

Aproveitamento de Resíduos de EVA em Formulação de Borracha em uma Indústria Calçadista

Anie Karina da Rosa Oliveira¹, Fabiano de Souza Mello¹, Izabel Cristina Riegel¹

Resumo

Neste trabalho foram preparadas formulações de borracha com incorporação de resíduos de EVA (poli[etileno-co-acetato de vinila]), oriundos de uma indústria calçadista, visando a sua utilização como solas de calçados. Foram utilizados resíduos de EVA de placas, solas e pó de silo (pó que resulta da lixação das placas de EVA). As formulações de borrachas foram preparadas com percentuais de EVA variados: 10 , 20 , 30 e 50 pcr (por cento de resina). Após processados e vulcanizados, os materiais resultantes foram avaliados quanto à dureza, resistência à continuação do rasgo, comportamento frente à abrasão e propriedades térmicas, visto que essas propriedades estão relacionadas à aplicabilidade dos materiais preparados. A determinação da dureza deu-se segundo a escala Shore A e as propriedades térmicas foram determinadas por experimentos de DSC (calorimetria exploratória diferencial) e TGA (análise termogravimétrica). Observou-se que quanto maior o percentual de resíduo, maiores foram os valores de dureza, sendo que a resistência ao rasgo aumentou apenas para os teores 10 e 20 prc de resíduo, enquanto que para os teores 30 e 50 pcr a resistência diminuiu, quando comparou-se as amostras incorporadas com a amostra não-incorporada. As propriedades frente à abrasão pioraram quando foram utilizados os resíduos com partículas maiores e a análise térmica revelou que, para todas as formulações, a vulcanização não evoluiu a 100%, sendo que maiores teores de incorporação de resíduo interferem mais neste processo. Os resultados indicaram que resíduos de EVA podem ser satisfatoriamente empregados em formulações de borracha para solas de calçados, visto que todas as propriedades avaliadas permaneceram dentro do limite especificado para esta utilização, segundo as normas vigentes.

Palavras-chave: EVA. Resíduos. Borracha. Calçados.

¹Grupo de pesquisa em Tecnologia e Gerenciamento Ambiental do ICET (Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas) da Feevale. Email: izabelriegel@feevale.br.

Abstract

Waste residues of poly[(ethylene)-co-(vinyl acetate)] (EVA) from shoe industry were incorporated in new rubber formulations, to be used as shoe soles. EVA residues of different origins and in different amounts (10, 20, 30 and 50 phr) were employed. The contents incorporated were 10, 20, 30 and 50 phr. After mixing, the materials were conducted to the vulcanization. Vulcanized materials were characterized in terms of hardness (Shore-A), tear and abrasion strength and thermal analysis (DSC and TGA). It was found that harnesses values have increased with the residue content and the tear strength has increased at lower (10 and 20 phr) and decreased at higher (30 and 50 phr) residue contents. The abrasion properties have lowered when employing residues containing higher granulometric distribution. Results indicated that EVA residues can be satisfactorily incorporated into new rubber formulations since all measured properties lay in the acceptable range for sole shoe use.

Keywords: EVA. Waste Residues. Rubber. Shoes.

Introdução

Um dos grandes problemas do novo milênio é o gerenciamento da grande quantidade de resíduos sólidos, com grande contribuição dos resíduos poliméricos gerados pelos mais diversos segmentos industriais. Dois fatores que têm contribuído para o crescente volume de materiais poliméricos dispostos como resíduos são sua utilização em larga escala, por questões de custo e versatilidade tecnológica e as dificuldades associadas à decomposição destes materiais. Sendo assim, é de grande interesse a busca por soluções que visem ao aproveitamento de materiais que tradicionalmente são dispostos como resíduos, visando a contribuir para a redução dos impactos ambientais associados às atividades industriais.

Muitas empresas têm buscado implantar sistemas de gerenciamento ambiental e têm desenvolvido tecnologias mais limpas de modo a reduzir ao máximo ou até eliminar as agressões ao meio ambiente. Neste contexto, processos de reciclagem são fortemente incentivados devido aos benefícios proporcionados, tais como: menor extração de combustíveis fósseis, redução das emissões de gás carbônico na atmosfera, redução da demanda de aterros sanitários, entre outros. Como alternativa, o gerenciamento de resíduos poliméricos pode ser realizado empregando-se a reciclagem mecânica, visto que, para isto, são necessários baixos custos de investimento com equipamentos e infra-estrutura. Alguns resíduos são de fácil reprocessamento por não necessitarem de separação de componentes através de processos especiais, não precisarem de nenhum tipo de limpeza e possuem baixos custos para a implantação do sistema de reaproveitamento. A utilização de resíduos em formulações de materiais novos deve ser considerada como uma alternativa para o desenvolvimento de novos materiais que possam alcançar níveis de desempenho satisfatórios ou até mesmo inéditos.

