



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**Propriedades mecânicas e reológicas de compósitos de  
copolímero de etileno acetato modificado com seus  
rejeitos advindos da indústria calçadista**

**CRISTIANO ZENAIDE PAIVA JÚNIOR**

João Pessoa-Paraíba

Dezembro-2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**Propriedades mecânicas e reológicas de compósitos de  
copolímero de etileno acetato modificado com seus  
rejeitos advindos da indústria calçadista**

**CRISTIANO ZENAIDE PAIVA JÚNIOR**

Dissertação apresentada ao  
programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais,  
como requisito parcial para  
obtenção do título de MESTRE EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucineide Balbino da Silva**

**Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana de Carvalho Fim**

João Pessoa-Paraíba

Dezembro-2020

**Catálogo na publicação  
Seção de Catalogação e Classificação**

P149p Paiva Júnior, Cristiano Zenaide.

Propriedades mecânicas e reológicas de compósitos de copolímero de etileno acetato modificado com seus rejeitos advindos da indústria calçadista / Cristiano Zenaide Paiva Júnior. - João Pessoa, 2021.  
144 f.

Orientação: Lucineide Balbino da Silva.  
Coorientação: Fabiana de Carvalho Fim.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia de materiais. 2. Compósitos. 3. EVA. 4. Propriedades mecânicas. 5. Reologia. I. Silva, Lucineide Balbino da. II. Fim, Fabiana de Carvalho. III. Título.

UFPB/BC

CDU 620.1(043)

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais, Francisca Pereira Lopes Zenaide e Cristiano Zenaide Paiva, que me deram as condições de estudo para alcançar este objetivo.*

*Dedico também a minha amada esposa, Katiuse Andrezza, que sempre me incentivou e teve sempre o carinho e a compreensão neste período.*

## AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos:

Ao meu gestor da Alpargatas S.A., Caio Cintra, por ter apoiado a minha participação neste mestrado, sem esse apoio este projeto não teria sido possível.

À professora Dra. Lucineide Balbino da Silva pela orientação, dedicação e paciência comigo durante todo programa.

À professora Phd. Fabiana de Carvalho Fim, por ter aceito a co-orientação e auxílio nas discussões dos resultados.

Ao professor Phd. Rogério Santana Peruchi, pela grande ajuda e paciência no entendimento das análises estatísticas

Ao Técnico de Laboratório de Polímeros André Rômulo Rozado de Sousa, pelo auxílio nas análises reológicas, sempre prestativo disposto a ajudar.

À equipe do Laboratório da Alpargatas S.A., principalmente nas pessoas de Bruna Cavalcanti e Antônio Almiran, a primeira por ter sido sempre solícita e por ter contribuído tanto nas questões técnicas quanto no apoio da pesquisa. O segundo por ter me acolhido ainda como estagiário em 2004 e por ter me ensinado muito no período que trabalhei no Laboratório.

Aos Laboratórios dos Cursos de Engenharia de Materiais, Engenharia Mecânica e Engenharia de Energias Renováveis da UFPB pelas realizações das caracterizações reológica, térmica e estrutural.

Aos professores do PPCEM que eu tive contato e que me ensinaram muito nessa volta aos estudos.

À família de minha esposa, nas pessoas de Lelia e Dona Severina, por terem me apoiado em todos os momentos.

À todos que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

## RESUMO

Atualmente há um grande interesse na redução e aproveitamento de rejeitos gerados pela indústria. Além do ganho ambiental podem-se obter ganhos econômicos com uma melhor gestão desses rejeitos. Ainda não há muitos estudos para o aproveitamento de resíduos gerados pela indústria calçadista, principalmente no aproveitamento dos resíduos de EVA. Neste trabalho foi avaliada a influência da incorporação de rejeitos micronizados de EVA oriundos do processo de injeção de entressolas para calçados esportivos em compósitos de EVA. Os rejeitos de galhos de injeção e entressolas defeituosas foram triturados e micronizados. Foram preparadas três misturas com 15 phr, 25 phr e 35phr de rejeito micronizado. As propriedades mecânicas, térmicas e reológicas foram avaliadas em comparação ao composto atualmente utilizado na indústria. A micronização do rejeito de EVA alcançou um tamanho de partícula micrométrico com um diâmetro médio de 53,06  $\mu\text{m}$ . Na termogravimetria (TG/DTG) foi observado que com o aumento do teor de EVA micronizado houve um retardo na desacetilação dos compósitos de EVA quando comparado ao composto de EVA normal de produção. Um estudo estatístico com análise de regressão linear das propriedades mecânicas foi conduzido para investigar as composições que originaram as melhores propriedades. Os resultados indicaram que as propriedades de encolhimento e resistência ao rasgo aumentaram com o conteúdo de EVA-w devido ao EVA-w atuar como agente de nucleação de células aumentando a densidade celular de espuma de EVA. A propriedade do conjunto de compressão aumentou com o conteúdo de EVA-w devido à diminuição da elasticidade da matriz. Para dureza, resistência à tração e alongamento na ruptura observou-se que o EVA-w atua como enchimento de reforço. Um estudo estatístico baseado em índices de desempenho de propriedades mecânicas, bem como uma análise de custos, ambos foram realizados para investigar os compósitos. Para as propriedades mecânicas, exceto a retração linear média obtida para o compósito com 35 phr de EVA-w, todos os outros compósitos estudados atenderam às especificações para entressola de calçados esportivos. Os compósitos submetidos no reômetro de torque foram analisados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) que mostrou que durante a mistura não houve novas reticulações e que com a adição do rejeito micronizado a banda de Carbonato de Cálcio tende a não aparecer. Além disso, também foi avaliada a

influência da adição do EVA micronizado nos parâmetros reológicos dos compostos de EVA por reometria de torque. Verificou-se que com o aumento do rejeito micronizado houve um aumento na tensão de cisalhamento e que para todas as amostras foi observado um comportamento pseudoplástico. Foi realizada uma análise de custo dos compostos estudados e observou-se que com o aumento da incorporação do rejeito há uma diminuição do custo/kg das formulações.

Palavras-chaves: Compósitos, EVA, propriedades mecânicas, reologia, rejeito.

## ABSTRACT

Nowadays, there is great interest in the reduction and use of waste generated by the industry. In addition to the environmental gain, economic gains can be obtained with better management of these tailings. There are still not many studies for the use of waste generated by the footwear industry, mainly in the use of EVA waste. In this work, the influence of the incorporation of micronized EVA tailings from the injection process of midsoles for sports shoes in EVA composites was evaluated. The defects of injection branches and defective midsoles were crushed and micronized. Three mixtures were prepared with 15 phr, 25 phr and 35phr of micronized waste. The mechanical, thermal and rheological properties were evaluated in comparison to the compound currently used in the industry. The micronization of the EVA tailings reached a micrometric particle size with an average diameter of 53.06  $\mu\text{m}$ . In thermogravimetry (TG / DTG) it was observed that with the increase in the micronized EVA content, there was a delay in the deacetylation of EVA composites when compared to the normal production EVA compound. A statistical study with linear regression analysis of the mechanical properties was conducted to investigate the compositions that gave rise to the best properties. The results indicated that shrinkage and tear strength properties increased with EVA-w content due to EVA-w acts as nucleation cell agent increasing cell density of EVA foam. The compression set property increased with EVA-w content due to decrease of matrix elasticity. For hardness, tensile strength and elongation at break was observed that EVA-w acts as reinforcement filler. A statistical study based on performance indices of mechanical properties, as well a cost analysis, both were carried out to investigate the composites. For the mechanical properties, except the average linear shrinkage obtained for the composite with 35 phr of EVA-w, all other studied composites met the specifications for midsole of sports shoes. The composites submitted to the torque rheometer were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) which showed that during the mixing there were no new cross-links and that with the addition of the micronized tailing, the calcium carbonate band tends not to appear. In addition, the influence of the addition of micronized EVA on the rheological parameters of EVA compounds was also evaluated by torque rheometry. It was found that with the increase of the micronized waste there was an increase in the shear stress and that for all samples a pseudoplastic behavior was observed. A cost

analysis of the studied composites was performed and it was observed that with the increase of the incorporation of the tailings there is a decrease in the cost / kg of the formulations.

Keywords: Composites, EVA, mechanical properties, rheology, tailings.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	20
2. OBJETIVOS .....	23
2.1. Objetivos gerais .....	23
2.2. Objetivos específicos .....	23
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1. Copolímero de etileno-vinil acetato (EVA) .....	24
3.1.2. Processo de moldagem por extrusão de espuma reticulada.....	28
3.1.2. Processo moldagem por compressão de espuma reticulada .....	35
3.1.3. Processo de moldagem por injeção de espuma reticulada .....	39
3.2. Processos de reciclagem com EVA .....	39
3.3. Micronização.....	41
3.4. Propriedades das espumas de poliolefina .....	42
3.5. Copolímero de etileno e acetato de vinila em calçados esportivos.....	43
3.6. Seleção do material .....	44
3.7. Reologia.....	44
3.7.1. Reômetria de torque.....	46
3.7.2. A interpretação dos dados do reômetro de torque .....	49
3.8. Regressão linear simples e múltipla .....	53
3.8.1. Regressão Linear Simples .....	54
3.8.2. Regressão linear múltipla.....	72
3.7.3. O uso de análises estatísticas para compreensão dos dados.....	77
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	79
4.1. Materiais e métodos .....	79
4.2. Materiais.....	79
4.3. Polímeros usados para os compostos de EVA .....	80
4.3.1. EVA com 19 % de acetato de vinila (3019PE) .....	80

4.3.2. EVA com 28 % de acetato de vinila (HM728).....	81
4.3.3. Copolímero de etileno buteno (ENGAGE 7256) .....	82
4.4. Preparação do composto de EVA padrão da indústria (NP) .....	82
4.5. Moagem e micronização do rejeito de EVA .....	83
4.6. Medição do tamanho de partículas do rejeito de EVA.....	85
4.7. Preparação dos compósitos de EVA/rejeito de EVA micronizado.....	85
4.8. Ensaio Mecânicos .....	88
4.8.1. Ensaio de Dureza .....	89
4.8.2. Deformação permanente a compressão.....	90
4.8.3. Ensaio de tração.....	91
4.8.4. Ensaio de rasgamento.....	93
4.8.5. Encolhimento.....	94
4.9. Análise reológica dos compósitos utilizando o reômetro de torque.....	95
4.10. Caracterização Térmica.....	95
4.11. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR.....	95
4.12. Análise do Custo das formulações.....	96
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	97
5.1. Micronização e determinação do tamanho de partículas .....	97
5.2. Análise Térmica.....	98
5.3. Propriedades mecânicas.....	101
5.3.1. Grau de Encolhimento.....	101
5.3.2. Dureza.....	105
5.3.3. Tensão de ruptura .....	109
5.3.4. Alongamento na ruptura .....	113
5.3.5. Resistência ao rasgo .....	117
5.3.6. Deformação Permanente à Compressão (DPC).....	121
5.4. FTIR .....	125

5.5. Propriedades reológicas.....	127
5.5.1. Mistura das composições.....	127
5.5.2. Avaliação das propriedades reológicas.....	130
5.6. Custo das formulações.....	136
6. CONCLUSÃO .....	137
7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	139
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	140

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do copolímero de etileno-acetato de vinila (Reynes 2014) .....	24
Figura 2. Efeito do teor de VA na cristalinidade (Reynes 2014) .....	25
Figura 3. Processo de obtenção de placas expandidas de EVA em duas etapas. (SONG LEX, 2015).....	37
Figura 4. Seção de um tênis de corrida usado mostrando os componentes principais (NIGEL J. MILLS, 2007). .....	43
Figura 5. Esquema de um reômetro de torque com sensor de mistura (SCHRAMM, 2000). .....	46
Figura 6 Representação da Câmara de mistura e dos rotores coaxiais.(MARQUEZ; QUIJANO; GAULIN, 1996).....	51
Figura 7 A interpretação geométrica dos parâmetros $\beta_0$ e $\beta_1$ (ACTION, 2020).....	55
Figura 8 Representação da reta de regressão (ACTION, 2020). .....	56
Figura 9. Gráfico papel de normalidade (GUJARATI; PORTER, D. C., 2011) .....	65
Figura 10. Comportamentos do gráfico papel de probabilidade normal (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).....	69
Figura 11. Comportamento dos resíduos padronizados (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018). .....	71
Figura 12. Ponto de alavancagem e ponto influente (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).....	72
Figura 13. Fluxo de produção de entressolas de EVA (a) Atual (b) Proposto. ....	79
Figura 14. (a) Galhos de injeção e (b) Entressolas defeituosas de EVA .....	80
Figura 15. (a) Kneader (b) Descarga e Transporte (c) Extrusora .....	83
Figura 16. (a) Galho e entressola inutilizada, (b) Rejeitos triturado e (c) Pó micronizado (EVA-w).....	83
Figura 17. Micronizador de EVA.....	84
Figura 19 Processo proposto com a inclusão do processo de micronização. ....	85
Figura 20 Placa obtida na prensa para os ensaios mecânicos .....	87
Figura 21. Balança digital. ....	87
Figura 22. Banbury de laboratório. ....	88
Figura 23. Prensa hidráulica.....	88
Figura 24. Durômetro ASKER C.....	89
Figura 25. Exemplo da medição de dureza no corpo-de-prova.....	89

Figura 26. Aparato para DPC. ....	90
Figura 27. Estufa de circulação forçada de ar .....	91
Figura 28. Corpo-de-prova do ensaio de Tração.....	92
Figura 29. Máquina de tração universal. ....	92
Figura 30. Corpo-de-prova para o ensaio de rasgamento. ....	93
Figura 31. Corpo-de-prova para o ensaio de encolhimento. ....	94
Figura 32. Distribuição do tamanho de partícula. ....	98
Figura 33. a) Curvas de TG e b) Curvas de DTG das amostras de EVA normal de produção (EVA-NP) e suas composições com resíduo EVA-w. ....	100
Figura 34. Teste de Normalidade dos resíduos grau de encolhimento. ....	103
Figura 35. Valores ajustados vs os resíduos padronizados. ....	104
Figura 36. Grau de encolhimento vs Quantidade de rejeito de EVA. ....	105
Figura 37. Teste de normalidade dos resíduos do ensaio de Dureza. ....	107
Figura 38. Valores ajustados da Dureza vs Resíduos.....	107
Figura 39. Dureza vs Rejeito de EVA. ....	108
Figura 40. Teste de normalidade dos resíduos dos valores ajustados de Tensão de Ruptura.....	111
Figura 41. Valores ajustados de Tensão de Ruptura vs Resíduos padronizados ...	111
Figura 42. Tensão de ruptura vs Rejeito de EVA. ....	112
Figura 43. Teste de normalidade dos resíduos dos valores ajustados do Alongamento na ruptura. ....	115
Figura 44. Valores ajustados do Alongamento na ruptura vs resíduos padronizados. ....	115
Figura 45. Alongamento na ruptura vs rejeitos de EVA.....	116
Figura 46. Teste de normalidade dos resíduos dos valores ajustados da resistência ao rasgo. ....	118
Figura 47. Valores ajustados de Resistência ao rasgo vs resíduos padronizados. .	119
Figura 48. Resistência ao rasgo vs Rejeito de EVA. ....	120
Figura 49. Teste de normalidade dos resíduos dos valores ajustados da DPC. ....	123
Figura 50. Valores ajustados da DPC vs Resíduos padronizados. ....	123
Figura 51. DPC vs Rejeito de EVA.....	124
Figura 52. Espectro do FTIR do EVA-NP e das composições. ....	126
Figura 53. Torque x Tempo. ....	129
Figura 54. Temperatura x Tempo. ....	130

Figura 55. Índice n e m x teor de rejeitos micronizado de EVA.....	132
Figura 56. Média da tensão de cisalhamento vs média da taxa de cisalhamento...133	
Figura 57. Viscosidade de cisalhamento média vs. a taxa média de cisalhamento. .....	133
Figura 58. Viscosidade de cisalhamento média vs. Rejeito de EVA em diferentes taxas de cisalhamento.....	135

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades comparativas de espumas poliolefinicas (NIGEL J. MILLS, 2007) .....	42
Tabela 2. Valores de quantis e estatística Anderson-Darling modificada.....	67
Tabela 3. Cálculo do p-valor da estatística Anderson-Darling modificada .....	68
Tabela 4. Dados para regressão linear múltipla. ....	74
Tabela 5. Especificações técnicas do copolímero de etileno e acetato de vinila 3019PE (BRASKEM, 2019a).....	81
Tabela 6. Especificações técnicas do copolímero de etileno e acetato de vinila HM728 (BRASKEM, 2019b) .....	81
Tabela 7. Especificações técnicas do copolímero de etileno-buteno – ENGAGE 7256 (DOW, 2015) .....	82
Tabela 8. Formulações de EVA.....	86
Tabela 9 Especificações das propriedades mecânicas. ....	89
Tabela 10. Dados TGA dos compósitos de EVA. ....	99
Tabela 11. Média do grau de encolhimento. ....	102
Tabela 12. Modelo matemático do ensaio de grau de encolhimento. ....	102
Tabela 13. Média da Dureza. ....	106
Tabela 14. Modelo matemático do ensaio de Dureza .....	106
Tabela 15. Valores médios da tensão de ruptura.....	109
Tabela 16. Modelo matemático da tensão de Ruptura. ....	110
Tabela 17. Valores médios do alongamento na ruptura. ....	113
Tabela 18. Modelo matemático do alongamento na ruptura. ....	114
Tabela 19. Valores médios de Resistência ao rasgo. ....	117
Tabela 20. Modelo matemático da resistência ao rasgo. ....	117
Tabela 21. Valores médios da DPC. ....	121
Tabela 22. Valores médios da DPC. ....	122
Tabela 23. Média do Torque e Temperatura das composições de EVA. ....	131
Tabela 24. Análise de custo das formulações. ....	136

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

PIB – Produto Interno Bruto

ABICALÇADOS – Associação Brasileiro das Indústria de Calçados

EVA- Copolímero de Etileno Acetato de Vinila

NBR – Borracha Nitrílica

PHR – Partes por Cem de Borracha

ANOVA – Análise de Variância

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

VA – Acetato de Vinila

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PVC – Policloreto de Vinila

ADC – Azodicarbonoamida

CFC – Clorofluorcarbono

HCFC – Hidroclorofluorcarbono

CO<sub>2</sub> - Dióxido Carbôno

N<sub>2</sub> – Gás Nitrogênio

DCP – Peróxido de Dicumila

PM – Peso Molecular

PM<sub>C</sub>- Peso Molecular Crítico

RPM – Rotações por Minuto

M – Torque

S- Velocidade Ângular

m –índice de consistência

n- Índice de Fluxo Não-newtoniano

L – Comprimento da Câmara do Reômetro de Torque

$R_0$  – Raio Externo da Câmara do Reômetro de Torque

$R_e$  – Raio Equivalente da Câmara do Reômetro de Torque

K - Pré-fator

R – Constante dos gases

$\Delta E$  –Energia de Ativação

T – Temperatura em Kelvin

B - Parâmetro indeterminado

$f$ - Grau de preenchimento da Câmara do Reômetro de Torque

$\bar{\tau}$  – Tensão Média de Cisalhamento

$\bar{\dot{\gamma}}$  – Taxa Média de Cisalhamento

$\bar{\eta}$  – Viscosidade Média de Cisalhamento

$R^2$ - Coeficiente de determinação de regressão

$\beta_0.. \beta_n$  – Parâmetros do modelo

$\varepsilon$  – Erro

$\widehat{\beta}_0 \dots \widehat{\beta}_n$  – Estimadores de Mínimos Quadrados

$e_i$  – Resíduos do modelo ajustado

QME - Quadrado Médio dos Erros (Resíduos)

GPN - Gráfico de Probabilidade Normal

t- Estatística teste t-Student

F- Estatística Fisher

A2 – Estatística Anderson-Darling

FDA - Função de Distribuição Acumulada

$A_m^2$  – Estatística Anderson-Darling Modificada

CI - Composto Intermediário

NP – Normal de Produção

EVA-w – Rejeito Micronizado de EVA

TG - Termogravimetria

DTG – Termogravimetria Diferencial

DPC – Deformação Permanente à Compressão

EVA-B – Composto base para as misturas estudadas

UV – Ultravioleta

CDN – Comportamento de Desvio Negativo

CDP– Comportamento de Desvio Positivo

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente um dos maiores problemas enfrentados pela humanidade é a geração de grande quantidade de rejeitos sólidos, aproximadamente 2,01 bilhões de toneladas de RSU são geradas anualmente pelo mundo. Espera-se que em 2050 esse número chegue a 3,40 bilhões de toneladas, um aumento de quase 70%. Para minimizar esse impacto, alguns países buscam usar tecnologia e inovação, tendo o tratamento dos rejeitos como prioridade na gestão (SZIGETHY, 2020). Segundo relatório do Banco Mundial (KAZA *et al.*, 2018), grande parte dos rejeitos é composta é do tipo polimérico (cerca de 12%) provenientes dos mais variados segmentos. Os materiais poliméricos são amplamente utilizados na indústria devido seu baixo custo e sua versatilidade, por serem de difícil decomposição, contribuem para uma crescente disposição em aterros e lixões. Portanto, a busca por soluções alternativas que visem o reaproveitamento desses rejeitos é de grande interesse para reduzir os impactos ambientais(SZIGETHY, 2020).

A indústria de calçados é um setor relevante para economia brasileira, correspondendo a 4 % do PIB da indústria de transformação brasileira, conforme dados da Abicalçados (ABICALÇADOS, 2019). Em 2019 foram produzidos somente no Brasil, 944 milhões de pares sendo que os materiais predominantes são os plásticos/borrachas (42,1 %) (ABICALÇADOS, 2020). Essa produção coloca o país como o quarto maior produtor de calçados do mundo (ABICALÇADOS, 2019). Dentre os principais rejeitos sólidos gerados por este segmento industrial estão os tecidos sintéticos e as borrachas. Estes são encaminhados às centrais de armazenamento permanente devido à dificuldade de reaproveitamento nos processos produtivos (FLACH *et al.*, 2017). Uma das formas de solucionar este problema ambiental é utilizar o processo de reciclagem. Pois este é considerado como uma alternativa para reduzir os impactos dos materiais descartados, desta forma conservando os recursos naturais(HAMAD; KASEEM; DERI, 2013).

Com o aumento do interesse na melhoria da qualidade ambiental, muitas empresas têm buscado a produção mais consciente com a menor geração de rejeitos. Para isso, o processo de reciclagem é uma das alternativas de tecnologias limpas. A utilização de matérias-primas descartadas incorporadas em novas formulações deve ser considerada como uma alternativa para o desenvolvimento de

novos materiais. De modo que, estas novas formulações possam apresentar uma melhoria nas propriedades sem perda de desempenho.

Sendo o setor calçadista um dos setores que mais geram rejeitos industriais, o investimento em pesquisa na área de reciclagem torna-se essencial. Como resultado, têm-se a diminuição do volume de rejeitos industriais destinados a aterros sanitários (FLACH *et al.*, 2017). Há a necessidade de desenvolvimento de metodologias diferenciadas que tornem os processos de reciclagem com viabilidade técnica e econômica. E assim, ter-se uma reintrodução e valorização de materiais poliméricos descartados (LIMA, E. G. De; OKIMOTO, 2009; SPINACÉ; PAOLI, 2005). Portanto, há a necessidade e a oportunidade de reaproveitar estes materiais atualmente descartados no processo produtivo.

O copolímero de etileno acetato de vinila (EVA), na forma de compostos expandidos, é utilizado para a confecção de diferentes objetos, tais como, palmilhas, entressolas e solados de calçados, viseiras, brinquedos e materiais didáticos (ZATTERA, A. J. *et al.*, 2005). Aproximadamente 69 % de rejeitos descartados são gerados pela indústria calçadista que, por sua vez, tem o rejeito de EVA com maior quantidade residual (BRINGEL; SOARES, S. A.; SOARES, J. B., 2005). Cerca de 220 gramas de rejeitos são gerados na fabricação em cada par de calçados. Além disso, entre os 72 tipos de diferentes materiais residuais da indústria de calçados, os de EVA compreendem 6,95 % destes (VELHO, 2007). Portanto, o reprocessamento de polímeros recuperados por separação/recuperação de fluxos de resíduos pós-consumo e sucata industrial moída é geralmente uma tecnologia vantajosa (BISIO; XANTHOS, 1995).

Produções mais limpas foram propostas para a reciclagem dos rejeitos de EVA ao adicioná-los as borrachas naturais e sintéticas. Isto tem sido feito por meio de rotas mecânicas/térmicas para produzir as composições com qualidade para as aplicações na indústria calçadista. Por exemplo, no Brasil, Moreira e Soares (MOREIRA; SOARES, B. G., 2002) obtiveram ótimas propriedades mecânicas sob tração, também sob análise dinâmica mecânica e com morfologia mais uniforme para a blenda EVA/NBR com a adição de 50 phr (*per hundred rubber*) de rejeito de EVA moído (com tamanho na faixa de 100-350 mm) na matriz de borracha nitrílica (NBR). Já em Portugal, Lopes e colaboradores (LOPES *et al.*, 2015) estudaram composições tanto contendo borracha natural quanto sintética variando as concentrações do resíduo de EVA, utilizando ambos os processos no Laboratório

(10-20 phr) e industrialmente (20 phr). Eles observaram que as propriedades sob flexão, densidade, dureza e abrasão de todas as composições não foram afetadas apreciavelmente, ao passo que as resistências sob tração e ao rasgo foram melhoradas com a adição do rejeito de EVA, que atuou como reforço.

