

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de
Materiais e Processos Industriais**

JOSIAS JUNG E SILVA

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE EVA DA
INDÚSTRIA CALÇADISTA NA INDÚSTRIA DE
ARTEFATOS DE BORRACHA**

**Novo Hamburgo
2021**

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de
Materiais e Processos Industriais**

JOSIAS JUNG E SILVA

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE EVA DA
INDÚSTRIA CALÇADISTA NA INDÚSTRIA DE
ARTEFATOS DE BORRACHA**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Materiais e Processos
Industriais como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre
em Tecnologia de Materiais e
Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Fabricio Celso

**Novo Hamburgo
2021**

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Silva, Josias Jung e.

Reaproveitamento de resíduos de EVA da indústria calçadista na indústria de artefatos de borracha / Josias Jung e Silva. – 2021. 89 f. ; il. color. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais) – Universidade Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2021.

Inclui bibliografia e apêndice.

“Orientador: Prof. Dr. Fabricio Celso”.

1. Borracha. 2. Resíduos - reaproveitamento. 3. Indústria calçadista. I. Título.

CDU 685.34.03/.04

Bibliotecária responsável: Tatiane de Oliveira Bourscheidt – CRB 10/2012

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de
Materiais e Processos Industriais**

JOSIAS JUNG E SILVA

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE EVA DA
INDÚSTRIA CALÇADISTA NA INDÚSTRIA DE
ARTEFATOS DE BORRACHA**

Dissertação de mestrado aprovada pela banca examinadora em 29 de abril de 2021, necessária para conferir ao autor o título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

Componentes da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Pandolfo Carone
Universidade Feevale

Prof.^a Dr.^a Vanusca Dalosto Jahno
Universidade Feevale

Dr. André L. S. da Silva
Instituto SENAI Inovação em Engenharia de
Polímeros

RESUMO

A utilização de resíduos de Etileno Vinil Acetato (EVA) da indústria calçadista na formulação de compostos elastoméricos tem sido uma alternativa ao descarte em aterros sanitários ou incineração nos fornos da indústria de cimento. Pesquisas propõem a incorporação desse tipo de material em diversos tipos de elastômeros termofixos, como as borrachas vulcanizadas, ou mesmo em termoplásticos como o PP, PEBD ou PVC. Neste trabalho, foram avaliados os efeitos da incorporação do resíduo de EVA em um composto de borracha do tipo estireno-co-butadieno (SBR). O resíduo é oriundo do descarte de aparas geradas durante a fabricação de palmilhas fornecidas para a indústria calçadista. O resíduo foi micronizado e então incorporado em uma formulação de borracha em diferentes concentrações, 0, 10, 20 e 30 phr. As formulações foram processadas em misturador fechado tipo Banbury com posterior homogeneização em misturador aberto tipo moinho de rolos. A conformação e reticulação foram efetuadas em prensa com fechamento hidráulico e aquecimento a vapor. A partir de corpos de prova padronizados, foram avaliadas as propriedades de dureza, densidade, resistência a abrasão, tensão na ruptura, alongamento, resistência ao rasgamento, módulo a 100, 200 e 300%. A morfologia do resíduo foi avaliada empregando microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. As propriedades térmicas das formulações foram avaliadas por termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória. A densidade de ligações cruzadas foi determinada pela equação de Flory-Rehner. O módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') em função da temperatura foram obtidos empregando um analisador dinâmico-mecânico. Os resultados obtidos indicam que a adição do resíduo na formulação da borracha provoca um aumento nas propriedades de resistência à tração, resistência ao rasgamento e rigidez abaixo de 0 °C, ao mesmo tempo que são preservadas as propriedades de alongamento na ruptura, resistência à abrasão, viscosidade e as características de cura. Os resultados mostraram que o valor da Tg diminuiu conforme foi adicionado o resíduo na formulação, sugere-se que o aumento das ligações cruzadas e a presença do resíduo ligado fisicamente a matriz elastomérica estejam contribuindo para a redução da mobilidade das cadeias do elastômero, dessa forma modificando a temperatura de transição vítrea. Apesar disso, a incorporação do resíduo na formulação de borracha aparentou não influenciar a estabilidade térmica nas formulações avaliadas. Os resultados demonstram que seria tecnicamente viável o reaproveitamento do resíduo de EVA em uma formulação de borracha do tipo SBR.

Palavras-chave: Borracha, Resíduos de Etileno Vinil Acetato, SBR.

ABSTRACT

The use of ethylene vinyl acetate (EVA) residues from the footwear industry in the formulation of elastomeric compounds has been an alternative to disposal in landfills or incineration in cement industry furnaces. Research proposes the incorporation of this type of material in several types of thermoset elastomers, such as vulcanized rubbers, or even in thermoplastics such as PP, LDPE or PVC. In this work, the effects of incorporating the EVA residue into a rubber compound of the styrene-co-butadiene type (SBR) were evaluated. The waste comes from the disposal of chips generated during the manufacture of insoles supplied to the footwear industry. The residue was micronized and then incorporated into a rubber formulation in different concentrations, 0, 10, 20 and 30 phr. The formulations were processed in a closed Banbury mixer with subsequent homogenization in an open roller mill mixer. Conformation and cross-linking were carried out in a press with hydraulic closure and steam heating. Based on standardized specimens, the properties of hardness, density, abrasion resistance, tensile strength, elongation, tear resistance, modulus at 100, 200 and 300% were evaluated. The morphology of the residue was evaluated using scanning electron microscopy and optical microscopy. The thermal properties of the formulations were evaluated by thermogravimetry and differential exploratory calorimetry. The crosslink density was determined by the Flory-Rehner equation. The storage (E') and loss (E'') modules as a function of temperature were obtained using a dynamic-mechanical analyzer. The results obtained indicate that the addition of the residue in the rubber formulation causes an increase in the properties of tensile strength, tear resistance and stiffness below 0 °C, at the same time that the elongation properties in rupture, abrasion resistance are preserved, viscosity and curing characteristics. The results showed that the Tg value decreased as the residue was added to the formulation, it is suggested that the increase in crosslinks and the presence of the residue physically bound to the elastomeric matrix are contributing to the reduction of the mobility of the elastomer chains, thus modifying the glass transition temperature. Despite that, the incorporation of the residue in the rubber formulation did not seem to influence the thermal stability in the evaluated formulations. The results demonstrate that it would be technically feasible to reuse the EVA residue in an SBR-type rubber formulation.

Keywords: Rubber, ethylene vinyl acetate wastes, SBR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do SBR.....	19
Figura 2: Representação esquemática da reação de vulcanização.....	20
Figura 3: Formação das ligações cruzadas.....	20
Figura 4: Propriedades versus densidade de reticulação.....	21
Figura 5: Estrutura química do EVA.....	22
Figura 6: Misturador fechado tipo Kneader.....	25
Figura 7: Moinho de dois rolos.....	26
Figura 8: Resíduo da indústria calçadista proveniente de palmilhas de EVA expandido.....	33
Figura 9: Esqueleto da palmilha conformada de EVA expandido.....	33
Figura 10: Fluxograma fabricação de EVA expandido até corte de palmilha e etapas com geração de resíduo.....	34
Figura 11: Moinho de discos.....	35
Figura 12: Resíduo termofixo de EVA micronizado e peneirado.....	36
Figura 13: Representação esquemática de uma curva reométrica.....	38
Figura 14: Gráfico da distribuição granulométrica do EVAR.....	45
Figura 15: Micrografias do resíduo micronizado.....	45
Figura 16: Micrografia de MEV do resíduo micronizado.....	46
Figura 17: Gráfico da variação de ML em função da quantidade de resíduo.....	47
Figura 18: Gráfico da variação de MH em função da quantidade de resíduo.....	48
Figura 19: Gráfico da variação de ts1 em função da quantidade de resíduo.....	48
Figura 20: Gráfico da variação de t90 em função da quantidade de resíduo.....	49
Figura 21: Gráfico da variação do ΔM em função da quantidade de resíduo.....	50

Figura 22: Gráfico da variação do ΔM e densidade de ligações cruzadas em função da quantidade de resíduo.....	51
Figura 23: Gráfico da variação de viscosidade em função da quantidade de resíduo.....	52
Figura 24: Gráfico da variação de dureza em função da quantidade de resíduo.....	53
Figura 25: Gráfico da variação de densidade em função da quantidade de resíduo.....	54
Figura 26: Gráfico da variação de resistência a abrasão em função da quantidade de resíduo.....	55
Figura 27: Gráfico da variação de tensão na ruptura em função da quantidade de resíduo.....	56
Figura 28: Gráfico da variação do alongamento na ruptura em função da quantidade de resíduo.....	56
Figura 29: Gráfico da comparação do módulo a 100, 200 e 300% em função da quantidade de resíduo.....	58
Figura 30: Gráfico da comparação do índice de reforço (M300/M100) em função da quantidade de resíduo.....	58
Figura 31: Gráfico da variação da resistência ao rasgamento em função da quantidade de resíduo.....	59
Figura 32: Gráfico do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura entre as formulações estudadas.....	60
Figura 33: Gráfico do módulo de perda (E'') em função da temperatura entre as formulações estudadas.....	61
Figura 34: Imagens da superfície das formulações (a) R0; (b) R10; (c) R20; (d) R30.....	63
Figura 35: Micrografia na superfície de fratura criogênica (a) R0; (b) R10 ;(c) R20; (d) R30.....	64
Figura 36: Termogramas de TGA das formulações.....	65
Figura 37: Termogramas da DrTGA das formulações.....	66
Figura 38: Termogramas de DSC das formulações.....	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificação dos ingredientes em uma formulação de borracha.....	17
Quadro 2: Tipos básicos de borracha E-SBR.....	19
Quadro 3: Propriedades do EVA em função do teor de acetato de vinila.....	24
Quadro 4: Classificação das categorias de reciclagem.....	28
Quadro 5: Poder calorífico de materiais plásticos e combustíveis comuns.....	30
Quadro 6: Matérias primas utilizadas para formulação de borracha.....	32
Quadro 7: Composição do produto de origem do EVAR.....	35
Quadro 8: Formulações avaliadas com variação na quantidade de EVAR.....	37
Quadro 9: Granulometria do EVAR conforme tamanho da peneira.....	44
Quadro 10: Densidade de ligações cruzadas nas formulações.....	50
Quadro 11: Resultados obtidos pela análise termogravimétrica.....	66
Quadro 12: Resultados obtidos na análise de DSC.....	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – *American Society for Testing and Materials* – Sociedade Americana de Testes e Materiais

DSC – *Differential scanning calorimetry* – Calorimetria exploratória diferencial

DMA – *Dynamic mechanical analysis* – Análise dinâmico mecânica

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

EVA – *Ethylene vinyl acetate* – Polietileno-co-acetato de vinila

EVAR – Resíduo termofixo de EVA

MBTS – *Mercapto benzothiazole sulfenamide* – Dissulfeto de dibenzotiazol

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MPa – Mega Pascal

NBR – *Nitrile butadiene rubber* – Borracha nitrílica

NR – *Natural rubber* – Borracha natural

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PFI – *Prüf und Forschungsinstitut für die Schuhherstellung* – Instituto de Ensaios e Pesquisas para Fabricação de Calçados, Pirmasens, Alemanha

phr – *Parts per hundred rubber* – Partes por cem partes de borracha

SBR – *Styrene butadiene rubber* – Borracha de estireno-butadieno

TAC – Triálililcianurato

TAIC – Triálililisocianurato

T_c – *Crystallization temperature* – Temperatura de cristalização

T_g – *Glass transition temperature* – Temperatura de transição vítrea

TGA – *Thermogravimetric analysis* – Análise termogravimétrica

T_m – *Melting temperature* – Temperatura de fusão cristalina

VA – Vinil acetato

ZBEC – *Zinc dibenzyl dithiocarbamate* – Dibenzil ditiocarbamato de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1. BORRACHA.....	15
2.2. BORRACHA ESTIRENO-CO-BUTADIENO (SBR).....	18
2.3. REAÇÃO DE VULCANIZAÇÃO.....	20
2.4. POLIETILENO-CO-ACETATO DE VINILA (EVA)	22
2.4.1. Teor de acetato de vinila (VA)	24
2.5. EVA EXPANDIDO – PROCESSO DE FABRICAÇÃO.....	25
2.6. RECICLAGEM DO EVA	27
2.6.1. Reciclagem Mecânica (primária e secundária).....	28
2.6.2. Reciclagem Química (terciária).....	29
2.6.3. Reciclagem Energética.....	30
3. METODOLOGIA.....	32
3.1. MATÉRIAS PRIMAS	32
3.2. RESÍDUO TERMOFIXO DE POLIETILENO-CO-ACETATO DE VINILA (EVAR).....	33
3.3. PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE BORRACHA	36
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES.....	38
3.4.1. Determinação das características de vulcanização.....	38
3.4.2. Determinação da viscosidade Mooney.....	39
3.4.3. Determinação das propriedades de tensão-deformação	39
3.4.4. Determinação da dureza Shore A.....	39
3.4.5. Resistência ao desgaste por abrasão.....	40
3.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
3.4.7. Análise termogravimétrica (TGA).....	40
3.4.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	41
3.4.9. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	41
3.4.10. Microscopia ótica.....	42
3.4.11. Determinação da densidade de ligações cruzadas	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	44
4.2. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE CURA E VISCOSIDADE.....	47
4.3. COMPORTAMENTO FÍSICO-MECÂNICO DAS FORMULAÇÕES	
CONTENTO RESÍDUO	53
4.3.1. Influência da incorporação de resíduo de EVA na dureza.....	53
4.3.2. Análise da incorporação de resíduo de EVA na densidade.....	54
4.3.3. Avaliação da incorporação de resíduo de EVA na resistência a abrasão	55
4.3.4. Efeitos da incorporação de resíduo de EVA na resistência a tração	56
4.3.5. Análise da incorporação de resíduo de EVA na resistência ao rasgamento.....	59

4.3.6. <i>Influência do resíduo nas propriedades dinâmico mecânicas (E' e E'') e térmicas (T_g)</i>	60
4.4. ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS FORMULAÇÕES CONTENDO RESÍDUO.....	62
4.5. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO RESÍDUO NA ESTABILIDADE TÉRMICA ...	65
4.6. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO RESÍDUO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS (T_m E T_c)	67
5. CONCLUSÃO.....	70
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
REFERÊNCIAS.....	72
ANEXO A – TERMOGRAMAS DE DSC DAS FORMULAÇÕES	87
ANEXO B – TERMOGRAMAS DE TGA E DRTGA DAS FORMULAÇÕES	89

1. INTRODUÇÃO

A empresa Tacosola Borrachas Ltda tem atuado no mercado calçadista há mais de 15 anos e nos últimos anos tem visto a geração de resíduos tomar dimensões expressivas. Dentro da empresa, o setor de fabricação de placas de Etileno Vinil Acetato (EVA) expandido é o que tem a maior produção em toneladas/mês, conseqüentemente, neste setor é gerada a maior quantidade de resíduo. Além disso, a sobra dos recortes realizados pela indústria do calçado, devido a acordos comerciais, retorna ao fabricante. Há ainda, um agravante para armazenamento do resíduo, que é a massa específica baixa, aproximadamente 150 kg/m^3 , resultando em um grande volume ocupado dentro da planta para armazenamento desse resíduo antes do descarte.

O custo para descarte correto desse tipo de resíduo sólido é muito alto devido a cobrança ser sobre o metro cúbico descartado, dessa forma o custo por Kg toma proporções consideráveis. Em 2019, a empresa dispendeu 2,29% do faturamento na disposição de 1.038 toneladas de resíduos de EVA em aterros industriais. Em 2020, o dispêndio foi um pouco menor, com 2,03% do faturamento destinado a custear o descarte de 738 toneladas do resíduo. O montante despendido nesse passivo ambiental deixa de ser reinvestido na empresa e é literalmente enterrado.

O desafio para aproveitamento desse resíduo dentro da própria planta é desafiador. Além do retorno desse resíduo ao composto de origem, existe a possibilidade de reaproveitamento dentro de outros produtos. Esse trabalho objetiva validar a incorporação de resíduo termofixo a base de EVA em uma formulação comercial de borracha do tipo SBR, destinada a fabricação de solas para calçados de uso diário/casual.

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Caracterizar a morfologia dos resíduos de EVAR e das formulações de SBR contendo EVAR;
- Conhecer a influência do EVAR nas propriedades mecânicas das formulações de SBR contendo EVAR;
- Determinar a estabilidade térmica e as transições térmicas das formulações de SBR contendo EVAR;
- Avaliar a viabilidade técnica para reutilização do EVAR em formulações de SBR dentro da cadeia calçadista.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para embasamento desse trabalho foi realizado uma revisão nos tópicos como borracha, conceitos de formulações, borracha do tipo SBR, reação de vulcanização, além de buscar trazer o máximo de informações sobre a resina de EVA e todo processo de fabricação do EVA expandido e sua reciclagem, visto ser a fonte do resíduo tema desse estudo.

2.1. BORRACHA

A palavra borracha provém do Português, sendo o nome dado ao odre de couro utilizado para o transporte de vinho e água, o qual passou a ser feito de látex de borracha. A palavra elastômero passou a ser utilizada para designar materiais com características semelhantes às da borracha. A palavra borracha não guarda qualquer semelhança com as denominações correspondentes em outros idiomas, sendo na língua Francesa, *caoutchouc*, proveniente da palavra indígena, *cahutchu*; em Espanhol, *caucho*; em Inglês, *rubber*, derivada de “*Indian rubber*” e do verbo “*to rub*”, que significa friccionar, pois o produto era utilizado como apagador de grafite de lápis; em Italiano, *gomma*; e em Alemão, *gummi* (MANO, 2001).

Os elastômeros, também conhecidos como borrachas, possuem características próprias e únicas, como a elasticidade, que é a capacidade que certas estruturas químicas possuem de sofrer grandes deformações mesmo quando submetidas a baixas tensões e que quando removidas, retornam quase que instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensão, em um processo reversível (CANEVAROLO, 2006; AHMADI, 2015; SISANTH, 2017).

Canevarolo (2006) classifica as borrachas como macromoléculas poliméricas ligadas por ligações covalentes. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição e

dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras.

Borrachas são polímeros amorfos e são viscoelásticos por natureza. Esses materiais têm baixas propriedades mecânicas e térmicas. Para superar este problema, vários ingredientes são adicionados a matriz de borracha para melhorar suas propriedades funcionais, esse processo é denominado composição. Em outras palavras, é a ciência de selecionar e combinar elastômeros e aditivos para obter uma mistura uniforme que desenvolverá as condições físicas e propriedades químicas para o produto acabado (AHMADI, 2015; SISANTH, 2017).

Os principais objetivos da composição da borracha são:

- Satisfazer as propriedades finais (requisitos de serviço)
- Satisfazer os melhores requisitos de processamento
- Para manter um equilíbrio entre as propriedades e custo.

Os requisitos de processamento incluem a mistura adequada (incorporação, dispersão e plastificação) dos ingredientes de composição na matriz elastomérica. A melhor mistura também dá uma ideia sobre a viscosidade, segurança contra pré-vulcanização e características de moldagem do composto de borracha. Os requisitos de propriedade incluem dureza, propriedades de tração (tensão e alongamento na ruptura, módulo), resistência ao rasgo, resistência à abrasão e propriedades de flexão (AHMADI, 2015; SISANTH, 2017).

O elastômero é o ingrediente principal na lista de ingredientes em uma composição, portanto, está sempre no topo da lista em formulações e é expresso como 100 phr (SISANTH, 2017). Todas as formulações apresentam 100 phr de borracha, *parts per hundred rubber* (phr) significa que a quantidade de um determinado material é relativa a cem partes de borracha na formulação (ROCHA, E., 2000).

A ASTM (*American society for testing and materials*) D5899:2019 apresenta dezoito diferentes classificações para os ingredientes de formulações de borracha considerando suas funções na formulação, conforme apresentados no Quadro 1.

