



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

AVALIAÇÃO DO RESÍDUO INDUSTRIAL DE EVA EXPANDIDO COMO AGENTE NUCLEANTE COM RESINA VIRGEM

Carlos E. Avelleda^{2*} (M), Ruth. M. C. Santana¹ e Edson L. Francisquetti²

1 - Departamento de Materiais - EE- Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves, 9500, Bloco 74, UFRGS, CEP: 91.501-970, Porto Alegre/RS

2 - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - IFRS

Av. São Vicente, 785, Cinquentenário, CEP: 95180-000, Farroupilha/RS,

carlos.avelleda@farroupilha.ifrs.edu.br

Resumo: Impurezas podem atuar como agentes promotores de nucleação e este trabalho aborda o poder nucleante exercido pelo resíduo industrial pré-uso do EVA expandido em blendas com resina virgem. Foram avaliados os efeitos da adição do resíduo sobre a taxa de nucleação por meio da análise térmica (DSC) de amostras produzidas com três teores distintos de adição de resíduo, zero, 10 e 40 pcr e que receberam, também, expansor, reticulante, carga, lubrificantes e kicker. Os resultados evidenciam a ação do resíduo industrial do EVA expandido como agente nucleante e as conclusões contribuem para o desenvolvimento tecnológico do reaproveitamento deste material que atualmente apresenta índices extremamente baixos de reciclagem devido às escassas opções disponíveis em relação à reciclagem de materiais reticulados e à usual complexidade existente no processamento de materiais expandidos.

Palavras-chave: EVA, espuma, reciclagem, nucleação.

EVALUATION OF INDUSTRIAL RESIDUE OF EVA EXPANDED AS NUCLEANT AGENT WITH VIRGIN RESIN

Abstract: Impurities can act as nucleation promoters agents and this work covers the nucleante power exercised by EVA industrial waste pre-use in blends with virgin resin. We evaluated the effects of the addition of the residue on the nucleation rate by means of thermal analysis (DSC) of samples produced with three different levels of addition of residue, zero, 10 and 40 pcr and who received, too, Expander, Crosslinking agent, filler, lubricant and kicker. The results demonstrate the action of industrial residue of EVA expanded as nucleante agent and the conclusions contribute to the technological development of the reuse of this material that currently offers extremely low rates of recycling due to the meager options available in relation to the lattice materials recycling and the usual complexity.

Keywords: EVA, foam, recycling, nucleation.

Introdução

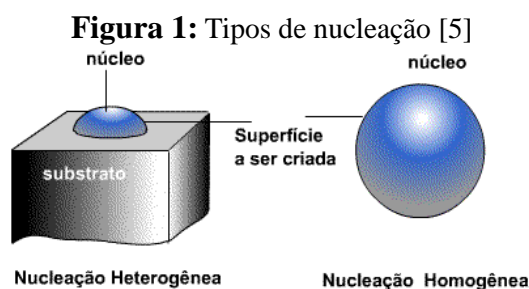
No mercado consumidor a demanda pelo EVA expandido se deve a suas características de maciez, flexibilidade e baixo peso aliados ao custo compensador, mostrando-se um material extremamente versátil devido às suas características físicas e mecânicas, oferecendo facilidade de “conformação” com considerável resiliência (efeito memória) e custo atrativo, pertencendo à CLASSE II B - RESÍDUO INERTE (ABNT NBR10004/04).

O controle desta expansão é uma tarefa complexa, o que frequentemente exige dos técnicos grande dedicação no desenvolvimento de recursos tecnológicos para otimização dos fatores que determinam as características desejadas do produto, principalmente a cristalinidade assumida pelo material em função do seu processamento e da aditivação recebida [4].

Na prática os maiores problemas decorrem da dificuldade em se ter estabilidade dimensional nas peças produzidas e esta heterogeneidade nas dimensões se deve a uma falta de uniformidade na expansão gerada pela ação do gás e na dispersão dos componentes do material [1; 3].

