

APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE EVA DA INDÚSTRIA DE CALÇADOS COMO AGENTE DE TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS

H. N. da Silva¹, C. R. Duarte¹, H. P. Cardoso¹, L. K. M. Gomes¹, R. Y. S. de Oliveira¹,
V. E. Santos¹, A. K. L. Santos¹; L. L. Sobrinho^{1,2,3}

¹Universidade Federal do Cariri - UFCA

²ledjane.sobrinho@ufca.edu.br

³Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Cariri,
Av. Tenente Raimundo Rocha S/N - Bairro Cidade Universitária, CEP: 63048-080,
Juazeiro do Norte - Ce, Brasil

RESUMO

O comportamento frágil das resinas termorrígidas pode ser modificado por meio da incorporação de agentes modificadores/tenacificantes, os quais promovem uma maior capacidade de deformação do polímero, aumentando sua energia de fratura. Entretanto, as técnicas atuais de modificação de termorrígidos são relativamente caras. O presente trabalho busca contribuir com a redução dos custos associados aos atuais métodos de tenacificação de termorrígidos, e, paralelamente, minimizar os problemas ambientais resultantes do descarte de resíduos do copolímero EVA, gerados pelo setor calçadista na região do Cariri, no estado do Ceará. As amostras foram submetidas a testes de tração e às análises térmicas de DSC e TGA. Os resultados mostraram que o EVA modificado mostrou-se eficiente como agente de tenacificação para a resina epóxi, elevando sua capacidade de deformação e estabilidade térmica. A adição de partículas de EVA provocou uma redução na resistência à tração e no alongamento da resina poliéster.

Palavras-chave: Termorrígidos, epóxi, poliéster insaturado, resíduos, EVA, tenacificação.

INTRODUÇÃO

Atualmente consolidado como um dos maiores do Brasil, o Pólo Calçadista do Cariri tem uma enorme contribuição para o desenvolvimento econômico da região, empregando centenas de pessoas. No entanto, o crescimento do setor calçadista na

região tem como consequência o aumento da geração de resíduos, especialmente resíduos de EVA (poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)]).

As resinas termorrígidas apresentam importância em variadas aplicações, devido às suas propriedades mecânicas, resistência a solventes, e estabilidade a temperaturas elevadas. Por outro lado, são inerentemente frágeis, apresentando baixa resistência a propagação de trincas⁽¹⁾. É possível um aumento da tenacidade desses materiais por meio da adição de agentes modificadores/tenacificantes, tais como elastômeros ou termoplásticos, que promovem uma maior capacidade de deformação do polímero e aumento da energia de fratura^(1,2). A adição de borrachas, tal como copolímero poliácrlonitrila butadieno carboxilado (CTBN) tem se mostrado o método mais eficiente de tenacificar estes sistemas poliméricos⁽³⁾. Porém, essas borrachas geralmente são importadas e apresentam alto custo.

Este trabalho busca melhorar as propriedades mecânicas de uma resina poliéster insaturada (termorrígida) por meio da reutilização de resíduos da indústria calçadista local. Almeja-se contribuir para a redução de custos relacionados aos métodos de tenacificação de termorrígidos, e concomitantemente, de problemas ambientais decorrentes do descarte de resíduos poliméricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Matriz polimérica

Epóxi: resina epoxídica DGEBA, com cura a quente, denominada comercialmente por Araldite - MY750BR; agente de cura (endurecedor) anidrido, de nome comercial Aradur - HY2918; acelerador/iniciador imidazole, comercialmente DY062, todos fabricados pela Huntsman Ltda. Utilizou-se a relação (indicada pelo fabricante) de 85% e 2% em massa de endurecedor e acelerador, respectivamente, com base na massa da resina.

Poliéster: resina poliéster insaturada de cura a frio, de nome comercial Resina Poliéster para Laminação, produzida pela empresa Tintas Iquine Ltda; catalisador a base de peróxidos, fabricado pela Royal Química Ltda.

A homogeneização de todos os sistemas poliméricos foi promovida por meio de agitação magnética e o ciclo de cura, realizado de acordo com a indicação das empresas fabricantes das resinas, 2 horas a 80°C e 2 horas a 120°C para epóxi e 24 horas a temperatura ambiente para poliéster.