Com base na literatura analisada acima, a investigação de compósitos com o rejeito de EVA ainda encontra campo para pesquisa de novos produtos. Com essa visão, o presente trabalho vem contribuir com estudos de reaproveitamento de rejeitos da indústria de calçados. Para assim, focar no atendimento das exigências quanto a produção das entressolas de tênis e também a recomendação ecológica. Dessa maneira, favorecendo a produção industrial de artefatos a base de espumas de EVA mais sustentáveis. Nesse sentido, a pesquisa se desenvolveu mediante uma produção mais limpa, sem onerações para o meio ambiente.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi investigar a influência da incorporação de rejeitos de EVA micronizados nas propriedades mecânicas e reológicas dos compósitos de EVA. Os rejeitos foram obtidos de galhos de injeção de entressolas de EVA e entressolas defeituosas. O EVA micronizado foi incorporado ao EVA por processo de mistura mecânica nas concentrações de 15, 25 e 35 phr. As propriedades mecânicas dos compósitos foram analisadas usando a Regressão Linear simples e múltipla. A análise reológica foi realizada com um reômetro de torque e diferentes velocidades do rotor (20, 30, 40 e 50 rpm) foram usadas para determinar a taxa de cisalhamento média, a tensão de cisalhamento média e a viscosidade média. Bem como, os parâmetros reológicos de índice de consistência (m) e índice de lei de potência (n). A análise de FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) foi realizada para verificar se há indícios de que durante o processamento no reômetro de torque dos materiais houve reticulação devido a temperatura e/ou ao cisalhamento. A análise termogravimétrica também foi realizada a fim de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos gerais**

O objetivo desse trabalho foi avaliar a utilização de galhos de injeção e entressolas inutilizadas/defeituosas micronizadas como carga em compósitos de EVA, verificando sua viabilidade técnica e econômica.

### **2.2. Objetivos específicos**

Para que o objetivo geral fosse atingido foi necessário seguir os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o tamanho de partícula obtido na micronização;
- Obter compósitos com diferentes teores de rejeito micronizado caracterizando-os por FTIR e Termogravimetria;
- Avaliar a influência dos teores de rejeito micronizado de EVA nas propriedades mecânicas através de uma análise de regressão dos resultados obtidos;
- Obter os parâmetros reológicos a partir do reômetro de torque e analisar a influência do rejeito micronizado nesses valores;
- Calcular a redução de custo/kg de composto com a adição dos teores de rejeito micronizado;
- Selecionar a partir dos dados obtidos o teor que melhor apresenta viabilidade técnica e econômica.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Copolímero de etileno-vinil acetato (EVA)

O EVA é fabricado por métodos contínuos de polimerização em massa e polimerização em solução. Existem três processos para a fabricação de EVA: um processo por alta pressão para teores de VA entre 0-45 %, um processo de baixa pressão (em emulsão) para teores de VA entre 55-100 %, e um processo de média pressão (em solução) para teores de VA entre 30-100%(BHOWMICK; STEPHENS, 2001).

O poli(acetato de vinila) é normalmente usado em forma de emulsão e é fabricado principalmente por polimerização em emulsão iniciada por radicais livres. O polímero é muito macio e apresenta fluxo excessivo a frio, o que impede seu uso em plásticos moldados. Isso ocorre, pois a temperatura de transição vítrea está na faixa de 28 °C, praticamente a temperatura ambiente(MANAS CHANDA, 2009).

Os polímeros de acetato de vinila são amplamente utilizados em tintas de emulsão, como adesivos para têxteis, papel e madeira. Estão disponíveis em várias classes comerciais que diferem no peso molecular e na natureza dos comonômeros (por exemplo, acrilato, maleato, fumarato). Dois copolímeros de acetato de vinila de particular interesse para a indústria de plásticos são os copolímeros EVA e cloreto de vinila-acetato de vinila.

Os copolímeros de etileno e acetato de vinila são feitos usando dois monômeros: etileno e acetato de vinila (VA). A polimerização pode ocorrer através de autoclaves ou reatores tubulares(REYES, 2014). A Figura 1 ilustra a estrutura do EVA.

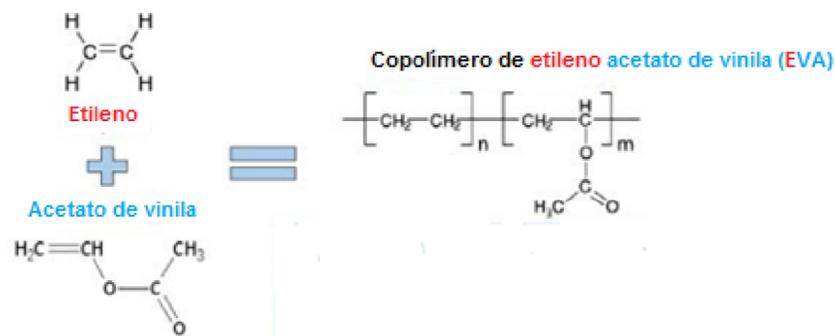


Figura 1. Estrutura do copolímero de etileno-acetato de vinila (Reynes 2014)

A porcentagem de VA incorporada na cadeia principal do polímero pode variar de 0 a 40 %. A 0 %, o polímero é essencialmente polietileno de baixa densidade. À medida que o conteúdo de VA aumenta, o polímero se torna mais flexível e transparente e a sua cristalinidade diminui, como pode ser visto no gráfico da Figura 2. Os polímeros de EVA com conteúdo de VA superior a 40 % tendem a se tornar um desafio de manuseio para uma perspectiva comercial, pois quanto maior a quantidade de VA mais próximo das características do Poli(vinil acetato). O ponto de fusão do EVA é influenciado pelo conteúdo de acetato de vinila. A medida que o conteúdo VA aumenta, o ponto de fusão diminui (REYES, 2014).

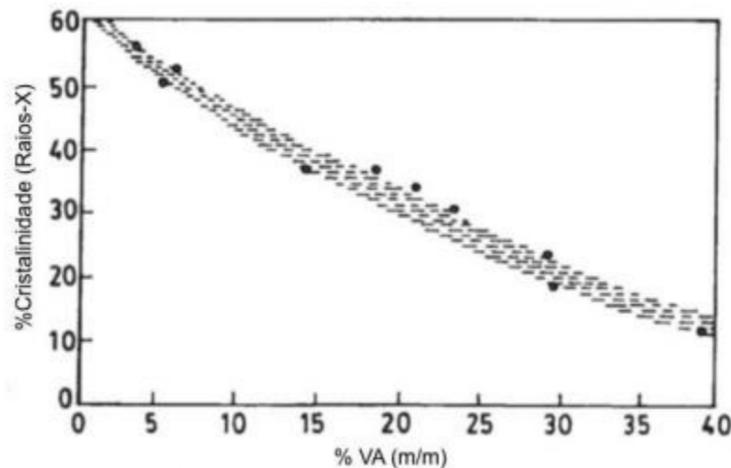


Figura 2. Efeito do teor de VA na cristalinidade (Reynes 2014)

Os copolímeros de EVA representam o segmento de maior volume do mercado de copolímeros de etileno e são obtidos da tecnologia de polietileno de baixa densidade (PEBD). A preparação comercial do copolímero de EVA é baseada no mesmo processo que o PEBD com a adição de cadeias de comonômero controlada no reator. Em geral, os copolímeros EVA são materiais termoplásticos que consistem em uma cadeia de etileno incorporando de 5 a 20 % em mol de acetato de vinila (VA). O acetato de vinila produz um copolímero com menor cristalinidade que o homopolímero de etileno convencional (MANAS CHANDA, 2009) devido ao grupo volumoso presente no vinil acetato.

Essas resinas de cristalinidade mais baixa possuem temperatura de fusão da fase cristalina mais baixas, além de menores valores de rigidez, resistência à tração

e dureza. Em comparação com o PEBD, os EVAs têm maior flexibilidade às baixas temperaturas, boa resistência a trincas por estresse e resistência ao impacto. As resinas EVA são mais permeáveis ao oxigênio, vapor de água e dióxido de carbono. Estas resinas com teores maiores de VA apresentam resistência química semelhante à do PEBD, porém com uma resistência um pouco melhor a óleos e graxas.

Além das aplicações especiais que envolvem a produção de filmes e adesivos, o EVA também é usado em uma variedade de aplicações. Alguns usos típicos incluem mangueiras e tubulações flexíveis, componentes de calçados, brinquedos e artigos esportivos, composição de fios e cabos, juntas extrudadas, peças automotivas moldadas (como componentes de amortecedores que absorvem energia), vedações de tampa e fechamento e *master batches* de cores. Nas aplicações de calçados, o EVA expandido e reticulado é usado em entressolas para calçados esportivos ou de lazer e em sandálias.

As resinas de EVA com alto teor de VA possuem excelente tenacidade e boa resistência à fadiga e conseguem manter essas propriedades mesmo a baixas temperaturas. Os copolímeros de EVA são um pouco menos flexíveis que os compostos de borracha, mas têm como vantagem um processamento mais simples, pois não é necessária vulcanização. Os materiais têm sido amplamente utilizados na moldagem por injeção no lugar de PVC plastificado ou borracha vulcanizada (MANAS CHANDA, 2009).

O EVA pode ser processado por todas as técnicas padrão de processamento de termoplásticos, incluindo moldagem por injeção e sopro, termoformagem e extrusão em chapas e formas. Esta resina consegue absorver altos teores de cargas de reforço (sílica), de enchimento (carbonato de cálcio), de pigmentos e negros de fumo. O EVA também é compatível com outros termoplásticos e, portanto, são frequentemente usados como modificadores de impacto e na melhoria da resistência à ruptura por tensão (MANAS CHANDA, 2009). As resinas de EVA podem ser formuladas com agentes de expansão e reticulação para produzir espumas de baixa densidade via moldagem por compressão e injeção.

Essas espumas de EVA são colocadas na categoria de espumas olefínicas, muito embora tenham sido adicionadas recentemente à gama de materiais de espumas poliméricas. Foram comercializadas pela primeira vez no início dos anos sessenta, sendo encontradas em quase toda indústria. As áreas de aplicação incluem embalagens, esporte e lazer, brinquedos, isolamento, automotivo, militar, aeronaves, amortecimento e outros. Essa ampla utilização é devido a grande gama de propriedades que se pode obter dessas espumas, desde duras e rígidas até macias e resilientes. As espumas olefínicas mais rígidas (embora não quebradiças) são obtidas usando polipropileno ou polietileno de alta densidade como polímero básico. Já as espumas mais macias são obtidas usando copolímeros de etileno ou propileno, como o de etileno e acetato de vinila (EVA). Essa capacidade de variar as propriedades da espuma por alterações no polímero é semelhante à observada nas espumas de poliuretano. No entanto, as tecnologias de obtenção das mesmas são muito diferentes. Quase todas as espumas de poliuretano são resultado de tecnologia líquida com polimerização *in situ*, enquanto as espumas de poliolefina são produzidas a partir do polímero termoplástico básico (EAVES, 2004).

Não há um método único para a formação de espumas olefínicas que domine o processo de fabricação, sendo possível encontrar tanto processos em lotes como processos contínuos. O processo de fabricação é um fator que determina a forma da espuma, porém suas propriedades são consequências da estrutura da espuma, do grau de reticulação (quando houver) e da quantidade de subprodutos residuais, por exemplo, do agente de expansão (EAVES, 2004).

Os agentes de expansão usados para espumas de poliolefina incluem produtos químicos como azodicarbonamida (ADC), líquidos como clorofluorcarbonos (CFC) ou mais recentemente hidroclorofluorcarbonos (HCFC), hidrocarbonetos e gases (como CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>). Como as espumas são de células fechadas, o agente de expansão permanece na espuma por períodos significativos, às vezes bastante prolongados, e pode afetar as propriedades da espuma e as operações de formação pós-fabricação (EAVES, 2004).

Para espumas poliolefínicas reticuladas podem-se descrever três tipos de processos, sejam eles: extrusão, compressão e injeção. Esses processos podem ser

feitos de maneira separada ou de forma combinada, desde a mistura até o produto final(EAVES, 2004).

### **3.1.2. Processo de moldagem por extrusão de espuma reticulada**

Existem essencialmente dois processos para a fabricação de espuma de poliolefina reticulada por extrusão. Ambos usam um agente químico de expansão, mas são diferenciados pelo método de reticulação(EAVES, 2004):

1. Reticulação por irradiação, na qual a reticulação e a expansão são separadas, facilitando o equilíbrio dos dois estágios da reação;

2. Reticulação química, na qual os produtos químicos de reticulação são misturados formando um composto em um estágio inicial, com a reticulação ocorrendo no mesmo estágio da expansão. Esse processo é mais crítico para operar devido às entradas de temperatura adicional no estágio de formação (mistura) do composto e pela exigência de equilibrar a reticulação e a decomposição do agente de expansão no estágio de expansão/reticulação.

Ambos os processos foram originalmente desenvolvidos no Japão e posteriormente comercializados em todo o mundo(EAVES, 2004). O processo de reticulação química é o mais comum, pois evita a exigência de equipamentos de irradiação dispendiosos, além desse sistema de reticulação ser o utilizado no presente objeto de estudo.

#### **3.1.2.1. Reticulação química**

Esse processo foi desenvolvido independentemente no Japão pela Furukawa Electric Co. e Hitachi Chemical Co.(EAVES, 2004) e, como ocorreu com o processo de irradiação, foi posteriormente licenciado para operação em todo o mundo. Os processos Furukawa e Hitachi são semelhantes nos estágios iniciais, diferindo no estágio de expansão. A primeira etapa envolve a fusão do composto formado pelo agente de reticulação de peróxido, o agente químico de expansão e o polímero escolhido. Os agentes de reticulação e de expansão podem se decompor ou reagir

se as temperaturas de processamento atingirem níveis críticos por um período de tempo. Portanto, essas temperaturas, nesse estágio, são rigorosamente controladas e o sistema reticulador e agente de expansão são selecionados de modo a fornecer uma janela de operação segura.

O reticulador usual é o peróxido de dicumila (DCP), que tem meia vida de 1 minuto a 170 °C e um ponto de fusão de 55-60 °C. A dispersão é frequentemente auxiliada pelo uso de um agente de fluxo que melhora o deslizamento quando em contato com o parafuso da extrusora ou injetora resultante da presença de peróxido derretido. O agente de expansão é normalmente formulado com ADC (azodicarbonoamida) ativado, para que não ocorra decomposição significativa abaixo de 120-130 °C. Porém, é necessário ter atenção para eliminar pontos onde o material fique retido durante muito tempo, pois isso pode resultar em uma decomposição do ADC prematura. A decomposição do agente de expansão também depende, em certa medida, do tamanho das partículas, e isso também deve ser controlado(EAVES, 2004).

Os métodos para a obtenção do composto de EVA incluem misturadores internos do tipo Banbury e Kneader que alimentam uma linha de peletização e extrusoras de mistura de parafuso duplo(EAVES, 2004). Uma boa dispersão é essencial para obter chapas expandidas de alta qualidade com estrutura celular uniforme. O reticulador e o agente de expansão podem ser misturados juntos ou em misturas separadas.

Os peletes dos compostos são então alimentados a uma extrusora com matriz para produzir folhas com boas características de mistura o que minimiza o acúmulo de calor. O tipo da extrusora é fundamental para alcançar esse objetivo e, mais recentemente, as extrusoras de parafuso duplo corrotativas estão sendo consideradas. Isto devido às suas boas características de mistura combinadas à transferência de calor para um bom resfriamento. Sob essas condições, a reticulação e a expansão prematuras podem ser eliminadas, cujas reações são dependentes do tempo/temperatura. O objetivo é obter uma boa mistura, enquanto a temperatura não excede o máximo determinado pelo tempo de permanência na extrusora e na matriz. Na prática, as temperaturas são mantidas entre 110 e 120 °C, e o principal problema encontrado é normalmente a elevação da temperatura do

composto na matriz ou na extrusora. De modo que, o tempo teórico de permanência seria significativamente excedido, iniciando uma reticulação e/ou expansão localizada. Isso pode resultar em partículas reticuladas ou mesmo expandidas na folha extrudada, que dão origem a defeitos quando a folha é finalmente expandida(EAVES, 2004).

A folha extrudada é retirada em rolos e mantida pelo menos 24 horas antes de prosseguir para o estágio de expansão. Alguns testes de controle de qualidade podem ser realizados na folha extrudada. No entanto, geralmente são restritos a uma verificação da espessura e uma inspeção quanto à reação prematura do reticulador ou agente de expansão(EAVES, 2004).

A chapa do composto obtida na extrusão é levada por um transportador reforçado com borracha de silicone/fibra de vidro a um forno de reticulação com pré-aquecimento por infravermelho, onde é alcançado um alto grau de reticulação antes da expansão subsequente. Esse nível de reticulação permite que a chapa se expanda totalmente sem restrições na próxima etapa, que é um forno de ar quente. A zona de reticulação separada permite obter um nível mais alto de reticulação e densidades mais baixas de espuma. Além disso, a maior resistência ao derretimento, que permite expansão livre, também proporciona uma pele mais lisa, com células mais finas e menos irregularidades celulares (vazios ou furos). Uma desvantagem é a necessidade de manter controle rígido sobre o equilíbrio entre reticulação e a expansão. Um nível muito alto de reticulação restringe a expansão e pode causar encolhimento excessivo da folha expandida. Enquanto um baixo nível de reticulação resultará em uma baixa resistência ao derretimento e conseqüente probabilidade de rasgo da folha e/ou colapso da célula durante a expansão(EAVES, 2004).

#### **3.1.2.1.1. Agente de reticulação**

O requisito do agente de reticulação é permanecer inativo durante a mistura do composto (cerca de 10 minutos à 110 °C) e extrusão (cerca de 5 minutos à 120 °C), com reticulação rápida acionada posteriormente a temperaturas mais altas. O

início da reticulação ocorre antes de qualquer decomposição substancial do agente de expansão. Os peróxidos alquílicos são mais comumente usados, geralmente o peróxido de dicumílica (meia vida de 1 minuto à 171 °C). Se for necessária uma temperatura de decomposição mais alta, o 1,3-bis (t-butil-peroxi-isopropil) benzeno é uma alternativa (meia-vida 1 minuto a 182 °C)(EAVES, 2004).

### **3.1.2.1.2. Agente de expansão e agentes de nucleação**

O Azodicarbonoamida (ADC) é usado como o agente de expansão preferido. A decomposição é controlada pelo uso de ativadores, como óxido de zinco ou um complexo organo-zinco, que podem ser incorporados ao processo de mistura do composto. Outro fator que controla a taxa de decomposição e a temperatura da decomposição é o tamanho das partículas. As partículas finas se decompõem preferencialmente e depois catalisam a decomposição de partículas maiores, ocasionando uma expansão desordenada. Os fabricantes de ADC, portanto, utilizam processos que envolvem controle da cristalização, com o objetivo de produzir partículas grossas uniformes (diâmetro de  $\pm 3 \mu\text{m}$ ). Tais materiais reduzem a possibilidade de decomposição prematura durante todo o processamento (EAVES, 2004).

Para que ocorra a formação de bolhas é necessário haver primeiramente a nucleação e posterior crescimento celular. A nucleação é simplesmente definida como a primeira formação aleatória de uma nova fase termodinâmica distinta (fase filha ou núcleo (um conjunto de átomos)). Com capacidade de crescer irreversivelmente em um núcleo de tamanho maior dentro do corpo de uma fase mãe metaestável. A nova fase resultante tem uma energia livre menor do que a fase original. Em relação à formação de espuma de polímero, a fase filha e a fase parental são referidas como bolha (célula de espuma) e fusão de polímero, respectivamente. A força motriz básica para tal transformação é a diferença de energias livres entre os dois sistemas. A teoria clássica da nucleação (TCN) é atual e é a teoria empírica mais frequentemente usada para descrever os mecanismos de nucleação e crescimento celular em espumas poliméricas. A seguir estão as postulações e aproximações do TCN(OKOLIEOCHA *et al.*, 2015).

1. A teoria clássica da nucleação assume que o núcleo (bolha) é uma gota esférica com limites nítidos distintos.

2. Que todos os núcleos têm as mesmas propriedades físicas do corpo.

3. Leva em consideração o efeito da queda de pressão na nucleação celular e desconsidera o efeito das taxas de queda de pressão.

4. Também assume que a queda de pressão instantânea é seguida por nucleação instantânea, um cenário que não é a realidade porque a queda de pressão ocorre durante um período de tempo.

5. TCN também descreve a interface da bolha como uma superfície plana infinita do planejador.

O TCN classifica a nucleação celular em dois tipos, a saber: nucleação homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea envolve a formação espontânea e aleatória de bolhas (células) sem corpos estranhos ou aditivos (agentes de nucleação heterogêneos - ANs) ou cavidades pré-existentes presentes no estágio de formação do embrião. Geralmente ocorre em resposta a flutuações aleatórias ou mudança na temperatura ou pressão. A barreira de energia livre atinge um máximo de alta energia quando  $R$  é igual ao raio crítico ( $r$ ) (o raio crítico representa o tamanho mínimo que um embrião deve ter antes de crescer e se tornar uma bolha estável. Abaixo desse raio, o embrião colapsa na fusão e acima desse tamanho, um núcleo estável é formado e então continua a crescer) e depois diminui (OKOLIEOCHA *et al.*, 2015).

A nucleação heterogênea, por outro lado, não ocorre espontaneamente. É acionado pela presença de aditivos (com baixa energia de ativação) que atuam como centros de nucleação. A introdução de aditivos (supostamente semelhantes as placas e com superfície plana) diminui o máximo livre do Gibb ( $\Delta G_{het}$ ), mas isso depende do tipo de partícula e da topografia da superfície (fator de forma ( $S$ )) (OKOLIEOCHA *et al.*, 2015). Além disso, o fator de forma ( $S$ ) depende do umedecimento ou ângulo de contato ( $\theta$ ) entre a bolha de raio ( $R$ ) e a superfície do aditivo. O valor do  $S$  diminui à medida que  $\theta$  aumenta e, portanto, leva a uma redução adicional de  $\Delta G_{het}$  (OKOLIEOCHA *et al.*, 2015).

Conclusivamente, um agente de nucleação ideal deve cumprir os seguintes critérios (OKOLIEOCHA *et al.*, 2015): (i) Eles não devem ter uma adesão muito forte à matriz (equivalente a um grande ângulo de umedecimento). (ii) Devem ser facilmente dispersos e adequadamente esfoliados dentro da matriz polimérica. (iii) Devem estar presentes em quantidade suficiente para favorecer a criação de mais centros de nucleação. (iv) Os nucleantes devem ser caracterizados por um tamanho, forma e propriedades de superfície uniformes.

Podemos citar alguns agentes nucleantes utilizados na literatura (OKOLIEOCHA *et al.*, 2015): Negro de fumo, grafite (natural ou moído), dióxido de titânio, nanofibras de carbono, talco, EVA, argila, carbonato de cálcio, fibras de vidro, pó de pneu de borracha moída.

Chen et al (CHEN *et al.*, 2002) investigaram o efeito do tamanho de partícula de enchimento na nucleação de células durante o processo de obtenção de espumas de PEAD. Foram usadas como cargas carbonato de cálcio, dióxido de titânio e talco. PEAD preenchido com cargas finas e cargas grossas foi usado como material. Verificou-se que a densidade celular é fortemente afetada pelo tamanho da partícula do enchimento. A análise da distribuição do tamanho das partículas de enchimento foi fornecida para explicar os resultados experimentais. Foi concluído que um enchimento fino é a melhor escolha se um alto nível de gás for permitido no processo, uma vez que o alto nível de gás permite a formação de pequenas partículas. No entanto, se o gás for limitado em níveis baixos, enchimentos grossos são mais adequados para criar mais células.

Saint-Michel, Chazeau e Cavallé (SAINT-MICHEL; CHAZEAU; CAVAILLÉ, 2006) analisaram o efeito do tamanho de partícula das cargas de enchimento nas propriedades mecânicas de espumas de poliuretano de alta densidade. A influência do tamanho da partícula na microestrutura da espuma e seu comportamento mecânico foi estudada utilizando carbonato de cálcio com dois tamanhos diferentes (com diâmetro médio de 1  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente) e partículas de sílica cristalizadas com tamanho intermediário. Os resultados mostraram que o reforço de espuma (no domínio não linear) não é eficiente se a carga adicionada for maior que o tamanho da bolha.