O EVA (figura 1), copolímero de etileno e acetato de vinila, é produzido por polimerização a altas pressões e em condições de síntese análogas às dos homopolímeros de etileno. As propriedades das resinas obtidas nesse processo possuem desde características similares ao PEBD (polietileno de baixa densidade) até as da borracha sintética (SAKAI, 1991). A estrutura do PE é modificada com a adição de acetato de vinil formando, assim, um material com maior valor de alongação na ruptura e de resistência ao impacto, além de menor módulo de elasticidade (ZATTERA, 2005).

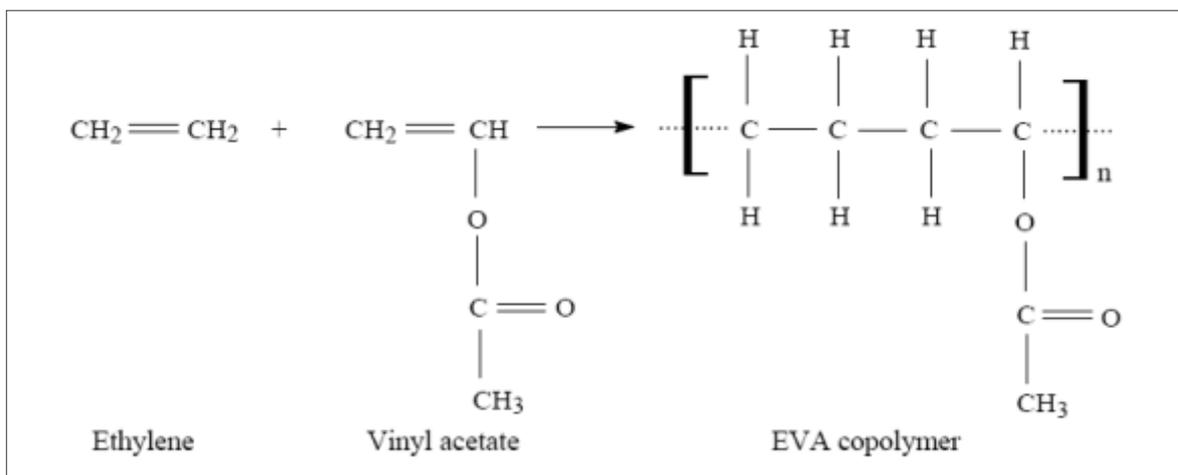


Figura 1: Estrutura química do copolímero EVA (Mano, 2004).

Na produção do EVA, é possível variar o teor de acetato de vinila entre 2% e 45%, gerando assim vários *grades* de EVA. No Brasil, atualmente são produzidas resinas com teor de acetato de vinila de no máximo 28%. Os tipos de EVA que possuem teor de acetato de vinila em torno de 20% apresentam dureza similar ao PVC flexível (ZATTERA, 2005). O EVA, na maioria dos casos, não necessita de plastificantes em seu processamento, logo, os problemas que ocorrem em outros polímeros causados por plastificantes são inexistentes (SERRANO; 2002). O EVA pode ser moldado facilmente por extrusão, injeção e ainda expandido na forma de placas. O EVA é um polímero parte termofixo e parte termoplástico, sendo, portanto, de difícil reprocessamento. O EVA expandido é um composto microporoso constituído por resina de EVA, agente de expansão, agente reticulante, cargas, ativadores e auxiliares de processo, além de outros polímeros (GARLET; 1993).

Ao se projetar um desenvolvimento com borracha, é necessário que sejam levadas em consideração as características desejadas do produto final (GRUENWALD, 1992). Para isto, se faz necessária a análise da família do elastômero a ser utilizada, de acordo com as propriedades, o tipo e as características de processamento. Entre as propriedades que devem ser analisadas, as mais importantes são as químicas, mecânicas e térmicas. Estas últimas especificam o limite de temperatura de trabalho (COSTA, 2003).

A borracha não-vulcanizada é mole, pegajosa e possui baixa resistência à abrasão. Para que um elastômero possua elasticidade e boas propriedades mecânicas, é preciso que haja um certo grau de ligações cruzadas na estrutura química. O processo que proporciona esse grau de ligações entre as cadeias é conhecido com vulcanização. Uma característica que é obrigatória para que haja o comportamento elastomérico é que a estrutura molecular seja levemente provida de ligações cruzadas (CALLISTER; 2002). O processo de vulcanização consiste em uma reação química irreversível, que ocorre normalmente sob elevadas temperaturas e associada a agentes de cura. Os sítios, nas cadeias mais suscetíveis à formação de ligações cruzadas, são os átomos de carbono que participam de ligações duplas, os quais, após ocorrer a vulcanização, farão parte de ligações simples (RABELLO; 2000; ROCHA, 2000). Uma técnica bastante utilizada para o acompanhamento do processo de vulcanização em elastômeros é DSC (calorimetria exploratória diferencial) (CANEVAROLO; 2004; PERES, 2006; LOPEZ, 2007). Após serem vulcanizados, ocorrem melhorias em suas propriedades, tais como aumento do limite de resistência à tração e da degradação por oxidação, do módulo de elasticidade, dentre outras (CALLISTER; 2002).

