

Universidade Feevale
Programa de Pós-Graduação Profissional em Tecnologia de
Materiais e Processos Industriais

VINÍCIO BONIATTI

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTO DE EVA EXPANDIDO A PARTIR
DE MATÉRIAS-PRIMAS DE FONTES RENOVÁVEIS

Novo Hamburgo

2023

Universidade Feevale
Programa de Pós-Graduação Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais

VINÍCIO BONIATTI

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTO DE EVA EXPANDIDO A PARTIR
DE MATÉRIAS-PRIMAS DE FONTES RENOVÁVEIS

Dissertação apresentada ao
Mestrado Profissional em Tecnologia de
Materiais e Processos Industriais como
requisito parcial para a obtenção do título
de Mestre em Tecnologia de Materiais e
Processos Industriais

Orientadora: Prof^a Dr^a Vanusca Dalosto Jahno
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Leonardo Pandolfo Carone

Novo Hamburgo

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Boniatti, Vinício

Desenvolvimento de composto de EVA expandido a partir de matérias-primas de fontes renováveis / Vinício Boniatti. – 2023.

73 f. : il. ; 30 cm

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Vanusca Dalosto Jahno.

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Leonardo Pandolfo Carone.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Feevale – Pós-graduação em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais, Novo Hamburgo, 2023.

1. Produção de calçados. 2. Fontes renováveis. 3. Processos industriais. I. Jahno, Vanusca Dalosto, orient. II. Carone, Carlos Leonardo Pandolfo, coorient. III. Título.

CDU 338.45

CDD 687

Bibliotecária responsável
Jéssica Paola Macedo Müller CRB10/2664

Universidade Feevale
Programa de Pós-Graduação Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais

VINÍCIO BONIATTI

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTO DE EVA EXPANDIDO A PARTIR DE
MATÉRIAS-PRIMAS DE FONTES RENOVÁVEIS

Componentes da Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Vanusca Dalosto Jahno (Orientadora)
Universidade Feevale

Prof. Dr. Fernando Dal Pont Morisso
Universidade Feevale

Prof. Tiago Moreno Volkmer
Universidade Federal de Pelotas (UFPEL)

RESUMO

A evolução da produção de calçados em toda sua história sempre exigiu em sua composição materiais mais sofisticados, com baixo custo e de origem sustentável. O EVA expandido, por sua vez, é um composto de característica única, com baixa dureza, leve e de baixo custo. Sua recuperação pode ser feita através de processos mecânicos, o que reduz o número de rejeitos descartados no meio ambiente. Entretanto, este material tem em sua composição matérias-primas escassas e que agridem o meio ambiente, tais como as resinas derivadas do petróleo e as cargas minerais, aumentando a emissão dos gases causadores do efeito estufa ou danificando o solo. Desta forma, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de compostos de EVA expandido a partir de matérias-primas de fontes renováveis. Para isso foram utilizadas resinas de EVA produzidas a partir da cana-de-açúcar e cargas de cereais. As amostras tiveram em sua formulação padrão uma concentração fixa das resinas de EVA Verde da Braskem SVT 2180 (70 phr) e SVT 2145R (30 phr). Dentre as três amostras desenvolvidas foram alteradas as quantidades de cargas de cereais em cada uma delas (0 phr, 5 phr e 10 phr), sendo esta carga fornecida pela empresa DEGRAD, e quantidade de agente expensor, com a finalidade de manter uma única expansão entre as amostras. Os processos de produção e prensagem foram executados na empresa CB Injetados localizada em Campo Bom. As amostras foram feitas em triplicatas, comparadas e analisadas entre si e com estudos da área utilizando compostos de EVA de origem fóssil. Os resultados dos testes físicos de dureza, densidade, abrasão, resiliência e encolhimento comparados com os valores encontrados na literatura, para os compostos de origem fóssil, tiveram resultados muitos semelhantes, havendo poucas variações devido as diferentes formulações. A adição de cargas de cereais aumentou os valores de dureza, densidade e abrasão do material, reduzindo o encolhimento e a resiliência, o que já era esperado, uma vez que as cargas têm como principal finalidade a redução de custos. Já os ensaios de caracterização por IV e análise termogravimétrica tiveram características muito próximas para as três amostras e comparados com os valores encontrados na literatura apresentaram resultados característicos dos compostos de EVA de origem fóssil.

Palavras-chaves: Calçados. EVA verde. Fontes renováveis. Meio ambiente.

ABSTRACT

The evolution of footwear production throughout the history has always required more sophisticated materials, with low cost and sustainable origin. Expanded EVA, in turn, is a composite of unique characteristics, with low hardness, light weight and low cost. The recovery of this material can be done through mechanical processes, which reduces the number of waste discarded in the environment. However, this material has in its composition scarce raw materials that harm the environment, as such as petroleum-derived resins and mineral fillers, increasing the emission of greenhouse gases or damaging the soil. So, this work aimed at the formulation, production and evaluation of expanded EVA compounds from raw materials from renewable sources. For this purpose, EVA resins produced from sugarcane and cereal fillers were used. The samples had in their standard formulation a fixed concentration of Braskem's EVA Green resins SVT 2180 (70 phr) and SVT 2145R (30 phr). Among the three samples developed, the amounts of cereal loads, supplied by the Company DEGRAD, in each one of them (0 phr, 5 phr and 10 phr) were modified. The production and pressing processes were made at the company CB Injetados, in Campo Bom. The samples were made in triplicate, compared and analyzed with each other and with studies in the area using EVA compounds of fossil origin. The results of the physical tests of hardness, density, abrasion, resilience and shrinkage compared with the values found in the literature, for compounds of fossil origin, had very similar results, with few variations due to different formulations. The addition of cereal fillers increased the hardness, density and abrasion values of the material, reducing shrinkage and resilience, which was already expected, since the loads have the main purpose of reducing costs. The characterization tests by IR and thermogravimetric analysis had very similar characteristics for the three samples and when compared with the values found in the literature, showed characteristic results of EVA compounds of fossil origin.

Keywords: Footwear. EVA green. Environment. Renewable sources

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Representação esquemática da estrutura da cadeia e da unidade repetidas.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2: Reação de formação do EVA</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3: Reator do tipo tubular</i>	<i>20</i>
<i>Figura 4: Reator de autoclave.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 5: Formação de células abertas e fechadas</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6: Etapas da reticulação polimérica utilizando peróxidos</i>	<i>26</i>
<i>Figura 7: Fluxograma de produção do azodicarbonamida.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 8: Estrutura química do azodicarbonamida</i>	<i>298</i>
<i>Figura 9: Formação do estearato de zinco</i>	<i>30</i>
<i>Figura 10: Os doze princípios da química verde</i>	<i>35</i>
<i>Figura 11: Fluxograma de obtenção de placas a base de composto de EVA verde.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 12: Kneader</i>	<i>38</i>
<i>Figura 13: Cilindro.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 14: Prensa Hidráulica.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 15: Placas expandidas da Amostra 1: cor bege; Amostra 2: cor azul e Amostra 3: cor vermelha</i>	<i>41</i>
<i>Figura 16: Imagem dos corpos de prova do ensaio de encolhimento da parte interna das placas</i>	<i>41</i>
<i>Figura 17: Durômetro tipo Asker C</i>	<i>43</i>
<i>Figura 18: Abrasímetro de tambor rotativo.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 19: Resiliômetro vertical</i>	<i>45</i>
<i>Figura 20: Reômetro</i>	<i>45</i>
<i>Figura 21: Plastometro</i>	<i>46</i>
<i>Figura 22: Espectros de absorção na região de infravermelho das amostras 1, 2 e 3.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 24: Micrografias superficial das amostras 1, 2 e 3.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 25: Micrografias interna das amostras 1, 2 e 3</i>	<i>51</i>
<i>Figura 23: Análise Termogravimétrica das Amostras 1, 2 e 3.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 26: Reômetria das amostras 1, 2 e 3</i>	<i>61</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Propriedades físicas do VA, PEBD e EVA</i>	19
<i>Tabela 2: Exemplo de formulação para composto de EVA</i>	23
<i>Tabela 3: Comparativo das propriedades físicas das resinas de EVA</i>	23
<i>Tabela 4: Propriedades físicas do EVA verde</i>	25
<i>Tabela 5: Formulação de compostos de EVA verde</i>	37
<i>Tabela 6: Comparação dos valores de a Análise de espectroscopia vibracional de Infravermelho.</i>	48
<i>Tabela 7: Valores de Onset encontrados na análise Termogravimétrica das amostras 1,2 e 3.</i>	54
<i>Tabela 8: Valores de fluidez encontrados na análise dos compostos.</i>	63
<i>Tabela 9: Valores de fluidez encontrados na análise das amostras 1,2 e 3</i> ----	65

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Resultados do ensaio de dureza	55
Gráfico 2: Resultado do ensaio de densidade	56
Gráfico 3: Resultados dos ensaios de abrasão	58
Gráfico 4: Resultados do ensaio de resiliência	59
Gráfico 5: Resultados do ensaio de encolhimento	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CaCO₃ - Carbonato de Cálcio

CO - Monóxido de Carbono

CO₂ - Dióxido de Carbono

EVA - Copolímero etileno vinil acetato.

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

MEV - Microscopia eletrônica por varredura

MFI - Melt Flow Index (Índice de fluxo de fusão)

N₂ - Nitrogênio

NH₃ - Amônia

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PHR - Per Hundred Rubber (Partes por cem de borracha)

PCR- Partes por cem de resina

Tg - Temperatura de transição vítrea

TGA - Thermogravimetric analysis (Análise termogravimétrica)

VA - Acetato de Vinila

ZnO - Óxido de Zinco retirar fórmulas químicas de símbolos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 POLÍMEROS.....	16
2.1.1 Polietileno-acetato de vinila (EVA)	18
2.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO EVA.....	19
2.3 EVA EXPANDIDO	21
2.4 COMPOSTO DE EVA	22
2.4.1 Resina de EVA	23
2.4.1.1 EVA Verde.....	24
2.4.2 Agente de cura	25
2.4.2.1 Peróxidos.....	26
2.4.3 Agentes de Expansão	27
2.4.3.1 Azodicarbonamida.....	27
2.4.4 Cargas	29
2.4.4.1 Cargas de cereais.....	30
2.4.5 Ativadores de Processo	30
2.4.6 Plastificantes e Auxiliares de Fluxo	31
2.5 química verde e sustentabilidade.....	32
3 METODOLOGIA	36
3.1 MATERIAIS E Obtenção dos compostos	37
3.2 PROCESSO DE MISTURA.....	38
3.3 PROCESSO DE CONFECÇÃO DA PLACAS	40
3.4 CARACTERIZAÇÕES	41
3.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	42
3.4.2 Microscopia eletrônica por varredura	42
3.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)	42
3.4.4 Ensaio de Dureza	42
3.4.5 Ensaio de Densidade	43
3.4.6 Ensaio de Encolhimento	43
3.4.7 Ensaio de Abrasão	43

3.4.8 Ensaio de Resiliência	44
3.4.9 Ensaio de Reometria	45
3.4.10 Ensaio de Índice de Fluidez	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 ANÁLISE QUÍMICA POR INFRAVERMELHO DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL(FTIR)	47
4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS COMPOSTOS PRODUZIDOS.....	48
4.3 ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	52
4.4 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE DUREZA DOS COMPOSTOS	54
4.5 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE DENSIDADE DOS COMPOSTOS.....	56
4.6 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE ABRASÃO DOS COMPOSTOS	57
4.7 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE RESILIÊNCIA DOS COMPOSTOS	58
4.8 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE ENCOLHIMENTO DOS COMPOSTOS	60
4.9 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE REOMETRIA DAS AMOSTRAS 1,2 E 3	61
4.10 ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FLUÍDEZ DOS COMPOSTOS.....	62
4.11 ANÁLISE DE CUSTO.....	63
5. CONCLUSÃO	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias envolvidas no processo de produção de calçados englobam vários componentes, entre eles os materiais utilizados para sua confecção. Nesse cenário, a aplicação de materiais mais tecnológicos que atendem a exigência e a demanda que o consumidor final impôs às empresas produtoras é de uma constante busca por excelência, produtividade, sustentabilidade e redução de custos (ROBINSON, 2016).

Entre os materiais em relevância, no cenário calçadista destaca-se o etileno acetato de Vinila (EVA). A DuPont inseriu esse polímero no mercado de *commodities* na década de 60, quando houve um aumento considerável em seu consumo e conseqüentemente fez com que este logo entrasse na indústria de transformação com a adição de aditivos como cargas, ativadores, auxiliares de processo, pigmentos. É possível ainda adicionar outro termoplástico ou até mesmo borracha em suas formulações. A maior utilização do EVA está na aplicação de filmes adesivos, espumas, cabos e módulos fotovoltaicos. No mercado calçadista sua utilização está focada na produção de palmilhas, entressolas e solas (AVELLEDA, 2016).

O aumento da sua aplicação na indústria calçadista está relacionado às suas propriedades físicas únicas e distintas dos outros polímeros. Como principais características, pode-se ressaltar: o baixo custo, a leveza, a maciez e a resistência ao desgaste. Um dos impasses em sua utilização está na grande geração de resíduos, desde a produção do composto até a produção do produto final (AVELLEDA, 2016).

Por isso, toma-se como referência a Lei Federal Nº 12.305/2010 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Dessa forma, a legislação brasileira começou a pôr em vigor maiores exigências, nas quais os produtores de resíduos foram obrigados a buscar alternativas, para descarte ou reaproveitamento destes, que sejam mais ecológicas, econômicas e técnicas, a fim de solucionar ou amenizar problemas relacionados a possíveis impactos ambientais (SILVA, MORAES E MODOLO, 2015).

A formação dos resíduos industriais eleva o custo do produto final, uma vez que as empresas produtoras de maneira geral pagam por esse descarte e ainda ficam responsáveis por estes resíduos desde a manutenção, monitoramento e desativação do aterro destinado (ROBINSON, 2016).

Segundo a ABNT NBR 10004:2004, os resíduos devem ter uma identificação dos componentes e suas respectivas características, enquanto os insumos devem ser comparados com a lista de substâncias que causam impacto ao meio ambiente e a saúde, a fim de serem gerenciados de maneira correta.

A reciclagem ou reaproveitamento por meio de processos mecânicos como a moagem e a micronização são alternativas para sobras e perdas no processo de fabricação do EVA expandido. Quando micronizado, os resíduos de EVA podem ser incorporados no composto de EVA como uma carga, reduzindo os custos do composto e modificando suas propriedades físicas. Um exemplo de reaproveitamento é a utilização dos resíduos de EVA na construção civil como agregado leve (AVELLEDA, 2016).

Os compostos a base de EVA em sua composição têm matérias-primas cada vez mais escassas e que agredem o meio ambiente em sua fabricação, como as resinas de EVA oriundas do petróleo e as cargas minerais. Há alguns anos a empresa Braskem desenvolveu uma linha verde produzida a partir da cana-de-açúcar. A utilização das resinas verdes, junto com cargas providas de cereais podem proporcionar um menor impacto ao meio ambiente em sua produção, uma vez que a suas produções não agredem o solo e não causam risco ao meio ambiente em caso de vazamento, como no petróleo. Outra vantagem é redução da emissão de gases causadores do efeito estufa (GOMES et al., 2018).

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa é desenvolver compostos de EVA expandido utilizando matérias primas renováveis.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver diferentes composto poliméricos, utilizando a resina de EVA verde, variando-se as quantidades de agente de expansão e carga à base de cereais;
- Caracterizar a estrutura química, morfológica, térmica e mecânica dos materiais produzidos;
- Analisar os resultados dos ensaios reométricos dos compostos produzidos;
- Avaliar viabilidade econômica entre os compostos desenvolvidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

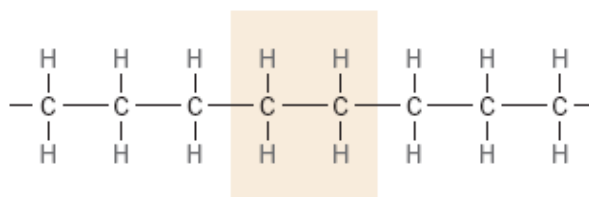
Neste capítulo serão apresentados os conceitos envolvendo as características do EVA expandido, seu enquadramento na produção dos calçados e sua evolução com o passar dos anos, como também a inovação com as matérias primas de fontes renováveis.