Rodrigue, Souci e Twite-Kabamba (RODRIGUE; SOUCI; TWITE-KABAMBA, 2006) estudaram o efeito do pó de madeira na nucleação de espumas poliméricas. Foi analisado diferentes quantidades (0,5 a 5phr) e tamanhos de partículas (entre 45  $\mu\text{m}$  e 210  $\mu\text{m}$ ) de pós de madeira em uma matriz de polietileno de baixa densidade. Foi verificado que com o aumento do teor de madeira diminuí substancialmente os tamanhos médios das células das espumas. Neste estudo os diâmetros médios das células diminuíram por um fator de 3 (de 221 para 76  $\mu\text{m}$ ), usando até 5 phr de pó de madeira. O aumento da quantidade de madeira também aumentou a densidade celular por um fator de 40 (de  $2,0 \times 10^5$  para  $8,0 \times 10^6$  células/ $\text{cm}^3$ ) com a adição de 5 phr de madeira. Para tamanhos de partículas maiores, como fibra de madeira, a área de superfície específica não muda muito com as dimensões das partículas e o efeito desse parâmetro não foi considerado significativo na faixa de condições estudadas.

Zimmermann et al (ZIMMERMANN; TURELLA, T.; *et al.*, 2014) realizaram um estudo comparativo entre compósitos expandidos de copolímero de etileno-acetato de vinila preenchidos com fibra de banana (FB) e farinha de madeira (FM). Foram avaliados a influência do tipo, tamanho e concentração desses reforços no crescimento celular e nas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas e físicas. Foi observado que o uso de FB e FM geralmente produz células heterogêneas e uma tendência a um maior número de células nos compósitos expandidos que são menores em tamanho com o aumento do conteúdo de carga, uma vez que as cargas atuam como agentes de nucleação durante a expansão. As propriedades mecânicas de resistência ao rasgo, compressão e dureza são fortemente dependentes da densidade celular, quantidade de fibra e densidade dos compósitos expandidos. Quanto à propriedade mecânica de resistência ao rasgo dos compósitos expandidos preenchidos com FB foram ligeiramente melhoradas quando comparadas ao EVA sem cargas; ao passo que esta propriedade foi menor para os compósitos preenchidos com FM em relação à do EVA sem cargas. O aumento na resistência ao rasgo dos compósitos expandidos preenchidos com FB está relacionado à sua baixa capacidade de expansão, maior densidade, baixa densidade de células e influência dos tamanhos das fibras de banana. Foi verificado que os compósitos com FM apresentaram menores células e com maior densidade do que os

compósitos com FB, isso foi explicado pelo tamanho de cada partícula, sendo FM entre 0,177mm e 0,099mm e FB com peças de 2 centímetros de comprimento.

### **3.1.2. Processo moldagem por compressão de espuma reticulada**

A natureza semicontínua do processo de fabricação de espuma em folha reticulada pelo processo de extrusão fornece boa eficiência de produção. No entanto, a reticulação química têm uma limitação na espessura máxima da espuma que pode ser produzida. A espessura máxima normal da espuma de folha reticulada extrudada é de cerca de 15 mm (EAVES, 2004).

Embora espumas com maior espessura possam ser produzidas a partir de chapas finas por laminação a quente, problemas podem surgir devido à degradação da superfície no estágio de expansão. Como consequência, a qualidade da laminação é ruim, a menos que a pele da superfície seja removida previamente(EAVES, 2004).

Assim, as espumas grossas (até 120 mm) são feitas por métodos de moldagem por pressão ou moldagem por injeção. Por esses métodos, a reticulação e a decomposição do agente de expansão são realizadas em um molde fechado e a expansão ocorre posteriormente(EAVES, 2004).

#### **3.1.2.1. Processo de estágio único**

Estreitamente relacionado aos métodos utilizados para a produção de espumas elastoméricas e espumas flexíveis de PVC, o processo envolve primeiramente a mistura do polímero com o reticulador, agente de expansão e quaisquer aditivos necessários para a formação do composto. Da mesma maneira que o processo de formação de placas expandida, no processo de extrusão deve-se ter cuidado para minimizar o acúmulo de calor e evitar reticulação e expansão prematuras. Os misturadores de batelada Banbury e as extrusoras de mistura de parafuso duplo são usados. Um peso definido do composto é então colocado em um molde e reticulado em prensa, normalmente por 45 minutos (dependendo do tamanho da forma do molde) a 150-170 °C(EAVES, 2004). Nessas condições, a

cura está completa e o agente de expansão é totalmente decomposto. Quando o molde é aberto, o produto se expande diretamente, ejetando do molde. Os moldes são projetados para facilitar isso.

Embora tenha a vantagem da simplicidade, o processo de estágio único apresenta várias desvantagens, algumas delas são (EAVES, 2004):

- Altas pressões no molde são geradas, particularmente em baixas densidades de espuma que utilizam formulações com maiores quantidades de agente de expansão, gerando maiores volumes de gás para maior expansão. O que requer prensas que possuam alta resistência e força no pistão.

- São necessárias altas velocidades de abertura da prensa ( $> 10$  cm/s) para acomodar a rápida expansão da espuma.

O projeto do molde é fundamental para evitar a geração de tensões internas com a probabilidade de defeitos na espuma durante a expansão (EAVES, 2004).

Por esses motivos, a densidade da espuma é restrita a um mínimo de  $70$  kg/m<sup>3</sup> com o processo de estágio único. No caso de índices mais altos de expansão que geram produtos com densidades menores do que  $70$  kg/cm<sup>3</sup>, estes exigem o processo em duas etapas.

### **3.1.2.2 Processo em duas etapas**

A composição é realizada como no processo de estágio em única etapa, com a diferença que a reticulação e a evolução dos gases são controladas para garantir que nenhuma ou apenas uma expansão parcial ocorra na liberação do molde. Desse modo, a expansão total é realizada em um segundo estágio posterior. A figura 3 (SONG LEX, 2015) apresenta um exemplo do processo em duas etapas.

Onde:

- a) Mistura das matérias-primas;
- b) Composto misturado no Kneader;

- c) Transporte para a extrusora;
- d) Extrusão;
- e) EVA não reticulado na matriz da extrusão;
- f) Primeira etapa – Expansão e baixa reticulação;
- g) Retirada das placas da Prensa;
- h) Segunda etapa - Placas pré-curadas submetidas ao forno;
- i) Obtenção final das placas expandidas de EVA;

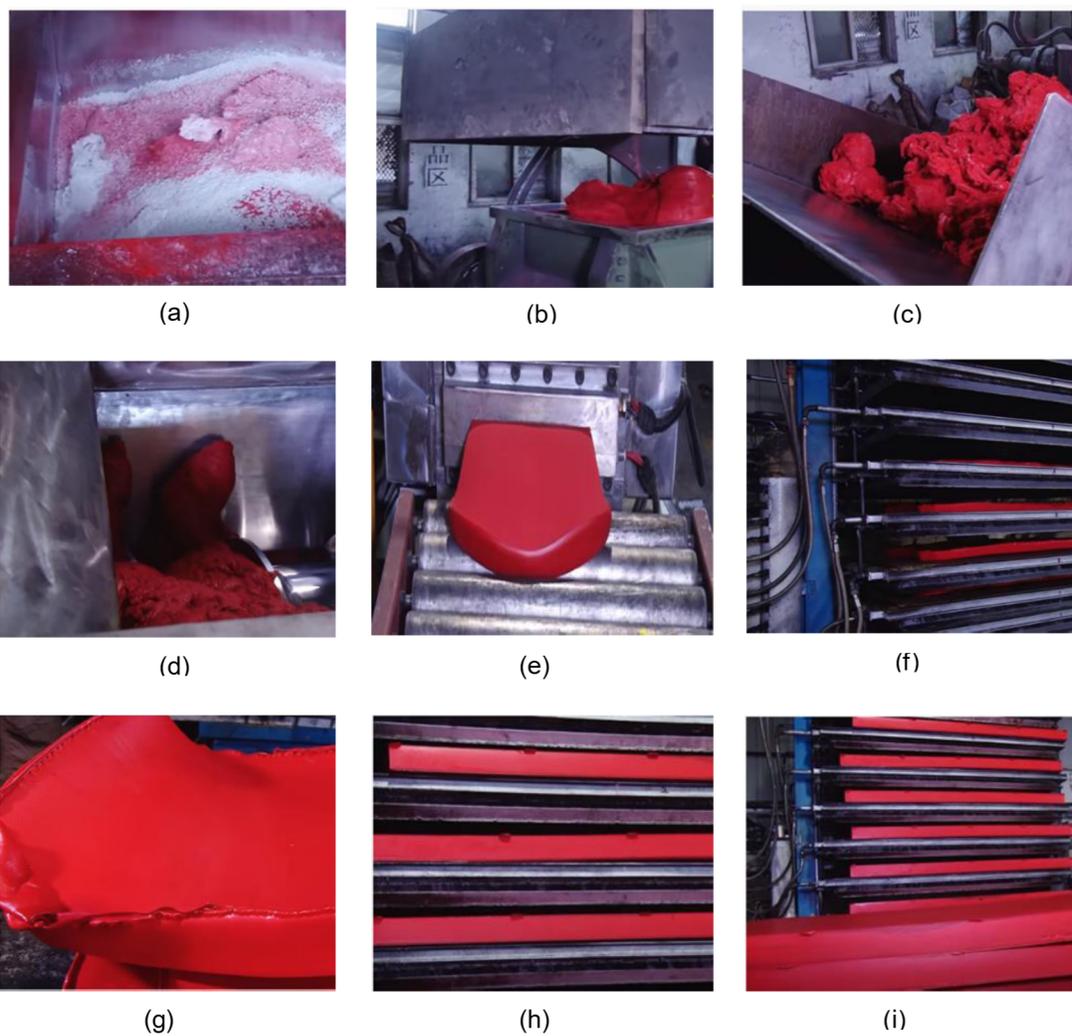


Figura 3. Processo de obtenção de placas expandidas de EVA em duas etapas. (SONG LEX, 2015)

Nesse processo, pode-se trabalhar com várias configurações, incluindo (EAVES, 2004):

1. Reticulação por pressão por cerca de 40 minutos a 130 °C: O produto é totalmente reticulado, mas há apenas decomposição parcial do agente de expansão e, portanto, ocorre apenas uma expansão limitada dentro do molde. A expansão é concluída transferindo o produto para um forno de ar quente, normalmente por 50 minutos a 170 °C.
2. Reticulação por pressão por cerca de 20 minutos a 130 °C: Resultando em cura parcial, mas sem decomposição significativa do agente de expansão. O produto é retirado de dentro do molde e em seguida é transferido para um forno de ar quente, como no processo anterior, para completar a cura e permitir a expansão, normalmente 60 minutos a 165 °C.
3. Reticulação por prensagem a 170 °C, seguida de resfriamento: A cura está completa e a maior parte do agente de expansão é decomposta. O resfriamento do produto (antes da abertura do molde) fornece ao material resistência suficiente para impedir uma expansão significativa após a sua remoção do molde. Embora a transferência imediata para um forno de expansão não seja necessária, ocorre uma lenta perda do agente de expansão preso dentro do produto sólido sob alta pressão. Logo após a cura, a expansão final geralmente é realizada por prensagem, novamente em um forno de ar quente.

Em todos esses processos de duas etapas, o produto da primeira etapa pode ser transferido para um molde de expansão para a segunda etapa, caso em que o aquecimento pode ser realizado com vapor. Esse molde usado para a expansão permite que as dimensões finais da espuma (e, portanto, a densidade) sejam mais bem controladas(EAVES, 2004).

As formulações dos compostos para moldagem por prensagem não são tão críticas quanto às de espuma extrudada reticulada. Isto porque não é tão essencial alcançar um equilíbrio entre a reticulação e a decomposição do agente de expansão na moldagem por prensagem. No entanto, os mesmos requisitos são necessários em relação à escolha desses aditivos, e o agente de expansão ADC juntamente com o reticulante DCP são os que mais impactam as propriedades das espumas (EAVES, 2004).

### **3.1.3. Processo de moldagem por injeção de espuma reticulada**

Os polímeros selecionados para a fabricação de espumas devem ter alta fluidez quando fundidos na faixa de 100 °C a 120 °C, de modo a permitir uma boa mistura sem pré-decomposição. Os parafusos com alta relação L/D (25-30:1) são utilizados para a mistura antes da injeção, e as formulações são semelhantes às usadas para o processo de compressão. Durante a moldagem, restrições semelhantes se aplicam ao processo de estágio único, uma vez que o produto se expande diretamente a partir do molde, sendo o design do molde importante para evitar tensões internas indevidas durante a expansão. A temperatura do molde (cerca de 200 °C) e o isolamento são necessários para manter a uniformidade da temperatura (e, portanto, a uniformidade da reticulação e expansão dentro do produto). As densidades de espuma estão normalmente na faixa de 100 - 300 kg/m<sup>3</sup>(EAVES, 2004).

### **3.2. Processos de reciclagem com EVA**

O uso de materiais termofixos, como poliéster insaturado reticulado com estireno, poliuretano e compostos fenólicos, está aumentando rapidamente tanto em residências quanto na indústria automotiva. Em 1995, aproximadamente 423 milhões de libras de termofixos foram usados pela indústria automotiva, em comparação com 242 milhões de libras em 1990(MANGARAJ, 1989). A reciclagem de termofixos representa um problema sério porque eles não podem ser reprocessados por técnicas de processamento de fusão. A presença de reticulações não permite que elas se fundam e fluam sob calor e pressão(MANGARAJ, 1989).

As espumas de poliolefina não reticuladas podem ser recicladas por granulação e extrusão. O produto reciclado pode ser incorporado com polímero virgem em níveis de 10 a 20 % para produzir novas espumas com pouco efeito nas propriedades da espuma (SPINACÉ; PAOLI, 2005). A principal dificuldade, como em muitas operações de reciclagem, é a de segregação e coleta de espuma para reciclagem sem contaminação, por exemplo, por outras espumas que podem não ser fáceis de identificar. Na operação de fabricação, esse problema pode ser

resolvido com um controle cuidadoso do material rejeitado e das rebarbas. No entanto, há um problema considerável em garantir que os resíduos de espuma estejam livres de contaminação. Alguns fabricantes de espuma em resposta, por exemplo, à legislação sobre resíduos de embalagens, criaram esquemas pelos quais a espuma pode ser segregada, coletada e devolvida à unidade de produção para recuperação (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Phiri et al (PHIRI, M. M. *et al.*, 2019) investigaram o efeito de várias quantidades de rejeito de EVA (carga), bicarbonato de sódio (agente de expansão) e peróxido de dicumila (agente de reticulação) nas propriedades de espumas de borracha de pneu recuperada. Nesse estudo foi verificado que a densidade e a dureza das espumas diminuíram com o aumento do conteúdo de  $\text{NaHCO}_3$ . Sendo esse efeito atribuído aos vazios causados pelas bolhas de gás formadas durante o processo de formação de espuma. Verificou-se que essas propriedades aumentam com o aumento da quantidade do rejeito de EVA.

Moreira e Soares (MOREIRA; SOARES, B. G., 2002) estudaram a utilização de rejeitos de EVA provenientes da indústria de calçados como cargas em borracha nitrílica (NBR) vulcanizada. Eles observaram que a melhor concentração obtida foi de 50 – 60 phr e que o bom desempenho do resíduo de EVA como agente de reforço para vulcanizados de borracha NBR pode ser atribuído à natureza polar de ambos os componentes, o que aumenta a afinidade enchimento-matriz. Esses resultados sugeriram uma aplicação potencial de resíduo de EVA da indústria calçadista como carga em vulcanizados NBR, originando materiais mais baratos e com desempenho mecânico comparável ou superior ao dos vulcanizados NBR puros.

Oliveira e Virgolino (OLIVEIRA, M. G.; VIRGOLINO, 2004) avaliaram as propriedades reológicas e dinâmicas das composições de borracha natural (NR) com resíduo de EVA (EVAR) provenientes da indústria calçadista. Foi verificada uma maior estabilidade térmica com aumento do resíduo de EVA e que os resultados dos ensaios de tração indicam que o resíduo de EVA atuou como carga na matriz de NR sem grande prejuízo das propriedades mecânicas.

A espuma de EVA reticulada não pode ser facilmente recuperada e usada para produção de espuma nova, pois as reticulações interferem no fluxo de fusão.

### 3.3. Micronização

Micronização é um termo usado para descrever a redução de tamanho em que a partícula resultante é inferior a 10 microns. A redução do tamanho por meio da micronização envolve a aceleração das partículas de modo que a trituração ocorra por impacto de partícula a partícula ou impacto contra uma superfície sólida. Moinhos de fluido-energia são usados para micronização por causa das altas velocidades de impacto possíveis como resultados da aceleração de partículas em um fluxo de gás rápido. As velocidades das partículas no moinho de jato estão na faixa de 300-500 metros por segundo, em comparação com 50-150 metros por segundo em um moinho de impacto mecânico. Na verdade, o termo genérico tem sido usado para descrever vários tipos de *jet mills* espiral ou “moinhos de panqueca”. Existem muitas e variadas razões pelas quais os fabricantes escolhem triturar materiais em pós. Entre eles estão áreas de superfície aumentadas e a fácil incorporação em misturas. Os inalantes de pó seco e os compostos injetáveis se beneficiam de distribuições de tamanho de partícula mais finas e definidas. A distribuição reproduzível do tamanho de partícula íngreme, com um mínimo de partículas finas e controle estrito de partículas superdimensionadas, combinada com métodos aprimorados para medir as distribuições de tamanho de partícula levam à mudanças nas técnicas de micronização(JOSHI, 2011).

O moinho a jato espiral está gradualmente cedendo à próxima geração de moinho a jato de leite fluidizado de alta tecnologia que combina micronização de alta energia com um classificador de ar de vórtice forçado integral. Essa combinação permite um maior controle do tamanho máximo de partícula do produto e geralmente uma redução nos finos gerados. Em produtos farmacêuticos, o tamanho das partículas dos medicamentos e componentes pode afetar o processamento e a biodisponibilidade(JOSHI, 2011). De acordo com a equação de Noyes-Whitney, a redução do tamanho de partícula, resultando em aumento da área de superfície, é uma abordagem muito promissora para aumentar a taxa de dissolução e, portanto, a biodisponibilidade de compostos pouco solúveis em água.

### 3.4. Propriedades das espumas de poliolefina

Como em todas as espumas, as propriedades dependem dos seguintes fatores:

- Tipo de polímero;
- Células fechadas versus teor de células abertas;
- Densidade de espuma;
- Presença de quaisquer aditivos modificadores;
- Integridade e estrutura das células.

As espumas de poliolefina possuem células quase totalmente fechadas e os aditivos modificadores são na maior parte restritos principalmente a pequenas quantidades de pigmentos, agentes de nucleação e auxiliares de processamento, nenhum dos quais tem efeito significativo nas propriedades. Os retardantes de chama, no entanto, são adicionados em níveis de até 20 % em peso e podem afetar as propriedades físicas, além de conferir resistência à chama. Normalmente, as cargas de enchimentos não são usadas, pois aumentam a densidade sem nenhuma contribuição positiva às propriedades físicas. Em geral, portanto, as propriedades físicas dependem do polímero, da densidade da espuma e da estrutura celular (EAVES, 2004).

Tabela 1. Propriedades comparativas de espumas poliolefínicas (NIGEL J. MILLS, 2007)

<b>Efeito do tipo de polímero nas propriedades de espumas poliolefínicas</b>			
	<b>Polímero</b>		
	<b>EVA</b>	<b>PEBD</b>	<b>PEAD</b>
<b>Densidade da espuma (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	35	33	30
<b>Deformação permanente à compressão (%)</b>	33	27	22
<b>Resistência ao rasgo (N/m)</b>	730	690	1320
<b>Tensão máxima (Kpa)</b>	620	455	825
<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	200	135	55

O efeito que a escolha do polímero tem sobre as propriedades é mostrado na Tabela 1, comparando espumas de densidades semelhantes (NIGEL J. MILLS, 2007).

Na tabela 1, verifica-se que o copolímero EVA possui um maior alongamento e flexibilidade do que os polietilenos. No entanto, para aplicações onde o material seja submetido a altas tensões é indicado o uso de espumas do polietileno de alta densidade.

### 3.5. Copolímero de etileno e acetato de vinila em calçados esportivos

O peso do sapato é importante, uma vez que quanto maior o peso, maior será a carga que o atleta levará, causando maior consumo de energia. Os atletas de alto rendimento usam sapatos leves (0,1 kg) para as competições, porém durante o treinamento, eles fazem uso de tênis mais pesados e mais duráveis. A Figura 4 mostra algumas partes que compõe os calçados esportivos.

O tênis usado (Figura 4) foi cortado ao meio e desta maneira pode-se revelar a espessura de suas partes. O molde usado na fabricação da espuma da entressola é em forma de cunha e percorre todo o comprimento do tênis, os sapatos tradicionais utilizam dois blocos, um deles em separado para o salto do calcanhar.

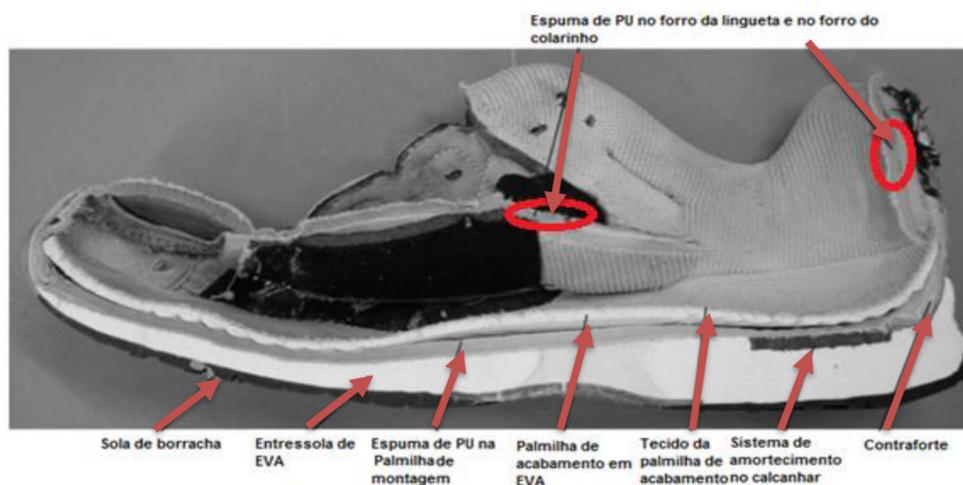


Figura 4. Seção de um tênis de corrida usado mostrando os componentes principais (NIGEL J. MILLS, 2007).

### 3.6. Seleção do material

A maioria dos tênis de corrida possui uma entressola moldada a partir de espuma de copolímero de EVA. As unidades de monômero de acetato de vinila (VA) são misturadas aleatoriamente com monômeros de etileno na sequência do copolímero, reduzindo a cristalinidade do EVA. De modo que, um teor típico de 18% de VA reduz a cristalinidade do copolímero de EVA por cerca de 20 % (NIGEL J. MILLS, 2007). A grande maioria dos fabricantes de calçados possuem prensas aquecidas para a moldagem por compressão de solas de borracha, que podem ser adaptadas ao EVA expandido, que reticula em temperaturas similares às das borrachas sintéticas.

A durabilidade da entressola de EVA não é tão grande quanto os componentes de borracha vulcanizada utilizados na sola. Uma grande área superficial da entressola fica exposta nas laterais do tênis, no entanto, sofrendo menos desgaste do que as solas de borracha do tênis, como mostrado na Figura 3.

Nas primeiras construções de tênis, os cunhos de EVA expandidos eram cortados a partir de uma placa e colados por meio de um adesivo à sola de borracha e à parte superior do tênis, também chamado de cabedal (local onde o usuário calça o tênis). O EVA é geralmente expandido utilizando um processo do tipo de duas etapas (NIGEL J. MILLS, 2007), como apresentado na seção 3.1.2.2.

### 3.7. Reologia

Há muito que os polímeros são utilizados para uma variedade de aplicações em nossas vidas diárias bem como em aplicações mais específicas como dispositivos biomédicos, aviões de alta velocidade e veículos espaciais. Existem muitas etapas envolvidas na produção de produtos à base de polímeros, desde a síntese de matérias-primas até a fabricação dos produtos acabados. Das muitas etapas envolvidas, a etapa de fabricação (processamento) desempenha um papel fundamental na determinação da qualidade dos produtos finais. O processamento bem-sucedido de materiais poliméricos requer uma boa compreensão do seu

comportamento reológico (HAN, 2007). Assim, existem relações íntimas entre reologia de polímeros e os seus processamentos.

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Portanto, a reologia de polímeros é a ciência que lida com a deformação e o fluxo de materiais poliméricos (HAN, 2007). Como há uma grande variedade de materiais poliméricos, pode-se classificar a reologia polimérica em diferentes categorias, dependendo da natureza dos materiais poliméricos e de seus componentes; por exemplo, (1) a reologia de polímeros homogêneos, (2) a reologia de blendas de polímeros miscíveis, (3) a reologia de blendas de polímeros imiscíveis, (4) a reologia de polímeros preenchidos com partículas, (5) a reologia de polímeros reforçados por fibra de vidro, (6) a reologia de nanocompósitos de organoargilas, (7) a reologia de espumas poliméricas, (8) a reologia de termofixos, (9) a reologia de copolímeros em bloco e (10) a reologia de polímeros líquido-cristalinos (HAN, 2007). Cada um desses materiais poliméricos exibe suas próprias características reológicas únicas. Assim, diferentes teorias são necessárias para interpretar os resultados experimentais do comportamento reológico de diferentes materiais poliméricos. No entanto, atualmente, não temos uma teoria abrangente que possa descrever o comportamento reológico de alguns materiais poliméricos e, portanto, devemos recorrer a correlações empíricas para interpretar o comportamento reológico observado experimentalmente desses materiais. É justo afirmar que uma compreensão completa do comportamento reológico de todos os materiais poliméricos continua sendo um grande desafio (HAN, 2007).