Este trabalho objetivou o estudo do aproveitamento de resíduos de EVA, oriundos de uma indústria de grande porte do setor calçadista, em formulações de borracha para solados de calçados. Para isso, foi investigada a influência do teor de EVA nas propriedades da borracha. A caracterização dos materiais foi realizada através de ensaios de dureza, resistência ao rasgo, comportamento frente à abrasão e análise térmica (DSC e TGA).

1. Experimental

1.1 Materiais e Métodos

1.1.1 Resíduos de EVA

Foram utilizados resíduos de EVA cedidos por uma indústria calçadista do Vale dos Sinos, provenientes de diversas etapas dos processos produtivos do calçado. Os resíduos empregados foram os seguintes:

- ◆ Resíduos de placas: obtidos de retalhos de placas de EVA expandido, utilizadas para fazer palmilhas, solas e entressolas.

- ◆ Resíduos de pó de silo misto: obtidos das lixadeiras utilizadas para lixar as placas de EVA expandido para remover a camada superficial, mais rígida, que é formada durante o processo de cura; este tipo de pó é chamado de misto porque é proveniente de placas de diversas cores e formulações;

- ◆ Resíduos de pó de silo branco: obtidos da mesma forma que os anteriores, porém estes são provenientes de apenas uma cor e formulação de EVA.

- ◆ Resíduos de solas: obtidos pela fabricação desta através do processo de injeção, solas com problemas resultantes da injeção ou por não passarem no controle de qualidade, rebarbas e galhos de injeção.

Nos quatro tipos de resíduos coletados, além do EVA, havia também os seguintes aditivos: ativadores, agentes de expansão, cargas, agentes de reticulação e pigmentos provenientes da formulação original de cada tipo de EVA.

Para os resíduos de EVA coletados das lixadeiras (pó de silo), não houve a necessidade de moagem, eles foram apenas pesados e acrescentados nas amostras. Já os resíduos de EVA resultantes dos processos produtivos da solas de EVA injetado e placas expandidas foram processados em um cilindro duplo Mac 700 da Copé, com dimensões do cilindro 300 x 700 mm, operando a uma velocidade de 19 x 15 rpm, com abertura máxima dos cilindros de 12,5 mm e carga máxima de 10,5 Kg, possuindo refrigeração interna. Para o processamento dos resíduos, foi utilizada temperatura entre 55 a 60°C da massa. Os resíduos de EVA foram passados no cilindro apenas uma vez, para diminuir e uniformizar o tamanho dos grãos. A temperatura de trabalho nos cilindros não ultrapassou 70°C, para evitar a aglomeração dos resíduos, formando assim uma massa de difícil processamento. Após serem moídos e devidamente identificados, os resíduos foram preparados para a realização da análise granulométrica.

1.1.2 Preparação das Misturas

Foram preparadas amostras de borracha utilizando-se os quatro tipos de resíduos de EVA descritos no item anterior. Os percentuais, em por cento de resina (pcr), variaram de zero (amostra branco) a 50, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Quantidade de EVA nas amostras.

Tipo de resíduo de EVA	Quantidade de resíduo de EVA (pcr)			
Pó de silo misto	10	20	30	50
Pó de silo branco	10	20	30	50
Resíduos de sola	10	20	30	50
Resíduos de placa	10	20	30	50

Para a preparação das amostras, partiu-se de uma formulação padrão de borracha, chamada amostra Branco, a qual foi utilizada na preparação de todas as amostras, variando-se apenas a concentração de EVA (Tabela 2). As composições foram preparadas em um cilindro duplo de laboratório Copé, com temperatura de 70°C e abertura entre os cilindros de zero; foi preparado aproximadamente 1,5 kg de cada amostra.

Tabela 2: Concentração dos materiais nas formulações.

Matéria-Prima	Quantidade (pcr)(a)				
	Branco	Am 1	Am 2	Am 3	Am 4
Antiox.Claro	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NR Clara	20	20	20	20	20
BR	60	60	60	60	60
SSBR 4525	20	20	20	20	20
Ácido Graxo	2	2	2	2	2
ZnCO3	2	2	2	2	2
Pol. Pastoso	2	2	2	2	2
Peg 4000	3	3	3	3	3
SiO2	40	40	40	40	40
Óleo Naftênico	6	6	6	6	6
Zebec 70	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
PVI	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
MTB 80	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
MTBS 80	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
S-80	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Resíduo de EVA	-	10	20	30	50
PROSEC 90	5	5	5	5	5
TOTAL (p cr)	164,3	174,3	184,3	194,3	214,3

(a) Partes por cada 100 partes de resina.