2.1 POLÍMEROS

Os polímeros naturais são utilizados a muitos séculos pelo homem, sendo eles, a borracha, madeira, couro, lã, cerâmica, algodão e etc. Já as enzimas, proteínas, amidos e a celulose são polímeros naturais fundamentais para os processos fisiológicos e biológicos nos animais e nas plantas. A determinação estrutural das moléculas e o desenvolvimento de polímeros sintéticos, através da sintetização de moléculas orgânicas, devido a evolução das ferramentas científicas, proporcionou a produção em baixo custo e a possibilidade de moldar as propriedades desses materiais sintéticos, obtendo resultados superiores à dos polímeros naturais. Isso abriu um leque de opções no mercado, como a substituição de estrutura de metais ou de madeiras por estruturas de plásticos, que atendem as propriedades físicas ou se assemelham com os mesmos, com custo de produção inferior (CALLISTER JUNIOR & RETHWISCH, 2020).

Os polímeros de forma geral, são cadeias de hidrocarbonetos, ligações de carbono e hidrogênio, neles os átomos, em cada molécula, estão ligados entre si por ligações covalentes, processo onde ocorre o compartilhamento de pares de elétrons. A composição dessas longas cadeias é formada por estruturas de unidades repetidas. Suas características físicas, de modo geral, são determinadas pelo seu peso molecular, sua forma e também pela diferença na formação de suas estruturas (Figura 1) (CALLISTER JUNIOR & RETHWISCH, 2020).

Figura 1: Representação esquemática da estrutura da cadeia e da unidade repetidas.



Fonte: Callister Junior e Rethwisch (2020)

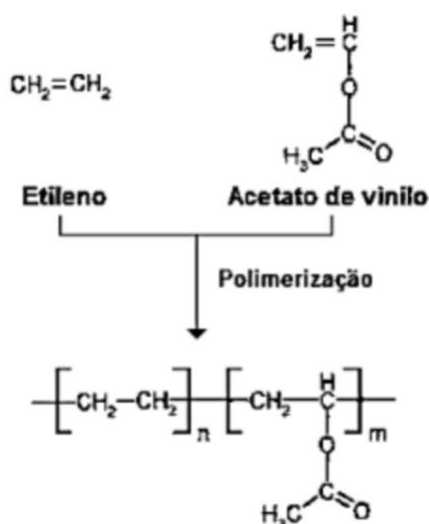
Wallace Carroters (Estados Unidos, 1896 – 1937) teve uma importante contribuição para a compreensão dos mecanismos que envolvem as sínteses dos polímeros e para definição que é utilizada até os dias de hoje por adição e condensação. A síntese de adição é conhecida como polimerização em cadeia, onde ocorre com moléculas que tenham ligações duplas. Nesse processo acontece a quebra da ligação dupla e a adição de um monômero. Essa quebra pode ser promovida tanto por meios físicos como por meios químicos. Quando o processo de polimerização é iniciado ele se propaga, formando longas cadeias poliméricas gerando as macromoléculas. Os principais polímeros sintetizados por meio do mecanismo de adição, são aqueles conhecidos como *commodities*, como polipropileno, polietileno, policloreto de vinila e o poliestireno. É importante destacar que a maioria desses materiais são produzidos a partir do petróleo, em que o etileno é a matéria-prima principal (PAWLICKA; FRESQUI & TRSIC, 2013; CALLISTER JUNIOR & RETHWISCH, 2020).

A Braskem em 2010 inaugurou uma planta de fabricação de um polietileno, denominado de “verde”. Para o seu processo de produção foi utilizado a cana-de-açúcar no lugar do petróleo para obtenção do eteno. O mecanismo passa pela produção do etanol e sua desidratação na sequência, para assim obter o etileno, substrato que por sua vez é utilizado na síntese do polietileno verde. Sendo assim a palavra “verde” faz referência a o uso de uma matéria-prima renovável, nesse caso a cana-de-açúcar. A utilização de uma fonte sustentável como a biomassa, é útil para produção de insumos químicos renováveis, biodegradáveis e biocompatíveis, reduzindo também as emissões de carbono. Essa biomassa é constituída principalmente de celulose e quando comparada economicamente com o petróleo, tem uma produção mais rápida e um custo mais baixo (PAWLICKA; FRESQUI e TRSIC, 2013).

2.1.1 Polietileno-acetato de vinila (EVA)

Pertencente à família das poliolefinas, o polietileno-acetato de vinila (EVA) é formado através da copolimerização, sob alta pressão em cadeia via radicais livres, que ocorre de forma aleatória do monômero etileno com o monômero de acetato de vinila (Figura 2) (AVELLEDA, 2016).

Figura 2: Reação de formação do EVA



Fonte: Sociedade brasileira de Química (2021)

Suas características são intermediárias, quando comparadas com os dois monômeros puros (Tabela 1). Com isso, suas propriedades variam com a concentração de cada um dos monômeros na formulação. Quanto maior o teor de acetato de vinila, maior a transparência, resistência ao impacto e índice de fluidez, entretanto menor é a sua resistência aos solventes. O baixo índice de VA (acetato de vinila) confere propriedades mais próximas ao do PEBD, como dureza alta, melhor resistência a tração e menor índice de encolhimento (MASSEY, 2004; CHÁVEZ, 2007).

Tabela 1: Propriedades físicas do VA, PEBD e EVA

Propriedades	VA	PEBD	EVA
Densidade (Kg/m ³)	1050 – 1280	910-925	930-950
Ponto de Fusão (°C)	-	122-124	47-100
Temperatura de amolecimento (°C)	35-50	-	-
Alongamento sob tração (%)	10-20	150-600	300-750
Tração na ruptura (Mpa)	29-49	22-31	15-28
Coefficiente de expansão térmica (K ⁻¹)	7 – 22 x10 ⁻⁵	16 – 25 x10 ⁻⁵	10 x10 ⁻⁵

Legenda: VA= Acetato de vinila; PEBD= Polietileno de baixa densidade; EVA= Etileno acetato de vinila.

Fonte: Verdejo (2003)

2.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO EVA

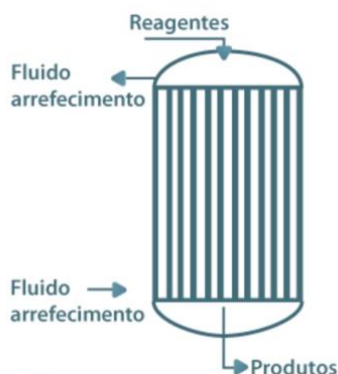
O tipo de processamento para a produção do EVA é de suma importância para as suas características finais (AVELLEDA, 2016; VEDROY, 2006):

- ➔ Se for produzido em um reator tubular ou em autoclave sob pressões elevadas (1000 - 3000 bar), em que as temperaturas estejam entre 150 a 350 °C, o produto resultante terá um teor inferior a 45% de VA, sendo este usado para a produção de peças injetadas, filmes, espumas e etc (AVELLEDA, 2016).
- ➔ Produtos com concentrações de acetato de 40 a 60% são produzidos sob pressões de 200 a 1000 bar e com temperaturas que variam de 50 a 120 °C, o que aumenta o tamanho das cadeias, sendo indicado para aplicações de adesivos e blendas (VEDROY, 2006).
- ➔ O processo através de emulsão, produz grades de EVA com índices superiores a 60% de VA, com temperaturas de processo de 30 a 70°C e pressões menores de 200 bar, sendo que a elevada concentração de gel não permite uma reticulação perfeita, fazendo com que o EVA produzido desta maneira seja empregado nas indústrias de pintura e adesivos (VEDROY,2006).

Como já mencionado, o EVA pode ser produzido tanto por meio de autoclave como por reatores tubulares. O EVA para filmes de embalagens alimentícias é produzido, mais comumente, utilizando reatores tubulares, pois através desse processo o polímero atinge propriedades ópticas excelente, o que é um diferencial

para o setor de alimentos (NOGUEIRA, 2007). A Figura 3 ilustra o reator do tipo tubular.

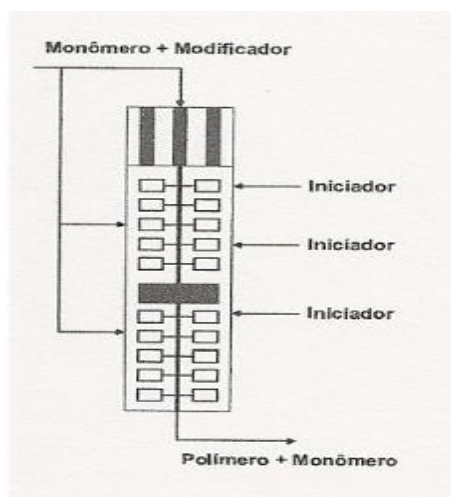
Figura 3: Reator do tipo tubular



Fonte: Labvirtual (2023).

Quando a polimerização ocorre através de reatores de autoclave é possível variar as mudanças de grades ao longo do processo. Essa versatilidade permite produtos com infinitos índices de fluidez, sendo que esse processo ocorre de melhor forma quando a inicialização de polimerização acontece por meio de peróxidos, conferindo melhor estabilidade, melhor controle de reação e controle reológico dos polímeros (SILVA, 2012). A figura 4 apresenta um reator de autoclave.

Figura 4: Reator de autoclave



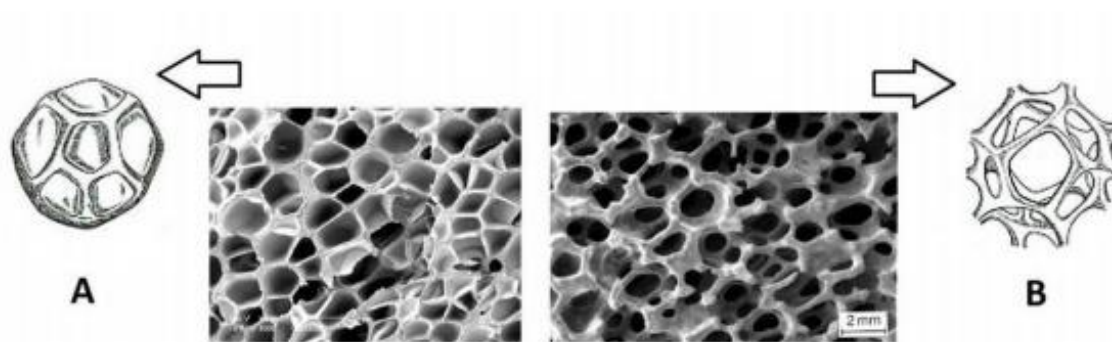
Fonte: Silva (2012).

O MFI (*Melt Flow Index*), índice de fluidez do fundido é determinado pelas condições da síntese. Para aplicações de filmes é desejável MFI menores de 3g/10min, para espumas e blendas de 3 a 25g/10min, enquanto para aplicações de adesivos e tintas de 30 a 300g/10min. Sendo assim a cadeia de produção de EVA influencia de maneira direta os valores MFI e o teor de VA na composição, sendo que este vai estabelecer a dureza, densidade, peso molecular e abrasão do material (ALEMANY, 2002). No próximo capítulo será descrito as principais características do EVA expandido.

2.3 EVA EXPANDIDO

Segundo Zimmermann (2013), o EVA expandido é formado por uma matriz de fase sólida, que é responsável pela constituição da rede, onde paredes planas são geradas de maneira segmentada e de modo uniforme nas suas intersecções. Os vazios, gerados por uma segunda fase gasosa, que é formada pela decomposição térmica de um agente expansivo, ao longo do material, são conhecidos como células. As células podem ser abertas ou fechadas. As abertas são criadas quando os arranjos tridimensionais estão perfeitamente interligados entres os meios constituintes, onde partilham entre elas apenas as arestas. Já as células fechadas são provenientes de algum elemento alojado ou incorporado, de maneira individual, sem comunicação com o meio. As células, assim, ficam distintas entre si e partilham entre elas tanto a parede celular quanto as arestas (FORTUNA, 2010; FARMASI, 2016). A Figura 5-a ilustra as células abertas e a 5-b as células fechadas.

Figura 5: Formação de células abertas e fechadas



(a) – Células abertas

(b) – células fechadas

Fonte: Zimmermann (2013)

Comparando os dois tipos de células, as abertas melhoram a absorção de líquidos e a permeabilidade dos gases, entretanto apresentam uma menor capacidade de isolamento elétrico e térmico. Em um composto ou material, que resulte em um processo de expansão, raramente se encontrará apenas um tipo de célula, o que ocorre é uma predominância de um dos tipos. Sendo que esta variável afeta diretamente nas propriedades físicas do EVA expandido (ZIMMERMANN, 2013; RABELLO, 2000).

2.4 COMPOSTO DE EVA

O composto de EVA tem como principais componentes a resina de EVA, ativador, auxiliar de fluxo ou processo, reticulante, expansor, cargas e pigmentos. Esses materiais podem ser processados tanto em calandras ou cilindro de rolos, como por meio de misturadores fechados como *Kneader's* ou *Bambury's*. Sua forma final pode ser tanto em mantas como em pellets, quando utilizado extrusoras no processo. A aplicação final do composto de EVA vai determinar o processo utilizado bem como sua formulação, que geralmente é calculada em PHR (Por cem partes de borracha, "*Per Hundred Rubber*") (ALEMANY, 2002; D'ANGELO, 2011). A Tabela 2 caracteriza uma formulação de composto de EVA.

Tabela 2: Exemplo de formulação para composto de EVA

Matéria-prima	Quantidade em (PHR)
Resina de EVA	100
Cargas	20
Auxiliar de fluxo	1
Ativador	2
Reticulante	1,5
Expansor	3
Pigmentos	5

Fonte: Pinto, Wolf e Endres (2000).

Nada impede de utilizar mais de um tipo de resina de EVA em uma mesma formulação, como também duas ou mais outras matérias-primas com o mesmo princípio. Os tópicos posteriores vão descrever cada uma delas e suas características dentro da composição.

2.4.1 Resina de EVA

A matriz polimérica, como já citado, pode ter infinitas características, sendo que as mais utilizadas para produção de composto de EVA são as com índice de VA de 19% e 28%, devido às suas propriedades de expansão, fluidez e toque emborrachado. Comparando esses dois tipos de resina a 19% de VA tem uma dureza mais alta e uma densidade mais baixa. Já a resina 28% de VA tem um toque mais emborrachado, devido a maior porcentagem de acetato de vinila e um ponto de fusão mais baixo. A tabela 3 faz um demonstrativo entre essas duas resinas (PINTO, WOLF E ENDRES, 2000).

Tabela 3: Comparativo das propriedades físicas das resinas de EVA

Propriedades Físicas	Resina EVA 19%	Resina EVA 28%
Índice de Fluidez (g/10 min)	2,1 - 8	6 – 25
Teor de acetato de vinila (%)	19	28
Densidade (g/cm ³)	0,940	0,950
Ponto de Fusão (°C)	86	75 - 77
Dureza (Shore A)	85 - 90	79 - 80

Fonte: Catálogos - Braskem (2021)

A porcentagem de cada resina dentro da formulação depende muito das características finais do produto na qual as suas propriedades também influenciam

no processo de injeção do composto. Se o consumidor final necessita de um calçado mais confortável para prática de esportes, o mesmo pode ser fabricado com uma sola de EVA com dureza entre 45 e 55 shore C. Para isso é possível utilizar na formulação a resina de EVA com o teor de 28% de acetato. Essa resina também tem um índice de fluidez alto entre 6-25 (g/10min), o que ajuda durante o processo de mistura do composto e na injeção das peças. Entretanto se a necessidade for um calçado para uso diário, com um preço mais baixo e com uma resistência ao desgaste maior pode-se utilizar a resina com 19% de acetato ou uma combinação entre as duas, o que é mais utilizado no mercado para balancear as propriedades e não elevar o custo do produto. De maneira geral quanto maior for o teor de acetato de vinila na resina de EVA menor será sua dureza e sua resistência ao desgaste por atrito, em contraponto maior será a sua resiliência e índice de fluidez (FOLHA DE DADOS DA BRASKEM, 2019).

Algumas classes estão disponíveis com aditivos antibloqueio e deslizante. As unidades de acetato de vinila no copolímero modificam a estrutura básica do polietileno e suas propriedades. A adição de acetato de vinila ao polietileno fornece menor temperatura de vedação, maior flexibilidade, melhores propriedades ópticas, maior adesão, maior impacto e resistência à perfuração (MASSEY, 2004). A Braskem desenvolveu uma linha verde para o EVA, as quais serão utilizadas nesse trabalho.