Reforço

Nos sistemas poliméricos com ambas as matrizes utilizou-se como carga o resíduo de EVA cedido pela empresa IBK, Indústria de Borracha e Calçados Kaiana Ltda - Borracha E. V. A., localizada em Barbalha - Ce.

Métodos

Moagem

Uma vez que os resíduos são provenientes de cortes de chapas expandidas de EVA, as amostras necessitaram de uma moagem prévia, realizada em um multiprocessador. Em seguida as partículas foram separadas em diferentes granulometrias, com o auxílio de peneiras (ABNT, n° 20 e n° 40).

Funcionalização do EVA

Tentativas de incorporação com a matriz epoxídica, realizadas anteriormente, evidenciaram a necessidade de um tratamento químico de funcionalização, afim de se promover uma boa interação entre a matriz epóxi e as partículas de EVA. Para a incorporação na resina poliéster, as partículas do EVA não necessitaram de tratamento prévio.

O processo de funcionalização do EVA foi realizado em duas etapas: a primeira consistiu na hidrólise do copolímero, e a segunda no tratamento em meio ácido do EVA hidrolisado.

A hidrólise do EVA foi realizada seguindo-se o método de Mansur *et al.* Após a montagem da aparelhagem própria para um sistema sob refluxo, o copolímero de EVA reagiu com tolueno por 24 horas a 50°C, sob agitação constante. Em seguida, com a temperatura elevada para 70°C, uma solução metanódica de hidróxido de sódio foi adicionada ao sistema. A temperatura foi elevada para 110°C, e o sistema

permaneceu reagindo por 3 horas e em seguida teve sua temperatura reduzida para 60°C para a adição de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl). Após este processo o EVA hidrolisado foi submetido à filtração e secagem a vácuo⁽⁴⁾.

O tratamento em meio ácido do EVA hidrolisado foi realizado em um sistema sob refluxo. O EVA hidrolisado reagiu com uma solução aquosa de HCl por 30 minutos a 110°C sob agitação constante. Após o tempo reacional, o material foi secado a vácuo, macerado e peneirado em peneira nº 40 (ABNT). O EVA funcionalizado (hidrolisado e tratado em meio ácido) passará a ser sinalizado por EVA-FMA neste trabalho.

Preparo dos corpos-de-prova

Foram produzidos cinco grupos de corpos-de-prova, três com adição de partículas de EVA, para ensaio de tração conforme a Norma ISO 527-2, com dimensões apresentadas na Figura 1. As especificações de cada grupo são apresentadas na Tabela 1.

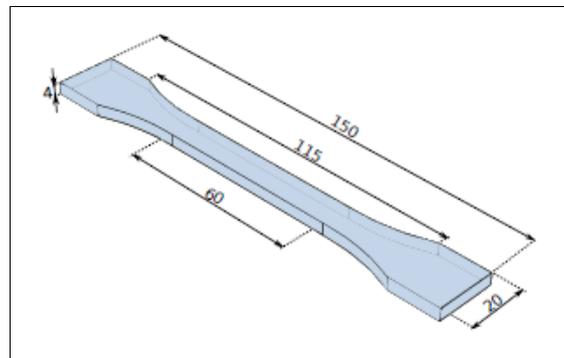


Figura 1: Dimensões (mm) do corpo-de-prova para ensaio de tração segundo a Norma ISO 527-2.

Fonte: SOBRINHO, et al., 2012.

Tabela 1: Grupos de corpos-de-prova produzidos

Grupo	Matriz	Reforço	Nº da peneira (ABNT)	Porcentagem (%)*
A	Epóxi	-	-	-
B	Epóxi	EVA-FMA	40	2
C	Poliéster	-	-	-

D	Poliéster	EVA	40	1
E	Poliéster	EVA	20	1

* Porcentagem sobre a massa da resina.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca WDW-300E de 300 kN de capacidade.

Foram realizadas análises térmicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) nos grupos A e B, afim de se verificar a influência da incorporação do EVA-FMA na temperatura de transição vítreas e na resistência térmica da resina epóxi.

