

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA
FILHO”**

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

SABRINA MORETTO DARBELLO PRESTES

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE EVA RETICULADO ATRAVÉS DE
RECICLAGEM QUÍMICA**

**SOROCABA
2013**

SABRINA MORETTO DARBELLO PRESTES

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE EVA RETICULADO ATRAVÉS DE
RECICLAGEM QUÍMICA**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutora à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano Estruturados.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini.
Co-orientador: Dr. Antonio Rodolfo Junior.

**SOROCABA
2013**

Prestes, Sabrina Moretto Darbello.
Reaproveitamento de resíduos de EVA reticulado
através de reciclagem química/ Sabrina Moretto
Darbello Prestes, 2013
159 f. : il.

Orientador: Sandro Donnini Mancini

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013


1. Despolimerização com ozônio. 2. Reciclagem
química. 3. Resíduos de EVA. 4. Blendas de PVC/EVA. I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.
II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE SABRINA MORETTO DARBELLO PRESTES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de abril do ano de 2013, às 09:00 horas, no(a) Campus Experimental - UNESP - Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI do(a) Campus Experimental / Sorocaba, Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL do(a) Campus Experimental / Sorocaba, Profa. Dra. MARIA ZANIN do(a) Ufscar / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO do(a) Centro de Engenharia / Universidade Federal do ABC, Prof. Dr. HELIO WIEBECK do(a) Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de SABRINA MORETTO DARBELLO PRESTES, intitulada "REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE EVA RETICULADO ATRAVÉS DE RECICLAGEM QUÍMICA". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI


Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL


Profa. Dra. MARIA ZANIN


Prof. Dr. CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO


Prof. Dr. HELIO WIEBECK

Dedico este trabalho ao meu presente de Deus: minha filha Lorena Darbello Prestes.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir buscar novos ensinamentos para minha formação e para minha vida. À minha família, em especial aos meus pais, pelo imenso apoio, compreensão e ajuda em todos os momentos. Em especial também a minha filha Lorena e a meu marido Luiz, sempre me apoiando diariamente e em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini pela sábia orientação, pela confiança, apoio, amizade, dedicação e pelos ensinamentos transmitidos para a conclusão deste trabalho.

Ao co-orientador Dr. Antônio Rodolfo Júnior da Braskem S. A pela semente deste projeto e pela contribuição nas etapas experimentais deste trabalho.

Aos alunos de Engenharia Ambiental da Unesp – Sorocaba e bolsistas de Iniciação Científica da FAPESP Raquel Martins Montagnoli e Thales de Castro Lima pelo apoio nas etapas experimentais, pela amizade, dedicação e troca de conhecimentos preciosos.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz e a Prof.^a Dr.^a Elidiane Cipriano Rangel do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Unesp – Sorocaba e aos amigos e alunos da POSMAT Péricles Lopes Santana e Rita de Cássia Cipriano Rangel pelo apoio a etapas deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Luiza Amália Pinto Cantão, ao Prof. Dr. Alexandre Marco da Silva e a Prof.^a Dr.^a Maria Lúcia Pereira Antunes do NATEL pelo apoio dado durante todo este projeto.

A Braskem S/A e Grendene pelo fornecimento das amostras de resíduos calçadistas utilizadas nesta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ademir J. Zattera do Departamento de Engenharia Química da UCS.

A Eduardo Murbach Júnior, Lázaro Machado e Gilvan Júnior da Silva dos Laboratórios de Engenharia da Schaeffler Brazil Ltda. pela realização de etapas experimentais importantes deste trabalho.

Ao apoio fornecido pelas empresas Ouro Preto, TRM, Haiah e em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR - São Carlos que realizou a moagem dos resíduos.

A Prof.^a Maíra de Lourdes Rezende, da FATEC – Sorocaba pelo apoio na realização do ensaio de Índice de Fluidez das amostras.

A empresa CYTEC Brasil Especialidades Químicas Ltda. em nome de Cássio Martins.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio e a Pamela Garcia da UFABC.

Ao aluno de iniciação da Unicamp Gustavo R. Fonseca pela realização dos ensaios de Tração.

A empresa Baerlocher do Brasil em nome de Valdemir Fantacussi pela elaboração das blendas de PVC/EVA.

A CAPES e a FAPESP, mantenedoras dos recursos e auxílios para a realização deste trabalho.

A única coisa que se coloca entre um homem e o que ele quer na vida é normalmente
meramente a vontade de tentar e a fé para acreditar que aquilo é possível.

Richard M. Devos.

RESUMO

A indústria calçadista gera um montante elevado de resíduos de poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)], o EVA, na forma de placas expandidas reticuladas sem soluções adequadas de reaproveitamento e/ou reciclagem. A destinação atualmente encontrada para resíduos é o aterramento e a reciclagem energética. Neste contexto, a despolimerização surge como alternativa para reinserir os resíduos no segmento de origem já que o objetivo deste estudo é o reaproveitamento dos mesmos após diferentes métodos de reciclagem química. Cinco resíduos calçadistas de EVA foram caracterizados e um deles foi escolhido para a despolimerização. Também foi determinado o Poder Calorífico do EVA, 7.462 kcal/kg, valor que não é suficiente para afirmar que sua queima é viável técnica, ambiental e economicamente. Classificou-se os resíduos moídos de forma granulométrica e com os mesmos em tamanho de partícula de 1000 µm foram testados três métodos de despolimerização: com peróxido de hidrogênio, microondas e com ozônio, sendo este último o que apresentou melhores resultados em 270 minutos de exposição ao gás. Ocorreu diminuição de aproximadamente 44 % do teor de gel, quando comparado ao resíduo sem qualquer tipo de tratamento (66,73%) resultando em um material total ou parcialmente termoplástico, o que amplia as possibilidades de reaproveitamento do resíduo, inclusive visando retorná-lo para o segmento de origem. Foram confeccionadas blendas de PVC com EVA proveniente de resíduos despolimerizados com ozônio em diferentes teores (2,5%, 5% e 7%) e as mesmas foram caracterizadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho, Ângulo de contato, tração, MEV e Análises Térmicas. Alguns dos resultados sugerem a miscibilidade dos sistemas, mas para tanto são necessárias análises térmicas mais aprofundadas.

Palavras-chave: Despolimerização com ozônio, reciclagem química, resíduos de EVA, blendas de PVC/EVA.

ABSTRACT

The shoe industry generates a large amount of poly [(ethylene)-co-(vinyl acetate)] waste in the form of thermoset expanded sheets without solutions of reuse and / or recycling. The currently disposal of waste found for EVA is the grounding and energy recycling. In this context, the depolymerization is an alternative to reenter the wastes in the segment. The objective of this study is the reuse of these wastes after different chemical recycling methods in order to obtain blends with virgin PVC. Five distinct EVA shoe wastes were characterized and based on these results, one was chosen for the depolymerization process. Also was analyzed the Calorific Value of EVA, 7.462 kcal/kg, a value that is not enough to say that his firing is feasible technically, environmentally and economically. The milled wastes were classified based on the particle size and with the wastes in 1000 μm were performed three methods of depolymerization: with hydrogen peroxide, microwave and ozone, the latter being the one with best results in 270 minutes of exposure to the gas. There was a decrease of about 44% of crosslinking, when compared to the residue without any treatment (66,73%) resulting in a material totally or partially thermoplastic, which greatly expands the possibilities of waste, including aiming to return it to the proper shoe segment. Were prepared blends of PVC/EVA waste depolymerized at different levels (2,5%, 5% and 7%) and they were characterized by Infrared Spectroscopy, Contact Angle, Traction, SEM and Thermal Analysis. Some results suggest the miscibility of the systems, but are necessary Thermal Analyses deeper for this purpose.

Key words: Depolymerization with ozone, chemical recycling, EVA residues, blends of PVC/EVA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de polimerização entre o etileno e o acetato de vinila para a obtenção do EVA.....	23
Figura 2 – Ilustração do processo de produção do EVA.....	24
Figura 3 – Mecanismo de reação de entrecruzamento do polietileno mediante uso de peróxidos.....	24
Figura 4 - Temperatura de fusão do EVA em função do teor de acetato de vinila.....	25
Figura 5 - Reação de polimerização do cloreto de vinila para produção do PVC.....	28
Figura 6 - União entre duas moléculas de EVA após a polimerização e pontos onde as ligações podem ser rompidas durante a despolimerização com o ozônio.....	33
Figura 7 - Mecanismo de Criegee (ou ozonólise).....	34
Figura 8 - Fluxograma das etapas experimentais.....	40
Figura 9 – Amostras de retalhos de chapas expandidas de resíduos de EVA.....	42
Figura 10 – Fluxograma de caracterização dos cinco resíduos de EVA.....	43
Figura 11 – Porta amostras feito para o ensaio de teor de gel.....	47
Figura 12 - Arranjo experimental utilizado para determinação do teor de gel.....	48
Figura 13 – Fluxograma das etapas de moagem criogênica, classificação granulométrica e análise dos resíduos de EVA preto moído.....	52
Figura 14 – Fluxograma das etapas de despolimerização com peróxido de hidrogênio, micro-ondas e ozônio dos resíduos de EVA preto.....	57
Figura 15 – Detalhe do sistema de geração de ozônio por Efeito Corona.....	61
Figura 16 – Arranjo experimental para a ozonização das amostras de EVA.....	62
Figura 17 – EVA (a) imerso em solvente, ozonizado por 270 minutos e (b) picado.....	66
Figura 18 – Amostra de EVA (a) despolimerizada com ozônio submetida a Índice de Fluidez e (b) recortada para o ensaio.....	69
Figura 19 – Blendas de PVC/EVA resíduos despolimerizados (a) durante a calandragem e (b) após a sua elaboração junto com o filme de PVC também calandrado.....	73

Figura 20 – Fluxograma das etapas de elaboração e caracterização das blendas de PVC/EVA.....	74
Figura 21 – Definição de ângulo de contato.....	75
Figura 22 – Espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras de resíduos de EVA verde, rosa, preto, cinza e vermelho.....	81
Figura 23 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA rosa.....	83
Figura 24 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA preto.....	83
Figura 25 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA verde.....	84
Figura 26 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA cinza.....	84
Figura 27 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA vermelho.....	85
Figura 28 - Micrografias de MEV da superfície dos resíduos de EVA (a) rosa, (b) preto, (c) cinza, (d) vermelho e (e) verde, com aumento de 1000 vezes.....	89
Figura 29 - Micrografias de MEV da superfície dos resíduos de EVA (a) rosa, (b) preto, (c) cinza, (d) vermelho, (e) verde com aumentos de 100 vezes.....	91
Figura 30 – Espectro de transmitância na região do infravermelho para a amostra de resíduos de EVA preto com granulometria de 1000 μm	99
Figura 31 - Curva TG da amostra de EVA preto moído criogenicamente.....	100
Figura 32 - Curva DSC da amostra de EVA moído criogenicamente.....	101
Figura 33 – Teor de gel das amostras de resíduos de EVA em função do tempo de imersão em peróxido de hidrogênio.....	103
Figura 34 – Amostra de EVA utilizada para o teste de Índice de Fluidez.....	105
Figura 35 – Teor de gel das amostras de resíduos de EVA em função do tempo de ozonização.....	108
Figura 36 – Coloração escura do xileno durante o ensaio de teor de gel.....	111
Figura 37 – Amostras de EVA ozonizado por 270 minutos, moído e imerso em (a) 1,2,4 Triclorobenzeno, (b) e Xileno e depois filtrado. O béquer do lado esquerdo das amostras ilustra o aspecto do solvente após filtragem.....	111
Figura 38 – Espectros de transmitância das amostras de EVA somente imerso em 1,2,4 Triclorobenzeno por 20 minutos e imerso no solvente e ozonizado por 90 e 120 minutos....	113
Figura 39 – Espectros de transmitância das amostras de EVA imerso no solvente e ozonizado por 150 e 180 minutos.....	114

Figura 40 – Espectros de transmitância das amostras de EVA imerso no solvente e ozonizado por 210 e 240 minutos.....	114
Figura 41 – Espectros de transmitância das amostras de EVA imerso no solvente e ozonizado por 270 e 300 minutos.....	115
Figura 42 - Curva TG da amostra de EVA preto moído, imerso em solvente e despolimerizado com ozônio por 270 minutos.....	116
Figura 43 – Produtos de degradação dos possíveis rompimentos de ligações nos pontos “a”, “b”, “c” da Figura 6.....	120
Figura 44 – Produtos de degradação dos possíveis rompimentos de ligações nos pontos “d” e “e” da Figura 6.....	121
Figura 45 – Representação da reticulação da molécula de EVA onde estão ocorrendo possivelmente os rompimentos das ligações e com as respectivas energias de ligação entre seus constituintes.....	123
Figura 46 – Curva de viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento à 190°C para amostras de EVA ozonizado por 270 minutos.....	127
Figura 47 – Espectros de Infravermelho de amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/EVA proveniente de resíduos despolimerizados em percentuais diversos.....	130
Figura 48 – Variação do ângulo de contato das amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduo despolimerizado com teores de 2,5%, 5% e 7%.....	132
Figura 49 – Gráficos de Tensão <i>versus</i> Deformação das 5 amostras de blendas de PVC/ EVA resíduo despolimerizado com teores de 2,5%.....	135
Figura 50 - Micrografias de MEV da superfície das amostras do (a) composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduos despolimerizados com teores de (b) 2,5%, (c) 5% e (d) 7% e com aumentos de 1000 vezes.....	138
Figura 51 - Termogramas das amostras do composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduos despolimerizados com teores de 2,5%, 5% e 7%.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de ozônio do gerador Philozon ID-05, O3R.....	63
Tabela 2 – Solubilidade aproximada de uma substância e seus termos descritivos.....	67
Tabela 3 – Resultados de massa específica (ρ) e Dureza superficial média Shore A com seus respectivos desvios padrão das amostras de diferentes resíduos de EVA.....	80
Tabela 4 – Identificação das bandas características do espectro de Infravermelho do EVA...82	
Tabela 5 – Perdas de Massa da Análise Termogravimétrica, massa residual, carga inorgânica bem como Teor de Acetato dos diferentes resíduos de EVA.....	86
Tabela 6 – Carga inorgânica e valores dos percentuais de extração e teor de gel das amostras de resíduos de EVA.....	87
Tabela 7 – Resultado da Análise Composicional efetuada através do MEV nos resíduos de EVA.....	90
Tabela 8 – Massa e porcentagem de EVA em cada peneira para as duas amostragens.....	96
Tabela 9 – Percentual extraído, teores de gel médios e desvio padrão em diferentes granulometrias.....	97
Tabela 10 – Massa específica (ρ) das amostras de resíduos de EVA com granulometria de 1000 μm	98
Tabela 11 – Perdas de Massa da Análise Termogravimétrica, massa residual, carga inorgânica bem como Teor de Acetato dos resíduos de EVA preto moídos em granulometria de 1000 μm	101
Tabela 12 – Valores dos percentuais extraídos e dos teores de gel médios das amostras de resíduos de EVA submetidos à despolimerização com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de imersão e desvios-padrão.....	103
Tabela 13 – Valores dos percentuais de extração e teor de gel das amostras de resíduo EVA submetidos à microondas em diferentes tempos de exposição.....	106
Tabela 14 – Valores dos percentuais extraídos e dos teores de gel médios das amostras de resíduos de EVA submetidos à despolimerização com ozônio em diferentes tempos de exposição e desvios-padrão.....	108
Tabela 15 – Massa específica (ρ) das amostras de resíduos de EVA em granulometria de 1000 μm e ozonizados por 270 minutos.....	109

Tabela 16 – Perdas de Massa da Análise Termogravimétrica, massa residual, carga inorgânica bem como Teor de Acetato dos resíduos de EVA despolimerizados com ozônio por 270 minutos.....	117
Tabela 17 – Resumo das reações de degradação que o EVA pode sofrer durante sua despolimerização com ozônio (a seta indica a geração do grupo após a cadeia de EVA ter reagido com o ozônio).....	122
Tabela 18 – Índice de Fluidez Médio das amostras de EVA despolimerizado com ozônio por 270 minutos.....	125
Tabela 19 – Valores de m e n das amostras de EVA despolimerizado com ozônio por 270 minutos e seus desvios padrão.....	128
Tabela 20 – Identificação das bandas características dos espectros de Infravermelho do composto de PVC e de blendas de PVC/EVA proveniente de resíduos despolimerizados em percentuais diversos.....	131
Tabela 21 – Variação do ângulo de contato das amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduo despolimerizado com teores de 2,5%, 5% e 7% e seus desvios padrão bem como o resultado final da análise de variância para cada parâmetro.....	132
Tabela 22 – Médias e desvios-padrão dos resultados do ensaio de tração para as amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduo despolimerizado com teores de 2,5%, 5% e 7% bem como o resultado final da análise de variância para cada parâmetro.....	134
Tabela 23 – Resultado da análise composicional efetuada através do MEV nas amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduos despolimerizados com teores de 2,5%, 5% e 7%.....	139

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ΔH_m	Entalpia da mistura
$\Delta L_{m\acute{a}x}$	Elongação Percentual na Força Máxima
ΔL_{rup}	Elongação Percentual na Ruptura
ΔS_m	Entropia combinatorial resultante da mistura de dois polímeros
ΔG_m	Variação na energia livre de Gibbs da mistura
ΔP	Queda de pressão ao longo do capilar
η	Viscosidade aparente
γ_{lv}	Energia de superfície na interface líquido/vapor
γ_{sl}	Energia de superfície na interface sólido/líquido
γ_{sv}	Energia de superfície na interface sólido/vapor
γ_w	Taxa de cisalhamento
ρ	Massa específica
$\rho_{m\acute{e}dia}$	Massa específica média
ρ_p	Massa específica da partícula
σ_{rup}	Resistência à Tração na Ruptura
τ	Cisalhamento
τ_w	Tensão de cisalhamento
θ	Ângulo de Contato
χ_{12}	Parâmetro de Interação polímero-polímero de Flory-Huggins
Al	Alumínio
ATR	Aparato de reflexão total atenuada
Ag	Prata
Au	Ouro

Ba	Bário
C	Carbono
Ca	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
Cl	Cloro
C ₁₈ H ₂₂ O ₂	Peróxido de dicumila
D _c	Diâmetro do Capilar
DOP	Di Octil Ftalato
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Curva Termogravimétrica Derivada
<i>E</i>	Módulo de Elasticidade
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EPDM	Borracha de Etileno-propileno-dieno
EPDM -r	Resíduos de borracha de Etileno-propileno-dieno
EVA	Poli [(etileno)-co-(acetato de vinila)]
F	Carga inorgânica
Fe	Ferro
F _{max}	Força Máxima
F _{rup}	Força na Ruptura
Ge	Germânio
H	Hidrogênio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
Hz	Hertz
K	Potássio
L _c	Comprimento do capilar

$L_{m\acute{a}x}$	Elongação na Força Máxima
L_{rup}	Elongação na Ruptura
m	Consistência
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
MMAAc	Massa molar de ácido acético perdido
MMAcP	Massa de ácido acético perdida
MMAV	Massa molar do acetato de vinila
Mn	Manganês
n	Índice de potências
N ou N_2	Nitrogênio
Na	Sódio
O ou O_2	Oxigênio
O_3	Ozônio
OH	Ácido Carboxílico
OMMT	Nanocompósitos de montmorilonita organomodificados
OSE	Óleo de soja epoxidado
P	Fósforo
Pcr	Partes por cem de resina
PVC	Poli (cloreto de vinila)
Q	Vazão do capilar
R_c	Raio do capilar
S	Enxofre
SAN	Poliestireno-co-acrilonitrila
Sb	Antimônio

Si	Silício
T _g	Transição Vítrea
Ti	Titânio
TVAc	Teor de Acetato de Vinila
W	Watts
XLPE	Polietileno com ligações cruzadas
Zn	Zinco

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	14
1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 O EVA e a indústria calçadista	23
2.2 A reciclagem dos resíduos de EVA	27
2.3 O PVC	29
2.4 Estudos sobre a despolimerização de resíduos de EVA	31
2.5 Mecanismos de degradação dos resíduos de EVA	33
2.6 Blendas	35
2.6.1 Miscibilidade	36
2.6.2 Blendas de PVC/ EVA	38
3 DETALHES EXPERIMENTAIS	41
3.1 Materiais utilizados	42
3.2 Caracterização dos resíduos de EVA	43
3.2.1 Determinação da Massa Específica	44
3.2.2 Dureza Superficial Shore A	45
3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	46
3.2.4 Análises Térmicas	46
3.2.5 Determinação do Teor de Gel	47
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	50
3.3 Poder Calorífico do EVA	51
3.4 Moagem criogênica, classificação granulométrica e análise do EVA preto moído	52
3.4.1 Moagem criogênica	53
3.4.2 Classificação granulométrica	53
3.4.3 Análise do EVA preto moído	54
3.4.3.1 Teor de gel do EVA conforme granulometria	54

3.4.3.2 Determinação da Massa Específica	55
3.4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	55
3.4.3.4 Análises Térmicas	55
3.4.3.5 Teor de cinzas.....	56
3.5 Processo de despolimerização do EVA preto em granulometria de 1000 µm	57
3.5.1 Processo de despolimerização do EVA preto com peróxido de hidrogênio	58
3.5.1.1 Índice de Fluidiez	60
3.5.2 Processo de despolimerização do EVA preto com microondas	61
3.5.3 Processo de despolimerização do EVA preto com ozônio	61
3.5.3.1 Determinação da massa específica	67
3.5.3.2 Verificação da solubilidade da amostra com menor teor de gel.....	67
3.5.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	69
3.5.3.4 Análises Térmicas	69
3.5.3.5 Índice de Fluidiez	70
3.5.3.6 Reometria Capilar.....	71
3.6 Desenvolvimento de blendas de PVC/EVA	73
3.6.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho	75
3.6.2 Ângulo de contato.....	75
3.6.3 Tração	77
3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	79
3.6.5 Análises Térmicas.....	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1 Caracterização das amostras de resíduos de EVA.....	80
4.2 Definição do EVA mais indicado para a despolimerização	94
4.3 Poder Calorífico do EVA	95
4.4 Moagem e classificação granulométrica.....	96
4.4.1 Análise do resíduo de EVA preto com granulometria de 1000 µm	97
4.4.1.1 Teor de gel do EVA conforme granulometria	97
4.4.1.2 Massa específica	98
4.4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	99
4.4.1.4 Análises Térmicas	100
4.4.1.5 Teor de cinzas.....	103
4.5 Processo de despolimerização do EVA preto com peróxido de hidrogênio.....	103

4.5.1 Índice de Fluidez	105
4.6 Processo de despolimerização do EVA preto com microondas	106
4.7 Processo de despolimerização do EVA preto com ozônio	107
4.7.1 Massa específica	110
4.7.2 Verificação da solubilidade da amostra com menor teor de gel.....	111
4.7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	114
4.7.4 Análises Térmicas.....	117
4.7.5 Mecanismos de rompimento da cadeia polimérica.....	119
4.7.6 Índice de Fluidez	125
4.7.7 Reometria Capilar.....	127
4.8.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho	130
4.8.2 Ângulo de contato.....	132
4.8.3 Tração	134
4.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	137
4.8.5 Análises Térmicas.....	140
5 CONCLUSÕES.....	143
6 SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS.....	147
7 DIVULGAÇÕES	149
8 REFERÊNCIAS	152

1 INTRODUÇÃO

O EVA, o poli [(etileno)-co-(acetato de vinila)], é um copolímero utilizado na fabricação de brinquedos infantis, tatames de academias e principalmente na indústria calçadista a partir de placas expandidas que dão origem a palmilhas, entressolas e solados.

O processo de corte de chapas expandidas de EVA na indústria calçadista gera em torno de 18% em massa de refugos que ainda não possuem soluções adequadas de reuso ou reciclagem (ZATTERA *et al.*, 2005). A reciclagem convencional dos resíduos de EVA é um processo difícil e que pode gerar um produto final de baixa qualidade devido às reticulações presentes no polímero. A baixa densidade do material e o fato de não se decompor facilmente também representam um sério problema ambiental para disposição em aterros sanitários ou a céu aberto (DEBAPRIYA, 2009; LIMA FILHO, 2008).

Neste contexto, a despolimerização dos resíduos e sua reinserção no próprio segmento calçadista apresenta-se como uma solução adequada para o meio ambiente por permitir uma destinação apropriada para o elevado montante de resíduos gerados e para indústria que busca soluções economicamente viáveis.

O PVC, o poli(cloreto de vinila), é um dos plásticos mais utilizados comercialmente, sendo que no Brasil o consumo aparente da resina alcançou aproximadamente 934 mil toneladas no ano de 2009 e o segmento calçadista representou 6,7% do seu mercado (INSTITUTO DO PVC, 2013). Apesar disso, o material apresenta inconvenientes como processabilidade, estabilidade térmica e resistência ao impacto relativamente baixas (WIEBECK & PIVA, 1999; MANO, 1991; DARBELLO, 2008).

A utilização conjunta dos resíduos de EVA despolimerizados com o PVC flexível, originando uma blenda polimérica pode prolongar o tempo de uso e melhorar as propriedades de ambos ou de um dos componentes. Tais melhorias também auxiliam no reaproveitamento dos resíduos industriais gerados dentro do próprio segmento.

Atualmente não são reportadas publicações específicas sobre a fabricação de blendas de PVC / resíduos de EVA calçadistas, fato atribuído as reticulações presentes nos resíduos de EVA que inviabilizam o processo de reciclagem mecânica. Os estudos atuais buscam somente melhorar a degradabilidade dos resíduos de EVA e não soluções para a reinserção no processo industrial. A alternativa mais aplicada no segmento calçadista para estes resíduos ainda é a incineração. Porém trata-se de uma solução de pouco interesse do ponto de vista econômico, envolvendo custos com transporte de grandes volumes de resíduos. Além disto, ainda são necessários maiores estudos sobre o Poder Calorífico dos mesmos para que seja possível uma análise completa da melhor opção para a destinação adequada.

O objetivo desta tese é, portanto, desenvolver um método de reaproveitamento dos resíduos de EVA provenientes do setor calçadista após o estudo de diferentes processos de reciclagem química. Também busca-se elaborar blendas de PVC virgem com EVA despolimerizado proveniente de resíduos da indústria calçadista, otimizando as propriedades do produto final e fornecendo uma destinação adequada para os resíduos dentro do segmento que os originou.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção aborda o panorama do EVA na indústria calçadista, além de sua composição química e processo de fabricação. Também são abordadas as técnicas atuais de reciclagem e reaproveitamento dos resíduos, a relação do material com o PVC, estudos atuais sobre a despolimerização dos resíduos e mecanismos de degradação.

Também é feita uma breve abordagem sobre blendas e seus parâmetros de miscibilidade, além dos estudos atuais presentes na literatura sobre blendas de PVC/EVA.

2.1 O EVA e a indústria calçadista

De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria de Plásticos, o consumo de resinas termoplásticas no Brasil em 2010 foi de 5,9 milhões de toneladas (ABIPLAST, 2010), sendo que o poli [(etileno)-co-(acetato de vinila)], o EVA, representa cerca 1% deste montante, 59 mil toneladas (CASTRO, 2008).

O EVA é um copolímero utilizado principalmente na forma de filmes para embalagens alimentícias e na indústria calçadista para confecção de placas expandidas que dão origem geralmente a palmilhas, entressolas e solados. Ainda segundo a ABIPLAST, cerca de 58% do EVA consumido no país, em 2007, foi destinado à indústria de calçados (CASTRO, 2008). O setor calçadista brasileiro produz cerca de 700 milhões de pares de calçados por ano, sendo 550 milhões direcionados ao consumo doméstico (VELHO, 2007).

De acordo com informações da Braskem S.A (2009), um dos fabricantes do copolímero, o mesmo surgiu em 1938 em forma experimental e teve sua primeira planta comercial instalada em 1960. As primeiras sandálias produzidas em EVA no Brasil surgiram em 1970.

Observa-se na Figura 1, que o processo de formação do EVA é dado pelo encadeamento de sequências aleatórias dos monômeros etileno e acetato de vinila, sendo o mais utilizado pela indústria calçadista o copolímero que contém por volta de 18-28% de teor de acetato de vinila. (ZATTERA *et al.*, 2005).

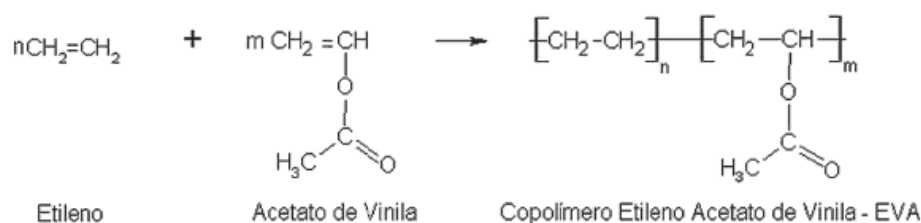


Figura 1 - Reação de polimerização entre o etileno e o acetato de vinila para a obtenção do EVA (DOS SANTOS & SILVA, 2009).

O processo de polimerização do EVA envolve altas pressões e temperaturas. O etileno é enviado para compressores e em seguida para o reator onde ocorre a polimerização e a decomposição térmica do peróxido. Logo após ocorre o envio do material para um compartimento de alta pressão para a adição do acetato de vinila. Reduz-se a pressão e são inseridos os aditivos. Na sequência, o material é extrudado, granulado, seco, pesado e embalado. A Figura 2 ilustra o esquema do processo de produção do EVA.

O EVA calçadista é uma versão reticulada do copolímero. As reticulações (formação de ligações covalentes entre as cadeias) são promovidas com o auxílio de peróxidos. Durante a reticulação ocorre a decomposição térmica do peróxido e os radicais livres formados abstraem o hidrogênio do grupo acetato de duas cadeias adjacentes e os radicais poliméricos formados se combinam em uma ligação covalente C-C, como ilustrado na Figura 3.

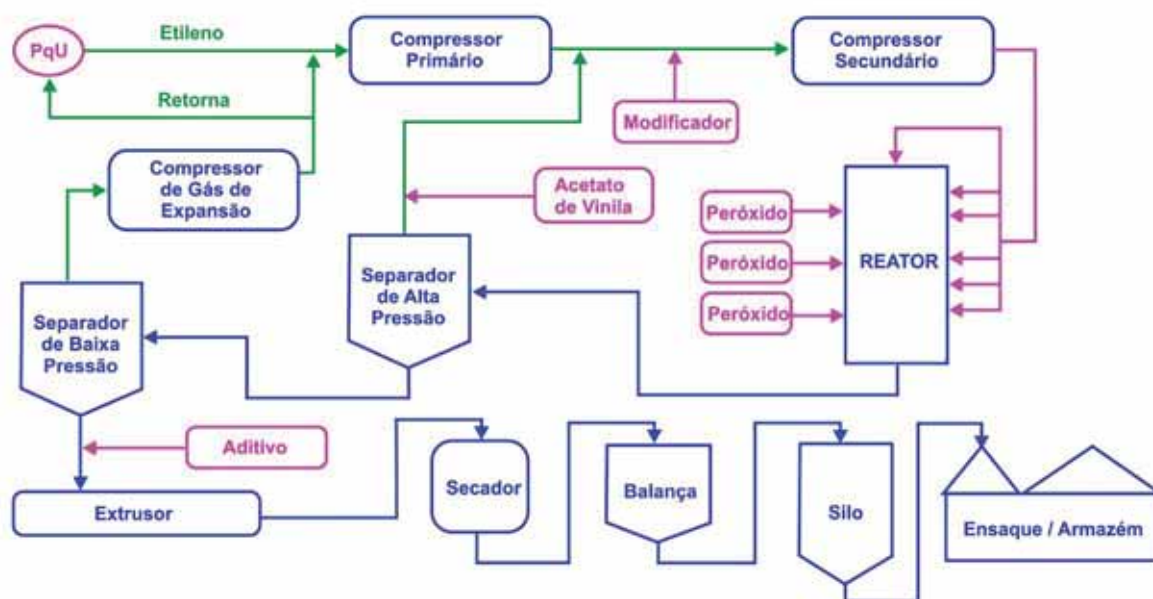


Figura 2 – Ilustração do processo de produção do EVA (BRASKEM S.A, 2009).

A reticulação por peróxidos é muito aplicada para polímeros sem insaturações na cadeia principal preferindo o enxofre (CAMPOS 2008; ZATTERA *et al.*, 2005; DA COSTA, VISCONTE & NUNES, 2003). Um dos peróxidos mais utilizados para a reticulação do EVA é o de dicumila ($C_{18}H_{22}O_2$), também empregado na polimerização de borracha de silicone e XLPE (polietileno com ligações cruzadas) (CAMPOS, 2008).

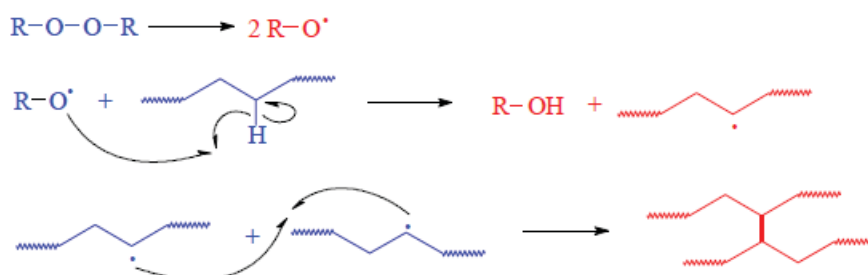


Figura 3 – Mecanismo de reação de entrecruzamento do polietileno mediante uso de peróxidos (ALEMANY & JAVIER, 2003).

A porcentagem de acetato de vinila na composição do EVA também é importante para a determinação das características físico-químicas do polímero. De acordo com Alemany e Javier (2003), o polietileno é um termoplástico parcialmente cristalino que quando mesclado com um monômero flexível e polar, como o acetato de vinila, perde sua regularidade estrutural, aumentando assim a distância entre as cadeias poliméricas. Essa característica provoca a diminuição de sua cristalinidade, sendo que quanto maior o teor de acetato de vinila maior a quantidade de fragmentos amorfos surgem, levando ao aumento de sua transparência, flexibilidade, resistência ao impacto, tensão na ruptura e adesão (BRASKEM, 2009). Se maiores índices de cristalinidade forem obtidos, há a diminuição da resistência à tensão e à deformação por calor.

Outra característica importante associada ao aumento do teor de acetato de vinila é a temperatura de fusão, que diminui em 50°C ao aproximar-se da cristalinidade nula (ALEMANY & JAVIER 2003, apud BRINKER, 1977). A Figura 4 mostra a variação da temperatura de fusão dos copolímeros de EVA em função do teor de acetato de vinila.

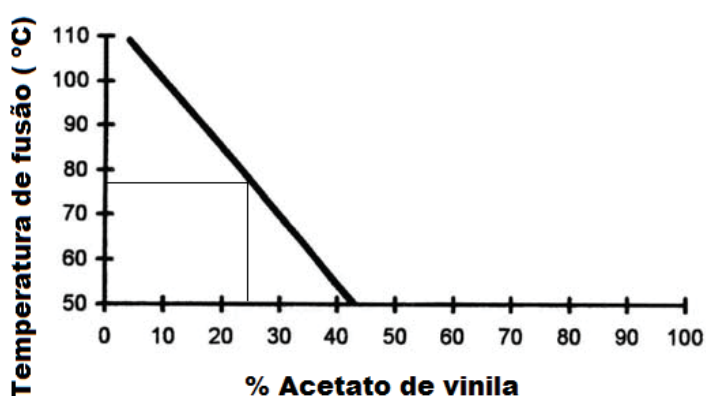


Figura 4 - Temperatura de fusão do EVA em função do teor de acetato de vinila (ALEMANY & JAVIER 2003, apud BRINKER, 1977).