2.4.1.1 EVA Verde

O EVA Verde da Braskem foi lançado em 2018. Produzido através da cana-de-açúcar, no polo petroquímico de Triunfo situado no Estado do Rio Grande do Sul. Tem características importantes como flexibilidade, resistência e leveza. Atendendo aos mercados calçadistas, rodoviários, automotivos, dentre outros. Essa nova resina de EVA, auxilia na redução dos gases responsáveis por causar o efeito estufa, ao fixar CO₂ durante o seu processo de produção. A tabela 4 cita as propriedades físicas das duas resinas de EVA Verde produzidas pela Braskem (EVA Verde - BRASKEM, 2021).

Tabela 4: Propriedades físicas do EVA verde

Propriedade Físicas	EVA SVT 2180	EVA SVT 2145R
Índice de Fluidez (g/10 min)	2,1	2,1
Teor de acetato de vinila (%)	19	14
Densidade (g/cm ³)	0,940	0,918
Ponto de Fusão (°C)	86	85
Dureza (Shore A)	89	79
Tensão na ruptura (MPa)	19	10
Alongamento da ruptura (%)	750	1644
Teor mínimo de C14	70	40

Fonte: Catálogos - Braskem (2021)

De acordo com o Catálogo da Braskem (2021), a resina SVT 2180 é indicada para confecção de placas expandidas e reticuladas, enquanto a resina SVT 2145R é semiamorfa, facilmente reticulável, compatível com cargas inorgânicas, pigmentos e diferentes termoplásticos. Apresentando boa resistência à abrasão e à resiliência, tendo um toque mais macio e emborrachado.

2.4.2 Agente de cura

Os agentes de curas são substâncias que quando adicionadas ao composto de EVA, produzem ligações entres sítios ativos, em todas as direções, promovendo uniões entre as macromoléculas, conhecidas como “*crosslinking*”, ligação por meio da massa molecular ou ligação cruzada (ORIANI e KARENDE, 2000).

Através das reações de reticulação há a união de cadeias que formam uma rede tridimensional, originando polímeros infusíveis e insolúveis. A cadeia obtida estabiliza as bolhas, promovidas pelo agente de expansão e prover resistência do produto celular ao colapso térmico (SIPAUT ET AL, 2012).

Em polímeros saturados termoplásticos, como o EVA, a reticulação acontece pela abstração do hidrogênio que está ligado ao carbono terciário. A reação é facilitada com a formação dos radicais livres (ORIANI e KARENDE, 2000).

Um grau de reticulação ineficiente pode ser ocasionado pela baixa concentração do agente reticulante, o que pode causar células instáveis e um produto não uniforme, ou seja, com baixa propriedades físicas. Caso a concentração seja muito elevada, pode haver uma restrição da expansão, aumento de densidade e um produto não homogêneo (SIPAUT et. al, 2012).

2.4.2.1 Peróxidos

A reticulação por peróxidos orgânicos tem início com a formação de radicais livres, gerados pela decomposição térmica do peróxido. A reação dos peróxidos com polímeros, conforme a figura 6, ocorre em 3 etapas. Na primeira etapa o peróxido sofre uma ruptura homolítica formando dois radicais. Na segunda etapa os radicais extraem um átomo de hidrogênio do polímero formando um radical polimérico, processo conhecido como reação de abstração. Já na terceira etapa dois radicais poliméricos se ligam para formar uma ligação cruzada. Entretanto as reações colaterais que podem ocorrer tornam esse tipo de reação bastante complexa (TORRES, 2009).

Figura 6: Etapas da reticulação polimérica utilizando peróxidos

Ruptura homolítica do peróxido



Extração do átomo de hidrogênio do polímero



Formação da ligação cruzada



Fonte: Adaptado de Torre, 2009

Os peróxidos na grande maioria são comercializados com uma quantidade de cargas inertes em suas formulações de 40 a 50%, uma vez que o produto com 100% de pureza é muito instável, podendo ocorrer risco de explosões. Entre os produtos mais usados estão o peróxido de dicumila, sendo o tempo de meia-vida de 1 minuto 171°C e o bis peróxido (Bis (2-T-butil peróxi-isopropil) benzeno), tempo de meia-vida de 1 minuto 182°C (D'ANGELO, 2011; VEDDY,2006).

2.4.3 Agentes de Expansão

A utilização de agentes expansores em formulações poliméricas para produtos expansivos, ocorre porque os polímeros comuns não têm em sua estrutura agentes voláteis que sofram decomposição pela ação de pressão e temperatura em condições normais de processamento. A concentração do agente expansivo deve ser controlada, a fim de obter os melhores resultados de acordo com a densidade desejada (BAKERI; RAHIMNEJAD, 2013).

O agente pode ser aplicado de maneira física ou química nos processos de injeção. No método físico, o produto é aplicado no material fundido por meio da compressão do gás no cilindro da injetora. No método químico, são utilizados agentes expansores na preparação da massa polimérica, que vão se decompor nas condições de processo formando gases que são responsáveis pela formação da espuma polimérica (BAKERI; RAHIMNEJAD, 2013).

Os agentes de expansão químico atuam liberando gases durante o processo. Os gases liberados na decomposição da molécula para formação da espuma polimérica em sua grande maioria são N_2 e CO_2 . Esses processos podem ocorrer de maneira exotérmica (gerando calor), ocasionado em uma maior formação de N_2 , ou endotérmica (absorvendo calor), liberando CO_2 . A escolha do tipo de produto depende muito da compatibilidade do agente expansivo com polímero que deve ser de fácil incorporação e dispersão, não pode causar riscos à saúde, provocar corrosão nos equipamentos de processo e mistura e não deve alterar a estabilidade térmica do polímero. A quantidade de gás liberada durante a decomposição do agente e o tamanho de partícula são fatores que também devem ser observados. Entre os produtos mais utilizado para compostos de EVA está o azodicarbonamida (SILVEIRA, 2017).

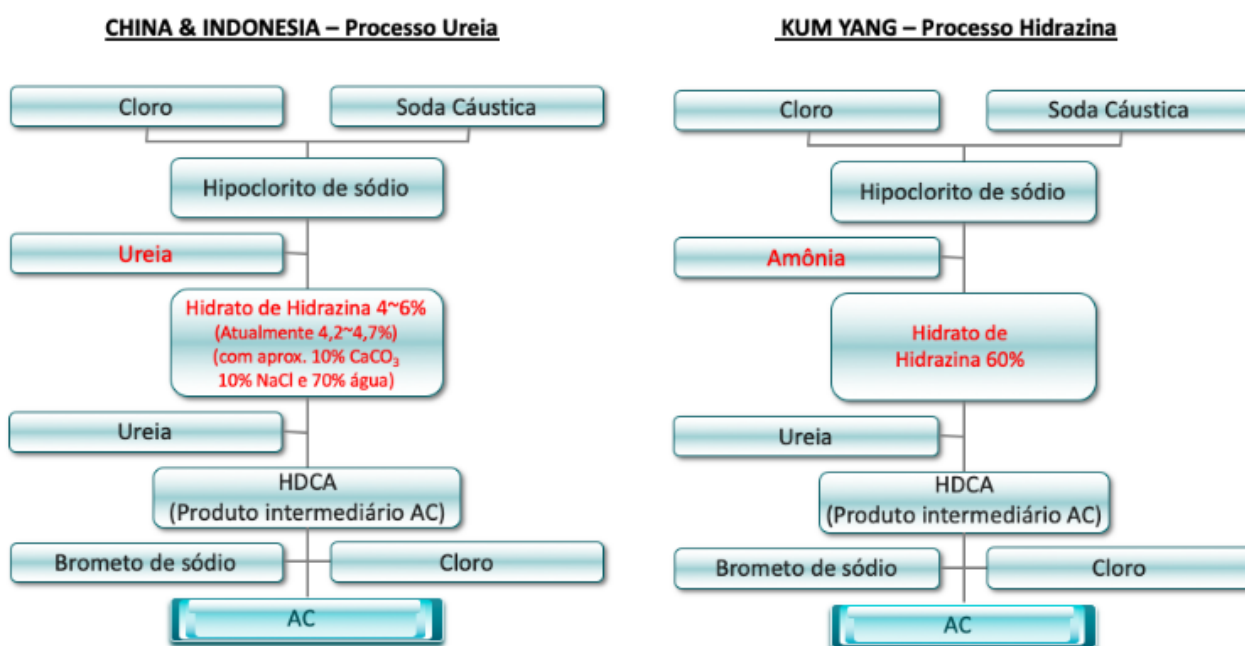
2.4.3.1 Azodicarbonamida

O azodicarbonamida (AZDC) é um dos agentes com melhor custo-benefício no mercado. Atualmente a obtenção do AZDC ocorre pela reação da hidrazina com ureia processo convencional ou da hidrazina com amônia (figura 7). O método convencional

contém uma maior concentração de impurezas e um controle melhor de partículas do produto. Sua decomposição gera os seguintes resíduos:

- 67% resíduos sólidos;
- 33% gás, constituído por:
 - 62% de N₂ (nitrogênio)
 - 35% de CO (monóxido de carbono);
 - 3% de NH₃ (amônia) e CO₂ (dióxido de carbono) (SILVEIRA, 2017).

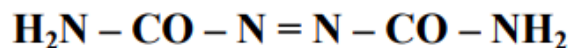
Figura 7: Fluxograma de produção do azodicarbonamida



Fonte: Adaptado Bakeri e Rahimnejad (2013)

A temperatura de decomposição está entre 200 e 230°C e a quantidade de gás liberada é na média de 220 m³/kg de expansor, sendo que a quantidade de gás liberada aumenta com a elevação na temperatura de decomposição. A utilização de *kickers* pode reduzir a temperatura de ativação do azodicarbonamida para até 150 °C. Essa redução pode ser considerada um fator importante, uma vez que, a temperatura de expansão pode se ajustar de acordo com a temperatura de processo. A figura 8 ilustra a estrutura química do azodicarbonamida (ALEMANY, 2002).

Figura 8: Estrutura química do azodicarbonamida



Fonte: Silveira, 2017

Praticamente todo composto polimérico pode ser expandido com AZDC. Distribuído em sua maioria na forma de pó, com tamanho de partícula de 3 – 300µm e densidade de 300 a 700 kg/m³. Outra forma de utilização é pré-disperso em um polímero, como *masterbach*, tendo como vantagem a redução de sujeira, causada pelo pó durante o processo (SILVEIRA, 2017).

Entre as principais desvantagens desse produto estão (SILVEIRA, 2017):

- Geração de amônia, que pode danificar os moldes;
- Amarelamento da peça expandida;
- Geração de monóxido de carbono.

2.4.4 Cargas

Cargas são produtos utilizados em grande quantidade e que possuem o menor custo, quando comparados aos produtos da formulação do EVA. Tem como objetivo reduzir o custo da formulação, aumentando o volume do composto polimérico, sem interferir na mistura. Devidamente selecionadas acabam se tornando responsáveis por diversas propriedades no produto (BITTENCOURT et al, 2018).

A seleção do tipo de carga varia de acordo com o preço, neutralidade com o polímero, densidade, estabilidade ao calor, redução da absorção de água e óleo e não interferência no fluxo do polímero. As principais cargas no mercado atualmente são o carbonato de cálcio, negro de fumo e a sílica. Devido ao baixo custo, o carbonato de cálcio (CaCO₃) é a carga mais usada em compostos de EVA. A morfologia da carga é um fator fundamental que determina a eficiência dos aditivos minerais. A compreensão das propriedades mecânicas não só é muito importante para a otimização do processo, como também para se obter formulações com maior resistência mecânica. Outros fatores também devem ser observados, tais como: estrutura do polímero, reticulação e presença de plastificantes (BITTENCOURT; MARIOT; RIBEIRO; CAMPOS; MARQUES; MELO, 2018).

Existem duas categorias para carbonatos de cálcio, sendo que as propriedades de ambas exibem ligeiras variações. Uma é o carbonato de cálcio leve, o qual é obtido através da síntese química e sua matéria-prima é o calcário natural. A outra é o carbonato de cálcio pesado, o qual é obtido através de pulverização física. A principal diferença entre o carbonato de cálcio leve e pesado é a variação do valor de granulometria e forma da partícula. A diferença da granulometria e da forma, pode causar variação na densidade do produto final. Quanto menor o grão de carbonato, melhor a dispersão e as propriedades físicas correspondentes, tal como a tensão, ruptura e abrasão. Aumentando-se a quantidade de carbonato na formulação, obtêm-se valores mais elevados de dureza e de abrasão (DASS NORDESTE CALÇADOS E ARTIGOS ESPORTIVOS S/A, 2015).

2.4.4.1 Cargas de cereais

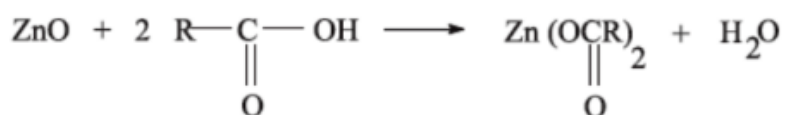
Segundo a Degrad 2023, as cargas de cereais são cargas orgânicas de origem vegetal utilizadas para substituição total ou parcial das cargas minerais ou sílicas. São obtidas de fontes renováveis e aumentam a sustentabilidade as composições de elastômeros e polímeros. Segundo o mesmo autor a carga de cereal DGD CO 400 é de fácil incorporação, não prejudica a colagem e demais aplicações de acabamento, como viras, pinturas e transfers. Podendo ser utilizada em qualquer tipo de elastômero, sendo compatível com borrachas naturais e sintéticas, como também EVA e TR

2.4.5 Ativadores de Processo

São substâncias que tem como finalidade potencializar a ação dos agentes de cura, como os peróxidos, fazendo com que a aceleração no sistema funcione de um modo mais efetivo, melhorando a sinergia no processo. Também são responsáveis por baixar o ponto de decomposição dos agentes expansores (SUSSANA et. al., 2015).

O ácido esteárico (ácido graxo) na concentração de 2 phr com 5 phr de óxido de zinco (óxido metálico), reage formando de maneira reversível (figura 9), estearato de zinco. Os radicais livres formados geram condições para que mais reações aconteçam, tais como a formação de radicais mono, di e polissulfeto (GUJEL,2016).

Figura 9: Formação do estearato de zinco



Fonte: Gujel, 2016

Segundo Gujel (2016) a formação do estearato de zinco permite que os íons Zn^{+2} , liberados durante o processo, formem um complexo com os aceleradores na reação de cura em condições de tempo, temperatura e pressão, promovendo a formação de ligações cruzadas na cadeia do polímero. A dispersão do ZnO no polímero é de suma importância, uma vez que a capacidade de ligação dos Zn^{+2} , para a formação do complexo é um dos principais pontos para a eficiência do processo.

O óxido de zinco é um dos principais produtos utilizados como ativador de processo na reação de cura de elastômeros. Um dos métodos para produção do ZnO consiste na conversão do zinco metálico, utilizando um cadinho de grafite, para fundir e vaporizar, com temperaturas superiores a 907°C . Os vapores gerados reagem de maneira instantânea com o oxigênio presente no ar atmosférico, resultando em um componente de alta pureza (SUSSANA et. al., 2015).

2.4.6 Plastificantes e Auxiliares de Fluxo

Os plastificantes e/ou auxiliares de fluxo são substâncias capazes de melhorar e facilitar a incorporação dos demais componentes, melhorando o escoamento e a flexibilidade e por esses motivos são amplamente empregados em misturas elastoméricas. Os lubrificantes estão divididos em duas classes: externas e internas. Os de classe interna modificam a viscosidade, reduzindo a dureza e facilitando a dispersão do composto. Já os de classe externa não modificam o composto, atuando somente com a finalidade de melhorar o atrito do material com os equipamentos. Esses ainda são divididos entre primários e secundários. Os primários são aqueles que solubilizam com o composto, já os secundários não solubilizam com o material e podem causar o efeito de migração na superfície. Os plastificantes se diferem dos auxiliares de fluxo, pois interagem com a cadeia polimérica reduzindo as interações intermoleculares, melhorando a mobilidade, diminuindo por consequência a temperatura de transição vítrea (T_g) (SOUZA et al, 2018).

