, 1998.

37 - GOSPODINOVA, T.; ZLATOKOV, T.; TERLEMEZYAN, L. **Relashionship between microestuture and relation and phase transitions in ethylene-(vinyl-acetate) copolymers prepared by emulsion copolymerization**. Polymer. V. 39, n. 12, p. 2583 – 2588. 1998.

38 - BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. **Handbook of elastomers**. Technology & Engineering. 2 ed. 2000.

39 - BRASKEN, **Polígrafo técnico: Resinas Brasken no segmento de calçados**, 2013.

40 - ZHANG, Z. **A study of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) Foams**. Dissertação de Mestrado, Universidade Laval, Quebec. 2001.

41 - AZEVEDO, J. B.; CHÁVEZ, M. A.; JUNIOR, R. A. C.; OLIVEIRA, R. G. P.; RABELLO, M. S. **Propriedades físicas e mecânicas de espumas de EVA/EPDM**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.1 (2009)38-44. REMAP. 2009.

42 - ALMEIDA, M. G. D. **Incorporação de Polietileno pós-consumo em espumas de polietileno de baixa densidade**. Dissertação de Mestrado. UCS. Caxias do Sul. 2006.

43 - DUARTE, I.; FERREIRA, A.; BANHART, J. **Espumas metálicas – Processos de fabrico, propriedades e aplicações**. Ciência & Tecnologia dos Materiais, vol.14, nº2/3, 2002.

44 - FORTUNA, I. **Dinâmica de crescimento de espumas molhadas**. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre. 2010.

45 - RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. Artliber Publishers. 2000.

46 - BLAGA, A. **Plastic Foams**. Canadian Building Digest. 1974. Disponível em www.irc.nrc-cnrc.gc.ca/pubs/cbd/cbd166_e.html. Acessado em 07/dez/2015.

47 - LEE, J. **Microcellular Cross-Linked EVA Foam by Injection Molding Process**, ANTEC'97 p. 2060-2064, 1997.

48 - JUDGE, M. **Foam sweet foam**. New Scientist, 34-37, sep. 1997.

49 – Conjetura de kelvin. Disponível em https://prezi.com/3ix-u7y2zh_3 . Acessado em 08/dez/2015.

50 - WEAIRE, D; PHELAN R. **A counterexample to Kelvin's conjecture on minimal surfaces**. Phil. Mag. Lett. 69, 107-110. 1994.

51 - Estrutura_de_Weaire-Phelan. Disponível em <http://pt.encydia.com/es> . Acessado em 08/dez/2015.

52 - CIVANTOS, D. **Físicos crean por primera vez em laboratório la estructura de “espuma perfecta” de Weaire-Phelan**. 29 de noviembre de 2011. Disponível em <http://blogs.lainformacion.com>. Acessado em 20/dez/2015.

53 - **Foams & Complex Systems Group**. Trinity College Dublin. Disponível em <http://www.tcd.ie>. Acessado em 20/dez/2015.

54 - VILAR, W.D. **Químicas e tecnologia dos poliuretanos**. 3º ed. Editora Pronor. São Paulo. 2007.

55 - AUGER, J.; NGUYEN L. **Using Polymer characterization techniques to predict LDPE resins suitability for extruded foam applications**. Journal of Cellular Plastics, n. 37, p. 485-499, 2001.

56 - SIMPSON, K. **Blowing agents update**. *Plastics Additives & Compounding*, p. 28-30, nov-dez, 2003.

57 - VARGHESE, H., BHAGAWAN, S. S., SOMESWARA RAO S., THOMAS S. **Morphology, mechanical and viscoelastic behaviour of blends of nitrile rubber and ethylene-vinyl acetate copolymer**. *European Polymer Journal*, 31, 957, 1995.

58 - MOREIRA, V. X.; SOARES, B. G. **Avaliação da Incorporação de Resíduos de Poli(etilenoco-acetato de vinila) em Borracha Nitrílica**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V. 13, n.1, jan-mar, São Carlos, 2003.

59 - ZATTERA, A. J.; BIANCHI, O.; ZENI, M.; FERREIRA, C. A. **Caracterização de resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V.15, n.1, p.73-78, 2005.

60 - KLEMPER, D.; FRISCH, K. C. **Handbook of Polymer foam and technology**. New York; Hanser Publishers. 1991.

61 - SIMS, G.L.A.; MAHAPATRO, A. **Structure, process, property relationships in molded polyethylene foams**. Manchester Materials Science Centre. UMIST, Technical Report. UK. 2005.

62 - WEBELHAUS, K.; PADSALGIKAR, D. **Modelo possibilita prever o desempenho da injeção de termoplásticos expandidos**. *Plástico Industrial*, abril, p. 180-185, 2004.

63 – FCC. Disponível em <http://www.fcc.com.br> . Acessado em 28/set/2015.

64 – SOFTERGROUPO. Disponível em <http://www.softergroup.com> . Acessado em 28/set/2015.

65 – ARKEMA. Disponível em <http://www.arkema.com> . Acessado em 28/set/2015.

66 - LANXESS AG. Porofor®. Technical Information 2015. Disponível em: www.products.lanxess.com . Acessado em 06/out/ 2015.

67 - KHAN, M. R. **Study about Polymer applications in Footwear**. Degree thesis. Arcada University of Applied Sciences. Helsinki. 2015.

68 - Patente US20140303700 A1. Cold therapy shoes. 2011.

69 – FRANCISQUETTI, E. L.; BASSANESI, V. V.; BISHOFF, E.; SOUZA, L.; COLOMBO, E. A.; SIMON, D. A.. **Estudo das propriedades mecânicas de uma mistura polimérica para confecção de calçados**. 13º Congresso Brasileiro de Polímeros. Natal. 2015.

70 - DIAS, D. B. **Estudo da Caracterização de Espumas de Polietileno Reticulado pelo Processo de Irradiação com Feixe de Elétrons**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo. 2007.