Ainda segundo Alemany & Javier (2003) um conteúdo de acetato de vinila entre 24 e 28%, tipicamente utilizado na área calçadista, garante um equilíbrio entre as propriedades dos conteúdos cristalino e amorfo. Este equilíbrio é importante para promover a compatibilidade do EVA em misturas com outros polímeros, resinas, cargas e outros aditivos, conforme as aplicações pretendidas.

2.2 A reciclagem dos resíduos de EVA

Estima-se que cada par de calçados gera em média cerca de 220 gramas de resíduos (VELHO, 2007). O processo de corte de chapas expandidas de EVA gera em torno de 18% em massa de refugos, sendo o total estimado deste tipo de descarte de 5 mil toneladas em 2007 (ZATTERA *et al.*, 2005).

Nas fábricas de calçados ocorre a geração sequencial de dois tipos de resíduos de EVA. O primeiro é proveniente de retalhos dos cortes das placas expandidas realizados para fabricação da sola, entressola e palmilha do calçado. O segundo refere-se ao pó gerado durante o lixamento da sola na fase de acabamento do calçado (LIMA FILHO, 2008).

Segundo Pimentel (2005), os resíduos de EVA em forma de pó proveniente do lixamento podem ser reaproveitados dentro da própria indústria pela incorporação de pequenas quantidades do produto ao material virgem como carga. No entanto, os resíduos das sobras das chapas expandidas resultantes do processo de corte, além de possuírem maior volume, têm o seu reaproveitamento dificultado, pois as reticulações do material inviabilizam o processo podendo comprometer a qualidade final do produto. Também é necessário eliminar todo o gás contido no material e não usar sobras de material com diferentes porcentagens de reticulação para não gerar oscilações de qualidade nas placas.

Ainda de acordo com Lima Filho (2008) essas dificuldades fazem com que poucas indústrias reaproveitam esse material e ainda em um volume muito menor do que o volume de resíduo gerado (não mais que 40%).

O fato de serem materiais expandidos e de baixa densidade (podendo atingir até $0,15 \text{ g/cm}^3$) faz com que uma das dificuldades no reaproveitamento dos resíduos de EVA do setor calçadista seja a fragmentação dos mesmos (ZATTERA & ANDRADE, 2007). Ainda, as reticulações inviabilizam o processo convencional de reciclagem baseado em uma nova fusão, podendo o mesmo degradar o polímero (WIEBECK & PIVA, 1999). Assim, outros métodos de reciclagem têm que ser utilizados como a reciclagem química ou a energética.

A primeira alternativa industrialmente encontrada para resíduos de EVA do setor calçadista brasileiro foi a reciclagem energética, a partir de sua utilização como combustível para fornos de cimento. Porém, esta alternativa ainda é considerada custosa para os fabricantes de EVA, devido ao pequeno número de fornos licenciados interessados neste resíduo e também sua baixa densidade, que encarece o transporte e dificulta a própria alimentação. Portanto, ainda é necessária a execução de um estudo de viabilidade da queima, em especial do poder calorífico do EVA em questão.

De acordo com Pimentel (2005), outra aplicação dos resíduos de EVA é na indústria de construção civil para fabricação de concreto leve, conhecido pelo baixo peso específico e elevada capacidade de isolamento acústico em aplicações de até 60% em volume. Porém, essa é uma solução que ainda exige o transporte desse resíduo de grande volume e não pode ser aplicada no próprio segmento calçadista.

Estudos de Ildefonso (2007) demonstraram a viabilidade em utilizar resíduos de EVA em compostos asfálticos, aumentando a resistência dos mesmos à fadiga e ao desgaste. Apesar disso, as misturas não puderam exceder teores de EVA maiores que 3% em volume,

pois teores superiores tornavam os produtos instáveis, desagregando a mistura após compactação, provavelmente pela reticulação dos resíduos.

Baseado nestas considerações, as soluções de reciclagem atualmente utilizadas para os resíduos de EVA, como a queima em fornos e uso em concretos e compostos asfálticos ainda apresentam muitos aspectos negativos que inviabilizam a sua execução, principalmente no tocante ao custo gerado com transporte e nas pequenas quantidades de resíduo que podem ser incorporadas as misturas.

A reciclagem química surge como uma alternativa interessante para este tipo de resíduo, pois, com a ajuda de solventes e/ou temperatura pode-se promover a despolimerização do polímero e até mesmo romper algumas ligações intramoleculares sem causar degradações significativas das suas propriedades.

2.3 O PVC

O PVC, poli (cloreto de vinila), cuja fórmula química é ilustrada na Figura 5, é um polímero obtido a partir do cloreto de vinila, monômero formado pela reação dos gases cloro e eteno.

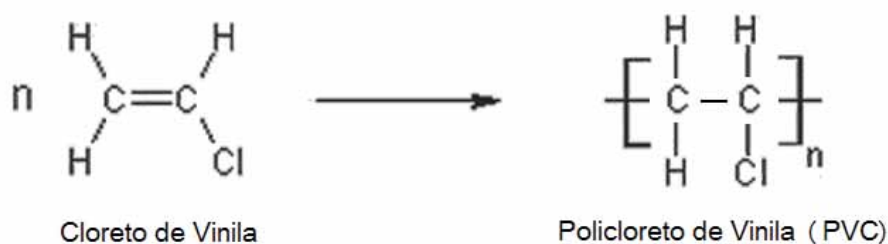


Figura 5 - Reação de polimerização do cloreto de vinila para produção do PVC (DOS SANTOS & SILVA, 2009).

As aplicações do PVC são definidas pela possibilidade de se fabricar dois tipos, o rígido e o flexível. A grande diferença dos tipos se dá pela presença, no PVC flexível, de quantidades relativamente grandes (10-50% em massa) de plastificantes, normalmente ésteres como o dioctilftalato ou o butilbenzilftalto. O plastificante altera as propriedades mecânicas do produto final, diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g), a qual define a fronteira entre os comportamentos vítreo ($T_{uso} < T_g$), típico de produtos rígidos e borrachoso ($T_{uso} > T_g$), característico de produtos flexíveis. Para diferenciação mais precisa, é considerado flexível o material com Dureza Shore A inferior a 90, enquanto o PVC rígido apresenta dureza superior (WIEBECK & PIVA, 1999; MANO, 1991; RODOLFO, NUNES & ORMANJI, 2006; DARBELLO, 2008).

Uma maneira eficiente de se prolongar o tempo de serviço do PVC e melhorar suas propriedades já citadas anteriormente e ainda, a permeabilidade, difusão e solubilidade de gases é por meio da adição de polímeros como o EVA a partir da formação de blendas, sendo estes estudos melhor detalhados no item 2.6.2. (BUREAU *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2007; MONTEIRO & THAUMATURGO, 1997; İMREN *et al.*, 2008; HERNÁNDEZ *et al.*, 2000).

Os dois materiais virgens são frequentemente utilizados juntos, ou separadamente, na indústria calçadista para a fabricação de produtos e a utilização de resíduos de EVA no processo industrial poderia significar grande diminuição no montante de resíduos para disposição final.

2.4 Estudos sobre a despolimerização de resíduos de EVA

Pesquisas bibliográficas realizadas em bases de dados com as palavras-chave despolimerização e resíduos de EVA reportaram duas publicações importantes relativas à despolimerização de resíduos de EVA reticulados provenientes da indústria calçadista. Tratam-se da patente de Borredon *et al.* (1994) e do artigo de Benrachedi *et al.* (2008), que utilizaram um método semelhante ao aplicado comercialmente para despolimerização de borrachas presentes em pneus: inchamento seguido de adição de um agente despolimerizante. Em ambas as publicações o oxigênio foi utilizado para geração de ozônio, sendo este o principal agente das despolimerizações.

Também foi pesquisada a patente de Benrachedi *et al.* (1993), onde os autores também já haviam tratado as partículas de EVA provenientes de resíduos calçadistas com ozônio. Segundo os autores, estes resíduos tratados podem ser utilizados em misturas com concretos para pavimentação. A busca bibliográfica também inclui a patente de Fahimi *et al.* (1991) que trataram com solvente orgânico halogenado e ozônio partículas de borracha, poliestireno e EVA para uso como revestimentos.

O processo descrito por Borredon *et al.* (1994) consiste em incorporar o resíduo moído de EVA reticulado em solvente clorado para promover o inchamento, uma vez que as reticulações impedem a dissolução. Nesse sistema é borbulhado ozônio no meio reacional que promove razoável quebra das ligações cruzadas sem permitir a destruição das cadeias principais. Segundo os autores, o EVA obtido pode ser utilizado como agente modificador de ligantes e de agregados e como matéria-prima em blendas com outros polímeros para solados de calçados. Isso é importante, pois volta o resíduo ao próprio segmento calçadista em questão.

Em sua patente, Benrachedi *et al.* (1993) adicionaram partículas de EVA com 18 a 70% de teor de acetato a um solvente orgânico degradável por ozônio. A mistura foi tratada com jato de ozônio para obtenção de fragmentos com massa molar inferior a 100.000 Daltons. Em seguida separou-se a fase sólida adicionando-se um ácido carboxílico ou anidrido insaturado. A mistura foi aquecida de duas a quatro horas de 80 a 130°C para inserir o ácido nos fragmentos. Também foi adicionada água na reação para dar a viscosidade necessária à emulsão. Em seu artigo, Benrachedi *et al.* (2008), baseados na metodologia de sua patente, que utilizou ozônio, tetracloreto de carbono como solvente e etanol para a precipitação após a despolimerização, variaram tempo e temperatura de reação de ozonização visando incorporar o EVA despolimerizado em produtos asfálticos, porém a qualidade do mesmo ainda era objeto de estudo.

Borredon *et al.* (1994) e Benrachedi *et al.* (2008) recuperaram o EVA despolimerizado após a ozonização precipitando-o em etanol, o que acarreta a necessidade de separação posterior dos solventes. Em seguida à precipitação, o polímero era filtrado, seco e caracterizado.

A patente de Fahimi *et al.* (1991) relata tratamentos em partículas de borracha, poliestireno e EVA com um solvente orgânico halogenado que promove o inchaço inicial do polímero. A mistura é submetida a um jato de ozônio em uma temperatura entre 20 e 70°C e depois ocorre a separação do polímero do solvente. Os fragmentos de EVA despolimerizado são incorporados em asfaltos para melhora da flexibilidade, resistência mecânica e ao calor. Também são utilizados como aglutinantes em revestimentos e os autores relatam a possibilidade da elaboração de blendas com outros polímeros.

O uso de microondas para a despolimerização também tem se mostrado eficiente para borrachas em geral. Scuracchio, Waki e Bretas (2006) realizaram a despolimerização de borrachas de pneus usados com o auxílio de microondas. Sutanto *et al.* (2006) desenvolveram

técnicas envolvendo um processo de reciclagem termomecânica de borracha EPDM com o auxílio de hexadecilamina como agente desvulcanizante. Pistor *et al.* (2011) analisaram pedaços de EPDM-r provenientes da indústria automotiva submetidas a diferentes tempos de exposição em microondas. Zanchet *et al.* (2009) desenvolveram e caracterizaram compósitos de borracha estireno-butadieno-r contendo apenas restos de borracha industrial desvulcanizada por microondas. Dois compósitos foram preparados variando o tempo de exposição do pó a microondas (3 e 4 minutos). Em relação à amostra de controle estudada, os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que após a exposição à microondas o material apresentou 25% da resistência à tração e 41% da resistência ao rasgamento. Portanto, são necessários maiores estudos para promover a diminuição da degradação do material e consequentemente melhorar as propriedades mecânicas obtidas.

2.5 Mecanismos de degradação dos resíduos de EVA

O início da reação de despolimerização do EVA, ou qualquer outro tipo de degradação está sempre relacionado ao rompimento de uma ou mais ligações químicas covalentes, seja ela na cadeia principal ou na reticulação. O rompimento da cadeia pode gerar espécies reativas que são responsáveis pela propagação e terminação deste processo. A geração destas espécies pode ser causada por diversos fatores, tais como calor, luz, radiação, esforços mecânicos, agentes químicos ou biológicos (DE PAOLI, 2008). No presente trabalho, a degradação química, ou despolimerização, é iniciada pelo gás ozônio. Borredon *et al.* (1994) afirmam que a despolimerização por ozônio ocorre quebrando a reticulação, porém não apresentam evidências de como isso ocorre. Outros autores que se ocuparam em estudar a

despolimerização de EVA por ozônio não descreveram o(s) provável(is) mecanismo(s) de degradação.

A Figura 6 ilustra a união entre duas moléculas de EVA após a sua polimerização as possibilidades de rompimento de ligações entre seus átomos constituintes durante a despolimerização com o ozônio.

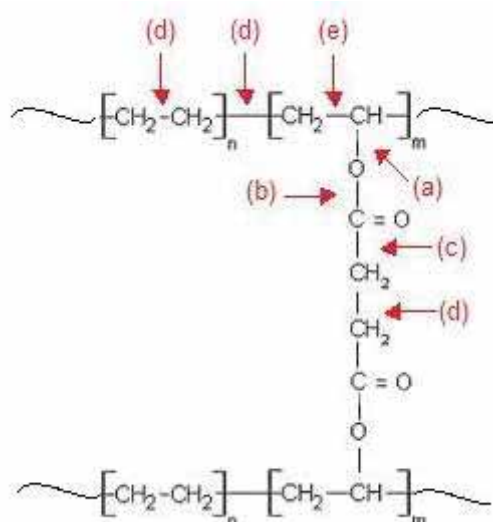


Figura 6 - União entre duas moléculas de EVA após a polimerização e pontos onde as ligações podem ser rompidas durante a despolimerização com o ozônio.

Sabidamente, o ozônio promove a quebra de duplas ligações carbono-carbono através do mecanismo de Criegee (ou ozonólise) ilustrado pela Figura 7 (MAHMOUD & FREIRE, 2007). De acordo com a Figura 7, os produtos resultantes da quebra da dupla ligação pelo ozônio dão origem a mais uma carbonila e/ou outra carboxila. Como o ozônio é continuamente alimentado no sistema de despolimerização, é razoável supor que as duplas ligações eventualmente formadas são degradadas por este mecanismo.

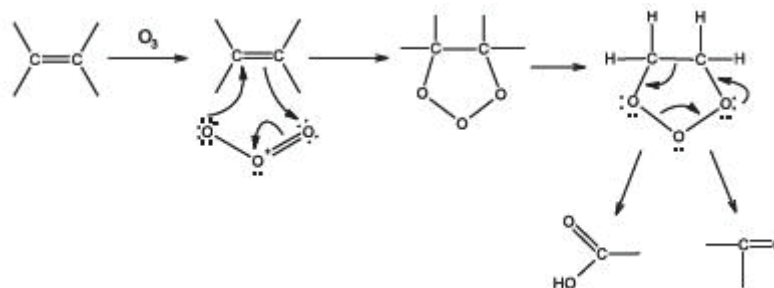


Figura 7 - Mecanismo de Criegee (ou ozonólise) (MAHMOUD & FREIRE, 2007).

Outro fator que deve ser considerado na avaliação dos pontos de rompimento da cadeia polimérica é a energia de ligação entre os seus átomos constituintes. Quanto menor a energia de ligação entre os átomos da cadeia analisada, mais facilmente é ela rompida e menos estável é a ligação (DE PAOLI, 2008).

2.6 Blendas

Uma forma de modificação de sistemas poliméricos é a mistura física de dois ou mais polímeros, dando origem a uma blenda polimérica. As vantagens na produção de uma blenda são que a mesma não necessita do desenvolvimento de novos monômeros ou de novos processos de polimerização, sendo, portanto, uma forma mais econômica que a copolimerização. Esta última requer constantes ajustes operacionais do reator de polimerização, já que a cinética e a troca de calor mudam de acordo com a composição da carga (DE PAOLI, 2008; AKCELRUD, 2007).

Através de uma blenda é possível à obtenção de materiais aprimorados com o complemento mútuo de uma ou mais propriedades úteis provenientes de seus comonômeros constituintes. Desta maneira é possível a redução de custos e melhoria de desempenho em

plásticos comerciais e de engenharia, melhorar a processabilidade de plásticos que possuem altas temperaturas de escoamento ou promover melhorias nas propriedades mecânicas do material, tais como aumento da resistência ao impacto de alguns materiais quebradiços (AKCELRUD, 2007).

2.6.1 Miscibilidade

As misturas poliméricas nas blendas podem formar soluções sólidas homogêneas, dando origem às blendas miscíveis. Porém, este tipo de solução dificilmente se forma em função da imiscibilidade atribuída à maioria das misturas poliméricas devido a fatores termodinâmicos. A grande maioria das blendas formadas é imiscível, sendo o grau de interação química entre seus componentes controlada com auxílio de agentes compatibilizantes que dão origem a sistemas com propriedades úteis, chamados de blendas compatíveis. Os compatibilizantes normalmente utilizados são moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que ajudam na formação de uma interfase entre os componentes da blenda. Blendas que não apresentam propriedades úteis são denominadas incompatíveis (DE PAOLI, 2008; AKCELRUD, 2007).

Desta forma, a compatibilidade de uma mistura polimérica pode ser modificada, porém a miscibilidade não, pois se trata de uma propriedade termodinâmica intrínseca do sistema. A maioria dos estudos sobre blendas tem como objetivo tornar sistemas considerados incompatíveis em compatíveis (AKCELRUD, 2007).

O principal fator que contribui para a miscibilidade de uma blenda é de origem termodinâmica, denominado de variação na energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), dado pela Equação 1 (AKCELRUD, 2007; ELIAS, 2009).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Na Equação 1 ΔS_m é a entropia combinatorial resultante da mistura de dois polímeros de alta massa molar e que é responsável pelo fato da maioria dos pares poliméricos não formar sistemas miscíveis e ΔH_m é a entalpia da mistura (AKCELRUD, 2007).

Dois componentes 1 e 2 são completamente miscíveis se duas condições termodinâmicas forem obedecidas. A energia de Gibbs da mistura deve ser negativa ou igual a zero (Equação 2). E a derivada da segunda da energia de Gibbs da mistura em relação à fração volumétrica do segundo componente (ϕ_2) deverá ser maior ou igual à zero, em todas as composições (Equação 3).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0 \quad (2)$$

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_2^2)_{T,p} \geq 0 \quad (3)$$

Também deve ser considerado se ocorre a formação de uma única fase ou a separação de fases na mistura, além do fato que o equilíbrio de fases do sistema também depende fortemente da temperatura. Assim, a energia livre da mistura é expressa pela Equação 4.

$$\Delta G_m / RTV = \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

Na Equação 4, R, T, V são respectivamente a Constante um Universal dos Gases, temperatura, volume molar do sistema e χ_{12} é o parâmetro de Interação polímero-polímero de Flory-Huggins. A Equação 4 estabelece que para a miscibilidade de uma blenda formada

pelos polímeros 1 e 2, é necessário que $\chi_{12} < 0$. Esta situação é alcançada quando existem interações entre o par polimérico que ocasionam afinidade e miscibilidade dos componentes da mistura. Também pode ocorrer quando existem fortes forças repulsivas entre segmentos de um mesmo polímero. Quando essa repulsão é maior que a força repulsiva entre os componentes da mistura polimérica, ocorre maior tendência de aproximação das cadeias poliméricas dos diferentes polímeros resultando na miscibilidade (AKCELRUD, 2007; PACHEKOSKI, 2001).

2.6.2 Blendas de PVC/ EVA

O PVC é um polímero comercial com qualidades tais como a não-inflamabilidade, o baixo custo e a versatilidade nas suas formulações. Porém, a baixa estabilidade térmica durante o seu processamento gera obstáculos para a expansão de suas aplicações. Com isso, polímeros miscíveis com o PVC são usados para aprimorar sua plastificação (ÍMREN *et al.*, 2008).

Na busca bibliográfica realizada em bases de dados foram registrados aproximadamente 45 estudos envolvendo a fabricação de blendas de PVC/EVA virgens. Não foram encontradas publicações específicas sobre a fabricação de blendas de PVC/resíduos de EVA calçadistas, possivelmente devido ao fato das reticulações presentes no resíduo inviabilizarem o processo convencional de reciclagem mecânica.

Zhang *et al.* (2011) confeccionaram blendas de PVC/EVA virgem com 14% de teor de acetato de vinila, porém reportaram uma janela de miscibilidade de blendas de PVC/EVA entre 65 e 70% de teor de acetato de vinila no EVA. Os autores também indicaram que o EVA com mais de 45% de teor de acetato é o mais eficaz no aumento da resistência ao

impacto em blendas com PVC. As partículas de EVA envelopam as partículas primárias do PVC e produzem uma estrutura em rede com melhores condições de absorção de energia. Ranganathaiah (2011) desenvolveu um novo método para caracterizar a aderência na interface de misturas binárias de diversos de polímeros, entre eles, blendas de PVC/EVA virgem. Agraval *et al.* (2011) realizaram a análise morfológica e térmica de diversos sistemas binários de borracha nitrílica e outro polímero, entre eles, o EVA e o PVC.

Bureau *et al.* (2005) e Monteiro & Thaumaturgo (1997) prepararam blendas de PVC/EVA em solução com solvente tetrahidrofurano, removido posteriormente por aquecimento em vácuo. Hernández *et al.* (2000) prepararam blendas de poliuretano e PVC em calandra e, no mesmo equipamento, os autores também fizeram blendas de PVC/EVA, assim como Liu *et al.* (2007).

Ímren *et al.* (2008) confeccionaram blendas de PVC/ EVA com 50% de cada um dos materiais e utilizando 2-10% de anidrido maleico-estireno-vinil acetato como agente compatibilizante. Desta forma, foi possível obter a miscibilidade destas blendas utilizando de 5 a 10% do compatibilizante testado.

Meghala & Ranganathaiah (2012) caracterizaram a interface de blendas, porém ternárias, de poliestireno-co-acrilonitrila (SAN)/PVC/EVA em diferentes composições. A composição de 50/35/15 indicou boa miscibilidade. Outro estudo envolvendo sistemas ternários foi relatado por Chuayjuljit *et al.* (2008) que caracterizaram a estrutura, propriedades e morfologia de blendas de PVC/EVA/OMMT (nanocompósitos de montmorilonita organomodificados). Nesta blenda o EVA apresentou um efeito plastificante, enquanto que o OMMT age como carga de reforço.

O único estudo encontrado na literatura envolvendo resíduos de EVA na fabricação de blendas foi o publicado por Mothé e Tavares (1997). As autoras prepararam blendas de resíduos de EVA proveniente da indústria calçadista com um polissacarídeo. Estes

materiais foram misturados em calandra após simples moagem dos resíduos de EVA com o objetivo de aprimorar a biodegradabilidade dos mesmos. A presença do polissacarídeo provocou a aceleração da decomposição do material.

Desta forma, atualmente existe uma lacuna nos estudos envolvendo a elaboração de blendas de PVC/EVA resíduos calçadistas, sendo reportados somente estudos de blendas envolvendo ambos os materiais virgens ou visando melhorar a degradabilidade destes resíduos sem a busca de uma alternativa prática para a reinserção dos mesmos no processo industrial.

3 DETALHES EXPERIMENTAIS

De acordo com o fluxograma ilustrado na Figura 8, a tese foi dividida em cinco etapas experimentais.

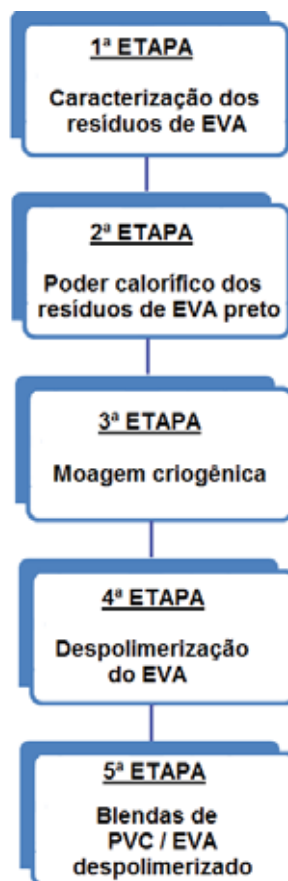


Figura 8 – Fluxograma das etapas experimentais.

Na primeira seção são inicialmente detalhados os materiais envolvidos na pesquisa e são abordadas as técnicas de caracterização dos resíduos de EVA.

A segunda etapa do estudo compreende o estudo do poder calorífico dos resíduos de EVA preto, escolhido para esta finalidade por meio dos ensaios de caracterização da etapa anterior.

Na terceira etapa são abordadas as metodologias de moagem, classificação granulométrica e é analisada a moagem por meio de diversos ensaios.

A quarta etapa compreende as metodologias de despolimerização nos resíduos moídos em 1000 μm com peróxido de hidrogênio, microondas e ozônio e os ensaios para caracterização dos materiais obtidos.

Finalmente, são descritos na quinta e última etapa do estudo os métodos para a elaboração das blendas de PVC com EVA proveniente de resíduos despolimerizados e os seus ensaios de caracterização, visando determinar a miscibilidade ou não do sistema.

3.1 Materiais utilizados

Os resíduos de EVA provenientes da indústria calçadista foram fornecidos por empresas que apoiam o projeto (Braskem S/A e Grendene). A Figura 9 apresenta amostras de resíduos de EVA na forma de retalhos de chapas expandidas. Além das colorações diferentes, informes das empresas apresentavam que os mesmos possuíam propriedades e utilizações distintas. Isso fez com que fosse importante verificar as propriedades de cada um (identificados pelas cores, ou seja, preto, cinza, rosa, verde e vermelho) anteriormente à despolimerização desejada.

No processo de determinação do teor de gel das amostras (descrito no item 3.2.5) foi utilizado o solvente Xileno PA (densidade de 0,86 g/mL) e o antioxidante Cyanox 2246 (4-metil-6-tercil butil fenol) fornecido pela CYTEC do Brasil Especialidades Químicas Ltda. Nas etapas de despolimerização foi utilizado como agente de inchamento o diclorometano PA 99,5%, o reagentes peróxido de hidrogênio (30 volumes) e o solvente 1,2,4 Triclorobenzeno.



Figura 9 – Amostras de retalhos de chapas expandidas de resíduos de EVA.

Para a confecção das blendas foi utilizado um composto de PVC formado por resina de PVC SP1000-100 (Braskem), estabilizante térmico de Ba/Zn (Baerostab UBZ 1127), plastificante DOP (Di Octil Ftalato), OSE (óleo de soja epoxidado).

3.2 Caracterização dos resíduos de EVA

Para os resíduos de EVA proveniente de indústria calçadista foram determinadas: a massa específica dos resíduos por meio de picnometria; a dureza superficial Shore A; a composição do EVA por Espectroscopia na Região do Infravermelho, bem como o teor de gel dos resíduos. Também foram realizadas análises térmicas (curvas TG e DTG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 10 apresenta o fluxograma da caracterização dos resíduos de EVA e todos os testes realizados com as cinco amostras de cores distintas de resíduo de EVA.

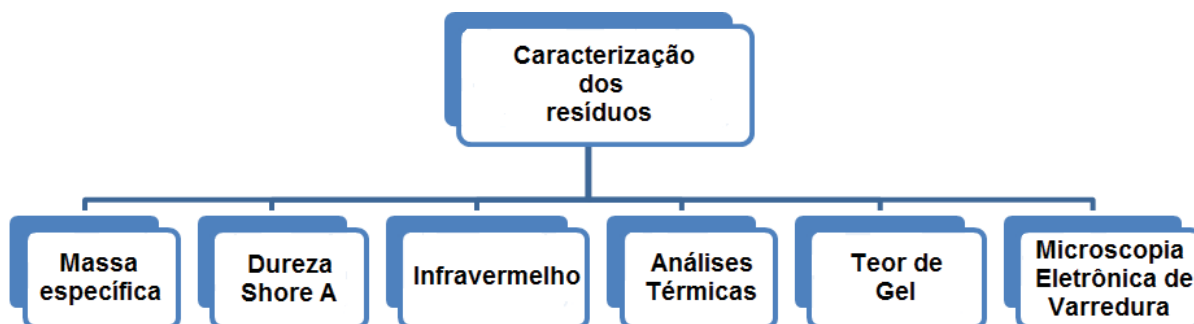


Figura 10 – Fluxograma de caracterização dos cinco resíduos de EVA.

3.2.1 Determinação da Massa Específica

A massa específica das amostras de EVA foi determinada através de picnometria no Laboratório de Química da UNESP-Sorocaba. Embora a massa específica seja definida como a razão entre massa e volume, esta não necessariamente coincide com a do material considerado. Isso porque, ocasionalmente, as partículas do EVA contêm poros fechados que contribuem para aumentar o seu próprio volume.

As cinco amostras distintas foram recortadas em partículas na forma de pequenos cubos com cerca de 4 mm de lado. Para a medição da massa específica das partículas, foi utilizado um picnômetro Teclabor de 50 mL de massa conhecida (m_0), onde inicialmente introduziu-se as amostras cortadas. Posteriormente adicionou-se álcool isopropílico, até o picnômetro ficar totalmente preenchido e o conjunto permaneceu no refrigerador até que o termômetro acoplado registrasse 23 °C, quando se efetuou a pesagem de todo o conjunto, obtendo-se a massa do picnômetro com amostra e líquido (m_{SL}).

A massa específica do líquido (ρ_L) foi calculada com os resultados de m_L dividido pelo volume exato do picnômetro. Com a massa do picnômetro cheio do líquido (m_L), a massa do picnômetro contendo as partículas (m_S) e a massa específica do líquido (ρ_L),

calculou-se, então, a massa específica da partícula (ρ_p) através da Equação 5 (GOTOH, MASUDA & HIGASHITANI; 1997).

$$\rho_p = \frac{\rho_L(m_s - m_0)}{(m_L - m_0) - (m_{SL} - m_s)} \quad (5)$$

3.2.2 Dureza Superficial Shore A

Os ensaios de dureza Shore A foram realizados no Laboratório de Polímeros da Schaeffler do Brasil, de acordo com a norma ASTM D 2240-05 (2005) com um Microdurômetro Zwick, modelo H 04.3131.000, previamente calibrado.

A dureza superficial Shore pode ser definida como a resistência que a superfície do material oferece à penetração de um corpo de forma pré-determinada sob uma carga de compressão definida. A dureza é inversamente relacionada à penetração e depende do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material (LOVISON; 2003).

Foram realizadas três medidas de dureza em cada uma das amostras de resíduo de EVA, previamente cortados em retângulos de 2,0 x 1,5 cm. A alavanca do durômetro foi acionada por cerca de 1 segundo e a pressão aplicada através de uma mola calibrada que atua sobre um indentador de base plana. Um dispositivo forneceu a profundidade da indentação e a dureza foi determinada.

3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para realizar a Espectroscopia na Região do Infravermelho, amostras de cada um dos cinco tipos de resíduos de EVA foram cortadas em formato quadrangular com cerca de 1 cm de lado. As amostras foram prensadas num dispositivo de ATR (aparato de reflexão total atenuada) do Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT/IR-410, Jasco Analytical Instruments). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC), localizado no Campus da UNESP de Sorocaba.

Nesta amostra de EVA incidiu-se um feixe infravermelho, de números de onda de 4.000 a 500 cm^{-1} (infravermelho médio). Este método de caracterização fornece informações sobre a natureza e a possível determinação dos grupamentos funcionais presentes em compostos das mais diversas origens, e ainda auxilia em estudos sobre a conformação e estrutura de macromoléculas (KAWANO, 2003; SIESLER, 1990). A partir destas informações fornecidas é possível analisar características estruturais das amostras e possíveis rompimentos na cadeia polimérica após os processos de despolimerização estudados.

3.2.4 Análises Térmicas

As análises térmicas dos resíduos de EVA das cinco cores foram realizadas no Centro de Caracterização de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um módulo termogravimétrico Q500 (TA Instruments).

A termogravimetria (TG) pode ser entendida como uma técnica analítica na qual a massa de uma determinada substância é constantemente monitorada por uma termobalança, enquanto todo o conjunto é submetido a uma programação controlada de temperatura

(MATOS, 2003). Neste caso, as amostras de EVA foram aquecidas de 30 a 800°C (numa taxa de aquecimento de 20°C/min), empregando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂), com vazão de 50 mL/min.

Em relação à apresentação dos resultados, os gráficos construídos têm como base as curvas termogravimétricas (TG) – que mostram o percentual de amostra (em termos de massa) remanescente no sistema enquanto a mesma é submetida a um programa controlado de aquecimento. Já as curvas termogravimétricas derivadas (DTG, do inglês) representam a primeira derivada da curva de perda de massa e cujos picos indicam onde ocorre a inflexão das curvas TG. Dessa forma, possibilitam uma melhor identificação de pontos onde a variação da massa da amostra é máxima, ou ainda pontos nos quais a decomposição é nula (MATOS, 2003).

Estes gráficos permitem a identificação das etapas de degradação, dos teores de material remanescente, da carga inorgânica e, principalmente, a determinação dos grupos acetato das amostras de EVA, pois uma das degradações importantes para este estudo e quantificáveis pelo ensaio é a saída de ácido acético a partir da decomposição térmica dos grupos acetato (ZATTERA, 2005).

3.2.5 Determinação do Teor de Gel

A determinação do teor de gel, conhecida também como teor de reticulação ou de insolúveis, conforme ZATTERA *et al.* (2005), foi realizada nos resíduos de EVA em laboratórios da UNESP-Sorocaba, de acordo com a norma ASTM D 2765 (2001).

Para tanto, uma pequena quantidade dos retalhos das cinco cores das chapas expandidas de EVA foram moídas em um moinho criogênico Pulva, modelo 2DH, na empresa

Ouro Preto Tecnologia em Borracha Ltda., na faixa granulométrica entre 30 e 60 mesh. Para garantir a granulometria descrita na norma, cada amostra de EVA moído foi passada por peneiras de tela de 30 e 60 mesh, sendo descartado o material que ficava retido na primeira ou que passava pela segunda.

Em seguida, foi aferida a massa (W1) de um pedaço quadrado de tela de aço inoxidável de 120 mesh com cerca de 10 cm de largura, acoplado a um papel filtro de 3 micra com diâmetro de 9 cm. Dentro deste conjunto foi colocado cerca de 0,3 g de EVA moído, sendo a massa do novo conjunto (W2) aferida novamente. Posteriormente, a tela acoplada ao papel filtro contendo a amostra foi dobrada diversas vezes de modo a conservar em seu conteúdo a amostra de EVA moída. Para manter a integridade do arranjo, o conjunto obtido anteriormente foi enrolado com um arame de aço galvanizado fino, sendo a massa deste conjunto final (W3) aferida novamente. O porta amostras obtido para realização do teste pode ser observado na Figura 11.



Figura 11 – Porta amostras feito para o ensaio de teor de gel.

Em um béquer foi misturado 200 mL de xileno PA (densidade 0,86 g/mL) e cerca de 1,72 g de antioxidante Cyanox 2246 (4-metil-6-tercil butil fenol), pois de acordo com a norma deve ser utilizado 1% de antioxidante em relação a quantidade de solvente utilizada. A mistura foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, dentro do qual foi colocado o

conjunto final contendo a amostra, preso a um pedaço de arame de aço inoxidável de cerca de 60 cm. Ao arranjo foi acoplado um condensador de refluxo, pelo interior do qual foi passado o arame descrito anteriormente.

O arranjo foi preso a um suporte universal para fixação e colocado sobre uma manta de aquecimento. Além disso, foram acopladas mangueiras ao condensador de refluxo, ligando o mesmo ao fluxo de água.

O conjunto foi mantido sob refluxo por 12 horas, mantendo-se a temperatura de ebulição do xileno. A Figura 12 representa o arranjo experimental obtido.



Figura 12 - Arranjo experimental utilizado para determinação do teor de gel.