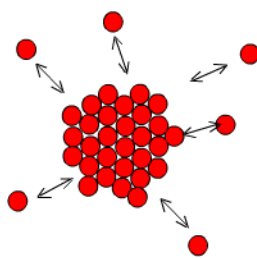
Se sabe que a estabilidade dimensional também é influenciada pelo aumento da fase cristalina. O início do processo de cristalização se dá com a nucleação que é a etapa onde são criadas as

condições que levam as moléculas do material a se aproximarem e se agruparem. O fenômeno que dá origem aos primeiros cristais é denominado por “Nucleação Primária”. Logo em seguida acontece a chamada “Nucleação Secundária” onde os primeiros cristais existentes aumentam de tamanho produzindo fragmentos que formam novos cristais com uma velocidade que chamamos de “Taxa de Cristalização”. Quanto mais alta esta taxa maior é a quantidade de cristais formados por intervalo de tempo e, conseqüentemente, menor será o tamanho de cada um, Já uma menor taxa de cristalização leva a cristais maiores. É a chamada “Fase de Crescimento”. Por outro lado, tem-se que o tamanho dos cristais influencia o comportamento mecânico do material, daí a importância da Taxa de Cristalização. A partir daí tem-se estruturas organizadas chamadas de cristais que constituem o material, o qual pode possuir um elevado grau de pureza ou, pelo contrário, pode conter inclusões, como são chamadas as impurezas. Substâncias puras dão origem a uma nucleação homogênea, enquanto que a presença de impurezas leva a uma nucleação heterogênea onde se tem a formação de substratos que servem de base para a nucleação com a posterior formação dos cristais (Fig. 1).



Entretanto as impurezas trazem consigo uma consequência que, justamente, é o tema deste trabalho, a ação de agentes nucleantes, ou seja, elementos ou componentes que facilitam a nucleação do material, aumentando, desta maneira, a Taxa de Cristalização. A princípio, qualquer impureza pode ser considerada como agente nucleante, exemplos seriam o resíduo adicionado durante o processamento do EVA expandido ou mesmo a carga utilizada, o carbonato de cálcio (CaCO_3). A nucleação marca o início da reorganização estrutural do material onde se observa o surgimento de cristais durante a solidificação (Fig. 2), momento em que a energia do sistema diminui.

Figura 2: Processo de nucleação



Nesse sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar a ação exercida pela adição de resíduo industrial pré-uso (EVAri) na condição de agente nucleante. A temperatura é uma variável de grande importância quando se trata de transformação de fases. Fatores como a variação de Entalpia, a temperatura de transição vítrea e de cristalização, a temperatura de fusão, entre outros, assumem destacada importância na análise das transformações ocorridas e por meio destes fatores se torna possível identificar parâmetros de processamento indispensáveis ao controle do processamento.

Experimental

Materials:

Tabela 1: proporção dos componentes utilizados nas blendas.

Componente	Quantidade em pcr
Resina de EVA (HM2528 Braskem) – 28% de acetato	100
Carbonato de Cálcio (Carbomil) - carga	40
EVARI (resíduo Grendene) - carga e agente nucleante	0 ou 10 ou 40 (Aglutinado)
Azodicarbonamida (Porofor BR da Lanxess) - agente expensor	1 a 3
Peróxido (Perkadox 14/40 Akzo) - agente reticulante	0,9
Estearato de Zinco (Rhodia) - agente lubrificante	3,6
Ácido esteárico (Barlocher) - agente lubrificante	1
Óxido de Zinco (BS300 Brazinco) - kicker	1 a 2

Na Tabela 1 são apresentados os materiais e composição usadas para preparação de placas de copolímero de etileno acetato de vinila-EVA expandido sem e com a presença de carga (resíduo industrial de EVA do ramo calçadista).