A maioria dos materiais poliméricos de uso prático exibe comportamento "viscoelástico" durante o fluxo, o que significa que eles exibem não apenas um comportamento viscoso, mas também um comportamento elástico (semelhante à borracha) no estado líquido. A viscosidade de um polímero é proporcional a sua massa molar ( $MM$ ) quando esta é inferior a um determinado valor crítico ( $MM_c$ ), mas quando  $MM \geq MM_c$ , a viscosidade de cisalhamento segue uma proporção direta com a  $MM$  (HAN, 2007). O polímero que possui  $MM < MM_c$  é referido como polímero "não emaranhado" e o polímero que possui  $MM \geq MM_c$  é chamado de polímero "emaranhado". Os polímeros emaranhados são altamente viscoelásticos, enquanto os polímeros não emaranhados não o são (HAN, 2007).

O objetivo final da indústria de fabricação de polímeros é fabricar produtos que atendam aos requisitos para as propriedades físicas e/ou mecânicas desejadas. Os usuários finais não estão interessados em saber como os polímeros foram sintetizados ou fabricados. É responsabilidade dos cientistas e engenheiros de polímeros fornecerem a seus clientes produtos finais com as propriedades desejadas.

Pode-se evidenciar que as propriedades mecânicas/físicas de um determinado polímero podem variar em diferentes produtos fabricados, dependendo das condições de processamento empregadas (HAN, 2007). Portanto, o processamento de materiais poliméricos requer fluxo através de um dispositivo de moldagem. Assim, um projeto racional de um dispositivo de moldagem (por exemplo, matriz ou molde) requer informações sobre as propriedades reológicas do polímero a ser processado. E, para um determinado processo, a determinação de uma condição ótima de processamento (por exemplo, pressão de injeção) requer informações sobre a dependência da viscosidade de cisalhamento de um polímero com a temperatura a ser processado. Portanto, é correto afirmar que a reologia dos polímeros é uma parte essencial nas suas operações de processamento (HAN, 2007).

### 3.7.1. Reômetria de torque

A reometria relativa aos reômetros de torque com sensores de mistura simula as condições de processamento do polímero, como as encontradas em pequenas ou grandes misturadoras ou extrusoras de produção interna (figura 5).

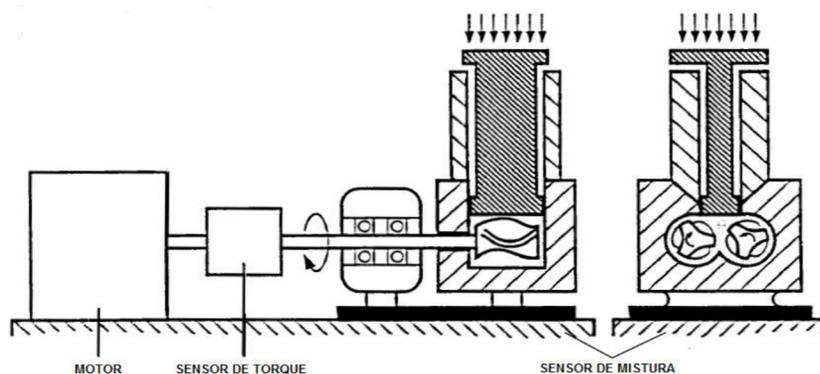


Figura 5. Esquema de um reômetro de torque com sensor de mistura (SCHRAMM, 2000).

Os reômetros de torque com sensores de mistura baseiam-se em conceitos totalmente diferentes em comparação aos reômetros rotacionais absolutos. Eles utilizam sensores internos de mistura, que possuem a mesma função em escala reduzida de grandes misturadores de produção.

Eles são projetados para criar o máximo de fluxo turbulento e uma alta ação de cisalhamento quanto possível para gerar como resultado a mistura ideal de todos os componentes heterogêneos, por exemplo, polímeros fundidos ou amolecidos ou ainda compostos de borracha nas condições de processamento, os quais geram respostas viscoelásticas não lineares dos componentes dos compostos sob alto cisalhamento (SCHRAMM, 2000). A resistência da amostra durante a mistura é proporcional à sua viscosidade medida em um reômetro de torque, como a resistência ao torque nos rotores. Este torque é normalmente registrado em função do tempo de mistura (SCHRAMM, 2000).

Os sensores do misturador consistem em uma câmara de mistura com temperatura controlada e dois rotores alinhados paralelamente, a uma dada distância um do outro. Estes rotores giram em direções opostas em velocidades diferentes, por exemplo, a uma razão de 3:2, o que significa que se a velocidade de giro do rotor esquerdo é de 90 rpm, o rotor direito gira a 60 rpm (alguns misturadores especiais encontrados na indústria da borracha utilizam razão de velocidade 8:7) (SCHRAMM, 2000). O rotor esquerdo normalmente gira no sentido horário e o rotor direito no sentido anti-horário. A forma dos rotores - *roller*, *cam*, Banbury ou sigma - é projetada para fornecer, juntamente com a taxa de velocidade estabelecida, uma mistura ideal tanto radial quanto axial (SCHRAMM, 2000).

Os polímeros fundidos e os compostos de borracha são altamente não newtonianos, ou seja, sua viscosidade depende da taxa de cisalhamento aplicada, que pode ser ajustada nos reômetros de torque por meio de uma variação da velocidade de acionamento/rotor. Embora uma taxa de cisalhamento definida para o fluxo nos misturadores não possa ser fornecida, parece interessante considerar a magnitude das taxas de cisalhamento do misturador, como uma faixa total que pode ser reveladora do processamento de polímeros.

As formas especiais dos rotores no reômetro de torque, não definidas matematicamente, mas empiricamente encontradas, e a taxa de velocidade escolhida fornecem um padrão de fluxo muito complexo nas direções radial e axial e especialmente no meio da câmara do misturador, aonde as massas forçadas pelos rotores para o centro vão se entrelaçando. Para se ter uma ideia da faixa relevante de taxa de cisalhamento, é possível avaliar as distâncias mínimas e máximas de folga entre os rotores e a câmara de mistura, juntamente com as velocidades tangenciais no rotor esquerdo e direito, relacionadas a uma velocidade típica de acionamento. Esses dados permitem calcular as taxas de cisalhamento mínimo e máximo do fluxo radial e sua razão (HAN, 2007).

Os resultados do teste do reômetro de torque são relativos. A forma complexa das câmaras de mistura e dos rotores e o controle de temperatura faz com que os resultados dos testes de várias amostras sejam comparáveis apenas aos dos sensores de um reômetro de torque de um tamanho específico e de um fabricante específico: os dados, portanto, obviamente não são absolutos (HAN, 2007).

As amostras que são testadas são classificadas em relação aos materiais "padrão" que possuem um comportamento conhecidos por apresentar um bom ou mau desempenho em processos específicos de produção ou como produtos acabados em sua aplicação. Qualquer pessoa que comece a usar reômetros de torque deverá primeiramente estabelecer tabelas matriciais de dados experimentais sobre o desempenho de materiais e compostos nos processos de produção, em comparação com os dados do sensor do misturador, como parâmetros pode-se citar: temperatura de teste, velocidade do rotor, duração do tempo de cisalhamento, volume da amostra, razão e tipo dos polímeros da mistura, tipos e porcentagens de todos os ingredientes da amostra, etc (HAN, 2007).

No reômetro de torque com sensores de mistura pode-se observar as amostras não apenas como são, mas também como podem ser processadas em fluxo complexo e não laminar. O modo como os materiais se comportam sob condições complexas de processamento é resumido no termo "processabilidade" (SCHRAMM, 2000). Então, sensores de mistura intercambiáveis que diferem em tamanho e design do rotor podem avaliar vários aspectos dessa processabilidade em uma base relativa para uma ampla gama de materiais, desde polímeros a

produtos alimentícios e compostos cerâmicos. Se um desses materiais passar por vários estágios de processamento, cada estágio poderá apresentar diferentes problemas de processabilidade. Para que um determinado lote de um material possa ser transformado em um produto de alta qualidade, isto dependerá da combinação de sua processabilidade em todas as fases de produção e processamento, nas quais a viscosidade do material é apenas um dos fatores e na maioria das vezes não o fator determinante.

Problemas de processabilidade podem surgir quando (SCHRAMM, 2000):

1. Os pós são alimentados nos misturadores ou quando a gravidade sozinha é suficiente para permitir que os pós fluam uniformemente pelos canais;
2. As borrachas de massa molar muito alta devem ser mastigadas para a formação de compostos;
3. Vários tipos de polímeros devem formar uma mistura homogênea;
4. Polímeros como o PVC devem ser fundidos e misturados homogeneamente;
5. Os polímeros devem ser avaliados quanto à sua estabilidade quando submetidas ao cisalhamento e ao calor.

Verificou-se que os misturadores fornecem respostas bem-sucedidas em lotes piloto para esses e outros problemas de processabilidade, com os quais os reômetros rotacionais absolutos não podem lidar.

### **3.7.2. A interpretação dos dados do reômetro de torque**

Um dos problemas enfrentados pelos usuários dos reômetros de torque é a interpretação dos dados que ele fornece. Podem ser obtidas indicações qualitativas de viscosidade do fundido, dependência de viscosidade-temperatura, degradação e reticulação. Mas estes não foram previamente convertidos em unidades reológicas absolutas (GOODRICH; PORTER, R. S., 1967). O reômetro de torque é ideal para

misturar sob condições em que a entrada de energia específica pode ser determinada. E também como uma ferramenta de laboratório usada para avaliar o comportamento de compostos ou de misturas poliméricas durante o processamento, para as quais uma rotação contínua deve ser fornecida. Por esses motivos, é muito interessante extrair informações mais fundamentais usando este aparelho. No entanto, apresenta algumas desvantagens, por exemplo: a natureza tridimensional do campo de fluxo no misturador torna o fluxo não viscométrico; além disso, há também o ar que é continuamente arrastado para a mistura, uma vez que o equipamento opera parcialmente cheio (MARQUEZ; QUIJANO; GAULIN, 1996).

Mas o principal problema enfrentado pelos usuários deste instrumento é a interpretação reológica dos dados medidos. Esse problema, que tem sido objeto de vários estudos, envolve um campo de fluxo muito complicado, resultante da geometria irregular dos rolos. O primeiro estudo, realizado por Goodrich e Porter (GOODRICH; PORTER, R. S., 1967) baseia-se nas premissas de que: a) a cabeça de medição do reômetro de torque pode ser considerada como dois conjuntos adjacentes de cilindros coaxiais e b) há uma relação linear entre torque ( $M$ ) e velocidade angular ( $S$ ). A última suposição parece dar bons resultados para o material newtoniano, mas não se aplica se for procurada a modelagem do comportamento não newtoniano. Blyler e Daane (L. L. BLYLER; DAANE, 1967) desenvolveram a relação apresentada na Equação 1:

$$M = C(n) \times m \times S^n \quad (1)$$

A qual associa os dados do reômetro de torque aos parâmetros da lei de potência  $m$  (índice de consistência) e  $n$  (Índice de fluxo). Entretanto, a função  $C(n)$  necessária para utilizar essa relação, envolve vários parâmetros que não podem ser obtidos de maneira direta.

Marquez et al (MARQUEZ; QUIJANO; GAULIN, 1996), derivaram a expressão para  $C(n)$ , conforme a Equação 2:

$$C(n) = 2\pi LR_0^2 \left[ \frac{2}{n \left( \alpha^{\frac{-2}{n}} - 1 \right)} \right]^n \times (1 + b^{(n+1)}) \quad (2)$$

onde  $L$  é o comprimento da câmara,  $R_0$  é o raio externo da câmara e  $\alpha = R_e/R_0$ ,  $R_e$  é um raio interno equivalente, definido como o raio do cilindro interno que produz o mesmo torque que o rolo, e  $b$  é a velocidade relativa dos dois rolos. Pode-se ver esta representação na figura 6.

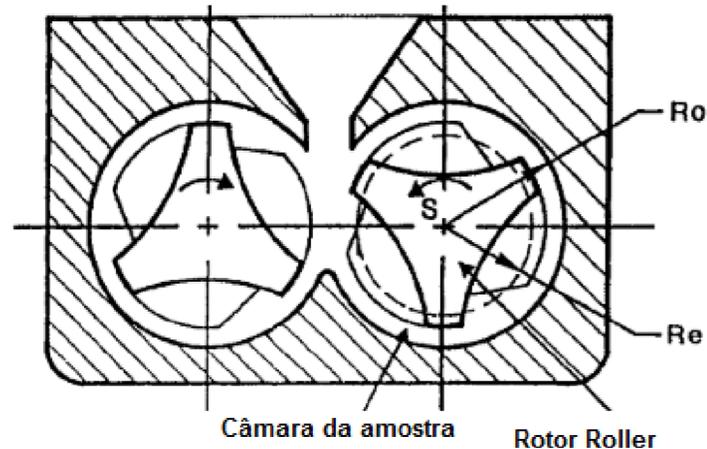


Figura 6 Representação da Câmara de mistura e dos rotores coaxiais. (MARQUEZ; QUIJANO; GAULIN, 1996)

Marquez et al. (MARQUEZ; QUIJANO; GAULIN, 1996) derivaram a Equação 3 para determinação de  $\alpha$ , que considerou o ajuste das curvas de torque de diversos materiais para avaliar os valores de  $\alpha$  e  $C(n)$ :

$$\alpha = 0.86 - \frac{1.40}{1 + \left(\frac{C(n)m + 2.72}{1.03}\right)^2} \quad (3)$$

Contudo, Marquez et al (MARQUEZ; QUIJANO; GAULIN, 1996) não avaliaram a influência de temperatura nas propriedades reológicas, esse parâmetro não pode ser ignorado, pois durante o processamento a temperatura real varia com as diferentes formulações e condições de processamento durante a mistura (FENG *et al.*, 2011).

Com isso, com base na equação de Arrhenius (Equação 4):

$$m = k \times \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (4)$$

Cheng et al. (CHENG *et al.*, 2001) derivaram a Equação 5:

$$C(n)m = C(n)k \times \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (5)$$

Onde  $k$  é o pré-fator,  $R$  a constante dos gases,  $\Delta E$  a energia de ativação e  $T$  é a temperatura de referência em Kelvin. Como a câmara de mistura geralmente está parcialmente cheia, levando-se em consideração o grau de enchimento (a relação entre o volume cheio e o volume total da cavidade), a Equação (1) pode ser reescrita como a Equação 6 (FENG *et al.*, 2013):

$$\ln M = \ln(C(n)k) + \frac{\Delta E}{R} \times \frac{1}{T} + n \ln S + \beta \ln f \quad (6)$$

onde  $\beta$  é um parâmetro indeterminado e  $f$  é o grau de preenchimento.

Como no presente trabalho mantivemos o grau de preenchimento constante, o último componente da Equação (5) pode ser eliminado, sendo simplificada para a Equação 7:

$$\ln M = \ln(C(n)k) + \frac{\Delta E}{R} \times \frac{1}{T} + n \ln S \quad (7)$$

$M$ ,  $T$  e  $S$  foram ajustados a partir da Equação (7) e  $\Delta E$ ,  $n$  e  $\ln C(n)k$  obtidos como parâmetros de melhor ajuste dos dados. Então,  $C(n)m$  foi obtido utilizando a Equação (4); A substituição do valor de  $C(n)m$  na Equação (3) obtém-se o  $\alpha$ , então  $C(n)$  foi obtido substituindo os valores de  $n$  e  $\alpha$  na Equação (2). Assim, o índice de consistência  $m$  é dado pela Equação 8 (FENG *et al.*, 2013):

$$m = \frac{c(n)m}{c(n)} \quad (8)$$

Como a temperatura afeta bastante a viscosidade do fundido, que afeta o torque de equilíbrio, os valores de torque devem ser convertidos para aqueles na mesma temperatura de referência ao comparar parâmetros reológicos. Então, substituindo a temperatura de referência na Equação (4) e combinando com a Equação (8), o índice de consistência  $m$  na mesma temperatura de referência pode ser calculado, fazendo com que os parâmetros reológicos sejam comparáveis (FENG *et al.*, 2013).

Marquez et al. (MARQUEZ; QUIJANO; GAULIN, 1996) também obtiveram as expressões para a tensão média de cisalhamento e a taxa média de cisalhamento de acordo com as Equações 9-11:

$$\bar{\tau} = \alpha m \left[ \frac{2S}{n(1-\alpha^n)} \right]^n \quad (9)$$

$$\bar{\dot{\gamma}} = \frac{2S\alpha^n}{n(1-\alpha^n)} \quad (10)$$

$$\bar{\eta} = \frac{\bar{\tau}}{\bar{\dot{\gamma}}} = m \left[ \frac{2S\alpha^n}{n(1-\alpha^n)} \right]^{n-1} \quad (11)$$

Dessa maneira, a partir dos dados obtidos pelo reômetro de torque as propriedades reológicas foram determinadas.

### 3.8. Regressão linear simples e múltipla

O estudo estatístico é apresentado nesta seção para delinear as considerações teóricas utilizada nas análises estatísticas realizadas nos dados das propriedades mecânicas das amostras. Segundo Gujarati e Poter (GUJARATI; PORTER, D. C., 2011), a análise de regressão diz respeito ao estudo da dependência de uma variável, chamada de dependente, em relação a uma ou mais variáveis, as explanatórias, visando estimar e/ou prever o valor médio (da população) da primeira em termos dos valores conhecidos ou fixados (em amostragens repetidas) das segundas (GUJARATI; PORTER, D. C., 2011).

A análise de regressão é uma técnica estatística para investigar e modelar a relação entre as variáveis. As aplicações da regressão são numerosas e ocorrem em quase todos os campos, incluindo engenharia, ciências físicas e químicas, economia, administração, ciências biológicas e da vida e ciências sociais. Na verdade, a análise de regressão pode ser a técnica estatística mais amplamente usada (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

Em muitos problemas, duas ou mais variáveis estão relacionadas, e é interessante modelar e explorar esse relacionamento. Por exemplo, em um processo químico, o rendimento do produto está relacionado à temperatura operacional. O engenheiro químico pode querer construir um modelo que relacione o rendimento à temperatura e depois usá-lo para prever, otimizar o processo ou controlá-lo.

Existe uma forte interação entre o design de experimentos e a análise de regressão. Os métodos de regressão são frequentemente usados para analisar dados de experimentos não planejados, como os que podem surgir da observação de fenômenos não controlados ou registros históricos. Os métodos de regressão também são muito úteis em experimentos projetados onde algo “deu errado” (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018).

### 3.8.1. Regressão Linear Simples

Consideremos duas variáveis  $x$  e  $y$ . Dados  $n$  pares  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ , se  $y$  é função linear de  $x$ , pode-se estabelecer uma regressão linear simples cujo modelo estatístico é mostrado na Equação 12 :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad (12)$$

em que substituímos  $x$  por  $x_i$  uma vez que  $x$  é uma variável determinística (constante conhecida). Neste modelo,

- $y$  é uma variável aleatória e representa o valor da variável resposta (variável dependente) na  $i$ -ésima observação;

- $x$  representa o valor da variável explicativa (variável independente, variável regressora) na  $i$ -ésima observação;

- $\varepsilon$  é uma variável aleatória que representa o erro experimental;

- $\beta_0$  e  $\beta_1$  são os parâmetros do modelo, que serão estimados, e que definem a reta de regressão e;

O parâmetro  $\beta_0$  é chamado intercepto ou coeficiente linear e representa o ponto em que a reta regressora corta o eixo dos y's, quando  $x=0$ . Já o parâmetro  $\beta_1$  representa a inclinação da reta regressora e é dito coeficiente de regressão ou coeficiente angular. Além disso, temos que para um aumento de uma unidade na variável  $x$ , o valor da equação aumenta  $\beta_1$  unidades. A interpretação geométrica dos parâmetros  $\beta_0$  e  $\beta_1$  pode ser vista na Figura 7 (ACTION, 2020).

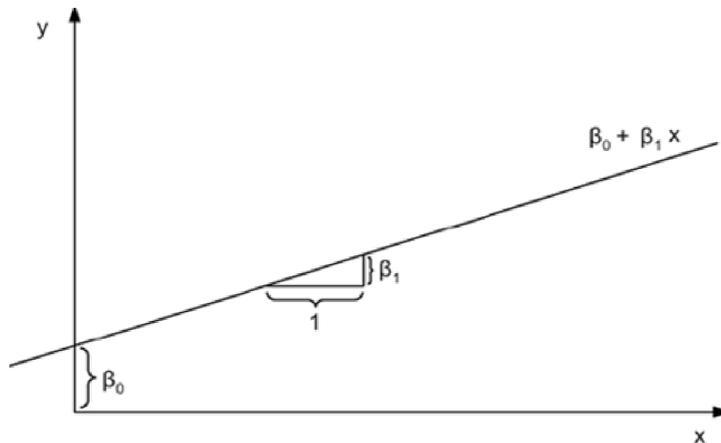


Figura 7 A interpretação geométrica dos parâmetros  $\beta_0$  e  $\beta_1$  (ACTION, 2020)

Para determinar os valores de  $\beta_0$  e  $\beta_1$  devemos ajustar a Equação 12 resolvendo um sistema com  $n$  equações:

$$Y_1 = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \varepsilon_1$$

$$Y_2 = \beta_0 + \beta_1 X_2 + \varepsilon_2$$

$$Y_3 = \beta_0 + \beta_1 X_3 + \varepsilon_3$$

.....

$$Y_n = \beta_0 + \beta_1 X_n + \varepsilon_n$$

onde cada equação contém um par de valores  $(Y_i, x_i)$ , e cujas incógnitas são  $\beta_0$  e  $\beta_1$ . Esse sistema pode ser representado de forma compacta por uma única equação matricial,  $Y = Xb + \varepsilon$ , Equação 13, onde,

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & T_1 \\ 1 & T_2 \\ \dots & \dots \\ 1 & T_n \end{bmatrix} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \dots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{bmatrix} \quad (13)$$

Ao coletar os dados das respostas e traçando um gráfico de dispersão pode-se verificar, usando uma régua, que não é possível traçar uma reta que passe ao mesmo tempo por todos os pontos. Qualquer reta que decidirmos escolher deixará resíduos em relação a algumas observações, como está ilustrado, com um certo exagero, na Figura 8 (ACTION, 2020). Os resíduos podem ser positivos ou negativos, conforme os valores observados estejam acima ou abaixo da reta escolhida. A melhor reta será sem dúvida a que passar "mais perto" dos pontos experimentais, já que é impossível passar exatamente sobre todos eles.

A maneira tradicional de conseguirmos esse resultado é localizar a reta de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima, razão pela qual esse método é chamado de ajuste por mínimos quadrados.

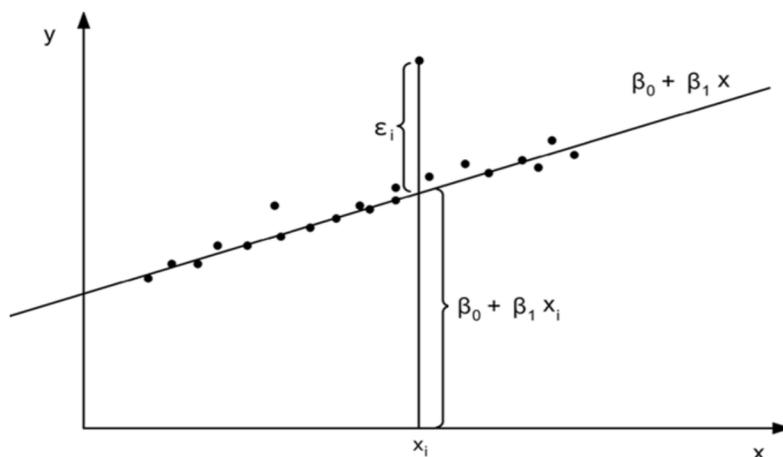


Figura 8 Representação da reta de regressão (ACTION, 2020).

A maneira tradicional de conseguirmos esse resultado é localizar a reta de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima, razão pela qual esse método é chamado de ajuste por mínimos quadrados. O Método dos Mínimos Quadrados é uma eficiente estratégia de estimação dos parâmetros da regressão e sua aplicação não é limitada apenas às relações lineares.

### 3.8.1.1. Método dos mínimos quadrados

O primeiro passo na análise de regressão é obter as estimativas  $\widehat{\beta}_0$  e  $\widehat{\beta}_1$  dos parâmetros do modelo. Os valores dessas estimativas serão obtidos a partir de uma amostra de  $n$  pares de valores  $(X_i, Y_i)$ ,  $i=1, \dots, n$  que correspondem a  $n$  pontos em um gráfico, como na Figura 6. No método de Mínimos Quadrados, não é necessário conhecer a forma da distribuição dos erros.