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizadas com duas corridas de 0 a 250°C, ambas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50mL/min. Foi utilizado um calorímetro DSC-60A Plus SHIMADZU.

O equipamento de Análise Termogravimétrica (TGA) utilizado foi o modelo TGA 50 da SHIMADZU. Foi realizada uma corrida de 0 a 500°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com uma vazão de hidrogênio de 50 mL/min na amostra e na balança.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os três grupos de incorporações apresentaram boa distribuição e boa dispersão das partículas de EVA nas resinas epóxi e poliéster, evidenciando que houve uma boa interação matriz/reforço. Os corpos-de-prova são apresentados na Figura 2.

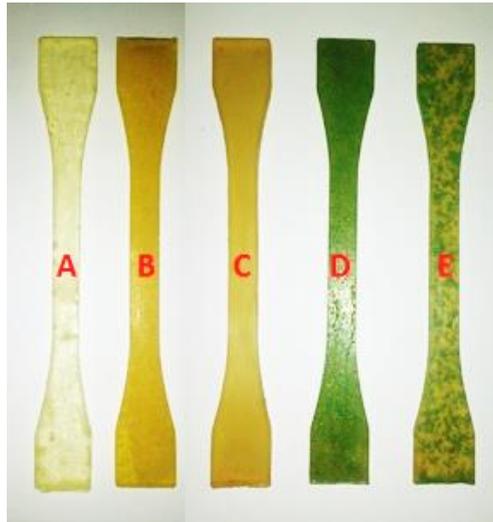


Figura 2: Corpos de prova confeccionados.

Ensaio mecânico de tração

O ensaio de tração foi realizado com intuito de avaliar a influência da adição do resíduo de EVA promoveu na resistência a tração e alongamento na fratura dos sistemas poliméricos produzidos.

Grupos A e B

A Tabela 2 lista os valores médios de tensão máxima e deslocamento máximo para a resina epóxi pura e com adição do EVA-FMA.

Tabela 2: Propriedades mecânicas médias dos sistemas poliméricos dos grupos A e B.

Sistema	Tensão média (MPa)	Deslocamento do travessão (mm)
A - Resina epóxi pura	53,90476	3,694
B - Resina epóxi + 1% EVA-FMA (n° 40)	45,12821	4,6972

Como observado na Tabela 2, a adição do EVA funcionalizado provocou uma redução na resistência à tração e um aumento no alongamento da resina epóxi. A resistência à tração passou, em média, de 53,90476 MPa na resina pura, para 45,12821 MPa com a adição do EVA-FMA, representando uma redução de aproximadamente 16,28 % na resistência à tração da resina. O alongamento na

fratura média passou de 3,694 mm na resina não modificada, para 4,6972 mm na resina com adição do resíduo, um ganho de aproximadamente 27,16 %. Este comportamento foi observado em trabalhos que utilizaram borracha CTBN^(2,3,6,7) e que utilizaram outros agentes modificadores, também visando a tenacificação do sistema polimérico^(8,9,10).

O aumento na deformação provocado pela adição do EVA-FMA deve-se à interação entre a resina e as partículas do resíduo, que contribuiu de forma significativa para uma redução na densidade de ligações cruzadas no sistema epoxídico.

Grupos C, D e E

A Tabela 3 lista os valores médios de tensão máxima e deslocamento máximo, para a resina poliéster pura e com adição do EVA com granulometrias distintas.

Tabela 3: Propriedades mecânicas médias dos sistemas poliméricos dos grupos C, D e E.

Sistema	Tensão média (MPa)	Deslocamento do travessão (mm)
C - Resina poliéster pura	40,88726	4,162
D - Resina poliéster + 1% EVA (n° 40)	24,47293	3,177
E - Resina poliéster + 1% EVA (n° 20)	22,34839	2,293

Foi observada uma redução na resistência à tração e no alongamento na fratura da resina poliéster com a adição de partículas de EVA. A tensão média passou de 40,88726 MPa na resina pura (Grupo C), para 24,47293 e 22,34839 MPa para os grupos D e E respectivamente. O alongamento médio na resina pura foi de 4,162 mm, e de 3,177 e 2,293 mm nos grupos D e E respectivamente. Em relação ao grupo C, houve um decréscimo de 40,15 e 45,34 % na tensão média para os grupos D e E respectivamente.