Quadro 1: Classificação dos ingredientes em uma formulação de borracha

Ingrediente	Função em uma formulação
Aceleradores	Substâncias químicas orgânicas usadas para acelerar a cura.
Agentes antiestáticos	Compostos químicos usados para a redução do acúmulo eletrostático
Agentes de vulcanização	Diretamente responsáveis pela formação das ligações cruzadas durante o processo de cura da borracha.
Ativadores	São aditivos químicos que ativam o acelerador na cura e melhoram sua eficiência. O ácido esteárico e óxido de zinco juntos são os mais utilizados.
Agentes expansores	Estes produtos químicos se decompõem na temperatura de cura para liberar gás no complexo e formar a estrutura celular.
Antidegradantes	Esta classe inclui antioxidantes, antiozonantes e ceras de proteção. Estes agentes retardam a deterioração das formulações de borracha curadas expostos ao oxigênio, ozônio, calor, luminosidade e flexão mecânica.
Auxiliares de processo	Utilizados como redutores de viscosidade das formulações elastoméricas. Seu uso melhora o comportamento no processamento das formulações. Alguns exemplos incluem óleos minerais, parafínicos, naftênicos e aromáticos, vários plastificantes do tipo éster e sabões.
Borrachas	É o mais importante grupo de ingredientes da formulação. Existem mais de vinte e quatro diferentes tipos de borracha.
Cargas, extensores e agentes de reforço	O material mais utilizado deste grupo é o negro de fumo. Argilas, carvão moído e resinas de reforço também são usados. Duas categorias de cargas são muito importantes: as cargas de reforço que contribuem para a melhoria de alguma propriedade e as cargas inertes ou de enchimento que não influenciam nas propriedades, mas são utilizadas para redução de custos ou melhorias no processamento das formulações elastoméricas.
Elastômeros termoplásticos	Podem ser processados de forma similar aos plásticos, a elevadas temperaturas, mas comportam-se como borracha curada a temperatura ambiente.
Fungicidas	São muito utilizados em materiais com aplicação externa (intemperismo).
Odorantes	Usados para neutralizar odores indesejados ou para produzir um odor específico nos produtos de borracha.
Pigmentos e corantes	Podem ser corantes inorgânicos como óxido de ferro ou dióxido de titânio ou corantes orgânicos.
Promotores de adesão	Aditivos usados nas formulações para melhorar a aderência metal/borracha. Tais ingredientes incluem doadores de metileno, doadores de resorcinol e sais de cobalto.
Promotores de acoplamento para cargas brancas	Comumente utilizados para melhorar a compatibilidade de preenchimento e reforço de agentes e/ou dispersão no elastômero. Os agentes podem ser organosilanos, aminas e titanatos.
Retardadores e inibidores	Proporcionam maior segurança de processo para a formulação, permitindo reprocessamento desta sem ativar prematuramente a reação de cura (história térmica do material).
Retardante de chama	Incluem doadores de halogênio, certos óxidos metálicos e hidratos.

Fonte: Adaptado de GRISON, 2010.

Conforme Grison (2010), entre os mais de 24 tipos de borrachas existentes, a borracha do tipo SBR é a mais comum mundialmente.

2.2. BORRACHA ESTIRENO-CO-BUTADIENO (SBR)

O termo, borracha sintética, refere-se a materiais emborrachados produzidos por síntese química. Estes materiais são homo ou copolímeros de monômeros de dieno por técnicas de polimerização em emulsão ou solução. Diferentes tipos de borrachas sintéticas estão disponíveis no mercado com base na técnica de polimerização e na proporção de monômeros. As borrachas sintéticas são fabricadas para superar a desvantagem da borracha natural (resistência ao óleo, resistência à chama, e resistência às intempéries). Borrachas sintéticas geralmente utilizadas são estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), nitrílica (NBR), Policloropreno (CR), butílica (IIR), silicone (Q), etc (HARPER, 2002; SISANTH, 2017).

A borracha de estireno butadieno (*Styrene butadiene rubber*) é o elastômero sintético de maior volume produzido globalmente, sendo produzido pela copolimerização aleatória de dois monômeros que são o butadieno e estireno. Durante a Segunda Guerra Mundial a produção foi implantada em grande escala nos Estados Unidos e na Alemanha para substituir a borracha natural e suprir a alta demanda por borracha na época. Pode ser produzida pela copolimerização de estireno e butadieno, tanto via solução como por emulsão (HARPER, 2002; CANEVAROLO, 2006; SISANTH, 2017; BHATIA, 2019).

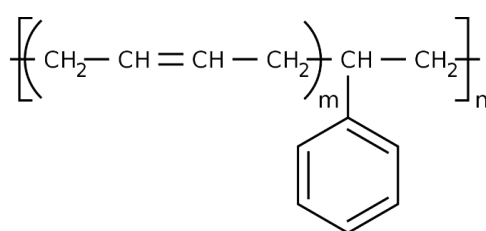
A polimerização por emulsão (E-SBR) via radicais livres, é realizada em duas temperaturas diferentes: 50° C (grau de emulsão a quente) e 5 a 10 °C (grau de emulsão a frio). No processo a quente, um iniciador como o persulfato de potássio é usado e no processo a frio um iniciador redox é usado. O SBR produzido a frio mostra melhor resistência à abrasão e boas propriedades dinâmicas (SISANTH, 2017; SPEIGHT, 2020).

A polimerização em solução (S-SBR) usa catalisadores aniônicos na presença de solvente hidrocarbônico, como o hexano ou ciclohexano. O S-SBR possui distribuição de peso molecular estreito, maior peso molecular e maior teor de cis-1,4-polibutadieno do que E-SBR. O SBR via solução apresenta maior resistência à tração em relação ao SBR via emulsão (SISANTH, 2017; SPEIGHT, 2020).

A razão entre estireno e butadieno influencia as propriedades da borracha. Quanto maior a razão de estireno, maior é a dureza da borracha e maior é a temperatura de transição vítrea (T_g) que pode variar de -55 a -35 °C (SONG, 2017; SISANTH, 2017; REMESH, 2020).

O principal uso do SBR é para a produção de pneus para automóveis, motocicletas e caminhões. Outros usos incluem correias transportadoras, solas de sapato, materiais à prova d'água, adesivos, produtos moldados e extrudados, goma de mascar, tintas, forros de carpetes, etc. Além de baixo custo, o SBR tem resistência ao envelhecimento por calor e ao desgaste um pouco melhor do que a borracha natural (HARPER, 2002; SISANTH, 2017; SONG, 2017). A estrutura do SBR é ilustrada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura química do SBR



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2015.

O Quadro 2 lista as principais classes de SBR amplamente estabelecidas pela razão estireno / butadieno, condições de polimerização como temperatura de reação e produtos químicos auxiliares adicionados durante a polimerização (HARPER, 2002).

Quadro 2: Tipos básicos de borracha E-SBR

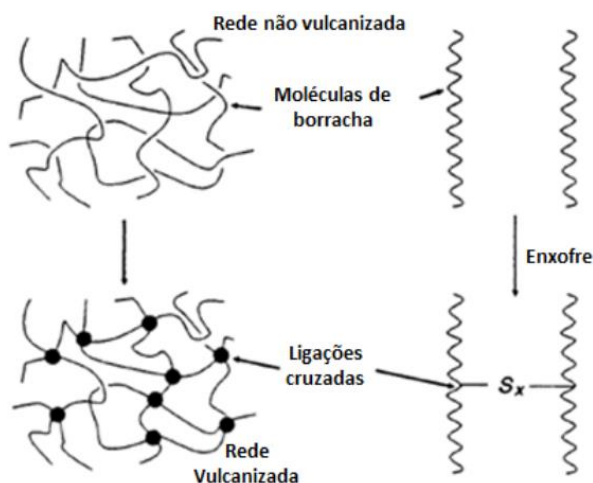
Série	Tipo
1000	SBR produzidos a quente
1500	SBR sem óleos extensores e produzidos a frio
1600	SBR produzidos a frio, com negro de fumo e com 14 phr ou menos de óleo
1700	SBR produzidos a frio e com óleo
1800	SBR produzidos a frio, com negro de fumo e com mais de 14 phr de óleo
1900	SBR com teor de estireno e cargas variados

Fonte: Adaptado de SISANTH, 2017.

2.3. REAÇÃO DE VULCANIZAÇÃO

A vulcanização é responsável por converter a rede de cadeias aleatórias independentes em estruturas tridimensionais unidas por ligações cruzadas, conforme Figura 2. A vulcanização é definida como um processo de junções de rede quimicamente ligadas por pontos ou inserções entre cadeias de polímeros (CORAN, 2002).

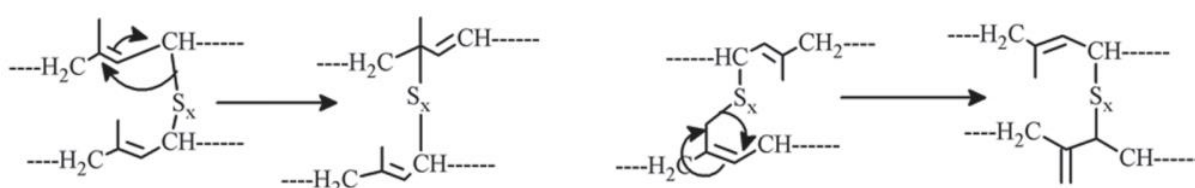
Figura 2: Representação esquemática da reação de vulcanização



Fonte: CORAN, 2002.

Durante o processo de vulcanização os sítios mais ativos para a formação das ligações cruzadas são os átomos de hidrogênios alílicos, adjacentes ao carbono da ligação dupla. Nesta posição os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de enxofre, e consequentemente estes se ligam a outra cadeia polimérica, como ilustra a Figura 3 nas duas situações (JOSEPH, 2015).

Figura 3: Formação das ligações cruzadas

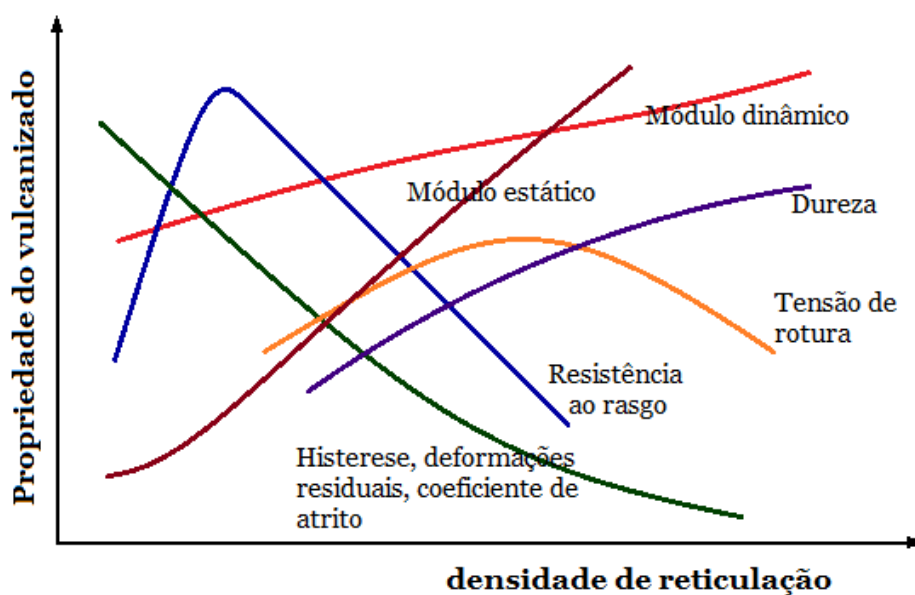


Fonte: JOSEPH, 2015.

Com essa reorganização e com a formação de um número suficiente de ligações cruzadas, o composto de borracha passa a ter uma estrutura fixa, não mais plástica e moldável, porém flexível e elástica, torna-se insolúvel e, portanto, incapaz de fluir (COSTA, 2003; ARAVANIS, 2006).

A reação entre as macromoléculas do polímero, conduz a um aumento significativo nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado. Assim, a vulcanização pode ser compreendida como um processo que aumenta a força retrátil e reduz a quantidade de deformação permanente remanescente após a remoção da força deformadora. Deste modo, a elasticidade do vulcanizado aumenta ao mesmo tempo que diminui a plasticidade. O elastômero torna-se capaz de suportar grandes tensões associadas a deformações elásticas e praticamente recuperar o formato original, refletindo no aumento do módulo de elasticidade, resistência ao rasgamento e resistência à fadiga, aumento de dureza e abrasão, conforme mostra a Figura 4 (BRAUM, 2006). Observa-se que a histerese, que é a energia não armazenada convertida em forma de calor, também é reduzida com o aumento do número de reticulações. Contudo, estas propriedades podem variar de acordo com o número de ligações cruzadas, com a natureza do polímero e com a interação carga-polímero existente (CORAN, 2002; MARK, 2005; ARAVANIS; JOSEPH, 2015).

Figura 4: Propriedades versus densidade de reticulação



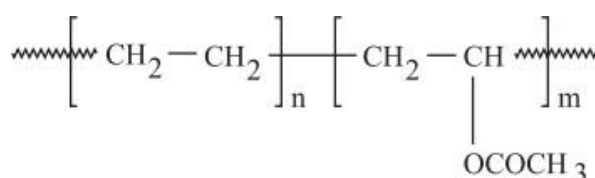
Fonte: Adaptado de BRAUM, 2006.

2.4. POLIETILENO-CO-ACETATO DE VINILA (EVA)

O EVA é um copolímero termoplástico de etileno e vinil acetato, foram sintetizados e patenteados na década de 1930 na Grã-Bretanha, nos mesmos laboratórios onde o polietileno foi descoberto. Inicialmente, apenas baixos níveis de comonômero de acetato de vinil foram usados para produzir “polietileno modificado” (HENDERSON, 1993).

Durante o final da década de 1950, a gama de copolímeros de EVA se ampliou consideravelmente, refletindo uma apreciação da versatilidade do material. Introduzido no mercado de commodities nos anos 60 pela DuPont, e logo passou a ser utilizado na indústria de transformação, recebendo a adição de cargas, ativadores, auxiliares de processo e pigmentos, entre outros aditivos ou, ainda, outros polímeros como borracha ou termoplásticos e até agentes de expansão quando, neste caso, forma-se a espuma de EVA (HENDERSON, 1993; CHÁVEZ, 2007; RONCA, 2017). A Figura 5 ilustra a estrutura química do EVA.

Figura 5: Estrutura química do EVA



Fonte: Adaptado de MOREIRA, 2003.

O EVA tem sido amplamente utilizado em vários campos, como filmes, medidores de revestimento, espumas, sapatos, adesivos, módulos fotovoltaicos, cabos e sistemas de administração de medicamentos. Com o passar dos anos, já com suas qualidades devidamente reconhecidas, o EVA passou a ser utilizado em diversas aplicações e segmentos industriais, mostrando-se um material extremamente versátil devido as suas características físicas e mecânicas específicas, entre elas o toque emborrachado, é lavável, aderente, leve, oferece facilidade de “conformação”, tem resiliência (efeito memória), custo atrativo e boa resistência a água e óleos, não contendo substâncias tóxicas ou prejudiciais à

saúde, pertencendo à Classe II B - Resíduo Inerte (ABNT NBR 10004:2004; LOPES *et al.*, 2015; CHOI, 2019).

O copolímero de EVA é usado quando uma flexibilidade maior do que a oferecida pelo Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) é necessária. Grades com mais de 10% de vinil acetato são mais transparentes, mais resistentes e mais fáceis de selar a quente do que o PEBD. O EVA é geralmente reticulado por peróxido, e agentes de reticulação trivalentes, como triálililcianurato (TAC) e triálililisocianurato (TAIC), pois fornece maior resistência mecânica (HENDERSON, 1993; RONCA, 2017; BAUR *et al.*, 2018; CHOI, 2019).

Os copolímeros de EVA são importantes na fabricação de filmes do tipo *stretch* em revestimento de pallets (*stretchhood*), em filmes agroplásticos, em resinas para aplicações específicas do mercado de filmes caracterizados pela menor temperatura de soldagem, maior adesividade, brilho, permeabilidade e boa resistência ao impacto, são de interesse também como uma película estirável para embalagens de carne / peixe e para fins de embalagem de adesivo, além de ser utilizado no processo de co-extrusão de filme laminado, onde é usado como um intercalar entre os componentes polar e não polar (BUFFON, 2002; ALLEN, 2005; CHÁVEZ, 2007; RONCA, 2017).

Conforme Choi (2019), em geral, o módulo elástico, a dureza e a resiliência aumentam conforme aumenta a densidade de reticulação, enquanto o alongamento na ruptura, o acúmulo de calor e o relaxamento do estresse diminuem. Uma grande variedade de artigos usando EVA está sendo produzida na indústria de calçados, incluindo solas e palmilhas com EVA apresentando um teor de acetato de vinila entre 18 e 20% (LOPES *et al.*, 2015).

Os materiais à base de copolímeros de EVA reticulado e expandido foram aplicados extensamente na preservação do calor, na absorção de impacto, na isolamento sonora, nas indústrias de calçados, no encapsulamento de célula solar e assim por diante. Consequentemente, existem muitos tipos de resíduos sólidos multicomponentes e multifásicos EVA em sua produção. Devido a muitas ligações químicas cruzadas e alta rigidez e capacidade de escoamento limitada, esses tipos de resíduos sólidos são difíceis de serem utilizados diretamente (LIU *et al.*, 2013).

2.4.1. Teor de acetato de vinila (VA)

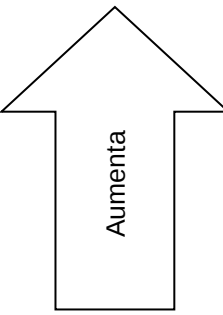
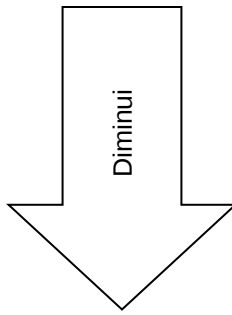
As propriedades do EVA são decorrentes de sua cristalinidade que, por sua vez, é controlada pelo teor de VA (NASSER, 1994; BROGLY *et al.*, 1998; GOSPODINOVA *et al.*, 1998; VEDOY, 2006; RONCA, 2017).

Ao aumentar o conteúdo do acetato de vinila (VA), a transparência, a flexibilidade, o toque emborrachado e a resistência mecânica aumentam, mas a resistência ao solvente diminui, enquanto um baixo teor de VA confere ao copolímero características próximas as do PEBD, ou seja, comportamento predominantemente “termoplástico”. Os EVAs com alto teor de VA, 45% por exemplo, podem reter flexibilidade a temperaturas tão baixas quanto 70°C negativos e podem ser reticulados com peróxidos (RONCA, 2017).

De modo geral, quando o EVA tem menos de 5% de VA, suas propriedades se assemelham às do PEBD enquanto que, com mais de 32% de VA seu comportamento fica mais próximo dos elastômeros. No comércio, o teor de VA fica entre 7 e 40%. Teores abaixo de 10% se destinam, normalmente, a filmes. Teores entre 12 e 25% são mais empregados em espumas e teores acima desta faixa são mais usados para adesivos e blendas (KAKUGO, 1984; CHÁVEZ, 2007).

Quanto às propriedades, o teor de acetato de vinila tem relação direta com o índice de fluidez e relação inversa com a cristalinidade e as propriedades mecânicas (BHOWMICK, 2000; VEDOY, 2006), como mostra o Quadro 3.

Quadro 3: Propriedades do EVA em função do teor de acetato de vinila

Aumento no teor de acetato de vinila provoca:		
 Aumenta	Resiliência ao impacto	Ponto de amolecimento
	Flexibilidade	Dureza
	Transparência	Módulo elástico
	Índice de fluidez	Cristalinidade
	Densidade	Resistência a tração
	Adesividade	Rigidez
	Elongação a ruptura	Encolhimento
	 Diminui	

Fonte: Adaptado de BHOWMICK, 2000.

2.5. EVA EXPANDIDO – PROCESSO DE FABRICAÇÃO

A produção do EVA expandido (espuma) é composta por várias etapas e requer muito conhecimento das fórmulas, das características da matéria-prima e do manuseio dos equipamentos, exigindo mão-de-obra qualificada. Uma das principais etapas é a expansão do material onde, o aumento de volume é proporcionado por reações químicas, sob ação de temperatura (CHÁVEZ, 2007).

De acordo com Avelleda (2016), na etapa de pesagem é feita a dosagem gradativa dos componentes das formulações por meio de balanças. Durante a pesagem, os componentes são agrupados por similaridade em recipientes separados para se evitar pré-reações. Na etapa de mistura, a homogeneização é fundamental, para isso utiliza-se um misturador fechado do tipo kneader, para misturar todos os ingredientes conforme ilustra a Figura 6.

Figura 6: Misturador fechado tipo Kneader



Fonte: YI TZUNG, 2020

Após, utiliza-se um moinho de dois rolos, ilustrado na Figura 7, para terminar a homogeneização e laminar o composto na forma de placas compactas, ainda sem expansão, com espessura e tamanho determinados de acordo com o molde utilizado na moldagem.

Figura 7: Moinho de dois rolos



Fonte: YI TZUNG, 2020.

Quanto à moldagem do EVA expandido, podem ser adotados, praticamente, os mesmos procedimentos utilizados com outros polímeros, desde a simples compressão em matrizes com cavidade na forma de um paralelepípedo, dando origem à produção de blocos ou placas, “como realizado na empresa Tacosola”, ou mesmo usando-se moldes com geometrias específicas para produção de determinadas peças, havendo, também, a possibilidade de processos como a injeção, a extrusão e a moldagem rotacional, esta última, porém, resultando em limitações quanto à resistência mecânica da espuma devido a particularidades do processo e do material (ALMEIDA, 2006).