A grande maioria desses compostos são derivados do petróleo, contendo apenas átomos de hidrogênio e carbono, com anéis aromáticos que podem reagir com atmosfera contaminando o meio ambiente. As alternativas no mercado são produtos derivados de matérias-primas sustentáveis, como os óleos derivados de fontes vegetais. Os óleos vegetais são formados pelos produtos, ésteres carboxílicos, da esterificação do propan-1,2,3-triol, com triglicerídeos, ácidos graxos de cadeias longas. Ácidos graxos saturados são formados apenas por ligações simples, já os monoinsaturados possuem ligações duplas entre os carbonos. Sendo que a distribuição, orientação e a conformação definem as propriedades físicas e químicas dos óleos. Entre os auxiliares de fluxo, com maior destaque está o ácido esteárico ou estearina. O ácido esteárico ou mais conhecido como estearina, pode ser extraído de gordura vegetal ou animal. O ácido esteárico tem como impurezas o ácido palmítico e oleico, por conta disso a estearina dupla ou tripla pressão são produtos com índice de pureza superiores (SOUZA et al, 2018).

2.5 QUÍMICA VERDE E SUSTENTABILIDADE

Durante grande parte dos últimos 30 anos, a química verde foi amplamente identificada com duas ideias centrais: a redução ou eliminação de substâncias tóxicas e a prevenção da poluição. Muito do que foi escrito e falado sobre química verde está enraizado no ambientalismo, políticas ambientais e regulamentações governamentais promulgadas desde a década de 1980. No período entre 1995 e cerca de 2010, os proponentes da química verde lutaram para serem vistos como uma parte legítima da química dentro da comunidade química tradicional por vários motivos, mas três se destacam. A primeira é que a química verde era vista como relacionada ao meio ambiente, aplicada e não inovadora. A segunda é que, devido à associação com o meio ambiente, foi visto mais como um movimento ambientalista do que como ciência. A terceira é que muitos na indústria sentiram que estavam fazendo os aspectos de prevenção da poluição incorporados à química verde por muitos anos, mas especialmente nas décadas de 1970 e 1980 (CONSTABLE, 2021).

A necessidade de uma abordagem interdisciplinar é ampliada quando se passa de um foco singular na química verde para um que incorpora a consideração de duas ideias relacionadas, sustentabilidade e desenvolvimento sustentável. Deve-se

entender que o uso do termo sustentabilidade normalmente prevê uma abordagem simultânea de impactos ambientais, sociais e econômicos, mas tais considerações geralmente não são adotadas pela comunidade química que falha em ver o ponto ou a necessidade de conectar fenômenos químicos em escala molecular a impactos em escala macro. A definição mais frequente de desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer as necessidades das gerações futuras para atender às suas próprias necessidades. Além disso, para muitos químicos de pesquisa acadêmica e as instituições que os financiam, a química “real” é dissociada de qualquer noção de aplicação ou desenvolvimento; é ciência para avançar a ciência da química, não para atender às necessidades da sociedade humana (CONSTABLE, 2021).

O uso de matéria-prima renovável e biomassa para produção de plásticos não é um assunto novo no cenário da química. Durante os séculos 19 e 20, a indústria manufatureira se beneficiou de uma ampla gama de materiais de base biológica obtidos pelo processamento de celulose, óleo vegetal e proteínas. Algumas delas, como o Cellophane, poliamida-11 e Viscose™, resistiram com sucesso à decolagem da indústria petroquímica, graças à sua competitividade em propriedades tecnológicas e viabilidade econômica. Quando não projetados para aplicações de curto prazo, como embalagens, espera-se que os plásticos substituam madeira, vidro e outros materiais pesados, ao mesmo tempo em que apresentam boas propriedades mecânicas e térmicas, estabilidade e durabilidade. A grande vantagem que impulsionou o surgimento dos plásticos de origem fóssil reside na ampla variedade de monômeros disponíveis na petroquímica, que podem ser combinados por diversas rotas químicas para a obtenção de arquiteturas que atendam a demandas tecnológicas específicas e desempenhos funcionais.

Segundo Correa (2018), desde a década de 70, o mercado brasileiro é dominado pela indústria petroquímica, onde os produtos de origem fóssil são o principal atrativo, devido ao baixo custo e a facilidade de produção. Com o passar dos séculos o acúmulo de resíduos plásticos se tornou uma preocupação, uma vez que apenas 20% de todos os resíduos gerados são separados e coletados de forma correta. O autor destaca que mesmo o Brasil aparecendo como um dos principais países produtores de matérias-primas sustentáveis é quase insignificante as aplicações desses materiais no mercado brasileiro. Um dos principais fatores para

que essa difusão não ocorra de maneira mais rápida, conforme o autor, está relacionado com a falta de legislação específica e ausência de estímulo pelo governo.

Na Europa e na América do Norte os modelos de negócios com matérias primas renováveis, estão baseados em padrões por normas de biodegradabilidade e compostabilidade, que para serem aplicadas no Brasil precisam ser remodeladas, sob uma perspectiva regional, com bases em conceito de economia circular, envolvendo os ciclos de vida dos produtos e sua importância na nova economia. Barbosa (2019), corrobora citando que o Brasil pode ser um dos líderes na utilização de materiais que não tem origem no petróleo, pois tem territórios e condições naturais para tal, intensa radiação solar, diversidade de clima e disponibilidade de água. Entretanto, não havendo um direcionamento estratégico, apostando nas inovações tecnológicas, a produção de produtos a partir de matérias-primas de fontes renováveis acontecerá de maneira lenta.

Segundo Gomes et al. (2018), um ambiente mais sustentável baseado na química verde consiste de 12 princípios conforme Figura 10. Entre esses princípios está a produção de plásticos a partir de matérias-primas renováveis (bioplásticos), sendo que estes podem ser produzidos utilizando o milho e a cana-de-açúcar, como por exemplo. No Brasil é caracterizado a produção do etanol, através da cana-de-açúcar, para obtenção do eteno verde, em substituição ao eteno derivado do petróleo. O bioplástico possui as mesmas características de um plástico “convencional”, portanto não é biodegradável, mas sim reciclável. O consumo de energia dos processos de reciclagem pode ser até 43% menor que a produção de um plástico virgem, sendo uma grande vantagem de eficiência energética.

Figura 10: Os doze princípios da química verde



Fonte: Gomes *et al.* (2018)

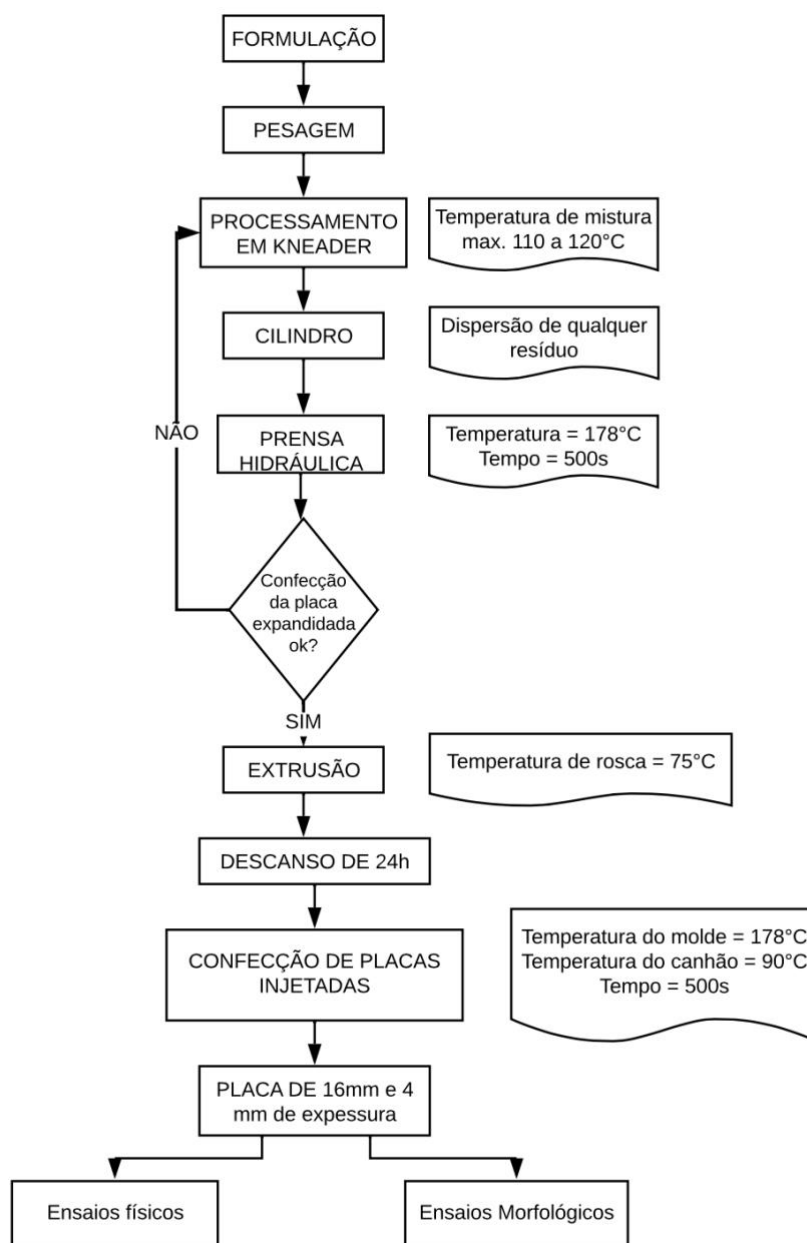
Alguns conceitos parecem ser bem básicos, conforme Gomes et al. (2018), embora suas implementações requeiram um tremendo esforço no desenvolvimento, na produção e no design de produtos. Apesar dos 12 princípios não há uma definição concreta e aceita que defina a síntese verde.

O próximo tópico será explicado a metodologia do processo, partindo do processo de produção do composto de EVA verde, processo de confecção da placa injetada e finalizando com as análises físicas, térmica e morfológicas.

3 METODOLOGIA

Os métodos de processo que foram utilizados nesta pesquisa seguiram o fluxograma da Figura 11. Este processo está conforme a POP-COMP-004, processo de produção de composto de EVA, adotado pela empresa CB Injetados. Abaixo dele estão descritas todas as etapas da fabricação, além dos materiais, equipamentos e normas utilizadas.

Figura 11: Fluxograma de obtenção de placas a base de composto de EVA verde



Fonte: Do autor, 2021.

3.1 MATERIAIS E OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS

Os materiais utilizados no processo de desenvolvimento do composto foram: as resinas de EVA verde, fornecidos pela empresa Braskem, com nomenclatura SVT 2180 e SVT 2145R; o óxido de zinco como ativador, fabricado pela Votorantim e fornecido pela Auriquímica; o agente de fluxo foi a estearina dupla rosca, fabricado e fornecido pela Auriquímica; o agente de expansão foi o unicell D400, fabricado pela Don Djin e fornecido pela Auriquímica; o reticulante luperox F40P, fabricado pela Arquema e fornecido pela Auriquímica; pigmentos fornecidos pela Peter Chemical e a carga a base de cereais (DGD CO 400), fornecido pela empresa Degrad.

A formulação dos compostos está descrita na Tabela 5. A amostra 1 não contém carga de cereais, sendo que a sua formulação tem com objetivo avaliar as propriedades físicas das resinas no composto. Já as amostras de número 2 e 3, tem 5 e 10 phr de carga de cereais respectivamente, e suas finalidades são avaliar o impacto dessa carga dentro da formulação. O agente expansor varia a fim de manter um tamanho de placa único entre as amostras. O ajuste do expansor foi feito de maneira empírica, uma vez que cada tipo de expansor se comportará de uma maneira diferente dependendo da composição química e dos parâmetros de processos. Uma vez que dentro da indústria é mais viável ajustar a expansão do material produzido, do que refazer todas as matrizes daquele modelo.

Tabela 5: Formulação de compostos de EVA verde

Matéria prima	Amostra 1 (F1) (PCR)	Amostra 2 (F2) (PCR)	Amostra 3 (F3) (PCR)
Resina SVT 2180	70	70	70
Resina SVT 2145	30	30	30
DGD 400	0	5	10
Óxido de Zinco	1,6	1,6	1,6
Ácido Esteárico	0,8	0,8	0,8
Unicell D400	2	2,15	2,3
Luperox 802G	2,2	2,2	2,2
Pigmentos	4	4	4

Fonte: Do Autor, 2021

As matérias-primas foram separadas e pesadas para as formulações. O processo ocorreu na empresa CB Injetados, localizada na cidade de Campo Bom (RS).

Como já citado, os processos a seguir estão conforme POP-COMP-004, processo operacional padrão de produção de composto de EVA utilizado pela empresa CB Injetados.

3.2 PROCESSO DE MISTURA

Para a pesagem foi utilizada uma balança de bancada, com precisão de 0,001 Kg, da marca Marte, modelo AD500. Os materiais foram colocados em sacos plásticos e destinados ao local de processo.

Para a produção do composto foi utilizado um misturador de eixo rotativo, Kneader, da marca HongShang, com volume máximo de 9L (Figura 12).

Figura 12: Misturados de eixo rotativo Kneader



Fonte: Do Autor, 2021

Primeiramente foram adicionados, dentro da bacia do equipamento, uma parte da resina, depois os aditivos (carga, ativador, agente de fluxo, expansor, agente de

cura e pigmentos) e por fim o restante da resina. Isso tem como objetivo evitar a perda dos aditivos no início do processo, que são partículas sólidas pequenas, em sua maioria. O composto foi processado até atingir a temperatura de 110 a 120°C, que foi conferida mediante a utilização de um termômetro digital de vareta, da marca Minipa.

A massa formada, foi passada, em um cilindro da marca HongShang (Figura 13), com a finalidade de dispersar o calor e desmanchar qualquer resquício de material não disperso.

Figura 13: Cilindro de processo para melhorar a dispersão das matérias-primas



Fonte: Do Autor, 2021

Para a confecção das placas, utilizou-se uma prensa hidráulica, da marca HP Sistemas de Fluidos (Figura 14), com pressão de 200 KgF/cm² e temperatura de molde de 175° C, velocidade de fechamento 45 mm/s e abertura 15 mm/s e tempo de cura de 400s, a fim de verificar a expansão e a qualidade do material obtido. A expansão inicial do molde da matriz foi de 100X100X10 mm.

Figura 14: Prensa Hidráulica utilizada para confecção das placas expandidas de EVA



Fonte: Do Autor, 2021

Após conferência da placa expandida a massa foi extrusada em um equipamento da marca HongShang, com temperatura de rosca de 80°C nas quatro zonas de aquecimento, velocidade de extrusão 60 m/s, velocidade de corte de 20 m/s.

Os pellets obtidos, passaram por um silo, que tem como função resfriar o produto. Em seguida, os pellets caíram em uma esteira vibratória para eliminar as partículas menores para posterior embalagem em saco plástico.

3.3 PROCESSO DE CONFECÇÃO DA PLACAS

Após 24 horas de descanso, o material foi prensado na prensa hidráulica com temperatura de molde de 178°C, tempo cura de 450s. A leitura de expansão foi feita utilizando uma escala de alumínio com exatidão de 1 mm, conforme POP-COMP-004. As amostras foram feitas em triplicatas e manteve-se a expansão de 60% para todas as amostras, variando para isso a quantidade do agente de expansão. As placas ficaram por 24 horas em uma temperatura de 24 +/- 2 °C, para realização das análises. A imagem das placas está na Figura 15.

Figura 15: Placas expandidas da Amostra 1: cor bege; Amostra 2: cor azul e Amostra 3: cor vermelha



Fonte: Do Autor, 2021

Para os ensaios físicos foram retirados 3 corpos de prova de cada amostra. Para amostra 1 (cor bege) foi retirado um corpo de prova a mais, sendo que um dos corpos de prova apresentou uma irregularidade. Para o teste de encolhimento foi retirado apenas um corpo de prova com dimensões de 150x50 mm. A Figura 16 ilustra os corpos de prova do encolhimento, da parte interna das placas, isso é, sem a presença da pele.

Figura 16: Imagem dos corpos de prova do ensaio de encolhimento da parte interna das placas



Fonte: Do Autor, 2022

3.4 CARACTERIZAÇÕES

A caracterização dos materiais foi realizada na Universidade Feevale, no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais, utilizando as seguintes técnicas:

espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), microscopia eletrônica por varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA). As análises mecânicas foram realizadas na empresa CB Injetados sendo elas: dureza (Asker C), densidade, encolhimento, abrasão, resiliência, tração, alongamento e rasgamento.