Suponha que é traçada uma reta arbitrária  $\beta_0 + \beta_1 x$  passando por esses pontos. No valor  $x_i$  da variável explicativa, o valor predito por esta reta é  $\beta_0 + \beta_1 x_i$ , enquanto o valor observado é  $Y_i$ . Os desvios (erros) entre estes dois valores é  $\varepsilon = Y_i - [\beta_0 + \beta_1 x_i]$ , que corresponde a distância vertical do ponto à reta arbitrária.

O objetivo é estimar os parâmetros  $\beta_0$  e  $\beta_1$  de modo que os desvios ( $\varepsilon_i$ ) entre os valores observados e estimados sejam mínimos. Isso equivale a minimizar o comprimento do vetor de erros,  $\varepsilon = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n)$ .

Uma forma de obter essas estimativas é o Método de Mínimos Quadrados. Este método consiste em minimizar a soma dos quadrados dos desvios  $L$ , como na Equação 14:

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n [Y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i]^2 \quad (14)$$

Para encontrarmos estimativas para os parâmetros minimizamos a Equação 14 em relação aos parâmetros  $\beta_0$  e  $\beta_1$  derivando parcialmente em relação a eles, como mostrado nas Equações 15 e 16:

$$\frac{\partial L(\beta_0, \beta_1)}{\partial \beta_0} = -2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i) \quad (15)$$

e

$$\frac{\partial L(\beta_0, \beta_1)}{\partial \beta_1} = -2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i) x_i \quad (16)$$

Substituindo  $\beta_0$  e  $\beta_1$  por  $\widehat{\beta}_0$  e  $\widehat{\beta}_1$ , para indicar valores particulares dos parâmetros que minimizam  $L$ , e igualando as derivadas parciais a zero, obtemos as Equações 17 e 18:

$$-2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i) = 0 \quad (17)$$

e

$$-2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i) x_i = 0 \quad (18)$$

Simplificando, obtemos as equações denominadas Equações Normais de Mínimos Quadrados, Equação 19:

$$\begin{cases} n\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n Y_i \\ \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_i + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i Y_i \end{cases} \quad (19)$$

Para encontrarmos os valores de  $\hat{\beta}_0$  e  $\hat{\beta}_1$  que minimizam L, resolvemos o sistema de Equações 19. Considerando a primeira Equação 19 obtemos as Equações 20 e 21.

$$\hat{\beta}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n} - \frac{\hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (20)$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{Y} - \hat{\beta}_1 \bar{x} \quad (21)$$

Desta forma, substituindo esse valor na segunda Equação 19, temos as Equações 23 a 26,

$$\hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i Y_i - \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_i \quad (23)$$

Então,

$$= \sum_{i=1}^n x_i Y_i - (\bar{Y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}) \sum_{i=1}^n x_i \quad (24)$$

$$= \sum_{i=1}^n x_i Y_i - \bar{Y} \sum_{i=1}^n x_i + \hat{\beta}_1 \bar{x} \sum_{i=1}^n x_i \quad (25)$$

$$= \sum_{i=1}^n x_i Y_i - n\bar{x}\bar{Y} + n\hat{\beta}_1 \bar{x}^2 \quad (26)$$

E podemos escrever a Equação 27,

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)(\sum_{i=1}^n x_i)}{n}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}} \quad (27)$$

Os valores de  $\hat{\beta}_0$  e  $\hat{\beta}_1$  assim determinados são chamados Estimadores de Mínimos Quadrados (EMQ).

O modelo de regressão linear simples ajustado é mostrado na Equação 28:

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x \quad (28)$$

Sendo que  $\hat{Y}$  é um estimador pontual da média da variável Y para um valor de x, de acordo com a Equação 29,

$$E(\widehat{Y|x_i}) = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_i, i = 1, \dots, n. \quad (29)$$

Considerando n pares de valores observados  $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ , chegamos às Equações 30-33:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i; \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (30)$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})x_i = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n} \quad (31)$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})y_i = \sum_{i=1}^n y_i^2 - n\bar{y}^2 = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n} \quad (32)$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})y_i = \sum_{i=1}^n x_i y_i - n\bar{x}\bar{y} \quad (33)$$

As quantidades  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são as médias amostrais de  $x$  e  $y$ . Já as quantidades  $S_{xx}$  e  $S_{yy}$  são as somas dos quadrados dos desvios das médias e  $S_{xy}$  é a soma dos produtos cruzados dos desvios de  $x$  e  $y$ .

Desta forma, as estimativas de mínimos quadrados de  $\hat{\beta}_0$  e  $\hat{\beta}_1$ , em termos desta notação se encontram na Equação 34:

$$\hat{\beta}_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad e \quad \hat{\beta}_0 = \bar{Y} - \hat{\beta}_1 \bar{x} \quad (34)$$

### 3.8.1.2. Resíduos

A diferença entre o valor observado  $Y_i$  e o correspondente valor ajustado  $\hat{Y}_i$ , é chamada de resíduo e é denotado pela Equação 35:

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_i = Y_i - (\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_i) \quad (35)$$

Temos algumas propriedades dos ajustes dos mínimos quadrados, conforme as Equações 36-38:

(i) A soma dos resíduos é sempre nula.

$$\sum_{i=1}^n e_i = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i) = 0 \quad (36)$$

(ii) A soma dos valores observados  $Y_i$  é igual a soma dos valores ajustados  $\hat{Y}_i$ .

$$\sum_{i=1}^n Y_i = \sum_{i=1}^n \hat{Y}_i \quad (37)$$

(iii) A reta de regressão de mínimos quadrados passa pelo ponto  $(\bar{x}, \hat{Y})$ . De fato,

$$\begin{aligned} Y_i &= \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i = \beta_0 + \beta_1(x_i - \bar{x}) + \beta_1 \bar{x} + \varepsilon_i = (\beta_0 + \beta_1 \bar{x}) + \beta_1(x_i - \bar{x}) + \varepsilon_i \\ &= \beta_0^* + \beta_1(x_i - \bar{x}) + \varepsilon_i \end{aligned} \quad (38)$$

Com  $\beta_0^* = \beta_0 + \beta_1 \bar{x}$ . Assim, a reta de regressão ajustada é dada pela Equação 39.

$$\begin{aligned}\hat{Y} &= \hat{\beta}_0^* + \hat{\beta}_1(x_i - \bar{x}) = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \bar{x} + \hat{\beta}_1(x_i - \bar{x}) = (\bar{Y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}) + \hat{\beta}_1 \bar{x} + \hat{\beta}_1(x_i - \bar{x}) \\ &= \bar{Y} + \hat{\beta}_1(x_i - \bar{x})\end{aligned}\quad (39)$$

Logo, no ponto  $x_i = \bar{x}$  temos a Equação 40:

$$\hat{Y} = \bar{Y} + \hat{\beta}_1(\bar{x} - \bar{x}) = \bar{Y} \quad (40)$$

Portanto, temos que a reta ajustada passa por  $(\bar{x}, \bar{Y})$ .

(iv) A soma dos resíduos ponderada pelo correspondente valor da variável regressora é sempre nula (Equação 41).

$$\sum_{i=1}^n x_i e_i = 0 \quad (41)$$

(v) A soma dos resíduos ponderado pelo correspondente valor ajustado é sempre zero (Equação 42).

$$\sum_{i=1}^n \hat{Y}_i e_i = 0 \quad (42)$$

Assim como os parâmetros  $\beta_0$  e  $\beta_1$ , a variância  $\sigma^2$  dos termos do erro  $\epsilon_i$  precisa ser estimada. Isto é necessário já que inferências a respeito da função de regressão e da predição de Y requerem uma estimativa de  $\sigma^2$ . Desta forma, definimos a Soma de Quadrados dos Resíduos (Erros) como sendo a Equação 43,

$$SQE = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - (\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_i))^2 \quad (43)$$

SQE é um estimador viciado de  $\sigma^2$ , como mostra a Equação 44

$$E(SQE) = \sigma^2(n - 2) \quad (44)$$

Desta forma, um estimador não viciado para  $\sigma^2$  é mostrado na Equação 45:

$$\hat{\sigma}^2 = QME = \frac{SQE}{n-2} \quad (45)$$

em que QME é o Quadrado Médio dos Erros (Resíduos).

Considerando  $n$  pares de valores observados  $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ , podemos escrever as Equações 46 e 47:

$$SQE = S_{yy} - \hat{\beta}_1 S_{xy} \quad (46)$$

Portanto,

$$QME = \frac{SQE}{n-2} = \frac{S_{yy} - \hat{\beta}_1 S_{xy}}{n-2} \quad (47)$$

### 3.8.1.3. Coeficiente de determinação $R^2$

O coeficiente de determinação  $R^2$  é o valor que expressa o quanto ajustado está o modelo em relação aos dados. O valor de  $R^2$  é expresso pela Equação 48:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (48)$$

Uma vez que  $SQ_T$  é uma medida da variabilidade em  $y$  sem considerar o efeito da variável do regressor  $x$  e  $SQ_R$  é uma medida da variabilidade em  $y$  remanescente após  $x$  ter sido considerado,  $R^2$  é frequentemente chamado de proporção da variação explicada pelo regressor  $x$ . Como  $0 \leq SQ_R \leq SQ_T$ , segue-se que  $0 \leq R^2 \leq 1$ . Valores de  $R^2$  próximos de 1 implicam que a maior parte da variabilidade em  $y$  é explicada pelo modelo de regressão (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

Valores baixos para  $R^2$  ocorrem ocasionalmente na prática. O modelo é significativo, não há problemas óbvios com suposições ou outras indicações de inadequação do modelo, mas a proporção da variabilidade explicada pelo modelo é baixa. Agora, esta não é uma situação totalmente desastrosa. Existem muitas situações em que explicar 30 a 40 % da variabilidade em  $y$  com um único preditor

fornece informações de valor considerável para o analista. Às vezes, um valor baixo de  $R^2$  resulta de haver muita variabilidade nas medições da resposta, talvez devido ao tipo de instrumento de medição sendo usado ou à habilidade da pessoa que faz as medições. Às vezes, um valor baixo de  $R^2$  é o resultado de um modelo mal especificado. Nestes casos, o modelo pode frequentemente ser melhorado pela adição de uma ou mais variáveis preditoras ou regressoras. A adição de outro regressor resulta em uma melhoria considerável desse modelo (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

#### **3.8.1.4. Avaliação dos resultados da análise de regressão simples**

As principais suposições que se fazem necessárias no estudo de análise de regressão simples são:

1. A relação entre a resposta  $y$  e os regressores é linear, pelo menos aproximadamente.
2. O termo de erro  $\varepsilon$  tem média zero.
3. O termo de erro  $\varepsilon$  tem variância constante  $\sigma^2$ .
4. Os erros não estão correlacionados.
5. Os erros são normalmente distribuídos.

Tomados em conjunto, os pressupostos 4 e 5 implicam que os erros são variáveis aleatórias independentes. A suposição 5 é necessária para o teste de hipótese e estimativa de intervalo.

Deve-se sempre considerar a validade dessas suposições como duvidosa e conduzir análises para examinar a adequação do modelo que tentamos adotar. Os tipos de inadequações do modelo discutidos aqui têm consequências potencialmente graves. Violações grosseiras das premissas podem resultar em um modelo instável, no sentido de que uma amostra diferente poderia levar a um modelo totalmente diferente com conclusões opostas. Geralmente, não podemos detectar desvios das suposições subjacentes examinando as estatísticas de resumo padrão, como as estatísticas  $t$  ou  $F$  ou  $R^2$ . Essas são propriedades de modelo “globais” e, como tal, não garantem a adequação do modelo.

Neste ponto, utiliza-se a análise residual, para verificar o comportamento da distribuição dos resíduos e o teste de normalidade. Uma vez que um resíduo pode ser visto como o desvio entre os dados e o ajuste, também é uma medida da variabilidade na variável de resposta não explicada pelo modelo de regressão [25]. Também é conveniente pensar nos resíduos como os valores realizados ou observados dos erros do modelo. Portanto, quaisquer desvios das premissas sobre os erros devem aparecer nos resíduos. A análise dos resíduos é uma forma eficaz de descobrir vários tipos de inadequações do modelo (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

A análise gráfica dos resíduos é uma forma muito eficaz de investigar a adequação do ajuste de um modelo de regressão e verificar as suposições subjacentes (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012). Geralmente os gráficos são gerados com auxílio de softwares estatísticos. Eles devem ser examinados rotineiramente em todos os problemas de modelagem de regressão. Frequentemente, plotamos os resíduos estudantizados ou padronizados porque eles têm variância constante.

#### **3.8.1.5. Gráfico de probabilidade normal e teste de normalidade Anderson-Darling**

Um artifício gráfico comparativamente simples para estudar a forma da função de densidade de probabilidade de uma variável aleatória é o gráfico de probabilidade normal (GPN) (GUJARATI; PORTER, D. C., 2011), em que usamos o papel de probabilidade normal. No eixo horizontal, ou dos X, marcamos os valores da variável de interesse (no caso, os resíduos) e no eixo vertical, ou dos Y, representamos o valor esperado para essa variável caso estivesse normalmente distribuída. Se a variável provém de fato de uma população normal, o GPN será aproximadamente uma linha reta. A Figura 7 mostra um gráfico desse tipo, elaborada com o software MINITAB, versão 15 (GUJARATI; PORTER, D. C., 2011). Como observado, se a linha ajustada do GPN for aproximadamente uma reta, podemos concluir que a variável está normalmente distribuída. Na Figura 9, vemos que os resíduos

apresentam uma distribuição aproximadamente normal, porque a linha reta parece ajustar-se bastante bem aos dados.

Pequenos desvios da suposição de normalidade não afetam muito o modelo, mas a não normalidade grosseira é potencialmente mais séria, pois as estatísticas  $t$  ou  $F$  e os intervalos de confiança e predição dependem da suposição de normalidade. Além disso, se os erros vierem de uma distribuição com caudas mais grossas ou mais pesadas do que o normal, o ajuste de mínimos quadrados pode ser sensível a um pequeno subconjunto de dados.

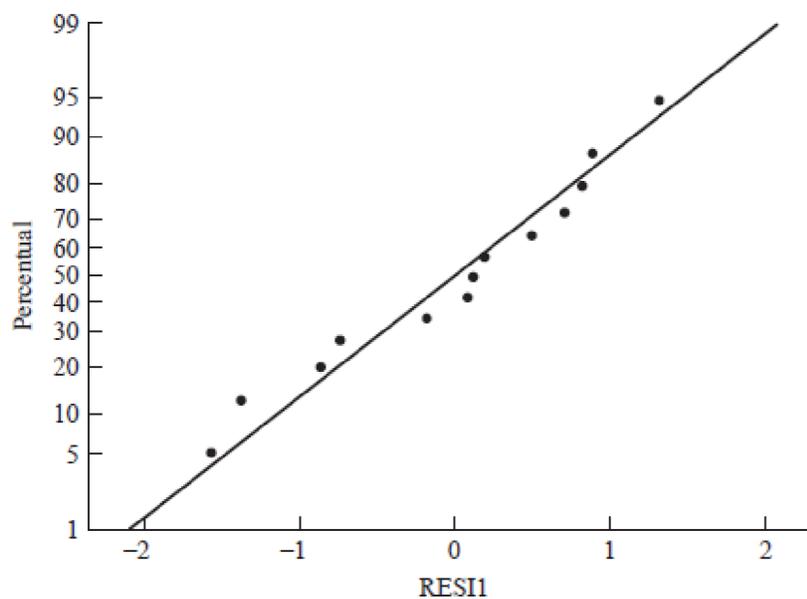


Figura 9. Gráfico papel de normalidade (GUJARATI; PORTER, D. C., 2011)

Distribuições de erros de cauda pesada geralmente geram valores discrepantes que “puxam” os mínimos quadrados se ajustando muito em sua direção (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

O MINITAB também gera o teste de normalidade Anderson-Darling, conhecido como estatística  $A_2$ . O teste de normalidade Anderson-Darling consiste em testar a hipótese de que uma dada amostra tenha sido retirada de uma dada população com função de distribuição acumulada (FDA) contínua  $F(x)$ , isto é, seja  $X_1, X_2, \dots, X_n$  uma amostra aleatória e suponha que um provável candidato para a FDA

dos dados seja  $F(x)$ , então, o teste de hipóteses para verificar a adequabilidade da distribuição é:

$$\begin{cases} H_0: A \text{ amostra tem distribuição } F(x) \\ H_1: A \text{ amostra não tem distribuição } F(x) \end{cases}$$

Anderson-Darling propuseram a estatística para este teste de acordo com a Equação 49:

$$A^2 = n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[F_n(x) - F(x)]}{F(x)(1 - F(x))} dF(x) \quad (49)$$

Onde  $F_n(X)$  é a função de distribuição acumulada empírica definida como a Equação 50:

$$F_n(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } x < x_{(1)} \\ \frac{k}{n}, & \text{se } x_{(k)} \leq x < x_{(k+1)} \\ 1, & \text{se } x \geq x_{(n)} \end{cases} \quad (50)$$

É  $x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \dots \leq x_{(n)}$ , são as estatísticas de ordem da amostra aleatória.

A estatística  $A^2$  pode ser colocada em uma forma equivalente (Equação 51):

$$A^2 = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(2i - 1) \ln(F(x_i)) + (2(n - 1) + 1) \ln(1 - F(x_i))] \quad (51)$$

A transformação  $F(x_i)$  leva  $x_i$  em  $U_i$  de uma amostra de tamanho  $n$  com distribuição uniforme em  $(0, 1)$ . Logo temos a Equação 52:

$$A^2 = -n - \frac{1}{n} D \quad (52)$$

Em que  $D$  é dado pela Equação 53

$$D = \sum_{i=1}^n [(2i - 1) \ln(U_{(i)}) + (2(n - 1) + 1) \ln(1 - U_{(i)})] \quad (53)$$

Para calcular o valor da estatística  $A^2$  procedemos da seguinte forma:

- Ordenamos os valores da amostra:  $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$ ;
- Quando necessário, estime os parâmetros da distribuição de interesse;
- Calcule  $U_i = F(x_i)$  e calcule o valor da estatística Anderson-Darling (Equação 54)

$$A^2 = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(2i-1) \ln(U_i) + (2(n-i)+1) \ln(1-U_i)] \quad (54)$$

Para calcularmos o teste de Anderson-Darling para uma distribuição normal, partimos do seguinte teste de hipótese:

$$\begin{cases} H_0: A \text{ amostra tem distribuição normal} \\ H_1: A \text{ amostra não tem distribuição normal} \end{cases}$$

Para a distribuição Normal como função da densidade probabilidade usamos a Equação 55:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (-\infty \leq x \leq \infty) \quad (55)$$

A Tabela 2 fornece alguns valores de quantis e a estatística de Anderson-Darling modificada, dada pela equação 56:

Tabela 2. Valores de quantis e estatística Anderson-Darling modificada

Caso	Modificação	15,0	10,0	5,0	2,5	1,0
Caso 0	-	1,610	1,933	2,492	3,070	3,857
Caso 1	-	0,784	0,897	1,088	1,281	1,541
Caso 2	-	1,443	1,761	2,315	2,890	3,682
Caso 3	$A^2(1 + (0,75/n) + (2,25/n^2))$	0,560	0,632	0,751	0,870	1,029

$$A_m^2 = \left(1 + \frac{0,75}{n} + \frac{2,25}{n^2}\right) A^2 \quad (56)$$

- **Caso 0:** O parâmetro  $\theta(\mu, \sigma^2)$  é totalmente conhecido
- **Caso 1:**  $\mu$  é conhecido e  $\sigma^2$  é estimado por  $s^2$
- **Caso 2:**  $\sigma^2$  é conhecido e  $\mu$  é estimado por  $\bar{X}$
- **Caso 3:** Nenhum dos componentes de  $\theta(\mu, \sigma^2)$  é conhecido e estimado por  $(\bar{X}, s^2)$ .

Para o cálculo do p-valor é necessário conhecer o valor da estatística de Anderson-Darling modificada  $A_m^2$ . Dependendo deste valor é utilizada uma interpolação que aproxima uma função exponencial. A Tabela 3 apresenta o cálculo do valor-p para cada valor da estatística de Anderson-Darling modificada.

Tabela 3. Cálculo do p-valor da estatística Anderson-Darling modificada

$A_m^2$	P-valor
$A_m^2 < 0, 200$	$p - valor = 1 - \exp(-13, 436 + 101, 14 \times A_m^2 - 223, 73 \times (A_m^2)^2)$
$0, 200 < A_m^2 < 0, 340$	$p - valor = 1 - \exp(-8, 318 + 42, 796 \times A_m^2 - 59, 938 \times (A_m^2)^2)$
$0, 340 < A_m^2 < 0, 600$	$p - valor = \exp(0, 9177 - 4, 279 \times A_m^2 - 1, 38 \times (A_m^2)^2)$
$A_m^2 > 0, 600$	$p - valor = \exp(1, 2937 - 5, 709 \times A_m^2 + 0, 0186 \times (A_m^2)^2)$

Para o cálculo do p-valor é necessário conhecer o valor da estatística de Anderson-Darling modificada  $A_m^2$ .

A Figura 10 exibe os comportamentos de gráficos de probabilidade normal. O painel (a) exibe o comportamento idealizado, observe que os pontos estão aproximadamente ao longo de uma linha reta. O painel (b) mostra uma curva acentuada para cima e para baixo em ambos os extremos, indicando que as caudas desta distribuição são muito leves para ser considerada normal. Por outro lado, o painel (c) mostra achatamento nos extremos, que é um padrão típico de amostras de uma distribuição com caudas mais pesadas do que o normal. Os painéis (d) e (e) exibem padrões associados à inclinação positiva e negativa, respectivamente (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

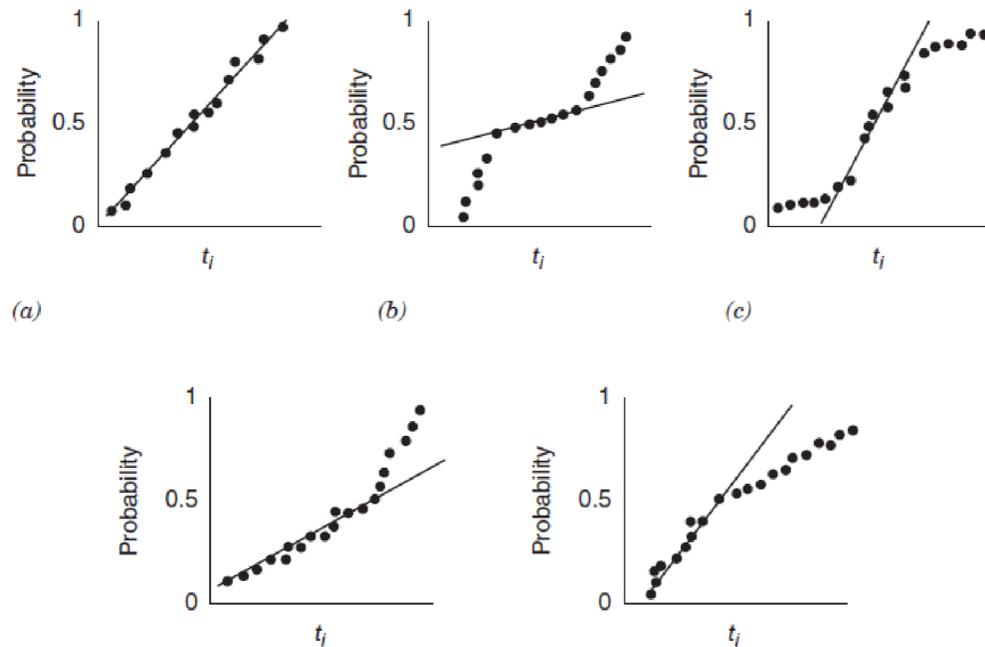


Figura 10. Comportamentos do gráfico papel de probabilidade normal (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

O estudo desses gráficos é útil para adquirir uma noção de quanto o desvio da linha reta é aceitável. Tamanhos de amostra pequenos ( $n \leq 16$ ) frequentemente produzem gráficos de probabilidade normais que se desviam substancialmente da linearidade.

Para tamanhos de amostra maiores ( $n \geq 32$ ), as parcelas se comportam muito melhor. Normalmente, cerca de 20 pontos são necessários para produzir gráficos de probabilidade normais que são estáveis o suficiente para serem facilmente interpretados (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

### 3.8.1.6. Resíduos padronizados vs valores ajustados

Para complementar melhor a avaliação do modelo de regressão gerado pode-se adicionar a avaliação dos resíduos padronizados, calculando  $d_i = \frac{e_i}{\sqrt{\sigma^2}}$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ . Se os erros forem normalmente distribuídos, então após a padronização,

95 % dos resíduos devem ficar dentro do intervalo de -2 a +2. Os resíduos que tiverem fora deste intervalo podem indicar a presença de um *outlier*, ou seja, uma observação que não é típica do resto dos dados (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018).