71 - SHUTOV, F. A. **Celular Structure and Properties of Foamed Polymers**. In: Klemper D.; Frisch K. C. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. New York, Hanser Publishers. 1991.

72 - HARPER, Charles A. **Modern Plastics Handbook**. McGraw-Hill, Maryland. 2000.

73 - BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. 7ªed. Butterworth-Heinemann. Oxford 1999.

74 - SANTANA, R. M. C. **Apostila de Tecnologia de Reciclagem de Polímeros**. Disciplina dos cursos de Pós-graduação. LAPOL/DEMAT/UFRGS. Porto Alegre. 2010.

75 - DE PAOLI, M. A.; SPINACÉ, M. A. S. **A tecnologia da reciclagem de polímeros**. Quím. Nova vol.28 no.1. Jan./Fev. São Paulo. 2005.

76 - FILHO, M. R. F. L. **Avaliação de desempenho mecânico de protótipo executado com blocos EVA: Estudo de impactos horizontais em alvenarias e suas interações com outros elementos da construção**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2008.

77 - Dow Chemical Company, **Features and benefits of engage in footwear foams**. Disponível em www.dowplastics.com . Acessado em 10/dez/2015.

78 - ROCHA, E.; LOVISON, V.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de Transformação dos Elastômeros**. 2ª edição. Centro Tecnológico de polímeros CETEPO/SENAI, São Leopoldo. 2003.

79 - ALPIRE-CHÁVEZ, M. **Apostila de Materiais Expandidos**. CIMATEC/SENAI, Salvador. 2002.

80 - CHEN, L.; STRAFF R.; WANG X. **Effect of Filler Size on Cell Nucleation during Foaming Process**. ANTEC 2001. Dallas, USA.

81 - GONSALEZ, W. O. et al. **Estudo das propriedades físicas de materiais para sobrepalmilha de calçados de uso diário e sua relação com a pressão plantar máxima**. Revista Brasileira de Biomecânica, Ano 9, n.17, novembro 2008.

82 - PINTO, G. A.; WOLF, C. R.; ENDRES, L. **Estudo da influência das matérias primas nas propriedades finais de placas expandidas de compostos à base de copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA)**. Acta Scientiae. V. 5, nº1, jan/jun. 2003.

83 – OLIVEIRA, A. K. D. R. **Reaproveitamento de resíduos de EVA da indústria calçadista em formulações de borracha**. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Industrial. FEEVALE. Novo Hamburgo. 2007.

84 - HWANG, S.; LIU, S.; HSU, P.; YEH, J.; YANG, J.; CHEN, C.. **Morphology, mechanical, and rheological behavior of microcellular injection molded EVA–clay nanocomposites**. International Communications in Heat and Mass Transfer, 39: 383–389, 2012.

85 - RIVA, A.; ZANETTI, M.; BRAGLIA, M.; CAMINO, G.; FALQUI, L.. **Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites**. Polymer Degradation and Stability, 77: 299–304, 2002.

86 - KIM, M.; PARK, C.; CHOWDHURY, S. R.; KIM, G.. **Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer EVA/Natural Rubber (NR) Blend Based Foam**. 2004. Disponível em www.interscience.wiley.com. Acessado em 08/nov/2015.

9 APÊNDICE

9.1 A MATRIZ

Quanto à matriz, mostrada nas Figuras 56 e 57, foi desenvolvida especialmente para este trabalho, usinada em aço VC131 com tampa em chapa de aço SAE 1020. Utilizou-se ângulo de extração de 45° nas paredes com o objetivo de facilitar a expansão e a desmoldagem.



Figura 56: Matriz e tampa [autor].



Figura 57: A matriz e uma placa produzida [autor].

9.2 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

No processamento do material das amostras o tempo e a temperatura ideais na prensagem constituem o maior desafio e, embora muitas informações importantes venham dos ensaios de análise térmica, a otimização, geralmente, é obtida por tentativa e erro, principalmente devido às perdas de calor nos equipamentos e da dificuldade na medição precisa das temperaturas de trabalho.

O controle da expansão é uma tarefa complexa, o que, frequentemente, exige dos técnicos grande dedicação no desenvolvimento de recursos tecnológicos para otimização dos fatores que conduzem às características desejadas do produto, determinadas principalmente pela cristalinidade assumida pelo material.

As maiores dificuldades no processamento de expandidos residem em se obter a estabilidade dimensional do material e a homogeneidade das peças produzidas. A estabilidade dimensional está ligada à uniformidade de expansão, que é provocada pela ação do gás, enquanto que a homogeneidade vem da eficiência da mistura e esta, por sua vez, depende diretamente da dispersão dos componentes da blenda.

Como mostra a Figura 58, foi justamente no controle da expansão onde as maiores dificuldades foram enfrentadas neste trabalho devido à grande quantidade de defeitos verificados nas placas produzidas até que se chegasse a peças com a qualidade desejável para a realização dos ensaios que permitissem a análise dos resultados dentro dos parâmetros desejados.



Figura 58: Problemas de qualidade na prensagem térmica das placas [autor].

As principais imperfeições ocorridas nas placas processadas foram a falta de homogeneidade no tamanho e forma das células, os rechupes, os vazios no material e mesmo a falta de expansão ou a queima (degradação) de material em algumas peças conforme ilustram as Figuras 59 e 60.