3.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A técnica de IV foi usada para a caracterização estrutural do material, a partir da identificação dos principais grupos de espécies químicas formados durante a preparação, utilizando um equipamento Frontier IR Dual Range da PerkinElmer operando sob o modo varredura com resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans e comprimento de onda entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , utilizando o acessório de refletância total atenuada universal (UATR) equipado com cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

3.4.2 Microscopia eletrônica por varredura

As amostras foram observadas através da microscopia eletrônica por varredura (MEV). Para a realização das análises, as amostras foram submetidas a um tratamento prévio de deposição de íons metálicos de ouro para condução elétrica e obtenção de imagens. As análises realizadas sob alto vácuo usando um feixe de elétrons acelerados sob tensão de 10 kV e um detector de elétrons retroespalhados. Foi utilizado para as análises o equipamento JEOL JSL 6510 LV.

3.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Foi utilizado o analisador térmico TGA-51 Shimadzu em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50mL/min e taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em cadinho na temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. O peso das amostras ficou entre de 10 e 20 mg.

3.4.4 Ensaio de Dureza

Esse ensaio tem como objetivo avaliar a dureza da placa obtida, na espessura de 16mm. O equipamento utilizado foi um durômetro do tipo Asker C(Figura 17), da marca Hoto, com força de carga de 1N, por uma pressão de 3s, segundo a norma ABNT 14455:2015.

Figura 17: Durômetro tipo Asker C



Fonte: Do Autor, 2022

3.4.5 Ensaio de Densidade

O método envolve medir a massa da peça de teste no ar e em água. Sua determinação é, frequentemente, utilizada como teste de controle, para evitar erros de formulação. A densidade foi determinada conforme norma ISO2781:2015 Para isso foi pesado em balança analítica um corpo de prova retirado da placa, em seguida foi adicionado água em um copo de béquer e tarado na balança. O corpo de prova foi submerso na água e anotado a massa correspondente. O cálculo é feito dividindo a massa do corpo de prova (no ar) pela massa do corpo de prova submerso em água.

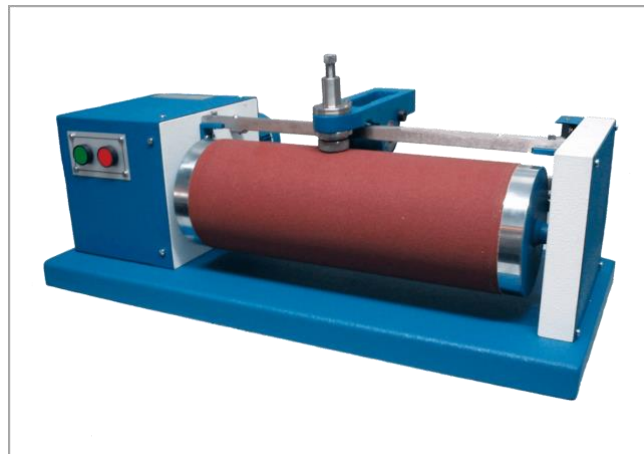
3.4.6 Ensaio de Encolhimento

Para a realização do ensaio de encolhimento foi utilizada norma interna da empresa. O teste foi realizado em estufa digital e de ar circulante, marca Olidef, em temperatura de 70 °C por 60 min e resfriados à temperatura ambiente por 1 hora.

3.4.7 Ensaio de Abrasão

O ensaio de abrasão foi realizado conforme norma ISO 4649:2017- *Testing of rubber and elastomers - Determination of abrasion resistance*, utilizando-se um abrasímetro de tambor rotativo da marca Maqtest (Figura 18).

Figura 18: Abrasímetro de tambor rotativo



Fonte: Maqtest, 2021

O ensaio consiste em retirar um corpo de prova da amostra. Esse corpo de prova deve ser pesado e colocado na máquina para o ensaio. O equipamento simula um possível desgaste do solado em contato com o solo. No equipamento a amostra vai percorrer a lixa em todo o seu comprimento e após o final do teste o corpo de prova é pesado novamente. Para calcular o desgaste por abrasão em tambor rotativo foi utilizado a Fórmula 1:

Fórmula 1: Cálculo desgaste por abrasão em tambor rotativo

$$a = \frac{200(p_i - p_f)}{d * ban}$$

Onde:

a = desgaste por abrasão em mm³

pi = peso inicial do corpo de prova

pf = peso final do corpo de prova

d= densidade da amostra

ban = padrão de calibração para verificação do equipamento

Fonte: ISO 4649:2017

3.4.8 Ensaio de Resiliência

O ensaio de resiliência foi preparado e baseado na norma ASTM D2632 - *Testing of rubber - Determination of rebound resilience*, utilizando um equipamento da marca Maqtest (Figura 19). As amostras foram impactadas contra uma esfera de alumínio de massa conhecida, onde foi medido o ricochete resultante.

Figura 19: Resiliômetro vertical

Fonte: Maqtest, 2021

As amostras foram feitas em triplicatas e cada ensaio foi feito 3 vezes no corpo de prova, realizando a média entre eles.

3.4.9 Ensaio de Reometria

O ensaio reológico foi feito a temperatura de 70°C, com 2 minutos de análise, utilizando um equipamento da marca HP, modelo MD 202/E, conforme Figura 20. O ensaio funciona colocando um pedaço do composto no formato de manta, isso é se peletizado o composto deve passar por um cilindro ou calandra para realização do ensaio. O procedimento foi feito conforme norma interna da empresa CB Injetados.

Figura 20: Reômetro

Fonte: Industria HP, 2022

A curva reométrica mostra dados como o torque mínimo (tq mínimo), que reflete razoavelmente a viscosidade da composição à temperatura de vulcanização considerada; o tempo de scorch (T_1), que é o tempo necessário para iniciar a reticulação; o torque máximo (tq_{90}), que apresenta o módulo de cisalhamento (rigidez) do material; e T_{90} , também conhecido como tempo ideal de reticulação, sendo o tempo mínimo para atingir 90% do torque máximo.

3.4.10 Ensaio de Índice de Fluidez

Esse ensaio tem como objetivo avaliar a fluidez do composto produzido. Para isso foi utilizado um plastometro da marca Hebert Lambert, conforme Figura 21.

Figura 21: Plastometro



Fonte: Lambert (2023)

O ensaio consiste em colocar 10g do composto produzido dentro da cavidade de aquecimento. Para tirar o ar existente é colocado o pistão no equipamento afim de comprimir o material. O teste foi feito colocando 10 kg sobre o pistão para gerar uma carga no material para simular a pressão exercida nas injetoras. A temperatura de ensaio foi de 120°C acompanhado em média as temperaturas de canhão das injetora. O tempo de escoamento da análise foi de 2 minutos. O cálculo é feito dividindo a quantidade de material escoada por 2, sendo o valor em g/min. O procedimento foi feito conforme norma interna da empresa CB Injetados.

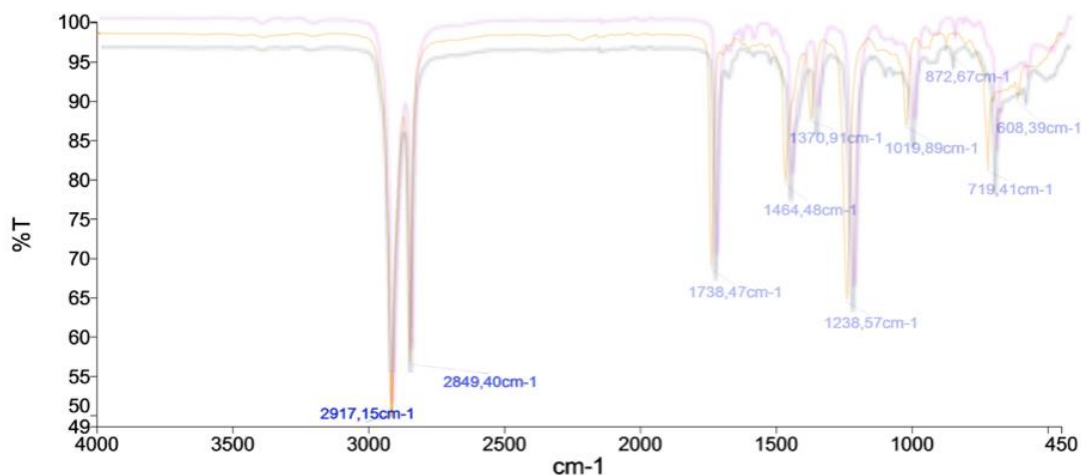
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse tópico serão apresentados e discutidos os resultados encontrados no trabalho como, também, comparativos com trabalhos semelhantes.

4.1 ANÁLISE QUÍMICA POR INFRAVERMELHO DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FTIR)

As caracterizações das amostras, por IV dos compostos de EVA, utilizando resina proveniente de cana-de-açúcar, estão na Figura 22.

Figura 22: Espectros de absorção na região de infravermelho das amostras 1, 2 e 3.



Fonte: Do Autor, 2022

Segundo Souza (2019) pode ser visualizado nas bandas fortes de 2915 e 2848 cm^{-1} o grupo C-H, referentes ao alcanos. O grupo carbonila (C=O) tem uma absorção característica intensa próximo de 1735 cm^{-1} , enquanto os picos em 1468 e 1371 cm^{-1} são vinculados ao C-H. O grupo C-O aparece nas duas bandas de 1237 e 1019 cm^{-1} .

Comparado os resultados obtidos nesse trabalho com os de Zimmermann (2013), que caracterizou um composto de EVA reforçado com pó de madeira e fibra

de bananeira, é possível verificar que os valores encontrados estão muito próximos, conforme demonstrado na Tabela 6.

Tabela 6: Comparação dos valores de a Análise de espectroscopia vibracional de Infravermelho.

Grupo	Bandas	
	Zimmermann (2013)	O autor (2022)
v C-H	2919 – 2851 cm ⁻¹	2917-2849 cm ⁻¹
v C=O	1735 cm ⁻¹	1738 cm ⁻¹
δ C-H	1468 – 1380 cm ⁻¹	1464-1370 cm ⁻¹
v C-O	1261 – 1020 cm ⁻¹	1238-1019 cm ⁻¹

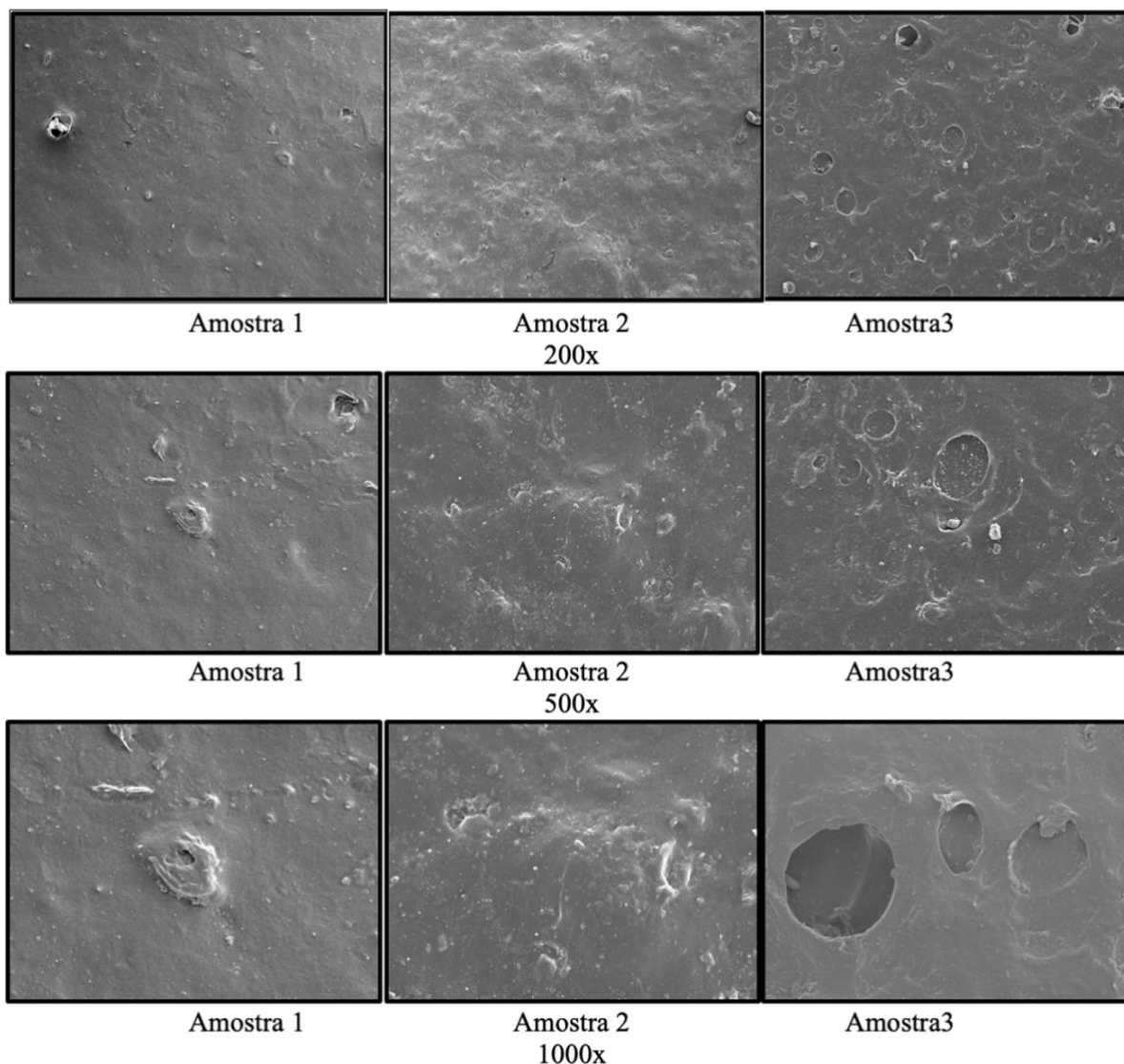
Fonte: Do autor, 2022

Os picos no tamanho de 872 a 608 cm⁻¹, segundo Souza (2019) e Oliveira (2017) são bandas que podem ser caracterizadas pela presença do óxido de zinco no composto. O óxido de zinco atua com ativador no EVA expandido, melhorando também a reticulação do material em excesso.

4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS COMPOSTOS PRODUZIDOS

A Figura 24 apresenta as micrografias da superfície das 3 amostras ampliadas em 200, 500 e 1000 vezes. Esse ensaio segundo Azevedo, Chavéz e Rabelo (2010) representa diretamente as propriedades físicas dos materiais e o acabamento dos produtos fabricados, uma vez que é possível detectar porosidades e resíduos que podem ser provenientes da má homogeneização das matérias primas na produção do composto, excesso de cargas mineiras ou materiais reciclados e sujeiras nos moldes de confecção.

Figura 24: Micrografias superficial das amostras 1, 2 e 3



Fonte: Do Autor, 2022

Conforme visualizado nas micrografias das amostras 1 e 2, há a presença de “poros” na superfície, porém em menor quantidade quando comparado com a mostra de número 3. Isso pode indicar que houve homogeneização das matérias-primas na produção do composto e uma boa interação entre as cargas vegetais e a resina de EVA. Na amostra 3 é notado uma quantidade maior de poros, que podem ter ocorrido devido um aumento na concentração de carga (10 phr). De acordo com os estudos de Chaves (2007) isso é resultado de uma falta de compatibilização entre a carga e a resina ou uma variação mais acentuada no tamanho das partículas do carbonato.