Os testes de tração apontam uma interação negativa entre a resina poliéster e as partículas de EVA, as quais acabaram atuando como pontos de concentração de

tensão, reduzindo a resistência mecânica do material. Entretanto a diminuição da granulometria de 20 para 40 (ABNT) proporcionou um aumento de 9,51 % na tensão média e de 38,55 % na deformação do sistema polimérico. Estes resultados apontam para a necessidade de realização de novos testes em função da partículas de EVA.

Análises térmicas

Foram realizadas análises térmicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) nos grupos A e B.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Por meio de análises de Calorimetria Diferencial de Varredura, verificou-se a influência da incorporação de EVA-FMA na Temperatura de Transição Vítrea (Tg) do sistema polimérico. Foram realizadas duas corridas de aquecimento nas amostras. A primeira com o intuito de eliminar o histórico térmico da amostra, a segunda afim de se determinar a Tg do sistema.

A temperatura de transição vítrea ou Tg é um valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, as cadeias poliméricas da fase amorfa ganhem mobilidade, possibilitando mudanças em sua conformação. Algumas propriedades mudam com a Tg, como o módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão, o que altera o comportamento do material polimérico⁽⁵⁾.

Observa-se nos gráficos abaixo (Figuras 3 e 4) que a amostra modificada com EVA-FMA apresentou uma redução na Tg em relação à resina pura. A resina pura apresentou uma Tg de aproximadamente 120°C, já a resina modificada apresentou uma Tg de aproximadamente 96°C.