Na etapa de moldagem por compressão, ocorre o processo de reticulação e expansão do EVA. A formação de ligações cruzadas no polímero melhora as propriedades mecânicas do material, aumentando a dureza, a resistência à abrasão e a resiliência por meio do entrelaçamento das cadeias carbônicas, ainda que, como consequência, se tenha algumas limitações na expansão (ZATTERA *et al.*, 2005; AZEVEDO *et al.*, 2009). Na espuma de EVA, as ligações cruzadas aumentam a resistência do fundido da matriz em um nível suficiente para suportar a pressão do gás em expansão, evitando que ele escape da matriz polimérica. Ainda, mediante a reticulação, se obtém um melhor monitoramento da expansão do gás, evitando-se a explosão e o colapso das células, além de conseguir uma maior estabilidade dimensional da espuma (CHÁVEZ, 2007). As principais características das placas, como as dimensões e as propriedades de dureza e densidade, são controladas nesta fase do processo (NASSER, 1994; MANO, 1999; CHÁVEZ, 2007; AZEVEDO *et al.*, 2009).

O processo de cura por prensagem de estágio único é a técnica de processamento mais amplamente usada. Embora satisfatórias para a produção de chapas de acetato de vinila reticulado, requerem o uso de moldes de aço de alta resistência com juntas adequadas. Moldes com ângulos de extração de 30°, com áreas mínimas de rebaixo, são essenciais para minimizar a divisão e o rasgo da borda durante a ejeção da cavidade do molde. Na prática, níveis de sucata abaixo de 9-10% não foram alcançados (COLLINGTON *et al.*, 1989). A empresa Tacosola mantém essa prática de processo e, atualmente a geração de sucata nessa etapa do processo situa-se abaixo de 2%.

É comum a soldagem de placas de EVA expandido formando bobinas para venda ao mercado consumidor onde, posteriormente, o material é recortado dando forma aos mais variados produtos. Cada etapa é muito importante para que o resultado final seja plenamente satisfatório (ALMEIDA, 2006).

O processo de corte e acabamento de chapas expandidas de EVA gera uma média de 18% em massa de material residual (ZATTERA, 2005).

2.6. RECICLAGEM DO EVA

O EVA, como os materiais poliméricos em geral, pode ser reciclado por três vias: mecânica, química ou energética (DE PAOLI, 2005; CHÁVEZ, 2007; SANTANA, 2010; MARIS, 2018).

Segundo Maris (2018), a reciclagem é complexa devido à ampla gama de técnicas de reciclagem e recuperação. A Organização Internacional de Normalização (ISO) e a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) padronizaram a classificação e sua definição em quatro categorias conforme detalhado no Quadro 4.

Quadro 4: Classificação das categorias de reciclagem

ASTM D7209	ISO 15270	Outros termos equivalentes
Reciclagem primária	Reciclagem mecânica	Re extrusão em ciclo fechado
Reciclagem secundária	Reciclagem mecânica	Redução de volume
Reciclagem terciária	Reciclagem química	Reciclagem
Reciclagem quaternária	Reciclagem energética	Valorização

Fonte: Adaptado de MARIS, 2018.

2.6.1. Reciclagem Mecânica (primária e secundária)

A reciclagem primária envolve a reintrodução de resíduos pré-consumo (sucata, bordas de plástico industrial ou de polímero único e peças) no ciclo de extrusão para produzir produtos do mesmo material. Tal procedimento é comumente aplicado na linha de processamento pelo fabricante (reciclagem de resíduos plásticos pré-consumo). A reciclagem primária de plástico é considerada o melhor método de reciclagem porque usa menos energia e menos recursos, ao mesmo tempo que retém os combustíveis fósseis. A reciclagem primária é frequentemente chamada de reciclagem de circuito fechado (MARIS & MONTEIRO, 2018)

A reciclagem mecânica de espumas, em geral, já é praticada pela indústria e, na maioria dos casos, aquelas espumas que contém material termofixo reciclado atendem às especificações das empresas fornecedoras do mercado sendo que, entre estas espumas, as que possuem menor granulometria apresentam melhor desempenho como, por exemplo, a espuma de PU utilizada em assentos automotivos pela General Motors (SANTANA, 2010). Na indústria calçadista, há uma parte significativa dos resíduos de EVA que são gerados na forma de pó proveniente de operações de acabamento nas linhas de produção o que, neste caso, dispensa moagem (OLIVEIRA², 2007).

Reciclagem secundária ou reciclagem mecânica refere-se às operações que recuperam resíduos plásticos por meio de processos mecânicos. Assim, o novo material reciclado pode ser convertido em novos produtos plásticos, substituindo polímeros virgens ou uma porção de polímeros virgens. Tal processo deteriora as propriedades do material reciclável, resultando na degradação de polímeros, heterogeneidade de resíduos plásticos e presença de compostos de baixo peso

molecular (produtos de degradação, aditivos e contaminantes). Consequentemente, há necessidade de desenvolver uma tecnologia adequada para atualizar as propriedades dos materiais reciclados, para torná-los adequados para novas aplicações (MARIS, 2018).

Este processo já tem sua viabilidade comprovada para o EVA expandido (CHÁVEZ, 2007). O EVA é um termoplástico, entretanto, quando na forma “expandida” se torna um termofixo devido à reação de reticulação. No setor de calçado, o EVA é usado quase que exclusivamente na forma expandida e reticulada, que lhe promove propriedades específicas de acordo com a aplicação, porém são gerados resíduos deste material que, por ser reticulado, não pode ser reprocessado novamente como um termoplástico convencional, o que limita a sua reciclagem mecânica (FILHO, 2008).

2.6.2. Reciclagem Química (terciária)

Maris e Monteiro (2018) definem a reciclagem terciária ou reciclagem química como o termo usado para processos que convertem quimicamente cadeias de polímeros em moléculas menores que podem ser usadas como matéria-prima para a produção de combustíveis, novos polímeros, ou outros produtos químicos. A reciclagem química pode ocorrer principalmente por degradação térmica (pirólise, gaseificação e hidrocrackeamento), por degradação catalítica e degradação por solvente (também chamada de solvólise, incluindo metanólise, glicólise, hidrólise e aminólise).

De acordo com essa rota de reaproveitamento, os plásticos são usados como matéria prima de processos químicos, incluindo a despolimerização para a produção de monômero base ou de outros componentes úteis (OJHA, 2015).

Assim como no caso de outros termofixos, a reciclagem química do EVA se torna inviável economicamente devido, principalmente, às seguintes razões (CHÁVEZ, 2007; SANTANA, 2010):

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

2.6.3. Reciclagem Energética

A reciclagem quaternária ou recuperação energética consiste na incineração de resíduos plásticos e na recuperação de energia através da produção de calor e/ou eletricidade. Atualmente, a recuperação de energia continua a ser a via de recuperação mais comum para resíduos plásticos pós-uso na União Europeia (UE); 39,5% dos resíduos plásticos ainda eram recuperados por tais processos em 2015. Este tratamento pode ser convenientemente usado quando os processos mecânicos falham devido à contaminação excessiva, dificuldades de separação ou deterioração excessiva das propriedades do polímero. Na verdade, seu alto valor calorífico torna o resíduo plástico uma fonte conveniente para a produção de energia (MARIS,2018). O Quadro 5 compara o poder calorífico entre os principais plásticos e combustíveis fósseis.

Quadro 5: Poder calorífico de materiais plásticos e combustíveis comuns.

Material	Poder calorífico (MJ/kg)
Polietileno	43,3 – 46,5
Polipropileno	46,5
Poliestireno	41,9
Petróleo	42,3
Mistura de plásticos domésticos	31,8

Fonte: Adaptado de Monteiro, 2018.

Este processo consiste na queima do EVA expandido em fornos para a geração de energia. Uma opção que tem sido bastante adotada no Brasil é a combustão na produção de cimento apresentando, como inconveniente, problemas de contaminação do produto final (DE PAOLI, 2005; FILHO, 2008). Por outro lado, em função de sua rápida reação, ocorre um excessivo consumo do EVA como combustível fazendo com que o rendimento da queima se torne muito baixo, apesar do elevado poder calorífico (DE PAOLI, 2005; FILHO, 2008).

3. METODOLOGIA

Com base nos estudos de Moreira (2003), Oliveira¹ *et al.* (2004), Oliveira² *et al.* (2007), Nautiyal (2012), Lopes (2015), Ji (2018), que avaliaram a incorporação de até 50 phr de resíduo de EVA em borracha natural (NR), borracha estireno-butadieno (SBR) e borracha nitrílica (NBR), nos quais os melhores resultados foram para teores entre 3 e 30 phr de resíduo, foi escolhido avaliar a incorporação de resíduo termofixo de EVA (EVAR) nas concentrações de 10, 20 e 30 phr.

Nessa etapa do trabalho são descritos os materiais, a formulação e os equipamentos utilizados na realização da parte experimental do estudo. São descritas as técnicas para caracterização do resíduo, a forma de preparação das formulações elastoméricas, a caracterização das formulações através de ensaios físico-mecânicos e comportamento térmico, além da densidade de ligações cruzadas.

3.1. MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas utilizadas nesse estudo estão relacionadas no Quadro 6.

Quadro 6: Matérias primas utilizadas para formulação de borracha

Matéria prima	Função
BUNA SE 1502 (Arlanxeo)	Elastômero
FlexPar 826 (QuantiQ)	Plastificante
Zeosil 185 (Rhodia)	Carga de reforço
Trietanolamina (Oxiteno)	Promotor de acoplamento da carga
Unilene A-80 (Braskem)	Agente de tack
Óxido de zinco (Votorantim Metais)	Ativador
Estearina (Sim Estearina)	Ativador
Aflux 42 (Rhein Chemie)	Auxiliar de processamento
Master Enxofre 80% (Rhein Chemie)	Agente de vulcanização
MBTS (Wiling Chem)	Acelerador
ZBEC (Wiling Chem)	Acelerador

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

3.2. RESÍDUO TERMOFIXO DE POLIETILENO-CO-ACETATO DE VINILA (EVAR)

Neste estudo foi utilizado resíduo proveniente da produção de palmilhas na empresa Tacosola Borrachas Ltda conforme ilustrado nas Figura 8 e Figura 9.

Figura 8: Resíduo da indústria calçadista proveniente de palmilhas de EVA expandido



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

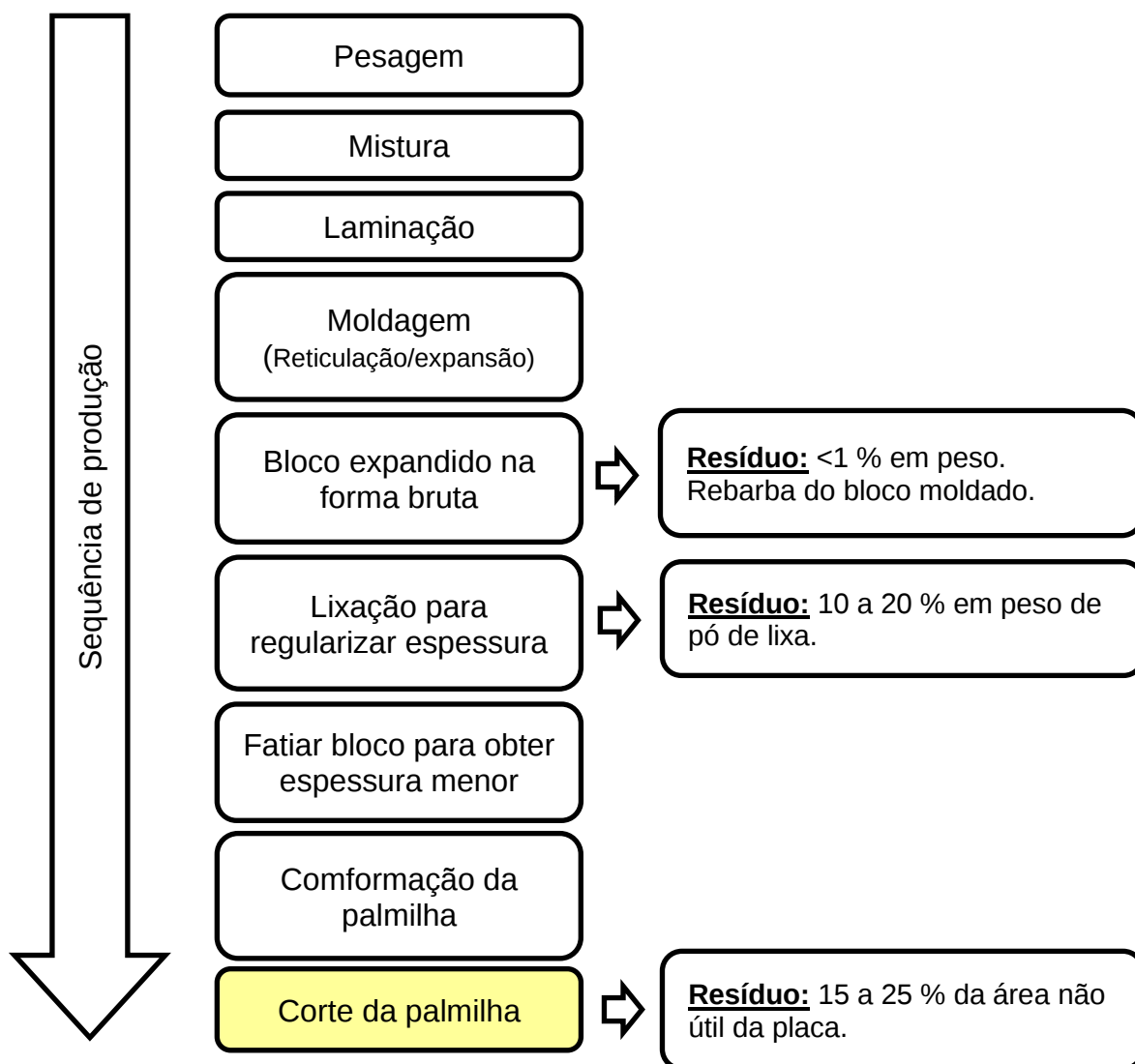
Figura 9: Esqueleto da palmilha conformada de EVA expandido



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A Figura 10 ilustra o processo de fabricação de palmilha de EVA expandido na empresa Tacosola e aponta as etapas com geração de resíduo, sendo a etapa de corte da palmilha a origem do resíduo utilizado nesse trabalho.

Figura 10: Fluxograma fabricação de EVA expandido até corte de palmilha e etapas com geração de resíduo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

A composição do EVAR é conhecida, porém algumas informações como % VA, tipo e fabricante das matérias primas foi omitido a pedido da Empresa por questões de sigilo.

A composição da formulação do produto de origem do resíduo é apresentada no Quadro 7.

Quadro 7 – Composição do produto de origem do EVAR

Matéria prima	Quantidade (phr)
EVA	96
PEBD	4
Óxido de zinco	1,2
Estearina	1,0
Cargas minerais	52
Material de reciclagem primária	24
Agente expensor	6,0
Peróxido	0,8
Pigmentos	2,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Por questões de sigilo, não foi autorizado a publicação de nenhuma imagem do equipamento micronizador da empresa, entretanto o funcionamento do equipamento é similar a outros moinhos de disco, no qual um dos discos é fixo, enquanto o outro, é rotatório. O resíduo previamente triturado em moinho de facas em malha 4, entra por uma abertura central do disco fixo e, por aceleração centrípeta se move do centro para as bordas do disco, ao longo desse movimento, ocorre a moagem devido as particularidades no desenho dos discos (atrito mecânico). A Figura 11 ilustra esse tipo de equipamento e seu funcionamento interno.

Figura 11: Moinho de discos



Fonte: NEUE HERBOLD, 2020.

A fim de facilitar a incorporação na base elastomérica, o resíduo foi micronizado a pó, em um móido de disco de propriedade da empresa Tacosola Borrachas Ltda e passado em peneira 28 Mesh, tela padrão na empresa. O material peneirado, identificado como EVAR nesse trabalho, foi enviado para análise de classificação granulométrica no Centro de Tecnologias Limpas da Universidade Feevale, onde foi realizado a classificação granulometria utilizando um conjunto de cinco peneiras vibratórias com 200, 170, 80, 48 e 32 Mesh, sendo o peneiramento realizado durante 10 minutos na frequência de 10 Hz.

A Figura 12 ilustra o EVAR, resíduo obtido após micronização em moinho de disco e passado por peneira malha 28.

Figura 12: Resíduo termofixo de EVA micronizado e peneirado



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

3.3. PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE BORRACHA

As amostras foram preparadas conforme procedimento interno da empresa, em equipamentos de laboratório, com a mistura das matérias primas em misturador fechado tipo Banbury (capacidade de 1,6 L e rotores com rotação fixa em 30/35 rpm), seguida de homogeneização e adição de aceleradores em moinho de 2 rolos (largura de 300 mm e razão de velocidade entre os rolos de 1:1,3) e

conformação/reticulação em prensa hidráulica com aquecimento a vapor (Pressão de fechamento de 110 kgf/cm², temperatura de 160 °C).

A formulação utilizada é padrão interno da empresa para aplicação em solado de calçado de uso casual. Os percentuais de incorporação de EVAR foram de 10, 20 e 30 phr, além da formulação “branco” sem adição de EVAR.

Todas as formulações foram realizadas em triplicata e passam a ser identificadas como os compostos R0, R10, R20 e R30 que apresentam respectivamente a quantidade de EVAR de 0, 10, 20 e 30 phr, conforme apresentado no Quadro 8.

Quadro 8: Formulações avaliadas com variação na quantidade de EVAR

Formulações →	<u>R0</u>	<u>R10</u>	<u>R20</u>	<u>R30</u>
Matéria prima	Quantidade (phr)			
BUNA SE 1502	100	100	100	100
Unilene A-80	5	5	5	5
EVAR	-	10	20	30
Zeosil 185	50	50	50	50
Trietanolamina	1,5	1,5	1,5	1,5
Óxido de zinco	3	3	3	3
Estearina	1	1	1	1
Aflux 42	2	2	2	2
Flex-Par 826	10	10	10	10
Master Enxofre 80%	2,0	2,0	2,0	2,0
MBTS	1,5	1,5	1,5	1,5
ZBEC	0,5	0,5	0,5	0,5

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

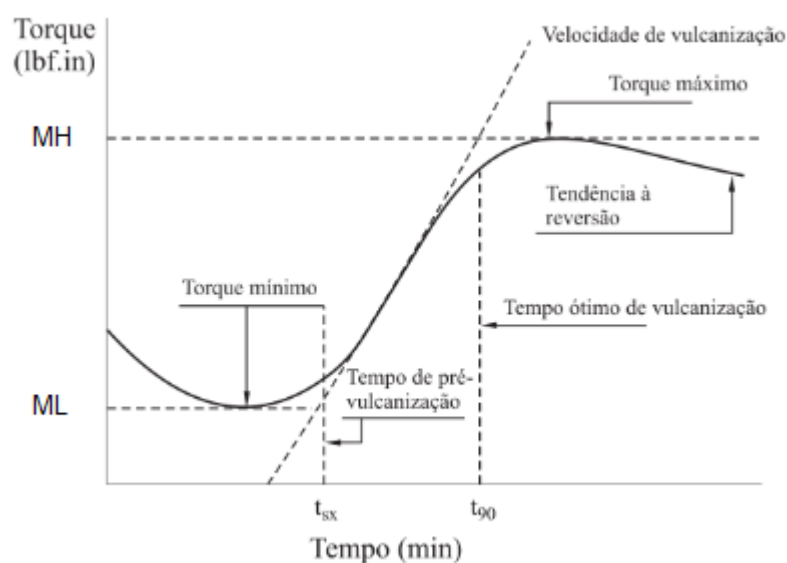
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

As formulações obtidas nos experimentos indicados no Quadro 8 foram conduzidas aos ensaios laboratoriais a fim de qualificar as propriedades de cada formulação. Para os ensaios mecânicos os corpos de prova foram vulcanizados utilizando moldes adequados, em prensas hidráulicas de moldagem por compressão, a uma temperatura de 160 °C a 110 kgf/cm² de pressão e tempo ótimo de cura obtido pela análise da reometria de cada formulação.

3.4.1. Determinação das características de vulcanização

A curva reométrica mostrada na Figura 13, é definida como a amplitude do torque produzido por forças de cisalhamento registrado em função do tempo. Esta ação define parâmetros importantes para o controle de qualidade e desenvolvimento de compostos (LOVISON, 2003).

Figura 13: Representação esquemática de uma curva reométrica



Fonte: Adaptado de LOVISON, 2003.

As características de vulcanização foram determinadas a partir da análise da curva reométrica na temperatura de 160 °C, obtida em um reômetro de disco oscilatório marca Tec-Industrial, modelo TI-100. Ensaio realizado na empresa Tacosola Borrachas Ltda (Novo Hamburgo/RS).