A presença de cargas de cereais pode ser evidenciada nas amostras 2 e 3, pela existência de materiais particulados, sendo que na amostra 3 é possível notar

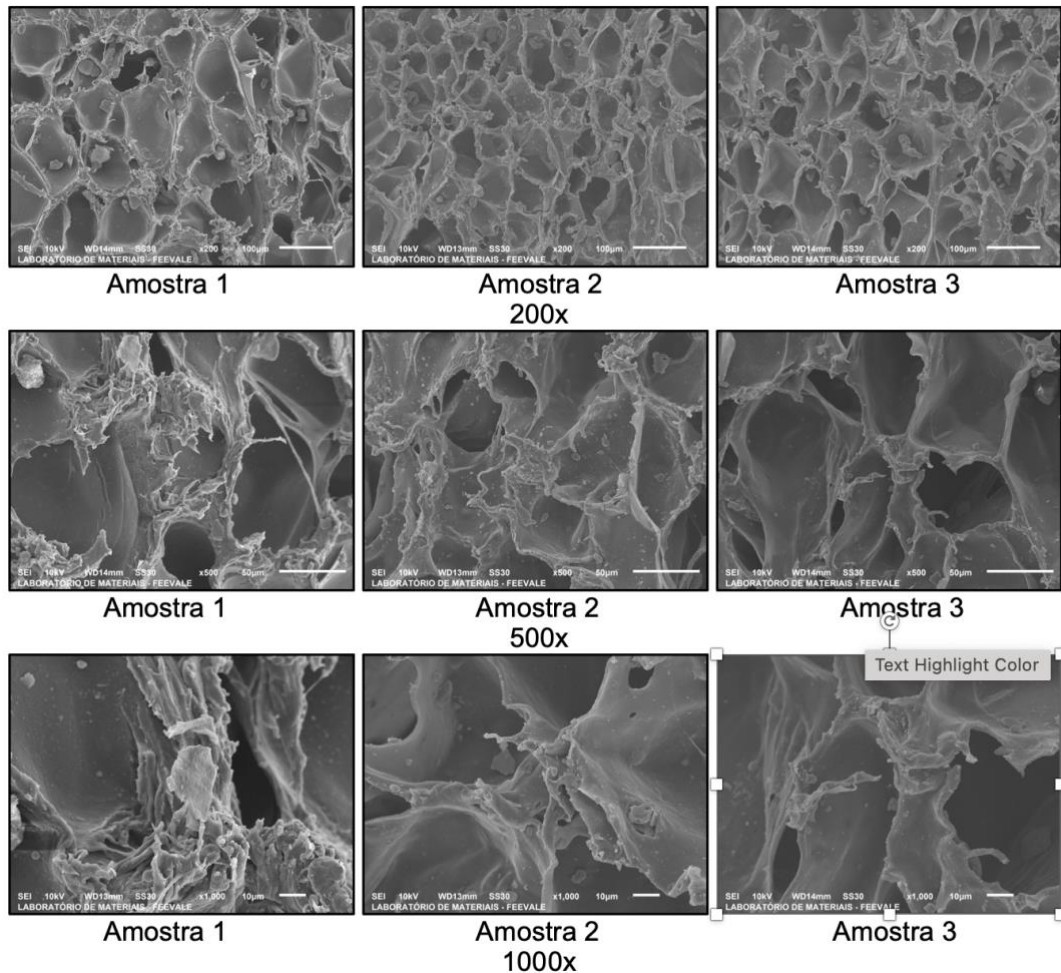
uma maior quantidade dessas partículas, estando relacionado com a concentração mais elevada de carga no composto.

Zimmermann (2013) corrobora em seu estudo, em que desenvolveu compósitos de EVA com pó de madeira e fibra de bananeira, que quanto melhor a interação carga/matriz mais homogênea será a superfície.

Toda as análises apresentaram algum tipo de deformidade e segundo Santos, et al (2021) isso pode ser gerado devido a liberação de gases da decomposição do agente de expansão, que fica retido na superfície do produto. Outro fator que o autor cita e na superfície da matriz utilizada para confecção, que pode estar com deformidade, sujeira ou excesso de desmoldante utilizado para extração do produto.

Segundo Klauck (2015), como já dito anteriormente, a formulação das células está vinculada com a liberação de gás do agente expansor. Essas células podem apresentar irregularidades uma vez que essa liberação de gás não ocorre de maneira organizada. Dentro das células formadas é comum a presença de partículas sólidas devido a presença do oxido de zinco, peróxido, agente de expansão ou cargas. Quanto maior a quantidade de carga dentro do composto, maior serão a quantidade de partículas sólidas e o tamanho dessas partículas vai variar de acordo com o tamanho de partícula da carga utilizada. Essas partículas podem ser visualizadas na Figura 25, que representa a análise morfologia da parte interna das 3 amostras.

Figura 25: Micrografias interna das amostras 1, 2 e 3



Fonte: Do Autor, 2022

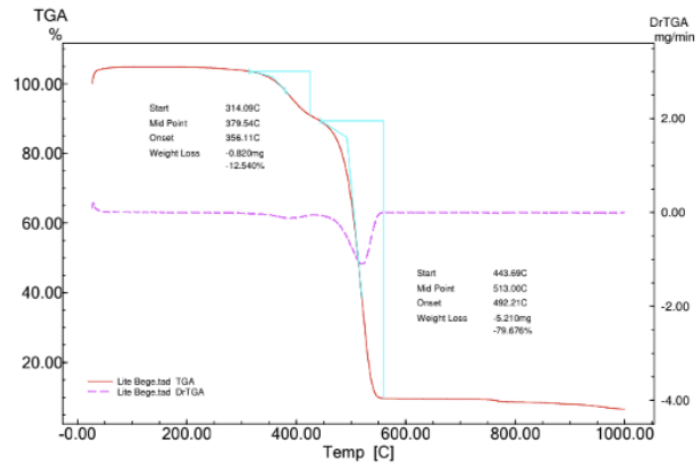
Comparando com o trabalho de Klauck (2015) a variação no tamanho das células pode ser atribuída a temperatura e a homogeneização do processo. Segundo o mesmo o autor o tamanho das células depende muito do tipo de carga utilizada e da quantidade dentro do composto.

Entre as amostras pode-se verificar que amostra número 1 tem uma quantidade de células menos homogênea. Isso acontece porque nesse composto não há carga em sua composição. Avaliando o formato das células, existe uma similaridade entre as amostras 2 e 3, isso pode ser justificado pela presença da carga que funciona como um inicializador no processo de expansão, promovendo células mais regulares.

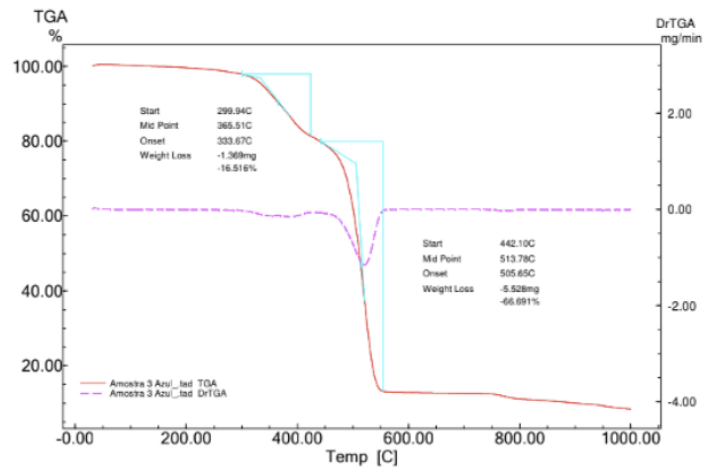
4.3 ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

As curvas de TGA estão representadas na Figura 23. Segundo Santos et al (2021) a degradação dos compostos de EVA pode ser visualizada em duas etapas. A primeira etapa ocorre na temperatura de 330 a 450 °C, na qual está vinculada a degradação do acetado de vinila e formação do ácido acético e a segunda etapa, que ocorre de 450 a 520°C, está relacionado a decomposição das ligações C-C e C-H, parte olefina do copolímero.

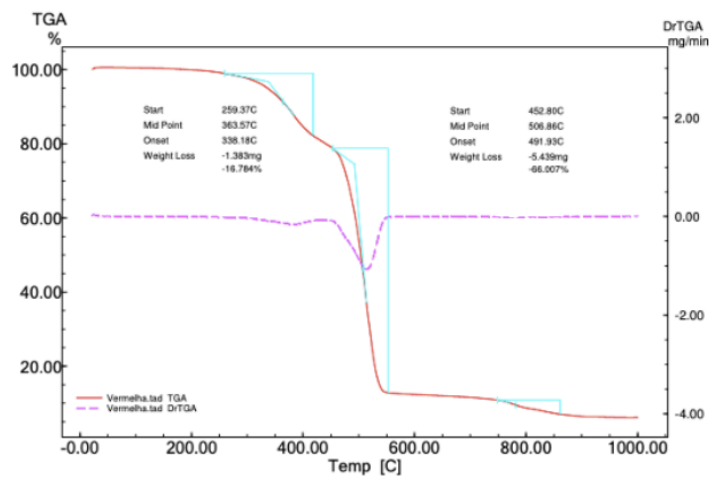
Figura 23: Análise Termogravimétrica das Amostras 1, 2 e 3



Amostra 1



Amostra 2



Amostra 3

Fonte: Do Autor, 2022

Avaliando os resultados obtidos nas três amostras deste trabalho, na qual a primeira zona de degradação está na faixa temperatura de 250 a 380°C e já a segunda etapa em um faixa de 440 a 513°, os valores encontrados se assemelham com os de Zattera et al. (2005), que caracterizou os resíduos de EVA, provido de fontes fósseis. Os valores de *Onset* das amostras podem ser visualizados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de Onset encontrados na análise Termogravimétrica das amostras 1,2 e 3.

	Zona 1	Zonas 2	Zona 3
Amostra 1	356,11 °C	491,21 °C	-
Amostra 2	333,67 °C	505,65 °C	-
Amostra 3	338,18 °C	491,33 °C	-

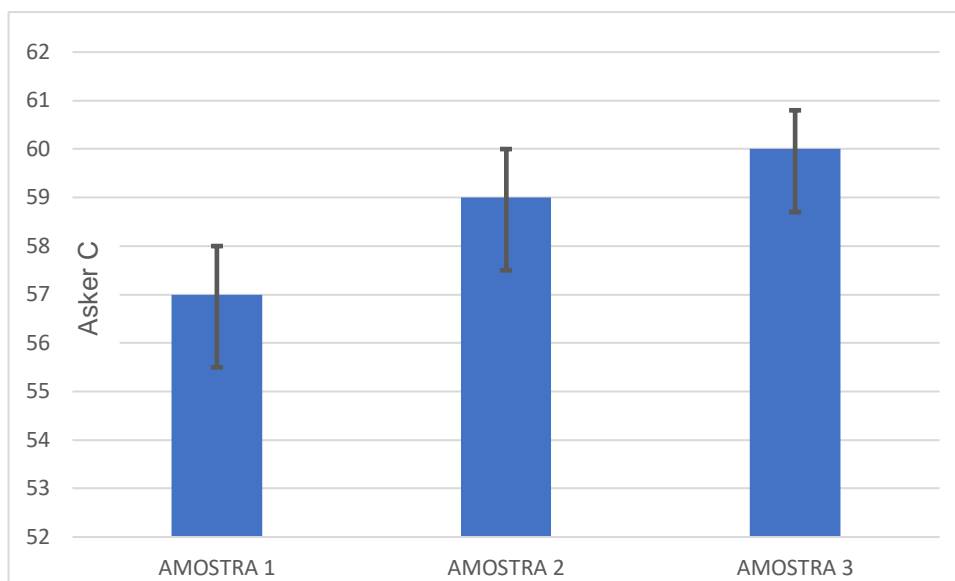
Fonte: O autor, 2022

Segundo Molter (2019), o azodicarbonamida tem temperatura de decomposição entre 200 e 230°C, o que pode explicar as temperaturas menores na primeira etapa para amostras 2 e 3, que tem quantidades um pouco maiores de agente de expansão, utilizado para ajustar o tamanho do material, de modo que a amostras tivessem o mesmo tamanho final.

4.4 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE DUREZA DOS COMPOSTOS

Segundo Azevedo (2009) a dureza é uma medida que pode ser definida como a resistência imposta por um objeto com carga determinada e dimensão determinada, sob uma superfície uniforme.

Os valores encontrados neste trabalho para o ensaio de Dureza, do tipo Asker C, estão representados no Gráfico 1.

Gráfico 1: Resultados do ensaio de dureza

Fonte: Do Autor, 2022

De acordo com resultados obtidos, o valor de dureza aumenta com adição de carga. A amostra 1 como não possui carga, tem a menor dureza (57 Asker C), enquanto a amostra 3, que tem a maior concentração de carga (10 phr), teve a maior dureza (60 Asker C).

De acordo com estudo feito por Chaves (2007), quanto maior o teor de carga no composto de espuma de EVA maior será a sua dureza. Outro fator que afeta a dureza segundo o mesmo autor é o tamanho da partícula da carga empregada. Quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a dureza do EVA. O autor cita que esse efeito ocorre mais em cargas, com diâmetro médio de 1,7 μm .

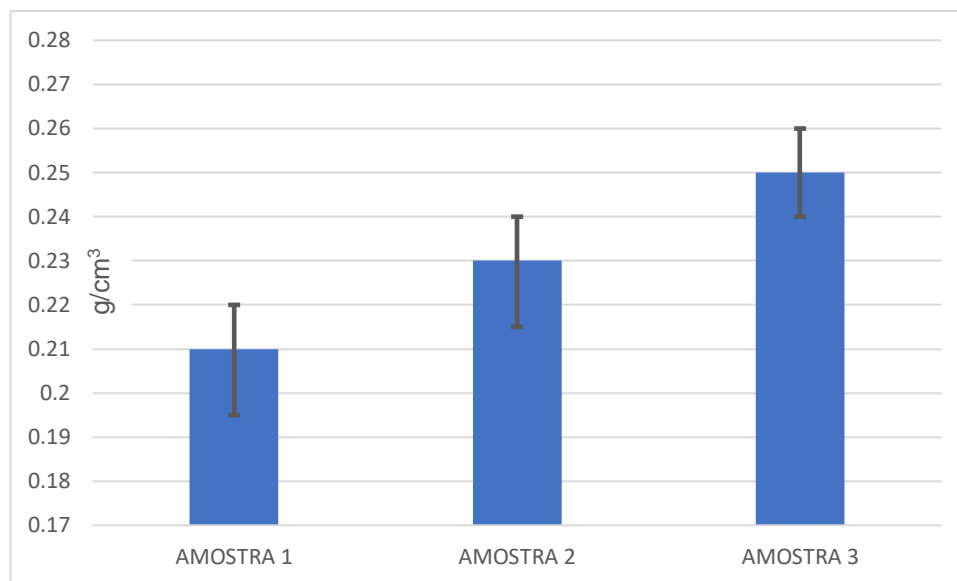
A dureza pode ser alterada modificando a concentração das resinas de EVA. A resina SVT 2180, tem uma dureza maior, quando comparada com a resina 2145R, assim colocando uma quantidade maior de SVT2145R e reduzindo a quantidade de SVT 2180, é possível obter um EVA com menor dureza, entretanto a concentração de materiais derivados de fontes renováveis será menor, uma vez que a resina SVT 2180 tem uma concentração maior (FOLHA DE DADOS DA BRASKEM, 2019)

A dureza obtida nos compostos deste trabalho está em uma relação muito próxima, quando comparado com estudo realizado por Bergaman (2019), onde a no qual foi utilizado resinas derivadas do petróleo.

4.5 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE DENSIDADE DOS COMPOSTOS

Os valores de densidade também aumentaram na medida em que a concentração de carga aumentava na amostra, conforme Gráfico 2.

Gráfico 2: Resultado do ensaio de densidade



Fonte: Do Autor, 2022

A densidade segundo Azevedo (2009) depende da propriedade mecânica da matriz polimérica, incluindo a quantidade, a forma e o tamanho das células. Sendo que a densidade pode ser afetada pela variedade de materiais e pelos parâmetros de processo

Os resultados de densidade encontrados neste trabalho, foram de 0,215 até 0,250 g/cm³, os quais estão em um faixa semelhante às encontradas por Chaves (2007), no qual o autor utilizou uma resina de EVA com 18% de acetato de vinila, de origem fóssil. O autor também verificou que a produção de EVA expandido sem carbonato propicia a formação de bolhas internas irregulares, que comprometem a formação do produto. Dessa forma, uma quantidade mínima de carga, contribui com o processo de formação de células uniformes, pois a carga atua com um agente nucleante. Em seu estudo as densidades das espumas de EVA ficaram entre 0,12 à 0,28 g/cm³, dependendo da quantidade de carga utilizada.

Em um estudo realizado por Klauck (2015), a densidade em um composto de EVA, com resina derivadas do petróleo, sem a adição de carga foi de 0,20 g/cm³. Resultado muito próximo ao deste trabalho, no qual o resultado obtido foi de 0,215 g/cm³, para um composto com resina de EVA verde, sem carga (amostra 1).