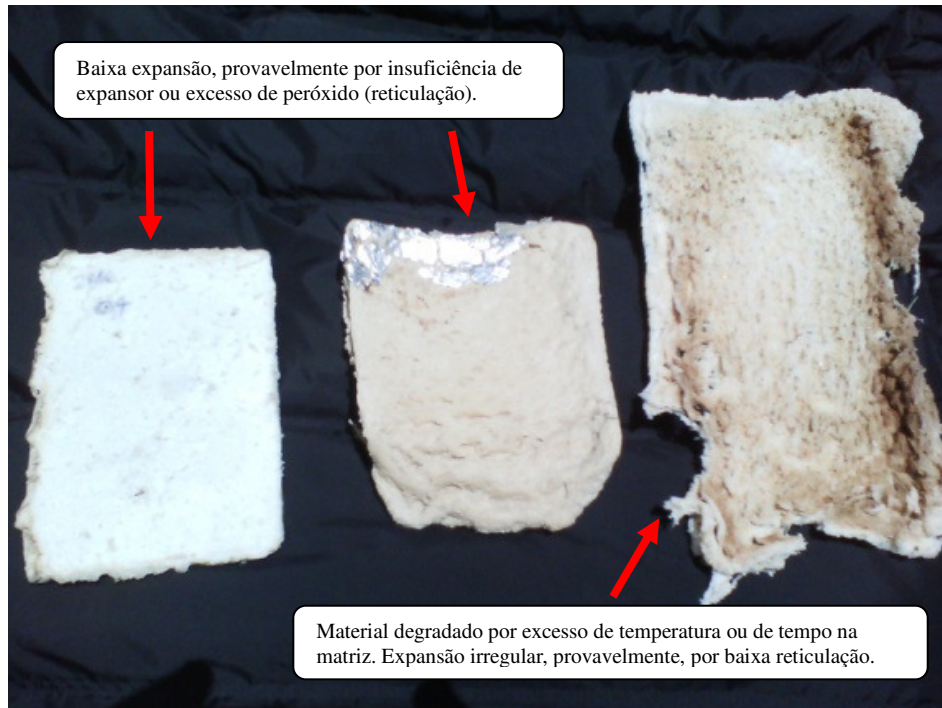


Figura 59: Problemas de qualidade na prensagem térmica das placas [autor].

Não só a composição e o preparo das blendas representam um desafio na condução do processo produtivo do EVAe mas também as características particulares de cada equipamento utilizado no que diz respeito aos controles da temperatura e da pressão, influenciados, principalmente, pelas perdas de calor da máquina e da matriz e, também, a precisão dos instrumentos de medição.

Torna-se fundamental, portanto, a perfeita combinação dos valores de temperatura, tempo, pressão e preparação da blenda para que se obtenha peças de qualidade.



Figura 60: Problemas de qualidade na prensagem térmica das placas [autor].

Com auxílio técnico de mão-de-obra especializada, então, foi possível a obtenção de placas produzidas dentro do padrão de qualidade esperado. O acompanhamento junto ao processamento dentro de uma indústria no chamado “chão de fábrica” contribuiu de forma significativa com conhecimentos práticos para que o mestrando pudesse, desta forma, produzir um lote próprio de peças em conformidade com as exigências dos ensaios laboratoriais a realizar.

9.3 Diagrama de FTIR nos resíduos para confirmação da composição química

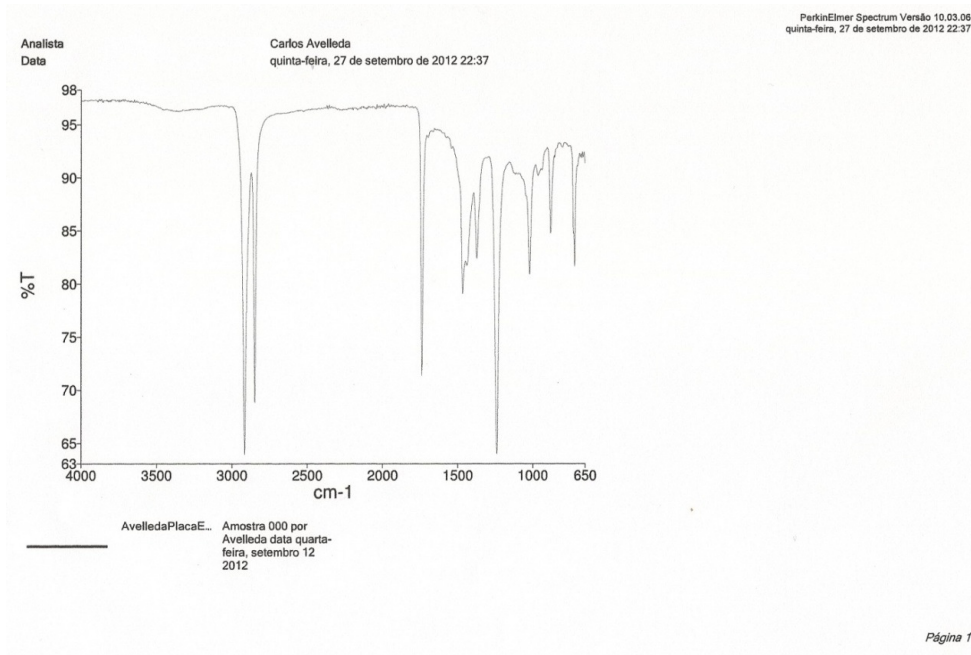


Figura 61: FTIR dos resíduos.