Processamento

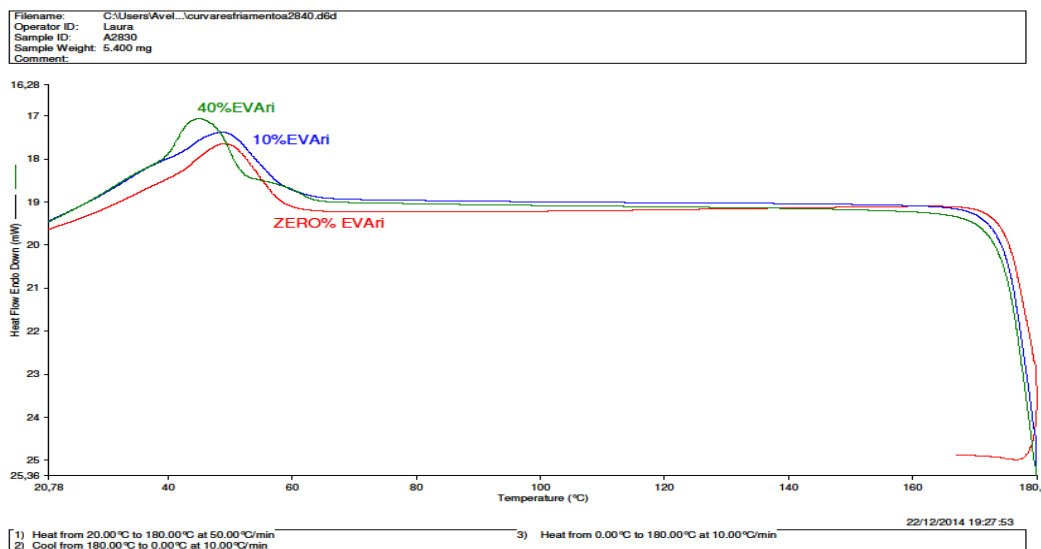
Inicialmente, o resíduo industrial de EVA (EVARI) composto de lâminas e placas pré-uso coletadas junto a empresa calçadista, com espessura entre 6 e 8, foi aglutinado.

Após, a mistura entre EVA virgem, aditivos e a carga de EVARI foi realizada exclusivamente com uso de cilindros (calandra) com adição manual dos componentes em Calandra MH por quatro minutos a 40°C.

O processamento final foi realizado em uma prensa térmica MH-8 ton a 200°C por 10 a 12 minutos. A caracterização térmica das amostras de EVA expandido foi por DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura), usando o equipamento Perkin Elmer DSC 6000 (IFRS) com dois ciclos de aquecimento da temperatura ambiente até 200°C e resfriamento com taxa de 10°C/min.

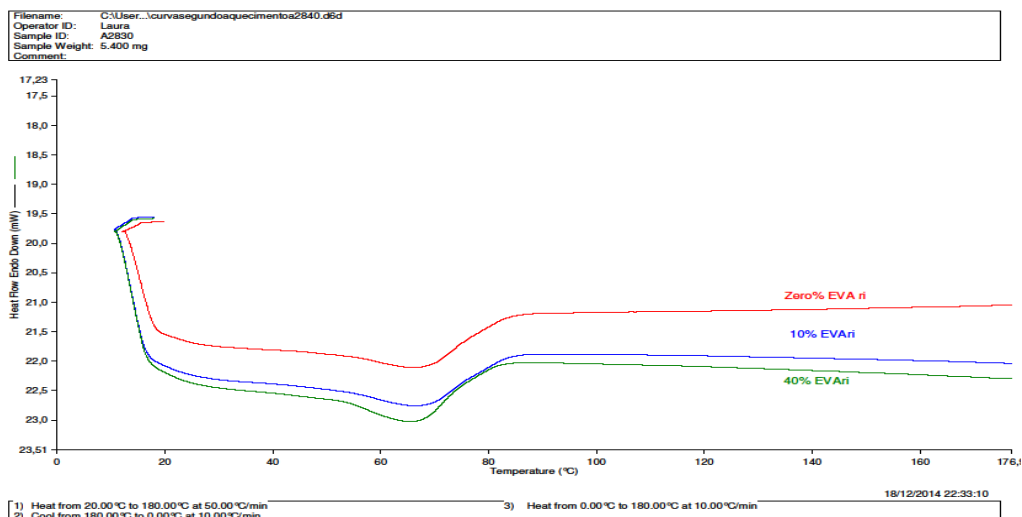
Resultados e Discussão

Figura 3: Curvas sobrepostas de Cristalização das amostras avaliadas em ensaio de DSC.