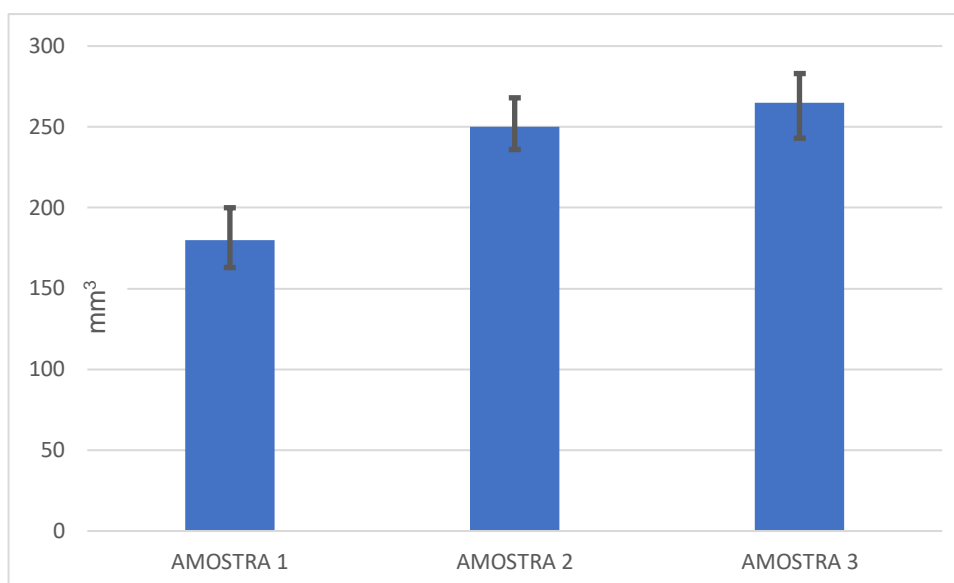
Segundo Bergaman (2019) e Santos, et al (2021) um dos fatores que mais influencia na densidade é expansão da espuma de EVA e o grau de reticulação. Quanto menor a expansão, menor a quantidade de espaços da vazios entre as moléculas, fazendo com que em um mesmo volume exista uma quantidade maior de matéria, o que causa o aumento da densidade. Já um excesso de reticulação, conforme a autora, aumenta as ligações cruzadas, impedindo que o expansor consiga agir, e aumentando a densidade.

4.6 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE ABRASÃO DOS COMPOSTOS

Segundo Klauck (2015) o ensaio de abrasão pode ser descrito como a resistência dos compostos ao desgaste quando em contato com uma superfície móvel e abrasiva. Sendo que o valor de abrasão significa perda de massa, quanto maior o resultado menor a resistência do material.

Os valores de abrasão estão diretamente ligados com o tipo de resina utilizada e com a quantidade de carga adicionada no material. Compostos com uma concentração elevada de carga, tem um custo mais barato, entretanto propriedades mecânicas inferiores, incluindo a abrasão. Isso ocorre porque há um aumento na quantidade de cristais ligados as resinas poliméricas, tornando o material mais suscetível ao desgaste (Pinto, Wolf e Endres; 2000).

Conforme o Gráfico 3, a amostra com o índice de abrasão mais baixo, foi a amostra de número 1, que não tem carga em sua formulação, enquanto as amostras 2 e 3, tiveram um desgaste maior, em virtude da utilização da carga. Esses valores coincidem com os de Silva (2012), que utilizou amido de milho como carga em seu estudo, no qual os valores de desgaste por abrasão aumentaram, na medida que se elevou a quantidade de amido no composto.

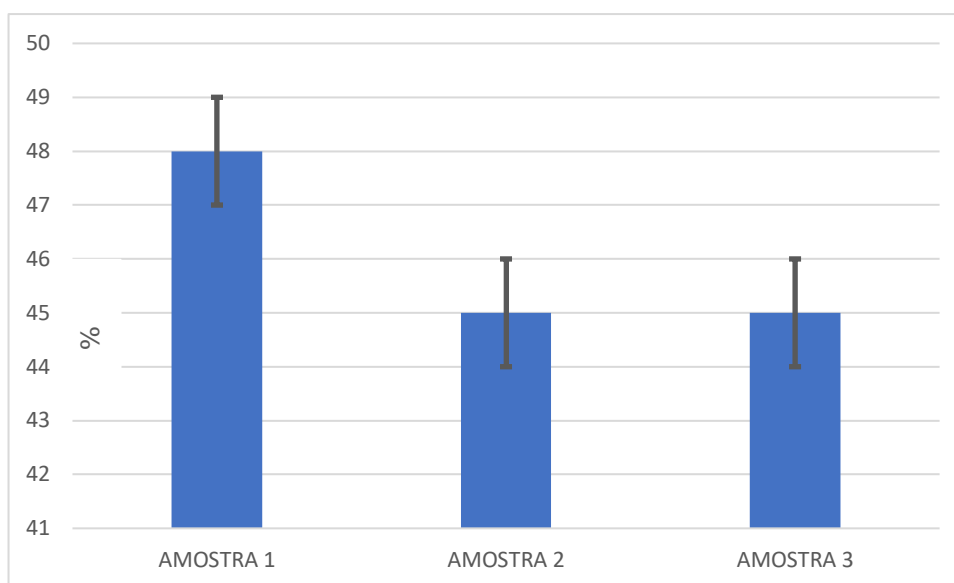
Gráfico 3: Resultados dos ensaios de abrasão

Fonte: Do Autor, 2022

Segundo Pinto, Wolf e Endres (2000) outro fator que afeta o desgaste dos compostos de EVA é a propriedade de expansão. Quanto maior a expansão, maior o número de espaços vazios intermoleculares e menor a força entre as ligações cruzada, prejudicando a resistência do material.

4.7 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE RESILIÊNCIA DOS COMPOSTOS

Conforme Azevedo (2009) o ensaio de resiliência fornece um valor da quantidade de energia gerada após a deformação, por uma tensão aplicada. A resiliência fornece informações sobre a elasticidade do material. Uma redução em seu valor indica que o composto consegue receber uma quantidade menor de energia mediante impacto, assim esse material será menos confortável para utilizar em um solado. Dependendo da utilização do composto a resiliência é uma propriedade importante, uma vez que, um composto mais resiliente absorve mais impacto, proporcionando um conforto maior. Os valores de resiliência encontrado nesse trabalho estão no Gráfico 4.

Gráfico 4: Resultados do ensaio de resiliência

Fonte: Do Autor, 2022

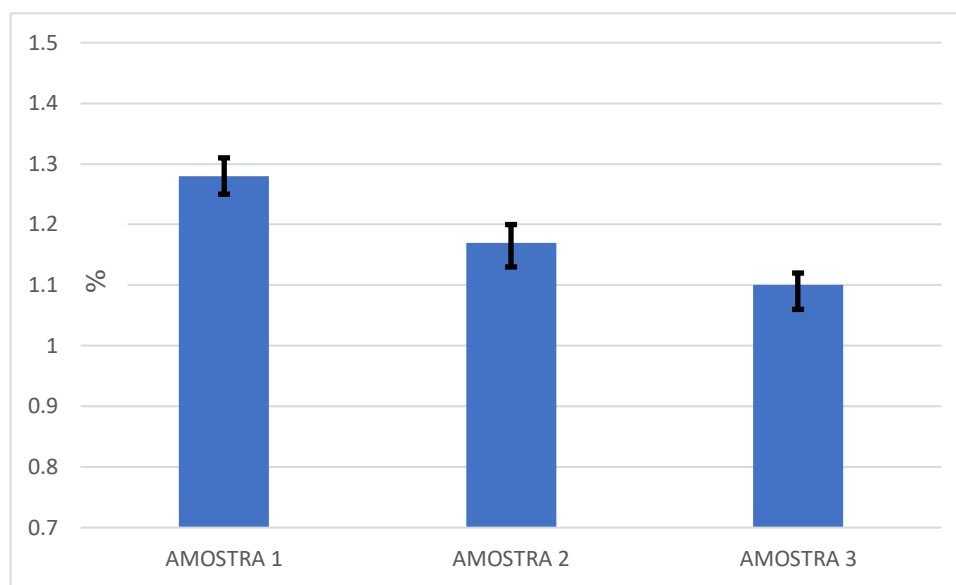
Avaliando os resultados obtidos nesse trabalho, os valores de resiliência decaíram a medida em que a quantidade de carga aumentou. A amostra 1 que não tem carga em sua composição obteve 48% de resiliência, já as amostras 2 e 3 ficaram com 45%, o que coincidiram com os valores de Klauck (2015). Em seu estudo os materiais com maior concentração de resíduos de EVA na formulação tiveram o menor valor de resiliência. A autora também cita que o resultado de resiliência pode ser vinculado com os valores de dureza e densidade. Quanto maior o percentual de carga, mais compactado o material será, aumentando o valor de dureza, densidade e reduzindo o valor de resiliência deixando o material menos confortável.

Entretanto Azevedo (2009) cita que o aumento do agente reticulante, aumenta a eficiência do composto em forma ligações cruzadas, aumentando a densidade da sua espuma melhorando assim os resultados de resiliência, pois quando maior a densidade maior será a energia necessária para que o material mantenha a forma original ao sofrer o impacto do pêndulo.

4.8 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE ENCOLHIMENTO DOS COMPOSTOS

Os resultados para o ensaio de encolhimento das 3 amostras estão exibidos no Gráfico 5. Neste gráfico é possível verificar que houve pouca variação entre os três compostos.

Gráfico 5: Resultados do ensaio de encolhimento



Fonte: Do Autor, 2022

A Amostra 1, que não tem carga em sua formulação teve um encolhimento de 1,26%, as amostras 2 e 3, que tem carga em sua composição, tiveram uma porcentagem de encolhimento de 1,16 e 1,08, respectivamente. Sendo que quanto mais baixo o resultado de encolhimento, menor a chances desse material sofre uma redução durante o transporte ou processo de colagem. (ROBINSON, 2016).

Segundo Pinto, Wolf e Endres (2000) as matérias-primas que mais afetam essa propriedade é o agente de cura (peróxido), o agente de expansão (azodicarbonamida), e o ativador (óxido de zinco), nessa respectiva ordem. Isso pode explicar a pequena diferença encontrada nos resultados, uma vez que as quantidades dessas espécies foram mantidas de maneira iguais nas três amostras, variando apenas a quantidade de carga entre elas e ajustado o agente de expansão para manter a expansão.

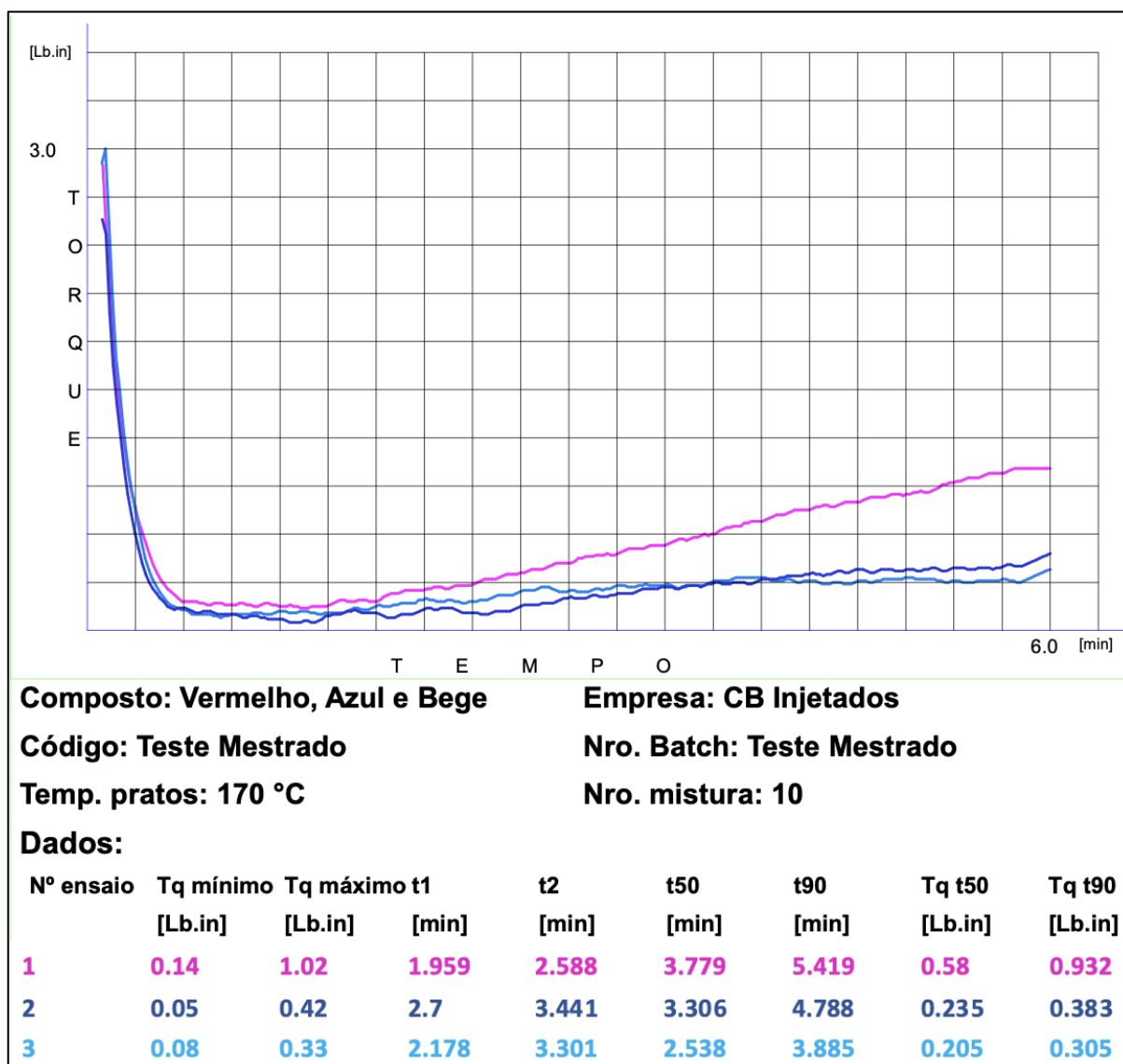
Molter (2019) em seu trabalho comparou diferentes tipos de agentes de cura e agentes de expansão em compostos, utilizando resina de EVA de origem fóssil. A

autora encontrou valores de encolhimento muito próximos ao desse trabalho, variando os resultados de 1,06% até 3,26%.

4.9 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE REOMETRIA DAS AMOSTRAS 1,2 E 3

Os resultados para o teste de reometria das amostras 1,2 e 3 podem ser vistos na Figura 26. A linha de cor rosa representa amostra 1, a linha de cor azul escuro a amostra número 2 e a linha azul claro a de número 3.

Figura 26: Reômetria das amostras 1, 2 e 3



Fonte: Do Autor, 2022

Avaliando as três amostras produzidas o composto com a melhor performance foi o da amostra 3, isso já era esperado uma vez que a adição de cargas favorece o processo de reticulação. As partículas sólidas melhoram a consistência do composto, não deixando ele tão plastificado, facilitando a cura do mesmo (Hui et al., 2020). O t90 é o índice mais visualizado nesse ensaio, que indica o tempo de cura em 90% do torque máximo, assim a amostra de número 1 demoraria 5,4 min para concluir sua cura, a amostra 2 teria que ficar 4,8 min dentro do molde e amostra número 3 ficaria 3,8 min.

O t90 pode fazer um comparativo entre os compostos, mas não necessariamente vai indicar o tempo de cura exato para o processo. Há alguns outros fatores que influenciam no tempo de cura dos solados de EVA: como espessura do solado, expansão do modelo, temperatura de molde, etc.

Por exemplo, comparando os resultados obtidos neste trabalho com os resultados de Cunha; Rodrigues e Melo (2022), que analisaram a influência do agente reticulante e dos resíduos de EVA, o tempo de cura encontrado pelos autores foi de 12 a 15 min, porém o tempo de análise deles foi de 20 min e a temperatura de 167 °C tiveram resultados próximos ao desse trabalho.

O ensaio de reometria é importante pois é possível avaliar o tempo de cura de um composto produzido. Para o composto de EVA expandido esse teste representará um indicativo de qual será o tempo de cura no processo de injeção. Se o tempo de cura for menor que o ideal o EVA não terá uma forma uniforme e apresentará um aspecto pegajoso, pois as reticulações entre as cadeias não tiveram o tempo necessário para acontecer. Por outro lado, um tempo de cura excessivo além de prejudicar a produtividade, por estar sendo executado em um tempo superior ao determinado, também pode gerar bolhas nas peças, ocasionado pela super reticulação, provocando um acúmulo irregular de gás interno, como esse gás não tem para onde ir ele ficará retido na superfície da peça sendo segurado pela camada de pele formada no solado (Sessini et al., 2019).