9.4 TERMOGRAMAS DE TGA

9.4.1 Termograma de TGA do peróxido

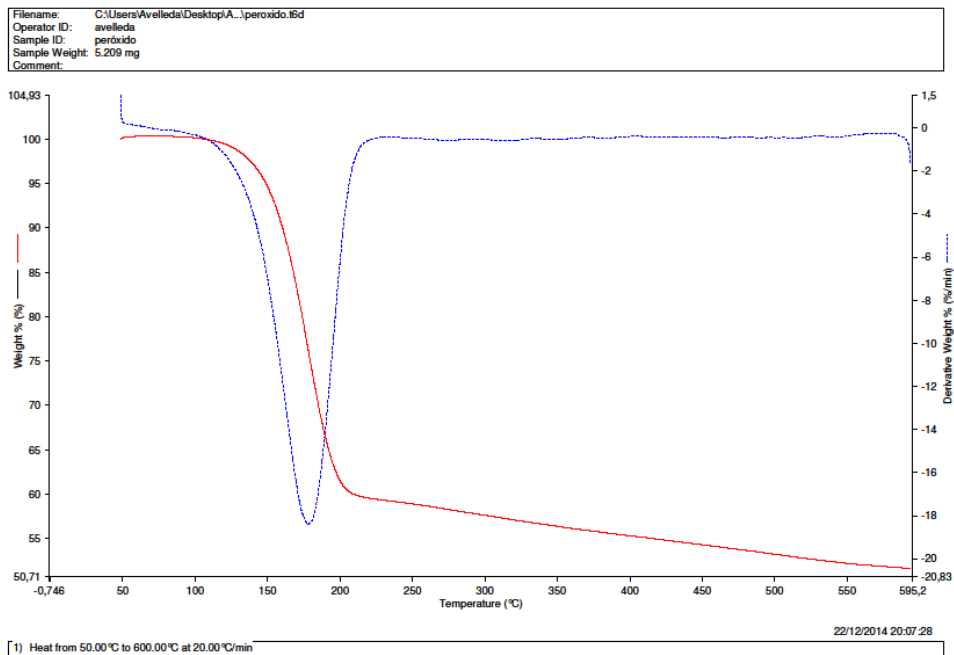


Figura 62: TGA do peróxido bisfenol.

9.4.2 Termograma de TGA do expansor

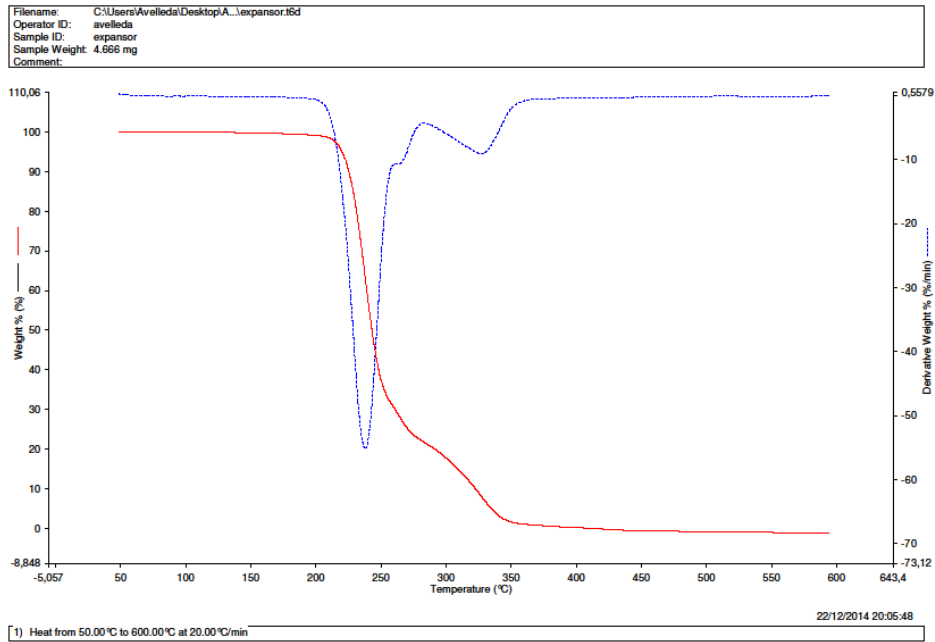


Figura 63: TGA do expansor azodicarbonamida.

9.4.3 Termograma de TGA na resina de EVA para confirmação do teor de acetato (28%):

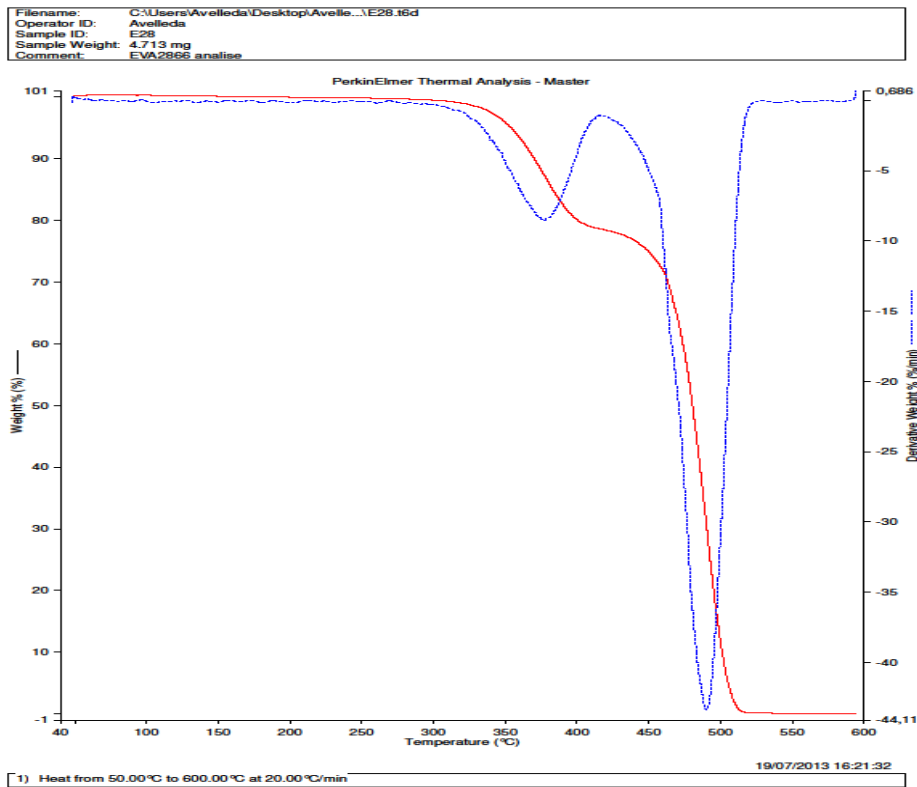


Figura 64: TGA da resina 28% VA.