Na Fig. 3 são apresentadas as curvas térmicas sobrepostas obtidas no processo de resfriamento por DSC, onde é observada a presença de um evento exotérmico correspondente à cristalização do Polietileno do EVA. Verifica-se que o aumento do teor da carga (EVAri) originou um alargamento dos picos e um decréscimo da temperatura de cristalização (T_c), resultado interessante, podendo ser uma indicação de que a carga usada (EVAri) estaria atuando como agente nucleante, auxiliado pelo alto conteúdo do CaCO_3 , sendo que, conforme literatura, esta carga inorgânica influencia na cinética de nucleação de cristalitos [6]. Não houve controle da atmosfera.

Figura. 4: Curvas de DSC sobrepostas da segunda fusão das amostras avaliadas.



Na Fig. 4 são apresentadas as curvas térmicas sobrepostas obtidas por DSC correspondentes ao segundo aquecimento, onde é possível visualizar a presença de um evento endotérmico correspondente à fusão do Polietileno do EVA. Verifica-se que o aumento do teor da carga (EVAri) originou um aumento na intensidade dos picos (maior entalpia de fusão) e com um deslocamento para a esquerda da temperatura de fusão (T_f), resultado que confirma que a carga usada (EVAri) estaria atuando como agente nucleante.

Tabela 2: Dados do DSC das amostras da etapa 2.

AMOSTRA	PRIMEIRO RESFRIAMENTO			SEGUNDO AQUECIMENTO			
	T_{Onset} (°C)	Temp. de Cristalização (°C)	Entalpia de Cristalização ΔH_c (J/g)	T_{Onset} (°C)	Temp. Fusão T_f (°C)	Entalpia de Fusão ΔH_f (J/g)	Grau de Cristalinidade X_c (%)
EVA-0 ri	34,6	49,0	-31,5	40,2	66,7	36,3	36,0
EVAri-10	34,5	48,5	-38,4	40,6	66,7	33,1	32,8
EVAri-40	37,0	45,1	-33,1	43,0	65,3	56,8	56,4

Na Tabela 2 é apresentado um resumo de todas as propriedades obtidas pela análise de DSC correspondente às amostras avaliadas, onde é confirmado quantitativamente que o aumento do teor de carga de EVAri (40pcr) levou a um decréscimo da temperatura de cristalização, um aumento da entalpia de fusão e portanto um aumento no grau de cristalinidade.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos pela análise de DSC conclui-se que a adição de resíduo (EVAri) desloca a temperatura de cristalização do material, comprovando-se a teoria de que impurezas são agentes nucleantes. Da mesma forma, observa-se nos termogramas apresentados a diminuição das temperaturas de fusão e de cristalização com o aumento do teor de reciclado, comprovando-se a ideia de que a energia do sistema diminui com a nucleação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao LAPOL/UFRGS, ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Câmpus Farroupilha. Também gostariam de agradecer as empresas Grendene S. A. e a Beplast Indústria e Comércio de Plásticos Ltda

Referências Bibliográficas

1. J. B. Azevedo; M. A. Chavez; R. A. C. Junior; R. G. P. Oliveira; M. S. Rabello. *Propriedades físicas e mecânicas de espumas de EVA/EPDM*, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2009, 38-44.
2. C. Buffon; W. Gonzalez. *Materiais para calçados: Solados e palmilhas de montagem*. Centro tecnológico do couro, calçados e afins – CTCCA, Porto Alegre, 2002, 57 p.
3. W. D. Callister Jr. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2002, 589 p.
4. S. V. Canevarollo Jr. *Ciência dos polímeros : um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Ed. Artliber, São Paulo, 2002, 183p.
5. R. A. Donald; P. F. Pradeep; W. Wendelin. *The Science and Engineering of Materials*. Sixth Edition, SI Edition.
6. M. Rabello; M. A. de Paoli. *Aditivção de Termoplásticos*. Ed. Artliber, São Paulo, 2013, 357 p.