Os valores discrepantes devem ser investigados cuidadosamente para ver se uma razão para seu comportamento incomum pode ser encontrada. Às vezes, *outliers* são valores “ruins”, ocorrendo como resultado de eventos incomuns, mas explicáveis. Os exemplos incluem medição ou análise defeituosa, registro incorreto de dados e falha de um instrumento de medição. Se for esse o caso, o valor discrepante deve ser corrigido (se possível) ou excluído do conjunto de dados. Claramente, descartar valores ruins é desejável porque os mínimos quadrados puxam a equação ajustada em direção ao *outlier*, pois minimiza a soma residual dos quadrados. No entanto, enfatizamos que deve haver fortes evidências não estatísticas de que o valor discrepante é um valor ruim antes de ser descartado (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

A Figura 11 (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018) apresenta algumas dos possíveis resultados ao plotar os resíduos padronizados.

Frequentemente pode-se plotar os resíduos em função dos resultados temporais, contra os valores ajustados do modelo de regressão e contra a variável independente. No painel a da Figura 9 tem-se a situação ideal, enquanto b, c e d representam anomalias. Se o gráfico for parecido com b, significa que a variância das observações pode está crescendo com o tempo ou com a magnitude dos valores ajustados ou com os valores da variável independente. Gráficos de resíduos contra os valores ajustados ou com as variáveis independentes que pareçam com o painel c, também significa desigualdade de variância, enquanto o painel d indica que o modelo selecionado não é adequado, isto é, termos de ordens maiores devem ser adicionados ao modelo (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018).

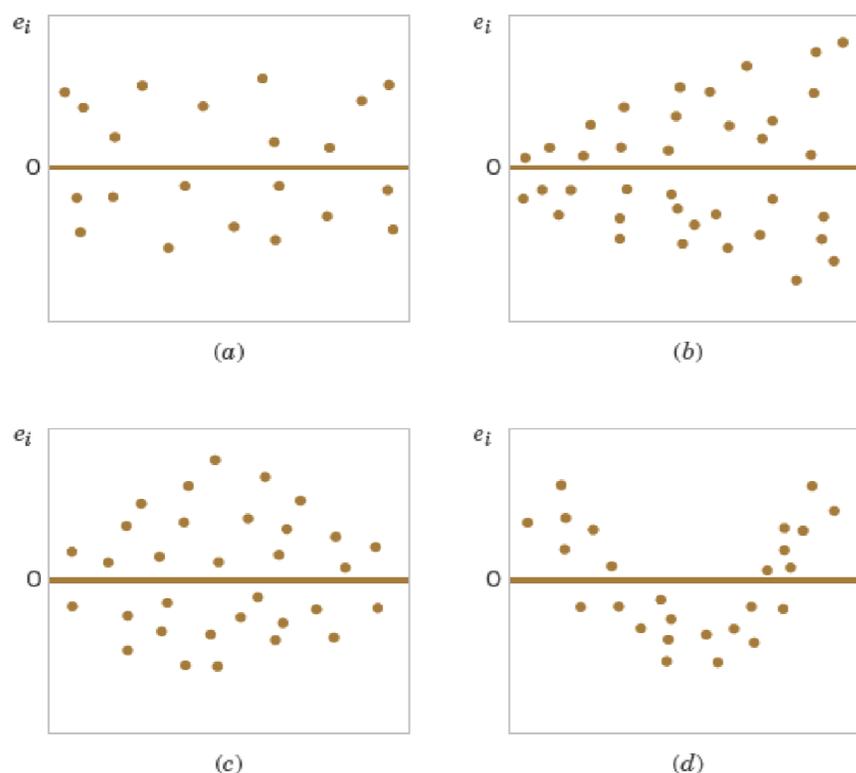


Figura 11. Comportamento dos resíduos padronizados (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018).

Quando calculamos a média da amostra, cada observação na amostra tem o mesmo peso na determinação do resultado. Na situação de regressão, esse não é o caso. Por exemplo, a localização das observações no espaço  $x$  pode desempenhar um papel importante na determinação dos coeficientes de regressão. Também é dada atenção aos *outliers* ou observações com valores  $y$  incomuns. Observa-se que os *outliers* são frequentemente identificados por resíduos excepcionalmente grandes e que essas observações também podem afetar os resultados da regressão.

Considere a situação ilustrada na Figura 12, no gráfico do lado esquerdo da Figura 12, o ponto marcado como A é remoto no espaço  $x$  do resto da amostra, mas fica quase na linha de regressão que passa pelo resto dos pontos da amostra. Este é um exemplo de um ponto de alavancagem; ou seja, ele tem um valor  $x$  incomum e pode controlar certas propriedades do modelo. Agora, este ponto não afeta as estimativas dos coeficientes de regressão, mas certamente terá um efeito dramático nas estatísticas de resumo do modelo, como  $R^2$  e os erros padrão dos coeficientes de regressão.

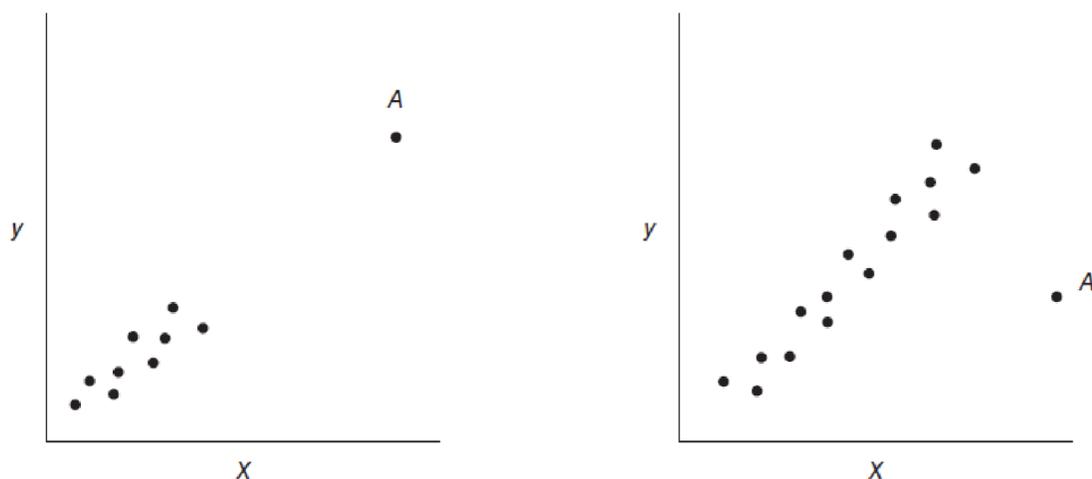


Figura 12. Ponto de alavancagem e ponto influente (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

Agora considere o ponto identificado como A do gráfico direito da Figura 12. Este ponto possui uma coordenada x moderadamente incomum, e o valor de y também é incomum. Este é um ponto de influência, ou seja, tem um impacto perceptível nos coeficientes do modelo na medida em que “puxa” o modelo de regressão em sua direção. É importante encontrar esses pontos influentes e avaliar seu impacto no modelo. Se esses pontos de influência forem de fato valores “ruins”, eles devem ser eliminados da amostra. Por outro lado, pode não haver nada de errado com esses pontos, mas se eles controlam as propriedades principais do modelo, é algo, a saber, pois isso pode afetar o uso final do modelo de regressão (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018).

### 3.8.2. Regressão linear múltipla

Para ilustrar, a Equação 7 proposta na seção 3.7.2 é resolvida com base nas considerações teóricas da regressão linear múltipla apresentadas nesta seção. A dependência da viscosidade das amostras com a temperatura e à taxa de cisalhamento durante a mistura é descrita a partir da relação mostrada na Equação 57:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \epsilon \quad (57)$$

onde y representa a viscosidade,  $x_1$  representa a temperatura e  $x_2$  representa a taxa de cisalhamento. Este é um modelo de regressão linear múltipla com duas variáveis

independentes. O modelo descreve um plano no espaço bidimensional  $x_1, x_2$ . O parâmetro  $\beta_0$  define a interceptação do plano. Às vezes, chamamos  $\beta_1$  e  $\beta_2$  coeficientes de regressão parcial porque  $\beta_1$  mede a mudança esperada em  $y$  por unidade de mudança em  $x_1$  quando  $x_2$  é mantido constante e  $\beta_2$  mede a mudança esperada em  $y$  por unidade de mudança em  $x_2$  quando  $x_1$  é mantido constante (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

Em geral, a variável de resposta  $y$  pode estar relacionada a  $k$  variáveis regressivas. O modelo da Equação 58:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (58)$$

é chamado de modelo de regressão linear múltiplo com  $k$  variáveis regressivas. Os parâmetros  $\beta_j$ ,  $j = 0, 1, \dots, k$ , são chamados de coeficientes de regressão. Este modelo descreve um hiperplano no espaço  $k$ -dimensional das variáveis regressoras  $\{x_j\}$ . O parâmetro  $j$  representa a mudança esperada na resposta  $y$  por mudança de unidade em  $x_j$  quando todas as demais variáveis independentes  $x_i$  ( $i \neq j$ ) são mantidas constantes.

### 3.8.2.1. Estimação dos parâmetros na regressão linear múltipla

O método dos mínimos quadrados é normalmente usado para estimar os coeficientes de regressão em um modelo de regressão linear múltipla (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018). Suponha que  $n > k$  observações sobre a variável resposta estejam disponíveis, digamos  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Juntamente com cada resposta observada  $y_i$ , tem-se uma observação em cada variável regressora e  $x_{ij}$  denota a  $i$ -ésima observação ou nível da variável  $x_j$ . Os dados são mostrados na Tabela 4. Assume-se que o termo de erro  $\epsilon$  no modelo tenha  $E(\epsilon) = 0$  e  $V(\epsilon) = \sigma^2$  e que  $\{\epsilon_i\}$  sejam variáveis aleatórias não correlacionadas. Pode-se escrever a equação do modelo da Equação 58 em termos das observações na Tabela 4 como:

Tabela 4. Dados para regressão linear múltipla.

<b>y</b>	<b>x1</b>	<b>x2</b>	<b>...</b>	<b>xk</b>
$Y_1$	$x_{11}$	$x_{21}$	$\dots$	$x_{k1}$
$Y_2$	$x_{12}$	$x_{22}$	$\dots$	$x_{k2}$
$Y_3$	$x_{13}$	$x_{23}$	$\dots$	$x_{k3}$
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
$Y_n$	$x_{1n}$	$x_{2n}$	$\dots$	$x_{kn}$

O método dos mínimos quadrados escolhe os  $\beta$ 's na Equação 59 para que a soma dos quadrados dos erros,  $\epsilon_i$ , seja minimizada. A função de mínimos quadrados é dada de acordo com a Equação 60:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_k x_{ik} + \epsilon_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} + \epsilon_i, i = 1, 2, \dots, n \quad (59)$$

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n \left( y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right)^2 \quad (60)$$

A função L deve ser minimizada em relação a  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ . Os estimadores de mínimos quadrados, por exemplo,  $\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \dots, \hat{\beta}_k$ , devem satisfazer as Equações 61 e 62:

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_0} = -2 \sum_{i=1}^n \left( y_i - \hat{\beta}_0 - \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij} \right) = 0 \quad (61)$$

E

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_j} = -2 \sum_{i=1}^n \left( y_i - \hat{\beta}_0 - \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij} \right) x_{ij} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (62)$$

Simplificando a Equação 59, obtemos as Equações 63-65:

$$n\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} + \dots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{ik} = \sum_{i=1}^n y_i \quad (63)$$

$$\hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{i1} + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{i2} + \cdots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} = \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \quad (64)$$

⋮

$$\hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i1} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i2} + \cdots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 = \sum_{i=1}^n x_{ik}y_i \quad (65)$$

Essas equações são chamadas de equações normais dos mínimos quadrados. Observe que existem equações normais  $p=k+1$ , uma para cada um dos coeficientes de regressão desconhecidos. A solução para as equações normais serão os estimadores de mínimos quadrados dos coeficientes de regressão. É mais simples resolver as equações normais se elas forem expressas em notação matricial. Agora, apresentamos um desenvolvimento matricial das equações normais que é paralelo ao desenvolvimento da Equação 59. O modelo em termos das observações pode ser escrito em notação matricial como mostra a Equação 66:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\epsilon} \quad (66)$$

Onde as matrizes são mostradas na Equação 67,

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \vdots \\ \epsilon_n \end{bmatrix} \quad (67)$$

Em geral,  $\mathbf{y}$  é um vetor ( $n \times 1$ ) das observações,  $\mathbf{X}$  é uma matriz ( $n \times p$ ) dos níveis das variáveis independentes,  $\boldsymbol{\beta}$  é um vetor ( $p \times 1$ ) dos coeficientes de regressão e  $\boldsymbol{\epsilon}$  é um ( $n \times 1$ ) vetor de erros aleatórios.

Desejamos encontrar o vetor dos estimadores de mínimos quadrados  $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ , que minimiza (Equação 68):

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \boldsymbol{\epsilon}'\boldsymbol{\epsilon} = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})'(\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) \quad (68)$$

Observe que  $L$  pode ser expresso como mostra a Equação 69:

$$L = y'y - \beta'X'y - y'X\beta + \beta'X'X\beta = y'y - 2\beta'X'y + \beta'X'X\beta \quad (69)$$

porque  $\beta'X'y$  é uma matriz (1x1), ou um escalar, e sua transposição  $(\beta'X'y)' = y'X\beta$  é o mesmo escalar. Os estimadores de mínimos quadrados devem satisfazer a Equação 70:

$$\frac{\partial L}{\partial \beta} \Big|_{\hat{\beta}} = -2X'y + 2X'X\hat{\beta} = 0 \quad (70)$$

Simplificando temos a Equação 71:

$$X'X\hat{\beta} = X'y \quad (71)$$

A Equação 71 está na forma de matriz das equações normais dos mínimos quadrados. Para resolver as equações normais, multiplique ambos os lados da Equação 71 pelo inverso de  $X'X$ . Assim, o estimador de mínimos quadrados de  $\beta$  passa a estar de acordo com a Equação 72:

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y \quad (72)$$

É fácil ver que a forma matricial das equações normais é idêntica à forma escalar. Escrevendo a Equação 71 em detalhes, obtêm-se a Equação 73:

Se a multiplicação da matriz indicada for realizada, resultará a forma escalar das equações normais.

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ik} \\ \sum_{i=1}^n x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 & \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{ik} & \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\beta}_0 \\ \hat{\beta}_1 \\ \vdots \\ \hat{\beta}_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{ik}y_i \end{bmatrix} \quad (73)$$

O modelo de regressão ajustado passa a ser como na Equação 74:

$$\hat{y} = X\hat{\beta} \quad (74)$$

Na notação escalar, o modelo ajustado está de acordo com a Equação 75:

$$\hat{y}_i = \hat{\beta}_0 + \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (75)$$

### 3.7.3. O uso de análises estatísticas para compreensão dos dados

É comum, especialmente em indústrias químicas, aparecerem problemas em que precisamos estudar várias propriedades ao mesmo tempo e estas, por sua vez, são afetadas por um grande número de fatores experimentais (BRUNS; SCARMINIO; EDWARD, 2001). Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos, bem como modelar os dados de modo a descobrir tendências e influências, como visto das análises de regressão linear simples e múltipla.

Sterzing et al (STERZING *et al.*, 2015) utilizaram a análise de variância (ANOVA) para estudar o efeito de durezas diferentes em entressolas de tênis de corrida. As entressolas foram divididas em várias partes com durezas diferentes e testes com corredores foram avaliados. Concluíram que a dureza segmentada na entressola influencia no conforto subjetivo e a estabilidade biomecânica.

Alonzo et al (ALONZO *et al.*, 2020) estudaram os efeitos da dureza da entressola de tênis de basquete na biomecânica das extremidades inferiores e na percepção durante o salto de diferentes alturas, utilizou-se na avaliação dos dados software estatístico SPSS 24.0 (IBM Corporation) e foram verificadas a normalidade dos dados e feita análise de variância (ANOVA). O nível de significância utilizado foi de  $p < 0,05$ . Este estudo mostrou que a biomecânica de aterrissagem dos membros inferiores durante as tarefas de salto vertical foi mais influenciada pela altura de queda do que pela dureza da entressola do sapato.

Saint-Michel et al (SAINT-MICHEL; CHAZEAU; CAVAILLÉ, 2006) utilizaram o método de regressão linear para obter os parâmetros de mínimos quadrados da relação entre o tamanho da célula de espuma de poliuretano e a sua densidade.

Marquez et al (MARQUEZ; QUIJANO; GAULIN, 1996) utilizaram a regressão linear simples para obter os parâmetros da lei de potência em reômetros de torque na relação entre o torque e a velocidade de rotação dos rotores. Além disso, por meio de uma análise estatística, pode-se avaliar erros experimentais nos valores de viscosidade, tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento.

Cheng et al (CHENG *et al.*, 2001) utilizaram a técnica de regressão linear múltipla para encontrar os parâmetros da lei de potência com a influência da temperatura e da energia de ativação.

Balan et al (BALAN *et al.*, 2020) Investigaram as características de dureza de resíduos de plásticos e pós de casca de ovo reforçando compósitos de polímero epoxy. Utilizaram o software MINITAB. As respostas dos testes foram avaliadas por regressão linear simples e análise de variância (ANOVA), bem como análise do gráfico dos efeitos principais.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais e métodos

O processo atual para a produção de entressolas se inicia com a pesagem das matérias-primas até a injeção das entressolas de EVA, o fluxo do processo pode ser verificado na Figura 13.

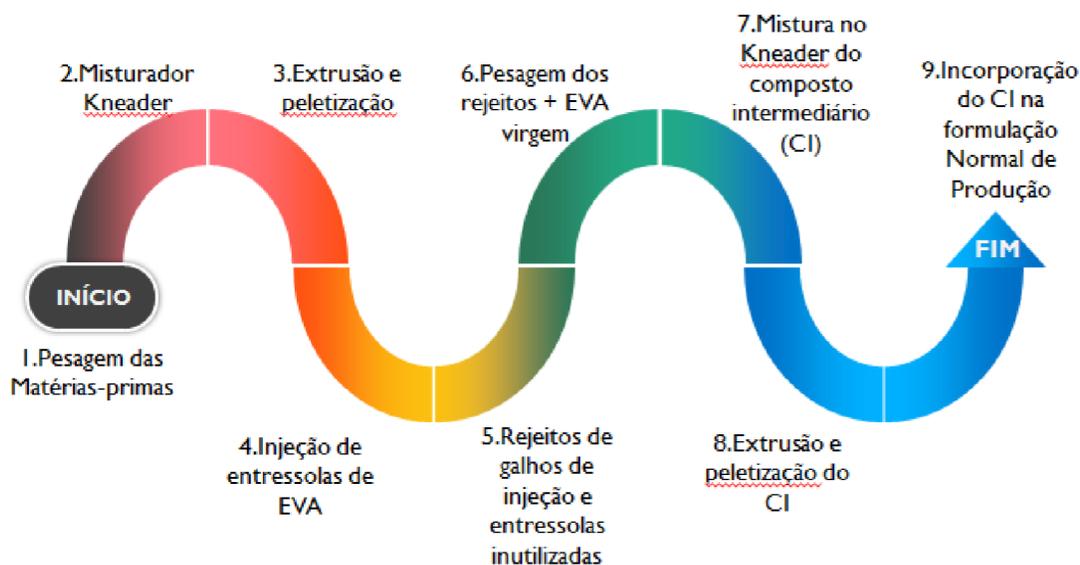


Figura 13. Fluxo de produção de entressolas de EVA (a) Atual (b) Proposto.

CI-Composto intermediário

A reticulação do EVA ocorre dentro do molde de injeção. Os materiais e detalhamento do processo serão apresentados nas seções seguintes.

### 4.2. Materiais

Como matriz polimérica foi utilizada uma mistura de duas resinas de etilenoacetato de vinila (EVA), uma com 19 % (3019PE) e outra com 28 % de acetato de vinila (HM728) ambas fornecidas pela Braskem S/A e um copolímero de etileno buteno (ENGAGE 7256) fornecido pela The Dow Chemical Company. Na formulação do composto também são utilizados outros constituintes como o agente de fluxo fabricado Baerlocher do Brasil S/A o peróxido modificado 1,3 Di (2-terc. Butil

Peróxido Isopropil) Benzeno com pureza de 40 % fabricado por Retilox Química Especial LTDA, agente de expansão (azodicarbonamida) fabricado por Proquitect-Indústria de Produtos Químicos e Representação S/A., Carbonato de cálcio com pureza de 98 %, fabricado por FOSQUÍMICA E DERIVADOS LTDA, Óxido de Zinco com pureza de 99 % e fabricado por Brasóxidos –Indústria Química LTDA. Essa matriz chamaremos de EVA-B.

O rejeito de EVA foi oriundo dos galhos de injeção das entressolas, como também entressolas com defeitos, Figura 14, fornecidos pela Alpargatas S/A. As entressolas são descartadas pela má qualidade da injeção, que podem incluir as seguintes razões: dimensão inadequada, deformação, entressolas rasgadas.



Figura 14. (a) Galhos de injeção e (b) Entressolas defeituosas de EVA

### **4.3. Polímeros usados para os compostos de EVA**

#### **4.3.1. EVA com 19 % de acetato de vinila (3019PE)**

Fornecido pela Braskem, se trata de uma resina com baixo teor de fase cristalina e com médio teor de Acetato de Vinila, facilmente reticulável, boa compatibilidade com diferentes termoplásticos e cargas inorgânicas. A resina combina elasticidade e elevada resistência à quebra sob tensão ambiental,

flexibilidade e resistência à fadiga. A resina é fornecida na forma de peletes e algumas características físicas são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Especificações técnicas do copolímero de etileno e acetato de vinila 3019PE (BRASKEM, 2019a)

<b>Característica</b>	<b>Método</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	ASTM D 1238	g/10 min	2,5
Teor de acetato de vinila	ASTM D 5594-98	%	19
Densidade <sup>(1)</sup>	D 1505/D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,940
Resistência a quebra sob tensão ambiental <sup>(1)(2)</sup>	D 1693	h/F50	>300
Dureza <sup>(1)</sup>	D 2240	Shore A/D	90/30
Ponto de fusão <sup>(1)</sup>	D 3418	°C	86
Ponto de amolecimento Vicat – 10N <sup>(1)</sup>	D 1525	°C	60

(1)Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703. (2) Ensaio realizado em placa de 2 mm, 100% Igepal, 50°C.

#### 4.3.2. EVA com 28 % de acetato de vinila (HM728)

Este é um copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), com alto conteúdo de acetato de vinila, o que resulta em propriedades de maciez, flexibilidade e polaridade.

Tabela 6. Especificações técnicas do copolímero de etileno e acetato de vinila HM728 (BRASKEM, 2019b)

<b>Característica</b>	<b>Método</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	ASTM D 1238	g/10 min	6
Teor de acetato de vinila	ASTM D 5594-98	%	28
Densidade <sup>(1)</sup>	D 1505/D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,950
Resistência a quebra sob tensão ambiental <sup>(1)(2)</sup>	D 1693	h/F50	>300
Dureza <sup>(1)</sup>	D 2240	Shore A/D	80/25
Ponto de fusão <sup>(1)</sup>	D 3418	°C	77
Ponto de amolecimento Vicat – 10N <sup>(1)</sup>	D 1525	°C	49

(1)Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703. (2) Ensaio realizado em placa de 2 mm, 100% Igepal,

50°C(1)Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703. (2) Ensaio realizado em placa de 2 mm, 100% Igepal,

50°C.

É compatível com resinas adesivas e ceras. HM728 é um produto utilizado como resina base para a formulação de adesivos do tipo *hot-melt*. Além disso, oferece excelente compatibilidade com cargas inorgânicas. Segue abaixo Tabela 6 com as especificações técnicas da HM728.

#### 4.3.3. Copolímero de etileno buteno (ENGAGE 7256)

Os elastômeros de poliolefina ENGAGE são usados em formulações rígidas e macias para aplicações de moldagem por injeção, termoformação e moldagem por sopro. Eles oferecem desempenho excepcional e um equilíbrio único de propriedades quando usados em várias quantidades em uma formulação. Segue abaixo tabela 7 com as especificações técnicas da ENGAGE 7256.

Tabela 7. Especificações técnicas do copolímero de etileno-buteno – ENGAGE 7256 (DOW, 2015)

<b>Característica</b>	<b>Método</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Densidade	ASTM D792	g/cm <sup>3</sup>	0,885
Índice de fluidez ((190°C/2,16kg)	ASTM D1238	g/10min	2,5
Viscosidade Mooney (190°C/2,16kg)	ASTM D1646	UM	10
Resistência à Tração	ASTM D638	MPa	9,3
Alongamento na Ruptura	ASTM D638	%	>600
Resistência ao Rasgo	ASTM D624	KN/m	53,7
Dureza	ASTM D2240	Shore A/D	84/30
Temperatura de transição vítrea	Método Dow	°C	-42
Ponto de fusão	Método Dow	°C	75
Ponto de amolecimento Vicat – 10N	ASTM D1525	°C	76

#### 4.4. Preparação do composto de EVA padrão da indústria (NP)

Visando a sustentabilidade na fabricação de entressolas a princípio se prepara um composto intermediário (CI) contendo 60 phr do rejeito de EVA advindo dos galhos de injeção e entressolas defeituosas (Figura 14) mais 40 phr da resina virgem de EVA 28 %. O processo desse composto ocorre inicialmente com a mistura

dos componentes em um misturador intensivo kneader, a uma temperatura de 110 °C por 9 minutos, conforme a Figura 15(a). Após a uniformização, a massa é descarregada em um carro sob um trilho que é então acionado o transporte (Figura 15(b)) e finalmente a massa é alimentada em extrusora (Figura 15(c)) com perfil de temperatura 85 °C, velocidade de fuso de 27 rpm para a peletização do composto. Após essa etapa o teor de 12 phr do composto intermediário é adicionado à formulação do EVA-B mostrada na Tabela 8, que corresponde ao NP, o qual contém 8 phr de rejeito de EVA.