9.4.4 Termogramas de TGA das amostras da Etapa 2:

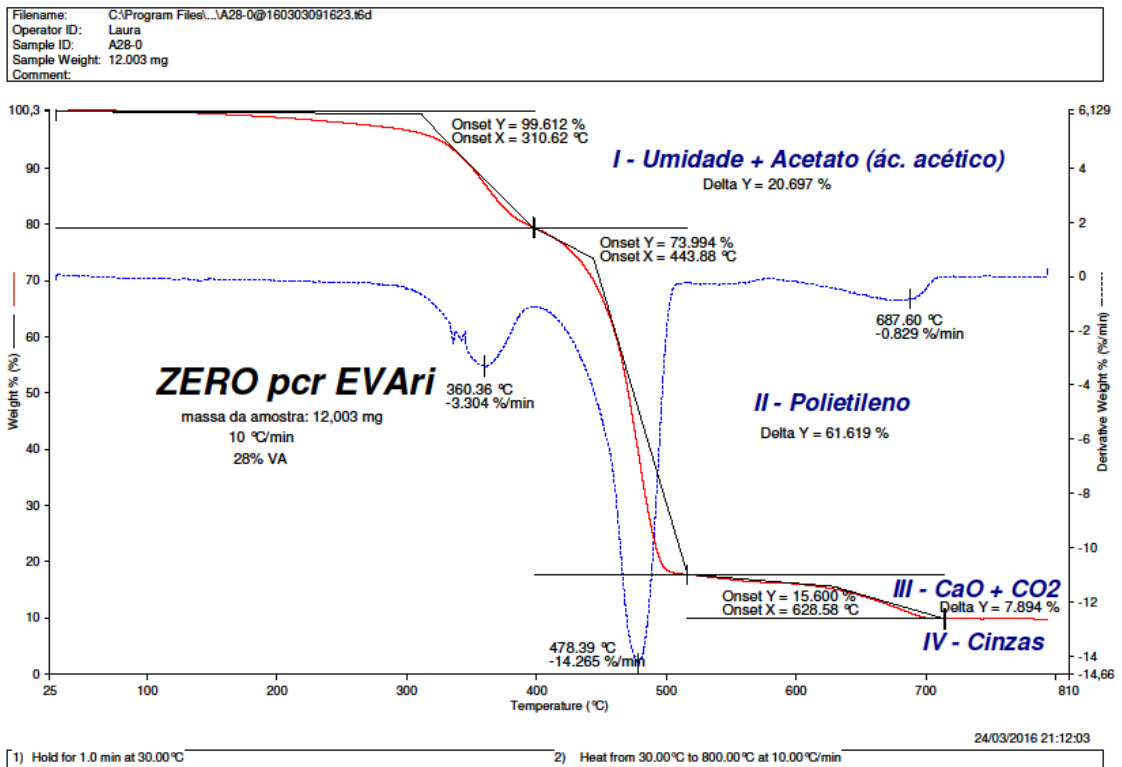


Figura 65: TGA de placa sem adição de resíduo.

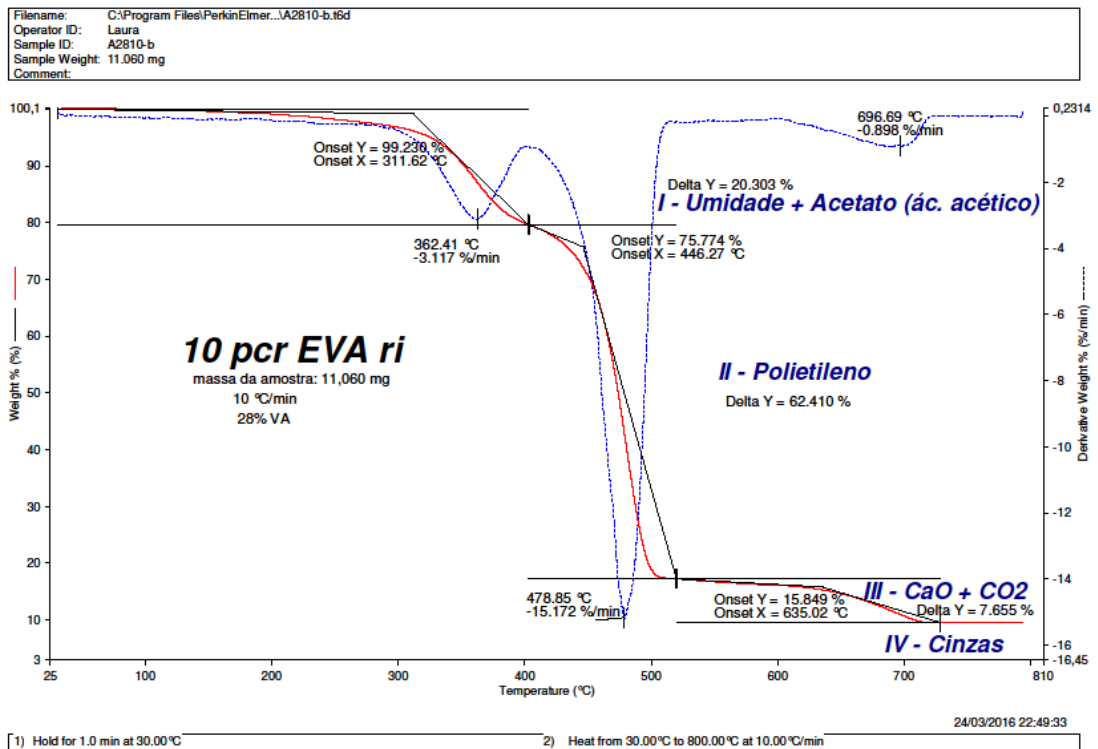


Figura 66: TGA de placa com 10 pcr de resíduo.