Na sequência, o conjunto contendo a amostra foi retirado do solvente e submetido à secagem em estufa a 50°C por 72 horas. Após este período, a massa restante foi aferida (W4). A carga inorgânica presente (F) foi obtida através do ensaio de TGA conforme

ZATTERA *et al.* (2005). Assim, o percentual de extração (% Extração) foi determinado pela Equação 6 e o teor de gel pela Equação 7.

$$\% \text{ Extração} = [(W3 - W4) / (W2 - W1) \cdot (1 - F)] \cdot 100 \quad (6)$$

$$\text{Teor de gel} = 100 - \% \text{ Extração} \quad (7)$$

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Metais da Schaeffler do Brasil, no microscópio Quanta Inspect S FEI, acoplado a um dispositivo de espectroscopia de energia dispersiva EDS - INCA x-sight - Oxford.

O MEV tem seu potencial mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X, permitindo a realização da análise composicional na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e semi-quantitativas da composição da amostra na região de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação e pode permitir a análise de variações de composição química dentro de um grão (GONÇALVES, 2003; DEDAVID, 2007).

As amostras dos cinco tipos de EVA foram cortadas e coladas em um porta amostras com cola de prata e posteriormente tiveram suas superfícies recobertas com ouro no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

Após o recobrimento as amostras foram levadas até o Laboratório de Metais da INA - Schaeffler do Brasil, onde foram submetidas à análise de suas superfícies e aumentos de 100x, 500x e 1000x. Quando as imagens ETD sofriam alguma interferência e não ficavam tão nítidas eram realizadas as imagens BSDE. Posteriormente, alguns pontos das imagens eram avaliados quanto sua composição química através do detector de raios-X acoplado ao equipamento.

3.3 Poder Calorífico do EVA

O ensaio de Poder Calorífico dos resíduos de EVA foi realizado para analisar a sua viabilidade como composto para queima e geração de energia. Isso pode indicar se o que ainda está sendo feito com os mesmos é viável em comparação às alternativas de tentar despolimerizá-los.

O Poder Calorífico divide-se em Superior e Inferior. O Superior é aquele em que a combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante a combustão é condensada e o calor que é derivado desta condensação é recuperado. Já o Poder Calorífico inferior é somente a energia liberada na forma de calor (BRIANE & DOAT, 1985). Ainda segundo Briane & Doat (1985), no Sistema Internacional o Poder Calorífico é expresso em joules por grama ou quilo joules por quilo, mas pode ser expresso em calorias por grama ou quilocalorias por quilograma.

Foram encaminhadas amostras de EVA para o Laboratório de Combustíveis e Combustão do Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos na Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP. Foi então quantificado o poder calorífico superior das amostras no

equipamento ANALIS 36862 por meio da aplicação da técnica da bomba calorimétrica segundo a norma ASTM D-2015 (2000).

Para a realização do ensaio, foi necessário utilizar um padrão de ácido benzoico de Poder Calorífico conhecido (6.318 cal/g) para, assim, determinar o equivalente em água do calorímetro.

O calor liberado na reação de combustão é medido em uma bomba calorimétrica. Para tanto, uma amostra do combustível a ser avaliado é fechada dentro de um recipiente de metal com atmosfera de oxigênio sob alta pressão. Em seguida, a bomba é mergulhada em um recipiente com água em seu interior e, para promover a ignição, é liberada uma faísca. Antes e depois desse processo de ignição, a temperatura da água é medida em função do tempo.

Por meio da massa de água do sistema, da massa e calor específico do recipiente e das curvas de aquecimento e resfriamento da água a volume constante pode-se determinar o Poder Calorífico Superior do combustível.

3.4 Moagem criogênica, classificação granulométrica e análise do EVA preto moído

Os resíduos de EVA pretos foram submetidos à moagem criogênica e, em seguida, para avaliar a eficiência da mesma, o material foi classificado granulometricamente e submetido a ensaios de teor de gel nas granulometrias de 1000, 600 e 425 μm . O objetivo destes ensaios foi avaliar a importância da utilização da granulometria de 1000 μm indicada pela patente de Borredon, *et al.* (1994).

O material em 1000 μm foi avaliado por meio de Análises Térmicas (curvas TG, DTG e DSC), Espectroscopia na Região do Infravermelho, massa específica e teor de cinzas. A Figura 13 ilustra um fluxograma referente a esta etapa do trabalho de pesquisa.

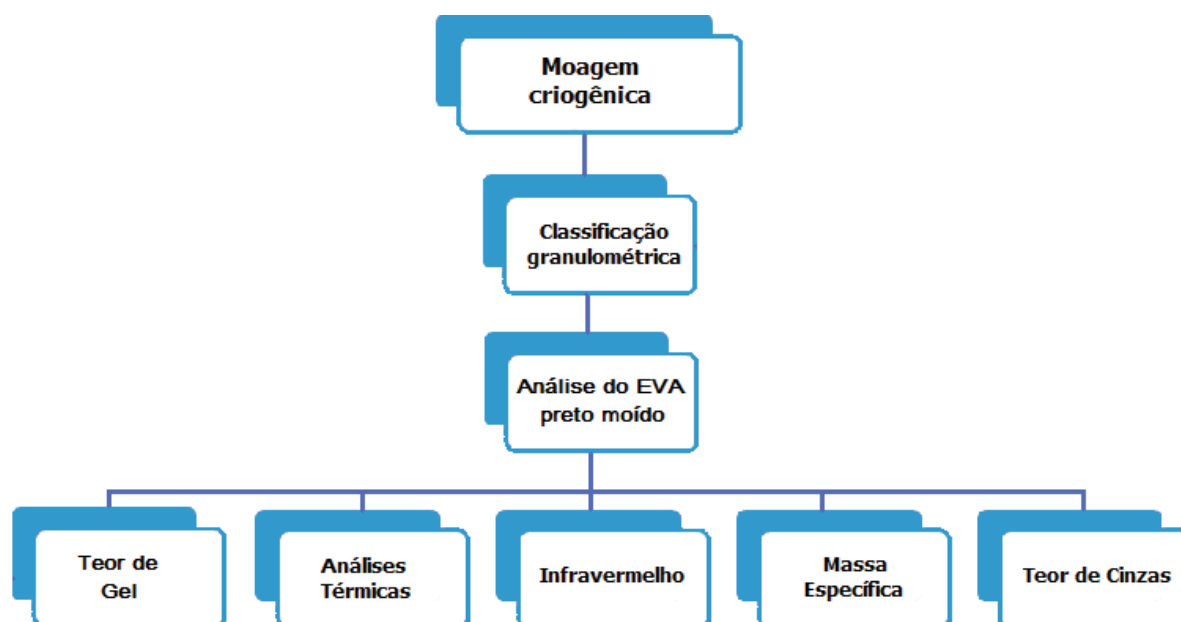


Figura 13 – Fluxograma das etapas de moagem criogênica, classificação granulométrica e análise dos resíduos de EVA preto moído.

3.4.1 Moagem criogênica

Cerca de 20 kg de EVA preto fornecido pela Grendene S. A foram encaminhados ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR - São Carlos. Obteve-se no processo aproximadamente 5 kg do material micronizado em moinho criogênico (Mikro-Bantam TM, Micron Powder Systems). Antes de ser submetido a moagem o material foi fragilizado em nitrogênio líquido por 30 min, para facilitar o processo.

3.4.2 Classificação granulométrica

Para avaliar a eficiência da moagem e para a separação do material utilizado nos testes foi realizada a classificação granulométrica com cerca de 10% do material (1 kg), utilizando-se amostras aleatórias.

Para tanto foram utilizadas peneiras de 1000, 600, 425, 300 e 150 μm . As peneiras foram sobrepostas sob uma bandeja de fundo e acopladas a um agitador mecânico.

Separou-se o material em duas amostragens com cerca de 500 gramas cada. Na mesa agitadora aplicou-se uma frequência de 70% da máxima e tempo de 5 minutos em cada etapa. Os materiais com granulometrias diferentes foram retidos nas cinco peneiras, transferidos para recipientes e pesados em uma balança comercial.

Em função da maior parte do material moído ficar retido na peneira de 1000 μm e por estarem de acordo com o recomendado por Borredon *et al.* (1994) e Benrachedi *et al.* (2008) determinou-se que os ensaios de despolimerização seriam realizados com o material nesta granulometria. Porém, também foram realizados ensaios com os materiais em algumas granulometria já anteriormente citadas com o objetivo de avaliar a influência do tamanho da partícula no processo.

3.4.3 Análise do EVA preto moído

3.4.3.1 Teor de gel do EVA conforme granulometria

Foram realizados ensaios de teor de gel em algumas das granulometrias obtidas na classificação granulométrica (1000, 600 e 425 μm). O objetivo destes ensaios foi analisar a importância da moagem na granulometria indicada pela patente de Borredon *et al.* (1994) que determina que os melhores resultados para o processo de despolimerização do EVA são obtidos com granulometrias entre 1000 e 800 μm .

3.4.3.2 Determinação da Massa Específica

A massa específica das amostras de EVA preto moído em granulometria de 1000 μm foi determinada por meio de picnometria no Laboratório de Química da UNESP-Sorocaba utilizando o mesmo método já descrito no item 3.2.1.

3.4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Uma pequena quantidade aleatória de EVA preto moído em granulometria de 1000 μm foi prensada no dispositivo de ATR (aparato de reflexão total atenuada) do Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT/IR-410, Jasco Analytical Instruments) do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC) da UNESP de Sorocaba. O procedimento seguiu as mesmas diretrizes já descritas no item 3.2.3, porém utilizando a amostra micronizada em contato com o cristal.

3.4.3.4 Análises Térmicas

A análise térmica foi conduzida no equipamento NETZSCH, modelo 209 F1 Phoenix[®], com software analisador Proteus, do Laboratório de Polímeros da Schaffler do Brasil, de acordo com a norma ASTM E1131 (2008). As amostras de EVA moídas foram aquecidas de 30 a 800°C (numa taxa de aquecimento de 10°C /min), empregando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min.

Os ensaios de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram conduzidos conforme ASTM D3418- 2008 em um equipamento NETZSCH, modelo 204 F1 Phoenix, com software analisador Proteus, do Laboratório de Polímeros da Schaeffler do Brasil. O ensaio consiste em aquecer uma amostra controladamente no interior de um cadinho de alumínio, simultaneamente ao aquecimento de um cadinho similar vazio. Inicialmente a temperatura do sistema foi abaixada de 25 °C para 150 °C negativos a 25 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 2 minutos para que, posteriormente, fosse realizado aquecimento a 10 °C por minuto até 20 °C.

3.4.3.5 Teor de cinzas

O ensaio de teor de cinzas foi realizado em amostras de EVA preto moído em granulometria de 1000 µm para verificação do percentual inorgânico dos resíduos. O ensaio foi realizado no Laboratório de Química da Unesp - Sorocaba seguindo as diretrizes da NM 84 (1996).

Três cadinhos de porcelana foram aquecidos por 10 min à 600°C em forno-mufla Quimis Modelo Q-318M24e em seguida resfriados em dessecador. Posteriormente estes cadinhos foram pesados em balança com precisão de ± 0,5 mg.

Adicionou-se 5 g de amostra de EVA preto moído criogenicamente, pesou-se cada cadinho e seu conteúdo e calculou-se a massa “ m_o ” do material de acordo com a Equação 8:

$$m_o = (\text{peso do cadinho} + \text{composto}) - (\text{peso do cadinho}) \quad (8)$$

Os cadinhos foram aquecidos com Bico de Bunsen até que qualquer produto de combustão do material tivesse sido completamente volatilizado, cerca de 20 minutos para cada amostra.

Em seguida os cadinhos foram colocados na mufla à 600°C por 10 minutos lentamente para que os vapores não carregassem partículas de cinzas. Após resfriamento no dessecador, os cadinhos foram pesados em balança com precisão de $\pm 0,5$ mg e colocados novamente na mufla por mais 10 minutos.

Os processos de aquecimento em mufla, resfriamento e pesagem foram repetidos até a obtenção de massa constante, ou seja, até que duas pesagens sucessivas não diferissem por mais de 5 mg, onde então foi determinado o valor do peso final.

Pela diferença de pesagens, calculou-se a massa “ m_1 ”, em gramas de cinzas, de acordo com a Equação 9:

$$m_1 = (\text{pesagem final}) - m_o \quad (9)$$

Com os valores de m_1 obtidos em triplicata, foi estabelecida a média entre os resultados, determinando o teor de cinzas de cada componente e das amostras recolhidas.

3.5 Processo de despolimerização do EVA preto em granulometria de 1000 μm

Após a caracterização dos resíduos moídos foram realizados procedimentos de despolimerização nos resíduos moídos com granulometria de 1000 μm , empregando peróxido de hidrogênio, microondas e ozônio. Os resíduos imersos em peróxido de hidrogênio foram submetidos a ensaios de Teor de gel e de Índice de Fluides para análise da extensão da

despolimerização. Os resíduos submetidos a microondas foram somente analisados por meio de ensaios de Teor de gel. Os resíduos despolimerizados com ozônio foram analisados através de Teor de gel, Massa Específica, da verificação de sua solubilidade em Xileno e em 1,2,4 Triclorobenzeno, ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho, Análises Térmicas (curvas TG e DSC), Índice de Fluidez e Reometria Capilar conforme ilustra o fluxograma da Figura 14.

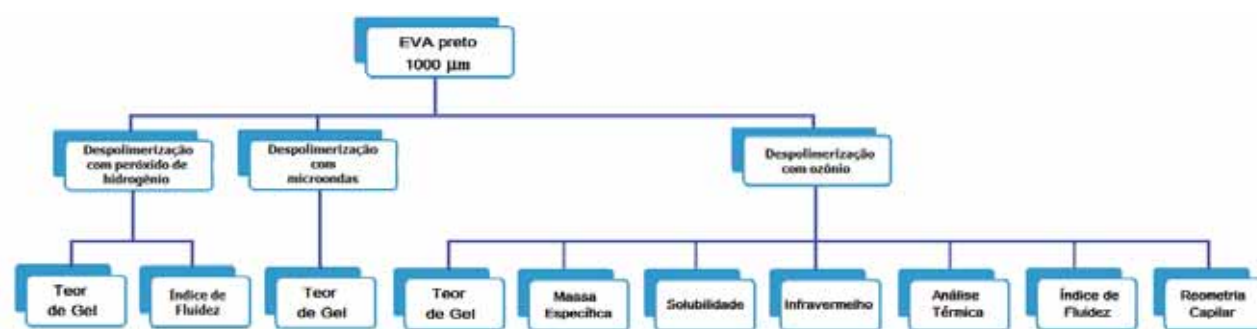


Figura 14 – Fluxograma das etapas de despolimerização com peróxido de hidrogênio, microondas e ozônio dos resíduos de EVA preto.

3.5.1 Processo de despolimerização do EVA preto com peróxido de hidrogênio

Na despolimerização realizada na UNESP – Sorocaba, baseada na pesquisa de Benrachedi *et al.* (2008), inicialmente foi testado, ao invés do ozônio como reagente de despolimerização, o peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio foi escolhido por possuir um forte poder oxidante, ainda que inferior ao do ozônio.

A reação com o peróxido de hidrogênio poderia representar a eliminação da necessidade de aquisição de um ozonizador, diminuindo os custos do sistema. Para a

produção de ozônio por eletrólise do oxigênio é necessário um ozonizador e a imediata utilização do gás, dada sua instabilidade.

Utilizando o mesmo porta amostras ilustrado pela Figura 11 e o EVA moído em granulometria de 1000 μm foram realizados diversos experimentos variando-se os tempos de imersão em peróxido de hidrogênio com o objetivo de verificar se o mesmo influenciava na taxa de despolimerização do material.

Inicialmente foi fixado tempo de uma hora de imersão da amostra em um béquer contendo diclorometano para promover o inchaço do material. O diclorometano PA 99,5% foi escolhido como agente de inchamento após verificar a difícil acessibilidade de outros solvente clorados citados (clorobutano, 1,1,1- tricloroetano, tetracloreto de carbono e clorobenzeno) como aptos para a função por Borredon *et al.* (1994).

Após esse procedimento o porta amostra foi transferido para um béquer contendo peróxido de hidrogênio (30%) e a amostra imersa por tempos de 5, 10, 24, 36 e 48 horas.

Para verificar se o EVA moído foi realmente despolimerizado com peróxido de hidrogênio, foi necessária a determinação do teor de gel do material, já descrito no item 3.2.5. Com a imersão em solvente e peróxido de hidrogênio o filtro de papel não era resistente o suficiente e se desfazia, então o mesmo foi substituído por filtros de fibra de vidro que não resultou também em bons resultados levando a uma revisão na metodologia do ensaio.

O material então foi colocado em imersão em diclorometano livre do porta amostras. Em seguida as partículas foram filtradas à vácuo e imersas em peróxido de hidrogênio nos tempos já especificados. O material era filtrado novamente à vácuo e colocado no porta amostras na quantidade especificada pela norma e o conjunto era mantido sob refluxo por 12 horas em xileno para a realização do ensaio de teor de gel de acordo com a ASTM D2765 (2001) já detalhado anteriormente (item 3.2.5).

3.5.1.1 Índice de Fluidez

Outra forma para medir o sucesso ou não da despolimerização com peróxido de hidrogênio, é a realização da medida de Índice de Fluidez. Este parâmetro que auxilia na avaliação da reticulação do material foi realizado no Laboratório de Polímeros da Faculdade de Tecnologia (FATEC -Sorocaba), em equipamento MFI-400 (do inglês, *Melt flow indexer*) da Pantec. O ensaio permite a análise e verificação do processo de fusão do material, o que poderá representar o sucesso da desreticulação e a transformação do resíduo numa versão termoplástica do material.

O procedimento foi realizado segundo norma ASTM D-1238 (2004) e de acordo com a indicação para o tipo de material. Foi aplicada a temperatura de 190°C e carga de 5 kg, sendo o possível corte programado para ser realizado de 15 em 15 segundos.

Os resíduos moídos de EVA com 1000 µm permaneceram por 1 hora imersos em diclorometano e em seguida por 48 horas em peróxido de hidrogênio. Estes parâmetros foram escolhidos por apresentarem o menor teor de gel dentre as condições previamente testadas. Após esse período o material permaneceu em estufa por 24 horas antes do ensaio de Índice de Fluidez.

De acordo com Alemany & Javier (2003), o Índice de Fluidez é inversamente proporcional a viscosidade e ao peso molecular do polímero, sendo normalmente utilizada a unidade de gramas por dez minutos. Este índice é obtido pela extrusão de um termoplástico através de um orifício padronizado à temperatura e carga constantes. Sendo assim, esse índice é uma medida de fluxo de polímeros no estado fundido que pode ajudar a determinar a extensão de degradação sofrida pelo material após certos tratamentos. Esta propriedade é muito utilizada industrialmente, inclusive para o EVA termoplástico, como indicador de processabilidade do material.

Segundo Ildefonso (2007), diminuindo-se o Índice de Fluidez do EVA consegue-se maior resistência mecânica, temperatura de amolecimento e ligeiro aumento de dureza e densidade. Alemany & Javier (2003) ainda afirmam que polímeros com baixo índice de fluidez possuem maior força coesiva e elasticidade, porém são mais difíceis de processar devido sua elevada viscosidade.

3.5.2 Processo de despolimerização do EVA preto com microondas

Os resíduos de EVA micronizados foram submetidos a diferentes tempos de exposição em microondas com 11 níveis de potência (Facilite Inox, Cònsul).

Em um béquer de 200 ml foram colocados cerca de 0,5 g de EVA moídos com granulometria de 1000 μm . O material foi colocado no forno de microondas na potência máxima do equipamento (900 W) e variou-se o seu tempo de exposição em 5, 20 e 30 minutos. Em seguida foi realizado o ensaio de teor de gel das amostras, já descrito no item 3.2.5.

3.5.3 Processo de despolimerização do EVA preto com ozônio

Após a realização dos ensaios de despolimerização com peróxido de hidrogênio, foram realizados ensaios de despolimerização com ozônio para realização de novas tentativas de obtenção da melhor reação de despolimerização.

O ozônio foi reportado como eficiente agente despolimerizante do EVA pela literatura (BENRACHEDI *et al.*, 1993; FAHIMI *et al.*, 1991; BORREDON *et al.*, 1994;

BENRACHEDI *et al.*, 2008) e para utilização do mesmo é necessária a produção do gás (por eletrólise do oxigênio, em equipamento chamado ozonizador) e a sua imediata utilização, dada sua instabilidade. Segundo Lisevski *et al.* (2012), o ozônio reage com as duplas ligações da borracha natural, causando a quebra ou rearranjo da sua cadeia polimérica.

O ozônio é um gás incolor que se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares. O ataque do ozônio pode acontecer a átomos com elevada densidade eletrônica (N, P, O) ou a ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio (CRISTINO, 2006).

O ozônio possui o inconveniente de ser um gás quimicamente instável e por isso precisa ser gerado no seu local de uso. Sua geração é promovida pela reação de Descarga de Efeito Corona no oxigênio puro, ilustrada pela Figura 15. Neste processo, uma alta voltagem é aplicada sobre uma fenda entre dois eletrodos. A alta energia criada por esta descarga quebra uma molécula de oxigênio em duas e estas meias partes se unem com duas moléculas de oxigênio para formar o ozônio (METCALF & EDDY, 2003 apud OENNING JUNIOR, 2006).

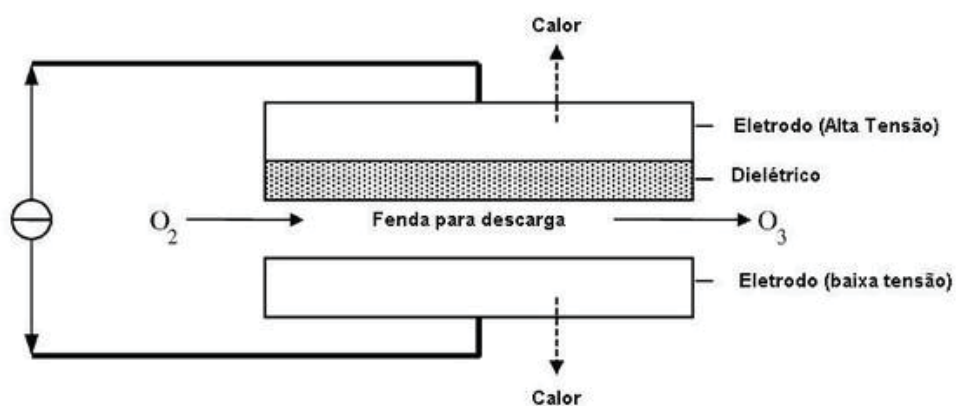


Figura 15 – Detalhe do sistema de geração de ozônio por Efeito Corona (OENNING JUNIOR, 2006).

Após a sua geração, o ozônio possui um curto tempo de decomposição, de cerca de 20 minutos. O mesmo não deve ser liberado na atmosfera por ser um gás tóxico (METCALF & EDDY, 2003 apud OENNING JUNIOR, 2006).

A Figura 16 mostra o arranjo experimental montado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC) da Unesp - Sorocaba utilizado para a realização da ozonização das amostras de EVA. Na Figura 16 observa-se o gerador de ozônio (Philozon ID-05, O3R) utilizado na despolimerização dos resíduos. O equipamento possui potência de 400 W, opera na frequência de 60 Hz com capacidade de produção de ozônio de até 60 g de O_3/m^3 . O mesmo deve ser alimentado por uma fonte de O_2 , com pureza mínima de 93% (cilindros). O equipamento dispõe de um display de cristal líquido que indica os parâmetros de operação e um teclado de membrana para efetuar os ajustes.

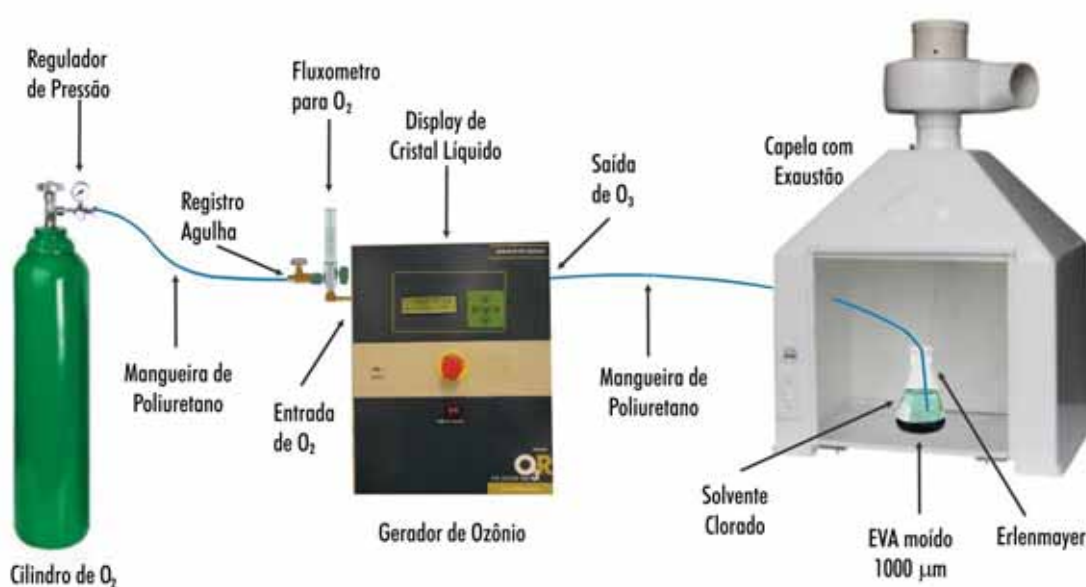


Figura 16 – Arranjo experimental para a ozonização das amostras de EVA.

O fluxo de entrada de oxigênio indicado pelo fabricante do equipamento deve ser de 1 L/min, para o exato controle da produção final de ozônio. Para que isso fosse possível, foi instalado um fluxômetro (FX010, Unitec) na entrada de oxigênio do ozonizador.

Com o fluxo de entrada devidamente controlado, a geração de ozônio seguiu os parâmetros da Tabela 1, fornecidos pelo fabricante do equipamento. As medidas realizadas utilizaram 100% da capacidade de geração (60 g de O₃/m³).

Tabela 1- Produção de ozônio do gerador Philozon ID-05, O3R.

Produção do equipamento Philozon ID-05 calibrada com fluxo de O₂ em 1L/min			
Unidade	Produção	Tolerância	
(%)	(g de O₃/m³)	(10% da produção nominal)	
10	6,00	5,40	6,60
20	12,00	10,80	13,20
30	18,00	16,20	19,80
40	24,00	21,60	26,40
50	30,00	27,00	33,00
60	36,00	32,40	39,60
70	42,00	37,80	46,20
80	48,00	43,20	52,80
90	54,00	48,60	59,40
100	60,00	54,00	66,00

O recipiente utilizado na despolimerização dos resíduos consiste em um erlenmayer de vidro onde foi adicionado 200 ml de solvente clorado para 4 g de amostra de

EVA moído em granulometria de 1000 μm . Esta proporção foi baseada em parâmetros fornecidos por Borredon *et al.* (1994). O arranjo também possui uma mangueira de poliuretano ligada ao ozonizador, responsável pelo borbulhamento de ozônio no sistema.

A despolimerização do EVA com ozônio seguiu os parâmetros experimentais anteriormente descritos na patente de Borredon *et al.* (1994) e os tempos de ozonização descritos como eficientes por Benrachedi *et al.* (2008). Porém, durante a execução da pesquisa foram necessárias modificações na metodologia proposta.

Foram investigados dois meios reacionais utilizado diclorometano e 1,2,4 triclorobenzeno como solvente. Porém, os primeiros ensaios demonstraram a inviabilidade do diclorometano devido ao seu baixo ponto de ebulição, 40°C. Desta forma, optou-se pelo uso do 1,2,4 Triclorobenzeno devido a facilidade de aquisição e ao ponto de ebulição superior (213,5°C).

Após a definição do solvente a ser utilizado, foram confeccionadas duas séries de amostras ozonizadas com o tempos de exposição ao ozônio de 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 minutos. A patente de Borredon *et al.* (1994) indica tempos de ozonização variando de 45 a 300 minutos, porém, Benrachedi *et al.* (2008) em seu artigo afirmam que ocorre maior potencial de desreticulação do EVA somente após 90 minutos de tratamento. Isso justifica a variação de tempo escolhida para cada amostragem. Todo o procedimento foi realizado em capela sob exaustão devido à toxicidade do gás e do solvente.

De forma diferente do proposto por estes pesquisadores que estudaram a despolimerização, decorrido o tempo de ozonização, o EVA foi separado do solvente com auxílio de uma bomba de vácuo. Após a filtragem do solvente, o EVA despolimerizado foi colocado em placas de Petri e levado a estufa a 50°C por cerca de dez dias até a completa secagem das amostras.

Outra diferença significativa com relação aos estudos de Benrachedi *et al.* (1993), Fahimi *et al.* (1991), Borredon *et al.* (1994) e Benrachedi *et al.* (2008) é o acompanhamento da extensão da reação. São pelo menos três as técnicas utilizadas para esta finalidade: índice de fluidez, viscosimetria de soluções diluídas e determinação da massa molar, esta última a forma como Borredon *et al.* (1994) e Benrachedi *et al.* (2008) fizeram o acompanhamento da extensão de reação. Tanto a viscosimetria quanto o índice de fluidez não são muito aplicáveis para materiais reticulados como investigado aqui, pois não há possibilidade de solubilização ou fusão. Assim, essas técnicas só seriam convenientes quando o material fosse desreticulado a ponto de adquirir características termoplásticas, ou seja, são interessantes para indicar uma despolimerização já bastante adiantada, e não progressos paulatinos. Já a medição da massa molar também possui as mesmas limitações, pois trata-se de uma propriedade mensurável a partir de soluções poliméricas que passam, por exemplo, por colunas cromatográficas específicas.

A existência de uma normatização específica, a ASTM 2765 (2001), para determinação de teor de gel e inchamento em plásticos etilênicos com ligações cruzadas, tornou-se interessante e apesar de relativamente demorada, mostrou-se barata e acessível a qualquer laboratório químico razoavelmente equipado (Figura 12).

Após o período de secagem em estufa, parte do material foi retirado da placa de Petri, cerca de 0,3 g, para a realização dos ensaios de teor de gel, já descritos no item 3.2.5. Os ensaios de teor de gel foram realizados em duplicata para cada uma das amostras ozonizadas de cada série perfazendo um total de 36 análises.

O tempo de ozonização que permitiu o alcance do menor teor de gel foi escolhido para a realização dos ensaios de caracterização.

3.5.3.1 Determinação da massa específica

A massa específica das amostras de EVA ozonizadas foi determinada por meio de picnometria no Laboratório de Química da UNESP-Sorocaba utilizando o mesmo método já descrito no item 3.2.1.

3.5.3.2 Verificação da solubilidade da amostra com menor teor de gel

Foi realizada a verificação da solubilidade da amostra que apresentou o menor teor de gel dentre as estudadas (ver item 4.7). O ensaio foi realizado no laboratório do Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas da Unesp (NATEL) – Sorocaba.

A Figura 17 (a) mostra o EVA submetido à imersão em 1,2,4 Triclorobenzeno e ozonização por 270 minutos e (b) picado finamente e moído com auxílio de um almofariz com pistilo para a máxima redução possível do tamanho de partícula.

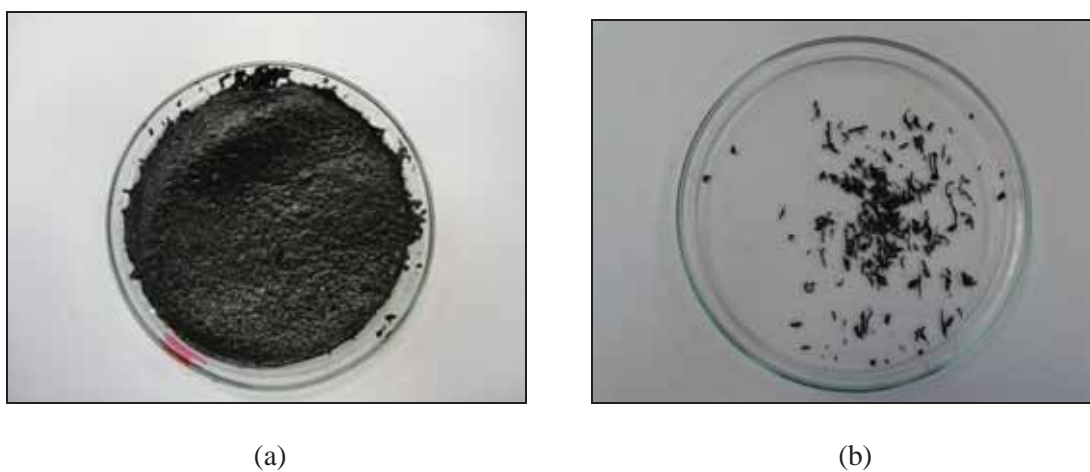


Figura 17 – EVA (a) imerso em solvente, ozonizado por 270 minutos e (b) picado.

Foram colocadas amostragens de 0,5 g de EVA em dois béqueres pequenos e os recipientes receberam cerca 25 mL de Xileno e 1,2,4 Triclorobenzeno. Para verificação da solubilidade foram considerados os conceitos da Tabela 2:

Tabela 2 – Solubilidade aproximada de uma substância e seus termos descritivos (U.S Pharmacopeia, 2009).

Descrição	Partes de solvente para dissolver uma parte de soluto
Muito solúvel	Menor que 1
Livremente solúvel	De 1 a 10
Solúvel	De 10 a 30
Pouco solúvel	De 30 a 100
Ligeiramente solúvel	De 100 a 1000
Muito ligeiramente solúvel	De 1000 a 10000
Praticamente insolúvel ou insolúvel	Maior ou igual a 10000

Como o volume do EVA é a massa do mesmo no ensaio (0,5 g) dividida pela sua densidade ($0,18 \text{ g/cm}^3$), o seu volume resultante é de $2,8 \text{ cm}^3$. Para este volume de soluto foi utilizado cerca de 25 cm^3 de solvente (ou 25 ml). Estes valores fornecem aproximadamente 9 partes de solvente para uma de soluto o que fornece uma substância considerada solúvel de acordo com a Tabela 2.

Cada um dos recipientes foi colocado sob um agitador magnético (Solab, SL-95), por aproximadamente 270 minutos (tempo igual ao da melhor ozonização obtida). O ensaio foi realizado a temperatura ambiente, da mesma maneira que o processo de ozonização.

Decorrido este tempo foi realizada a análise visual para verificação ou não da solubilização do EVA nos solventes.

3.5.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para realizar a Espectroscopia na Região do Infravermelho, as amostras ozonizadas em diferentes tempos (90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 minutos) e secas em estufa a 50°C por cerca de quinze dias foram prensadas num dispositivo de ATR (aparato de reflexão total atenuada) do Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT/IR-410, Jasco Analytical Instruments). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC), localizado no Campus da UNESP de Sorocaba e seguiram a metodologia anteriormente descrita no item 3.2.3.

3.5.3.4 Análises Térmicas

Foram realizadas análises termogravimétricas no EVA despolimerizado com ozônio por 270 minutos no Laboratório de Polímeros da Schaffler do Brasil, baseadas na norma ASTM E1131 (2008) e utilizando o equipamento TGA da NETZSCH, modelo 209 F1 Phoenix[®], com software analisador Proteus. As amostras foram aquecidas de 20 a 800°C (numa taxa de aquecimento de 20°C/min), empregando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio e oxigênio com vazão de 20 mL/min.

Os ensaios de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram conduzidos conforme ASTM D3418- 2008 em um equipamento NETZSCH, modelo 204 F1 Phoenix, com software analisador Proteus, do Laboratório de Polímeros da Schaeffler do Brasil.

3.5.3.5 Índice de Fluidez

O ensaio foi executado de forma semelhante ao da amostra de EVA submetida ao processo de despolimerização com peróxido de hidrogênio (item 3.5.1.1) e também foi realizado no Laboratório de Polímeros da Faculdade de Tecnologia (FATEC -Sorocaba) com o equipamento (MFI-400, Pantec) de acordo com a ASTM D-1238 (2004), porém em duplicata e em amostragens distintas. Foram utilizadas as mesmas temperaturas (190°C), cargas (5 kg) e tempos de corte (15 em 15 segundos) anteriormente descrito.