3.4.2. Determinação da viscosidade Mooney

Os valores de viscosidade Mooney indicam a resposta de um polímero a uma rápida interrupção de fluxo ou deformação. A resistência oferecida pela borracha é definida como viscosidade, podendo ser ajustada variando-se a proporção de carga e plastificante e dependem do tamanho e da estrutura da molécula do polímero (LOVISON, 2003). A determinação da viscosidade foi realizada segundo ASTM D 1646, utilizando um viscosímetro marca EKTRON, modelo EKT-2003M, da empresa Evasola Indústria de Borrachas Ltda (Franca/SP).

3.4.3. Determinação das propriedades de tensão-deformação

Os ensaios de resistência à tração, alongamento e rasgamento foram realizados em uma máquina de ensaios universal (Dinamômetro), marca Maqtest, da empresa Evasola Indústria de Borrachas Ltda (Franca/SP). Os resultados foram a média de cinco medições de cada formulação e realizados de acordo com a ASTM D 412, com célula de carga de 200 kgf, velocidade de 100 mm/min, e corpo de prova tipo C.

3.4.4. Determinação da dureza Shore A

A medição da dureza das formulações foi realizada utilizando um durômetro da marca Bareiss, modelo Shore A em conjunto com um suporte de bancada marca Maqtest, e conforme a ABNT NBR 14454. Ensaio realizado na empresa Tacosola Borrachas Ltda (Novo Hamburgo/RS). Os resultados são a média de cinco medições para cada formulação.

3.4.5. Resistência ao desgaste por abrasão

A resistência das formulações ao desgaste por abrasão foi medida utilizando um abrasímetro com cilindro rotativo da marca Maqtest, modelo DIN, no qual o corpo de prova é submetido à abrasão por uma lixa de granulação específica, sob uma pressão de contato específica e a determinada distância, conforme ABNT NBR ISO 4649. Ensaio realizado na empresa Tacosola Borrachas Ltda (Novo Hamburgo/RS). Os resultados apresentados no trabalho correspondem à média de cinco medições de cada formulação.

3.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise morfológica do resíduo e para conhecer a interação do EVAR com a matriz elastomérica, foram feitas micrografias na superfície de fratura criogênica das formulações. Foi utilizado a microscopia eletrônica de varredura com ampliações de até 500x e tensão de aceleração do feixe de elétrons de 10 kV. A fratura das amostras foi obtida após a imersão em nitrogênio líquido dos corpos de prova já vulcanizados. As análises foram realizadas em equipamento Jeol JSM 6510LV do Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. Todas as amostras foram previamente metalizadas com ouro.

3.4.7. Análise termogravimétrica (TGA)

Para análise da estabilidade térmica das amostras foi utilizado um equipamento marca Shimadzu, modelo TGA 51H, do Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. Esta análise foi realizada com taxa de aquecimento de 20 °C/min e rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 900 °C.

3.4.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para avaliar a cristalinidade das amostras foi utilizado um calorímetro marca Perkin Elmer, modelo DSC 6000, do Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. Foi realizado com dois ciclos, um de aquecimento da temperatura ambiente até 90 °C e outro de resfriamento até temperatura ambiente, ambos com taxa de 10 °C/min.

A análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica muito utilizada para a investigação analítica térmica de materiais poliméricos. Ela permite detectar e quantificar a cristalinidade, a transição vítrea, processos de degradação, envelhecimento e os processos de cura, além de permitir a caracterização de misturas poliméricas e copolímeros, por meio das mudanças de energia calorífica em uma substância, quando submetida a um programa pré-determinado de temperatura. É possível detectar e medir transições físicas acompanhadas de modificação na energia calorífica, como a temperatura de fusão cristalina (T_m), a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de transição vítrea (T_g) (COSTA, 2009).

3.4.9. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Para análise do comportamento dinâmico mecânico das formulações contendo resíduo de EVA, em relação ao composto original, foi utilizado um analisador dinâmico-mecânico marca Mettler Toledo, modelo DMA 1, do Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. O ensaio foi realizado na frequência de 10 Hz, sendo empregada uma taxa de aquecimento de 2 °C/min na faixa de -80 °C a 60 °C, em corpos de prova com dimensões aproximadas de 20 x 7 x 2 mm.

DMA é uma técnica na qual é possível se obter medidas de propriedades mecânicas de uma amostra quando esta é submetida a uma carga oscilante em função da temperatura, tempo e frequência. O módulo de elasticidade (parâmetro que mede a resistência mecânica de um corpo elástico a deformação por uma força aplicada) e as temperaturas de transições de fase são alguns dos eventos que se pode determinar através desta técnica. Dentre as informações que se pode obter

com a técnica, o módulo de armazenamento (E') associado à energia armazenada de natureza elástica, o módulo de perda (E'') associado à energia perdida na forma de calor e o $\tan \delta$ a razão entre os módulos de perda e o de armazenamento associado a variação do grau de movimentação das cadeias do elastômero (CANEVAROLO, 2004). O módulo de armazenamento (E') foi calculado como uma função da temperatura e a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada a partir do pico máximo da curva do módulo de perda (E'').

3.4.10. Microscopia ótica

Para análise da fratura dos corpos de prova foi utilizado um microscópio ótico marca Carl Zeiss, modelo Stemi 500, do Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale.

3.4.11. Determinação da densidade de ligações cruzadas

O grau de ligações cruzadas dos compostos sólidos foi determinado empregando a técnica de inchamento em solventes orgânicos. A correlação entre o inchamento no equilíbrio e o número de ligações cruzadas é determinada pela equação de Flory-Rehner (1) (FLORY, 1953).

Os corpos de prova obtidos de placas vulcanizadas com dimensões de 15 x 15 x 2 mm foram pesados e imersos em tolueno, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. A variação na massa atingiu o equilíbrio após 5 dias. Após a determinação da massa, as amostras foram secas em estufa por 4 h a 60°C, e pesadas novamente. A determinação do número de ligações cruzadas das formulações foi feita em triplicata e o resultado dado pela média entre os três valores.

A Equação de Flory-Rehner (1), onde X é a densidade de ligações cruzadas (mol.cm^{-3}) é dada por:

$$[X] = \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{V_o(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2})} \quad (1)$$

Sendo:

V_r = fração de volume de borracha inchada

χ = parâmetro interação polímero-solvente; tolueno/SBR = 0,31 (MARZOCCA, 2007)

V_0 = volume molar do tolueno = 105,9 cm³.gmol⁻¹ (CHOI, 2018)

A fração de volume de borracha inchada (V_r) dos compostos vulcanizados foi determinada através das equações 2-7.

$$V_1 = \frac{M_2 - M_1}{\rho_1} \quad (2)$$

$$V_2 = \frac{M_1}{\rho_2} \quad (3)$$

$$V_3 = \frac{M_1 S}{\rho_3} \quad (4)$$

$$V_4 = V_2 - V_3 \quad (5)$$

$$V_5 = V_4 + V_1 \quad (6)$$

$$V_r = \frac{V_4}{V_5} \quad (7)$$

Onde:

M_1 = peso da amostra antes do inchamento (g);

M_2 = peso da amostra após o inchamento (g);

M_3 = Peso da amostra seca após o inchamento (g);

ρ_1 = densidade do tolueno; 0,865 g/cm³ (CHOI, 2018);

ρ_2 = densidade da amostra (g/cm³);

ρ_3 = densidade da carga; sílica = 2,10 g/cm³ (MEIER, 2019);

S = percentual de carga presente na amostra;

V_1 = volume do solvente retido;

V_2 = volume da amostra;

V_3 = volume da carga na amostra (massa da carga na amostra/densidade da carga);

V_4 = volume da borracha pura;

V_5 = volume da borracha inchada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados pertinentes à adição de resíduo termofixo na formulação de compostos de borracha, considerando a caracterização do EVAR, as características de cura e viscosidade, o comportamento mecânico, a análise morfológica, o comportamento térmico e a densidade de ligações cruzadas das formulações.

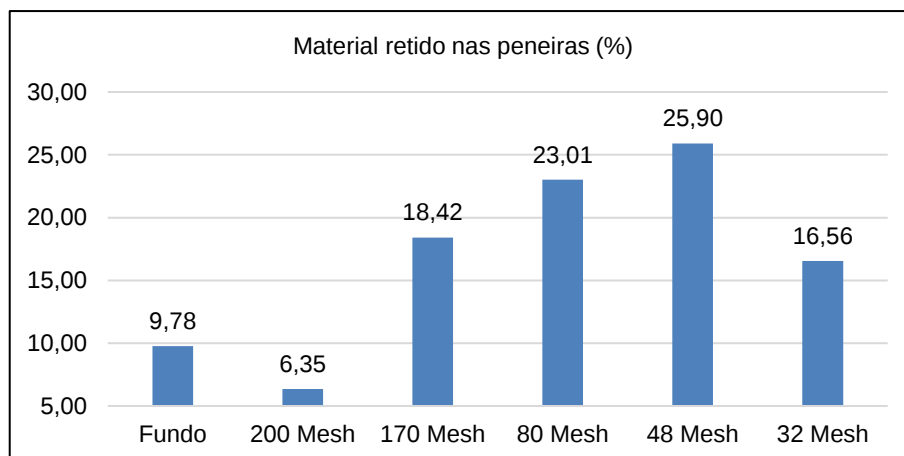
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

A análise granulométrica foi determinada para verificar se o tamanho das partículas do EVAR estaria adequado para incorporação em borracha virgem visando a obtenção de novos artefatos. O Quadro 9 e a Figura 14 apresentam os resultados da distribuição granulométrica do resíduo EVAR, após moído e peneirado em 28 mesh.

Quadro 9 – Granulometria do EVAR conforme tamanho da peneira

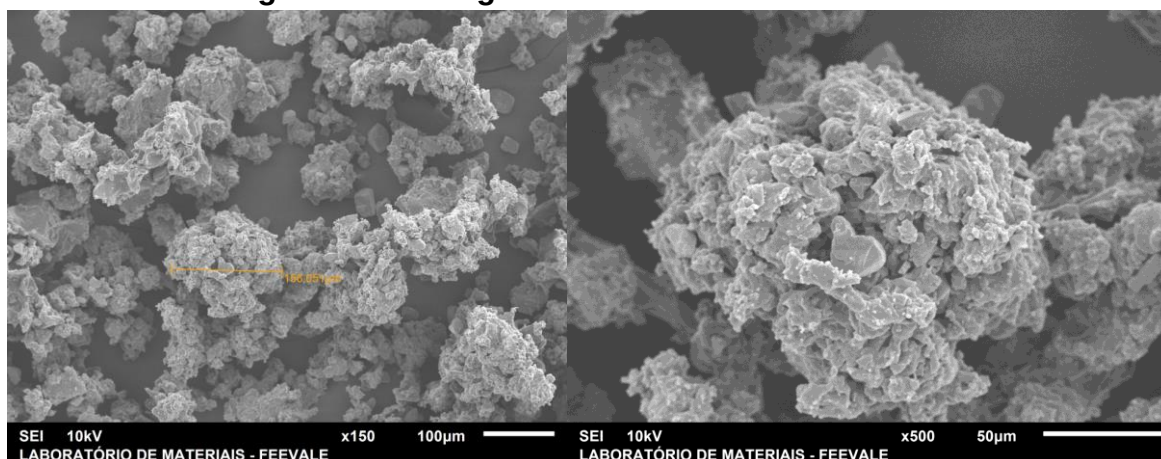
Peneira Mesh	(mm)	% Retido
28	0,60	-
32	0,50	16,56 ± 0,15
48	0,30	25,90 ± 0,71
80	0,18	23,01 ± 0,65
170	0,09	18,42 ± 0,56
200	0,075	6,35 ± 0,41
Prato	< 0,075	9,78 ± 0,77

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Figura 14: Gráfico da distribuição granulométrica do EVAR

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

O EVAR obtido apresentou uma maior proporção mássica entre 48 a 170 mesh (0,30 a 0,09 mm). Segundo Bilgili *et al.* (2001), o tamanho de partícula do pó a ser adicionado na borracha virgem deve ser menor que 0,6 mm para melhor incorporação. Fang *et al.* (2001), classificou o pó de borracha como sendo fino, aquele com tamanho de partícula entre 47 e 200 Mesh. Dessa forma, a moagem foi considerada efetiva e o pó obtido foi adequado para incorporação em borracha virgem. Esse trabalho foi focado na utilização do pó micronizado da forma como é produzido na empresa Tacosola Borrachas Ltda, entretanto existe a possibilidade de separar faixas de tamanho de partículas menores e estudar a influência nas propriedades mecânicas e térmicas do mesmo resíduo micronizado, porém em granulometrias diferentes. Na Figura 15 são mostradas as micrografias obtidas por MEV para o resíduo de EVAR moído e peneirado.

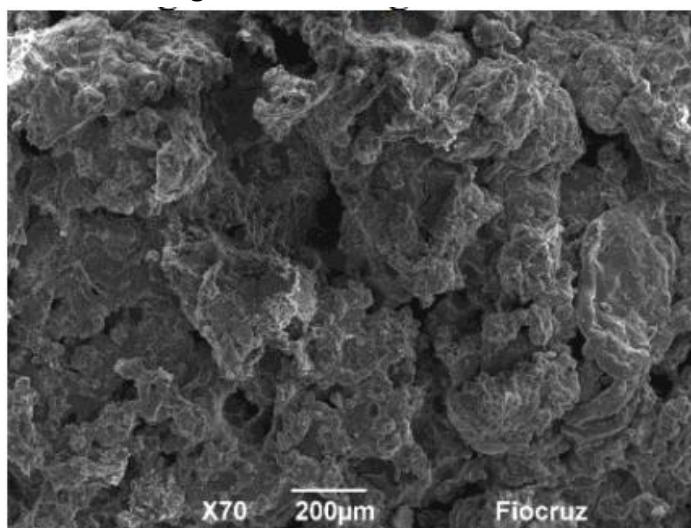
Figura 15: Micrografias do resíduo micronizado

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020.

Durante análise morfológica foi possível efetuar a medida do diâmetro da partícula do resíduo micronizado (156 μm) após ser peneirado em 28 Mesh, conforme ilustrado na Figura 15, que está dentro da faixa média obtida na classificação granulométrica.

Conforme Zattera (2005), as placas expandidas de EVA apresentam morfologia microcelular e após moagem, foi observada a destruição da estrutura celular, formando-se um pó compactado. Essa destruição celular também foi observada por Santos *et al.* (2021), conforme Figura 16.

Figura 16: Micrografia de MEV do resíduo micronizado



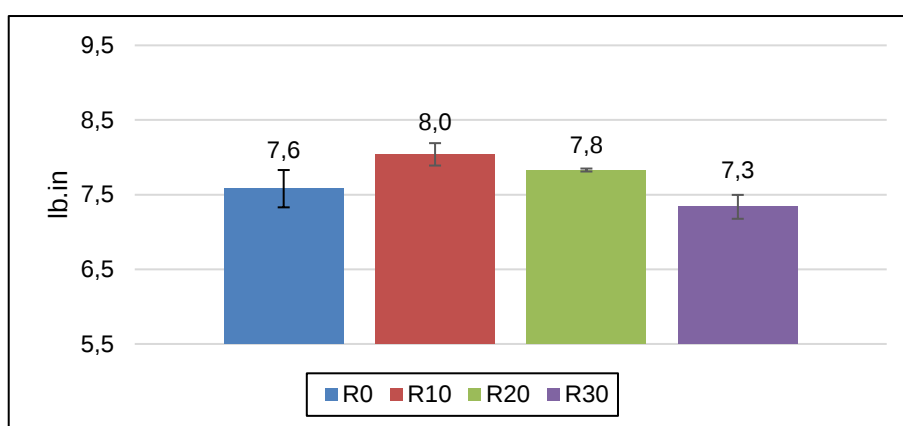
Fonte: Santos, 2021.

No presente trabalho, foi observada a mesma característica no resíduo micronizado, onde o material passou de uma morfologia celular para grumos particulados. Essa morfologia particulada se apresenta adequada na indústria, pois facilita manuseio, transporte e armazenamento desses materiais.

4.2. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE CURA E VISCOSIDADE

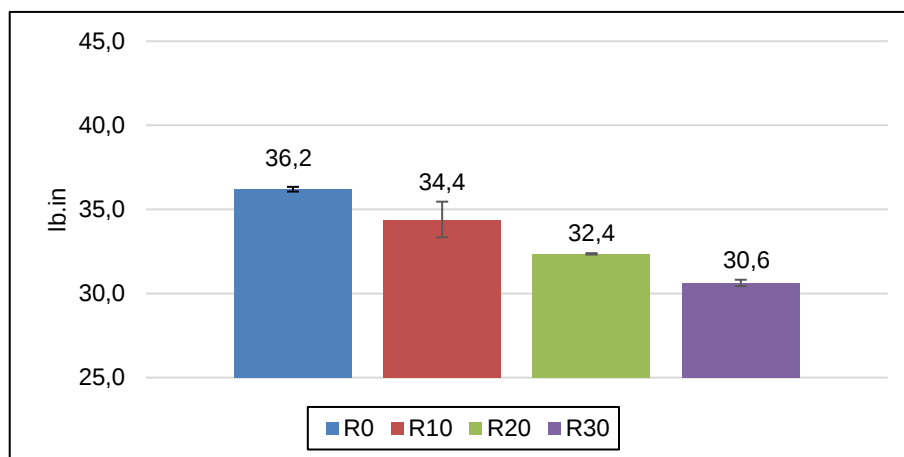
Os resultados encontrados para as características de vulcanização, ML (torque mínimo), MH (torque máximo), ts1 (tempo de pré-vulcanização) e t90 (tempo ótimo de cura) são apresentados nas Figuras 17, 18, 19 e 20 respectivamente.

Figura 17: Gráfico da variação de ML em função da quantidade de resíduo



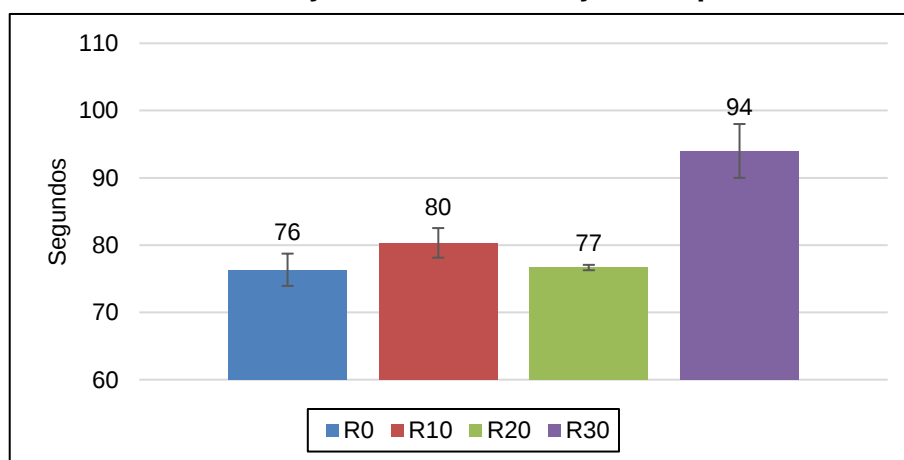
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

O ML (torque mínimo) reflete a viscosidade da formulação à temperatura de reticulação considerada e, dessa forma, é um indicativo de processabilidade. O aumento no ML está associado a um aumento na viscosidade do sistema (ZHANG *et al.*, 2011). A partir dos resultados demonstrados na Figura 17, é possível considerar que não é expressiva a diferença entre os valores encontrados, por estarem muito próximos dos limites do desvio padrão dos ensaios. Esse resultado é positivo pois, indica que a adição do resíduo na proporção de até 30%, não impacta consideravelmente a processabilidade dos compostos elastoméricos.

Figura 18: Gráfico da variação de MH em função da quantidade de resíduo

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

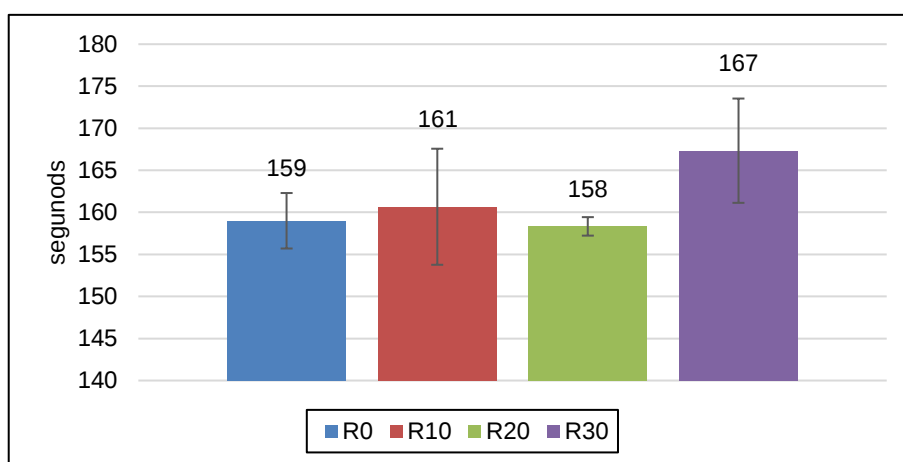
A diminuição do MH (torque máximo), ocorre conforme é aumentado a quantidade de EVAR. De acordo com Oliveira¹ (2004), essa tendência pode ser atribuída à menor quantidade de borracha disponível para ser vulcanizada pelo enxofre, logo os valores de MH serão menores em relação à formulação sem resíduo, visto que este é função direta da quantidade de ligações cruzadas formadas durante a vulcanização. Resultados similares indicando que a adição de resíduo de EVA diminui o MH foram encontrados por Lopes (2015), Moreira (2003) e Oliveira² (2007) em sistemas elastoméricos com resíduo de EVA.