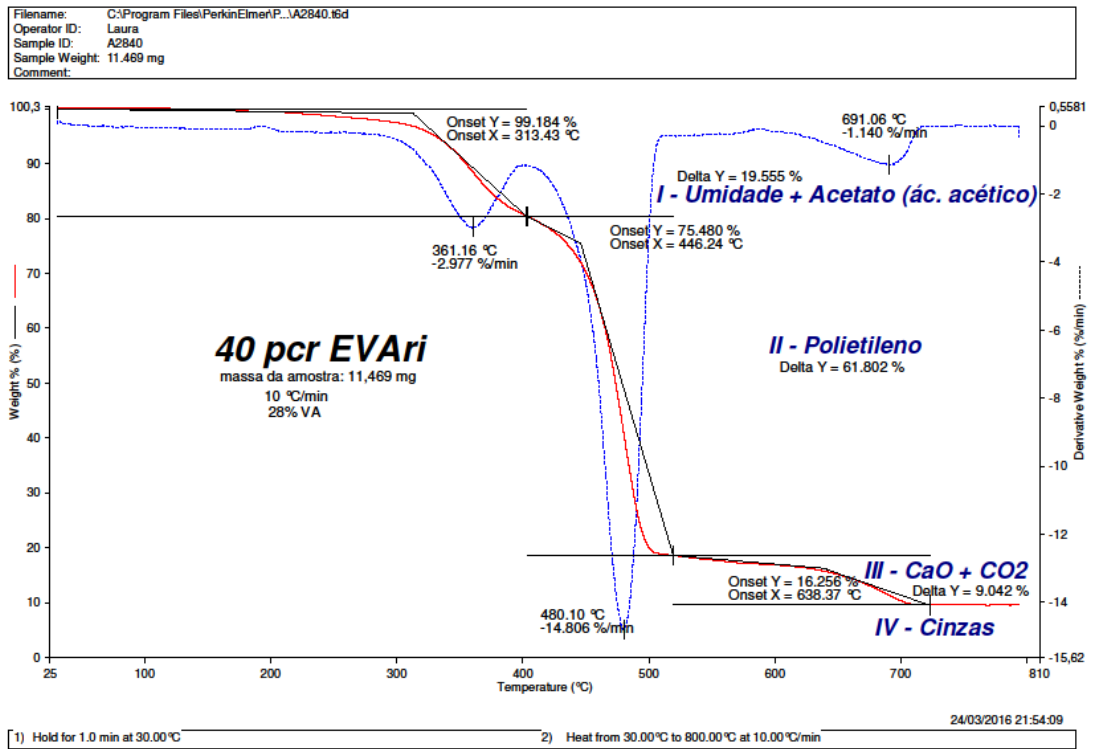


Figura 67: TGA de placa com 40 pcr de resíduo.

9.5 Termogramas de DSC

O objetivo principal destes ensaios foi a obtenção, para cada uma das diferentes blendas, de informações para a determinação dos parâmetros de processamento.

Foi utilizado para análise somente o segundo ciclo de aquecimento pelo fato de que o primeiro ciclo de aquecimento tem a finalidade de apagar o histórico térmico do material. As Figuras 68 a 73 mostram os resultados obtidos nas respectivas análises das amostras avaliadas.

9.5.1 Cristalização das amostras da Etapa 2 :

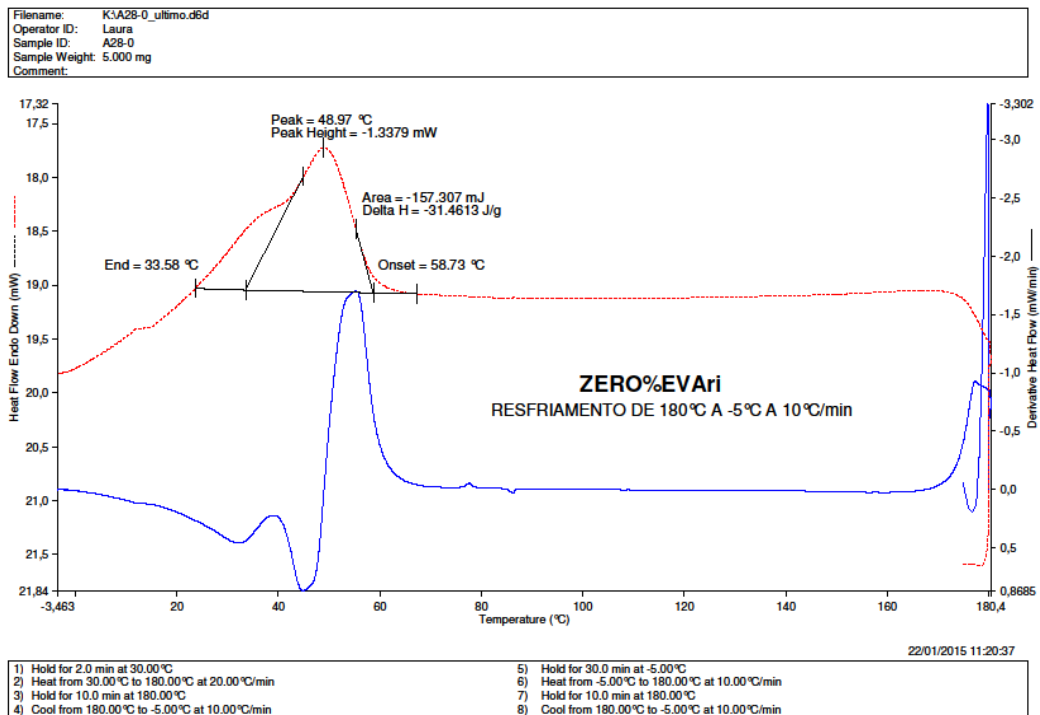


Figura 68: Cristalização de placa sem adição de resíduo.