Foram utilizados resíduos de EVA moídos em granulometria de 1000 μm , imersos em 1,2,4 Triclorobenzeno, despolimerizados com ozônio por 270 minutos que permaneceram em estufa por alguns dias antes do ensaio em ambas amostras analisadas. Este tempo de ozonização foi escolhido por apresentar o menor teor de gel dentre as condições previamente testadas (item 4.7). Uma das amostras utilizadas é ilustrada pela Figura 18 (a). Antes de ser introduzida no plastômetro, a amostra foi recortada em pequenos pedaços, conforme a Figura 18 (b).



(a)



(b)

Figura 18 – Amostra de EVA (a) despolimerizada com ozônio submetida a Índice de Fluidez e (b) recortada para o ensaio.

3.5.3.6 Reometria Capilar

Os ensaios de reometria capilar foram realizados no laboratório de Polímeros da Universidade Federal do ABC no reômetro capilar Instron Ceast SR20 com capilar de diâmetro (D_c) de 1 mm e $L_c/D_c = 20$ de acordo com a ASTM D3835 (2008) à temperatura de 190°C. As medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento foram realizadas em amostras de EVA ozonizadas por 270 minutos. A velocidade do pistão foi ajustada de forma a gerar taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}_w$) no capilar ente 300 a 2000 s^{-1} .

Esta técnica é utilizada em análises reológicas de materiais poliméricos e muito aplicada no desenvolvimento de polímeros que sofrem altas taxas de cisalhamento em suas etapas de processamento (MORITA *et al.*, 2005). Análises em reometria capilar permitem estudar o comportamento reológico do polímero fundido simulando situações encontradas em processos de extrusão e injeção, o que auxilia na definição dos parâmetros de processamento do material (CRUZ *et al.*, 2008).

No equipamento, o pistão se move em uma velocidade fixa pré-determinada, o que corresponde a uma taxa de cisalhamento constante. Faz-se o monitoramento da força necessária para que o polímero flua através do capilar. Quando esta força se estabiliza, ou seja, após o fluxo polimérico atingir o estado estacionário, a tensão de cisalhamento é calculada. O ensaio é interrompido e é retirada a força, permitindo a recuperação do material. Após alguns segundos o ensaio é reiniciado com uma nova velocidade de descida do pistão (aplicação de uma nova taxa de cisalhamento) (MORITA *et al.*, 2005).

A tensão de cisalhamento (τ_w), a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_w$) e viscosidade aparente (η) do material são calculadas através da Equações 10, 11 e 12 respectivamente.

$$\tau_w = \Delta P R_c / 2. L_c \quad (10)$$

$$\gamma_w = 4.Q / \pi. R_c^3 \quad (11)$$

$$\eta = \gamma_w / \tau_w \quad (12)$$

Nas Equações 10, 11 e 12, ΔP é a queda de pressão ao longo do capilar, R_c é o raio do capilar, L_c o comprimento do capilar e Q é a vazão do capilar (MORITA *et al.*, 2005).

Quando são realizados experimentos em reômetros capilares utilizando fluídos não-Newtonianos, a curva de fluxo de $\log (\Delta P R_c / 2. L_c)$ versus $(4.Q / \pi. R_c^3)^n$ não segue um comportamento linear e deve ser aplicado o fator de correção de Rabinowitch, dado pela Equação 13.

$$\gamma_{\text{máx corrigida}} = (4.Q / \pi. R_c^3) (3+b / 4) \quad (13)$$

Na Equação 13, b está relacionado com o comportamento pseudoplástico do fluído em questão. Neste experimento, para a obtenção da taxa de cisalhamento verdadeira foi utilizado somente o fator de correção de Rabinowitch, de forma que o comprimento do capilar utilizado foi grande o suficiente para evitar a utilização do fator de correção de Bagley ($L_c/D_c > 20$).

3.6 Desenvolvimento de blendas de PVC/EVA

Após a caracterização do material ozonizado, foram confeccionadas blendas de PVC/EVA, sendo este último proveniente dos resíduos despolimerizados. Assim como na caracterização foram utilizados os resíduos de EVA ozonizados que apresentaram o menor teor de gel (270 minutos) (item 4.7).

O fornecimento da resina de PVC e seus aditivos, assim como a elaboração das blendas foram realizados nos laboratórios da empresa Baerlocher do Brasil S/A em Americana - SP.

Para a elaboração da blenda foi utilizada uma formulação de PVC composta de 100 pcr (partes por cem) de resina de PVC SP1000-100 (Braskem), 2 pcr de estabilizante térmico de Ba/Zn (Baerostab UBZ 1127), 40 pcr de plastificante DOP (Di Octil Ftalato), 1 pcr de OSE (óleo de soja epoxidado) e 0,1 pcr de estearina. A primeira amostra confeccionada utilizou 100% de composto PVC em sua composição.

É reportada na literatura uma janela de miscibilidade em blendas de PVC/EVA entre 65 e 70% de teor de acetato de vinila no EVA (ZHANG *et al.* , 2011). Com os resultados de termogravimetria dos resíduos despolimerizados (item 5.7.4), observou-se que os mesmos necessitariam da adição de um agente compatibilizante para a posterior elaboração da blenda. Porém foram utilizados teores de EVA pequenos (até 7%) para evitar o uso de compatibilizante e simplificar o processo.

Inicialmente o PVC e o EVA despolimerizado, nas proporções adequadas e pré-estabelecidas por meio de testes realizados anteriormente em calandra, foram colocados em um misturador de fabricação da empresa à 90° C. As blendas foram em seguida confeccionadas em uma calandra (Schwabenthan, modelo Polimix 150P) à 160°C conforme

ilustra a Figura 19 (a) e resultaram em filmes de aproximadamente 1 mm de espessura conforme a Figura 19 (b).



(a)



(b)

Figura 19 – Blendas de PVC/EVA resíduos despolimerizados (a) durante a calandragem e (b) após a sua elaboração junto com o filme de PVC também calandrado.

Foram confeccionadas amostras com teores de EVA despolimerizado de 2,5%, 5% e 7%, sendo este último o valor máximo que permitiu a mistura entre os dois polímeros de forma que o filme pudesse ser moldado sem o auxílio de qualquer agente compatibilizante. Após a elaboração das blendas foi possível a realização dos ensaios de caracterização do material obtido.

As blendas confeccionadas foram caracterizadas por ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho, Ângulo de Contato, Tração, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análises Térmicas (DSC) conforme ilustra o fluxograma da Figura 20.

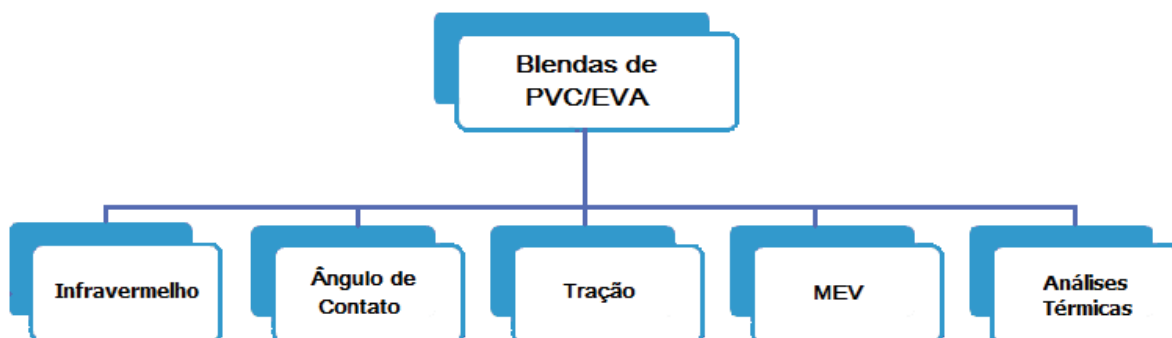


Figura 20 – Fluxograma das etapas de elaboração e caracterização das blendas de PVC/EVA.

3.6.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As blendas de PVC / resíduos de EVA despolimerizados, compostas por três diferentes teores de EVA (2,5%, 5% e 7%) e uma amostra somente do composto de PVC utilizado foram submetidas a ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC), localizado no Campus da UNESP de Sorocaba.

As amostras foram prensadas num dispositivo de ATR (aparato de reflexão total atenuada) do Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT/IR-410, Jasco Analytical Instruments) e seguiram também a metodologia anteriormente descrita no item 3.2.3.

3.6.2 Ângulo de contato

Amostras das blendas de PVC / resíduos de EVA despolimerizados, com três diferentes teores de EVA (2,5%, 5% e 7%) e uma amostra somente do composto de PVC

utilizado foram submetidas a determinação do ângulo de contato em goniômetro Ramé-Hart, modelo 100-00, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC), no campus da UNESP em Sorocaba.

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da aferição do ângulo de contato θ , definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado conforme a Figura 21 (RANGEL *et al.*, 2004; DARBELLO, 2008).



Figura 21 – Definição de ângulo de contato (RANGEL *et al.*, 2004; DARBELLO, 2008).

A Equação 14, conhecida como Equação de Young, fornece o valor de θ quando a gota encontra-se em equilíbrio:

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (14)$$

Na Equação 14, γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} são as energias de superfície nas interfaces líquido/vapor, sólido/vapor e sólido/líquido, respectivamente. A energia de superfície é

definida como a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material (RANGEL *et al.*, 2004; DARBELLO, 2008).

Considera-se hidrofílica a superfície cujo ângulo de contato é inferior a 90° e hidrofóbica quando o ângulo de contato é superior a 90° (RANGEL *et al.*, 2004; DARBELLO, 2008).

3.6.3 Tração

Amostras do composto de PVC e das blendas de PVC/EVA proveniente de resíduos despolimerizados em percentuais diferentes (2,5%, 5% e 7%) foram submetidas a ensaios de tração no Laboratório de Processamento de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp em uma Máquina Universal de Ensaio MTS, modelo Alliance RT/5.

Foram confeccionados em um cortador de placas pneumático (Ceast, modelo EP 01) 10 corpos de prova no formato de halteres com comprimento total de aproximadamente 115 mm, largura da seção mais estreita de 4 mm e espessura média de 0,7 mm de acordo com a ASTM D638 (2010). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, na velocidade de 100 mm/min.

A Força Máxima (F_{\max}), Força na Ruptura (F_{rup}) e as Elongações ou incrementos do comprimento produzidos nos corpos de prova após o carregamento da Força Máxima e (L_{\max}) da Força de Ruptura (L_{rup}) são parâmetros medidos no ensaio.

A Equação 15 fornece a Resistência à Tração Nominal que é definida como a máxima tensão sobre tração suportada pelo corpo de prova durante o ensaio.

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{\acute{A}rea} \quad (15)$$

A Resist\^encia \`a Tra\c7\~ao na Ruptura \`e definida como a m\`axima tens\~ao na ruptura do corpo de prova e \`e calculada atrav\^es da Equa\c7\~ao 16.

$$\sigma_{rup} = \frac{F_{rup}}{\acute{A}rea} \quad (16)$$

Os par\^ametros $\Delta L_{m\acute{a}x}$ (Elonga\c7\~ao Percentual na For\c7a M\`axima) e ΔL_{rup} (Elonga\c7\~ao Percentual na Ruptura) representam, respectivamente, a rela\c7\~ao entre $L_{m\acute{a}x}$ e L_{rup} e o comprimento original considerado e s\~ao expressos em percentual, conforme as Equa\c7\~oes 17 e 18.

$$\Delta L_{m\acute{a}x} = \frac{L_{m\acute{a}x} - L_0}{L_0} \times 100 \quad (17)$$

$$\Delta L_{rup} = \frac{L_{rup} - L_0}{L_0} \times 100 \quad (18)$$

O M\`odulo de Elasticidade \`e a rela\c7\~ao entre a tens\~ao e a deforma\c7\~ao na regi\~ao el\`astica do gr\`afico. Adotou-se 1% de deforma\c7\~ao como o ponto de liga\c7\~ao no gr\`afico da

secante que parte da origem. A inclinação dessa reta é numericamente igual ao Módulo de Elasticidade (E) (CANEVAROLO, 2002).

3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Metais da Schaeffler do Brasil, no microscópio Quanta Inspect S FEI, acoplado a um dispositivo de espectroscopia de energia dispersiva EDS - INCA x-sight - Oxford.

Uma amostra do composto de PVC e três amostras das blendas de PVC/ resíduos de EVA despolimerizados com diferentes teores de EVA (2,5%, 5% e 7%) foram recortadas, coladas em um porta amostras e posteriormente recobertas com ouro para análise de suas superfícies.

Após o recobrimento as amostras foram submetidas a aumentos de 10000x no Laboratório de Metais da INA - Schaeffler do Brasil e alguns pontos das imagens foram avaliados quanto sua composição química através do detector de raios-X.

3.6.5 Análises Térmicas

Foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) conforme ASTM D3418- 2008 em um equipamento NETZSCH, modelo 204 F1 Phoenix, com software analisador Proteus, do Laboratório de Polímeros da Schaeffler do Brasil nas blendas de PVC/EVA resíduos despolimerizados. As amostras foram aquecidas a 10°C/min empregando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio e oxigênio com vazão de 20 mL/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados da caracterização das cinco amostras de resíduos de EVA que permitiram a escolha do material mais adequado para os estudos de despolimerização.

É feita a análise da viabilidade da queima dos resíduos por meio da avaliação do Poder Calorífico dos mesmos.

São apresentados os resultados da classificação granulométrica realizada após a moagem criogênica dos resíduos e a caracterização do material moído em granulometria de 1000 μm .

Na sequência são expostos os resultados provenientes dos processos de despolimerização testados: com peróxido de hidrogênio, microondas e ozônio. E por fim são apresentados os resultados da elaboração das blendas de PVC e resíduos de EVA despolimerizados e sua caracterização.

4.1 Caracterização das amostras de resíduos de EVA

A Tabela 3 fornece os valores das massas específicas e os resultados médios de dureza superficial Shore A das amostras dos cinco tipos de resíduos de EVA, com cores diferentes.

Os ensaios de massa específica foram realizados somente em uma amostragem pelo fato desta conter diversos pedaços relativamente grandes e de partes distintas do EVA estudado. O valor obtido para a massa específica do álcool isopropílico foi de 0,78 g/cm^3 .

Tabela 3 – Resultados de massa específica (ρ) e Dureza superficial média Shore A com seus respectivos desvios padrão das amostras de diferentes resíduos de EVA.

AMOSTRA	ρ (g/cm³)	Dureza média Shore A e Desvio padrão
EVA rosa	0,19	22,8 ± 0,6
EVA preto	0,18	21,3 ± 0,6
EVA verde	0,11	18,6 ± 1,6
EVA cinza	0,22	31,7 ± 0,9
EVA vermelho	0,16	21,8 ± 1,2

O resíduo que apresentou o menor valor de massa específica foi o EVA verde, 0,11 g/cm³. Este fato implica que o resíduo verde possivelmente pode ocupar maiores volumes em áreas de destinação que os demais, o que também aumentaria seus custos de descarte e transporte, uma vez que menos material será transportado num mesmo volume.

O EVA cinza foi o resíduo que apresentou a maior massa específica dentre os analisados, 0,22 g/cm³, praticamente o dobro do apresentado pelo verde. Já os resíduos de EVA rosa, preto e vermelho, apresentaram valores intermediários de 0,19, 0,18 e 0,16 g/cm³, respectivamente.

O resíduo que apresentou o maior valor de dureza média foi o EVA cinza, 31,7 Shore A, resultado que pode ser consistente com sua maior densidade.

O menor valor médio foi apresentado pelo EVA verde, 18,6 Shore A, sendo que estes resultados corroboram com os resultados de massa específica dos mesmos. Como o EVA verde é mais leve, provavelmente ele apresenta uma maior quantidade de poros, o que

explicaria uma menor dureza superficial. Além disso, o desvio padrão do EVA verde foi o maior em relação à média, representando 8,75% da mesma. A porosidade pode contribuir para isso, pois a quantidade e tamanho dos poros podem variar de uma região para outra, alterando os valores de dureza.

A Figura 22 apresenta os Espectros de Infravermelho por transmitância das diferentes amostras de EVA verde, rosa, preto, cinza e vermelho respectivamente.

Os resultados da Figura 22 indicam que as amostras possuem estruturas químicas muito parecidas, pois todos os espectros obtidos foram muito semelhantes. Os espectros das amostras apresentam bandas características do EVA que são apresentadas na Tabela 4 (SILVA & ROMAN, 2002; POUCHERT, 1997).

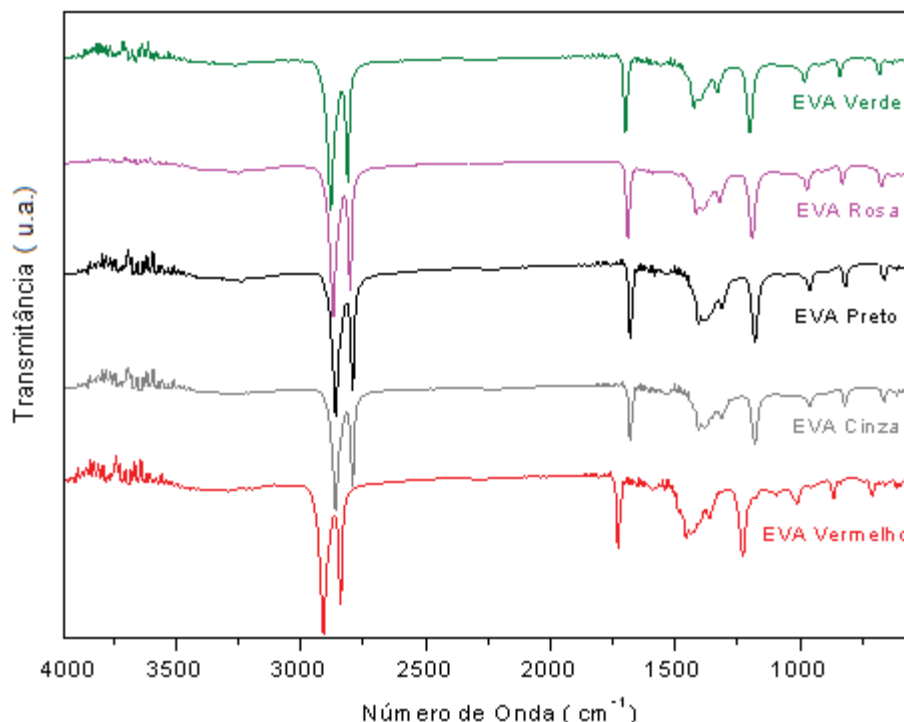


Figura 22 – Espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras de resíduos de EVA verde, rosa, preto, cinza e vermelho.

Tabela 4 – Identificação das bandas características do espectro de Infravermelho do EVA.

Identificação das bandas do EVA	
(cm ⁻¹)	Ligação
748	CH ₂ e CO ₃ ²⁻
882	CO ₃ ²⁻
944	C-C do grupo éster (CH ₃ COO) ⁻
1244	C-O
1460	C-H
1740	C=O
2940 e 2864	CH ₂ e CH ₃

Nas Figuras de 23 a 27 são apresentadas as curvas TG e DTG das amostras de resíduo dos cinco tipos de EVA. É possível observar em todos os casos três etapas de degradação em faixas de temperatura parecidas: a primeira em torno de 230 a 400°C, a segunda em torno de 400 a 500°C e a terceira na faixa de temperatura entre 500 e 720°C. A primeira está relacionada com a degradação do acetato de vinila (VAc), formando ácido acético, enquanto a segunda refere-se à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H do polietileno). Já a terceira está relacionada possivelmente à degradação da carga inorgânica (CaCO₃) presente no polímero (ZATTERA *et al.*, 2005). A massa residual é dada pelo total (100%) subtraindo-se a somatória dos percentuais das etapas de degradação. Também pode ser extraído destas análises a porcentagem de carga inorgânica do resíduo de cada amostra, sendo esta a soma da terceira perda de massa com a massa residual, conforme Zattera *et al.* (2005).

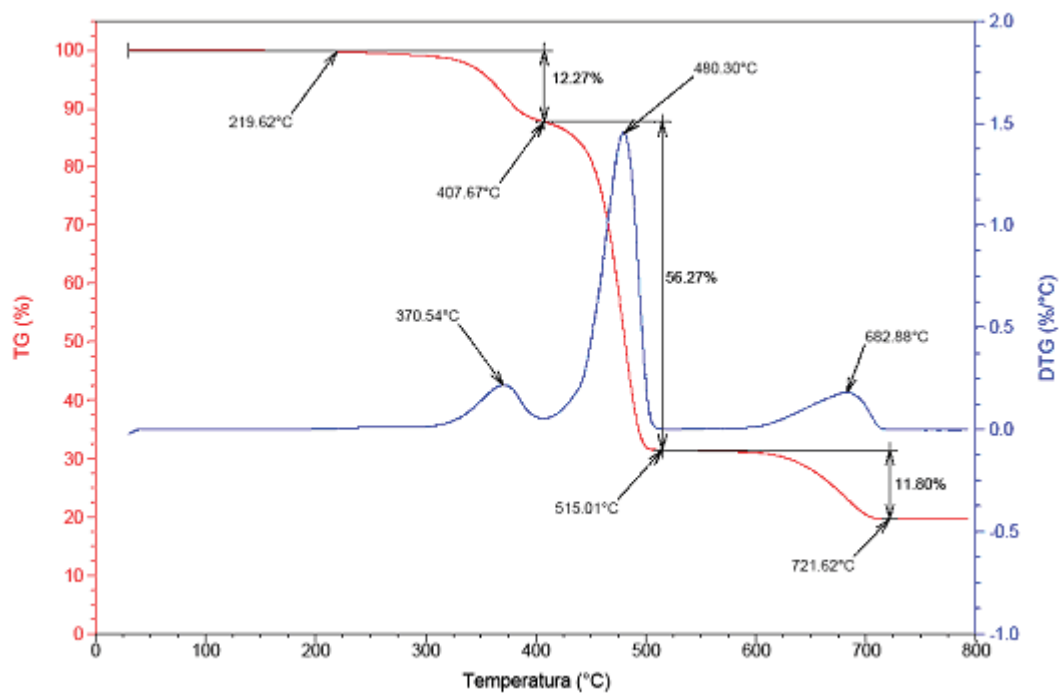


Figura 23 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA rosa.

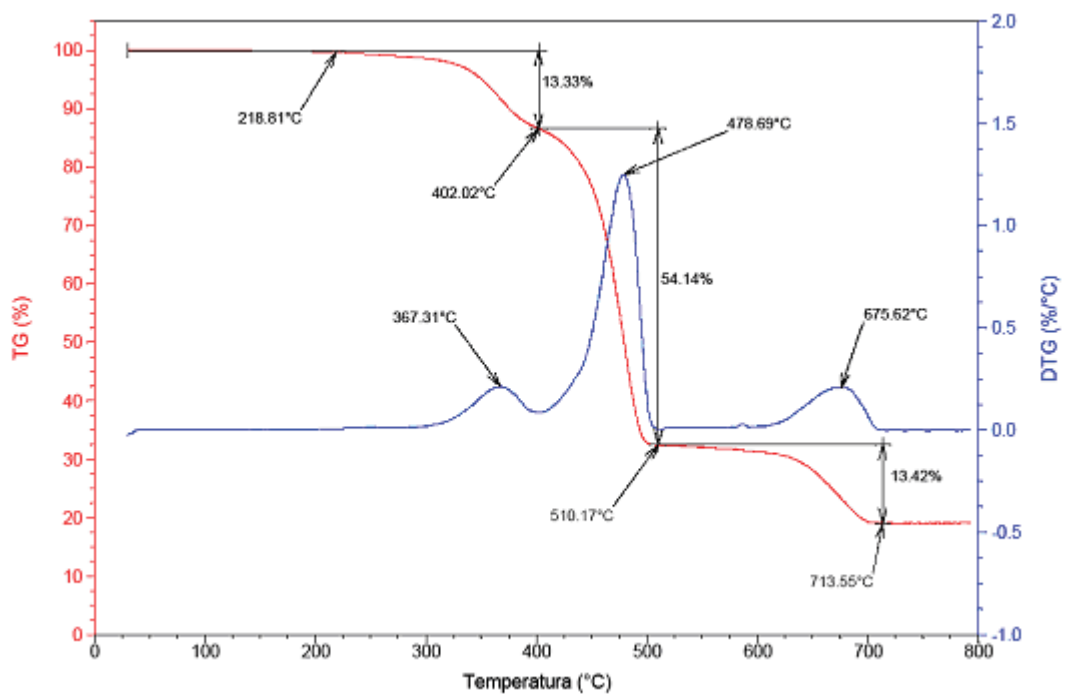


Figura 24 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA preto.

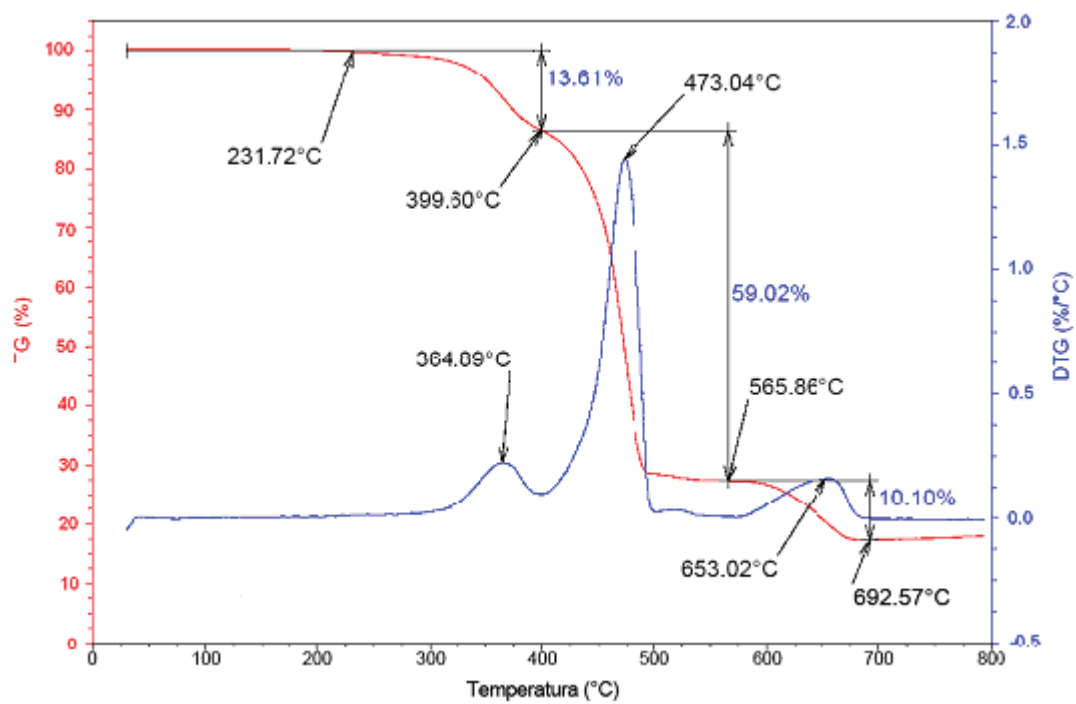


Figura 25 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA verde.

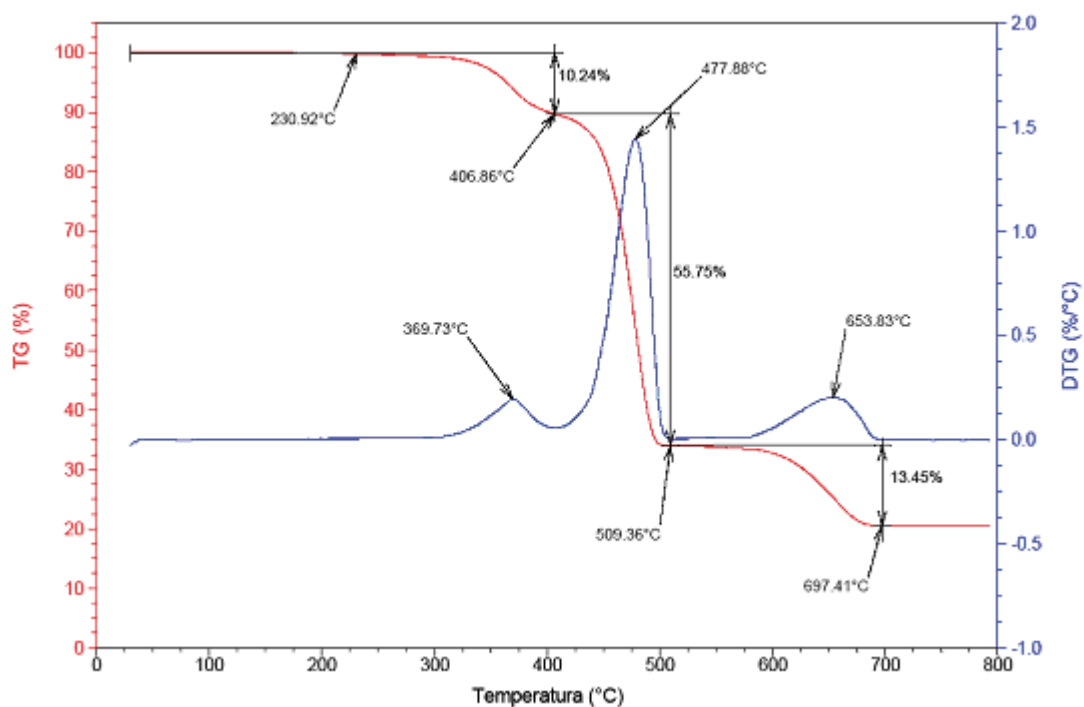


Figura 26 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA cinza.

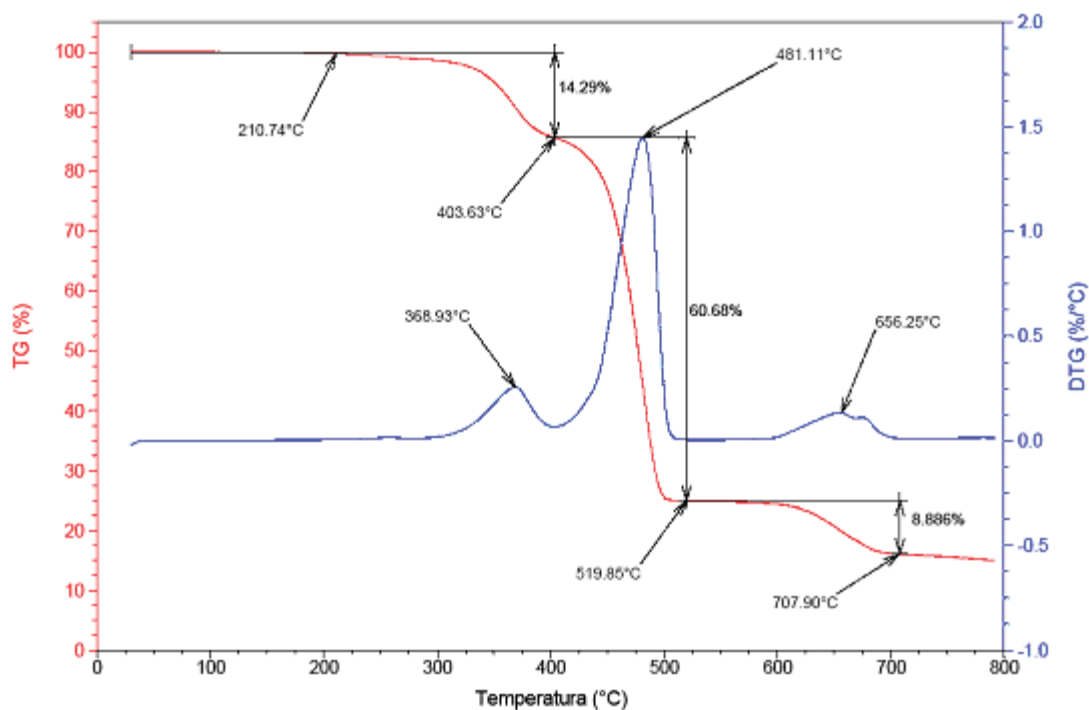


Figura 27 – Curvas TG e DTG da amostra de EVA vermelho.

O cálculo do teor de VAc foi realizado a partir do percentual de perda de massa da primeira etapa de degradação, conforme método descrito por Zattera *et al.* (2005). Os cálculos foram realizados com base na Equação 19, onde MMAcP(%) representa a porcentagem de massa de ácido acético perdida fornecida pelo TG, MMAV a massa molar de acetato de vinila (86,1g/mol) e MMAAc a massa molar de ácido acético perdido (60,1 g/mol).

$$TVAc = (MMAcP(\%) \times MMAV) / MMAAc \quad (19)$$

Os resultados dos valores obtidos a partir da termogravimetria, bem como o teor de acetato de vinila (TVAc) de todas as amostras de EVA avaliadas estão dispostos na Tabela

5.

Tabela 5 – Perdas de Massa da Análise Termogravimétrica, massa residual, carga inorgânica bem como Teor de Acetato dos diferentes resíduos de EVA.

AMOSTRA	1º perda de massa-entre 230 e 400°C- (%)	2º perda de massa-entre 400 e 500°C- (%)	3º perda de massa-entre 500 e 720°C- (%)	Massa residual (%)	Carga Inorgânica (%)	Teor de Acetato de Vinila [TVAc] (%)
EVA rosa	12,27	56,27	11,80	19,66	31,46	17,58
EVA preto	13,33	54,14	13,42	19,11	32,53	19,10
EVA verde	13,61	59,02	10,10	17,27	27,37	19,49
EVA cinza	10,24	55,75	13,45	20,56	34,01	14,67
EVA vermelho	14,29	60,68	8,89	16,14	25,03	20,47

Por meio dos resultados da Tabela 5 é possível identificar que o EVA vermelho é o que apresenta maior teor de acetato de vinila (20,5%). Esse dado é importante, pois, sabe-se que o EVA mais utilizado pela indústria calçadista é o copolímero que contém por volta de 18-28% de teor de acetato de vinila (ZATTERA *et al.*, 2005). Os resíduos de EVA preto e verde também apresentaram valores de TVAc dentro do esperado, entre 18-28%. Já os resíduos de EVA rosa e cinza apresentaram valores de TVAc relativamente menores que o padrão, sendo o último o que apresentou o teor mais baixo dentre os avaliados (14,7%).

De acordo com a Tabela 5, pelo fato EVA cinza possuir maior quantidade de carga inorgânica que os demais este resultado auxilia na explicação da maior dureza média apresentada por este material em relação aos outros (Tabela 3).

Vale ressaltar que todos os resíduos de EVA analisados são provenientes da indústria calçadista, portanto devem ter como base o EVA que possui em torno de 19% de teor de acetato de vinila, porém podem ocorrer algumas variações, possivelmente atribuídas a pequenas variações durante o ensaio realizado e também relacionadas à presença de quantidades distintas de carga mineral (CaCO_3) nas amostras. Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 22 mostram picos muito semelhantes para a ligação $\text{C}=\text{O}$ (1740 cm^{-1}), o que indica a semelhança entre as amostras neste aspecto. O resultado obtido, portanto, serve

como um parâmetro para a definição mais adequada do material que pode ser mais facilmente despolimerizado.

A Tabela 6 mostra os valores dos percentuais de extração e do teor de gel das amostras de resíduos de EVA e os valores de carga inorgânica obtidos pela análise termogravimétrica (Tabela 5).

Tabela 6 – Carga inorgânica e valores dos percentuais de extração e teor de gel das amostras de resíduos de EVA.

AMOSTRA	Carga Inorgânica	Extração (%)	Teor de gel (%)
EVA rosa	0,32	35,77	64,23
EVA preto	0,33	48,58	51,42
EVA verde	0,27	35,43	64,57
EVA cinza	0,34	37,68	62,32
EVA vermelho	0,25	38,68	61,32

Os teores de gel obtidos para os resíduos de EVA rosa, verde, cinza e vermelho apresentaram valores muito próximos entre si, variando de 61,32 a 64,57%. Já o EVA preto apresentou o menor teor de gel com 51,42%.