1.2 Ensaios de Caracterização

Previamente à preparação das formulações compreendendo a incorporação dos resíduos de EVA, estes foram caracterizados segundo suas propriedades granulométricas.

Os materiais elastoméricos preparados com a incorporação dos resíduos foram caracterizados através de ensaios de dureza, resistência ao rasgo, comportamento frente à abrasão e análise térmica (DSC e TGA).

1.2.1 Análise Granulométrica

No ensaio de análise granulométrica, foram utilizadas peneiras da série Tyler, marca Granutest, e um agitador, marca Produ-test. Em função da diferença de tamanho dos grãos das amostras, houve a necessidade de utilizar dois conjuntos distintos de peneiras, conforme especificação nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Peneiras utilizadas para a análise nas amostras de EVA placa e sola.

TYLER / MESH	ABNT / ASMT	ABERTURA (µm)
1/4"	1/4"	0,00635
3,5	3,5	0,00566
4	4	0,00475
5	5	0,00400
6	6	0,00336
7	7	0,00280
8	8	0,00238
CEGA	CEGA	CEGA

Tabela 4: Peneiras utilizadas para a análise dos pós de EVA.

TYLER / MESH	ABNT / ASMT	ABERTURA (µm)
28	30	0,600
35	40	0,425
48	50	0,300
100	100	0,150
CEGA	CEGA	CEGA

1.2.2 Determinação da Dureza

Na realização deste ensaio, utilizou-se um durômetro Bareiss Shore A, e o procedimento de análise conforme a norma técnica NBR 14454/2006. Para o procedimento, foram cortados corpos de prova com as seguintes dimensões: espessura de 6 mm e acondicionados em ambiente a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante 24 horas.

A leitura da dureza foi realizada pressionando-se o corpo de prova contra o durômetro por 3

segundos. Em cada corpo de prova, foram realizadas 3 leituras em pontos diferentes e foi feita a mediana dos valores. De cada amostra foram testados 5 corpos de prova.

1.2.3 Avaliação da Resistência à Continuação do Rasgo

O ensaio de resistência ao rasgo foi realizado conforme a norma NBR 14458/2000. Na realização deste ensaio, utilizou-se um equipamento de ensaios universal (dinamômetro) EMIC, modelo DL 2000, e célula de carga 1000 N. Os corpos de prova foram cortados nas dimensões 100 mm de comprimento e 15 mm de largura, com um entalhe longitudinal de 40 mm a partir de uma das extremidades. Os corpos de prova foram cortados na direção do comprimento da placa de prova.

1.2.4 Comportamento Frente à Abrasão

Na realização deste ensaio, foi utilizado um equipamento desenvolvido pelo PFI (Instituto de Ensaios e Pesquisas para a Fabricação de Calçados-Pirmasens, Alemanha), que simula os movimentos do pé, quando caminhamos. Este procedimento utiliza uma lixa padrão com índice de desgaste conhecido, determinado por uma borracha padrão teste, conhecida como Noratest e fornecida pelo Instituto PFI.

O procedimento de análise utilizado foi conforme a norma técnica NBR 15190/2005. Para a realização do ensaio, foram cortados corpos de prova retangulares com 70 mm x 30 mm e espessura de $5 \pm 0,2$ mm. O corpo de prova foi acoplado a um pêndulo, devendo ficar bem aderido a este. O desgaste é determinado pela perda de material da amostra durante a realização do ensaio.

1.2.5 Análise Térmica

1.2.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Os ensaios de DSC, realizados neste trabalho, foram efetuados em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60, em uma faixa de temperatura desde a temperatura ambiente até 250 °C, a uma taxa de 10 C.min⁻¹ sob um fluxo de 75 mL.min⁻¹ de N₂. Para a realização desta análise, pesaram-se em cadinhos de alumínio quantidades entre 12 e 13 mg das amostras. Após serem pesadas as amostras, os cadinhos foram fechados com tampa também de alumínio. Foram realizados dois ciclos de aquecimento e as amostras foram ensaiadas em duplicata.

2.2.5.2 Termogravimetria – TGA

Na realização deste trabalho, utilizou-se um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TGA-50, faixa de temperatura de ambiente a 850 °C e erro de até 0,001 mg. Para o procedimento desta análise, pesaram-se quantidades entre 17 e 19 mg de cada amostra em cadinho de platina. A taxa de aquecimento foi de 10 °C. min⁻¹ e atmosfera de N₂ a um fluxo de 50 mL/min.

2. Resultados e Discussão

2.1 Análise Granulométrica

Os resultados do percentual retido em cada peneira do resíduo de pó de silo misto e branco são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados obtidos na análise granulométrica do pó de silo misto e branco.