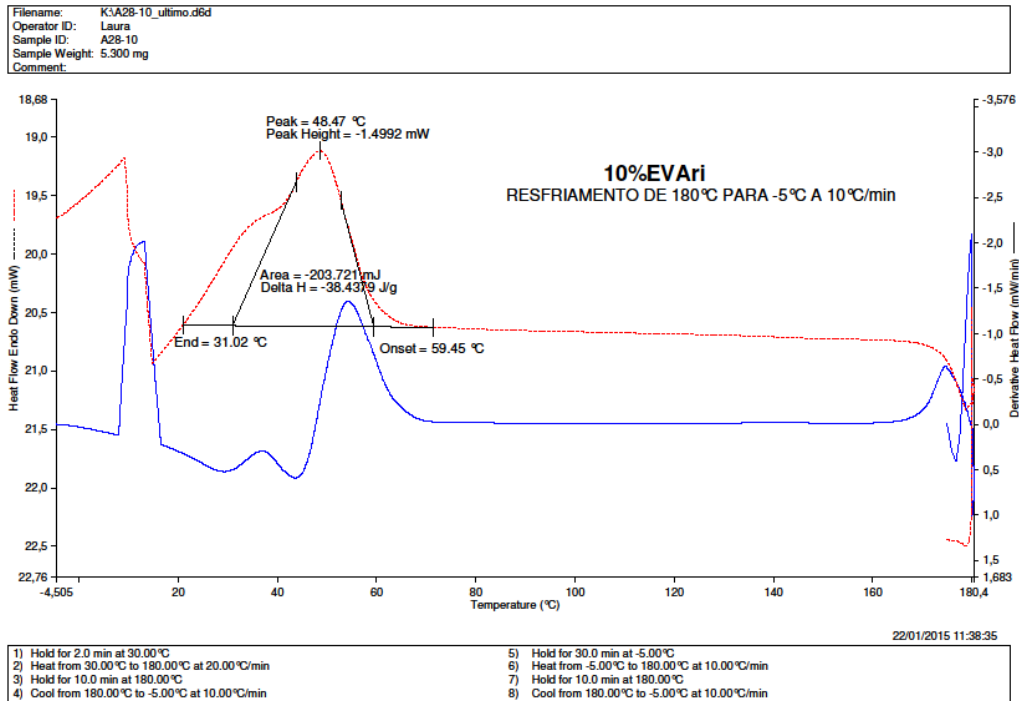


Figura 69: Cristalização de placa com adição de 10 pcr de resíduo.

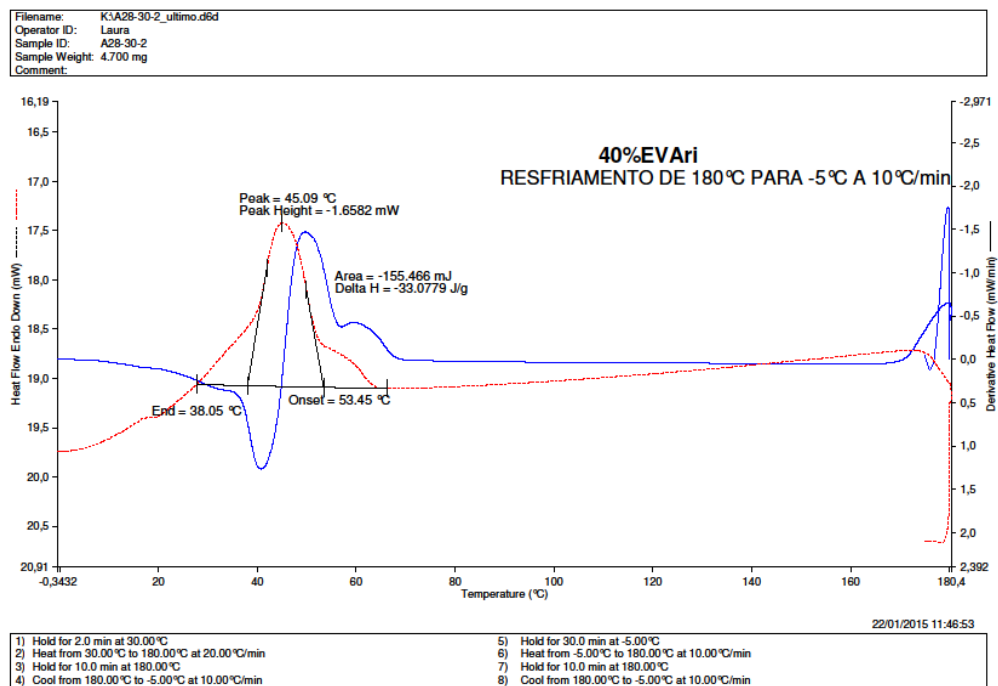


Figura 70: Cristalização de placa com adição de 40 pcr de resíduo.