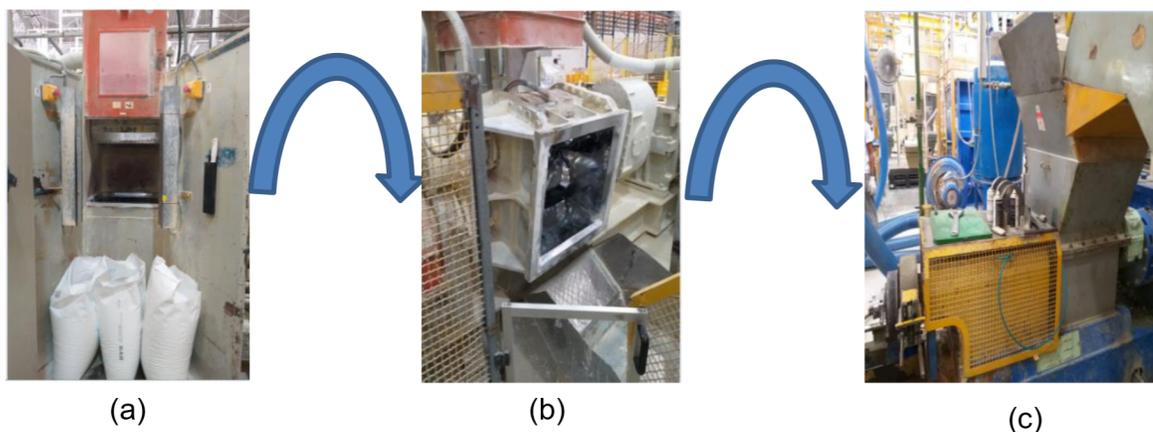


Figura 15. (a) Kneader (b) Descarga e Transporte (c) Extrusora

#### 4.5. Moagem e micronização do rejeito de EVA

Os rejeitos foram submetidos ao processo de micronização para a produção de EVA micronizado (EVA-w) (Figura 16) e foi dividido em duas etapas:

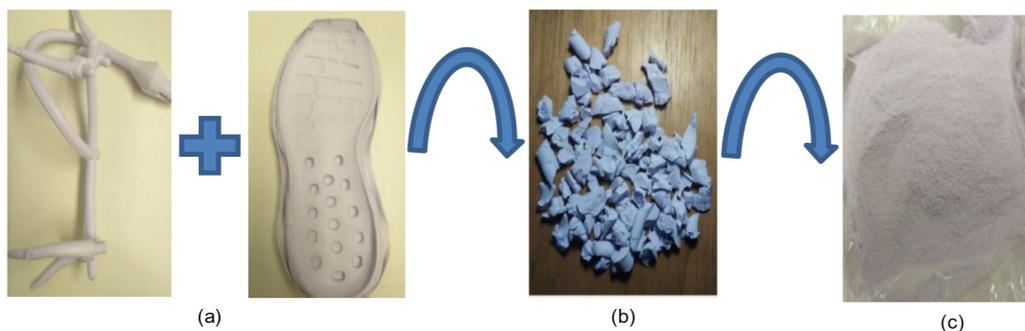


Figura 16. (a) Galho e entressola inutilizada, (b) Rejeitos triturado e (c) Pó micronizado (EVA-w).

**1° Moagem:** Transformar os galhos de injeção e entressolas inutilizadas (Figura 16(a)) em partículas de aproximadamente 10 milímetros (Figura 16(b)). Utilizou-se o moinho de facas da Plastimax.

**2° Micronização:** Transformar as partículas obtidas no processo anterior em um pó (Figura 16(c)) utilizando um micronizador Alfa Mill L700 (Figura 17) com capacidade de processamento de 20 Kg/h. É um equipamento de micronização por impacto tipo *Blast Rotor* que realiza a moagem por impacto e turbilhonamento, realiza controle granulométrico por controle de fluxo de ar, dispensa peneiras e chapas perfuradas que possam entupir, rasgar e contaminar o produto. Possui controle de temperatura de modo que não ultrapasse 100°C dentro do micronizado.

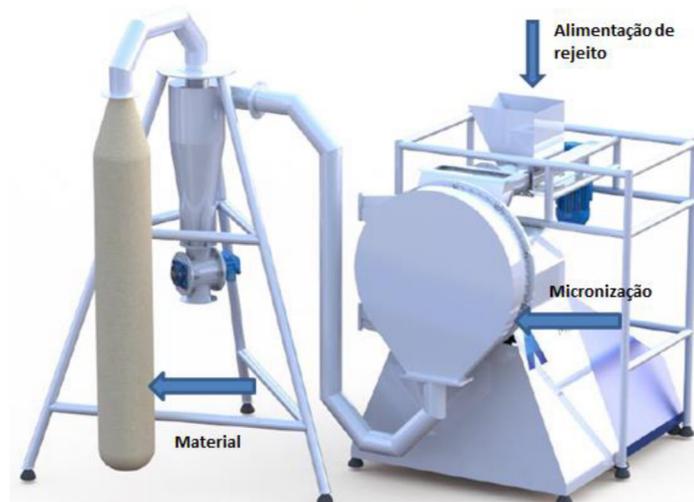


Figura 17. Micronizador de EVA

Com a proposta da inclusão do processo de micronização de entressolas defeituosas e galhos de injeção de EVA, temos abaixo na figura 19 o processo proposto.



Figura 18 Processo proposto com a inclusão do processo de micronização.

#### 4.6. Medição do tamanho de partículas do rejeito de EVA

O tamanho e a distribuição de tamanho do rejeito de EVA micronizado (EVA-w) foram avaliados por difração a laser usando um analisador de difração a laser Cilas em modo úmido com água destilada.

#### 4.7. Preparação dos compósitos de EVA/rejeito de EVA micronizado

A blenda de EVA 19 % com EVA 28 % de acetato de vinila e demais componentes (EVA-B) foi misturada com três diferentes proporções do EVA-w e EVA-NP, contendo: 15, 25 e 35 phr (*Per Hundred Rubber*). As composições dos compósitos são mostradas na Tabela 8, variando apenas o teor do EVA-w.

Assim, cada componente do compósito foi pesado em balança digital Toledo modelo 904C/3 (Figura 16) e foram misturados em um banbury de laboratório Hansen Patent NB25 (Figura 17) com capacidade para 1 kg durante 10 minutos a uma temperatura de 100°C.

Tabela 8. Formulações de EVA

<b>Formulação</b>	<b>CI de EVA</b>	<b>EVA-NP</b>	<b>15phr</b>	<b>25phr</b>	<b>35phr</b>
	<b>(%)</b>		<b>(phr)</b>		
Rejeito de galhos de injeção e solas inutilizadas	60	-	-	-	-
Acetato de vinil etileno (EVA) 28%	40	24	24	24	24
Acetato de vinil etileno (EVA) 19%	-	41	41	41	41
Teor final de rejeitos de galhos de injeção e solas inutilizadas	-	8	-	-	-
Copolímero de Etileno Butileno	-	35	35	35	35
Agente de fluxo	-	1,0	1,0	1,0	1,0
Peróxido	-	1,6	1,6	1,6	1,6
Agente de expansão	-	2,7	2,7	2,7	2,7
Carbonato de Cálcio	-	5,6	5,6	5,6	5,6
Óxido de Zinco	-	2,0	2,0	2,0	2,0
EVA-w	-	-	15	25	35

Após a mistura as massas obtidas foram armazenadas em temperatura de 25 °C por 24 horas e depois de decorrido esse tempo, cada um dos compósitos obtidos foi submetido aos ensaios de propriedades mecânicas, termogravimetria (TG), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise reológica usando o reômetro de torque.

Antes dos ensaios mecânicos, as amostras foram submetidas à compressão em prensa hidráulica PHD250I (Figura 23) por 7 minutos, 175 °C e 150 kgf/cm<sup>2</sup> em molde específico para a obtenção de placas expandidas de EVA (figura 20), com dimensões de 180 mm x 160 mm x 11,5 mm. Após a expansão e o resfriamento da placa foram obtidos os corpos de prova para a realização de ensaios mecânicos, seguindo procedimentos normativos.



Figura 19 Placa obtida na prensa para os ensaios mecânicos



Figura 20. Balança digital.



Figura 21. Banbury de laboratório.



Figura 22. Prensa hidráulica

#### 4.8. Ensaio Mecânicos

Foram avaliados os ensaios de Dureza, Deformação Permanente à Compressão (DPC), Tração (Tensão de Ruptura e Alongamento na Ruptura), Grau de Encolhimento, Resistência ao Rasgo. Os resultados foram avaliados segundo as seguintes especificações da Alpargatas S.A que estão informadas na Tabela 9.

Tabela 9 Especificações das propriedades mecânicas.

Propriedade	Dureza (Asker C)	DPC (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Grau de encolhimento (%)	Resistência ao Rasgo (N/cm)
Especificação	>50;<60	<60%	>2,0Mpa	>150%	<2,0%	>80N/cm

#### 4.8.1. Ensaio de Dureza

Foi utilizada a norma ASTM D2240 que é um método para a aferição de dureza dos seguintes materiais: Plásticos, materiais com base em poliuretano, borrachas e EVA.



Figura 23. Durômetro ASKER C

O método consiste em deixar as peças a serem testadas a uma temperatura de  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $50 \pm 10\%$  por 4 horas. Após esse período as peças testadas em um durômetro Bareiss BS61II (Figura 24) que deve estar instalado em uma sala com temperatura controlada de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  com carga constante de 9,8 N. A escala utilizada é a Asker C.

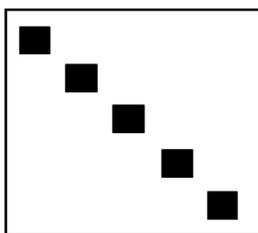


Figura 24. Exemplo da medição de dureza no corpo-de-prova.

Em seguida mede-se a dureza para cada corpo-de-prova em 5 diferentes regiões (Figura 25) anotando o valor máximo obtido. Após a coleta dos cinco pontos é feita a média aritmética e o valor obtido é arredondado para um número inteiro.

#### 4.8.2. Deformação permanente a compressão

A norma do ensaio de deformação permanente a compressão (DPC) ASTM D395, o qual determina o grau de recuperação de materiais como EVA e espumas. Obtêm-se 2 corpos-de-prova de formato circular com diâmetro superior a 25 mm, mantendo-se a espessura em  $10 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ .

Primeiramente, mede-se com o auxílio de um paquímetro a espessura dos corpos-de-prova na região central. No equipamento, deixa-se regulado a distância entre os espaçadores em 5 mm (Figura 26).

Posiciona-se os corpos-de-prova entre as placas de aço e os comprime até o limite do espaçador, reduzindo a espessura de 10 mm para 5 mm. O equipamento, juntamente com os corpos-de-prova são colocados em uma estufa de circulação forçada de ar Sterilifer modelo SXCR/80 (Figura 27) a uma temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

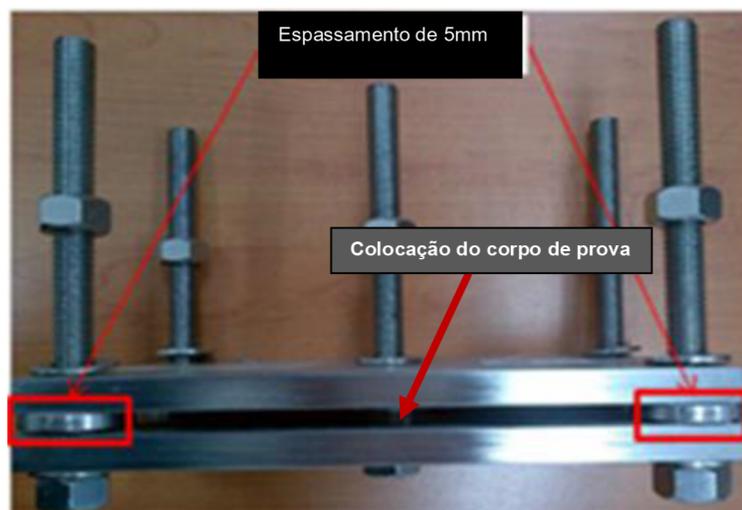


Figura 25. Aparato para DPC.

Após a finalização das 6 horas, o equipamento é retirado da estufa e as peças são deixadas descansar a temperatura ambiente. Em seguida, após 30 min mede-se novamente a espessura levando-se em consideração a mesma posição utilizada inicialmente com auxílio do paquímetro.

O valor da DPC é obtido seguindo a Equação 76:

$$\frac{(EA - ED)}{(EA - EI)} \times 100 = X\% \quad (76)$$

onde, **EA**-Espessura antes da deformação; **ED**-Espessura depois da deformação (após o descanso de 30 min); **EI**-Espessura inicial utilizada no aparato.



Figura 26. Estufa de circulação forçada de ar

#### 4.8.3. Ensaio de tração

O ensaio de tração segue a norma ASTM 412 C e a partir dela consegue-se determinar os valores da tensão máxima e o alongamento máximo dos materiais testados.

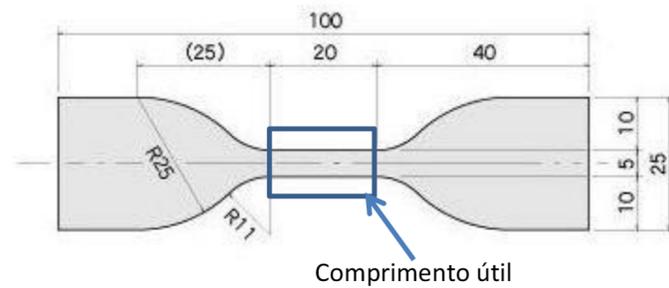


Figura 27. Corpo-de-prova do ensaio de Tração

O EVA em estudo é utilizado nas entressolas dos tênis de corrida e para testá-los é necessário obter corpos-de-prova com as características (dimensões em milímetros) mostradas na Figura 28.

Para obter os corpos-de-prova utiliza-se uma faca para a partir das placas das amostras cortá-las nas medidas indicadas na Figura 28.



Figura 28. Máquina de tração universal.

Para cada placa, cortam-se dois corpos-de-prova na direção longitudinal e dois na direção na direção transversal, desenham-se as linhas indicadas na Figura 28 e mede-se a espessura de cada corpo-de-prova. Para o ensaio foi utilizada uma máquina de tração universal Tecsisel DM 3.0 (Figura 29) com célula de carga de 200 kgf, os corpos-de-prova foram posicionados a uma distância de 50 mm entre as

garras e foi utilizada a velocidade 500 mm/min de deslocamento, os valores para a tensão máxima foram obtidos em MPa e o alongamento foi obtido utilizando uma régua especial para verificar o alongamento a partir da distância de 20 mm.

#### 4.8.4. Ensaio de rasgamento

O ensaio de rasgamento é utilizado para determinar a tensão de rasgamento de um determinado material. Para este ensaio utiliza-se a norma ASTM D 624. Para o EVA utiliza-se no ensaio de rasgamento o corpo-de-prova com o formato da Figura 30.

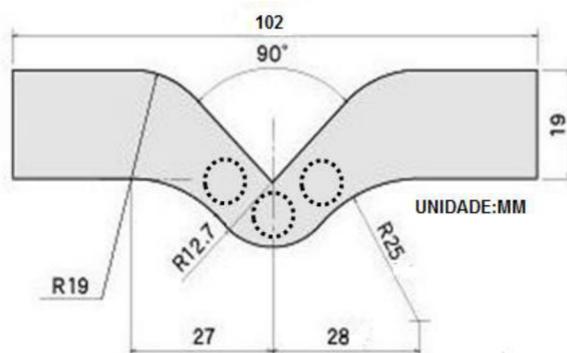


Figura 29. Corpo-de-prova para o ensaio de rasgamento.

O corpo-de-prova é obtido a partir de uma placa de EVA expandido e cortado com uma faca com as dimensões mostradas na Figura 30. A partir da placa são cortados dois corpos-de-prova na direção longitudinal e dois na direção transversal. Após o corte a espessura de cada corpo-de-prova é medida em três pontos (posição indicada na Figura 30 em círculos tracejados).

Os corpos-de-prova são testados utilizando a máquina de tração universal e são fixados nas garras a uma distância de 50 mm entre elas, a velocidade de deslocamento das garras é de 500 mm/min.

Verifica-se a tensão máxima obtida para cada corpo-de-prova e faz-se o seguinte cálculo a partir da Equação 77:

$$\text{Rasgamento} = \frac{\text{Tensão máxima (N)}}{\text{Espessura (cm)}} \quad (77)$$

Os resultados obtidos são em N/cm e o valor mínimo especificado para o EVA utilizado na entressola é de 80 N/cm.

#### 4.8.5. Encolhimento

Durante o processo produtivo os materiais são submetidos a diferentes temperaturas e é preciso que estes mantenham a estabilidade dimensional, principalmente nos casos de solas e entressolas.

Os corpos-de-prova foram obtidos a partir de uma placa plana de EVA com 10 mm de espessura e com 200 mm de largura e 255 mm de comprimento.

Recorta-se a placa expandida em um retângulo de 170 mm x 220 mm e na parte interna da placa expandida de EVA, desenha-se quatro linhas formando um retângulo de 150 mm x 200 mm com os lados nomeados por L1, L2, L3 e L4, conforme a Figura 31. As linhas internas tem que ficar a pelo menos 10 mm da borda, pois essa região é bastante afetada pelo encolhimento.

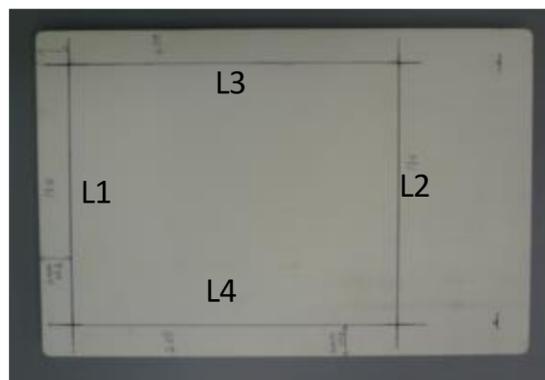


Figura 30. Corpo-de-prova para o ensaio de encolhimento.

Mediu-se com auxílio de uma régua a medida exata de comprimento em milímetros de cada linha. Após a medição a placa foi submetida a uma estufa previamente aquecida a 70 °C (Figura 27), sendo a placa mantida durante duas horas nessa temperatura em uma região central da estufa, distante das fontes de

ventilação de ar quente. Após decorrido este tempo, a placa foi retirada e deixada descansar por uma hora em temperatura ambiente. Em seguida ao descanso, os comprimentos das linhas foram novamente medidos, agora especificados como L1H, L2H, L3H e L4H.

O grau de encolhimento médio é medido seguindo a Equação 78:

$$Encolhimento(\%) = \frac{\sum_{n=1}^4 \left( \frac{Ln - LnH}{Ln} \right)}{4} \times 100 \quad (78)$$

#### 4.9. Análise reológica dos compósitos utilizando o reômetro de torque

Compósitos de EVA-w com EVA-B já misturados previamente em Banbury foram submetidos a um Haake PolyLab OS equipado com rotores do tipo *roller*. Na cabeça de mistura (69 cm<sup>3</sup>) foram carregados 50 g da amostra, correspondendo a cerca de 70 % de sua capacidade. Para evitar a reticulação molecular do EVA, a temperatura do teste foi mantida a 100 °C de acordo com as temperaturas de mistura e peletização informadas na seção 4.1.1. O tempo de mistura foi de 10 minutos para obter homogeneidade da mistura e as velocidades do rotor foram de 20, 30, 40 e 50 rpm. Para cada velocidade do rotor, foram repetidas duas vezes para verificar os valores médios do torque e da temperatura a fim de avaliar os parâmetros reológicos. As dimensões da câmara de mistura usadas para calcular os parâmetros reológicos são: R<sub>o</sub> = 19,4 mm; L = 47,8 mm.

#### 4.10. Caracterização Térmica

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento Shimadzu DTG-60H sob fluxo de 50 ml/min do gás nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O peso da amostra foi de 5-6 mg e a temperatura de aquecimento variou de 25 °C até 600 °C.

#### 4.11. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios foram realizados com o auxílio do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) no Espectrofotômetro modelo IR Tracer-100, marca Shimadzu, com as seguintes condições de análise: Modo: Transmitância, Região: 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$ , Resolução: 4  $\text{cm}^{-1}$ , Scans: 40.

#### 4.12. Análise do Custo das formulações

A redução do custo por produção das peças nas diversas composições, como também os custos gerados associados às peças defeituosas são avaliados. Tomando como base 1 Kg da composição, o seu custo é determinado conforme a Equação 79.

$$P_1 = \frac{PHR_1}{PHR_{Total}} \times 1000 \quad (79)$$

Onde "1" representa um componente individual da formulação, phr (partes por cem de borracha) e P o peso do componente para um quilo.

O valor obtido para cada componente a partir da Equação 79 é multiplicado pelo seu custo e o custo/kg da composição é obtido com a Equação 80:

$$C_{Fórmula} = \sum_{x=1}^n C_x \times P_x \quad (80)$$

Onde C é o custo/kg em Real (R\$), n é a quantidade de itens na formulação.

Para o cálculo da redução percentual de custo das composições foi utilizado como referência o composto padrão da Indústria (NP) que contém 8 phr de rejeito de galho de injeção e entressolas defeituosas, a partir da Equação 81:

$$R_Y = \frac{(C_{NP} - C_Y)}{C_{NP}} \quad (81)$$

Onde R é a redução de custo em percentual, Y é o teor de EVA-w para cada composição.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises das propriedades mecânicas, térmica, reológicas e estrutural são discutidas mediante a revisão bibliográfica da fundamentação teórica. Sendo assim, as discussões são divididas em duas etapas, na primeira etapa são discutidos os resultados das propriedades mecânicas obtidas e propriedade térmica. Os ensaios foram realizados de acordo com as especificações e métodos determinados na parte experimental. Na segunda seção são discutidos os resultados da análise reológica e propriedade estrutural.

### 5.1. Micronização e determinação do tamanho de partículas

O material mostrou processabilidade e relativa baixa capacidade produtiva em equipamento de micronização por turbilhonamento, pois foi possível o processamento sem grandes perdas, porém com uma produção de 20Kg/h. A temperatura atingida durante o processo foi de 82°C.

A distribuição granulométrica foi utilizada para mostrar os diferentes tamanhos de EVA-w decorrentes da micronização que foi realizada. A Figura 32 apresenta o resultado da análise de granulometria por difração a laser. Pela Figura 32 é possível verificar uma distribuição de partículas bimodal, cuja maior concentração de partículas se apresenta com tamanhos entre 6 e 65  $\mu\text{m}$  e uma menor concentração com tamanhos entre 65 e 300  $\mu\text{m}$ .

Esse comportamento bimodal pode ser explicado pelo processo de micronização não ter utilizado um sistema de peneiras que conseguisse reter partículas maiores para a retroalimentação. A análise da distribuição do tamanho do EVA micronizado revelou um diâmetro médio de 53,06  $\mu\text{m}$ , com os respectivos volumes (%) para cada diâmetro em  $d(10\%)$ ,  $d(50\%)$  e  $d(90\%)$  igual a 12,47, 31,83 e 135,18  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Portanto, a partir desse dado pode-se afirmar que o tratamento de micronização realizado foi eficiente para a obtenção de partículas consideradas micrométricas, uma vez que apenas 10 % das partículas apresentam tamanho acima de 135,18  $\mu\text{m}$ , consideradas partículas grosseiras. O que também é reforçado pelo valor do diâmetro médio que foi de 53.06  $\mu\text{m}$ . Acredita-

se que se pode obter uma melhor homogeneidade na granulometria utilizando sistema de peneiras de modo a melhorar a grande distribuição de tamanho do EVA-w, bem como seu diâmetro médio.