Figura 19: Gráfico da variação de ts1 em função da quantidade de resíduo

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

O t_{s1} (tempo de pré-vulcanização), demonstra tendência a ser maior quanto maior a quantidade de EVAR adicionado, essa diferença é mais evidente na formulação R30. O aumento desse parâmetro é positivo para uso do resíduo, pois significa maior resistência à pré-vulcanização, e torna o processamento do material mais seguro. Oliveira¹ (2004) atribuiu o retardamento da vulcanização ao efeito de diluição, visto que a quantidade de agentes de vulcanização permanece constante, porém, a massa global da formulação (borracha + EVAR) aumenta. Este mesmo comportamento foi observado por Moreira (2001) em misturas de elastômeros e EVA virgem; e por Lopes (2015) na mistura de resíduo de EVA em borrachas do tipo SBR e NBR.

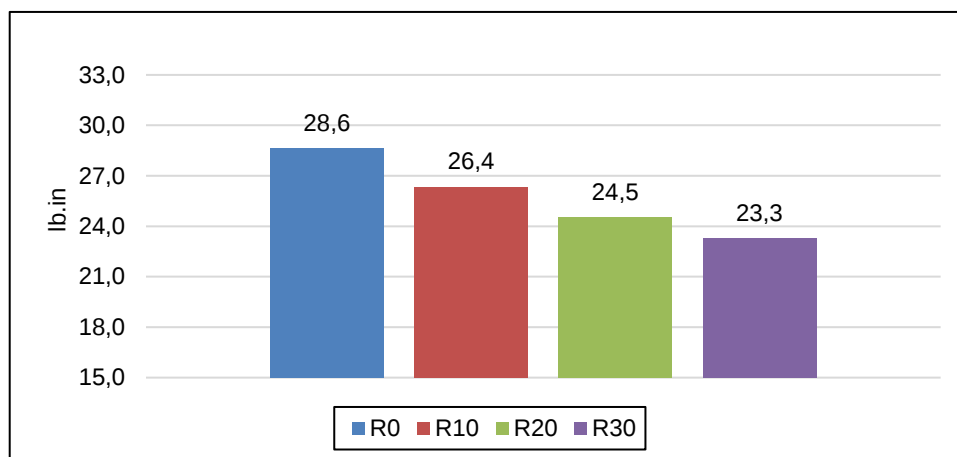
Figura 20: Gráfico da variação de t_{90} em função da quantidade de resíduo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

O t_{90} (tempo ótimo de vulcanização), não teve diferenças expressivas, todos os resultados encontram-se dentro de uma mesma faixa de erro.

De acordo com Jovanovic *et al.* (2013) e Ismail (2010), os valores de delta torque ΔM (MH-ML), podem ser utilizados como indicadores indiretos da densidade de ligação cruzada da formulação elastomérica, quanto maior a diferença entre ML e MH, maior será a densidade de ligações cruzadas esperadas na formulação. A diferença nos valores de ΔM das formulações estudadas demonstra uma diminuição conforme se aumento o teor de EVAR, conforme ilustra a Figura 21.

Figura 21: Gráfico da variação do ΔM em função da quantidade de resíduo

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Resultados similares foram encontrados por Lopes (2015), que sugere a redução na formação de ligações cruzadas com a incorporação de resíduo de EVA, explicando a diminuição de ΔM das formulações com EVAR.

Para investigar o efeito da adição de resíduo na densidade de ligações cruzadas, foram calculados os valores de densidade de ligações cruzadas a partir dos dados de inchamento obtidos pela Equação de Flory-Rehner (1). A densidade de ligações cruzadas é medida em unidades de mol de enxofre por unidade de volume de borracha. O Quadro 10 ilustra as diferenças na quantidade de ligações cruzadas entre as formulações.

Quadro 10: Densidade de ligações cruzadas nas formulações

Amostra	Densidade de ligações cruzadas (mol/cm ³)
R0	$1,63 \times 10^{-4} \pm 0,31 \times 10^{-6}$
R10	$1,84 \times 10^{-4} \pm 0,13 \times 10^{-5}$
R20	$2,02 \times 10^{-4} \pm 0,27 \times 10^{-5}$
R30	$2,09 \times 10^{-4} \pm 0,24 \times 10^{-5}$

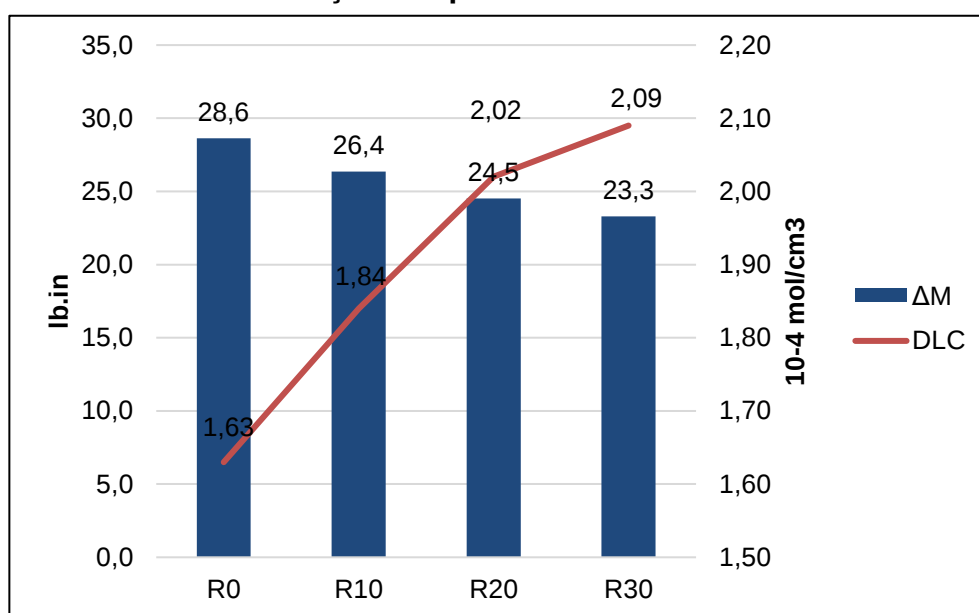
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Conforme apresentado no Quadro 10, a densidade de ligações cruzadas aumentou conforme foi adicionado o EVAR nas formulações R10, R20 e R30.

De acordo com Oliveira³ (2016), as propriedades de tensão na ruptura e

resistência ao rasgamento melhoram com o aumento da densidade de ligações cruzadas, mas existe uma limitação que é o enfraquecimento causado pelo enrijecimento para altas densidades de ligação cruzadas. Assim, a maior resistência ao rasgo apresentado nas formulações com EVAR deve estar associada a maior densidade de ligações cruzadas. Na Figura 22 é apresentado o comparativo do ΔM versus a DLC (densidade de ligações cruzadas) das formulações estudadas.

Figura 22: Gráfico da variação do ΔM e densidade de ligações cruzadas em função da quantidade de resíduo



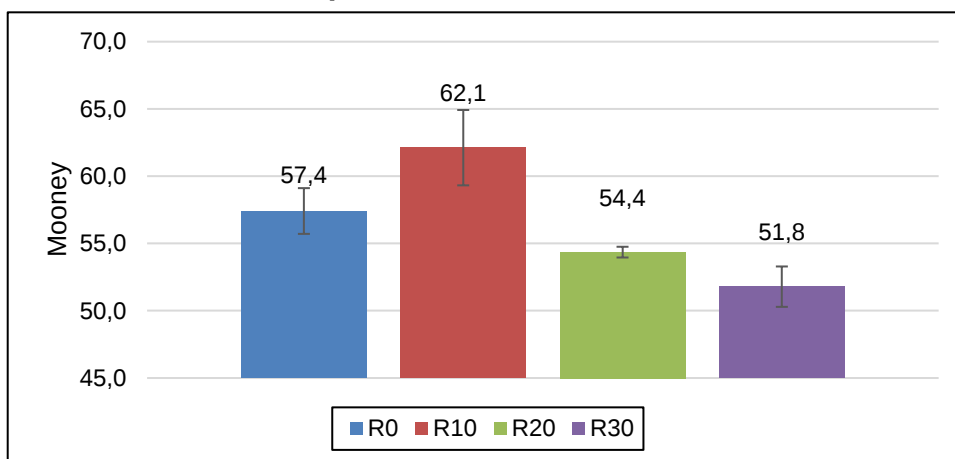
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Entretanto o aumento na densidade de ligações cruzadas atua no sentido de aumentar a energia necessária para a deformação e reduz o alongamento na ruptura pela diminuição do comprimento das cadeias poliméricas entre os pontos de ligação cruzada (OLIVEIRA³, 2016), o que explica os resultados encontrados para os valores de alongamento na ruptura das formulações estudadas.

Os resultados obtidos para a densidade de ligações cruzadas pelo método de inchamento em solvente das formulações divergem de que ΔM poderia de forma indireta indicar a quantidade de ligações cruzadas. Conforme evidenciado por Zattera (2005), na caracterização de resíduos de Polietileno-co-acetato de vinila da indústria calçadista, o resíduo de EVA consiste em um material composto por uma fase reticulada (75%) e uma fase solúvel. Sugere-se que essa fração solúvel esteja

influenciando a viscosidade do sistema, conforme visto por MOREIRA (2003) e assim interferindo nos valores de MH e consequentemente no ΔM das formulações invalidando esse como um indicativo da quantidade de ligações cruzadas. A viscosidade Mooney das formulações é apresentada na Figura 23.

Figura 23: Gráfico da variação de viscosidade em função da quantidade de resíduo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

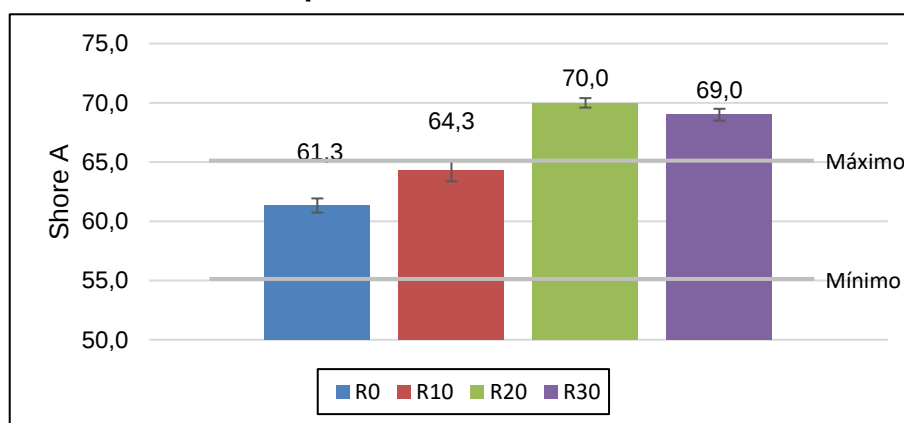
Conforme Oliveira¹ (2004), era esperado que a adição de EVAR provocasse um aumento na viscosidade, em decorrência da natureza reticulada do resíduo e da presença de cargas inorgânicas. A partir dos resultados demonstrados na Figura 23, levando em consideração a grande variabilidade nos resultados, podemos considerar que não é expressiva a diferença entre os valores encontrados, até mesmo pelos valores estarem muito próximos dos limites do desvio padrão dos ensaios. Essa variabilidade nos resultados pode ser atribuída ao fato desses ensaios terem sido realizados por outra empresa, localizada na cidade de Franca/SP, distante de Novo Hamburgo/RS. O tempo e exposição ao calor durante transporte podem ter induzido uma pré vulcanização e interferido nos resultados, principalmente na formulação R10. Os resultados sugerem que na amostra R20 obteve-se uma melhor homogeneização durante a preparação o qual apresentou um menor desvio padrão dos resultados

4.3. COMPORTAMENTO FÍSICO-MECÂNICO DAS FORMULAÇÕES CONTENDO RESÍDUO

4.3.1. Influência da incorporação de resíduo de EVA na dureza

A Figura 24 ilustra os resultados de dureza das formulações avaliadas.

Figura 24: Gráfico da variação de Dureza Shore A em função da quantidade de resíduo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

A dureza sofreu um aumento expressivo nas formulações R20 e R30, enquanto na R10 a diferença foi sutil em relação a referência sem resíduo, R0. A empresa Tacosola tem como padrão 60 ± 5 Shore A para referência R0, delimitado no gráfico na Figura 24. Dessa forma somente a formulação R10 estaria de acordo com o padrão especificado.

O acréscimo na dureza era esperado, visto que a formulação do produto de origem do EVAR apresentada no Quadro 7, demonstrava uma quantidade de carga mineral próximo de 28%, tornando a matriz elastomérica mais dura.

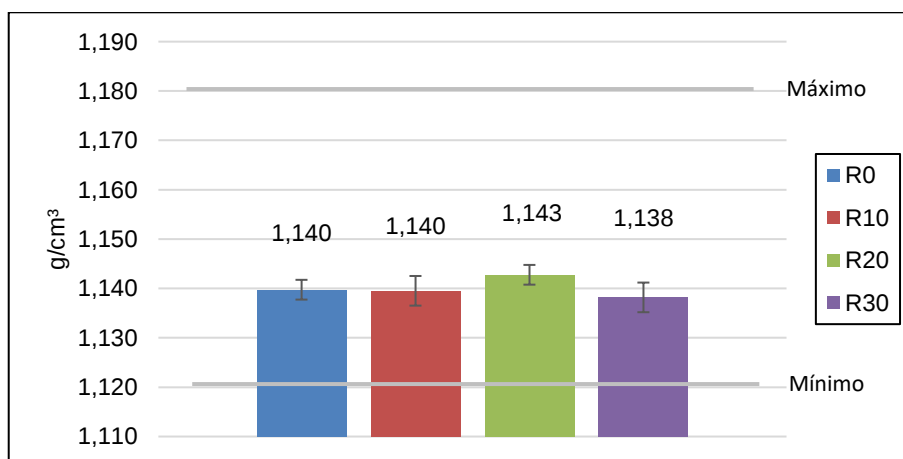
Conforme Oliveira² (2007), esses resultados são esperados devido à própria natureza termoplástica do EVAR, associada à alta proporção de material reticulado no resíduo.

Além disso, os polímeros presentes no resíduo, EVA e PEBD, apresentam dureza de 80 e 90 Shore A respectivamente, conforme especificação técnica fornecida pelo fabricante, Braskem (2021).

4.3.2. Análise da incorporação de resíduo de EVA na densidade

A densidade não apresentou diferença expressiva entre as formulações, mesmo com o acréscimo de até 30 phr de EVAR. Do ponto de vista da produção industrial, este é um dado muito importante, pois não altera o peso do artefato moldado. Os dados obtidos nas formulações avaliadas neste trabalho e o padrão especificado pela empresa de $1,15 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, estão apresentados na Figura 25.

Figura 25: Gráfico da variação de densidade em função da quantidade de resíduo

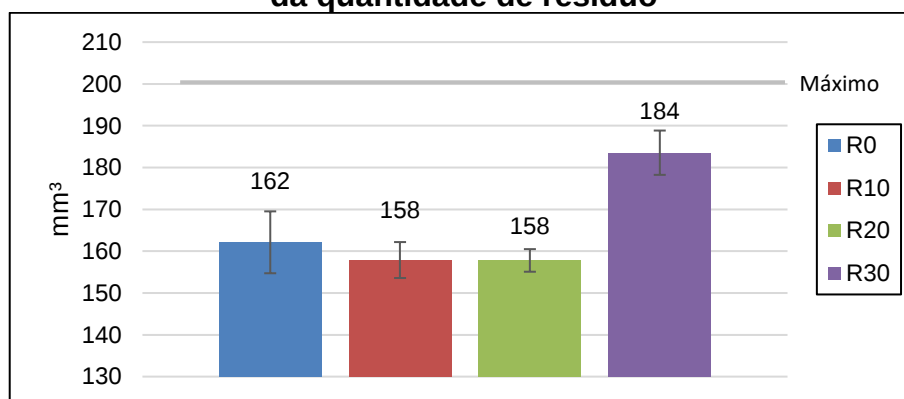


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021

4.3.3. Avaliação da incorporação de resíduo de EVA na resistência a abrasão

A Figura 26 ilustra o comparativo da resistência a abrasão das formulações. Nessa propriedade, quanto maior o valor, menor é a resistência a abrasão.

Figura 26: Gráfico da variação de resistência a abrasão em função da quantidade de resíduo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Os resultados demonstram que entre as formulações R0, R10 e R20 não há diferença expressiva entre os valores de resistência a abrasão, todos encontram-se dentro da faixa de erro dos ensaios. Entretanto, na formulação R30, é percebido uma diminuição de 15% na resistência a abrasão em relação as demais formulações. A empresa Tacosola tem como padrão para a referência R0, máximo 200 mm³, delimitado no gráfico na Figura 26. Dessa forma, todas as formulações atendem a especificação padrão da empresa e estabelecida pelo PFI (Instituto de Ensaios e Pesquisas para a Fabricação de Calçados, Pirmasens, Alemanha), como o valor máximo aceitável para solas de borracha para calçados de uso diário.

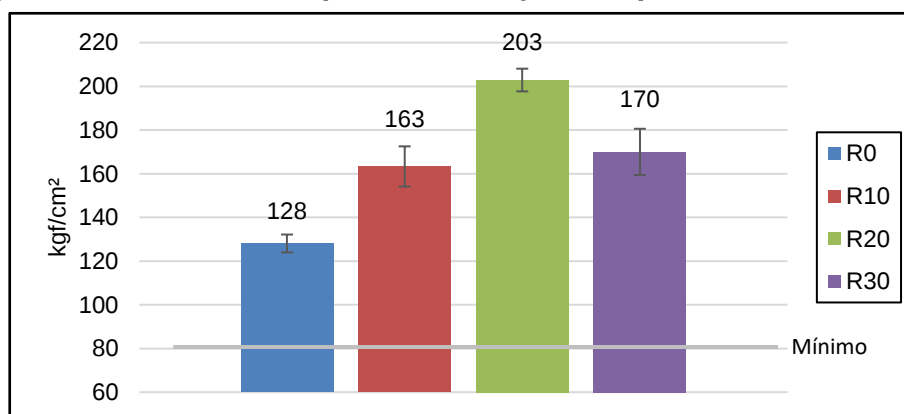
Em seu estudo, Lopes (2015) observou uma diminuição na resistência a abrasão com a adição de resíduo de EVA, isso foi atribuído a forma como o resíduo foi incorporado a borracha, diretamente em calandra de dois rolos e sem uma moagem prévia. O método utilizado para incorporação do resíduo mantinha partículas com tamanho significativamente grande que permitia seu afrouxamento quando era submetido ao desgaste por abrasão.

O resultado diferente no presente trabalho, as formulações R10 e R20 não apresentaram diferença em relação a R0, formulação sem resíduo, pode ser consequência da etapa de micronização do resíduo antes do processo de incorporação e dispersão em misturador fechado. Esse trabalho mecânico pode explicar os resultados mais elevados obtidos nessa propriedade pela melhor incorporação e dispersão do resíduo dentro da matriz polimérica.

4.3.4. Efeitos da incorporação de resíduo de EVA na resistência a tração

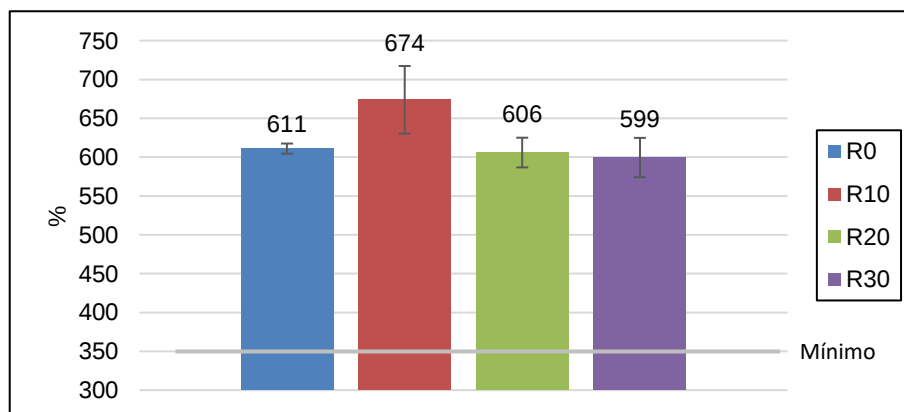
Os resultados apresentados a seguir foram determinados tanto para a tensão na ruptura, quanto para o alongamento na ruptura, conforme indicado nas Figura 27 e Figura 28 respectivamente.