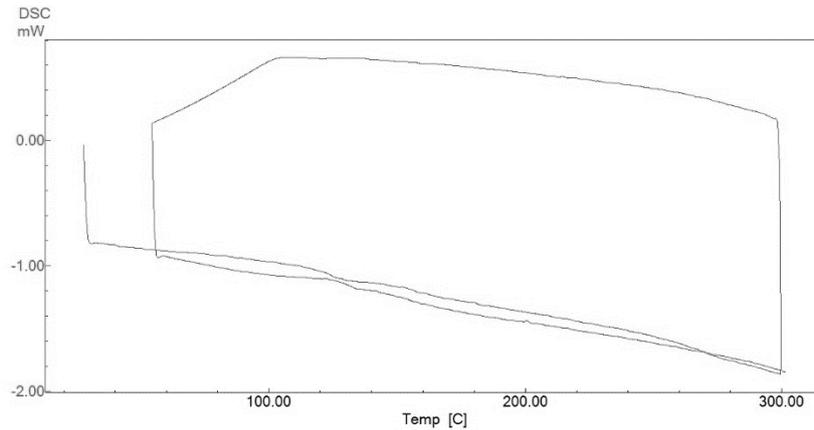


Figura 3: Curvas de DSC para a resina epóxi pura

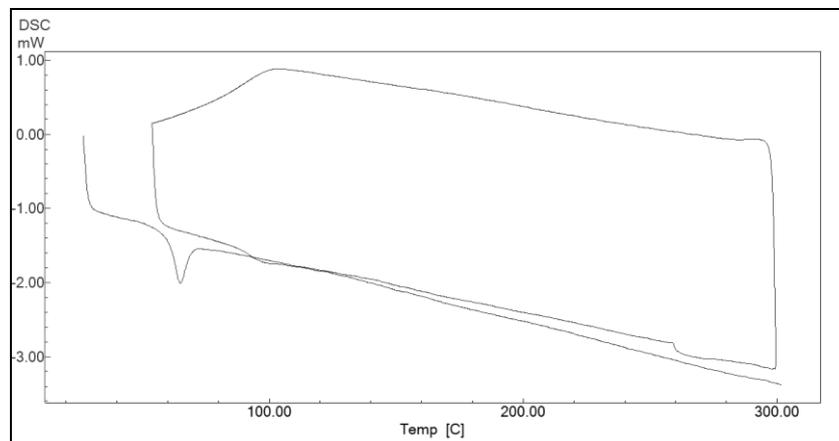


Figura 4: Curvas de DSC para a resina epóxi modificada com EVA-FMA

SOBRINHO *et al.* observou o mesmo comportamento, no qual a adição de EVA à resina promoveu uma redução de cerca de 14% na Tg do sistema polimérico. A Tg da resina pura passou de 117,35°C para 99,88°C após a adição de 1,0% de EVA. Tal resultado já era esperado, uma vez que a redução da Tg está associada a adição de um componente mais flexível à resina epóxi⁽¹¹⁾.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos sistemas poliméricos produzidos com resina epóxi foi verificada por meio de análises termogravimétricas. Nas Figuras 5 e 6 observa-se as curvas obtidas para os sistemas com e sem modificação, respectivamente. A análise das curvas mostra que as temperaturas de degradação foram de 372,98 e 400,85°C para a resina pura e modificada, respectivamente. A adição de EVA-FMA à resina epóxi aumentou a resistência térmica do sistema em 27,87°C (7,47%).

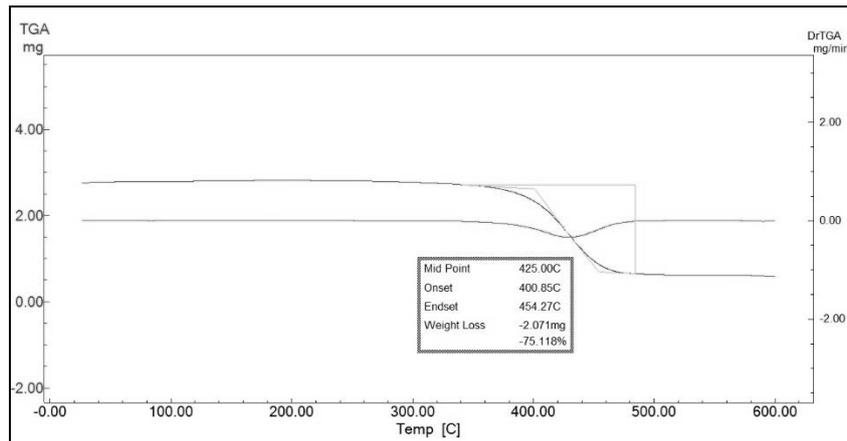


Figura 5: Curvas de TGA para a resina epóxi modificada com EVA-FMA

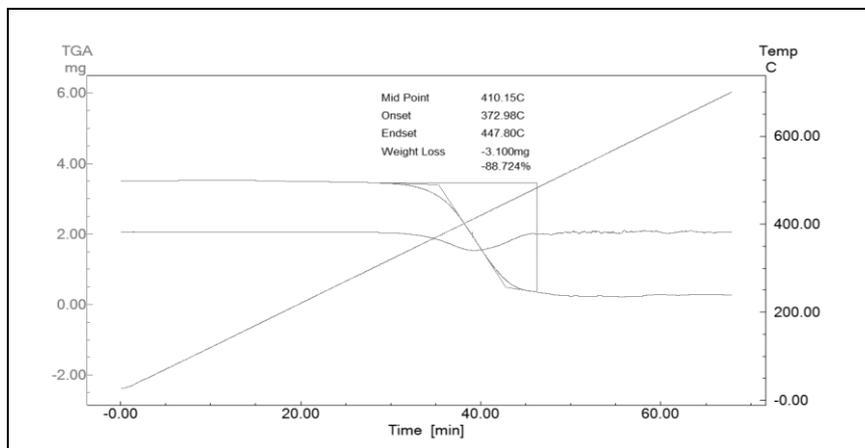


Figura 6: Curvas de TGA para a resina epóxi modificada com EVA-FMA

Comportamento que também foi descrito por SOBRINHO *et al.*, onde as temperaturas de degradação para os sistemas poliméricos sem e com 0,5 e 1,0 % de EVA foram de 424,94°C, 434,49°C e 442,29°C, respectivamente. Houve também um aumento na temperatura de degradação com aumento do percentual de EVA na resina⁽¹¹⁾.

CONCLUSÕES

O processo de modificação do EVA para incorporação à resina epóxi mostrou-se efetivo, proporcionando um aumento no alongamento e na resistência térmica da resina pura.