Peneiras n° (Mesh)	% Retido		Desvio padrão (%)	
	Misto	Branco	Misto	Branco
28	5	7	0,7	0,6
38	13	28	1	4,5
48	27	36	1,5	1,79
100	42	23	2,3	1,6
Cega	13	7	0,8	0,5

Os resíduos de EVA de pó de silo misto apresentaram diâmetro médio de 0,15 mm (peneira 100 mesh) e os de pó de silo branco 0,30 mm (peneira 48 mesh). Foi possível verificar que o desvio padrão ficou entre 0,7 e 2,3% e 0,5 e 4,5% para os resíduos pó de silo branco e misto, respectivamente. Nos ensaios com os resíduos de pó de silo misto e branco, o baixo diâmetro das partículas e a boa uniformidade entre elas facilitaram o processamento das amostras, ou seja, a incorporação deste resíduo foi realizada de forma mais rápida.

Após a moagem dos restos de solas, estes foram recolhidos e submetidos à análise granulométrica. Os resultados obtidos do percentual retido em cada peneira utilizada com os resíduos de solas são apresentados na Tabela 6. Foi possível verificar que o desvio padrão ficou entre 0,12 e 4,16%, comprovando uma grande variação entre o tamanho das partículas.

Com os resultados obtidos demonstrou-se a heterogeneidade dos diâmetros das partículas. Em função disso, a incorporação deste tipo de resíduo nas amostras foi um pouco mais trabalhosa, pois havia partículas pequenas, que eram processadas facilmente, e outras muito grandes, que precisavam de mais tempo e passagens no cilindro para serem totalmente incorporadas à amostra.

Tabela 6: Resultados obtidos na análise granulométrica dos resíduos de sola.

Peneiras n°	%Ficante	Desvio padrão (%)
1/4"	18	4,16
3,5	2	0,27
4	2	0,15
5	1	0,06
6	4	0,12
7	7	0,25
8	9	0,81
Cega	57	3,1

Não foi possível realizar a análise granulométrica nos resíduos de placas de EVA, pois, após este material ser moído no cilindro, não ocorreu a formação de grãos, e sim de fios. Assim como ocorreu com os resíduos de solas, também foi mais trabalhosa a incorporação dos resíduos de placa no processamento das amostras.

2.2 Determinação da Dureza

Os valores médios obtidos nas diferentes formulações estão apresentados na Tabela 7. O desvio padrão das amostras ficou entre 0,54 e 0,89 Shore A, indicando uma variação pequena entre as

amostras. Observando os valores obtidos neste ensaio, verificou-se que, apenas nas amostras com 10 pcr de EVA, os valores ficaram mais próximos da amostra branco. Nas demais amostras, os valores de dureza ficaram mais altos. Foi observado, ainda, que quanto maior a quantidade de resíduo de EVA adicionada às formulações, maior foi o valor de dureza. Cabe comentar que o valor de 68 Shore A encontrado para a amostra com 30 pcr de resíduo de sola, quando comparado ao valor de 67 Shore A, encontrado para a amostra com 50 pcr do mesmo resíduo, não constitui uma diferença significativa, considerando os desvios padrão encontrados no ensaio.

O instituto PFI (Prüf – und. Forschungsinstitut für die Schuhherstellung e. V.), Instituto de Ensaio e Pesquisas para a Fabricação de Calçados, Pirmasens – Alemanha, determina um valor de, no mínimo, 55 Shore A para solas elastoméricas. Portanto, a amostra branco não atende a esta determinação, ao contrário de todas as amostras com incorporação de resíduos de EVA. Sendo assim, a incorporação dos resíduos promoveu melhora nesta propriedade.

Tabela 7: Valores médios da dureza da amostras.

Dureza (Shore A)					
Teor em pcr de EVA	Branco	Pó de silo misto	Pó de silo branco	Resíduos de solas	Resíduos de placa
0	53	-	-	-	-
10	-	57	58	56	56
20	-	61	60	60	58
30	-	61	60	68	60
50	-	65	64	67	66

2.3 Avaliação da Resistência à Continuação do Rasgo

A Tabela 8 mostra que as amostras com 10 e 20 pcr de resíduo de EVA ficaram mais resistentes ao rasgo do que a amostra branco (exceção apenas à amostra 20 pcr com pó de silo branco), o oposto ocorrendo com as amostras com 30 e 50 pcr de resíduo. Considerando os valores obtidos e o que é determinado pelo Instituto PFI, que estipula uma resistência mínima de 10 N/mm para materiais compactos de borracha para solas, observa-se que apenas as amostras com 50 pcr de incorporação ficaram fora do especificado (exceção para incorporação de pó de silo misto).

Portanto, pode-se afirmar que a incorporação de resíduos de EVA melhora essa propriedade até um teor limitado, ou seja, não superior a 20 pcr.

Tabela 8: Valores obtidos nos ensaios de resistência à continuação do rasgo.