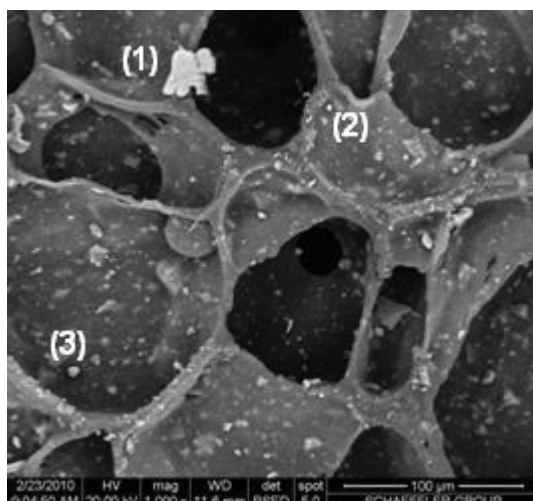
O teor de gel varia de um material para outro de acordo com a quantidade de ligações covalentes formadas entre as cadeias no processo de reticulação. Zattera *et al.* (2005) obtiveram para o resíduos de EVA avaliado teor de gel da ordem de 74,8%, enquanto Silva *et al.* (2008) obtiveram 33,27% de gel para outro resíduo de EVA da indústria calçadista.

Como a reticulação representa a formação dessas ligações covalentes entre as cadeias, quanto maior o teor de gel de um material, mais dificultada será sua despolimerização. Dessa maneira, o EVA preto, com menor teor de gel, 51,42%, é o que possivelmente permite uma despolimerização mais facilitada.

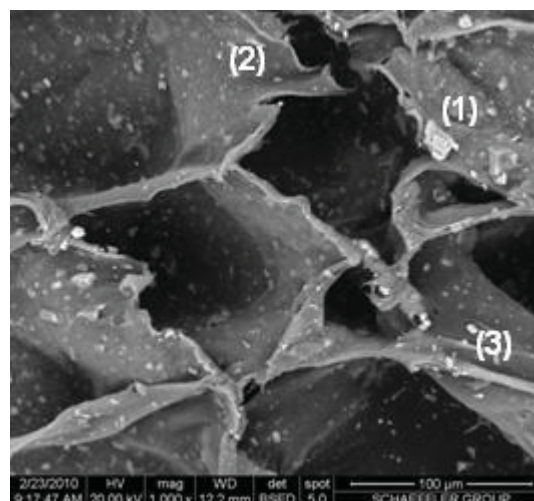
A Figura 28 apresenta as micrografias de MEV da superfície dos resíduos de EVA rosa, preto, cinza, verde e vermelho na forma de placa expandida com aumentos de 1000 vezes. Os pontos 1, 2 e 3 na Figura 28 foram escolhidos para realização da análise composicional. A Figura ilustra uma estrutura semelhante a uma esponja, com uma matriz porosa, bem como pedaços pequenos aparentemente soltos na estrutura (incrustações).

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises composicionais feitas em determinados pontos, identificados na Figura 28 com números: os pontos 1 da micrografia são relativos às incrustações e os pontos 2 e 3 relativos ao restante da estrutura, dentro ou fora dos poros.

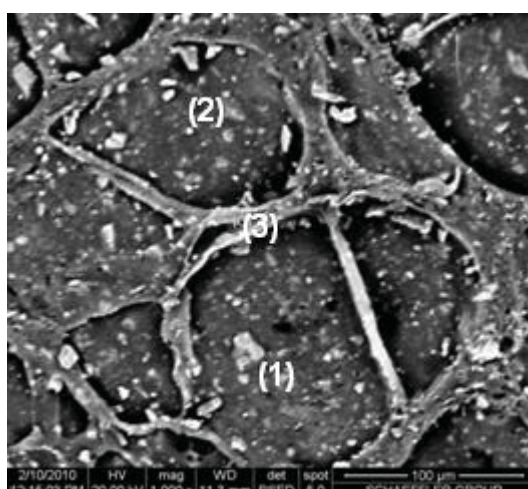
Por meio da Tabela 7 é possível analisar que todos os pontos avaliados possuem certa quantidade de Ouro, referente ao recobrimento feito com esse elemento nas amostras para aumentar a condutividade das mesmas. Observam-se ainda uma série de elementos não relacionados diretamente ao polímero, que deveria ser composto somente de carbono, oxigênio e hidrogênio (este último não detectável pela técnica). Ao todo, nas cinco amostras foram detectados 16 outros elementos (alumínio, cálcio, magnésio, ferro, cloro, sódio, potássio, silício, antimônio, germânio, zinco, bário, prata, manganês, titânio e enxofre) provavelmente inseridos nas formulações como pigmentos, cargas, antioxidantes, antichamas e outros aditivos.



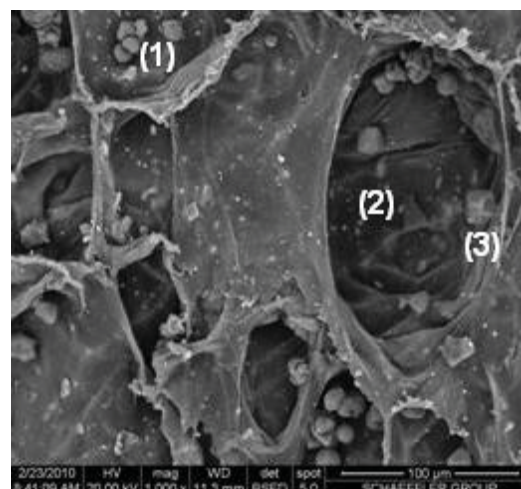
(a)



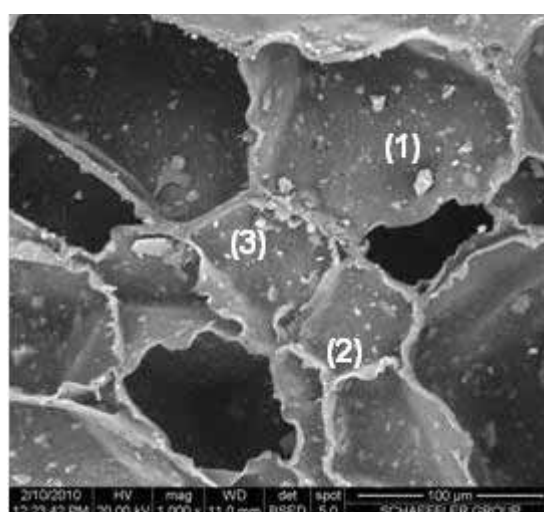
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 28 - Micrografias de MEV da superfície dos resíduos de EVA (a) rosa, (b) preto, (c) cinza, (d) vermelho e (e) verde, com aumento de 1000 vezes.

Tabela 7 – Resultado da Análise Composicional efetuada através do MEV nos resíduos de EVA.

AMOSTRA	Principais elementos encontrados na Análise Composicional		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
EVA rosa Figura 28 - (a)	Al, C Au O Si Mn Ag Fe	C Au O Zn Ca Ti Mg	C Au O Ca Mg
EVA preto Figura 28 - (b)	O C Ca Mg Au Fe	O Si C Mg Ca Au Sb Al Na Ge	C Au Ca O Fe Zn Mg
EVA cinza Figura 28 - (c)	O C Ca Mg Au	C O Au Ca Zn Mg Si	C Au Ca O Zn Mg
EVA vermelho Figura 28 - (d)	C O Ca Au Cl Na Mg K	C Ca Zn Ba Au O S Cl Si	C Ca Au O Cl K Mg Na
EVA verde Figura 28 - (e)	O C Ca Mg Au	C O Au Zn Ca	C Au Ca Zn O Mg

A Figura 29 apresenta uma visualização das micrografias das cinco amostras sendo (a) rosa, (b) preto, (c) cinza, (d) vermelho, (e) verde, em aumento de 100x, permitindo a comparação entre o tamanho dos poros das diferentes amostras.

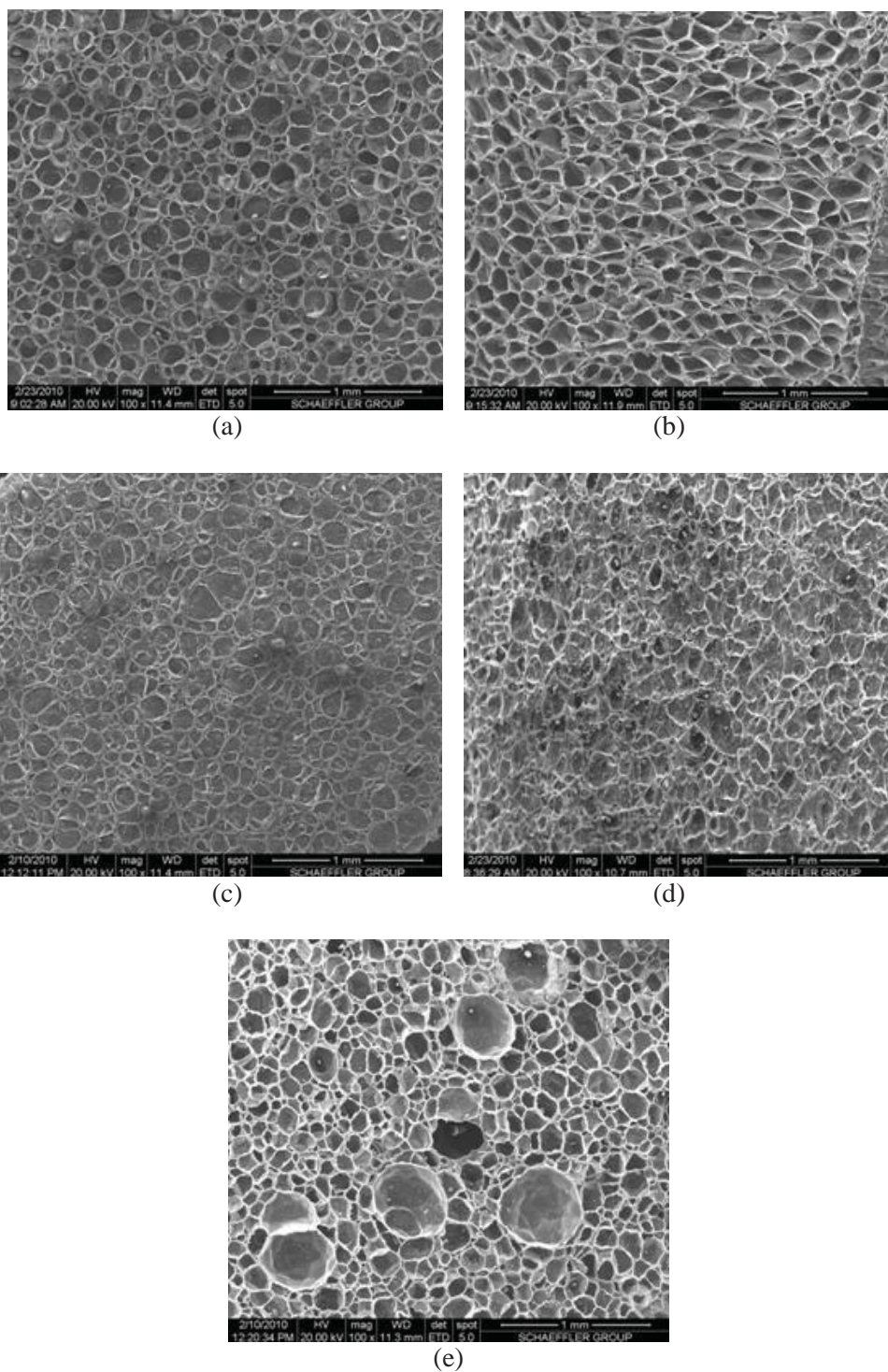


Figura 29 - Micrografias de MEV da superfície dos resíduos de EVA (a) rosa, (b) preto, (c) cinza, (d) vermelho, (e) verde com aumentos de 100 vezes.

Por meio da Figura 29 é possível observar que o resíduo de EVA verde (e) apresenta porosidade bastante elevada, explicando os menores valores de massa específica e dureza desta amostra. Ainda, a amostra não possui os poros uniformes, sendo que alguns destes possuem tamanhos muito superiores aos outros, fato que ajuda a explicar o alto desvio padrão da análise de dureza Shore A, em comparação aos outros. Também é possível observar que a amostra de EVA cinza (Figura 29 c) possui os poros aparentemente mais rasos, pois apresentam menor diferenciação de cor entre as bordas e o interior dos poros. Esta configuração pode contribuir para maior densidade e dureza, observadas nos testes anteriores.

Os resíduos de EVA rosa e preto (Figuras 29 a e b, respectivamente) apresentam-se com poros relativamente uniformes e fundos. Sendo assim, um eventual inchamento dos resíduos de EVA verde, preto e rosa, recomendado como procedimento prévio à posterior despolimerização, poderá ser facilitado devido à profundidade e tamanho dos seus poros. No caso dos resíduos de EVA cinza, devido aos poros serem muito rasos, esse inchamento pode ser dificultado.

Já o resíduo de EVA vermelho (Figuras 28 d e 29 d) é o que apresentou, através do MEV, características mais diversificadas dos restantes. As bordas dos poros se mostraram bem mais finas, e, além disso, os poros não possuem tamanhos e profundidades bem definidos, sendo bastante heterogêneos. Essas características distintas podem levar a diferentes comportamentos do material durante os processos de inchamento e despolimerização em comparação aos demais.

4.2 Definição do EVA mais indicado para a despolimerização

Através da Análise Termogravimétrica, foram excluídos para a despolimerização os resíduos de EVA rosa e cinza, pois estes não apresentaram teor de acetato de vinila (TVAc) entre 18 e 28%, padrão mais utilizado pela indústria calçadista, porém vale ressaltar que os valores de teor de acetato desta amostras também apresentaram valores muito próximos dos usualmente empregados, sendo a exclusão um quesito para facilitar a escolha mais adequada. Desta forma, somente os resíduos de EVA preto, verde e vermelho foram considerados em uma análise final, pois apresentaram, respectivamente, valores de TVAc de 19,10%, 19,49% e 20,47%.

Pela análise das micrografias das amostras, e desconsiderando os resíduos de EVA rosa e cinza já descartados anteriormente, observa-se que os resíduos de EVA verde e preto são provavelmente os mais indicados para despolimerização. Isto porque apresentam poros com tamanho e profundidade relativamente grandes, o que tende a facilitar, pelo menos comparativamente com as outras amostras, um bom inchamento das amostras anteriormente à reciclagem química propriamente dita.

A densidade do EVA verde ($0,11 \text{ g/cm}^3$) é menor que a do preto ($0,18 \text{ g/cm}^3$), o que indica que o descarte do EVA verde causa maiores problemas em relação ao volume ocupado em aterros. O EVA preto também é, de acordo com informações fornecidas pelas indústrias calçadista, mais utilizado que o verde por apresentar coloração neutra.

A análise do teor de gel foi a que permitiu a escolha definitiva do EVA mais indicado a despolimerização, pois o EVA preto apresentou o menor percentual, de 51,4%, enquanto o EVA verde apresentou o maior, de 64,6%. Quanto maior o teor de gel, mais dificultada torna-se a despolimerização. Assim, decidiu-se pela tentativa de otimização da despolimerização com o EVA preto.

4.3 Poder Calorífico do EVA

A finalidade de se determinar o Poder Calorífico Superior da amostra de EVA da amostra é avaliar a potência calorífica na geração de energia a partir do processo de combustão do resíduo.

O Poder Calorífico superior do EVA é de 7.462 ± 570 kcal/kg, valor que está muito próximo do apresentado pelo carvão vegetal proveniente da madeira *Eucalyptus grandis* de aproximadamente 7.261 kcal/kg e densidade aparente de $0,32 \text{ g/cm}^3$. São relatados pela literatura de 1% a 3% de cinzas para o carvão vegetal (DO VALE *et al.*, 2002).

Porém, o Poder Calorífico superior do EVA é bem maior que o da madeira seca, que varia de 4.732 a 5.263 kcal/kg, de acordo com a espécie estudada. A Itaúba, por exemplo, apresenta poder calorífico superior de 5.263 kcal/kg e densidade de $0,70 \text{ g/cm}^3$. A densidade também está positivamente relacionada com o conteúdo calórico do material. Quanto mais denso maior o interesse no material para a queima (QUIRINO *et al.*, 2005).

Ressalta-se que o EVA estudado possui densidade de $0,18 \text{ g/cm}^3$, praticamente um quarto do valor da densidade de uma madeira para a queima. Portanto, deve-se considerar um balanço entre estes dados, já que a viabilidade de uso para obtenção de energia está diretamente relacionada a outras variáveis, como por exemplo, a logística para o transporte do material.

Também se deve levar em consideração a fração de cinzas do EVA, em torno de 21%, enquanto que a literatura apresenta um teor de cinzas sempre baixo para as madeiras em geral, em torno de 0,5% (DE MORAIS *et al.*, 2005). O Teor de cinzas do material indica o volume de resíduos que será gerado após a queima do material.

Portanto, os resíduos de EVA estudados não seriam uma boa alternativa quando comparados à lenha, devido à baixa densidade ao elevado teor de cinzas gerado, apesar de

apresentarem Poder Calorífico superior maior que o da madeira. Quando comparados ao carvão vegetal, os materiais possuem densidades e Poder Calorífico bem próximos entre si, porém o polímero ainda apresenta teor de cinzas elevado se comparado ao carvão vegetal.

De acordo com Bizzo (2012), o carvão mineral também possui alto teor de cinzas (de 13 a 33% dependendo da região de origem) e enxofre e é mais comumente usado por cimenteiras e na produção de energia termoelétrica. Seu Poder Calorífico superior também é variável de acordo com a região de extração (2.520 a 6.340 kcal/Kg dependendo da região). Os poder calorífico e teor de cinza similares do EVA e do carvão mineral são contrastados pela brusca diferença de densidade: a densidade típica do carvão mineral é de 1,81 g/cm³, dez vezes superior que a do EVA (OBERZINER *et al.*, 2005).

Desta maneira, é pouco provável que o EVA possa ser considerado uma fonte energética, considerando somente aspectos técnicos como geração de cinzas e de calor por quilo de combustível. Ainda, outros fatores econômicos relacionados à disponibilidade da fonte energética e inclusive da distancia entre as fábricas de EVA e, por exemplo, fornos de cimenteiras, fazem com que a queima não possa ser considerada economicamente viável. Soma-se a isso fatores ambientais, relacionados a incinerações inadequadas dos resíduos.

4.4 Moagem e classificação granulométrica

A partir da classificação granulométrica foi possível encontrar a porcentagem de materiais retidos em cada uma das peneiras em relação ao total (aproximadamente 1 kg) após a moagem criogênica dos resíduos. Os resultados das duas amostragens são apresentados na Tabela 8. Foram realizadas duas amostragens com o objetivo de tentar identificar melhor o tamanho das partículas resultantes da moagem, apesar de não ser sugerido pela ASTM.

Tabela 8 – Massa e porcentagem de EVA em cada peneira para as duas amostragens.

1° AMOSTRAGEM				2° AMOSTRAGEM			
Malha da peneira		Massa (g)	Porcentagem (%)	Malha da peneira		Massa (g)	Porcentagem (%)
mesh	µm			mesh	µm		
16	1000	164	32,98	16	1000	258	51,79
28	600	288	57,92	28	600	218	43,76
35	425	38	7,64	35	425	2	0,40
48	300	1	0,20	48	300	12	2,41
100	150	6	1,21	100	150	8	1,61
< 100	< 150	0,234	0,05	< 100	< 150	0,167	0,03
TOTAL		497,234	100,00	TOTAL		498,167	100,00

Por meio da Tabela 8, é possível observar que a moagem criogênica foi bem sucedida, pois a maior parte do material moído, 93,2%, encontra-se entre 1000 e 600 µm, o que é razoável já que a moagem foi realizada no intuito de se obter a granulometria recomendada para a despolimerização. Borredon *et al.* (1994) determinaram que, os melhores resultados para o processo de despolimerização do EVA reticulado são obtidos com granulometrias entre 1000 e 800 µm.

4.4.1 Análise do resíduo de EVA preto com granulometria de 1000 µm

4.4.1.1 Teor de gel do EVA conforme granulometria

Os resultados dos ensaios de teor de gel de algumas das granulometrias obtidas na classificação do item 4.4 (1000, 600 e 425 µm) estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Percentual extraído, teores de gel médios e desvio padrão em diferentes granulometrias.

Malha (μm)	% Extraído médio	Teor de gel médio (%)	Desvio padrão
1000	31,35	68,65	2,43
600	58,35	41,65	9,49
425	55,21	44,79	0,70

Pelos resultados da Tabela 9 não foi observado um comportamento de quanto menor a granulometria, menor o teor de gel medido da amostra fundamentado na hipótese de que quanto maior a granulometria mais dificuldades ocorreriam no momento da extração com o solvente.

O teor de gel das partículas com diâmetro de 1000 μm , recomendadas por Borredon *et al.* (1994), foi de 68,65%. Não foi o menor valor obtido, mas optou-se por esta granulometria nos demais ensaios por ser a mais indicada pelos autores e pelo fato de que granulometria que obteve o menor teor de gel, 600 μm (41,65%), ter apresentado desvio-padrão mais elevado (9,49%) dentre as analisadas.

4.4.1.2 Massa específica

A Tabela 10 fornece o valor da massa específica das amostras dos resíduos de EVA preto moído em granulometria de 1000 μm . O valor utilizado para a massa específica do álcool isopropílico foi de 0,78 g/cm^3 .

Tabela 10 – Massa específica (ρ) das amostras de resíduos de EVA com granulometria de 1000 μm .

EVA preto moído	ρ (g/cm^3)	ρ média (g/cm^3) e Desvio Padrão
Amostra 1	1,07	1,15 \pm 0,11
Amostra 2	1,23	

O resíduo preto moído em granulometria de 1000 μm apresentou massa específica média de 1,15 g/cm^3 , valor consideravelmente maior que o proveniente da amostra em pedaços (0,18 g/cm^3). O aumento da densidade no resíduo moído criogenicamente indica que a moagem diminuiu significativamente o número de poros presentes na amostra e, ao diminuir o tamanho das partículas, facilita o empacotamento das mesmas, fatos que elevam a massa específica.

4.4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 30 apresenta os Espectros de Infravermelho por Transmitância das amostras de EVA preto e EVA preto moído em granulometria de 1000 μm .

Apor meio da Figura 30 observa-se que a amostra de EVA preto moído em granulometria de 1000 μm não apresentou grandes mudanças estruturais significativas provenientes do processo de moagem criogênica, pois o espectro obtido foi muito semelhante ao da amostra analisada em pedaços. O espectro da Figura 30 indica as mesmas bandas características do EVA já citadas no item 4.1.

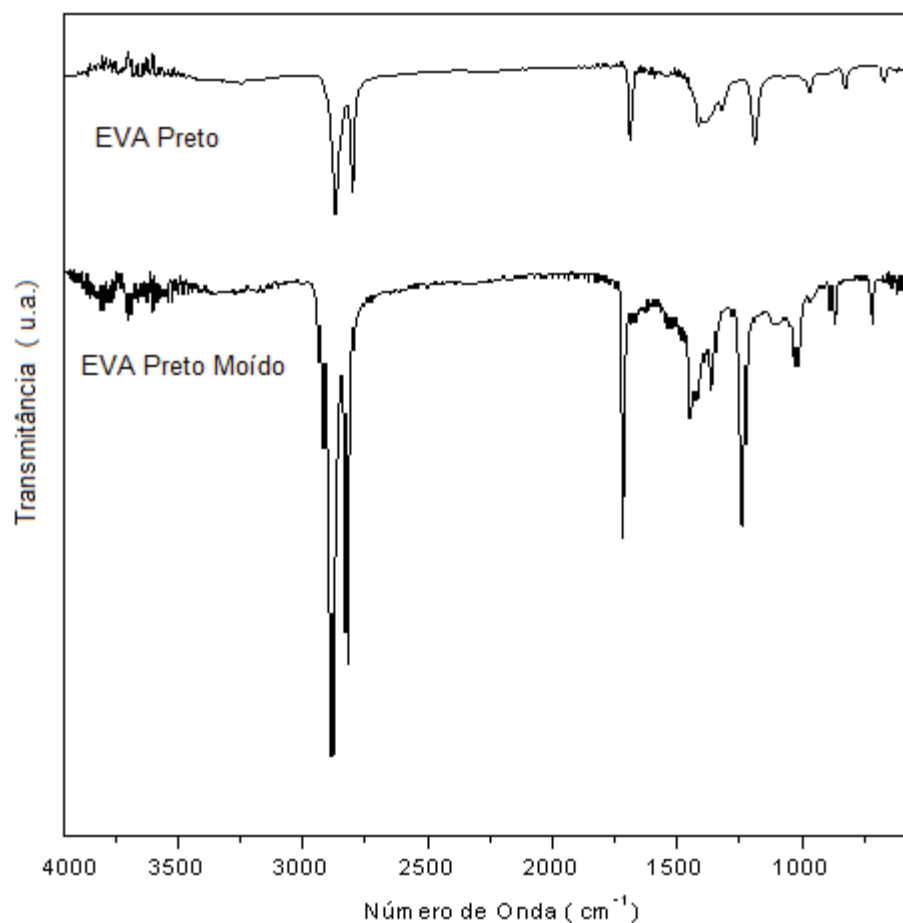


Figura 30 – Espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostra de resíduos de EVA preto e EVA preto moído em granulometria de 1000 μm .

4.4.1.4 Análises Térmicas

Na Figura 31 é apresentada a curva termogravimétrica da amostra de resíduo do EVA preto com granulometria de 1000 μm .

Como resultado da curva TG apresentada é possível observar novamente as três etapas de degradação dos resíduos já mostradas no item 4.1. A primeira em torno de 260 a 380°C, a segunda em torno de 380 a 590°C e a terceira na faixa de temperatura entre 590 e 800°C. A primeira está relacionada com a degradação de acetato de vinila (VAc), formando ácido acético, a segunda à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H

do polietileno) e a terceira está relacionada à degradação da carga inorgânica presente no resíduo (ZATTERA *et al.*, 2005). Desta análise é extraída a porcentagem de carga inorgânica do resíduo de cada amostra, sendo esta a soma da terceira perda de massa com a massa residual, conforme procedimento realizado por Zattera *et al.* (2005).

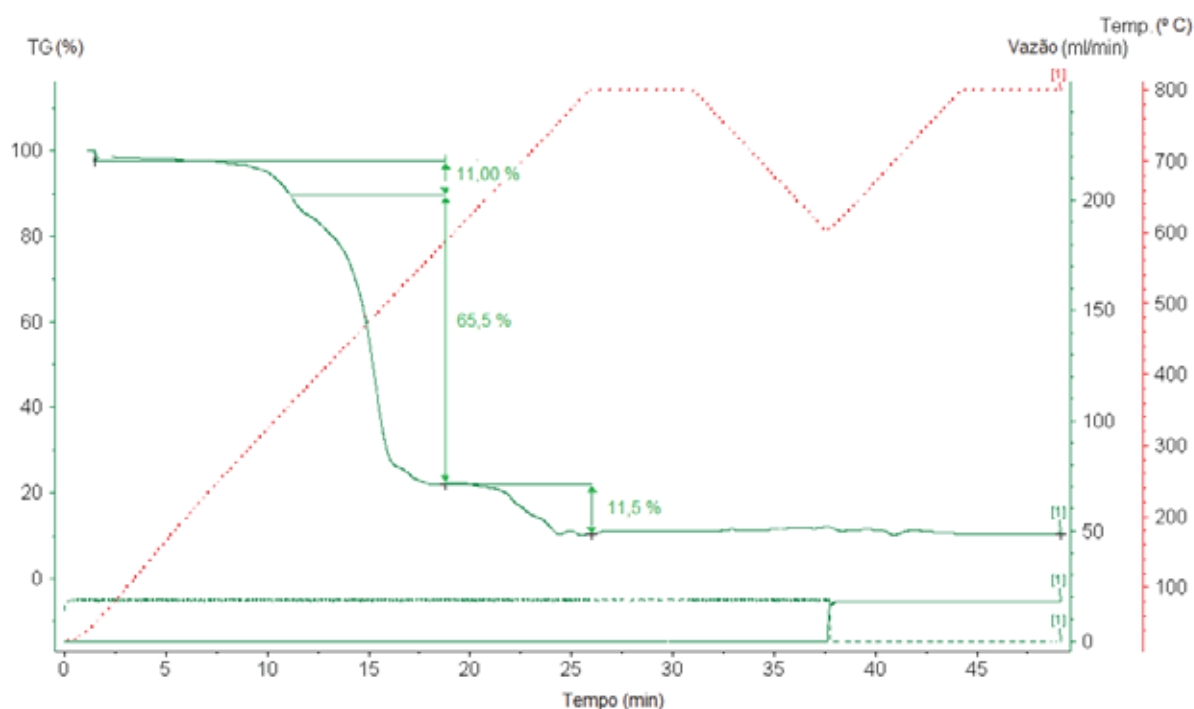


Figura 31 - Curva TG da amostra de EVA preto moído criogenicamente.

O cálculo do teor de VAc foi realizado a partir do percentual de perda de massa da primeira etapa de degradação, conforme método descrito por Zattera *et al.* (2005). Os cálculos foram realizados com base na Equação 6 já descrita no item 4.1.

Os valores das perdas de massa obtidos a partir da termogravimetria, bem como o valor calculado do teor de acetato de vinila (TVAc) da amostra de EVA preto moído em granulometria de 1000 μm estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Perdas de Massa da Análise Termogravimétrica, massa residual, carga inorgânica bem como Teor de Acetato dos resíduos de EVA preto moídos em granulometria de 1000 μm .

AMOSTRA	1º perda de massa-entre 260 e 380°C (%)	2º perda de massa-entre 380 e 590°C (%)	3º perda de massa-entre 590 e 800°C (%)	Massa residual (%)	Carga Inorgânica (%)	Teor de Acetato de Vinila [TVAc] (%)
EVA preto	11,00	65,5	11,50	12,00	23,5	15,75

Os resultados permitiram concluir que o resíduo de EVA moído criogenicamente, apresentou valor de TVAc de 15,75 %, valor menor de TVAc que o em pedaços (19,10%) (item 4.1). Este fato está relacionado a alguma possível heterogeneidade das amostras, pois tratam-se do mesmo material e o procedimento de moagem não está associado a diminuição das reticulações.

A Figura 32 apresenta a curva de DSC da amostra de resíduo do EVA preto com granulometria de 1000 μm .

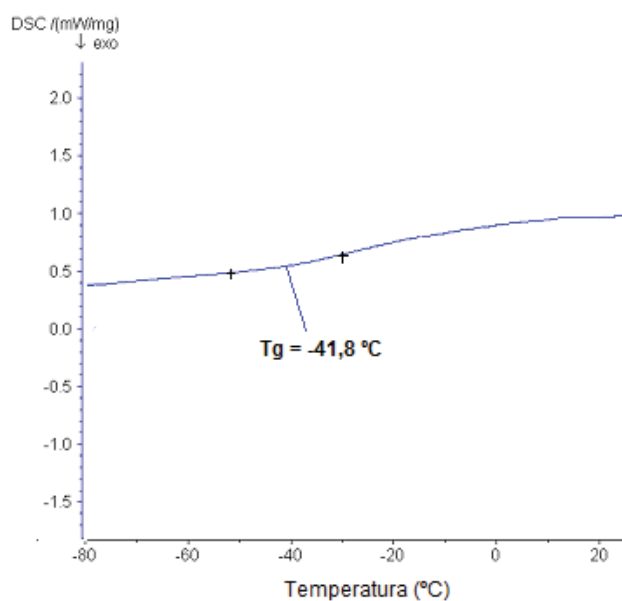


Figura 32 - Curva DSC da amostra de EVA moído criogenicamente.

Pela curva de DSC do resíduo mostrada pela Figura 32, observa-se que a provável temperatura de transição vítrea do resíduo, apesar de não ser claro, é em torno de $-41,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vale ressaltar que a determinação da T_g do material foi possível somente com o auxílio do software. Essa temperatura auxilia no entendimento das dificuldades encontradas para a moagem do resíduo em sistemas convencionais. Também sugere que reações à temperatura ambiente ou pouco superiores, como as realizadas por Borredon *et al.* (2008) são suficientes para promover mobilidade segmental da fase amorfa e facilitar a abertura da estrutura para a entrada dos agentes de inchamento e de despolimerização.

4.4.1.5 Teor de cinzas

Utilizando a Equação 9, foi possível calcular o m_1 das amostras. A partir do total e do peso das cinzas calculou-se a porcentagem de cinzas de cada amostra a 600°C . Por fim, a média destas foi encontrada, resultando em uma porcentagem de cinzas de $20,9 \pm 0,2\%$.

A carga inorgânica teve um valor muito próximo do encontrado na análise térmica, que foi de $23,5\%$, o que confirma o valor utilizado para a obtenção do teor de gel no item 4.1.

4.5 Processo de despolimerização do EVA preto com peróxido de hidrogênio

Os ensaios foram realizados em duplicata sendo os resultados dos percentuais extraídos e dos teores de gel médios e seus desvios-padrão apresentados na Tabela 12. A Figura 33 apresenta os resultados dos teores de gel médios e seus desvios padrão.

Tabela 12 – Valores dos percentuais extraídos e dos teores de gel médios das amostras de resíduos de EVA submetidos à despolimerização com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de imersão e desvios-padrão.

Tempo de imersão (horas)	% Extraído médio	Teor de gel médio (%) e Desvios Padrão
0	31,34	68,66 ± 2,43
5	47,22	52,78 ± 1,73
10	48,28	51,72 ± 0,60
24	44,25	55,75 ± 0,23
36	45,86	54,14 ± 4,13
48	50,36	49,64 ± 0,16

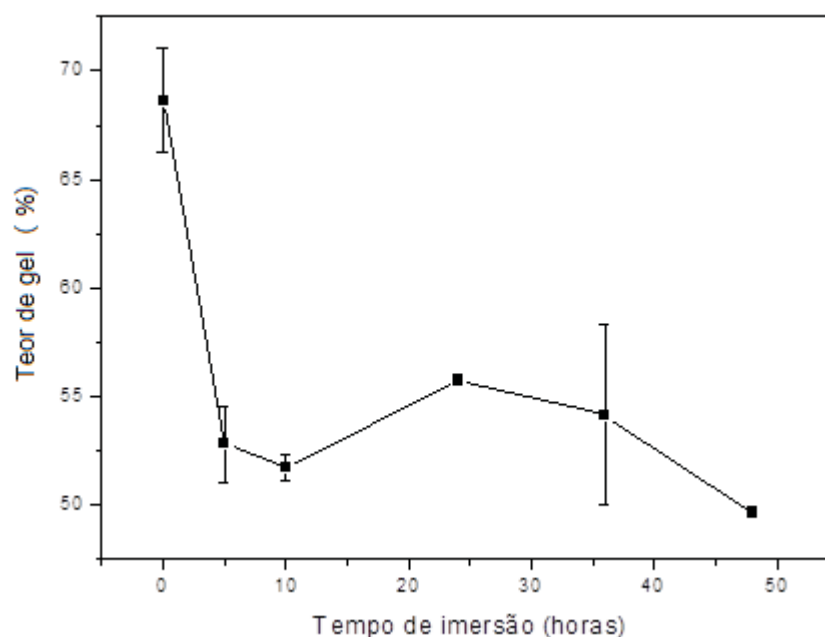


Figura 33 – Teor de gel das amostras de resíduos de EVA em função do tempo de imersão em peróxido de hidrogênio.