A incorporação de EVA-FMA na resina epóxi promoveu a sua tenacificação. O EVA funcionalizado desempenhou de forma correta seu papel como agente de tenacificação da resina, fornecendo-lhe uma maior capacidade de deformação.

A resina poliéster instaura apresenta certa afinidade com o EVA, fato comprovado pela boa dispersão e distribuição das partículas do EVA nos corpos de prova. Tal afinidade não se refletiu de forma positiva na resistência à tração e no alongamento, onde a incorporação do EVA provocou uma redução nas propriedades da resina pura. Entretanto, pode-se observar que a diminuição da granulometria das partículas de EVA incorporadas à resina poliéster provocou um aumento na resistência a tração e no alongamento. Tal resultado evidencia a necessidade de teste futuros com granulometrias mais finas

AGREDECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Cariri (PIBIC - UFCA).

REFERÊNCIAS

1. MAY, C. A., editor. **Epoxy Resins – Chemistry and Technology**. Marcel Dekker, New York, NY, 2 edition, 1988.
2. LOWE, A.; KWON, O. H. and MAI, Y. W. **Fatigue and fracture behaviour of novel rubber modified epoxy resin**. *Polymer*, 37(4):565-572, 1995.
3. SOBRINHO, L. L.; CALADO, V. M. A., and BASTIAN, F. L. **Effects of rubber addition to an epoxy resin and fiber glass-reinforced composite**. *Polymer Composites*, 33(2):295-305, 2012. ISSN 1548-0569. doi: 10.1002/pc.21265.
4. MANSUR, C. R. E.; PASSOS, L. B.; ALVARES, D. R. S.; LUCAS, E. F. **Modificação Química de Copolímero de Etileno-Coacetato de Vinila (Eva) para ser Testado como Aditivo para Óleo Lubrificante**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, RJ, 2003.
5. CANEVAROLO JR, Sebastião V. *Ciência dos polímeros*. **Artiliber editora, São Paulo**, 2002.
6. THOMAS, R., ABRAHAM, J., THOMAS, S. P., **“Influence of carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile) loading on the mechanical and thermal properties of cures epoxy blends”**, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 42, pp. 2531–2544, (2004).

7. PHAM, S., BURCHILL, P. J., “**Toughening of vinyl ester resins with modified polybutadienes**”, *Polymer*, v. 36, n. 17, pp. 3279–3285, (1995).
8. CHIKHI, N.; FELLAHI, S.; BAKAR, M. **Modification of Epoxy Resin Using Reactive Liquid (ATBN) Rubber**. *European Polymer Journal*, v.38, pp. 251-264, (2002).
9. OZTURK, A., KAYNAK, C., TINCER, T., “**Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin**”, *European Polymer Journal*, v. 37, pp. 2353–2363, (2001).
10. PHAM, S., BURCHILL, P. J., “**Toughening of vinyl ester resins with modified polybutadienes**”, *Polymer*, v. 36, n. 17, pp. 3279–3285, (1995).
11. SOBRINHO, L. L., **Avaliação da Incorporação de Resíduos de EVA em Resina Epóxi**, Programa de bolsas de produtividade em pesquisa e estímulo à interiorização - BPI edital - 05/2012 RELATÓRIO FINAL, (2014).

SHOES INDUSTRIES EVA WASTE USED AS TENACITY GAIN AGENT OF THERMOSETTING POLYMERS

ABSTRACT

The fragile behavior of thermosetting resin may be modified through the incorporation of modifying agents, which raise the capability of polymer deformations, increasing the rupture energy. Thought the current techniques of modifying thermoplastics are quite expensive. This study aims to contribute to the existing thermoplastic resin tenacity gain costs reduction and to minimize the environmental problems caused by the EVA waste from shoes manufacturing industries at the Cariri region, state of Ceará, Brazil. The samples were put through tensile testing and DSC and TGA tests. The results showed that the modified EVA is efficient as modifying agent of epoxy resin, increasing its deformation capacity and thermic stabilization. Also, the addition of EVA particles on polyester resin lead to a decreasing on the resin tensile strength.

Keywords: Thermosetting, epoxy, unsaturated polyesters, waste, EVA, tenacity gain.