Resistência ao Rasgo (N/mm)					
Teor em pcr de EVA	Branco	Pó de silo misto	Pó de silo branco	Resíduos de solas	Resíduos de placa
0	14,2	-	-	-	-
10	-	16,4	16,0	15,9	14,6
20	-	16,8	14,1	16,0	15,5
30	-	13,0	11,6	11,2	14,4
50	-	10,7	9,7	9,2	9,7

2.4 Comportamento Frente à Abrasão

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9. O desvio padrão das amostras ensaiadas ficou entre 0,66 e 1,82/100 mm. Observou-se que a perda de espessura da amostra com 10, 20 e 30 pcr de resíduo de pó de silo misto e branco foi menor do que a obtida para as amostras de resíduo de solas e placa. Pode-se dizer que esta diferença está relacionada com o tamanho de grão das partículas e com a incorporação destas na mistura.

Tabela 9: Valores obtidos nos ensaios de resistência à abrasão.

Abrasão (1/100mm)					
Teor em pcr de EVA	Branco	Pó de silo misto	Pó de silo branco	Resíduos de solas	Resíduos de placa
0	4	-	-	-	-
10	-	6	6	10	9
20	-	6	6	11	10
30	-	3	4	15	9
50	-	11	10	7	12

Os resultados obtidos em todos os teores de resíduos de pó de silo misto e branco foram aproximadamente os mesmos, sugerindo, assim, que, em formulações com estes tipos de resíduos na faixa de incorporação investigada (10 a 50 pcr), não haverá variações significativas nessa propriedade. As maiores diferenças observadas entre os resultados obtidos foram entre as amostras com 30 e 50 pcr de resíduos de sola e placa, não ficando clara a tendência dos resultados. No entanto, quando compara-se os valores obtidos com o valor especificado pelo Instituto PFI, que determina um valor máximo de 30/100 mm, visando à aplicação dos materiais como solas de calçados, todas as amostras estão em condições de serem utilizadas, ou seja, os valores obtidos nos ensaios são bastante satisfatórios.

2.5 Análise Térmica

2.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A vulcanização é estudada por várias técnicas, sendo uma delas a calorimetria diferencial de varredura (DSC). A comprovação da reação de cura se dá pela presença de pico exotérmico, que desaparece numa segunda varredura. No caso do DSC, este pico é relacionado pela entalpia, sendo interpretado como um somatório das reações que ocorrem durante a vulcanização (PERES et al, 2006).

Foram analisadas as amostras contendo 10 e 50 pcr de resíduos, bem como a amostra denominada branco.

Na amostra branco, observou-se, no primeiro aquecimento, um evento endotérmico em torno de 170°C, indicativo de vulcanização residual. Mediante o segundo aquecimento, este evento não foi observado, confirmando que a vulcanização foi completa (Figura 2). Nas Figuras 2 a 4, eventos abaixo da linha de base são endotérmicos.

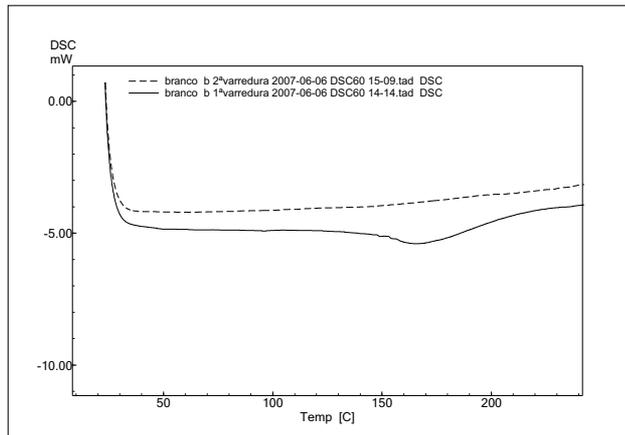


Figura 2: Curvas de DSC para a amostra Branco (primeira e segunda varreduras).

As amostras contendo resíduo de EVA mostraram, além da vulcanização residual, um evento endotérmico em torno de 80-90°C, o qual foi atribuído à fusão do EVA, conforme comprovado mediante o segundo aquecimento. A utilização de menor teor de resíduo refletiu na menor intensidade do evento de fusão do EVA (Figuras 3 e 4).

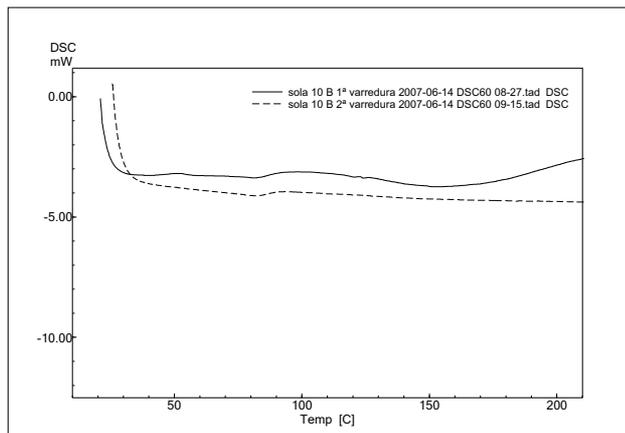


Figura 3: Curvas de DSC para a amostra incorporada com 10 pcr de resíduo de sola.

