

## ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE RESÍDUOS DE EVA PROVENIENTES DA INDÚSTRIA CALÇADISTA VISANDO A RECICLAGEM QUÍMICA

Raquel Martins Montagnoli<sup>1</sup>, Sabrina Moretto Darbello Prestes<sup>1</sup>, Sandro Donnini Mancini<sup>1</sup>,  
Antônio Rodolfo Júnior<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual Paulista, *Campus* Experimental Sorocaba;

<sup>2</sup> Braskem S/A.

### RESUMO

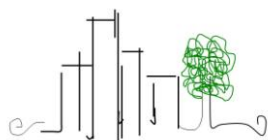
A indústria calçadista gera um montante elevado de resíduos, grande parte compostos por poli(etileno)-co-(acetato de vinila), o EVA, na forma de retalhos de placas expandidas. Neste trabalho cinco resíduos calçadistas distintos de EVA foram caracterizados através de Análise Termogravimétrica. A partir desta determinou-se as etapas de degradação, os teores de material remanescente e de acetato de vinila dos resíduos. Essa análise é importante, pois o EVA mais utilizado pela indústria calçadista é a versão termofixa do copolímero que contém por volta de 18-28% de teor de acetato de vinila. O EVA vermelho apresentou o maior teor de acetato entre as amostras, em torno de 20 %.

### INTRODUÇÃO

De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria de Plásticos (ABIPLAST), o consumo de resinas termoplásticas no Brasil em 2007 foi de 4,8 milhões de toneladas, sendo que o poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)], o EVA, representa cerca 1% deste montante, 48 mil toneladas (CASTRO, 2008).

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

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



O EVA é formado pelo encadeamento de seqüências aleatórias de polietileno e poli (acetato de vinila), sendo o mais utilizado pela indústria calçadista a versão termofixa do copolímero que contém por volta de 18-28% de teor de acetato de vinila. (ZATTERA *et al*, 2005).

A reticulação (formação de ligações covalentes entre as cadeias, também chamada vulcanização) necessária para a formação de um termofixo é promovida com o auxílio de peróxidos. Durante a vulcanização ocorre a decomposição térmica do peróxido e os radicais livres formados abstraem o hidrogênio do grupo acetato de duas cadeias adjacentes e os radicais poliméricos formados se combinam em uma ligação covalente C-C. A vulcanização por peróxidos é muito aplicada para polímeros sem insaturações na cadeia principal, casos em que prefere o enxofre (CAMPOS 2008; ZATTERA *et al*, 2005; DA COSTA, VISCONTE & NUNES, 2003). Um dos peróxidos mais utilizados para a vulcanização do EVA é o de dicumila ( $C_{18}H_{22}O_2$ ), também empregado na vulcanização de borracha de silicone e XLPE (polietileno com ligações cruzadas) (CAMPOS, 2008).

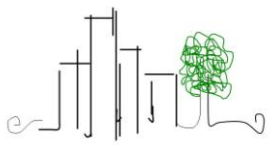
Os objetivos desse trabalho são de caracterizar termogravimetricamente cinco amostras de resíduo de EVA distintas da indústria calçadista, visando obter o teor de acetato de vinila para avaliar o potencial de cada amostra para reciclagem química.

## METODOLOGIA

Cinco resíduos calçadistas distintos de EVA, nas cores cinza, preto, rosa, verde e vermelho, respectivamente, foram caracterizados através de análises termogravimétricas. Essas análises (TG/DTG) foram realizadas no Centro de Caracterização de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um módulo termogravimétrico Q500 (TA Instruments). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (23°C) a 800°C (numa taxa de aquecimento de 20°C/min), empregando-se atmosfera dinâmica nitrogênio ( $N_2$ ), com vazão de 50 mL/min. A partir desta análise determinou-se as etapas de degradação, os teores de material remanescente e de acetato de vinila dos resíduos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são apresentadas as curvas TG e DTG da amostra de resíduo de EVA vermelho. Para esta amostra é possível observar três etapas de degradação, a primeira em torno de 230 a 400°C, a segunda em torno de 400 a 500°C e a terceira na faixa de temperatura entre 510 e 700°C. A primeira está relacionada com a degradação de acetato de vinila (VAc), formando ácido acético, a segunda etapa refere-se à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H), já a



terceira está relacionada possivelmente à degradação da carga inorgânica presente no resíduo (ZATTERA *et al*, 2005). As outras amostras também apresentaram as mesmas três etapas de degradação, porém com pequenas variações das faixas de temperatura. Também pode ser extraído destas análises a porcentagem de carga inorgânica do resíduo, da ordem de 20% em massa, sendo a massa residual de 16,14%.