Os valores médios obtidos para teores de gel foram muito próximos entre si significando que a imersão em peróxido de hidrogênio não tem grande influência no desenvolvimento da reação de despolimerização. Porém, o valor mais baixo de teor de gel

obtido foi de 49,64% com 48 horas de imersão, o maior tempo ensaiado. A reação ficou estabilizada em aproximadamente 53% de teor de gel.

Os resultados dos experimentos indicam que o peróxido de hidrogênio não é eficiente o suficiente para despolimerizar, os resíduos de EVA da forma desejada, sendo que a despolimerização alcançada foi somente parcial.

Vale ressaltar que a ideia de se aplicar o peróxido de hidrogênio surgiria como uma alternativa econômica no processo, dispensando o uso e a aquisição de um ozonizador ou de outro sistema de despolimerização mais oneroso. Outra hipótese é que o método de determinação do teor de gel não seja indicado para este sistema reacional. A atuação conjunta do solvente com o peróxido de hidrogênio se mostrou inócua, dada a imiscibilidade entre eles e a formação de fases, de modo que o EVA ficava em contato somente com um dos líquidos.

Segundo os métodos de despolimerização de EVA com ozônio propostos por Borredon *et al.* (1994) e Benrachedi *et al.* (2008), fragmentos de polímero ficam solúveis no solvente organoclorado e são precipitados com álcool. A formação de precipitado não foi observada em nenhum dos ensaios, colocando-se ou não álcool isopropílico (no caso quando a última reação era feita somente com peróxido de hidrogênio a colocação do álcool foi dispensada).

4.5.1 Índice de Fluides

Na análise do Índice de Fluides dos resíduos moídos em 1000 μm , apesar de serem utilizados todos os parâmetros exigidos pela normalização, a amostra não fluiu, demonstrando que o material ainda é um reticulado e a tentativa de despolimerização com peróxido de hidrogênio não foi suficiente para que o material tenha características mais

similares a de um termoplástico. Esse resultado já era esperado, mas como havia a suspeita de que erros experimentais estivessem ocorrendo no ensaio do teor de gel, o ensaio de determinação do Índice de Fluidez foi realizado para obtenção desta confirmação.

O resultado foi a aglomeração do material moído, sem características de fluidez, conforme a Figura 34. É possível, ainda assim, que tenha ocorrido alguma desreticulação do material, ainda que parcial o que é condizente com os resultados da Figura 33, já que de acordo com a mesma a amostra possui 49,64% de teor de gel, enquanto que a amostra sem a despolimerização possuía 68,66%.

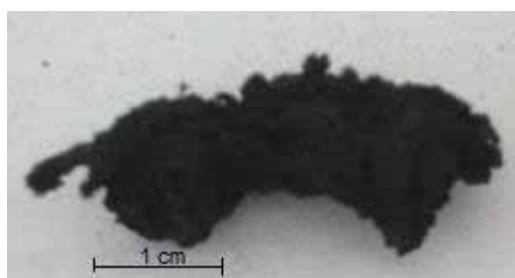


Figura 34 – Amostra de EVA utilizada para o teste de Índice de Fluidez.

4.6 Processo de despolimerização do EVA preto com microondas

De maneira geral, o processo de despolimerização por microondas é ativado termicamente e promove a quebra das ligações cruzadas da amostra. Este procedimento é de natureza física e permite aplicação de alta quantidade de energia em curto tempo (SCURACCHIO *et al.*, 2006).

A Tabela 13 apresenta os valores dos percentuais de extração e teor de gel das amostras de resíduos de EVA submetidos à microondas em diferentes tempos de exposição.

Tabela 13 – Valores dos percentuais de extração e teor de gel das amostras de resíduos de EVA submetidos a microondas em diferentes tempos de exposição.

Tempo de exposição em microondas	% Extraído	Teor de gel (%)
5 minutos	40,95	59,05
20 minutos	47,84	52,16
30 minutos	40,85	59,15

Pela Tabela 13, observa-se que o resultado obtido com menor teor de gel foi o apresentado pela amostra submetida à microondas por 20 minutos, 52,16%. Todos os resultados foram menores que o da amostra sem qualquer tipo de tratamento, com 68,65% de teor de gel. Os demais resultados mostraram-se muito próximos entre si. O uso de microondas apresentou resultados que alcançaram somente a despolimerização parcial dos resíduos e também incapazes de promover a sua completa fluidez.

Vale ressaltar que são necessários maiores estudos do potencial de despolimerização utilizando microondas, não aprofundadas neste trabalho em função do seu projeto inicial não contemplá-los. A realização de ao menos mais um ensaio para cada tempo é fundamental para estabelecimento de média e desvio-padrão e que confirmem os resultados observados e também a medição da temperatura após o tratamento.

4.7 Processo de despolimerização do EVA preto com ozônio

O EVA moído ficou imerso por 20 minutos no solvente 1,2,4 Triclorobenzeno para promover o inchaço inicial do material e variou-se o tempo de ozonização em 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 minutos. Foram realizadas duas séries de ozonizações e dois ensaios em cada amostra de cada série.

Após a ozonização, o EVA foi separado do solvente com auxílio de uma bomba de vácuo. Após a filtragem do solvente, o EVA despolimerizado foi colocado em placas de Petri e levado a estufa a 50°C por cerca de dez dias até a completa secagem das amostras. Ressalta-se que esta diferenciação se mostrou necessária, pois o método utilizado pelos outros pesquisadores (adição de álcool para precipitação de EVA solubilizado) recuperava o EVA em quantidades mínimas e tornava inviável a obtenção de quantidades maiores, necessárias para ensaios de caracterização e para as etapas seguintes do projeto (BORREDON *et al.*, 1994; BENRACHEDI *et al.*, 2008).

A Tabela 14 e a Figura 35 mostram os valores médio dos percentuais de extração e de teor de gel das amostras de resíduos de EVA moído criogenicamente (1000 µm), imersos em 1,2,4 Triclorobenzeno e submetidos a diferentes tempos de ozonização e seus desvios padrão.

De acordo com a Figura 35, a amostragem que apresentou o menor teor de gel médio dentre as analisadas foi à submetida a 270 minutos de exposição ao ozônio, 22,42% após o procedimento. O desvio-padrão obtido neste caso foi de 11,63%.

O resultado que apresentou a menor diminuição do teor de gel do polímero foi o da amostra exposta por 180 minutos ao ozônio que apresentou em média 53,87% de teor de gel e desvio-padrão de 14,81%. Este valor foi bem próximo ao apresentado pela amostra de EVA preto sem a moagem e sem nenhum tratamento, 51,42% de teor de gel. Também foi muito próximo ao apresentado pelo melhor resultado médio obtido com o método de despolimerização utilizando o peróxido de hidrogênio, 49,64%.

A partir de tempos de 180 minutos de exposição o teor de gel começou a diminuir significativamente sofrendo um aumento novamente a partir de 300 minutos. Este fato pode sugerir que maiores tempos de ozonização não sejam necessários para o sucesso do processo de despolimerização dos resíduos de EVA.

Tabela 14 – Valores dos percentuais extraídos e dos teores de gel médios das amostras de resíduos de EVA submetidos à despolimerização com ozônio em diferentes tempos de exposição e desvios-padrão.

Tempo de exposição (minutos)	% Extraído médio	Teor de gel médio (%) e Desvios Padrão
0 *	33,27	66,73 ± 2,86
90	52,01	47,99 ± 11,83
120	50,27	49,73 ± 15,03
150	65,15	34,85 ± 20,05
180	46,13	53,87 ± 14,81
210	52,05	47,95 ± 29,20
240	61,63	38,37 ± 7,32
270	77,58	22,42 ± 11,63
300	51,06	48,94 ± 4,97

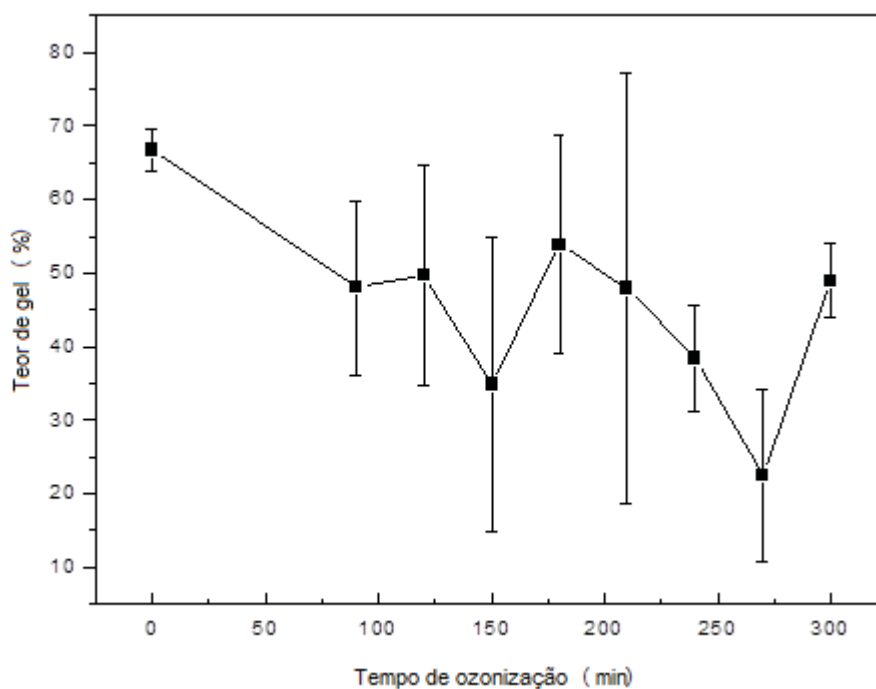


Figura 35 – Teor de gel das amostras de resíduos de EVA em função do tempo de ozonização.

O maior desvio-padrão foi apresentado pela amostra exposta por 210 minutos ao ozônio. Tal desvio elevado pode sugerir algum problema experimental durante a análise do

teor de gel desta amostra ou a heterogeneidade da mesma, fato este último também observado – embora com menor intensidade - nas demais analisadas.

Portanto, o método que utiliza o ozônio com agente de despolimerização ainda apresentou melhores resultados que os demais estudados (peróxido de hidrogênio e microondas) sendo o mais indicado para a obtenção de uma diminuição de 44% do teor de gel, quando comparado ao resíduo sem qualquer tipo de tratamento (66,73%).

A utilização posterior de toda a massa que reagiu com o ozônio parece bem mais interessante para uma eventual futura ampliação de escala, o que se soma à vantagem de não haver a necessidade de separação de solventes (etanol/triclorobenzeno).

Desta maneira, nos demais ensaios de caracterização, com exceção dos ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho (onde foram analisados todos os tempos de ozonização) foi estabelecido como padrão o tempo de ozonização de 270 minutos por fornecer o menor teor de gel dentre as amostras estudadas neste item.

4.7.1 Massa específica

A Tabela 15 fornece o valor da massa específica das amostras dos resíduos de EVA em granulometria de 1000 μm ozonizados por 270 minutos. O valor utilizado para a massa específica do álcool isopropílico foi de 0,78 g/cm^3 .

Tabela 15 – Massa específica (ρ) das amostras de resíduos de EVA em granulometria de 1000 μm e ozonizados por 270 minutos.

EVA preto ozonizado	ρ (g/cm^3)	ρ média (g/cm^3) e Desvio Padrão
Amostra 1	1,00	0,96 \pm 0,07
Amostra 2	0,91	

O resíduo preto moído em granulometria de 1000 μm e ozonizado por 270 minutos apresentou massa específica média de 0,96 g/cm^3 , valor maior que o proveniente da amostra em pedaços (0,18 g/cm^3) e menor que do EVA somente moído em granulometria de 1000 μm e sem o tratamento (1,15 g/cm^3).

O aumento da densidade no resíduo ozonizado em relação ao em pedaços indica que a despolimerização também contribui para a diminuição do número de poros presentes na amostra e facilita o empacotamento das mesmas, fatos que elevam a massa específica, assim como a moagem.

4.7.2 Verificação da solubilidade da amostra com menor teor de gel

A verificação da solubilidade do EVA no Xileno se fez necessária, pois ao final de alguns dos ensaios de teor de gel após a ozonização, observou-se que o solvente apresentava coloração escura, sendo necessária a verificação da dissolução da amostra ou de parte dela conforme ilustrado pela Figura 36. O ensaio também foi realizado no 1,2,4 Triclorobenzeno para verificar a ação isolada do solvente no EVA, sem a presença do agente de despolimerização, o ozônio.

Após o ensaio de solubilidade e a filtração dos resíduos, as amostras de EVA imersas em 1,2,4 Triclorobenzeno e Xileno adquiriram os aspectos ilustrados pela Figura 37. Todos os solventes testados apresentaram algum poder de solubilizar o EVA após a despolimerização, o que foi indicado pelo escurecimento do solvente após a filtração. Aparentemente, a dissolução ocorreu diminuindo o tamanho das partículas, porém esta não se deu totalmente em nenhum caso.



Figura 36 – Coloração escura do xileno durante o ensaio de teor de gel.

A amostra de 1,2,4 Triclorobenzeno, após a agitação, formou um conjunto com duas fases, sendo composto por partículas de EVA na parte superior do béquer e de solução na parte inferior. Esta mesma amostra, ilustrada pela Figura 37 (a), apresentou partículas do EVA em tamanho próximo ao existente antes da imersão. O solvente filtrado apresentou aspecto cinza claro.



Figura 37 – Amostras de EVA ozonizado por 270 minutos, moído e imerso em (a) 1,2,4 Triclorobenzeno, (b) e Xileno e depois filtrado. O béquer do lado esquerdo das amostras ilustra o aspecto do solvente após filtragem.

O EVA imerso em Xileno, após a agitação, apresentou aspecto mais dissolvido e homogêneo no béquer, conforme ilustrado pela Figura 37 (b). Observou-se que o EVA apresentou diminuição no tamanho das partículas e maior homogeneidade, enquanto que o solvente apresentou o aspecto mais escuro e com algumas partículas pequenas que possivelmente passaram pelo papel filtro.

Os resultados dos testes de solubilidade sugerem que a despolimerização está ocorrendo, mas que o material ainda não pode ser considerado 100% solúvel, o que está condizente com os resultados da Figura 35. As reticulações remanescentes, da ordem de 23% para o material testado, ainda impedem a completa solubilização. Teste semelhante para o material sem ozonização indicou, para os dois solventes, um comportamento completamente diferente, ou seja, ausência de qualquer indício de solubilização.

Foi notado que, após algumas reações de ozonização, justamente as que forneceram os menores teores de gel, uma mudança acentuada na forma das partículas de, anteriormente ao ensaio, completamente isoladas umas das outras, para, posteriormente ao ensaio, bastante unidas, como se tivessem dissolvido ou até fundido. Após a completa secagem obteve-se um material ainda unido que foi manipulado conjuntamente.

Observou-se ainda, durante alguns ensaios de medida de teor de gel, que o solvente utilizado para extração, o xileno, ficava escuro após contato com amostras com níveis avançados de despolimerização, indicando a solubilização de parte do material, que escapou dessa maneira da malha da gaiola que o confinava durante o ensaio. Não necessariamente o material que coloriu os solventes utilizados nos ensaios era o EVA, mas certamente continha a carga preta (negro de fumo, provavelmente) utilizada para dar cor ao produto final.

4.7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As Figuras 38 a 41 mostram os Espectros de Infravermelho das amostras de EVA somente imerso em 1,2,4 Triclorobenzeno por 20 minutos e imersas no mesmo solvente e ozonizadas por 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 minutos respectivamente.

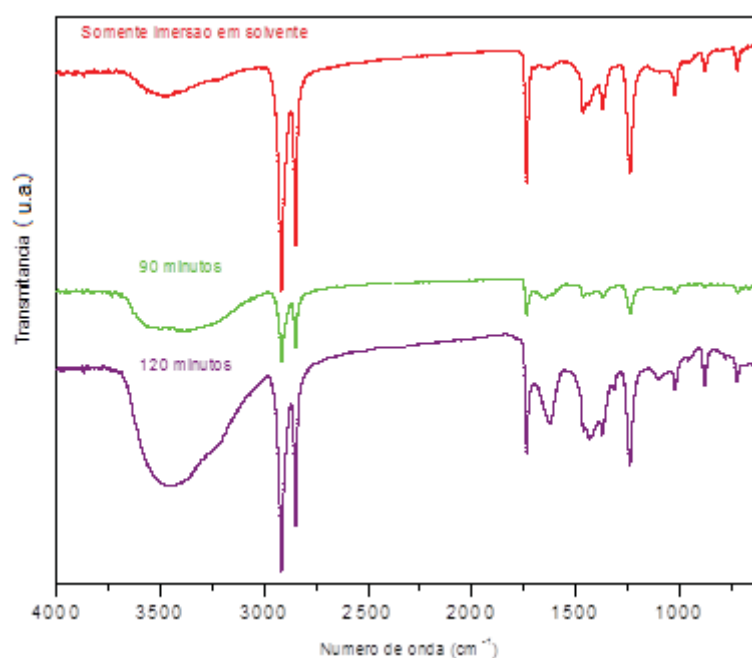


Figura 38 – Espectros de transmitância das amostras de EVA somente imerso em 1,2,4 Triclorobenzeno por 20 minutos e imerso no solvente e ozonizado por 90 e 120 minutos.

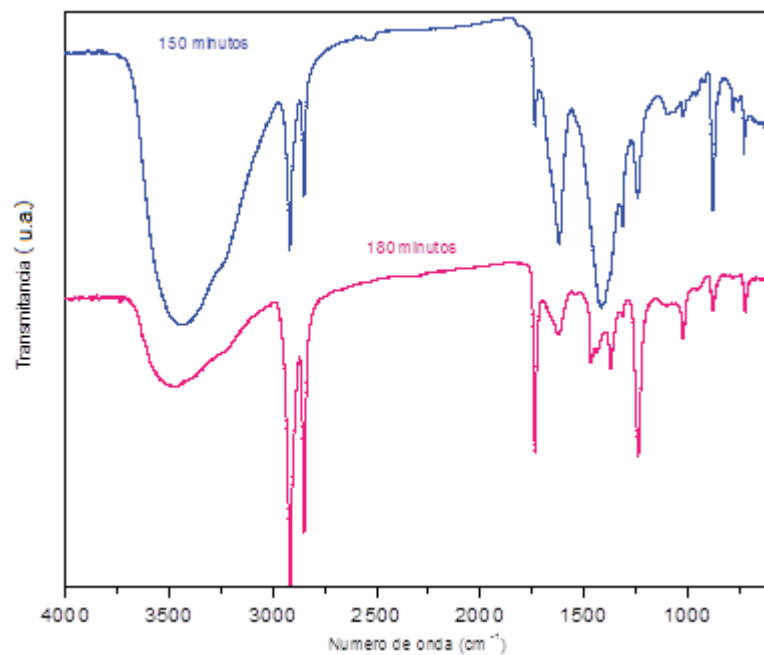


Figura 39 – Espectros de transmitância das amostras de EVA imerso no solvente e ozonizado por 150 e 180 minutos.

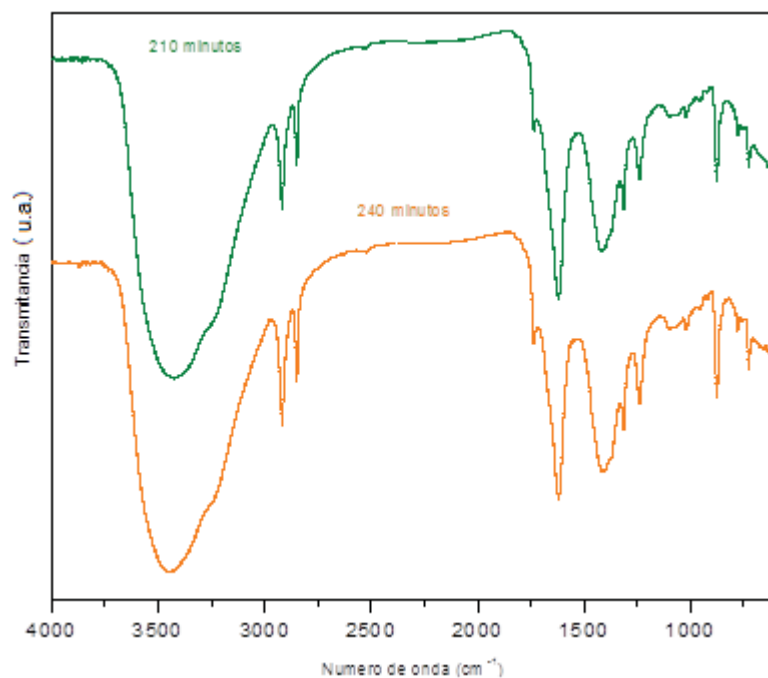


Figura 40 – Espectros de transmitância das amostras de EVA imerso no solvente e ozonizado por 210 e 240 minutos.

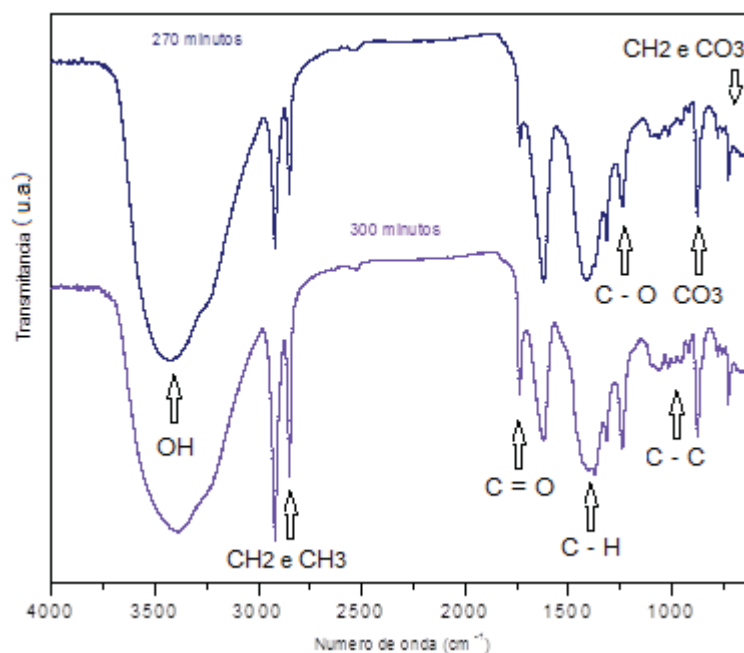


Figura 41 – Espectros de transmitância das amostras de EVA imerso no solvente e ozonizado por 270 e 300 minutos.

Comparando os espectros das Figuras 38 a 41 com o obtido das amostras sem ozonização (Figura 22) é possível a identificação da maior parte das bandas características do EVA já anteriormente descritas (item 4.1) e também da banda em 3696 cm^{-1} relativa ao grupo OH que apresentou pronunciamento nas amostras ozonizadas. Nota-se um maior pronunciamento de bandas nas amostras a partir de 150 minutos de exposição ao ozônio à 882 cm^{-1} (ligação CO_3^{2-}), à 1460 cm^{-1} (ligação C-H), exceto com 180 minutos de ozonização.

Com a ozonização do EVA ocorreu pronunciamento de bandas entre 1675 e 1700 cm^{-1} relativo à ligação C=O do polímero (SILVA & ROMAN, 2002; POUCHERT, 1997). Tal pronunciamento pode ser notado em maior intensidade a partir de 150 minutos de ozonização, com exceção novamente da amostra ozonizada por 180 minutos.

Também ocorreu a partir do processo de ozonização, um pronunciamento acentuado de bandas à aproximadamente 3696 cm^{-1} relativas ao grupo OH, não detectável no material antes da reação.

Observa-se que as amostras provenientes dos melhores resultados de ozonização obtidos em 270 minutos (Figura 35 e Tabela 14) geraram o espectro com bandas mais pronunciadas (Figura 41). Ainda, há uma clara semelhança dos espectros das amostras ozonizadas por 150 (Figura 39) e 270 minutos (Figura 41), justamente as que forneceram os menores valores de teor de gel (Figura 35 e Tabela 14).

4.7.4 Análises Térmicas

Na Figura 42 é apresentada a curva termogravimétrica da amostra de EVA preto moído, imerso em solvente e despolimerizado com ozônio por 270 minutos.

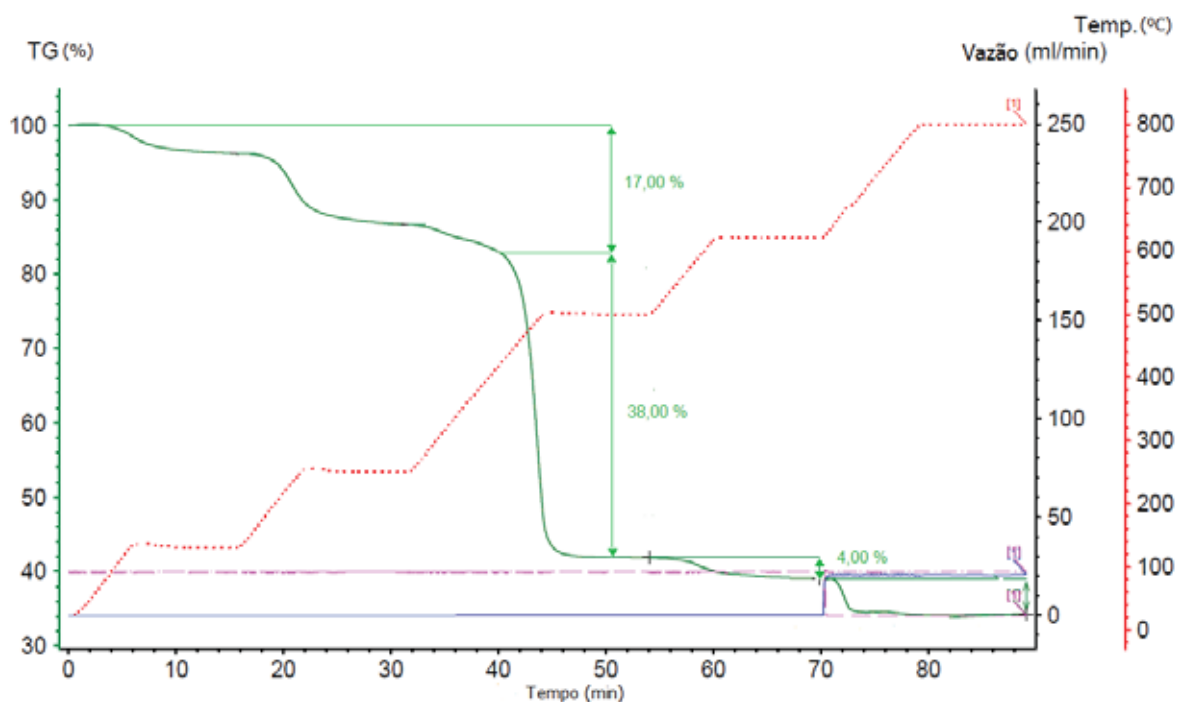


Figura 42 - Curva TG da amostra de EVA preto moído, imerso em solvente e despolimerizado com ozônio por 270 minutos.

Na Figura 42 é possível observar, depois da despolimerização com ozônio, três etapas de degradação já descritas anteriormente. A primeira em torno de 120 a 400°C, a segunda de 400 a 500°C e a terceira na faixa de temperatura entre 500 e 800°C. A primeira está relacionada com a degradação de acetato de vinila (VAc), formando ácido acético. A segunda à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H) e a terceira à degradação da carga inorgânica presente no resíduo (ZATTERA *et al.*, 2005).

Os valores das perdas de massa obtidos na termogravimetria e o valor calculado do teor de acetato de vinila (TVAc) da amostra de EVA preto moído e despolimerizado com ozônio por 270 minutos estão dispostos na Tabela 16.

Tabela 16 – Perdas de Massa da Análise Termogravimétrica, massa residual, carga inorgânica bem como Teor de Acetato dos resíduos de EVA despolimerizados com ozônio por 270 minutos.

AMOSTRA	1º perda de massa-entre 120 e 400 °C (%)	2º perda de massa-entre 400 e 500 °C (%)	3º perda de massa-entre 500 e 800 °C (%)	Massa residual (%)	Carga Inorgânica (%)	Teor de Acetato de Vinila [TVAc] (%)
EVA preto despolimerizado com ozônio	17,00	38,00	4,00	41,00	45,00	24,36%

O resíduo de EVA despolimerizado com ozônio apresentou valor de TVAc de 24,36%, mais elevado que o apresentado pelo resíduo sem qualquer tratamento (19,10%) e pelo resíduo somente moído (15,75%). O ganho de grupos acetato é tido como consequência do sucesso do processo de despolimerização dos resíduos, conforme será abordado no item 4.7.5.

Como as reticulações presentes no polímero consomem grupos acetato, se o processo de despolimerização aumentar a quantidade dos mesmos, tornarão os resíduos mais

aptos para formação de uma futura blenda com PVC. Isso porque blendas de PVC/EVA provenientes de resinas virgens são geralmente miscíveis sem a necessidade de compatibilizantes, dependendo do teor de PVC e do teor de acetato do EVA, devido ao caráter polar do grupo acetato (BUREAU *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2006; MONTEIRO & THAUMATURGO, 1997; İMREN *et al.*, 2008). Esta “janela de miscibilidade” é dita ocorrer entre 45-87% de acetato no EVA (HERNÁNDEZ *et al.*, 2000). Porém, Zhang *et al.* (2011) confeccionaram blendas de PVC/EVA virgem com 14% de teor de acetato, mas afirmaram que o uso de EVA com mais de 45% de teor de acetato proporcionam o aumento na resistência ao impacto destas blendas.

Portanto, os resíduos de EVA despolimerizados indicam inicialmente uma possível não miscibilidade sem a utilização de um agente compatibilizante para melhorar o desempenho do produto final (ZATTERA *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2008). İMREN *et al.*, (2008) utilizaram de 5 a 10% em massa de anidrido maleico-estireno-vinil-acetato como compatibilizante em blendas de PVC/ EVA virgem (14% de teor de acetato), melhorando a interação nas interfaces do sistema.

4.7.5 Mecanismos de rompimento da cadeia polimérica

As Figuras 43 e 44 ilustram as possibilidades de reações e as estruturas moleculares resultantes da degradação dos possíveis rompimentos de ligações nos pontos “a”, “b”, “c”, “d”, “e” da Figura 6 anteriormente ilustrada, todos causados pela reação com uma molécula de ozônio, na verdade o oxigênio atômico que se desprende da molécula de oxigênio molecular que é liberada para o ambiente. Essas reações foram elaboradas baseadas na literatura encontrada para degradação de polímeros, em especial o EVA (MANCINI, 2001;

DE PAOLI, 2008; MAHMOUD & FREIRE, 2007; BORREDON *et al.*, 1994 REICH & STIVALA, 1971). Nas Figuras 43 e 44 só estão apresentadas as reticulações, porém, há grupos vinil-acetato (Figura 1) repetidos na cadeia que não foram reticulados. Desta forma, o índice m das Figuras 43 e 44 não tem o mesmo valor do índice m da Figura 1, sendo sempre menor ou igual. Devido ao aumento de reticulações (ou do teor de gel) observado nas despolimerizações, não foram consideradas quebras de cadeia nos grupos vinil-acetato não reticulados.

As reações mostradas em “a” e “b” da Figura 43, com a introdução de um oxigênio atômico, mostram o possível rompimento de ligações na reticulação tendo como produtos de reação carbonilas e carboxilas em ambos os mecanismos. Em “c” são propostas duas reações, c' e c'' . Na reação c' , também um possível rompimento na reticulação, tem como produtos uma carbonila e um final com carbono e hidrogênio, porém com a formação de uma dupla ligação.

Na reação c'' da Figura 43 os produtos resultantes da reação são somente carbonilas, um final aldeído e um ácido carboxílico de baixo peso molecular (ácido metanoico), porém de acordo com a Figura 7, anteriormente ilustrada, a ozonólise da dupla ligação poderia formar aldeído de baixo peso molecular (metanal) e um final carboxílico ligado ao restante da cadeia de EVA (não representado na Figura 43).

No mecanismo d ilustrado pela Figura 44 são formados, após a quebra da cadeia tanto na reticulação quanto na cadeia principal, uma carbonila, um final aldeído e um final com carbono e hidrogênio que trata-se de um grupo acetato. Com isso, pode-se afirmar que com a quebra de uma ligação em algum dos pontos “d” da Figura 6, há a restauração dos grupos acetatos existentes antes da reticulação.

Uma possível quebra de ligação no ponto “e” pode resultar um final carbono-hidrogênio e uma carbonila, ilustrados pela reação e' da Figura 44. Um rompimento de

ligação neste mesmo ponto pode também resultar na formação de uma carbonila e um final aldeído, conforme indica a reação e” da Figura 44.

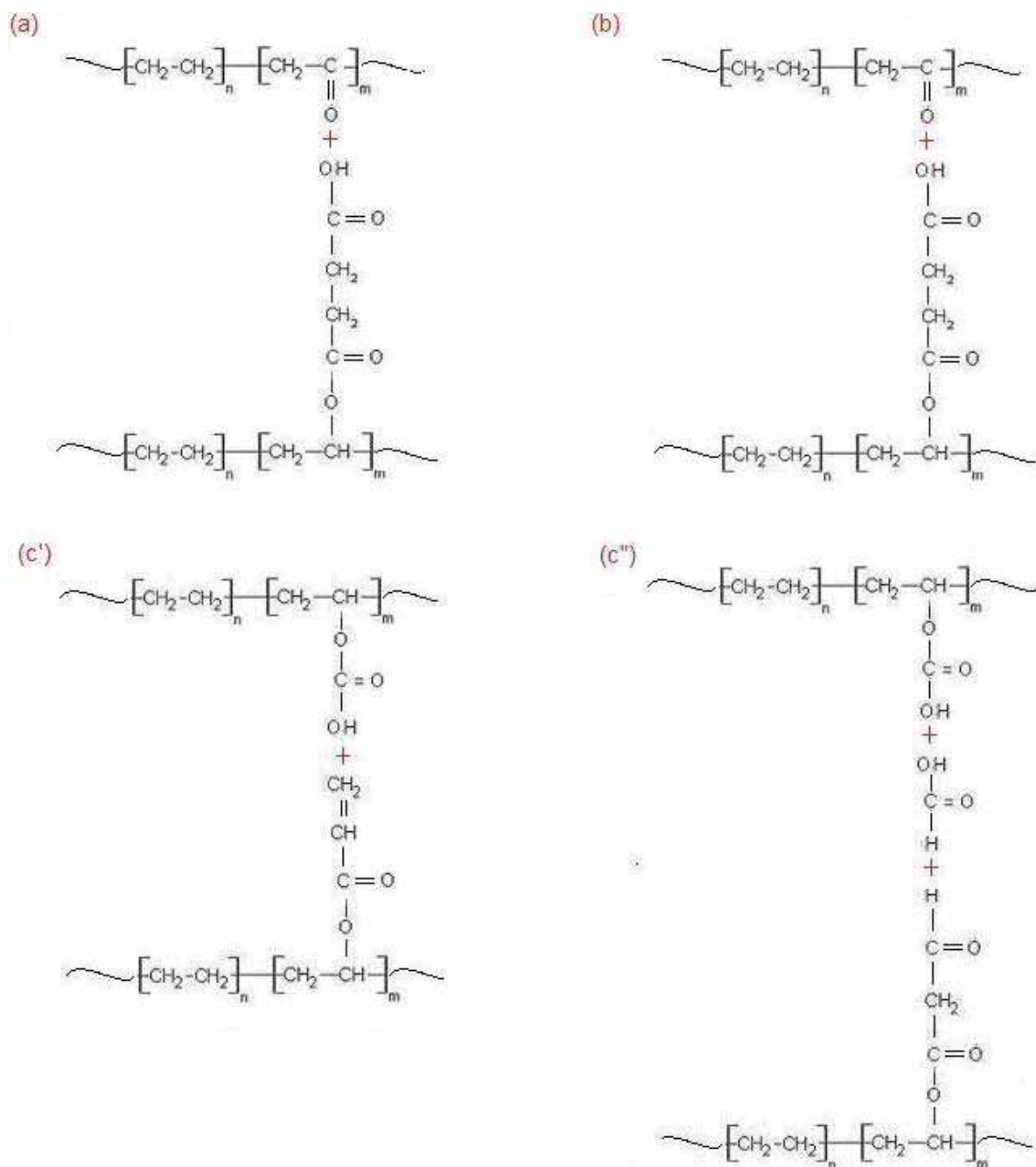


Figura 43 – Produtos de degradação dos possíveis rompimentos de ligações nos pontos “a”, “b”, “c” da Figura 6.