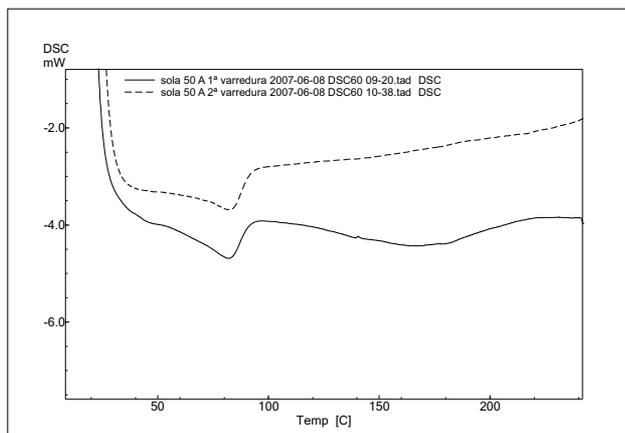


Figura 4: Curvas de DSC para a amostra incorporada com 50 pcr de resíduo de sola.

Em relação ao processo de vulcanização, devido ao perfil das curvas, não foi possível observar, de maneira clara, a influência do teor e da natureza do resíduo neste processo. Observou-se apenas que para as amostras placa e pó de silo, para 50 pcr de incorporação de EVA não foi observada vulcanização residual, ao contrário das amostras com 10 pcr, que apresentaram entalpia de vulcanização 20,6 J/g, empregando-se resíduos de placa e 20,09 J/g utilizando-se pó de silo como resíduo (curvas não apresentadas). A entalpia de fusão foi calculada através da área sob a curva.

2.5.2 Análise Termogravimétrica – TGA

Não foram observadas alterações importantes nas temperaturas de perda de massa, conforme observado nas figuras 5 e 6.

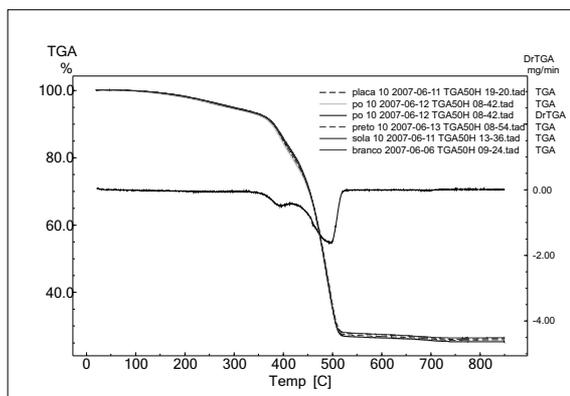


Figura 5: Curvas de TGA para as amostras incorporadas com 10 pcr de resíduos de EVA.

Conforme o esperado, o resíduo a 850 C foi menor para as amostras com maior incorporação de EVA (Figura 6).

A primeira etapa de perda de massa, em torno de 400°C, é atribuída à degradação dos segmentos oriundos do monômero acetato de vinila, do copolímero EVA, levando à formação de ácido acético, e a segunda, em torno de 500°C, está relacionada à degradação da porção olefínica do EVA e das cadeias de borracha. Nas amostras com maior incorporação de resíduo, uma terceira etapa pôde ser evidenciada, em torno de 720°C, possivelmente devido à degradação de cargas inorgânicas (Figura 6). Concluiu-se, portanto, que a incorporação de resíduos de EVA não implicou menor estabilidade térmica dos compostos de borracha.

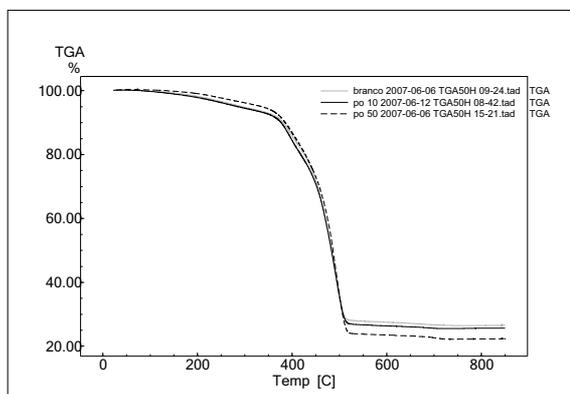


Figura 6: Curvas de TGA para a amostra incorporada com 50 e 10 pcr de pó de silo.