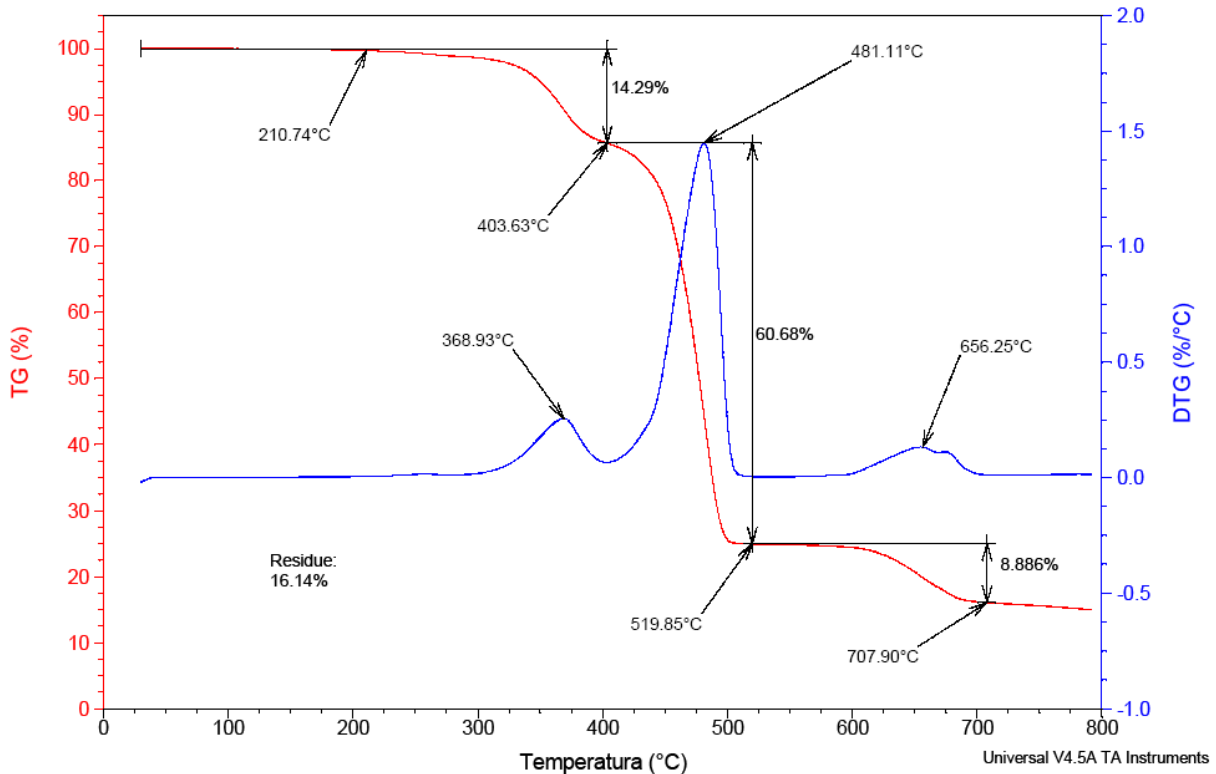
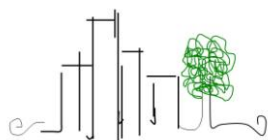


Figura 1. Curvas TG e DTG da amostra de EVA vermelho.

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

$$TVAc = (MMAcP(\%) \times MMAV) / MMAAc \quad (1)$$

Os resultados dos valores obtidos a partir do TG, bem como o teor de acetato de vinila (TVAc) de todas as amostras de EVA avaliadas estão dispostos na Tabela 1. Por meio desta é



possível avaliar que o EVA vermelho é o que apresenta maior teor de acetato de vinila (20,47%), porém os resíduos de EVA preto e verde também apresentaram valores de TVAc dentro do esperado, entre 18-28%. Já os resíduos de EVA rosa e cinza apresentaram valores de TVAc fora desse padrão, sendo o último o que apresentou o teor mais baixo dentre os avaliados (14,67%), o que pode resultar em produtos com características diferentes dos utilizados atualmente pela indústria calçadista.

**Tabela 1.** Resultados obtidos da Análise Termogravimétrica

AMOSTRA	1º perda de massa (%)	2º perda de massa (%)	3º perda de massa (%)	Massa residual (%)	Teor de acetato [TVAc]
EVA rosa	12,27	56,27	11,80	19,66	17,58
EVA preto	13,33	54,14	13,42	19,11	19,10
EVA verde	13,61	59,02	10,10	17,27	19,49
EVA cinza	10,24	55,75	13,45	20,56	14,67
EVA vermelho	14,29	60,68	8,89	16,14	20,47

## CONCLUSÃO

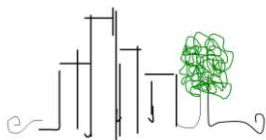
A análise termogravimétrica do resíduo de EVA elaborada neste trabalho é relevante para obtenção do teor de acetato de vinila dos resíduos, informação esta fundamental para análise da viabilidade da reciclagem química deste material. A indústria calçadista utiliza a versão termofixa do copolímero que contém por volta de 18-28% desse teor. Os resultados permitiram concluir que os resíduos de EVA preto, verde e vermelho, que apresentaram valores de TVAc de 19,10%, 19,49% e 20,47%, respectivamente, são os mais indicados para a possível reciclagem química.

## REFERÊNCIAS

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

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

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



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

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