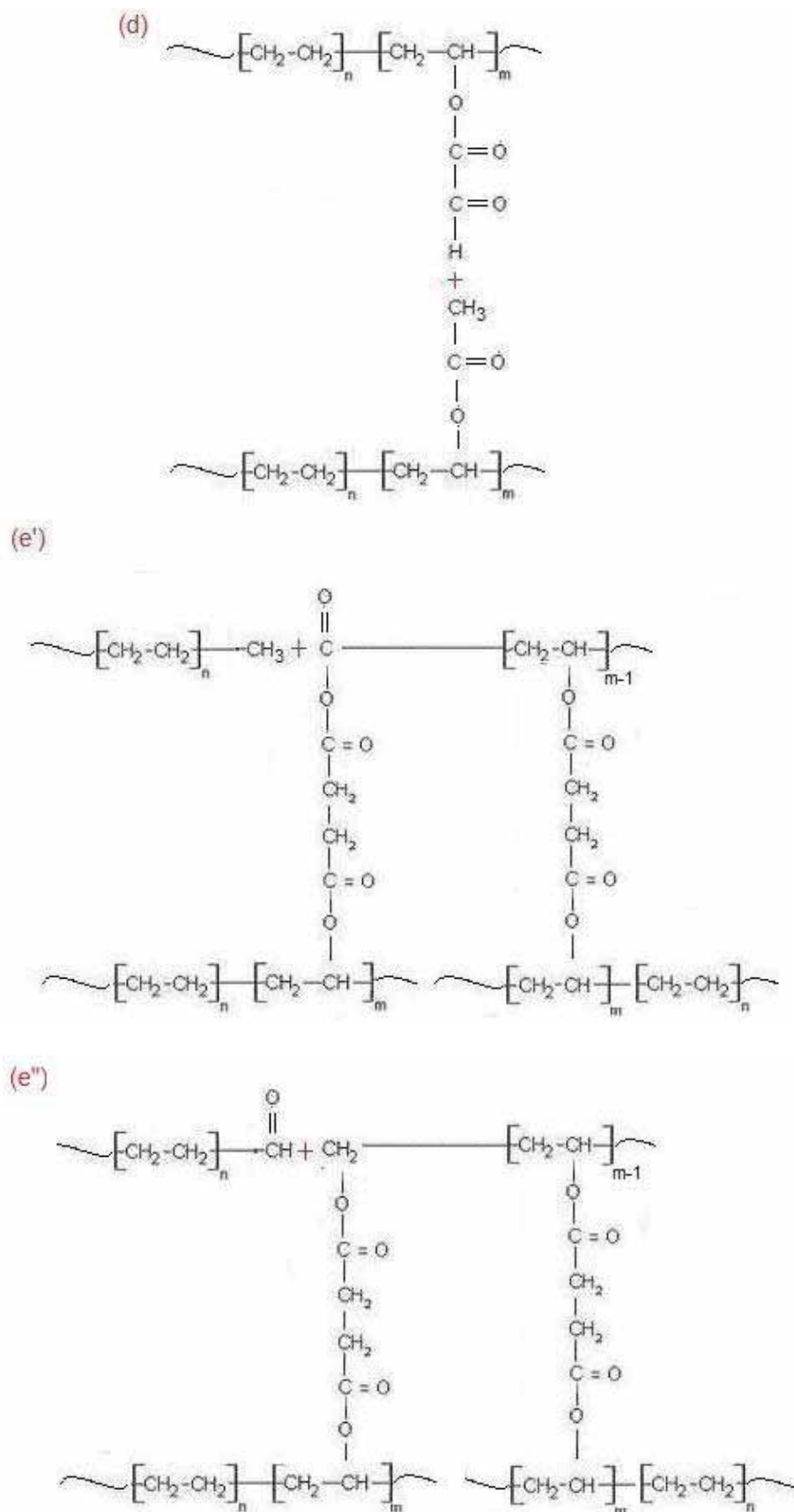


Figura 44 – Produtos de degradação dos possíveis rompimentos de ligações nos pontos “d” e “e” da Figura 6.

A Tabela 17 mostra um resumo explicativo das degradações que o EVA pode sofrer durante sua despolimerização com o ozônio.

Tabela 17 – Resumo das reações de degradação que o EVA pode sofrer durante sua despolimerização com ozônio (a seta indica a geração do grupo após a cadeia de EVA ter reagido com o ozônio).

Ponto de degradação	Carbonila C=O	Carboxila (final) HO-C=O	Aldeído (final) H-C=O	C e H (final)
a	↑	↑		
b	↑	↑		
c'		↑		↑ [#]
c''	↑↑	↑↑*	↑	
d	↑		↑	↑ [•]
e'	↑			↑
e''	↑		↑	

segue o mecanismo de ozonólise

• grupo acetato

*produto de baixa massa molar (ácido metanoico)

Cruzando os resultados experimentais com todas as hipóteses levantadas, pode-se afirmar que existe maior possibilidade da quebra de ligação nos pontos d ocorrer na reticulação do que na cadeia principal, já que o teor de gel das amostras diminuiu com a despolimerização (Figura 35 e Tabela 14). As reticulações tratam-se das ligações covalentes entre as cadeias, necessárias para a formação de um material reticulado. Também pela diminuição do teor de gel a hipótese do rompimento da ligação isoladamente no ponto “e” também é pequena. Dessa maneira, as hipóteses recaem sobre os pontos a, b, c (com reações c' e c'') e o ponto d da reticulação.

A Figura 45, proveniente de estimativas termodinâmicas, ilustra a cadeia lateral da molécula de EVA e as energias de ligação entre seus constituintes. A Figura 45 mostra que

entre as ligações químicas intramoleculares, a que necessita de menor energia para o seu rompimento é a ligação C-C (347 kJmol^{-1}) que ocorre nos pontos c e d. Na sequência a ligação C-O (358 kJmol^{-1}) no ponto a e a ligação O-C=O (460 kJmol^{-1}) no ponto b da Figura 45 (DE PAOLI, 2008). Assim, a possibilidade quebra de ligações mostradas em c e d da Figura 45 torna-se maior que em a e b devido necessidade de fornecimento de menor energia para o seu rompimento.

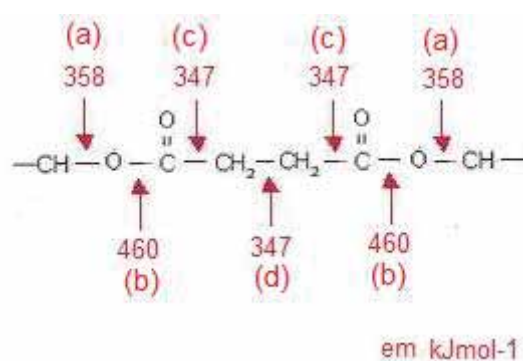


Figura 45 – Representação da reticulação da molécula de EVA onde estão ocorrendo possivelmente os rompimentos das ligações e com as respectivas energias de ligação entre seus constituintes (Adaptado de DE PAOLI, 2008).

Das possibilidades remanescentes, existe grande chance de estar ocorrendo a cisão da cadeia polimérica segundo a reação c' e posteriormente c'', principalmente devido a formação de grupos OH (da carboxila) devido a uma possível quebra no ponto c (Figuras 6 e 43 e Tabela 17) e detectados nos espectros de infravermelho (Figura 41). Outro fator que contribui para o aumento desta probabilidade é a formação de mais uma carbonila. Porém, grupos carbonila estão presentes no EVA mesmo antes da despolimerização, não sendo possível verificar eventuais deslocamentos devido à carbonila estar ligada a um ácido carboxílico e não a um grupo acetato, cujos comprimentos de onda típicos de ocorrer se dão em torno de $1650\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$. O fato de estar mais pronunciada a banda nas amostras

despolimerizadas não é suficiente para afirmar que existem mais grupos, pois a forma de execução do ensaio não permite análises quantitativas.

Também existe grande possibilidade do rompimento estar ocorrendo em alguns dos pontos d da Figura 6, principalmente naqueles presentes na cadeia lateral devido a diminuição do teor de gel das amostras ozonizadas (Figura 35) e o aumento dos grupos acetato, conforme foi medido a partir dos resultados dos ensaios termogravimétricos (item 4.7.4, Tabela 16).

Dessa maneira, os indícios experimentais sugerem que a despolimerização de EVA reticulado com ozônio ocorre segundo as reações c', c'' (principalmente devido às bandas de absorção de radiação infravermelha atribuídas a grupos OH) e d (devido ao aumento dos grupos acetato, medido a partir dos ensaios termogravimétricos). Não foi possível verificar, com os ensaios realizados, se uma reação é mais frequente que outra.

Ressalta-se que as hipóteses de reação levantadas nas Figuras 43 e 44 são apenas algumas, devendo haver várias outras possibilidades. Porém, os resultados experimentais e a literatura pesquisada, sugerem que as reações c', c'' e d são, além de possíveis, as mais prováveis.

4.7.6 Índice de Fluidez

O ensaio de Índice de Fluidez da amostra submetida à despolimerização com ozônio por 270 minutos resultou em um material com características de termoplástico que permitiu a realização completa do ensaio. O material inserido no equipamento sofreu ao todo onze cortes na primeira amostragem e quatorze cortes na segunda.

A massa das amostras extrudadas foi aferida em balança de precisão KN Waagen (KN E 501) resultando em 0,85 g. Deste total foi obtido o valor médio para 15 segundos (tempo de corte) e em seguida calculado para 10 minutos, fornecendo o valor do Índice de Fluidez para a amostra de EVA despolimerizado com ozônio por 270 minutos de 3,08 g/ 10 minutos (ASTM D-1238, 2004). O mesmo procedimento foi realizado na segunda amostragem, sendo a massa total de 1,26 g e o Índice de Fluidez, calculado com os mesmos parâmetros utilizados anteriormente, de 3,65 g/ 10 minutos. Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Índice de Fluidez Médio das amostras de EVA despolimerizado com ozônio por 270 minutos.

Amostra	1	2
Índice de Fluidez (g/10 minutos)	3,08	3,65
Índice de Fluidez Médio (g/10 minutos) e Desvio Padrão	3,37 ± 0,40	

É reportado que valores de índices de fluidez entre 0,3 e 0,5 g/10 minutos no EVA já permitem o seu processamento, no caso via extrusão. A obtenção de valores inferiores a estes significaria que a despolimerização não ocorreu ou que ainda não foi suficiente para dar processabilidade ao polímero obtido. Segundo dados fornecidos pela indústria, para outros processos, como injeção, índices de ao menos 2 g/10 minutos são necessários (BRASKEM, 2009).

Portanto, o valor médio obtido de 3,37 g/ 10 minutos significa que o polímero reticulado transformou-se em um polímero com características de um material termoplástico. Também é reportado que produtos termoplásticos de EVA aplicados no segmento calçadista

apresentam Índices de Fluidez de 2,1 a 8 g/10 minutos em ensaios com parâmetros semelhantes (BRASKEM, 2009). Tal resultado enquadra o produto da despolimerização com ozônio em um material com possibilidades de reinserção no próprio segmento de origem.

Assim, a despolimerização com ozônio tornou o material com características de um termoplástico e com fluidez na temperatura de teste em torno de 190°C. Este fato permite um novo processamento e possibilita a sua utilização em diversas aplicações a serem futuramente investigadas, tanto no segmento calçadista como em outros setores, e inclusive pode ser usado na formulação de blendas de PVC, provavelmente com o auxílio de agentes compatibilizantes (ÍMREN *et al.*, 2008) e, dependendo da quantidade de acetato de vinila, eventualmente até sem ele.

Esse resultado amplia as opções de utilização de um polímero descartado sem qualquer valor de mercado, pelo fato de ser reticulado e extremamente leve. As opções atuais, de disposição em aterro sanitário e queima, ambas extremamente caras e impactantes, tornam o material descartado sem utilidade futura. Já a despolimerização realizada provou ser adequada para torná-lo útil novamente ao ser reintroduzido em novos ciclos de produção.

4.7.7 Reometria Capilar

A Figura 46 mostra os resultados obtidos por Reometria Capilar e corrigidos pela correção de Rabinowitsch, de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do EVA submetido à despolimerização através da ozonização por 270 minutos.

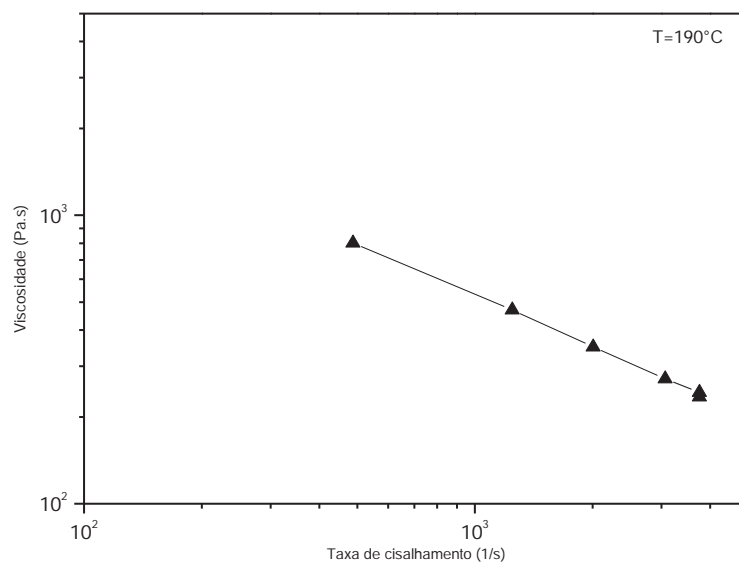


Figura 46 – Curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento à 190°C para amostras de EVA ozonizado por 270 minutos.

De acordo com o gráfico da Figura 46, quanto maior a taxa de cisalhamento aplicada no ensaio, menor é a viscosidade aparente do EVA despolimerizado, fato atribuído a pseudoplasticidade do EVA despolimerizado (SCURACCHIO *et al.*, 2006).

Também se pode observar que nas taxas de cisalhamento mais elevadas (aproximadamente 4000 s⁻¹) os valores de viscosidade tornaram-se muito próximos entre si.

A curva de viscosidade do EVA despolimerizado (Figura 46) pode ser representada pela Lei das Potências, conforme a Equação 20:

$$\tau = m \cdot \dot{\gamma}^n \quad (20)$$

Na Equação 20, m é o valor da consistência, n o índice de potências, τ o cisalhamento e γ a taxa de cisalhamento do polímero estudado (SCURACCHIO *et al.*, 2006). A Tabela 19 mostra os valores de m e n calculados para o EVA despolimerizado a partir do ensaio de reometria capilar.

Tabela 19 – Valores de m e n das amostras de EVA despolimerizado com ozônio por 270 minutos.

Amostra	m (Pa. S ⁿ)	n
EVA despolimerizado com ozônio por 270 minutos	30619	0,41

O valor de n é uma medida da pseudoplasticidade do polímero, consequência do efeito conjunto do desemaranhamento, orientação das macromoléculas e geração de temperatura por cisalhamento. Quanto mais próximo de zero, mais pseudoplástico é o material analisado, sendo que qualquer pequena variação na taxa de cisalhamento acarretará grandes variações na viscosidade do material o que também influenciará na vazão e queda de pressão do processo. Por outro lado, quanto mais próximo de 1 encontra-se o valor de n , menos pseudoplástico é o material com tendência a um comportamento Newtoniano (CRUZ *et al.*, 2008).

No caso do EVA despolimerizado ensaiado, o valor de n encontra-se relativamente mais próximo de zero do que de 1, o que indica um comportamento com características pseudoplásticas, com maior influência na taxa de cisalhamento e na viscosidade do material.

Em relação à análise do processamento do material, a diminuição da viscosidade representa a necessidade de menor quantidade de energia para promover o fluxo do material e maior facilidade durante este processo, desde que essa diminuição não seja exagerada, ou

seja, que ainda mantenha as características pseudoplásticas. O controle da viscosidade é importante, pois além de seu reflexo no processamento, também, pois está diretamente relacionado ao desempenho mecânico do material avaliado (SCURACCHIO *et al.*, 2006).

4.8 Blendas de PVC / EVA proveniente de resíduos despolimerizados

4.8.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 47 mostra os Espectros de Infravermelho de amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/EVA proveniente de resíduos despolimerizados em percentuais diferentes (2,5%, 5% e 7%)

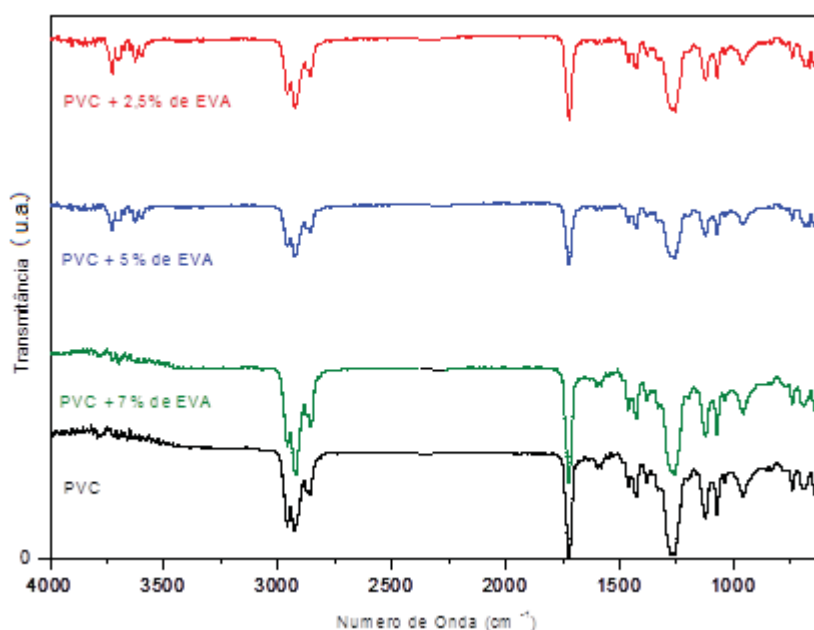


Figura 47 – Espectros de Infravermelho de amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/EVA proveniente de resíduos despolimerizados em percentuais diversos.

Os resultados da Figura 47 indicam que as amostras tratam-se de materiais semelhantes devido aos pequenos teores de EVA presentes nas amostras. Os espectros das amostras apresentam algumas bandas características principalmente do PVC, porém com algumas bandas também relativas ao EVA, o que torna difícil sua diferenciação e são apresentadas na Tabela 20 (SILVA & ROMAN, 2002; POUCHERT, 1997; LARDJANE & BELHANECHÉ-BENSEMRA, 2008; LOBO & BONILHA, 2003):

Tabela 20 – Identificação das bandas características dos espectros de Infravermelho do composto de PVC e de blendas de PVC/EVA proveniente de resíduos despolimerizados em percentuais diversos.

Identificação das bandas do EVA	
(cm⁻¹)	Ligação
625 e 695	C- Cl do PVC
1250	CH ₂ -Cl do PVC
1460	C-H do EVA e do PVC (DOP)
1740	C = O do EVA e do PVC (DOP)
2900	Deformação axial de C-H do PVC
3620	CH ₂ do EVA
3696	OH do EVA e do PVC (DOP)

De acordo com a Tabela 20, à 1460 cm⁻¹ e à 1740 cm⁻¹ ocorrem bandas respectivamente atribuídas à ligação C-H do EVA e do PVC, neste caso relacionada a presença do DOP (Di Octil Ftalato) do composto (LARDJANE & BELHANECHÉ-BENSEMRA, 2008) e a presença da carbonila no plastificante DOP (Di Octil Ftalato) do composto de PVC (LOBO & BONILHA, 2003).

À 3696 cm^{-1} são observadas bandas relativas ao grupo OH do EVA e do PVC, neste último caso devido principalmente a grande quantidade de O presente no DOP (LARDJANE & BELHANECHÉ-BENSEMRA, 2008).

4.8.2 Ângulo de contato

A Figura 48 e a Tabela 21 apresentam os resultados de ângulo de contato do composto de PVC e das blendas de PVC/ resíduos de EVA despolimerizados em função do teor EVA das amostras e seus desvios-padrão. O item valor-p da Tabela 21 é o resultado final da análise de variância.

A amostra de composto de PVC apresentou ângulo de contato médio de $73,2^\circ$ e as blendas de PVC/ EVA resíduos despolimerizados apresentaram ângulos de contato médios de $79,3^\circ$ para o um teor de 2,5% de EVA, $61,3^\circ$ para um teor de 5% de EVA e $72,9^\circ$ para um teor de 7% de EVA. Valores semelhantes de ângulo de contato, da ordem de 71° foram obtidos com compostos de PVC rígidos reciclados mecanicamente (DARBELLO, 2008; DARBELLO *et al.*, 2008). De acordo com a Figura 48 e a Tabela 21, todas as amostras de composto de PVC mantiveram-se hidrofílicas com a adição de quaisquer teores de EVA.

Observa-se pela Tabela 21 que todos os resultados que podem ser considerados próximos entre si. Porém, considerando-se 95% de confiança na análise de variância, observa-se que há diferenças estatisticamente significantes entre os resultados ângulo de contato (valor $-p < 0,05$). Isso significa que a adição do EVA ao PVC alterou, ainda que em pequenos níveis a molhabilidade do PVC. Porém, não há possibilidade de estabelecer uma tendência com relação à incorporação de EVA e o aumento ou diminuição do ângulo de contato. A incorporação de EVA tende a trazer para a blenda um polímero com vários átomos de

oxigênio, o que poderia contribuir para aumentar a hidrofiliabilidade, ou seja, diminuir o ângulo de contato. Porém, essa incorporação de EVA se dá pela diminuição relativa do composto de PVC, que contém grupos polares como o próprio oxigênio (do DOP) ou mesmo o cloro ligado à cadeia principal do polímero.

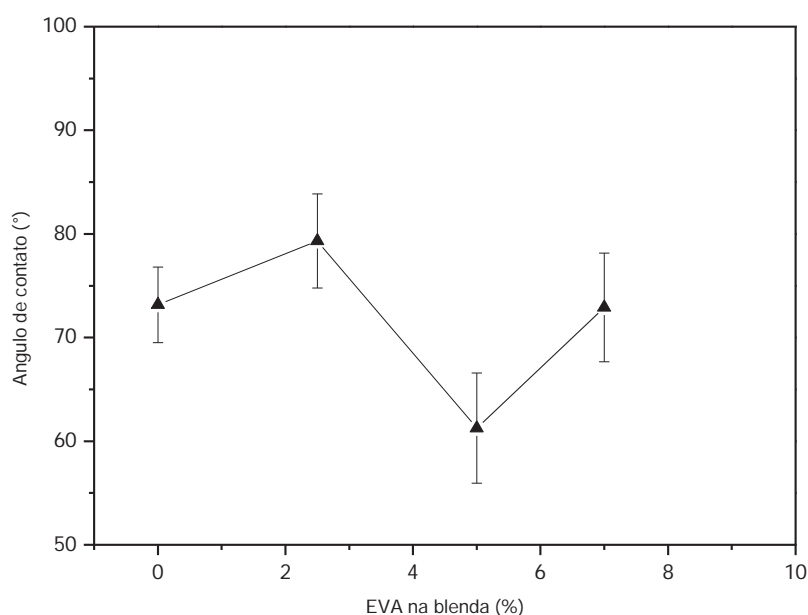


Figura 48 – Variação do ângulo de contato das amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/EVA resíduo despolimerizado com teores de 2,5%, 5% e 7%.

Tabela 21 – Variação do ângulo de contato das amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/EVA resíduo despolimerizado com teores de 2,5%, 5% e 7%, seus desvios padrão bem como o resultado final da análise de variância para cada parâmetro.

Amostra	Ângulo de Contato médio (°) e Desvio Padrão
100% PVC	73,2 ± 3,7
PVC com 2,5% de EVA	79,3 ± 4,6
PVC com 5% de EVA	61,3 ± 5,3
PVC com 7% de EVA	72,9 ± 5,3
Valor-p	9x 10 ⁻⁵

A amostra de PVC com 5% de EVA foi a que apresentou o menor ângulo de contato dentre as analisadas ($61,3^\circ$) o que pode indicar a possibilidade de maior incorporação de oxigênio que nas demais amostras. Com as técnicas utilizadas também não é possível afirmar se o oxigênio é proveniente da incorporação do EVA ou, ainda, do DOP do composto de PVC (Figura 47).

Análises de XPS quantificariam essas mudanças atômicas na superfície, o que poderia auxiliar na explicação dos resultados. Incorporações de EVA em teores maiores também poderiam contribuir para a ocorrência de uma tendência nos resultados.

4.8.3 Tração

A Tabela 22 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à tração dos corpos de prova de composto de PVC e de blendas de PVC/ resíduos de EVA despolimerizados com teores de EVA de 2,5%, 5% e 7%, bem como informações sobre cada corpo de prova ensaiado. O item valor-p da Tabela 22 é o resultado final da análise de variância.

O Módulo de Elasticidade do composto de PVC, que é um parâmetro de rigidez das amostras, apresentou valor de 21,56 MPa e com a incorporação do EVA ocorreu aumento nos valores. Esse aumento do Módulo é mais pronunciado na blenda com 2,5% de EVA (23,3 MPa) do que nas de 5% de EVA (22,08 MPa) e 7% (22,98 MPa), porém os valores podem ser considerados muito próximos entre si. Considerando-se 95% de confiança na análise de variância, observa-se que há diferenças estatisticamente significantes entre os resultados de módulo de elasticidade (valor-p < 0,05), o que significa que estas pequenas variações estudadas no percentual de EVA na blenda alteram a rigidez do material. Esse enrijecimento do material foi de, no máximo, 8%, alcançado quando incorporados 2,5% de EVA no

composto de PVC. O Módulo de Elasticidade de amostras de PVC rígido virgem (1321 MPa) e reciclado mecanicamente (1440 MPa), mensurados em um outro estudo, apresenta valores bem mais elevados que do PVC flexível (DARBELLO, 2008).

Tabela 22 – Médias e desvios-padrão dos resultados do ensaio de tração para as amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduo despolimerizado com teores de 2,5%, 5% e 7% bem como o resultado final da análise de variância para cada parâmetro.

Amostra		Área (mm ²)	F _{max} (N)	F _{rup} (N)	L _{máx} (mm)	L _{rup} (mm)	σ _{máx} (MPa)	σ _{rup} (MPa)	ΔL _{máx} (%)	ΔL _{rup} (%)	E (MPa)
100% PVC	Média	2,42	52,60	52,56	70,87	70,87	21,74	21,74	283,50	283,50	21,56
	D.P.	0,03	1,60	1,65	1,63	1,63	0,52	0,52	6,50	6,50	0,35
2,5% EVA	Média	2,34	43,10	43,12	56,17	56,17	18,47	18,47	224,70	224,70	23,30
	D.P.	0,16	1,40	1,42	4,82	4,82	0,75	0,75	19,30	19,30	0,57
5% EVA	Média	2,36	40,20	40,18	61,60	61,91	17,05	17,05	246,40	247,60	22,08
	D.P.	0,11	2,20	2,19	6,26	5,89	0,55	0,55	25,00	23,50	0,31
7% EVA	Média	2,19	34,40	34,36	57,28	57,28	15,73	15,73	229,10	229,10	22,98
	D.P.	0,03	1,50	1,46	7,41	7,41	0,63	0,63	29,60	29,60	0,30
Valor -p		—	—	—	—	—	7x 10 ⁻⁷	7x 10 ⁻⁷	0,0027	0,0023	5x 10 ⁻⁵

A Figura 49 apresenta, como exemplo, os gráficos Tensão x Deformação de cinco amostras de blendas de PVC/ resíduos de EVA despolimerizados com teores de EVA de 2,5%, que geraram alguns dados da Tabela 22.

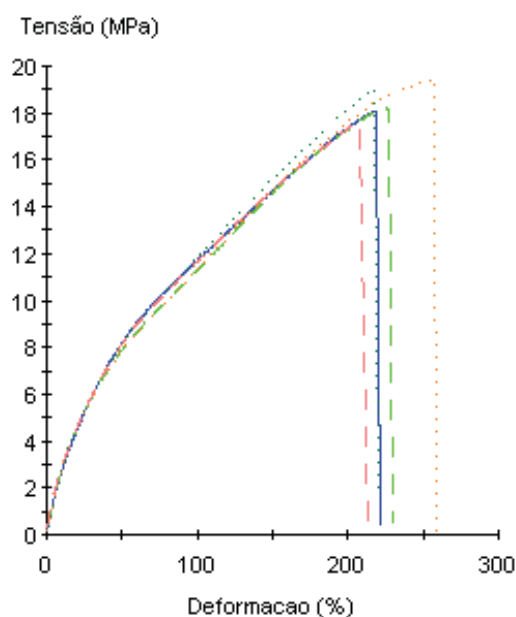


Figura 49 – Gráficos de Tensão *versus* Deformação das 5 amostras de blendas de PVC/ EVA resíduo despolimerizado com teores de 2,5%.

Os desvios-padrão, são relativamente pequenos o que significa que as amostras apresentaram um comportamento mecânico sob tração relativamente uniforme, inclusive para as amostras com EVA despolimerizado, o que indicou a homogeneidade das amostras.

Ainda pela Tabela 22 observa-se que os valores médios de tensão máxima e de tensão na ruptura são idênticos e diminuem com o acréscimo do EVA ao PVC. O composto de PVC apresentou valor de tensão máxima e de tensão na ruptura de 21,74 MPa e após o acréscimo do EVA em teores de 2,5%, 5% e 7% os valores diminuíram para 21,74 MPa, 18,47 MPa e 15,73 MPa respectivamente. Estes valores juntamente com os de Módulo de Elasticidade indicam que com o acréscimo do EVA obteve-se um material mais rígido e conseqüentemente mais frágil. Os valores de deformação na tensão máxima e deformação na ruptura também foram semelhantes, com exceção da amostra com 5% de EVA, também apresentaram comportamento de diminuição com o acréscimo do EVA ao composto de PVC. Porém a diminuição deste parâmetro não é diretamente proporcional ao teor de EVA da

amostra, sendo que a amostra com 2,5% de EVA foi a que apresentou o menor valor (224,7%). Os valores de alongamento na tensão máxima e na ruptura também seguiram este comportamento sendo o menor valor obtido também pela amostra com 5% de EVA.

As discussões a respeito do enrijecimento apresentado pelas blendas em relação ao composto de PVC devem ser relativizadas, pois o aumento da rigidez pode ser considerado mínimo. Corpos de prova feitos com compostos de PVC rígido obtidos com material virgem ou mesmo reciclados de tubos de esgoto forneceram resultados de módulo de elasticidade entre 1.321 MPa e 1438 MPa, de tensão de ruptura de 43,4 MPa a 46,9 MPa, de deformação na ruptura de 29,6% a 36% e de alongamento na ruptura de 17,99 mm (PRESTES *et al.*, 2008). Desta maneira, considerando-se os resultados dos compostos de PVC flexível e do rígido, pode-se afirmar que a introdução de até 7% de EVA não provocou grandes modificações na flexibilidade do PVC.

4.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 50 apresenta as micrografias de MEV das amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduos despolimerizados com teores de 2,5%, 5% e 7% com aumentos de 1000 vezes. As imagens são referentes a superfície das amostras analisadas.

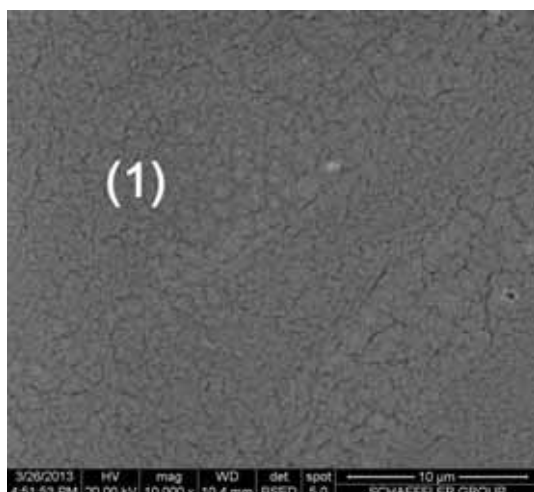
Observa-se pela Figura 50, que as três micrografias das blendas de PVC/EVA com diferentes teores de resíduos despolimerizados (Figuras 50 b, c, d) não apresentaram sinais nítidos de separação de fases, fornecendo um relevo semelhante ao apresentado para o composto de PVC (Figura 50 a) mesmo em aumentos da ordem de 10.000 vezes. Este fato pode ser atribuído à dispersão homogênea dos componentes da blenda durante seu processamento e também pode indicar a possível miscibilidade do sistema. Também não

foram observadas porosidades no material. A micrografia da amostra de composto de PVC também apresentou um sistema monofásico conforme esperado.

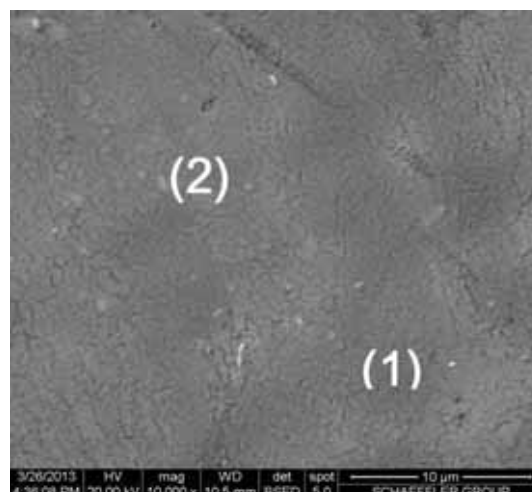
As micrografias das blendas apresentaram alguns pontos escuros (Figura 50 – pontos 3c e 3d) e claros (Figura 50 - pontos 2b, 2c e 2d), possivelmente provenientes de cargas do materiais ou de regiões muito pequenas de baixa miscibilidade. A Tabela 23 apresenta os resultados das análises químicas feitas em determinados pontos dos materiais, identificados na Figura 50 com números: os pontos 1 da micrografia são relativos à estrutura homogênea e os pontos 2 e 3 aos pontos escuros e claros.

A partir dos resultados da Tabela 23 é possível analisar que todos os pontos avaliados possuem alguma quantidade de ouro proveniente do recobrimento feito nas amostras para aumentar a condutividade e facilitar a visualização. Observa-se também a presença de elementos relacionados diretamente aos polímeros que compõem a blenda, em especial ao PVC (Cl e C) que constitui a maior parte da mesma. Porém também nota-se a presença de elementos característicos do EVA (O e C). A presença de oxigênio no composto de PVC, ou seja, sem EVA indica que neste caso a presença deste elemento provavelmente está relacionada aos componentes do composto de PVC como o plastificante DOP (Di Octil Ftalato) e o OSE (óleo de soja epoxidado). Como estes também estão presentes nas blendas, ainda que numa concentração proporcionalmente menor, a afirmação que o oxigênio destes materiais está relacionado ao EVA não é precisa. Porém, sugere uma boa miscibilidade entre os dois polímeros.