Conclusões

Através das técnicas de caracterização empregadas, foi possível realizar um estudo da incorporação de resíduos de EVA da indústria calçadista em formulações de borracha.

Na análise granulométrica dos resíduos de EVA empregados, foi constatada grande diferença entre os tamanhos de grão do resíduo de sola. Já para os resíduos de pó de silo, tanto misto quanto branco, não houve diferenças importantes entre o tamanho de partículas, facilitando a incorporação desse resíduo nas amostras produzidas. Com os resíduos de sola e placa, a incorporação foi mais trabalhosa em função do maior tamanho das partículas.

No ensaio de determinação da dureza, apenas na amostra branco o resultado ficou baixo, 53 Shore A, sendo que o especificado pelo Instituto PFI é no mínimo 55 Shore A para solas elastoméricas. Os melhores valores foram obtidos nas amostras maiores teores de incorporação de resíduos.

No ensaio de rasgamento, apenas as amostras com 50 pcr de resíduos apresentaram valores abaixo ou muito próximos do especificado pelo PFI (10 N/mm). As demais amostras apresentaram valores acima da especificação, observando-se que esta propriedade aumentou em relação à amostra branco apenas nos percentuais 10 e 20 pcr, diminuindo nos percentuais 30 e 50 pcr.

Apesar das variações entre os resultados obtidos nos ensaios de abrasão, todos os valores situaram-se acima de 30/100 mm, que é o recomendado pelo PFI.

Através dos resultados obtidos por DSC, não foi possível avaliar, inequivocadamente, se a incorporação de resíduos de EVA afeta de forma significativa o processo de vulcanização da borracha. Observou-se que para as amostras placa e pó de silo, para 50 pcr de incorporação de EVA não foi observada vulcanização residual, ao contrário das amostras com 10 pcr, que apresentaram entalpia de vulcanização 20,6 J/g empregando-se resíduos de placa, e 20,09 J/g, utilizando-se pó de silo como resíduo.

Ao comparar-se a estabilidade térmica dos compostos com e sem incorporação, através dos ensaios de TGA, verificou-se que esta propriedade não foi afetada.

Assim, foi possível concluir que o reaproveitamento de resíduos de EVA é viável em formulações de borracha para solados, visto que todas as propriedades físico-mecânicas investigadas atenderam ao recomendado pelo PFI. Uma próxima etapa do trabalho seria a produção das formulações em maior escala e realizar testes de campo dos solados produzidos.

Referências

CALLISTER Jr, Willian D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC. 589p. (2002).

CANEVAROLO Jr, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artiber. 183p. (2002).

CANEVAROLO Jr, Sebastião V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, (2004).

COSTA, Helson M; VISCONTE, Leila L. Y; NUNES, Regina C.R. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros**: ciência e tecnologia, V. 13 n. 2, p. 125-129 (2003).

GARLET, Prezoto & GRAVEN, Apud. **Cartilha do EVA**. Novo Hamburgo, 1993. Editada pelo Centro Tecnológico do Couro, Calçado e Afins (CTCCA).

GRUENWALD, Geza. **Plastics: How structure determines properties**. Munich, Vienna, New York, Barcelona. Hanser. 357p. (1992).

LOPEZ, L. M.; COSGROVE, A. B.; HERNANDEZ-ORTIZ, J. P.; OSSWALD, T. A. **Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber** *Polymer Engineering and Science* V.47 , n.5, p.675-683 (2007).

MANO, Eloísa B.; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. 2ed. São Paulo: Editora Edgar Blücher. 191p. (2004).

PERES, Augusto C. C.; LOPES, Lea M. A.; VISCONTE, Leila L.Y.; NUNES, Regina C.R. **Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural** *Polímeros: ciência e tecnologia* v.16, n.1, p. 61-65 (2006).

RABELLO, Marcelo S. **Aditivção de polímeros**. São Paulo, SP: Artliber. 242 p., (2000)

ROCHA, Edmundo Cidade da; LOVISON, Viviane M. H; PIEROZAN, Nilson José. **Tecnologia de transformação de elastômeros**. São Leopoldo, Senai – RS. (2000).

SAKAI, Renato H. **Placas expandidas em EVA para indústria calçadista**. *Tecnicouro*. Novo Hamburgo: V. 13 n. 6, p. 39-42, ago/set. (1991)

SERRANO, Carmen Luisa Reis; SILVA, Igor Ferrasso da; REICHART, Iara Krause; MENTZ, Lisiane Emília Grams. Mapeamento dos resíduos poliméricos produzidos pela indústria calçadista do Vale do Rio dos Sinos. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros e IX internacional Macromolecular Colloquium**.

ZATTERA, Ademir.J; BIANCHI, O; ZENI, M; FERREIRA, C.A. Caracterização de Resíduos de Etileno-Acetato de Vinila – EVA. **Polímeros: ciência e tecnologia**, V. 152, n.1, p. 73-78 (2005).