Figura 27: Tensão na ruptura em função da quantidade de resíduo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Figura 28: Alongamento na ruptura em função da quantidade de resíduo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

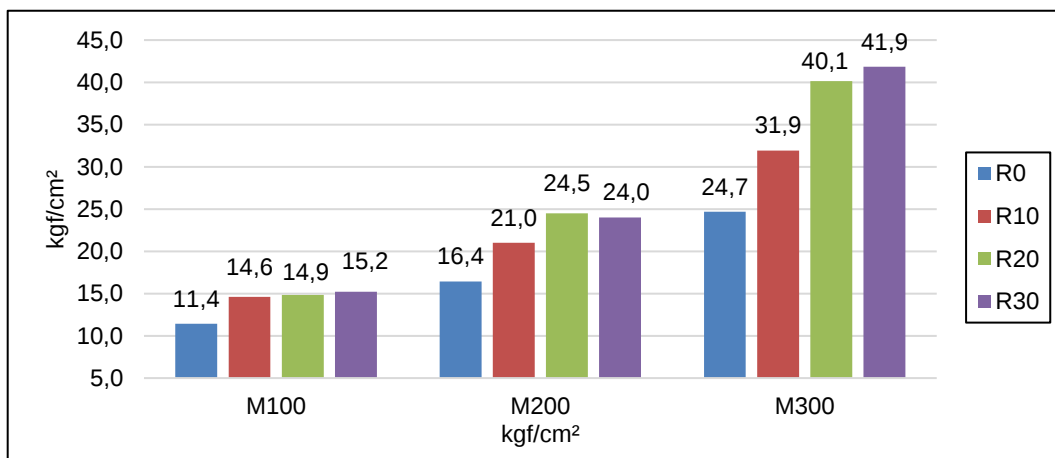
Com a adição do EVAR, houve um aumento na resistência à tração na ruptura em todas as formulações quando comparadas a formulação R0. Considerando a margem de erro nos ensaios, a formulação R20 indica o melhor resultado. Todas as formulações atendem a especificação padrão da empresa de 80 kgf/cm² e estabelecida pelo PFI, como o valor mínimo aceitável para solas de borracha para calçados de uso diário.

De acordo com Tozzi (2017), a elevação na resistência a tração pode estar relacionada ao fato de o resíduo possuir cargas minerais que automaticamente elevam o valor de tensão de ruptura. Além disso, Tozzi (2017) sugere que o resíduo ao ser incorporado e revulcanizado com a matriz de SBR, pode criar uma interface coerente capaz de transferir tensão da matriz para a carga, no caso o EVAR, de forma a aumentar os valores de resistência.

Conforme RABELLO (2000), o alongamento na ruptura, em geral, diminui com o aumento do teor de resíduos em consequência da redução da elasticidade. Essa característica não foi observada nas formulações estudadas. Considerando o desvio encontrado nos resultados, a diferença entre as formulações na propriedade de alongamento na ruptura não foi expressiva e todas apresentaram valores acima de 350%, valor padrão da empresa e estabelecido pelo PFI como valor mínimo aceitável.

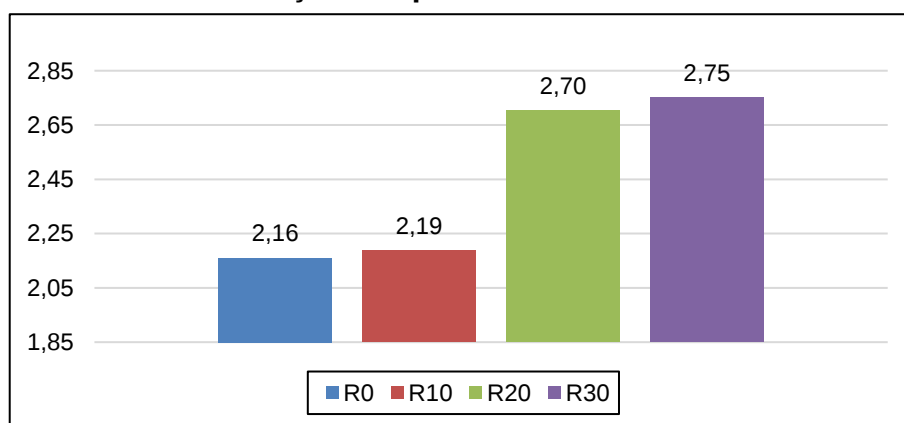
De acordo com Robertson (2021) e Zhu (2020), a razão entre os valores de M300 e M100 é conhecida como índice de reforço (RI – reinforcement index) na avaliação de cargas em compostos elastoméricos. Os resultados do módulo a 100, 200 e 300% e o comparativo de reforço M300/M100 estão ilustrados nas Figura 29 e Figura 30 respectivamente.

Figura 29: Comparação do módulo a 100, 200 e 300% em função da quantidade de resíduo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Figura 30: Comparação do índice de reforço (M300/M100) em função da quantidade de resíduo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Apesar de Mihara (2009), Robertson (2021) e Zhu (2020), observarem que o índice de reforço é utilizado na avaliação de cargas minerais de médio e alto reforço como carbonato de cálcio precipitado, sílica e negro de fumo, no presente estudo foi utilizado para comparar a diferença no efeito de reforço das formulações com a adição do EVAR. Na Figura 30, fica claro que com o aumento do teor de EVA o índice de reforço tende a aumentar, esse efeito fica mais evidente nas formulações R20 e R30 e corroboram com os resultados encontrados na tensão de ruptura.

4.3.5. Análise da incorporação de resíduo de EVA na resistência ao rasgamento

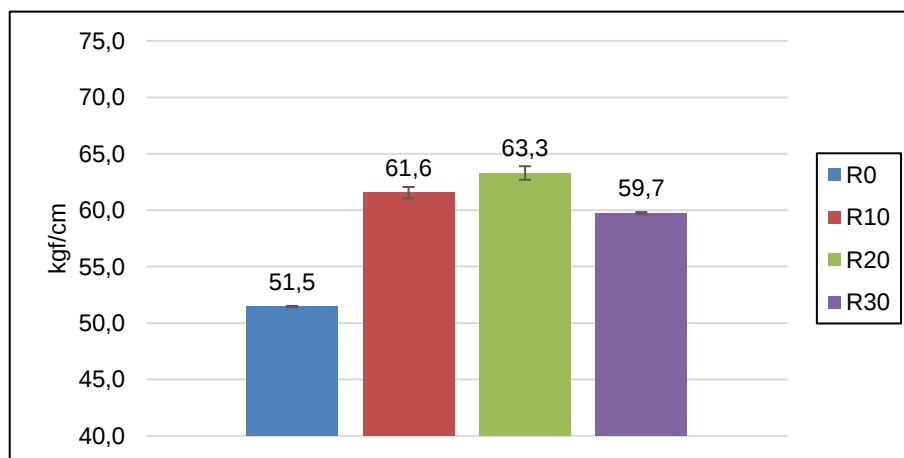
A resistência ao rasgamento das formulações se mostrou semelhantes aos de tensão na ruptura, os valores de resistência ao rasgamento aumentaram em 19% para a formulação R10, e em 22% na formulação R20 quando comparada a R0. A formulação R30 demonstrou sutil diminuição na resistência em relação a R10 e R20, entretanto manteve valor 16% melhor em relação à formulação R0.

A melhora nessa propriedade pode ser explicada pelo processo de micronização e eficiente incorporação e dispersão do resíduo na matriz polimérica. LOPES (2015) atribuiu a piores resultados na resistência ao rasgamento conforme adição de resíduo de EVA ao método escolhido para incorporar o resíduo a borracha, diretamente na calandra de dois rolos.

Resultados similares foram encontrados por Oliveira² (2007), uma melhora da resistência ao rasgamento com a incorporado de até 20 phr de resíduo de EVA em base elastomérica, e demonstrou diminuição nos valores de resistência ao rasgamento quando acrescido entre 20 e 50 phr de resíduo.

São apresentados a seguir os resultados de resistência ao rasgamento das formulações, ilustrados na Figura 31.

Figura 31: Resistência ao rasgamento em função da quantidade de resíduo



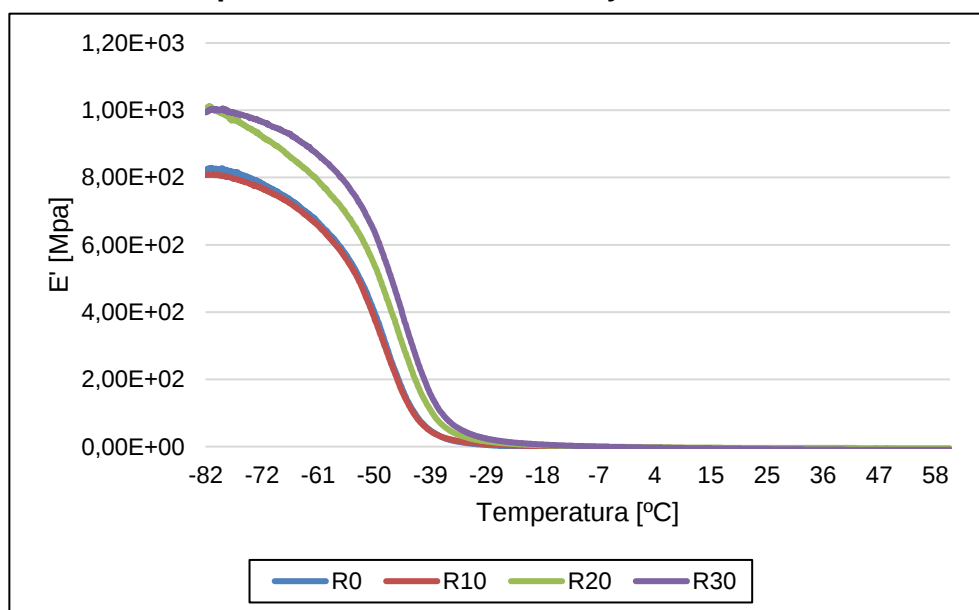
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

4.3.6. Influência do resíduo nas propriedades dinâmico mecânicas (E' e E'') e térmicas (T_g)

A análise de DMA foi realizada para investigar as propriedades dos compostos quando submetidos a uma tensão periódica com frequência e temperaturas controladas. Conforme Zanchet (2018), essa técnica é muito útil na análise da rigidez molecular de materiais elastoméricos antes e depois da temperatura de transição vítrea, T_g .

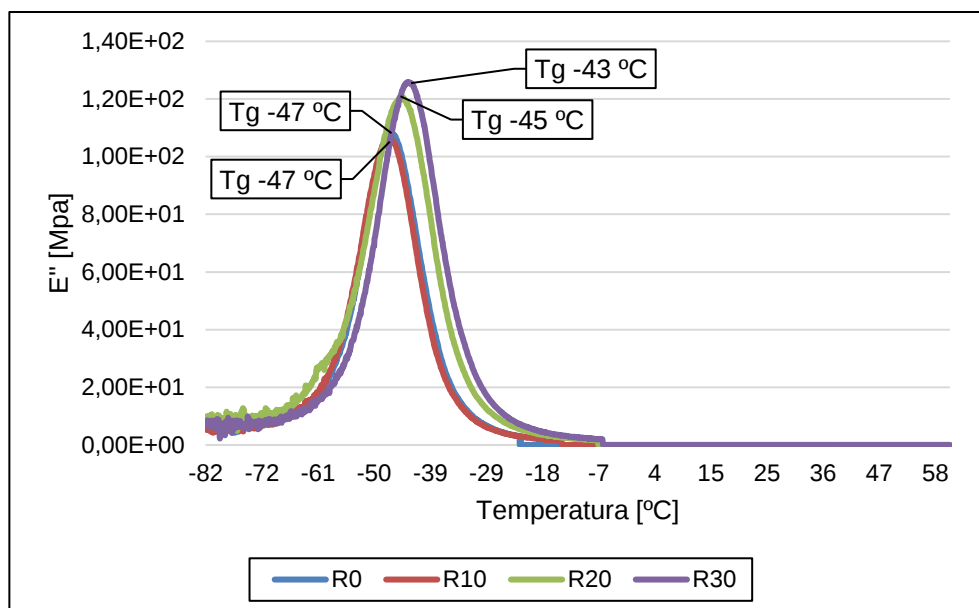
Os valores do módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') são apresentados respectivamente na Figura 32 e Figura 33.

Figura 32: Gráfico do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura entre as formulações estudadas



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Figura 33: Gráfico do módulo de perda (E'') em função da temperatura entre as formulações estudadas



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Fica evidenciado que as formulações com maior quantidade de resíduo apresentam valores em Mpa maiores tanto no módulo de armazenamento como no módulo de perda, indicando uma maior rigidez em relação a sem resíduo (R0). Portanto, E' e E'' aumentam com o aumento da quantidade de resíduo.

Esse comportamento era esperado, conforme apresentada no Quadro 10, a densidade de ligações cruzadas aumentou com a incorporação de resíduo e de acordo com de Sousa *et al.* (2012), a rigidez dos compostos elastoméricos está relacionada a sua maior densidade de reticulação. Ainda, segundo Rahman *et al.* (2011), o módulo de armazenamento é diretamente proporcional ao grau de rigidez.

Zanchet (2018) e Hermenegildo (2017), evidenciaram a maior rigidez de compostos elastoméricos com o aumento da densidade de ligações cruzadas. Esses resultados corroboram com os valores encontrados para tensão na ruptura e resistência ao rasgamento das formulações, que melhoraram conforme aumentado teor de resíduo.

A temperatura no ponto máximo da curva E'' é referenciada na literatura para para identificar a T_g dos materiais (COSTA, 2003; ORNAGHI e MURUGAN, 2014).

Foi observado uma diferença expressiva no valor identificado como a Tg das formulações estudadas, a adição do resíduo resultou em um aumento da Tg. Como demonstrado na Figura 33, a Tg aumentou de -47 °C na formulação R0, até -43 °C na formulação R30.

Segundo Canevarolo (2004), o fator externo que mais altera os valores de Tg é a presença de plastificantes na forma líquida, ou sólidos de baixa massa molar, intencionalmente adicionados ou naturalmente absorvidos pelo polímero. Estas moléculas normalmente são pequenas, se alojando entre as cadeias poliméricas, afastando-as umas das outras. Este afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundária, aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando-as. Esta lubrificação molecular reduz o nível energético necessário para dar mobilidade à cadeia toda, por conseguinte, reduzindo a temperatura de transição vítrea do polímero.

Zhang (2017) atribui a modificação da Tg pela interação interfacial entre dois materiais. No seu estudo de borracha natural com resíduo industrial de couro, Santos (2014), sugeriu o deslocamento da Tg para valores menores, pelo aumento das ligações cruzadas e pela presença de resíduo ligado fisicamente a matriz, aumentando a inércia das cadeias do elastômero pois restringe o movimento das cadeias modificando a temperatura de transição vítrea. Hermenegildo (2017) atribuiu a maior Tg a maior densidade de ligações cruzadas, relacionado que quando maior a densidade de ligações cruzadas, maior a contribuição da componente elástica, ou seja, a $\tan \delta$ é inversamente proporcional ao grau de ligações cruzadas.

4.4. ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS FORMULAÇÕES CONTENDO RESÍDUO

Conforme Hermenegildo (2017), a incorporação de cargas em uma matriz elastomérica é caracterizada por sua macrodispersão como um indicador da qualidade da mistura. Em geral, uma boa dispersão e distribuição dos agregados de carga significa que o poder de reforço da carga foi alcançado.

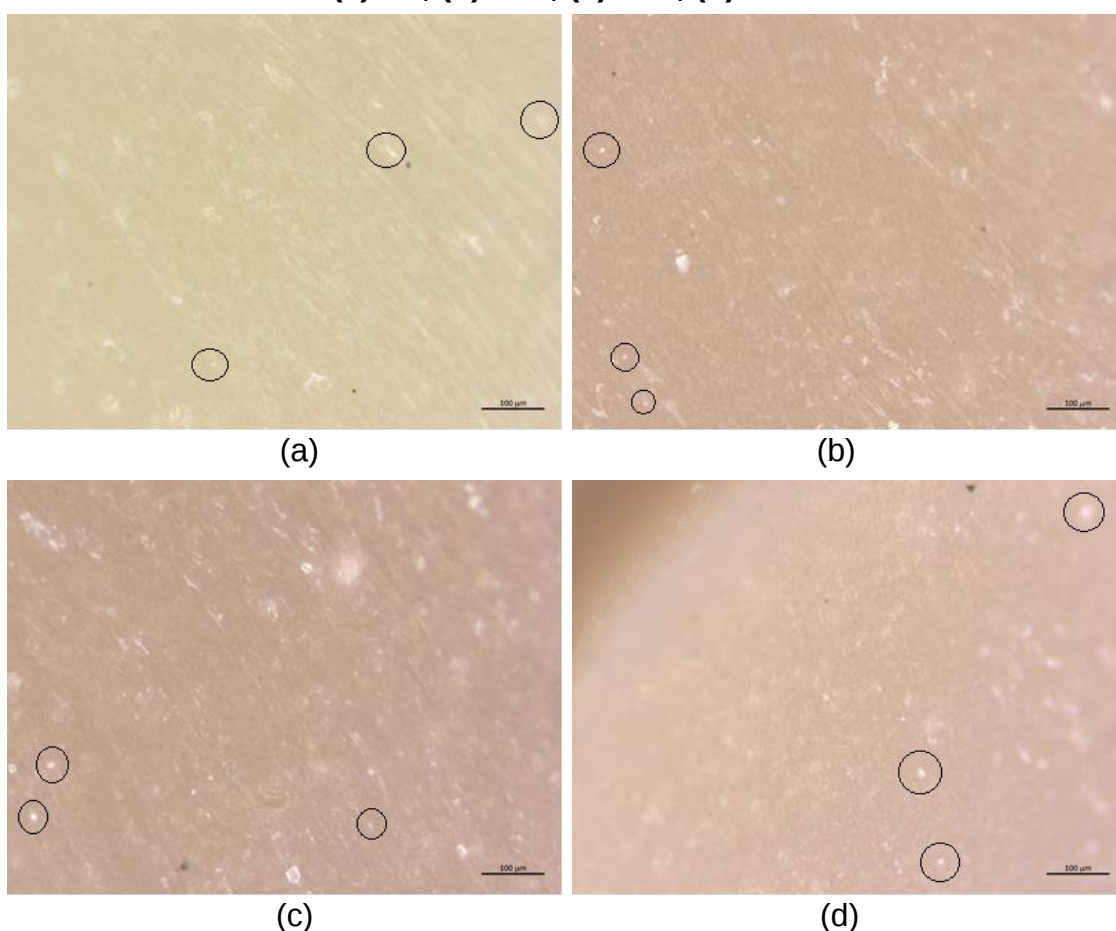
Foi possível observar nas imagens obtidas por microscopia ótica que em todas as formulações, inclusive na formulação sem resíduo, apresentaram pontos

brancos, demarcados na Figura 34 por círculos pretos. Revendo a formulação estudada, podemos atribuir esses pontos a uma má dispersão da sílica. Não foi identificado o resíduo nas imagens obtidas, sugerindo uma boa dispersão dentro da matriz.

Conforme Dick (2020), a sílica tem “fobia de borracha”, e realmente não é muito amigável com borracha (exceto para borracha de silicone). Ao misturar a sílica com elastômeros de base orgânica, as partículas de sílica preferem aglomerar e se associar uma as outras, em vez de se dispersarem por todo o meio da borracha.

Para analisar a incorporação do EVAR com a matriz elastomérica, foram feitas imagens da superfície das formulações, obtidas a partir de corpos de prova vulcanizados. Na Figura 34, são apresentadas as imagens obtidas com aumento de 160x das formulações no estado vulcanizado.