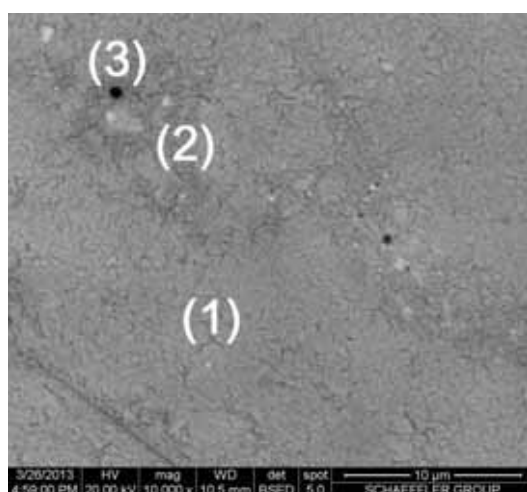
Os pontos 2 e 3 para todos os casos das blendas apresentaram composição semelhante à fração homogênea, inclusive à composição do composto de PVC. Isso indica que não se pode afirmar que esses pontos são frutos de cargas ou de baixa miscibilidade, mesmo porque a sonda que faz a microanálise não consegue captar somente os raios-X do ponto sob investigação, como também de sua vizinhança.



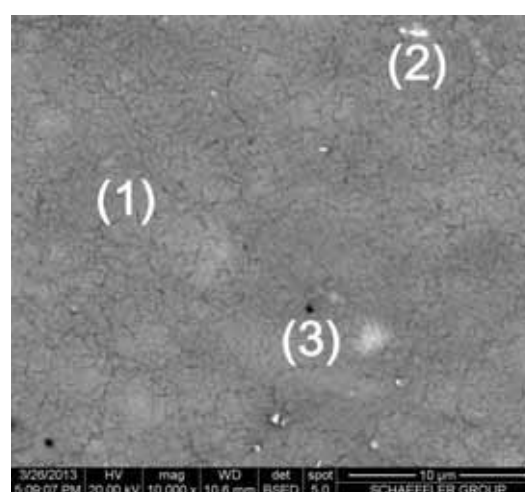
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 50 - Micrografias de MEV da superfície das amostras do (a) composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduos despolimerizados com teores de (b) 2,5%, (c) 5% e (d) 7% e com aumentos de 10000 vezes. Os pontos 1, 2 e 3 representam os pontos da análise composicional.

Tabela 23 – Resultado da análise composicional efetuada através do MEV nas amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduos despolimerizados com teores de 2,5%, 5% e 7%.

AMOSTRA	Principais elementos encontrados na Análise Composicional		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
PVC Figura 50 - (a)	C Au O Cl	_____	_____
PVC/EVA 2,5% Figura 50 - (b)	C Au O Cl	C Au O Cl	_____
PVC/EVA 5% Figura 50 - (c)	C Au O Cl	C Au O Cl	C Au O Cl
PVC/EVA 7% Figura 50 - (d)	C Au O Cl	C Au O Cl	C Au O Cl

Os resultados da Tabela 23 corroboram com os apresentados nos espectros de Infravermelho das amostras (Figura 47) que indicam que a blenda possui características químicas muito semelhantes ao do composto de PVC, principalmente por ele constituir a maior parte do material estudado.

4.8.5 Análises Térmicas

A caracterização da temperatura de transição vítrea (T_g) é um método comumente utilizado nos estudos de miscibilidade de blendas poliméricas. Uma blenda miscível normalmente exibe somente uma T_g , o que caracteriza a formação de um sistema com uma única fase, enquanto que blendas com separação de fases podem exibir múltiplas transições vítreas (MEGHALA & RANGANATHAIAH, 2012).

A Figura 51 apresenta as curvas de DSC do composto de PVC e de blendas de PVC/ EVA resíduos despolimerizados com teores de 2,5%, 5% e 7%.

De acordo com a Figura 51, nas curvas de DSC do composto de PVC e das blendas de PVC/ resíduos de EVA despolimerizados com teores de 2,5%, 5% e 7%, não foi possível realizar a perfeita identificação das transições vítreas dos materiais, mesmo com auxílio do software. A realização de análises térmicas dinâmico-mecânicas nos materiais possivelmente permitiriam essa determinação de maneira mais precisa.

A temperatura de transição vítrea da resina de PVC pura varia entre 80 e 84°C (TITOW, 1984). Com a adição de plastificantes como o DOP, ocorre redução significativa na T_g dos materiais, cuja variação de fluxo de calor se apresenta anterior à do PVC puro e faixas de transição mais largas que dificultam a sua perfeita identificação (MADALENO *et al.*, 2009).

É reportado na literatura o valor de transição vítrea de -44,3°C para um composto de PVC contendo a mesma quantidade de plastificante DOP (40 pcr) utilizada na elaboração das blendas e do composto (MADALENO *et al.*, 2009). Também vale ressaltar que este método de verificação de miscibilidade em blendas é limitado quando as temperaturas de transição vítrea dos componentes são muito próximas umas das outras (entre 20°C) o que pode sobrepor as transições dos materiais (MEGHALA & RANGANATHAIAH, 2012). Neste caso específico esta limitação poderá interferir devido à pequena diferença entre as transições vítreas do EVA preto moído (-41,8°C) e a possível transição vítrea do composto de PVC com DOP estudado (-44,3°C).

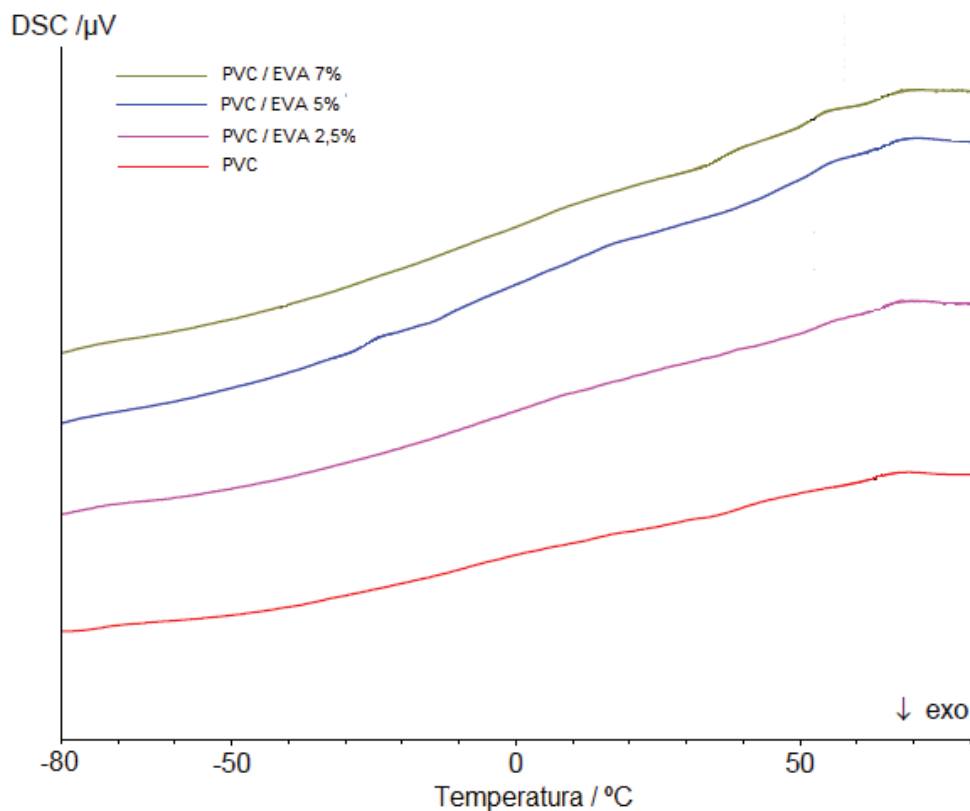


Figura 51 – Termogramas das amostras do composto de PVC e de blendas de PVC/EVA resíduos despolimerizados com teores de 2,5%, 5% e 7%.

Portanto, mesmo com as imagens de MEV indicando a possível miscibilidade dos sistemas estudados, são necessárias outras técnicas mais precisas que permitam a clara identificação das transições vítreas dos materiais para que seja possível afirmar ou não a miscibilidade das blendas de PVC/ EVA resíduos despolimerizados.

5 CONCLUSÕES

Na etapa inicial de caracterização dos resíduos de EVA, exceto os de cor cinza e rosa, todos os demais (preto, verde e vermelho) podem considerados indicados para a despolimerização, pois apresentaram, valores respectivamente de TVAc de 19,10%, 19,49% e 20,47%. Porém, o fator determinante para a escolha do EVA mais indicado para a despolimerização foi a análise do teor de gel, onde o EVA preto apresentou o menor valor dentre os analisados, 51,4%, o que teoricamente facilitaria o futuro processo de despolimerização.

Através da classificação granulométrica foi possível observar o sucesso da moagem criogênica, pois 93,2% encontra-se entre 1000 e 600 μm , granulometria mais recomendada pela literatura para a despolimerização (BORREDON *et al.*, 1994).

O resíduo preto moído em granulometria de 1000 μm apresentou massa específica média de 1,15 g/cm^3 , maior que o proveniente da amostra em pedaços, 0,18 g/cm^3 e temperatura de transição vítrea em torno de $-41,8\text{ }^\circ\text{C}$, fato este que auxilia o entendimento das dificuldades encontradas para a moagem do resíduo a temperatura ambiente. Também indica que reações à temperatura ambiente são suficientes para facilitar a abertura da estrutura para a entrada dos agentes de inchamento e de despolimerização.

O estudo de reaproveitamento do resíduo quanto fonte energética indicou que o Poder Calorífico superior do EVA foi de 7.462 kcal/kg, maior que o da madeira seca, entre 4.732 a 5.263 kcal/kg. Porém, o EVA possui densidade de praticamente um quarto de uma madeira para a queima e teor de cinzas de aproximadamente 21%. Desta forma, é pouco provável que o EVA possa ser considerado uma fonte energética, aliado a outros fatores econômicos como disponibilidade e distancia entre as fábricas de EVA e fornos, assim como os fatores ambientais envolvidos.

No método de despolimerização utilizando peróxido de hidrogênio, os valores dos teores de gel foram muito próximos entre si, sendo que o processo de imersão não teve grande influencia no desenvolvimento da reação de despolimerização. O mais baixo valor de teor de gel obtido foi de 49,64% com 48 horas de imersão, maior tempo ensaiado, porém ainda assim valor inferior ao obtido sem o processo de imersão (66,73%) o que promoveu uma diminuição em torno de 16% nas reticulações. Os resultados indicaram que a imersão em peróxido de hidrogênio foi suficiente para despolimerizar os resíduos de forma parcial, porém ainda não a ideal para o estudo. Mas, deve-se ressaltar a sua validade, já que sua aplicação seria uma alternativa que dispensaria a aquisição de um ozonizador. O ensaio de Índice de Fluidez confirmou que o material ainda era reticulado.

O método de despolimerização usando microondas obteve menor teor de gel na amostra submetida à 20 minutos de exposição, com 52,16% de reticulações. Tais resultados mostraram-se menores ao da amostra sem qualquer tipo de tratamento, com 66,73% de teor de gel. Os demais resultados também foram muito próximos entre si.

No processo de despolimerização com ozônio, a amostra que apresentou o menor teor de gel médio foi a submetida a 270 minutos de exposição ao ozônio, com 22,42%. Desta forma, o método que utiliza o ozônio com agente de despolimerização foi o que apresentou os melhores resultados dentre os demais estudados (peróxido de hidrogênio e microondas) sendo o mais indicado para a obtenção de uma diminuição em torno de 44% do teor de gel, quando comparado ao resíduo sem qualquer tipo de tratamento (66,73%).

Nas amostras ozonizadas foi possível a identificação da maior parte das bandas características do EVA. Ocorreu pronunciamento de bandas entre 1675 e 1700 cm^{-1} relativo a ligação C=O do polímero e um pronunciamento acentuado de bandas à aproximadamente 3696 cm^{-1} relativas ao grupo OH.

No material despolimerizado com ozônio por 270 minutos também ocorreram três etapas de degradação e um valor de TVAc de 24,36%, mais elevado que o apresentado pelo resíduo sem qualquer tratamento (19,1%), consequência do processo de despolimerização. Associou-se os resultados experimentais (infravermelho e termogravimetria) com as possibilidades de degradação da cadeia, visando entender o mecanismo de quebra provocado pelo ozônio. Dessa associação sugere-se que os pontos da cadeia polimérica onde existem maiores probabilidades de rompimento de ligações são os localizados praticamente na metade da reticulação, especialmente rompendo os grupos etilênicos da mesma ou a ligação entre o grupo etilênico e a carbonila adjacente. O Índice de Fluidez médio foi de 3,37 g/ 10 minutos, indicou o sucesso da despolimerização na quebra das reticulações e forneceu um material com características termoplásticas, o que aumenta as possibilidades de aplicação desse resíduo. O seu comportamento pseudoplástico observado no ensaio de reometria capilar também indica que o material obtido permite o processamento pelos métodos usuais.

Os Espectros de Infravermelho das amostras de composto de PVC e de blendas de PVC/EVA proveniente de resíduos despolimerizados em percentuais diferentes (2,5%, 5% e 7%) foram semelhantes devido aos pequenos teores de EVA presentes nas amostras e a presença do DOP (Di Octil Ftalato) do composto de PVC. Todas as amostras mantiveram-se hidrofílicas com a adição de quaisquer teores de EVA, porém observa-se que há diferenças estatisticamente significantes entre os resultados ângulo de contato. Entretanto, não há possibilidade de estabelecer uma tendência com relação à incorporação de EVA e o aumento ou diminuição do ângulo de contato em função das técnicas utilizadas.

Em relação aos ensaios mecânicos de tração nas blendas, as pequenas variações estudadas no percentual de EVA na blenda foram capazes de alterar a rigidez e consequentemente a fragilidade do material em, no máximo, 8%. As micrografias das blendas não apresentaram sinais nítidos de separação de fases o que pode indicar a boa miscibilidade

do sistema. A análise química indicou a presença de oxigênio, porém não é possível determinar se o elemento está relacionado ao EVA ou ao plastificante do composto.

Nos termogramas do composto de PVC e das blendas não foi possível realizar a perfeita identificação das transições vítreas dos materiais em função da presença do DOP. Sugere-se métodos mais precisos de análises, como DMTA visando à identificação mais precisa das transições vítreas para determinação da miscibilidade dos sistemas.

6 SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

- 1- Estudar a reação de despolimerização do EVA com o peróxido de hidrogênio por 1 hora para verificação da influencia da imersão no processo.
- 2- Ampliar os estudos de despolimerização do EVA com o auxílio de microondas, porém, com adaptações ao forno que promovam a agitação das partículas durante o procedimento.
- 3- Realizar maiores estudos sobre os efeitos da diminuição do tempo das despolimerizações, já que alguns resultados também mostraram-se muito próximos do obtido, porém com o tempos menores (150 minutos) o que geraria grande economia no processo de ozonização (Figura 35), caso fosse realmente possível.
- 4- Testar o uso de outros solventes não clorados no procedimento de ozonização visando mensurar o inchamento.
- 5- Promover variações de temperatura, concentração, granulometria e tempo, entre outros fatores, que poderiam eventualmente melhorar os resultados da despolimerização com ozônio.
- 6- Ampliar os estudos da blenda PVC virgem / EVA resíduo despolimerizado realizando ensaios mais aprofundados de caracterização das propriedades deste material, tais como o DMTA para melhor análise das transições vítreas e conseqüentemente da miscibilidade do sistema.
- 7- Estudar a adição de maiores teores de EVA (até 50%) na elaboração da blenda, porém utilizando um agente compatibilizante como o anidrido maleico-estireno-vinil acetato (em torno de 2-10%) (ÍMREN *et al.*, 2008).
- 8- Realizar ensaios de XPS nas blendas o que permitiria a melhor quantificação de seus componentes e auxiliaria no entendimento dos resultados de ângulo de contato.
- 9- Confeccionar a blenda PVC/ EVA resíduos despolimerizados com um plastificante diferente do DOP.

- 10- Caracterizar as blendas obtidas com ensaios específicos visando à aplicação no segmento de calçados.
- 11- Avaliar o efeito ou a influência da água no processo (hidrólise).

7 DIVULGAÇÕES

Durante a execução deste projeto ocorreram as seguintes publicações:

Artigos completos publicados em periódicos:

PRESTES, S. M. D.; MANCINI, S. D.; RODOLFO JR, A.; KEIROGLO, R. C. Construction and demolition waste as a source of PVC for recycling. **Waste Management and Research**, v. 30, p. 115-121, 2012.

Textos em jornais de notícias/ revistas:

MONTAGNOLI, R. M.; **PRESTES, S. M. D.**; MANCINI, S. D. Resíduos Industriais: Quem pagará a conta. *Jornal Cruzeiro do Sul*, Sorocaba-SP, p. A2, 01 jun. 2010.

Trabalhos completos publicados em anais de eventos:

- 1) **PRESTES, S. M. D.**; MONTAGNOLI, R. M.; MANCINI, S. D.; RODOLFO Jr., A.; MURBACH Jr., E. Caracterização dos Resíduos de EVA Provenientes da Indústria Calçadista Visando a Reciclagem Química. In: *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010*, Campos do Jordão-SP. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010.
- 2) MANCINI, S. D.; MONTAGNOLI, R. M.; GUERRERO, P. C.; **PRESTES, S. M. D.**; TOUBIA, C. M.; MURBACH JR., E. E LIMA, T. C. Desafios e Potencialidades da Reciclagem de Plásticos Termofixos. In: *26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011*, Porto Alegre-RS. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.

- 3) **PRESTES, S. M. D.**; MONTAGNOLI, R. M.; MANCINI, S. D.; LIMA, T. C., RODOLFO Jr, A. Otimização do Método de Despolimerização de EVA com Peróxido de Hidrogênio Através da Análise do Teor de Reticulação. In: *11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2011, Campos de Jordão-SP. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011.
- 4) **PRESTES, S. M. D.**; MANCINI, S. D.; RODOLFO Jr, A.; GIANELLI, B. F. Reciclagem química com ozônio de resíduos de EVA calçadista. In: *20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2012, Joinville-SC. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012.

Resumos expandidos publicados em anais de eventos:

- 5) MONTAGNOLI, R. M.; **PRESTES, S. M. D.**; MANCINI, S. D.; RODOLFO Jr. Análise Termogravimétrica de Resíduos de EVA Provenientes da Indústria Calçadista Visando a Reciclagem Química. In: *1º Simpósio dos Pós-Graduandos em Engenharia Civil e Ambiental da UNESP*, 2010, Sorocaba-SP. 1º Simpósio dos Pós-Graduandos em Engenharia Civil e Ambiental da UNESP, 2010.
- 6) MONTAGNOLI, R. M.; MANCINI, S. D.; **PRESTES, S. M. D.** Avaliação da Reciclabilidade de Resíduos de E.V.A. da Indústria Calçadista. In: *XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, 2010, Bauru-SP. XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010.
- 7) **PRESTES, S. M. D.**; MANCINI, S. D.; NOGUEIRA, A. R.; da CRUZ, N.C.; RANGEL, E. C. Recycling of Polymers aided by surface treatments. In: *1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos*, 2010, Sorocaba-SP. 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos, 2010.

Resumos publicados em anais de eventos:

- 8) MONTAGNOLI, R. M. ; **PRESTES, S. M. D.**; MANCINI, S. D. Avaliação do Potencial de Resíduos de EVA da Indústria Calçadista para Reciclagem Química. In: *VIII Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental e I Encontro Latino Americano de Estudantes de Meio Ambiente, 2010*, Foz do Iguaçu-PR. Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental e I Encontro Latino Americano de Estudantes de Meio Ambiente, 2010.

- 9) **PRESTES, S. M. D.**; MANCINI, S. D.; LIMA, T. de C.; MONTAGNOLI, R. M.; RODOLFO Jr, A. Desenvolvimento de métodos de despolimerização de EVA proveniente de resíduos da indústria calçadista visando a confecção de blendas. In: *3º Reunião Técnica da POSMAT, 2011*, Bauru-SP. 3º Reunião Técnica da POSMAT, 2011.

- 10) **PRESTES, S. M. D.**; MANCINI, S. D.; LIMA, T. C.; MONTAGNOLI, R. M.; RODOLFO Jr, A. Depolymerization of EVA footwear wastes with chlorinated solvent and ozone. In: *7º International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, 2012*, Sorocaba-SP. 7º International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, 2012.

Orientações:

Raquel Martins Montagnoli. *Resíduos de EVA provenientes da indústria calçadista: caracterização e possibilidades de recuperação*. 2011. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Ambiental) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo. Orientador: Sandro Donnini Mancini. Co-orientadora: Sabrina Moretto Darbello Prestes.

8 REFERÊNCIAS

ABIPLAST- Associação Brasileira da Indústria de Plástico. **O perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**. 2010. Disponível em: <www.abiplast.org.br>. Acesso em 08 out 2011.

AGRAVAL, K.; PRASAD, M; CHAKRABORTY, A.; VISHWAKARMA, C. B.; SHARMA, R. B.; SETUA, D. K. Studies on phase morphology and thermo-physical properties of nitrile rubber blends. **Journal of Thermal Analyses and Calorimetry**, v. 104 p. 1125-1133, 2011.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Barueri, Editora Manole Ltda., 2007.

ALEMANY, S.; JAVIER, F. **Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: métodos cinéticos**. 2002. 494f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Ingeniería Química - Universidad de Alicante, Alicante-Espanha, 2003. Disponível em:<<http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/10130>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry / E 1131 - 08**. Estados Unidos, 2008.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Methods for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer / D 3835**. Estados Unidos, 2008.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics / D 2765**. Estados Unidos, 2001.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Methods for Gross Calorific Value of Coal and Coke by Adiabatic Bomb Calorimeter/ D 2015**. Estados Unidos, 2000.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastomer / D 1238**. Estados Unidos, 2004.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness / D 2240-05**. Estados Unidos, 2005.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics / D 638-10**. Estados Unidos, 2010.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry / D 3418 - 08**. Estados Unidos, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NM 84, Método "A"**: Determinação do Teor de Cinzas. São Paulo, 6 p. 1996.

BENRACHEDI, K.; DELMAS, M.; RAYNAUD, G.; NGUYEN, V. T.; ABDENNADHER, M. N.; BOUTEVIN, B.; JAKUBOWSKI, M.; GASET, A.; BEM, R. K. N.; VAN NGUYEN, T. Process for the manufacture of an ethylene vinyl acetate based emulsion, emulsion obtained and applications. **Patente Americana e Francesa** n. WO9324546-A, 1993. Disponível em: < <http://www.wipo.int/patentscope/search/en/WO1993024546> >. Acesso em 26 set. 2011.

BENRACHEDI, K.; FAHIMI, A.; FARGERÉ, T.; DELMAS, M.; GASET, A. Modification of Bitumen Performances by Incorporating on Ethylene Vinyl-Acetate-Based Ozonized Waste. **Ozone: Science & Engineering**, v. 30, p. 275-281, 2008.

BIZZO, W. A. Apostila de Engenharia Mecânica 722 – Geração, distribuição e utilização de vapor – Cap 2 - Combustíveis. **Portal da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp**. Disponível em: < <http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP2.pdf> >. Acesso em: 01 de mar. de 2012.

BORREDON, E.; DELMAS, M.; GASET, A.; FAHIMI, A.; ABDENNADHER, M.; RAYNAUD, G.; JAKUBOWSKI, M.: Process for the treatment of polymers based on cross-linked eva and applications. **Patente Americana** n. 5373067, 1994. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/5373067.html>>. Acesso em 10 ago. 2009.

BRASKEM S.A. EVA - Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila. **Portal da empresa**. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/boletins/pdf_catalogos/EVA.pdf >. Acesso em 30 nov. 2009.

BRIANE, D.; DOAT, J. **Guide technique de la carbonisation: la fabrication du charbon de bois**. Aix-en-Provence, ÉDISUD, 1985. 180 p.

BRINKER, K. C. EVA Copolymers: Raw Materials for Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives. **Adhesives Age**, pp. 38-40, Aug. 1977.

BUREAU, E.; CABOT, C; MARAIS, S.; SAITER, J. M. Study of the α -relaxation of PVC, EVA and 50/50 EVA70/PVC blend. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1152-1158, 2005.

CAMPOS, P. Matérias-primas. **Vulcanizar & Crosslinking**. 2008. Disponível em: <<http://www.vulcanizar.com.br>>. Acesso em: 10 de ago. de 2009.

CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Art Líber, 2002.

CASTRO, F. C. Evento discute a reciclagem do PVC. **Revista Plástico Moderno**. Brasil, no 409, 2008. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm409/noticias/noticias01.html>>. Acesso em: 20 de abr. de 2009.

CHUAYJULJIT, S.; THONGRAAR, R.; SARAVARI, O. Preparation and properties of PVC/EVA/ Organomodified Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, p. 431-442, 2008.

CRISTINO, W. **Tratamento de efluente têxtil contendo corante reativo violeta 5: comparação entre os processos oxidativos avançados irradiados e não irradiados**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos) – Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul – SP, 2006.

CRUZ, S.A.; FAHAH, M.; ZANIN, M.; BRETAS, R. E. S.. Avaliação das propriedades reológicas de Blendas de PEAD Virgem/ PEAD Reciclado. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Brasil, v. 18, n. 2, p. 144-151, 2008.

DA COSTA, H.M.; VISCONTE, L.L.Y; NUNES, R.C.R. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Brasil, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.

DARBELLO, S. M. **Estudo da Reciclagem Mecânica de Poli (cloreto de vinila) – PVC-proveniente de resíduos da construção civil**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Sorocaba-SP.

DARBELLO, S. M., MANCINI, S. D., KEIROGLO, R.C., DA CRUZ, N.C., RANGEL, E.C. **Estudo da molhabilidade do PVC reciclado tratado com plasmas de SF₆**. In: Anais do 31º Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP, 2008.

DEBAPRIYA, D.; SUKUMAR, M.; ADHIKARI, B. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.73, p.2951, 1999.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre, EDIPUCRS, p.11-17, 2007.

DE MORAIS, S. A. L.; DO NASCIMENTO, E. A.; DE MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte 1- estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Arvore**, v. 29, nº 3, p. 461-470, 2005.

DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de Polímeros**. São Paulo, Artliber Editora, 2008.

DO VALE, A. T.; ABREU, V. L. S.; GONÇALEZ, J. C.; DA COSTA, A. F. Estimativa do Poder Calorífico Superior do carvão Vegetal de Madeiras de *Eucalyptus grandis* em função do Teor de carbono fixo e do Teor de materiais voláteis. **Brasil Florestal**, v. 73, p. 47-52, 2002.

DOS SANTOS, A. S.; SILVA, G. G. O tênis nosso de cada dia. **Revista Química Nova na Escola**, v. 31, nº 2, p.67-75, 2009.

ELIAS, H. G. **Macromolecules Volume 4: Applications of Polymers**. Weinheim: Ed. WILEY-VCH, 2009.

FAHIMI, A.; ABDENNADHER, M.; VAN NGUYEN, T.; RAYNAUD, G.; JAKUBOWSKI, M.; BORREDON, E.; DELMAS, M.; GASET, A.. Method for treating crosslinked polymers. **Patente Americana e Francesa** n. WO1993013164, 1991. Disponível em:<<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO1993013164&recNum=1&docAn=FR1992001181&queryString=fahimi&maxRec=1>>. Acesso em 26 set. 2011.

GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de varredura. In: CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo, Artliber Editora, 2003.

GOTOH, K.; MASUDA, H.; HIGASHITANI, K. (Ed.). **Powder Technolgy Handbook**. Editora Marcel Dekker Inc., 2ª Ed., Nova Iorque, 944 p.,1997.

HERNÁNDEZ, R.; PEÑA, J. J.; IRUSTA, L. & SANTAMARÍA, A. The effect of a miscible and an immiscible polymeric modifier on the mechanical and rheological properties of PVC. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 1011-1025, 2000.

ILDEFONSO, J. S. **Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero etileno acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (Processo Seco)**. 2007. 335 f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil: Transportes) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2007.

ÍMREN, D.; BOZTUG, A; YILMAZ, E.; ZENGİN, H. B. Viscometric investigation of compatibilization of the poly(vinyl chloride)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends by terpolymer of maleic anhydride-styrene-vinyl acetate. **Journal of Molecular Structure**, v. 891, p. 329-332, 2008.

INSTITUTO DO PVC. **Portal do Instituto**. Disponível em: <http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=65>. Acesso em 22 de jan. 2013.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo, Artliber Editora, 2003.

LARDJANE, N.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.. Migration of Additives in Simulated Landfills and Soil Bureau Degradation of Platicized PVC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 525-531, 2008.

LIMA FILHO, M. R. F. **A reciclagem de resíduos da indústria de calçados (EVA) na execução de painéis de vedação na construção civil: avaliação de desempenho**. 2008. 146 f. Tese (Mestrado em Engenharia Urbana) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa-PA, 2008. Disponível em: <http://bdtd.biblioteca.ufpb.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=288>. Acesso em 20 nov. 2010.

LISEVSKI, C. I.; WOLSKI, C. M. O; MUNARO, M.; SERTA, R. G.; MACHADO, R. P.; KOWALSKI, E.; POMBEIRO, A. Estudo do efeito do ozônio gerado durante ensaios elétricos em equipamentos de segurança confeccionados em borracha natural. **Polímeros**, São Carlos, 2012.

LIU, Y.; XIE, B. H.; YANG, W.; ZANG, W. Q.; FENG, J. M.; YANG, M.B. Morphology and fracture behavior of poly(vinyl chloride)/ethylene-vinyl acetate copolymer blends. **Polymer Testing**, v. 26, p. 388-395, 2007.

LOBO, H.; BONILHA, J. V. **Handbook OF Plastics Analysis**. Editora Marcel Dekker Inc., 2^a Ed., Nova Iorque, 656, 2003.

LOVISON, V. M. J. *et al.* **Metrologia e Ensaios Básicos na Indústria da Borracha**. São Leopoldo: CETEPO – SENAI, 2003.

MADALENO, E.; ROSA, D. DOS S.; ZAWADZKI, S. F; PEDROSO, T. H; RAMOS, L .P. Estudo do uso de Plastificantes de fontes Renovável em composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 263-270, 2009.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R.S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, p. 198-205, 2007.

MANCINI, S.D. **Estudos de Hidrólise de PET Pós-Consumo no Estado Sólido Visando a Reciclagem Química**. 2001. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. Rio de Janeiro: Ed. Edgard Blücher, 1991.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo, Artliber Editora, 2003.

MEGHALA, D.; RANGANATHAIH, C..Characterization of interfaces in Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) based ternary polymer blends: A new approach from positron lifetime spectroscopy. **Polymer**, v 53, p 842-850, 2012.

METCALF & EDDY, INC, **Wastewater engineering: treatment and reuse**. Nova York,,: McGraw-Hill, 2003.

MONTEIRO, E. E. C.; THAUMATURGO, C. Surface Phenomena and Polymer Miscibility of PVC/EVA blends. **Composites Science and Technology**, v. 57, p. 1159-1165, 1997.

MORITA, A. T.; TOMA, M. S.; DE PAOLI, M. A. Módulo de Reometria Capilar e Auto Reforçamento de Baixo Custo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 68-72, 2005.

MOTHÉ, C. G.; TAVARES, M. I. B. Study of recycling and biodegradability of ethylene-co-vinyl acetate reject by thermal analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 57, p. 183-186, 1997.

OBERZINER, A. L. B.; SOARES, J. L.; MOREIRA, R. F. P. M. **Estudo da Adsorção de CO₂ em carvão mineral catarinense**. In: Anais do 6º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas, SP, 2005.

OENNING JUNIOR, A. **Avaliação de tecnologias avançadas para reuso de água em indústria metal-mecânica**. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PA, 2006.

PACHEKOSKI, W. M. **Desenvolvimento de blendas poliméricas do polímero biodegradável poli-hidroxibutirato (PHB) com polipropileno (PP)**. 2001. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2001.

PIMENTEL, U. H. O. **Utilização de Resíduos da Indústria de Calçados em Blocos de Vedação com Novas Geometrias**. 2005. 140 f. Tese (Mestrado em Engenharia Urbana) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa-PA, 2005. Disponível em: <http://bdtd.biblioteca.ufpb.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=268>. Acesso em 20 nov. 2010.

PISTOR, V.; SCURACCHIO, C. H.; OLIVEIRA, P. J. Devulcanization of Ethylene-Propylene-Diene Polymer Residues by Microwave- Influence of Presence of Paraffinic Oil. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, p. 697-703, 2011.

POUCHERT, C. J. **The Aldrich Library of FT-IR Spectra**. Estados Unidos: Wiley, 1997.

PRESTES, S. M. D.; MANCINI, S. D.; RODOLFO JR, A.; KEIROGLO, R. C. Construction and demolition waste as a source of PVC for recycling. **Waste Management and Research**, v. 30, p. 115-121, 2012

QUIRINO, W. F.; DO VALE, A.T; DE ANDRADE, A. P A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder Calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos. **Revista da Madeira**, v. 89, p. 100-106, 2005.

RANGANATHAIAH, C. Characterization of interfacial adhesion in binary polymer blends: a new approach based on positron lifetime study. **Journal of Polymer Engineering**, v. 31, p. 97-103, 2011.

RANGEL, E. C.; GADIOLI, G. Z.; CRUZ, N.C.. Investigations on the Stability of Plasma Modified silicon Surfaces. **Plasmas and Polymers**. EUA, v.9, n. 1, p. 35-49, 2004.

REICH, L. & STIVALA, S. S.. **Elements of Polymer Degradation**. Nova Iorque: McGraw Hill. 1971.

RODOLFO JR., A.; NUNES, L.R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2006.

SCURACCHIO, C.H.; WAKI, D.A.; BRETAS, E.S.R. Caracterização Térmica e Reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Brasil, v. 16, n. 1, p. 46-52, 2006.

SIESLER, H.W. & MORITZ, K. Holland - **Infrared Raman and spectroscopy of polymers. Practical Spectroscopy Series**. Ed. Marcel Dekker, São Paulo-SP, 1990.

SILVA, M. W.; CARVALHO, L. H.; FOOK, M. V. L.; LEITE, B. E.; SANTOS, A. A. **Determinação do teor de reticulação dos resíduos de EVA da indústria calçadista**. In: Anais do 18º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, 2008.

SILVA, D. A.; ROMAN, H. R.. Caracterização microestrutural de pastas de cimentos aditivadas com polímeros HEC e EVA. **Ambiente Construído**, v.2, n.2, p. 31-46, 2002.

SUTANTO, P.; LAKSMANA, F.L.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L.P.B.M.. Modeling on the kinetics of an EPDM devulcanization in an internal batch mixer using an amine as the devulcanizing agent. **Chemical Engineering Science**, v.61, n.19, p. 6442-6453, 2006.

TITOW, W. V.. **PVC Technology**. Ed. Elsevier Applied Science Publishers, Londres, 1984.

U.S. PHARMACOPEIA – USP32-NF27 S2. **Chapter 5: General Notices – Monograph Components**. Rockville, Maryland, EUA, 2009. Disponível em: <<http://www.uspnf.com/uspnf/pub/index?usp=32&nf=27&s=2&officialOn=December%201,%202009>>. Acesso em 12 jan. 2010.

VELHO, S. R. K. Reciclagem de calçados: atualidades e oportunidades. **Revista Tecnicouro**. Brasil, Maio-Junho, p. 50-52, 2007. Disponível em: <http://www.tecnicouro.com.br/226/materias/226_at.pdf>. Acesso em: 29 de abr. de 2009.

WIEBECK, H.; PIVA, A. M. **Reciclagem Mecânica do PVC**. São Paulo: Instituto do PVC, 1999.

ZANCHET, A.; CARLI, L. N.; GIOVANELA, M.; CRESPO, J. S.; SCURACCHIO, C.H.; NUNES, R.C.R. Characterization of Microwave-Devulcanized Composites of Ground SBR Scraps. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 41, n. 1, p. 175-189, 2009.

ZHANG, Z.; CHEN, S; ZHANG, J. Synergistic toughening effect of chlorinated polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer on the poly (vinyl chloride)/poly (α -methylstyrene-acrylonitrile) blends via compatibilization. **Polymer Testing**, v. 30, p. 534-542, 2011.

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