4.10 ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FLUÍDEZ DOS COMPOSTOS

O ensaio de fluidez permite determinar o tempo de escoamento do composto no processo de injeção pela matriz, isso é quanto tempo demora para o composto

carregar na rosca da injetora e injetar na matriz. Os resultados encontrados nas amostras estão na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de fluidez encontrados na análise dos compostos.

Amostra	Resultado (g/min)
1	0,400
2	0,325
3	0,260

Fonte: Do Autor, 2022

Como já era esperado a amostra com o índice de fluidez mais alto foi amostra número 1 que não tem carga de cereais em sua composição. A carga como é uma partícula sólida não escoar com facilidade pela matriz e não facilita o processo de carregamento do composto na rosca do injetor. As resinas já pelo contrário têm uma capacidade de fluir pelo molde de maneira uniforme. Quanto maior o índice de fluidez mais rápido será o ciclo de processo, acelerando assim o processo produtivo. Porém uma fluidez muito alta pode comprometer o tempo de cura do material. Como na reometria não existe uma fluidez ideal, depende muito do tipo de máquina utilizada, do tipo de EVA produzido e da composição do composto (Hui et al., 2020).

Segundo Paiva, et al(2021), o teste de fluidez é importante para avaliar em uma mesma composição a diferença entre os lotes produzidos, assim sendo possível ajustar a formulação durante a produção. Como nas amostras foram mantidas todas as matérias-primas na mesma quantidade exceto a carga de cereais e o agente de expansão, o que possivelmente influenciou diretamente no índice de fluidez foi a carga.

4.11 ANÁLISE DE CUSTO

Os custos dos compostos foram calculados tomando como base o valor aproximado de cada matéria-prima, conforme demonstrando na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de fluidez encontrados na análise das amostras 1,2 e 3.

Matéria prima	Valor(R\$)	Composto 1 (R\$/Kg)	Composto 2 (R\$/Kg)	Composto 3 (R\$/Kg)
Resina SVT 2180	27,50	18,06	17,23	16,47
Resina SVT 2145	38,20	10,75	10,26	9,80
DGD 400	9,48	0,00	0,42	0,81
Oxido de Zinco	25,40	0,38	0,36	0,35
Acido Esteárico	15,50	0,12	0,11	0,11
Unicell D400	43,77	0,82	0,84	0,86
Luperox 802G	70,04	1,45	1,38	1,32
Total		31,5	30,6	29,7

Fonte: O autor (2022)

Avaliando os dados da Tabela 9 é possível verificar uma redução de custo a medida em que se aumenta a quantidade de carga nos compostos, o que já era esperado, uma vez que é a principal função da carga dentro de uma formulação.

A redução do composto A para B foi de 3,0%, já à de A para C foi de 5,6% e de B para C foi 3,0%. Essa redução pode ser cada vez maior aumentando a quantidade de carga, em contrapartida deve-se avaliar as características final do produto e as condições de processamento no composto no processo de injeção, visto que a carga diminui a qualidade do material e diminui a fluidez do composto.

De um mundo geral os três compostos são viáveis para produção. Mesmo que as resinas SVT 2180 e SVT 2145R tem um custo superior quando comparado com as resinas de EVA como a 3019 e HM728, com um preço médio de 17 R\$, o fator ecológico deve ser levado em conta. Se por um lado a busca por produtos mais baratos sempre estejam no foco, os materiais de fontes renováveis podem agregar no portfólio da empresa, por estarem engajado em um causa ecologia, sobrepondo o investimento para sua construção.

5. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos neste estudo foi possível atingir o objetivo geral do trabalho, o desenvolvimento de composto de EVA com matérias-primas de fontes renováveis. Também foram alcançados os objetivos específicos, onde houve a preparação de 3 compostos variando a quantidade de carga e de agente de expansão. As amostras produzidas também foram caracterizadas através de ensaios físicos e morfológicos, comparando-os os resultados obtidos com resultados da literatura.

Foi possível constatar a boa incorporação entre as matérias-primas pelas micrografias, não havendo grandes contaminações ou imperfeições na superfície do produto. Nas amostras 2 e 3 notou-se a presença da carga, o que já era esperado.

As análises de infravermelho e TGA das 3 amostras mostraram-se muito próximas aos resultados encontrados na literatura para os compostos produzidos a partir das resinas de EVA derivadas do petróleo. Também não houve grandes variações entre as 3 amostras, demonstrando que a carga não influenciou nestas propriedades.

A adição de cargas em compostos poliméricos diminuiu a resistência física, como verificado nos resultados dos ensaios de abrasão e resiliência. Com adição da carga houve aumento nos valores de dureza e densidade. Dependendo das características do produto, em que será utilizado esse composto, uma quantidade mais elevada de carga pode ser um diferencial positivo, pois reduz o custo do composto e dá uma característica física apropriada para o produto. Um valor importante encontrado foi no resultado de encolhimento, que ficaram bem próximos a 1%, para três amostras, o que pode favorecer no processo de montagem onde o material sofrerá um aumento de temperatura.

Sendo assim, é possível utilização de matérias-primas de fontes renováveis para produção de composto de EVA expandido, onde esse composto poderá ser utilizado para fabricação de entressolas, solas e palmilhas de EVA, dependendo das características finais do produto. Tanto a resina verde, produzida pelas Brakem, quanto a carga de cereais, produzida pela Degrad, não afetaram as propriedades físicas e não houve grandes variações nas características morfológicas do produto, quando comparadas com as matérias-primas tradicionais, como a resina de EVA

deriva do petróleo, e carga de minerais produzidas a partir da extração do carbonato de cálcio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEMANY, F. J. S. **Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EAV y PE: Métodos Cinéticos**. Tesis doctoral, p. 57–123, 145- 230., 2002. Acesso em: 4 jun. 2021

AVELLEDA, C. E. **Influência da composição e da granulometria na reciclabilidade de eva expandido**. v. 4, n. 4, 2016. Acesso em: 6 jun. 2021.

AZEVEDO, Joyce Batista. **Influência de elastômeros nas propriedades físicas de compostos expansíveis de eva**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT 14455: Construção inferior do calçado - Solas, solados e materiais afins - Determinação da dureza Asker C**. Rio de Janeiro: Moderna, 2015. 5 p.

_____. **NBRISO 2781: Borracha vulcanizada ou termoplástica - Determinação da densidade**. Rio de Janeiro: 2015.

_____. **NBRISO 4649: Borracha vulcanizada ou termoplástica - Determinação da densidade**Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device. 2017.

BAKERI, Gh.; RAHIMNEJAD, M.. Kinetics study of hydrazodicarbonamide synthesis reaction. **Chemical Industry And Chemical Engineering Quarterly**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 273-279, 2013. National Library of Serbia.
<http://dx.doi.org/10.2298/ciceq120221061b>.

BARBOSA, Gislaine Ferreira. **Perspectivas para o desenvolvimento da indústria baseada em matérias-primas renováveis no Brasil: uma análise regionalizada**. Igepec, Tocantins, v. 23, p. 65-83, dez. 2019.

BITTENCOURT, Andreza Nunes; MARIOT, Hermes; RIBEIRO, Aline; CAMPOS, Débora de Pellegrin; MARQUES, Carolina Resmini Melo; MELO, Aline Resmini. **Estudo da Influência da Granulometria e da Carga Mineral em Resina Epóxi Utilizada em Fachada Ventilada**. Cerâmica Industrial, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 13-23, 2018. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2018.003>.

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2020. 427 p. Disponível em: <https://biblioteca.feevale.br/pergamum/biblioteca/index.php>. Acesso em: 12 abr. 2021.

Catálogos - Braskem. Disponível em:

<<http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/catalogos-im-green>>. Acesso em: 6 jun. 2021.

CB Injetados. **Arquivos da empresa**. Campo Bom. RS. 2021.

_____. **POP-COMP-004 - Processo operacional padrão de produção de composto de EVA**. Campo Bom. RS.2021

_____. **POP-LAB-002 - Ensaio de encolhimento**. Campo Bom. RS. 2021.

CORREA, Carlos Alberto. **Considerações sobre o desenvolvimento de modelos de negócios sustentáveis para bioplásticos a partir de fontes renováveis como alternativa aos plásticos de origem fóssil**. Seminário Internacional - Oceanos Livres de Plásticos: Seminário Internacional - Oceanos livres de Plásticos, Santo André, v. 1, p. 126-143, 2018. Disponível em: <https://periodicos.unisantia.br/index.php/bio/article/view/1428/1201>. Acesso em: 3 jul. 2021.

CONSTABLE, David J.C.. **Green and sustainable chemistry – The case for a systems-based, interdisciplinary approach**. Iscience, [S.L.], v. 24, n. 12, p. 103489, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.isci.2021.103489>.

CHÁVEZ, M. A. **Influência do Carbonato de Cálcio na Propriedades Física da Espuma de EVA**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. Acesso em: 16 abr. 2021.

D'ANGELO, A. ARTIGO TÉCNICO. **Maior produtividade e qualidade na reticulação e expansão do EVA no processo de injeção direta**. 2011. Disponível em: <http://www.tecnicoouro.com.br/upload/site_artigo_tecnico/21.pdf>. Acesso em: 18 de Maio de 2015.

GOMES, Rachel Novaes *et al.* **Desenvolvimento da química verde no cenário industrial brasileiro**. Fitos, Rio de Janeiro, p. 80-89, jun. 2018.

GUJEL, Angela Artini. **Desenvolvimento e caracterização de composições elastoméricos de epdm com redução no teor de óxido de zinco**. 2016. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

HUI, J., XIA, H., CHEN, H., QIU, Y., FU, Y., & NI, Q. Q. (2020). **Two-way reversible shape memory polymer: Synthesis and characterization of benzoyl peroxide-crosslinked poly (ethylene-co-vinyl acetate)**. *Materials Letters*, 258, 126762.

LABVIRTUAL. **Reator Tubular**. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=173&Itemid=457. Acesso em: 11 jan. 2023.

LAMBERT, Hebert. **Plastometro de Controlador**. Disponível em: <https://www.hebertlambert.com.br/equipamentos/plastometro-de-controlador/>. Acesso em: 2 jun. 2023.

MASSEY, L. K. Ethylene Vinyl Acetate Copolymer - EVA. *In: Film Properties of Plastics and Elastomers*. [s.l.] Elsevier, 2004. p. 129–133. Acesso em: 12 abr. 2021.

Molter, Morgana Bergaman. **Influência da correlação entre agentes de reticulação e expansão nas propriedades de espumas de eva**. 2019. 56 f.

Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Materiais

<https://lume.ufrgs.br/bitstream/Handle/10183/211388/001113745.Pdf?Sequence=1&Isallowed=Y>, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

Disponível em:

<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/211388/001113745.pdf?sequence=1&IsAllowed=y>. Acesso em: 30 ago. 2021

NOGUEIRA, A. L. **Desenvolvimento de reator tubular para a produção de polímeros em suspensão**. Tese de Doutorado. UFSC. Florianópolis. 2007. Acesso em: 25 abr. 2021.

ORIANI, S. R.; KARANDE, S. V.. **Crosslinked foams from blends of ethylene vinyl acetate and ethylene-styrene interpolymers**. Patent US 6111020. 2000. Acesso em: 25 abr. 2021.

PAWLICKA, A.; FRESQUI, M.; TRSIC, M. **Curso de Química para Engenharia, volume II: Materiais**. Editora Manole, 2013. 9788520436646. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788520436646/>. Acesso em: 29 May 2021.

PAIVA JUNIOR, Cristiano Zenaide; PERUCHI, Rogério Santana; FIM, Fabiana de Carvalho; SOARES, Williane de Oliveira Silva; SILVA, Lucineide Balbino da. **Performance of ethylene vinyl acetate waste (EVA-w) when incorporated into expanded EVA foam for footwear**. *Journal Of Cleaner Production*, [S.L.], v. 317, p. 128352, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128352>.

PE Verde - Braskem. Disponível em:

<<http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/EVA-Verde-l-m-green>>. Acesso em: 6 jun. 2021.

PINTO, G. A.; WOLF, C. R.; ENDRES, L. **Estudo da influência das matérias primas nas propriedades finais de placas expandidas de compostos à base de copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA)**. Acta Scientiae. Canoas. Vol. 5. p 65-76. 2003. Acesso em: 1 jun. 2021.

RIBEIRO, Francisco Roger Carneiro; MOREIRA, Kelvya Maria de Vasconcelos; MARQUES, Almircelio Sampaio; MODOLO, Regina Célia Espinosa. **Incorporação de resíduos de etileno acetato de vinila na produção de blocos intertravados de concreto para pavimentação**. Matéria (Rio de Janeiro), [S.L.], v. 25, n. 4, p. 1-7, 11 dez. 2020. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200004.1155>.

ROBINSON, Luiz Carlos. **Desenvolvimento de material para palmilhas de montagem com resíduos têxteis**. 2016. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologias e IntervenÇÃO Ambiental, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2016. Acesso em: 11 abr. 2021.

SANTOS, Dannywill Medeiros dos; COSTA, Cecília Silva; MELO, Lucas da Rocha de; NUNES, Jacson Machado; SILVA, Jania Betania Alves da. **Caracterização de resíduos de eva da indústria calçadista para obtenção de revestimento/isolante acústico / Characterization of eva waste from the footwear industry to obtain acoustic coating/insulation**. Brazilian Applied Science Review, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 58-68, 2021. Brazilian Applied Science Review, 2021. <http://dx.doi.org/10.34115/basrv5n1-005>.

Sessini, V., Raquez, J. M., Kenny, J. M., Dubois, P., & Peponi, L. (2019). **Melt-processing of bionanocomposites based on ethylene-co-vinyl acetate and starch nanocrystals**. Carbohydrate polymers, 208, 382-390.

SILVA, A. H.; MORAES, C. A. M.; MODOLO, R. C. E.; **Avaliação ambiental do setor calçadista e a aplicação da análise de ciclo de vida: uma abordagem geral**. Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. São José dos Campos. 2015. Acesso em: 18 abr. 2021

SILVEIRA, Márcio Rogério Silveira da. **Propriedades da mistura polimérica de abs/pvc expandida com azodicarbonamida e sua combinação com**

bicarbonato de sódio e oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida). 2017. 127 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia e Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em:

<https://dspace.ifrs.edu.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/144/123456789144.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 13 jun. 2021.

SIPAUT, C. S. et al. **The effect of different peroxide on LDPE foam. Smithers Rapra Technology**. Cellular Polymers, Vol 31, No. 3, 2012. Acesso em: 27 abr. 2021

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. **O Tênis nosso de cada dia**. Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarTema.php?idTema=52>>. Acessado em: 12 de abr. de 2021.

SOUZA, Adeilson de Oliveira. Avaliação das propriedades mecânicas e de barreira de filmes de EVA/Argila. 2019. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SOUZA, Sérgio Gomes de; HERBST, Giulia; SILVEIRA, Marcia Luciane Lange; KUREK, Ana Paula; SELLIN, Noeli. **Avaliação de diferentes formulações de compostos elastoméricos SBR/NR visando minimizar a pré-vulcanização**. Matéria (Rio de Janeiro), [S.L.], v. 23, n. 4, p. 1-11, 6 dez. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0592>.

SUSANNA, A. et al.. **ZnO nanoparticles anchored to silica filler. A curing accelerator for isoprene rubber composites**. Chemical Engineering Journal, v. 275, p. 245-252, 2015.

TORRES, Alberto Fernández. **Vulcanización de elastómeros con peróxidos orgânicos**. 2009. 243 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Instituto de Ciencia

y Tecnología de Polímeros, Madrid, 2010. Disponível em:
<https://core.ac.uk/download/pdf/19713584.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2021.

VEDOY, D. R. L. **Compostos de EVA modificados com resinas hidrocarbônicas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. UFRGS. Porto Alegre. 2006. Acesso em: 27 abr. 2021

VERDEJO, R. **Gas Loss and Durability of EVA Foams used in Running Shoes. School of Engineering - Metallurgy and Materials. The University of Birmingham.** 2003. 245 p. Acesso em: 18 abr. 2021

ZIMMERMANN, G. universidade de caxias do sul centro de ciências exatas e tecnologia programa de pós-graduação em engenharia de processos e tecnologias. **Desenvolvimento de compósitos expandidos de poli(etileno-co-acetato de vinila)-eva reforçados com pó de madeira e com fibra de bananeira**. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/814>>. Acesso em: 6 jun. 2021.

ZATTERA, Ademir J. *et al.* Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila - EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Caixas do Sul, v. 15, n. 1, p. 73-78, jan. 2005.