**Figura 34: Imagens da superfície das formulações
(a) R0; (b) R10; (c) R20; (d) R30**

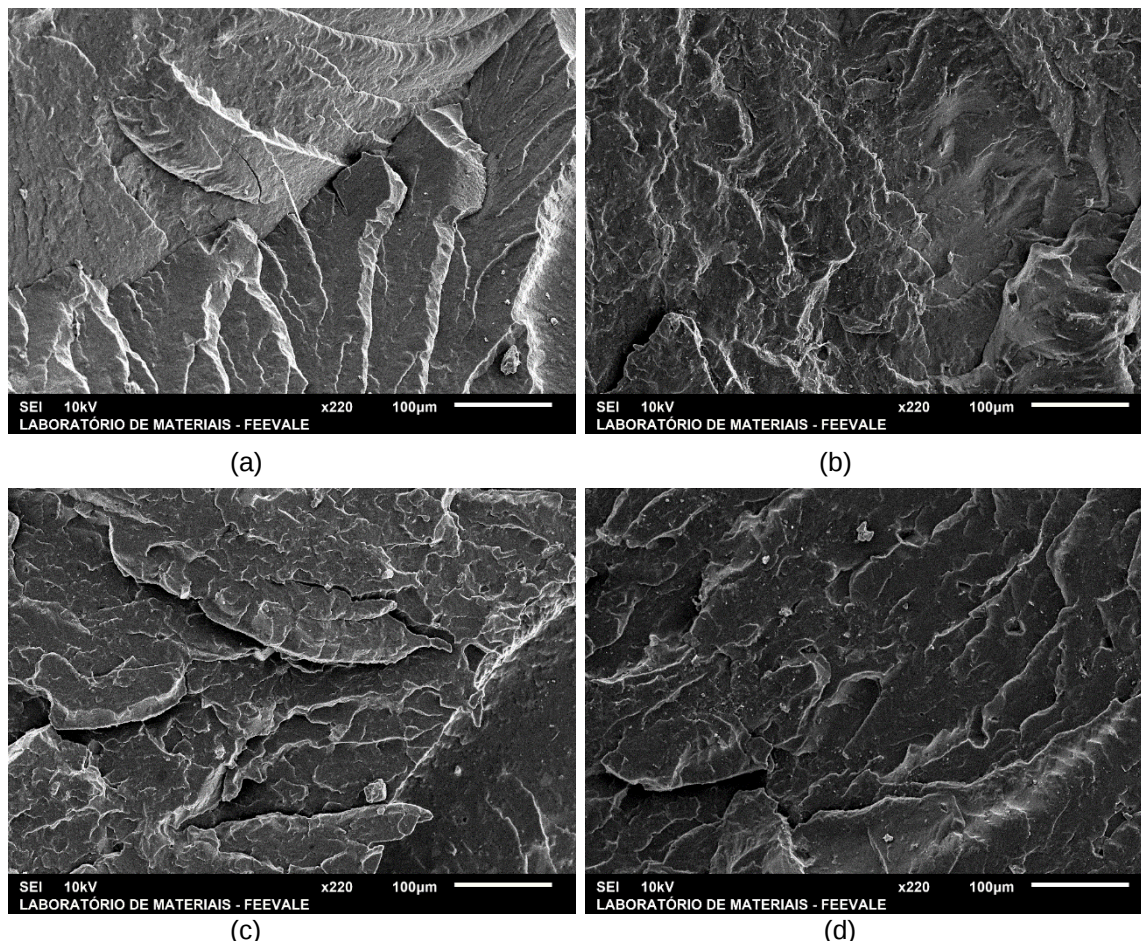


Obs.: círculos marcados nas imagens apontam má dispersão da sílica.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020.

Na Figura 35 são apresentadas as imagens com aumento de 220x da superfície das formulações.

**Figura 35: Micrografia na superfície de fratura criogênica
(a) R0, (b) R10, (c) R20, (d) R30**



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Como observado nas imagens (b), (c) e (d), as superfícies das amostras desenvolvidas mostram um comportamento homogêneo na distribuição do EVAR. Em todas as imagens da superfície, pode-se verificar a presença de partículas, que corroboram com a presença da sílica aglomerada visto na microscopia ótica. A boa dispersão do resíduo pode justificar a melhora nas propriedades mecânicas dos compostos, como os valores da tensão na ruptura e resistência ao rasgamento.

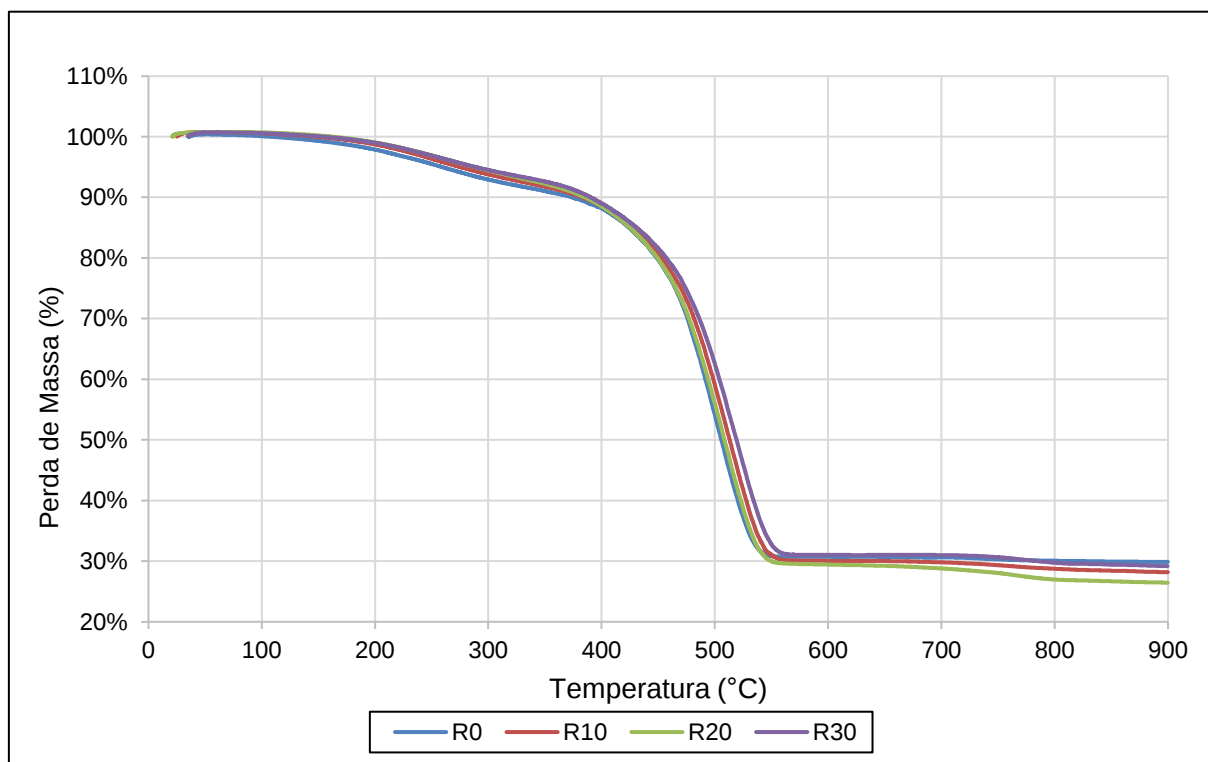
Na medida que o EVAR é adicionado, a superfície se torna mais rugosa, conforme visto por Massaroto (2007) sugerindo uma baixa adesão do EVAR na matriz elastomérica, que pode estar confirmando a diminuição de propriedades como

a resistência a abrasão na R30, ou mesmo nas propriedades de tensão no módulo a 200 e 300% e no índice de reforço que mantiveram resultados similares para as formulações R20 e R30.

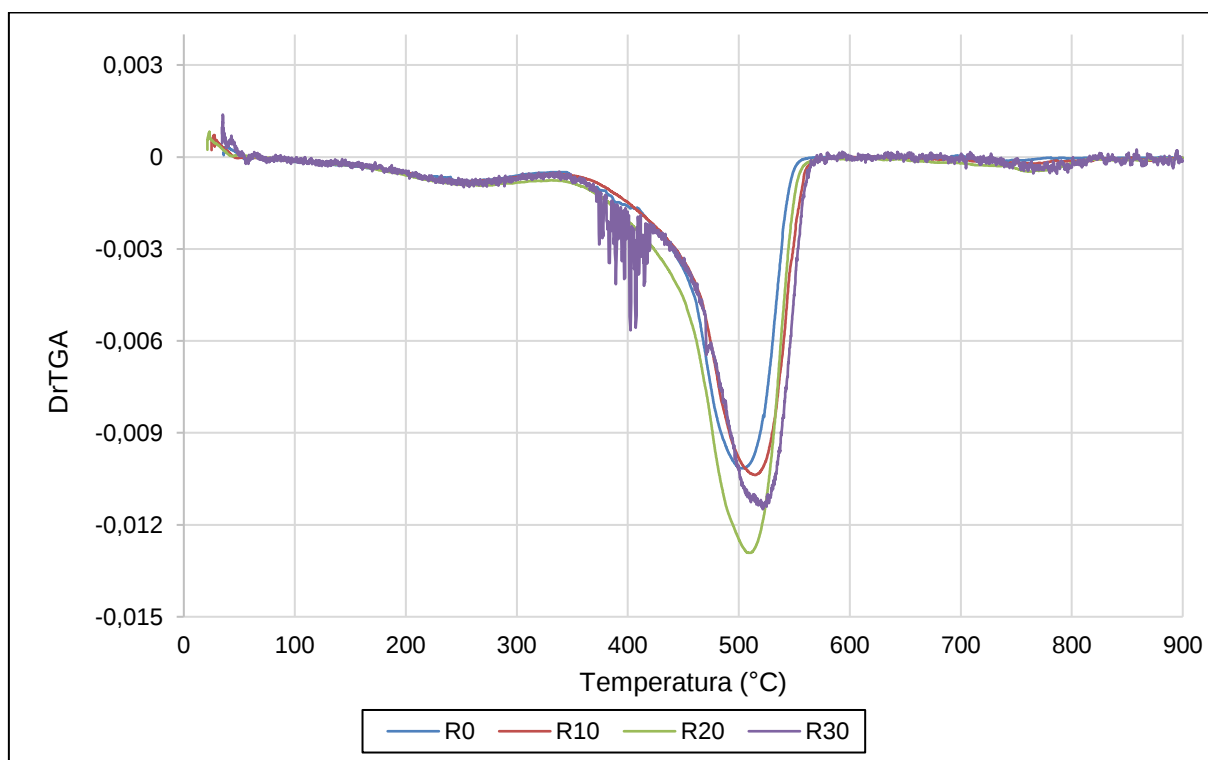
4.5. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO RESÍDUO NA ESTABILIDADE TÉRMICA

A variação da massa em função da temperatura dos compostos foi determinada através da análise termogravimétrica. Em todas as formulações a degradação ocorre em uma etapa, como pode ser observado nos resultados dos termogramas (TGA), e derivada de degradação térmica (DrTGA) mostrados na Figura 36 e Figura 37.

Figura 36: Termogramas de TGA das formulações



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Figura 37: Termogramas da DrTGA das formulações

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Segundo Ji (2018), a perda de massa entre 300 e 500 °C é atribuído a degradação das cadeias do SBR e EVA. Quando a temperatura aumenta, a cinética de degradação torna-se acentuada e todas as formulações degradam de forma semelhante. Pode-se verificar ainda, a presença de material, acima de 500 °C, em todas as amostras, resultantes da presença dos óxidos de zinco e de silício no composto de borracha. A temperatura de degradação das formulações avaliadas é apresentada no Quadro 11.

Quadro 11: Resultados obtidos pela análise termogravimétrica

Amostra	Temperatura de degradação onset (°C)
R0	451,36
R10	455,14
R20	449,31
R30	445,74

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Analisando os valores obtidos, observa-se que somente a formulação R10 apresentou temperatura de degradação um pouco mais elevada em relação a formulação R0, sem resíduo. Esse sutil aumento na temperatura final de degradação com a incorporação do EVAR, é sugerida por Ji (2018), estando relacionada à presença do material reticulado com peróxido, o qual apresenta ligação mais estável (C-C) que as ligações polisulfídicas (R-S_x-R), confirmado por Radhakrishnan (2007).

A diminuição na temperatura de degradação nas formulações R20 e R30 pode estar relacionada com a presença de material termoplástico (EVA e PEBD) no resíduo, conforme literatura os materiais termoplásticos têm menor resistência térmica quando comparado aos materiais termofixos que possuem ligações cruzadas (BHOWMICK, 2000; CANEVAROLO JR., 2013).

Nas formulações R20 e R30, é observado uma última perda de massa, segundo Souza (2011) é relativo à descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO₃) que ocorre entre 690,7 a 823,4 °C. Chiba (2017) determinou temperaturas entre 600,6 a 816,9 °C como a faixa a qual ocorre a descarbonatação do CaCO₃.

4.6. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO RESÍDUO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS (T_m e T_c)

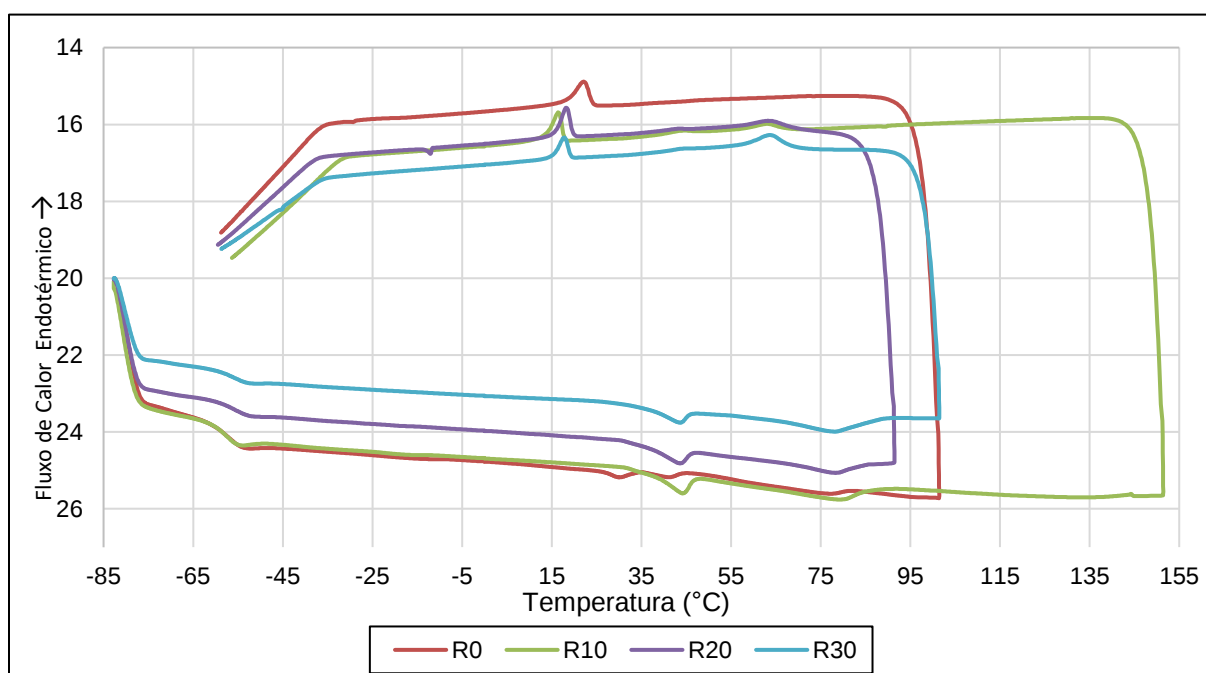
A adição do resíduo demonstra diferenças expressivas nos valores de T_m e T_c nas formulações. Os valores de T_m e T_c obtidos nas formulações coincidem com valores propostos por Choi (2019), Jena (2019) e Oliveira² (2007) e são apresentados no Quadro 12.

Quadro 12: Resultados obtidos na análise de DSC

Amostra	T _m (°C)	T _c (°C)
R0	-	-
R10	79,52	62,98
R20	72,00	69,64
R30	78,16	63,58

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Os resultados da análise térmica por DSC das formulações são apresentados na Figura 38.

Figura 38: Termogramas de DSC das formulações

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

De acordo com Choi (2019), o EVA (polietileno-co-acetato de vinila) é um copolímero semicristalino, tendo sua estrutura cristalina nas sequências de etileno e sua fusão está abaixo de 100 °C. As curvas DSC das formulações R10, R20 e R30 apresentam no ciclo de aquecimento, um evento endotérmico próximo a temperatura de 80 °C, segundo Oliveira² (2007) é atribuído a fusão do EVA, polímero presente no EVAR. No ciclo de resfriamento das amostras, as curvas demonstram pico exotérmico próximo a temperatura de 63 °C inerentes a temperatura de cristalização

do polímero EVA. Temperaturas de fusão e cristalização próximas as mencionadas também foram encontradas por Jena (2019), que atribuiu 77,3 °C a T_m no ciclo de aquecimento e 58,48 °C a T_c no ciclo de resfriamento ao EVA. Na curva DSC da formulação R0, os eventos endotérmicos e exotérmicos relacionados a fusão e a cristalização do polímero EVA não estão presentes.

5. CONCLUSÃO

A morfologia do EVAR demonstrou estar adequada para a incorporação em formulações de borracha SBR, e as micrografias demonstraram boa homogeneização do EVAR dentro das formulações.

Foi verificado que o EVAR interfere em algumas propriedades mecânicas das formulações de borracha SBR. Para as propriedades de tensão e resistência ao rasgamento essa interferência é positiva, resultando em melhora nos valores. Contudo, não foi percebido diferenças expressivas nos resultados de resistência a abrasão, tempo de cura, densidade e dureza, demonstrando pouca ou nenhuma interferência.

A incorporação de EVAR não implicou em menor estabilidade térmica nas formulações, mas demonstrou sutil aumento da temperatura de degradação térmica das formulações. Contudo, essa vantagem não apresenta ganhos para aplicação prática dessas formulações como solado para calçados. O decréscimo na temperatura de transição vítrea das formulações com EVAR apesar de indicar maior rigidez das formulações, não implica perda ao produto na aplicação como solado de borracha.

Este trabalho demonstra a possibilidade de reutilização de resíduos de EVA da indústria calçadista como carga em formulações de borracha SBR para a fabricação de solados para calçados.

A formulação R20 demonstrou ser a mais apropriada pelos resultados físico-mecânicos superiores inclusive a formulação sem resíduo, no entanto, há muitas etapas a serem entendidas para otimização das propriedades e ampliação do uso do resíduo em outros artefatos de borracha com maiores exigências técnicas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar o efeito nas propriedades mecânicas e térmicas do uso de resíduo em granulometrias diferentes.
- ✓ Aprofundar entendimento da interferência do resíduo de EVA na densidade de ligações cruzadas.
- ✓ Estudar com mais profundidade em MEV a morfologia interfacial entre o resíduo termoplástico reticulado e a matriz polimérica de borracha
- ✓ Estudar o uso de compatibilizantes para otimizar propriedades.
- ✓ Avaliar a viabilidade econômica da inserção do EVAR na fabricação de compostos de borracha SBR.

REFERÊNCIAS

AHMADI, M.; SHOJAEI, A. Reinforcing mechanisms of carbon nanotubes and high structure carbon black in natural rubber/styrene-butadiene rubber blend prepared by mechanical mixing – effect of bound rubber. **Polymer International**, v. 64, p. 1627-1638, 2015. <https://doi.org/10.1002/pi.4964>

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14454**: Determinação da dureza Shore A e Shore D. Rio de Janeiro, 2007.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 4649**: Determinação da resistência à abrasão usando um dispositivo de tambor cilíndrico rotativo. Rio de Janeiro, 2014.

ALLEN, R. D. *et al.* Design of experiments for the qualification of EVA expansion characteristics. **International Journal of Robotics and Computer Integrated Manufacturing**, v. 21, p. 412-420, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.rcim.2004.11.018>.

ALMEIDA, Marcelo Giusti de. **Incorporação de polietileno pós-consumo em espumas de polietileno de baixa densidade**. 71 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM D 412**: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – Tension. West Conshohocken, 2016.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM D 1646**: Standard test methods for rubber – Viscosity, stress relaxation, and pre-vulcanization characteristics (Mooney Viscometer). West Conshohocken, 2019.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM D 5899**: Standard classification system for rubber compounding materials for use in computer material management systems. West Conshohocken, 2019.

ARAVANIS, A. E. **Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo**. 97 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

AVELLEDA, Carlos Eduardo. **Influência da formulação e da granulometria na reciclabilidade de eva expandido**. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

AZEVEDO, J. B. *et al.* Propriedades físicas e mecânicas de espumas de EVA/EPDM. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, p. 38-44, 2009.

BARLOW, F. W., Rubber Compounding: Principles, Materials and Techniques. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1993. 312 p.

<https://doi.org/10.1201/9780203740385>

BILGILI, E. *et al.* Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process – Part II. Powder characterization. **Powder Technology**, v. 115, p. 277-289, 2001.

BHATIA, S. C.; GOEL, A. **Rubber Technology: Two Volume Set**. Woodhead Publishing India PVT Limited, 2019. 701 p.

BAUR, E.; OSSWALD, T. A.; RUDOLPH, N. **Plastics Handbook: The resource for plastic engineers**. 5th ed. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2019. 702 p.
<https://doi.org/10.3139/9781569905609>

BRASKEM. Catálogo Poliolefinas. Disponível em:
(<https://www.braskem.com.br/cms/Principal/Catalogo/Download?CodigoCatalogo=5>).
Acesso em 14/03/2021.

BRAUM, Marcos Vinícius. **Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada**. 132 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. **Handbook of Elastomers. Technology & Engineering**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc, 2000. 944 p.