9.5.2 Fusão das amostras da Etapa 2:

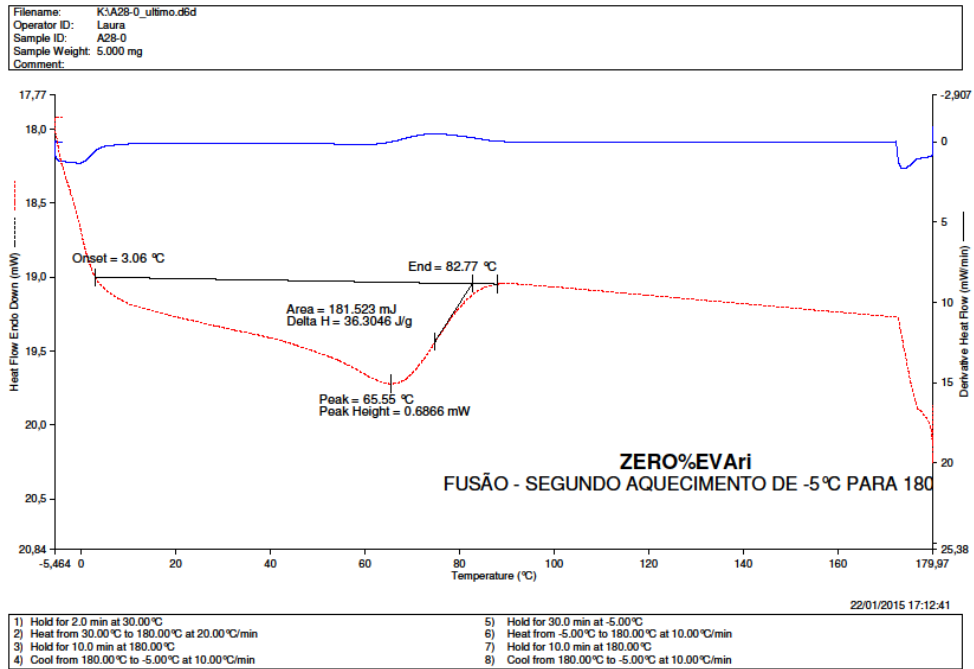


Figura 71: Fusão de placa sem adição de resíduo.

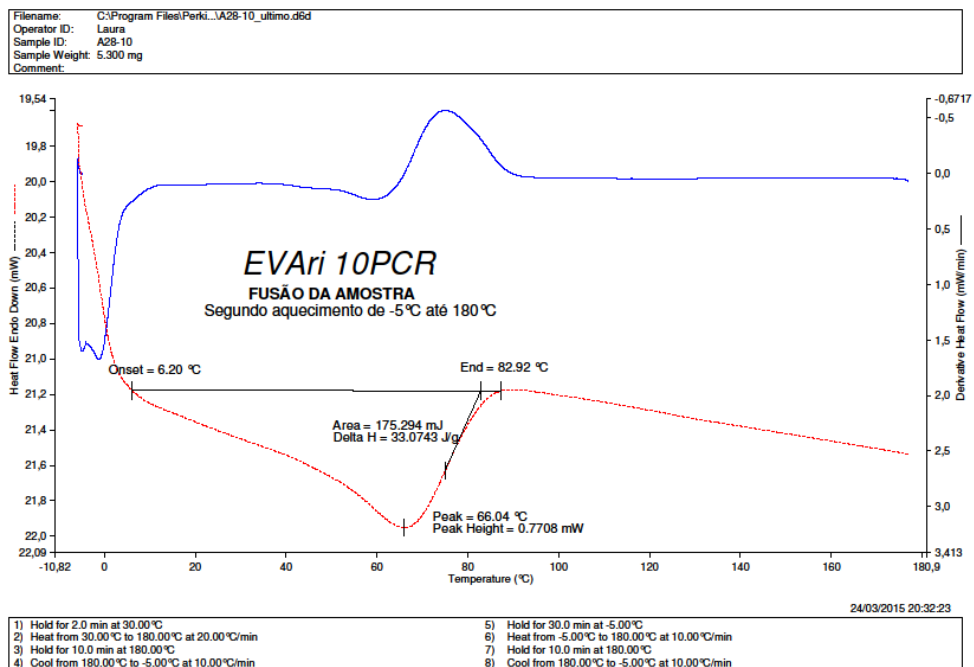


Figura 72: Fusão de placa com adição de 10 pcr de resíduo.

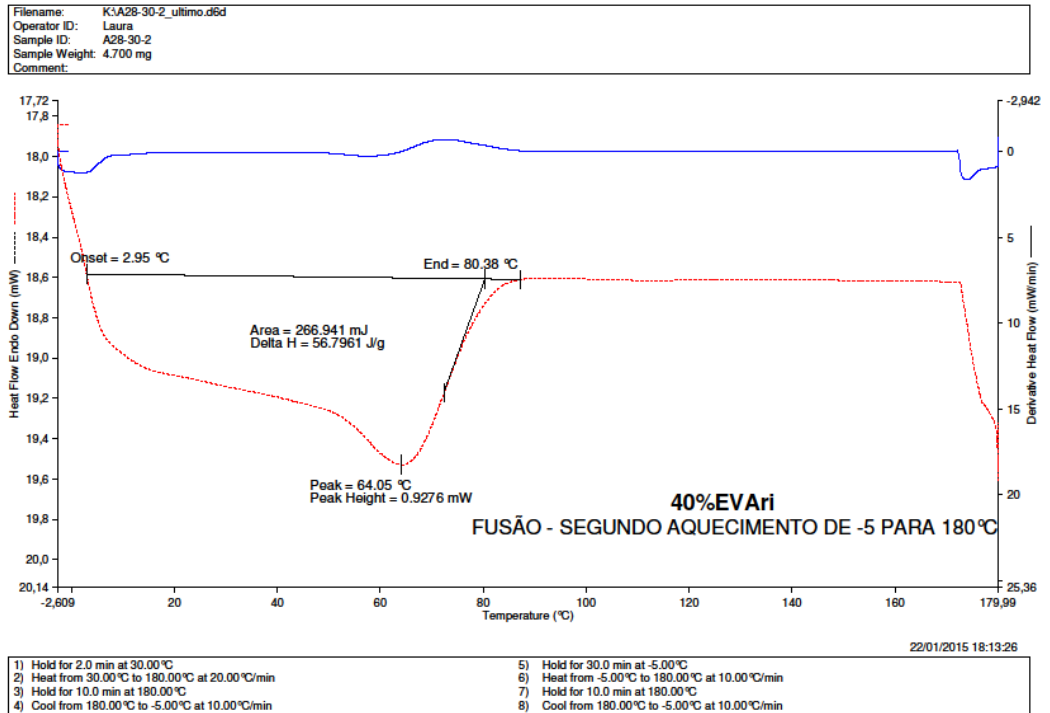


Figura 73: Fusão de placa com adição de 40 pcr de resíduo.