BROGLY, M.; NARDIM, M.; SCHULTZ, J. Effect of vinyl acetate on crystallinity and second-order transitions in ethylene vinyl acetate copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n.10, p. 1903-1912, 1998.

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

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Material Science and Engineering: An Integrated Approach**. 5th ed. John Wiley & Sons, Limited. 2015. 960p.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2 ed. São Paulo: ArtLiber Editora, 2006.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. 3 ed. São Paulo: ArtLiber Editora, 2013.

CHÁVEZ, Manuel Alpire. **Influência do carbonato de cálcio nas propriedades físicas da espuma de EVA**. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2007.

CHIBA, Marlene Leiko. **Obtenção de ésteres metílicos utilizando dolomita como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação**. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre, 2017.

CHOI, S-S.; CHUNG, Y. Y. Considering factors for analysis of crosslink density of poly (ethylene- co -vinyl acetate) compounds. **Polymer Testing**, v. 66, p. 312-318, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.01.038>

CHOI, S-S.; CHUNG, Y. Y. Simple test method for determination of contribution level of crosslink density by crystalline structure of poly (ethylene-co-vinyl-acetate) compound. **Polymer Testing**, v. 77, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105928>

COLLINGTON, K. T.; WHELAN, A.; GOFF, J. P. **Developments in Plastics Technology – 4**. Springer Netherlands, 1989. 315 p.

CORAN, A.Y., Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87: p. 24-30, 2002.

COSTA, H.M.V.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.

COSTA¹, M. L., *et al.*, Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi. **Polímeros**, v. 13, p. 188-197, 2003.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000300009>.

COSTA, Marcia Parente Melo da. **Estudo da Tenacificação do Poliestireno com Elastômero Butadiênicos**. 127 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

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

DE SOUSA, F. D. B.; SCURACCHIO, C. H. Vulcanization behavior of NBR with organically modified clay. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 44, p. 263-272, 2012. <https://doi.org/10.1177/0095244311424722>

DICK, J.; GIL, A. Measuring silica dispersion quality in rubber mixing. **Rubber and Polymer News**, p.13-18, August, 2020.

FANG, Y.; ZHAN, M.; WANG, Y. The status of recycling of waste rubber. **Materials & Design**, v. 22, n. 2, p. 123-128, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(00\)00052-2](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(00)00052-2)

FILHO, Marçal Rosas Florentino Lima. **Avaliação de desempenho mecânico de protótipo executado com blocos EVA: Estudo de impactos horizontais em alvenarias e suas interações com outros elementos da construção.** 143 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FISCHER, W.; NICKOLAUS, G. Manual do PFI – Instituto de Ensaios e Pesquisas para a Fabricação de Calçados. Pirmasens/Alemanha: Ed PFI, 1987. 190 p.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry.** New York: Cornel University, 1953. 672 p.

FLORY, P. J.; REHNER, J. Jr. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n.11, p. 512-530, 1943.
<https://doi.org/10.1063/1.1723791>

GOSPODINOVA, T.; ZLATOKOV, T.; TERLEMEZYAN, L. Relationship between microstructure and relation and phase transitions in ethylene (vinyl acetate) copolymers prepared by emulsion copolymerization. **Polymer**, v. 39, n. 12, p. 2583-2588, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00558-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00558-2)

GRISON, E. **Borracha e seus aditivos.** Porto Alegre: Letra e Vida, 2010. 20 p.

HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, Elastomers and composites.** 4th ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2002. 759 p.

HENDERSON, A. M. Ethylene-vinyl acetate (EVA) Copolymers: A general review. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 9, n. 1, p. 30-38, 1993.

HIRANOBE, Carlos Toshiyuki. **Avaliação da densidade de ligações cruzadas da borracha natural reticulada em diferentes sistemas de vulcanização por meio de ensaios mecânicos**. 136 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2020.

HERMENEGILDO, Gislaine. **Desenvolvimento de uma formulação elastomérica de epdm para aplicação em temperaturas elevadas**. 119 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

ISMAIL, H; SHAARI, S.M. Curing characteristics, tensile properties and morphology of palm ash/halloysite nanotubes/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) hybrid composites. **Polymer Testing**, v. 20, p. 872-878, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.04.005>

JI, Zhanyou *et al.* Improved dimensional stability of styrene butadiene rubber/ethylene vinyl acetate composite foams with skeleton support structure based on alternately cross-linking process. **Journal Polymer**, v. 157, p. 103-110, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.028>

JOSEPH, A.M.G., B.; MADHUSOODANAN, K. N.; ALEX, R. Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process of vulcanization. **Rubber Science**, v. 28, n. 1, p. 82-121, 2015.

JOVANOVIC, V. *et al.* Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 333-340, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.020>

KAKUGO, Mashiro. Estrutura e características do EVA. Sumitomo Chemical. Tradução de Hiroshi Aoki para o português. 1984.

LASKOWSKA, A.; Marzec A, Boiteux G, Zaborski M, Gain O, Serghei A. Effect of imidazolium ionic liquid type on the properties of nitrile rubber composites. **Polymer International**, v. 62, n. 11, p. 1575-1582, 2013. <https://doi.org/10.1002/pi.4550>

LIU, C. et al. Mechanochemical degradation of the crosslinked and foamed EVA multicomponent and multiphase waste material for resource application. **Journal Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 10, p. 1963-1971, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.019>

LOPES, D. et al. Natural and synthetic rubber / waste – Ethylene-vinyl acetate composites for sustainable application in the footwear industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 92, p. 230-236, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.063>

LOVISON, V.M.H.; BRITO, K. J. S.; PACHECO, G. S. **Metodologia e ensaios básicos na indústria da borracha**. São Leopoldo: Senai, 2003. 331 p.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. 191 p.

MARK, J. E.; EIRICH, F. R. **The Science and Technology of Rubber**. 3rd ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2005. 762 p.

MARIS, Joachim et al. Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes, **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, p. 245-266, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001>

MARZOCCA, A. J. Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter χ for the system cured styrene butadiene rubber and toluene. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2682-2689, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.034>

MARZOCCA, A.; CERVENY, S.; MÉNDEZ, J. Some considerations concerning the dynamic mechanical properties of cured styrene-butadiene rubber/polybutadiene blends. **Polymer International**, v. 49, n. 2, p. 216–222, 2000.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(200002\)49:2<216::AID-PI331>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(200002)49:2<216::AID-PI331>3.0.CO;2-6)

MEIER, Manuel *et al.* Multi-scale characterization of precipitated silica. **Powder Technology**, v. 354, p. 45-51, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2019.05.072>

MIHARA, Satoshi. **Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: new insight into the time and temperature dependence of silica rubber interaction**. 169 p. Ph.D thesis, University of Twente, Netherlands, 2009.

<https://doi.org/10.3990/1.9789036528399>

MOREIRA, V. X.; SOARES, B. G. Avaliação da incorporação de resíduo de poli(etileno-co-acetato de vinila) em borracha nitrílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 54-63, 2003.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000100011>

MONTEIRO, Alessandra da Rocha Duailibe. **Contribuição da reciclagem química de resíduos plásticos para o desenvolvimento sustentável**. 328 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

MURUGAN, R.; RAMESH, R.; PADMANABHAN, K. Investigation on Static and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Based Woven Fabric Glass/Carbon Hybrid Composite Laminates. **Procedia Engineering**, v. 97, p. 459-468, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.270>

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

NAUTIYAL, O. H. Fragrant rubber sole with new formulation employing EVA crump. **American Journal of Polymer Science**, v. 2, p. 14-21, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5923/j.ajps.20120202.03>

NEUE HERBOLD Maschinem und Anlagenbau GmbH. Disponível em: (<https://neue-herbold.com>). Acesso em 08/09/2020.

OJHA, D. K.; VINU, R. Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 349-359, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.024>

OLIVEIRA¹, Márcia G. *et al.* Caracterização das propriedades reológicas e dinâmicas de formulações de borracha natural com resíduo de EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n 5, p. 301-306, 2004.

<https://doi.org/10.1590/S0104-14282004000500005>

OLIVEIRA², Anie Karina da Rosa. Aproveitamento de resíduos de EVA da indústria calçadista em formulações de borracha. **Revista Tecnologia e Tendências**, v. 6, n. 2, p. 45-58, 2007.

OLIVEIRA³, Maria Aparecida de Souza *et al.* Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. **Polímeros**, v. 26, p. 43-48, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2051>

ORNAGHI, H.L. **Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal**. 116 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RADHAKRISHNAN, C. K., Sujith, A., & Unnikrishnan, G. Thermal behaviour of styrene butadiene rubber/poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, p. 191-199, 2007.
<https://doi.org/10.1007/s10973-006-7559-5>

RAHMAN, Rezaur *et al.* Thermogravimetric analysis and dynamic Young's modulus measurement of N,N-dimethylacetamide-impregnated wood polymer composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 17, n. 3, p. 177-183, 2011.
<https://doi.org/10.1002/vnl.20275>

RAHMANY, N. A.; MOVAHED, S. O. The effect of curing system on the properties of the thermoplastic elastomer foams of ethylene-vinyl acetate copolymer and styrene-butadiene and ethylene-propylene-diene monomer rubbers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n 39, 2017. <https://doi.org/10.1002/APP.45357>

REMESH, Abhishek *et al.* Effect of Boron Carbide on Physical Properties of Styrene Butadiene Rubber. **Materials Today: Proceedings**, v. 24, n. 4, p. 2085-2093, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.665>

ROBERTSON, C.G.; HARDMAN, N.J. Nature of Carbon Black Reinforcement of Rubber: Perspective on the Original Polymer Nanocomposite. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 538, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13040538>

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIOREZAN, N. J.; **Tecnologia dos Elastômeros**. 2 ed. São Leopoldo: SENAI-Centro Tecnológico de Polímeros, 2000. 348 p.

ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 299-307, 2007.
<https://doi.org/10.1590/S0104-14282007000400009>

RONCA, Sara. Polyethylene. In: GILBERT, Marianne. **Brydson's Plastics Materials**. 8. ed. Butterworth-Heinemann, 2017. Chapter 10. p. 247-278.

SANTOS, Renivaldo José dos. **Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro**. 101 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2014.

SARAMOLEE, Prachid *et al.* Compatibilization of silica-filled natural rubber compounds by combined effects of functionalized low molecular weight rubber and silane. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 48, n. 2, p. 145-163, 2015.
<https://doi.org/10.1177/0095244314568469>

SISANTH, K. S. *et al.* General introduction to rubber compounding. In THOMAS, S. & MARIA, H. J. **Progress in Rubber Nanocomposites**. Woodhead Publishing, 2017. Chapter 1. p. 1-39.

SANTANA, R. M. C. Apostila: Tecnologia de Reciclagem de Polímeros. Disciplina dos cursos de Pós-Graduação da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SANTOS, D. M. *et al.* Caracterização de resíduos de eva da indústria calçadista para obtenção de revestimento/isolante acústico. **Brazilian Applied Science Review**, v. 5, n 1, p. 58-68, 2021. <http://dx.doi.org/10.34115/basrv5n1-005>.

SILVA, Divânia Ferreira da. **Desenvolvimento de blendas de poliestireno composto de resíduo de borracha da indústria calçadista**. 103 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de Campina Grande, 2015.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes**. 2nd ed. Gulf Professional Publishing, 2020. 806 p.

SONG, K. Micro and nano-fillers used in the rubber industry. In THOMAS, S. & MARIA, H. J. **Progress in Rubber Nanocomposites**. Woodhead Publishing, 2017. Chapter 2. p. 41-80.

SOUZA, Sheila Pricila Marques Cabral de. **Determinação do teor de cálcio através da termogravimetria em medicamentos utilizados no tratamento da osteoporose: um estudo comparativo**. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

TORRES, Giovanni Barrera. **Compósitos de termoplásticos com borracha natural reforçada com cinzas de bagaço de cana**. 155 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Presidente Prudente, 2017.

TOZZI, Kaique Afonso. **Regeneração de rejeito de espuma de SBR através de extrusão no estado sólido e incorporação em SBR virgem**. 123 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

VEDOY, Diógenes Ricardo Lumertz. **Compostos de EVA modificados com resinas hidrocarbônicas**. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

WEBER, Tatiana *et al.* Caracterização de artefatos elastoméricos obtidos por revulcanização de resíduo industrial de SBR (copolímero de butadieno e estireno).

Polímeros, v. 21, n 5, p. 429-435, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000066>

YI TZUNG Precision Machinery Corp. Disponível em: (<http://www.yitzung.com.tw/e-catalog/index.html>). Acesso em 27/07/2020.

ZANCHET, Aline *et al.* Activator from sugar cane as a green alternative to conventional vulcanization additives. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 437-446, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.329>

ZANCHET, A., DE SOUSA, F. D. B. Elastomeric Composites Containing SBR Industrial Scraps Devulcanized by Microwaves: Raw Material, Not a Trash. **Recycling**, v. 5, n. 1. 2020. <https://doi.org/10.3390/recycling5010003>

ZATTERA, Ademir J. *et al.* Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno-acetato de vinila – EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 73-78, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000100016>

ZHANG, Jingjing *et al.* Effects of Wood Fiber Content on the Rheological Properties, Crystallization behavior, and cell Morphology of Extruded Wood Fiber/HDPE Composites Foams. **Bioresources**, v. 6, p. 4979-4989, 2011.

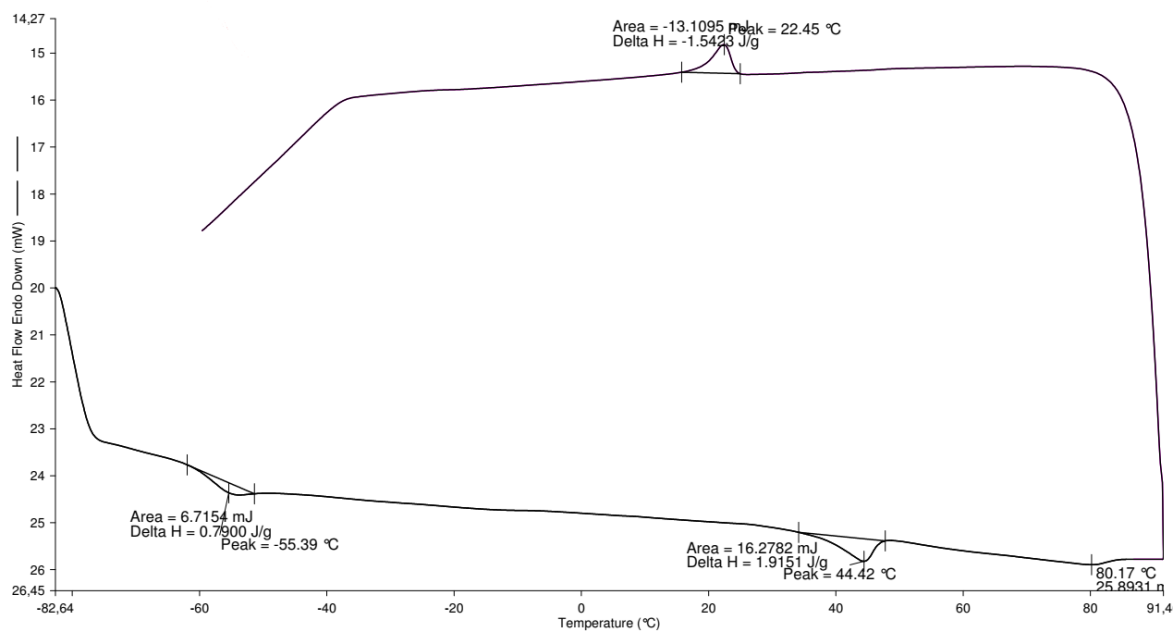
ZHANG, Jinlong *et al.* Compatibility of waste rubber powder/polystyrene blends by the addition of styrene grafted styrene butadiene rubber copolymer: effect on morphology and properties. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 10, p. 2829–2841, 2013. <https://doi.org/10.1007/s00289-013-0991-3>

ZHU, Lin *et al.* Optimization of Serial Modular Continuous Mixing Process Parameters for Natural Rubber Composites Reinforced by Silica/Carbon Black. **Polymers**, v. 12, n. 2, p. 416, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12020416>

ANEXO A – TERMOGRAMAS DE DSC DAS FORMULAÇÕES

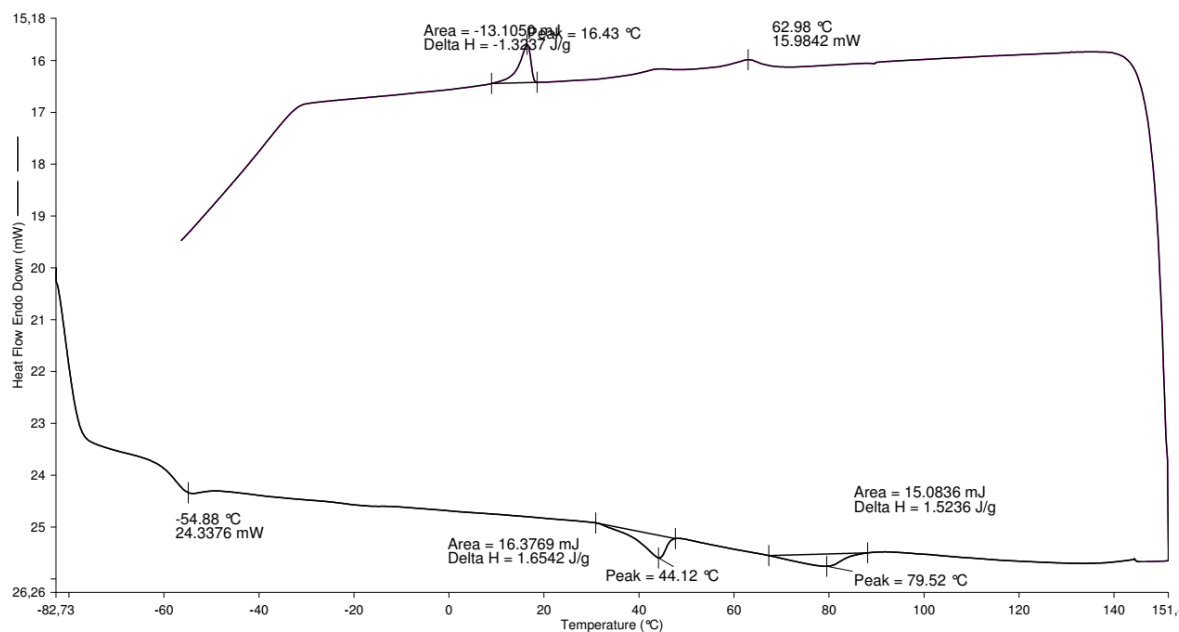
Filename: ...0 - Josias. Fabricio@201221173318.d6d
 Operator ID:
 Sample ID: Amostra R 0 - Josias. Fabricio
 Sample Weight: 8.500 mg
 Comment:

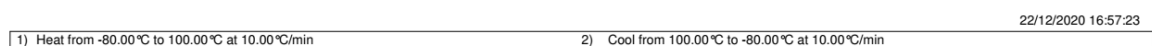
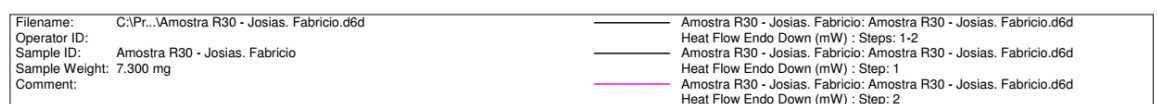
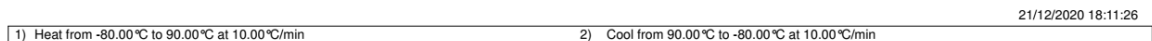
Amostra R 0 - Josias. Fabricio: Amostra R 0 - Josias. Fabricio@20122117331
 Heat Flow Endo Down (mW) : Steps: 1-2
 Amostra R 0 - Josias. Fabricio: Amostra R 0 - Josias. Fabricio@20122117331
 Heat Flow Endo Down (mW) : Step: 1
 Amostra R 0 - Josias. Fabricio: Amostra R 0 - Josias. Fabricio@20122117331
 Heat Flow Endo Down (mW) : Step: 2



Filename: C:\Pr...\Amostra R10 - Josias. Fabricio.d6d
 Operator ID:
 Sample ID: Amostra R10 - Josias. Fabricio
 Sample Weight: 9.900 mg
 Comment:

Amostra R10 - Josias. Fabricio: Amostra R10 - Josias. Fabricio.d6d
 Heat Flow Endo Down (mW) : Steps: 1-2
 Amostra R10 - Josias. Fabricio: Amostra R10 - Josias. Fabricio.d6d
 Heat Flow Endo Down (mW) : Step: 1
 Amostra R10 - Josias. Fabricio: Amostra R10 - Josias. Fabricio.d6d
 Heat Flow Endo Down (mW) : Step: 2





ANEXO B – TERMOGRAMAS DE TGA E DrTGA DAS FORMULAÇÕES