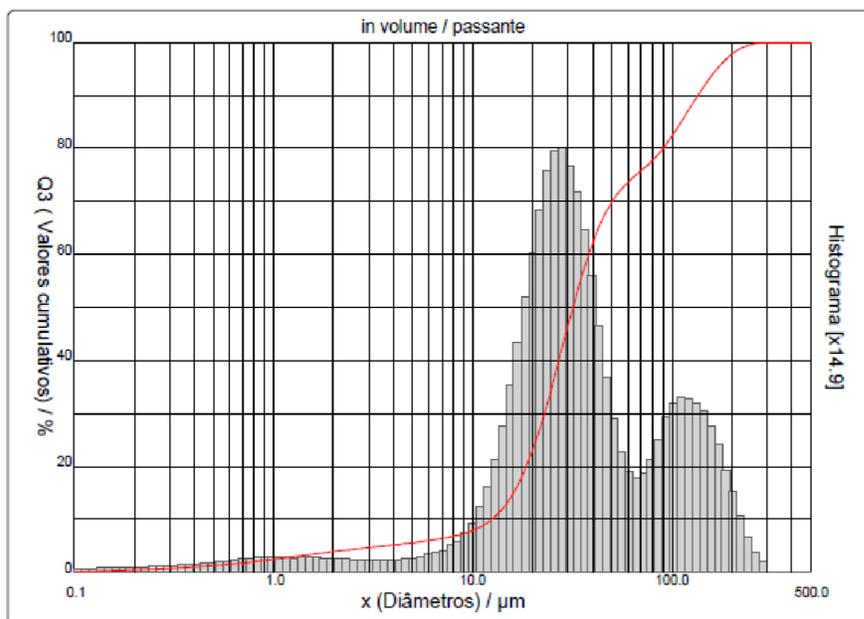


Figura 31. Distribuição do tamanho de partícula.

## 5.2. Análise Térmica

A análise de TG foi realizada para verificar a estabilidade térmica das composições utilizando diferentes quantidades de rejeito de EVA micronizado, em substituição ao resíduo que é incorporado ao EVA normal de produção.

Os dados de TG e DTG são mostrados na Tabela 10, assim como a Figura 33 apresenta as curvas de TG (a) e as curvas de DTG (b) do EVA normal de produção e das composições do EVA-B com 15, 25 e 35 phr de EVA micronizado. Pode se observar que a degradação do EVA ocorre em duas etapas bem distintas. A primeira perda de massa se encontra na faixa de temperatura entre 320 e 390 °C e está relacionada à desacetilação de unidades de acetato de vinila, enquanto a segunda perda de massa se refere às cadeias de polietileno do copolímero (ligações C-C e C-H do etileno) e ocorre entre 403 e 496 °C (HOANG *et al.*, 2013; SHAFEEQ; UNNIKRISHNAN, 2020). As perdas de massa para o EVA normal de produção e

suas composições em ambos os eventos não variaram muito. No entanto, o percentual de massa residual a 600 °C aumentou com a adição de EVA micronizado nas composições, sendo atribuída por Zattera et al. (ZATTERA, A. J. *et al.*, 2005) à presença de cargas inorgânicas adicionadas ao EVA na fabricação de entressolas de tênis.

Em relação à temperatura em que a taxa de degradação é máxima, para a primeira perda de massa ( $T_{1máx}$ ) os resultados mostram que o EVA normal de produção apresenta uma temperatura inferior às dos compósitos com EVA-B. Isso pode ser devido a presença do rejeito micronizado reticulado nas composições, retardando o processo de desacetilação da resina de EVA. Então o EVA-w pode ser considerado uma carga que promove a desaceleração da degradação do acetato de vinila presente no copolímero de EVA. A sugestão de Akhlaghi et al. (AKHLAGHI *et al.*, 2012) foi que a adição de argila organofílica no copolímero HDPE/EVA dificultou a difusão de oxigênio, diminuindo a degradação oxidativa, gerando uma maior quantidade de resíduo. Comportamento similar pode também ter sido imposto pela presença das partículas reticuladas do EVA-w. Já no segundo evento de degradação, a temperatura máxima ( $T_{2máx}$ ) do EVA normal de produção e dos compósitos não foram alteradas, indicando que a adição de EVA micronizado não afetou o processo de degradação das cadeias de polietileno presentes no copolímero.

Tabela 10. Dados TGA dos compósitos de EVA.

Amostra	1ª Perda de Massa (%)	$T_{1máx}$ (1ª perda de massa) (°C)	2ª Perda de Massa (%)	$T_{2máx}$ (2ª perda de massa) (°C)	Massa residual em 600 °C (%)
EVA-NP	10.3	356	72.1	473	14.6
15 phr	10.3	362	70.0	471	16.4
25 phr	9.9	360	67.4	472	19.5
35 phr	8.6	363	69.2	473	20.0

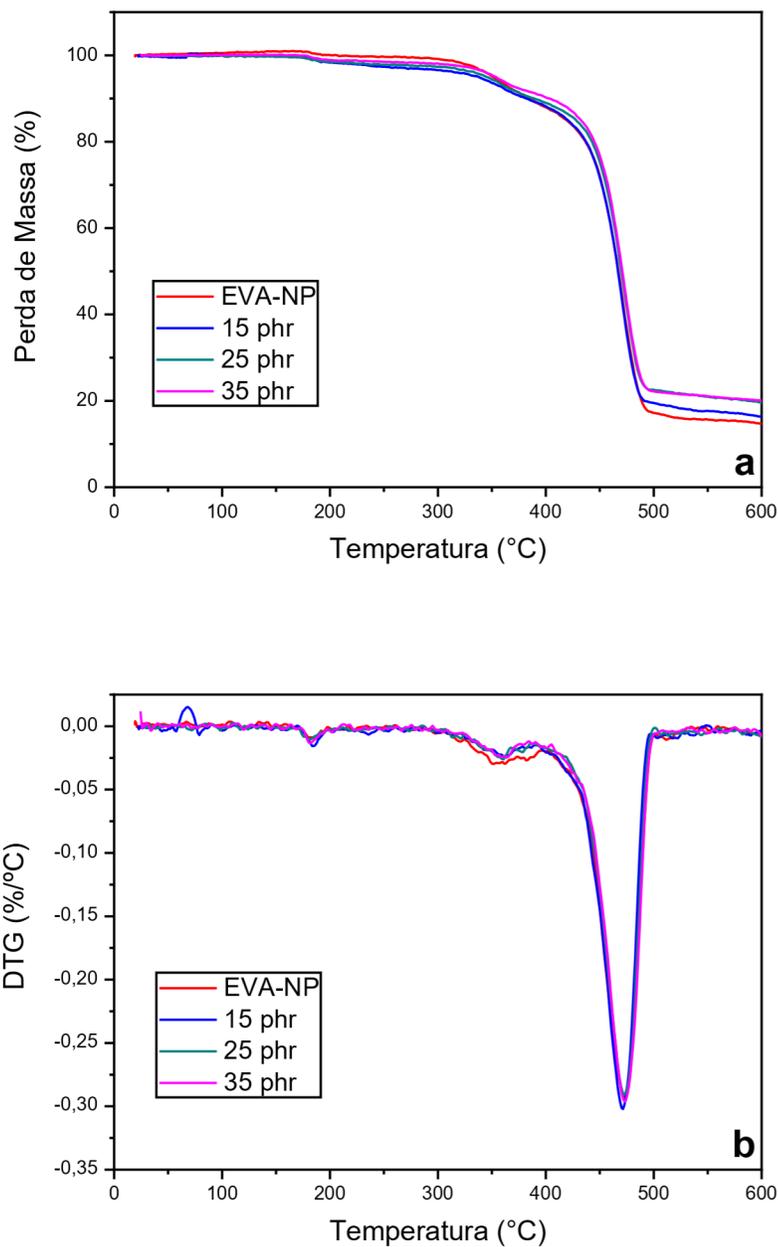


Figura 32. a) Curvas de TG e b) Curvas de DTG das amostras de EVA normal de produção (EVA-NP) e suas composições com resíduo EVA-w.

Sharma et al., (SHARMA *et al.*, 2018) observaram para o EVA com 18 % de acetato de vinila um comportamento de degradação similar ao apresentado pelo Eva normal de produção (EVA-NP) e dos compósitos com EVA-B, porém difere quanto aos maiores valores das temperaturas de degradação máximas ( $T_{1m\acute{a}x}$  e  $T_{1m\acute{a}x}$ ) e

a presença do teor de cinzas apresentados, certamente devido a presença do EVA-w reticulado no EVA-B e também devido à própria formulação do EVA-NP.

### **5.3. Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas foram analisadas do ponto de vista da estatística aplicada à engenharia e a teoria foi apresentada na seção 3.8 da fundamentação teórica usando a análise de regressão polinomial simples bem como as equações utilizadas para a obtenção dos dados analisados.

O efeito da quantidade dos rejeitos de EVA sobre as propriedades mecânicas do composto de EVA para entressolas foi avaliado adaptando os passos para análise de um modelo de regressão em Montgomery (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018), como se segue:

1. Criar modelo inicial completo;
2. Analisar termos significativos e refinar modelo;
3. Testar adequação do modelo de regressão;
4. Testar a normalidade e o comportamento dos resíduos em função dos valores ajustados;
4. Interpretar os resultados usando gráficos de efeitos principais.

#### **5.3.1. Grau de Encolhimento**

Atualmente para que uma formulação de composto de EVA seja aprovada é necessário que a média do resultado do grau de encolhimento seja no máximo 2,0 %. Esse é um parâmetro importante, pois as entressolas de EVA são submetidas a diversos processos após a injeção direta no molde, tais como aplicação de solventes orgânicos, fornos de secagem, agentes compatibilizantes de colagem, radiação UV, aplicação de adesivos e refrigeração. Além disso, o tamanho do molde é pré-definido de modo que a entressola não pode encolher, caso ocorra o encolhimento

se tem como risco a perda e inutilização da peça. Portanto, a depender do grau do encolhimento, as peças inutilizadas tornam-se rejeito que é o material de investigação do presente trabalho.

As médias das medidas do grau de encolhimento obtidas para todas as formulações estão apresentadas na Tabela 11. Verifica-se que, exceto o compósito com a incorporação de resíduo de 35 phr (PHR-*per hundred rubber*-partes por cem de borracha), todas as outras composições apresentaram resultado médio dentro da especificação de máximo de 2,0 % de grau de encolhimento.

Tabela 11. Média do grau de encolhimento.

<b>Resíduo</b>	<b>8PHR (NP)</b>	<b>15PHR</b>	<b>25PHR</b>	<b>35PHR</b>
<b>média</b>	<b>1,89</b>	<b>1,67</b>	<b>1,89</b>	<b>2,25</b>
<b>dv</b>	<b>0,37</b>	<b>0,26</b>	<b>0,34</b>	<b>0,32</b>

A Tabela 12 apresenta os parâmetros do modelo matemático utilizado para o grau de encolhimento. O melhor ajuste obtido foi para uma função quadrática (polinômio de grau 2) com  $R^2$  ajustado de 0,25266. Apesar do valor estar baixo, significando que o modelo obtido não se ajusta bem aos dados, o p-valor da ANOVA foi de 0,6 % (para um  $\alpha=5\%$ ), indicando que a relação entre o grau de encolhimento e a quantidade de EVA micronizado incorporado no EVA-B é estatisticamente significativa (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

Tabela 12. Modelo matemático do ensaio de grau de encolhimento.

<b>Equação</b>	<b>Encolhimento=2,20 - 0,05583*Rejeito + 0,00165*Rejeito<sup>2</sup></b>
<b>Interseção</b>	<b>2,20259 ± 0,29539</b>
<b>B1</b>	<b>-0,05583 ± 0,03218</b>
<b>B2</b>	<b>0,00165 ± 7,3358E-4</b>
<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>	<b>0,25266</b>

A Figura 34 apresenta o teste de normalidade dos resíduos do modelo de regressão obtido pela estatística de Anderson-Darling apresentada na seção 5.1.4.1. da fundamentação Teórica.

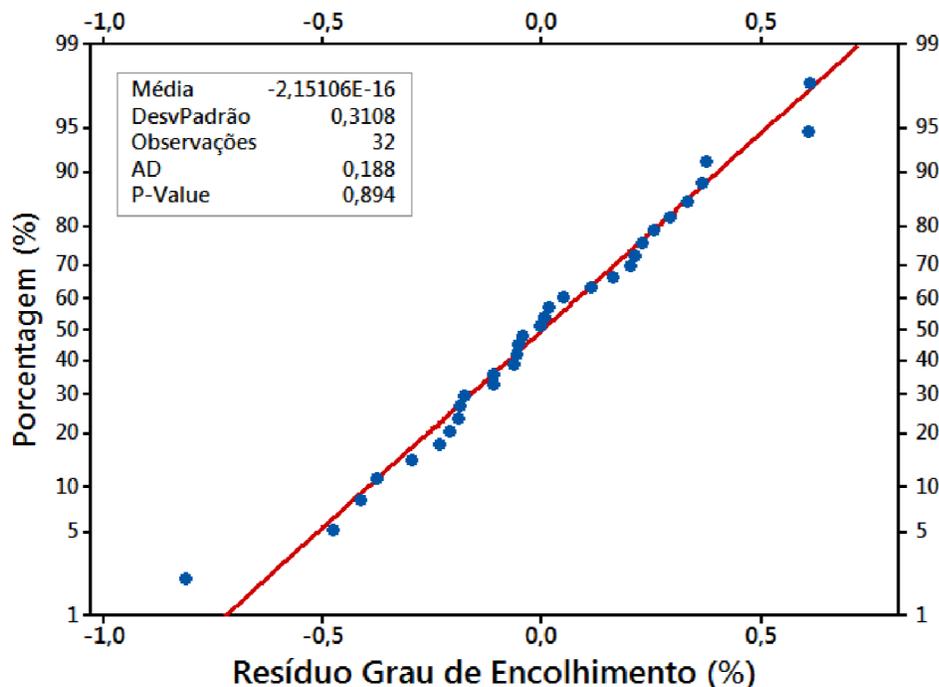


Figura 33. Teste de Normalidade dos resíduos grau de encolhimento.

Sabendo disso, observa-se na Figura 34 que o p-value obtido foi de 0,894, significando que há 89,4 % de chances de termos o erro do tipo I (rejeição da hipótese nula quando ela seja verdadeira). Portanto, não encontramos evidência suficiente para rejeitar a hipótese de distribuição normal dos resíduos. Verificamos também na Figura 34 que apenas 2 pontos estão mais distantes da linha base, chamados *outliers* (os *outliers* representam os resíduos com valores que não se ajustam bem ao modelo de regressão e que não estão na mesma faixa do resto dos dados).

A Figura 35 apresenta a distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores ajustados do grau de encolhimento, o padrão de distribuição dos valores representa uma situação ideal já que a variação do resíduo não apresenta tendências, indicando que não há defeitos óbvios no modelo (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018).

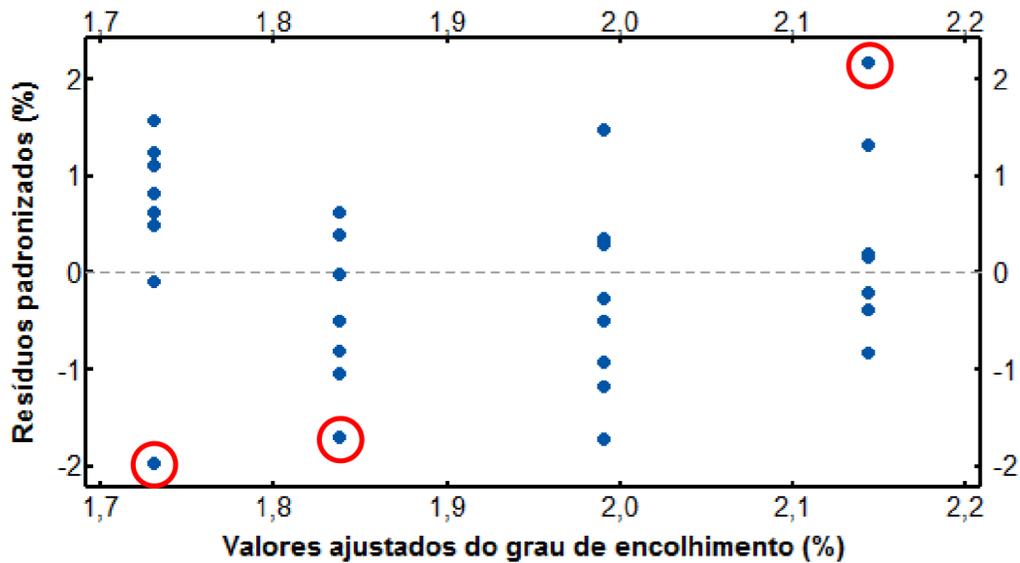


Figura 34. Valores ajustados vs os resíduos padronizados.

Contudo, na Figura 35, podemos observar dados influentes que tem um grande impacto na geração do modelo, pois levam os valores dos coeficientes em sua direção, estes pontos estão identificados em círculos vermelhos na Figura 35.

O composto de EVA é uma mistura de diversos componentes que influenciam em suas propriedades. Durante o processo de mistura e posterior expansão há várias influências, tais como, lote de matérias-primas, pesagem, temperatura e tempo de mistura, temperatura de moldagem e tempo de expansão, que podem ocasionar erros. Estes geraram variações no grau de encolhimento, ocasionando os *outliers*.

Na Figura 36 observa-se o gráfico de linha ajustada pelo modelo de regressão do grau de encolhimento em função do teor de rejeito de EVA micronizado adicionado ao composto de entressola de EVA-B.

Pode-se verificar que com o aumento da incorporação do rejeito no composto o grau de encolhimento tende a aumentar, indicando que para teores um pouco acima de 25 phr tem-se o risco de não atingir a especificação de no máximo de 2,0 % de grau de encolhimento.

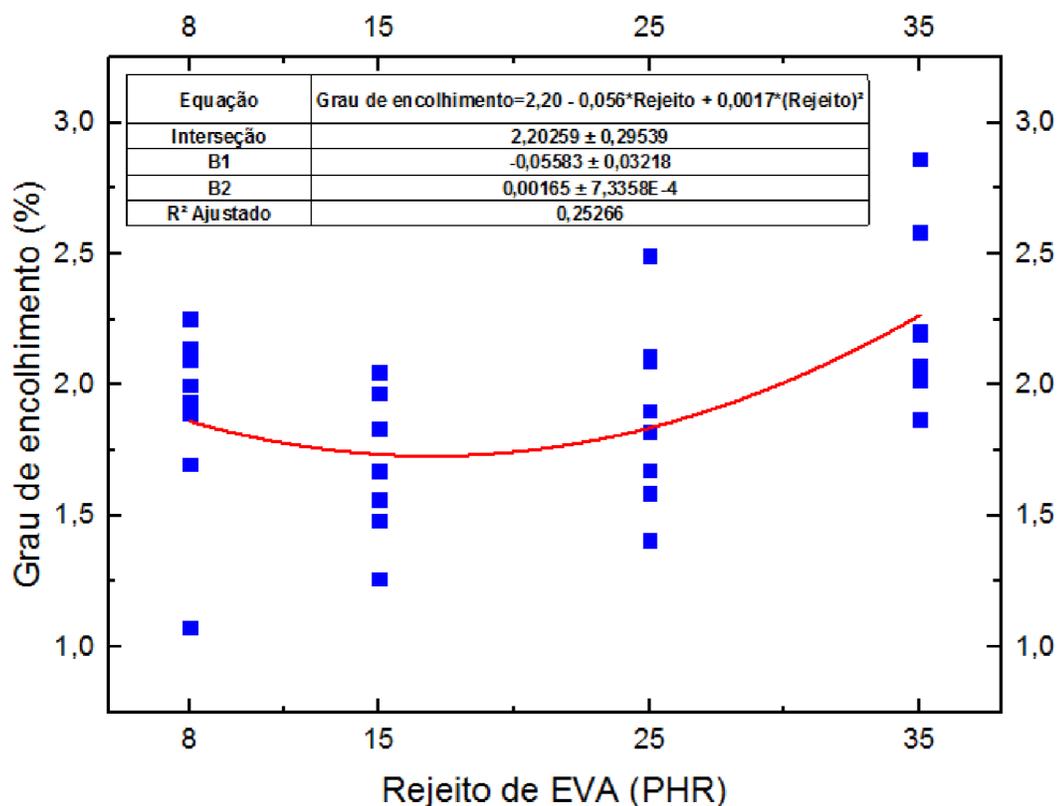


Figura 35. Grau de encolhimento vs Quantidade de rejeito de EVA.

Apesar do rejeito de EVA ter a mesma natureza que as resinas de EVA virgem, durante a mistura não há interação química entre eles, pois o EVA micronizado já se encontra reticulado, então com o aumento do teor de EVA micronizado, aumenta-se a fase com propriedades inferiores, gerando assim maior liberdade das cadeias de EVA-B para a contração do composto expandido.

### 5.3.2. Dureza

Para que um composto expandido de EVA seja aprovado para uso em entressolas de calçados esportivos se faz necessário atender ao critério da dureza. Essa propriedade deve está dentro de uma faixa de valores entre 50 e 60 Asker C. As entressolas não podem ser nem muito macias e nem muito duras, para que assim não haja prejuízo nem no conforto e nem no desempenho.

As médias das medidas de dureza obtidas para todas as composições podem ser verificadas na Tabela 13. Observa-se que todas as amostras tiveram resultados médios dentro dos limites da especificação (entre 50 e 60 Asker C).

Tabela 13. Média da Dureza.

<b>Resíduo</b>	<b>8PHR (NP)</b>	<b>15PHR</b>	<b>25PHR</b>	<b>35PHR</b>
<b>média</b>	<b>54,48</b>	<b>54,12</b>	<b>54,65</b>	<b>56,73</b>
<b>dv</b>	<b>1,32</b>	<b>0,70</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>

A Tabela 14 apresenta os parâmetros do modelo matemático da dureza obtidos através dos dados do ensaio de dureza. O melhor ajuste obtido foi para uma função quadrática (polinômio de grau 2) e o R<sup>2</sup> ajustado foi de 0,71.

Tabela 14. Modelo matemático do ensaio de Dureza

<b>Equação</b>	<b>Dureza=55,45 - 0,198*Rejeito + 0,0068*Rejeito<sup>2</sup></b>
<b>Interseção</b>	<b>55,44672 ± 0,5554</b>
<b>B1</b>	<b>-0,19835 ± 0,05862</b>
<b>B2</b>	<b>0,00682 ± 0,00132</b>
<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>	<b>0,71256</b>

Como o valor de R<sup>2</sup> foi acima de 70 %, significa que o modelo se ajusta bem aos dados obtidos no ensaio de dureza, além disso o p-value da análise de variância (ANOVA) foi de 0,01. Isto indica que o teor de rejeito de EVA micronizado (variável independente) adicionado no composto de entressolas de EVA resulta em uma relação estatisticamente significativa com respeito a propriedade de dureza (variável dependente) da entressola de EVA (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018).

Na Figura 37 observa-se o teste de normalidade dos resíduos do modelo de regressão obtido pela estatística de Anderson-Darling calculada através dos resultados do ensaio de dureza dos compostos expandidos. Verifica-se na Figura 37 que o p-value para os resíduos é de 0,17, significando que há 17 % de chance de ocorrência do erro tipo I (rejeitar a hipótese nula quando ela for verdadeira), portanto não podemos rejeitar a hipótese de normalidade dos resíduos.

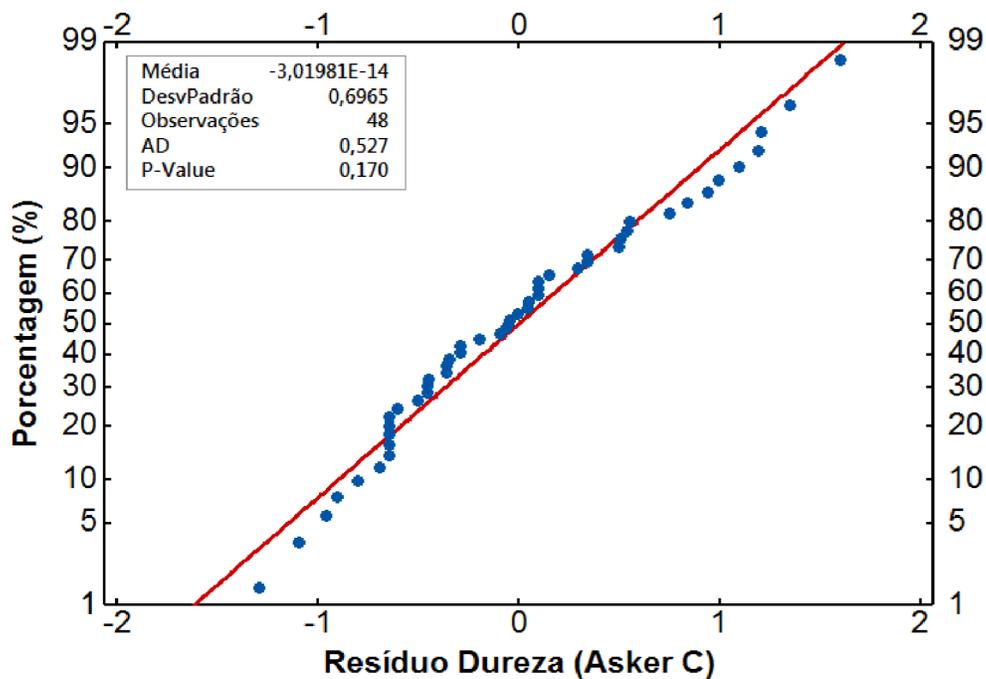


Figura 36. Teste de normalidade dos resíduos do ensaio de Dureza.

A Figura 38 apresenta a distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores ajustados de dureza obtidos pelo modelo de regressão.

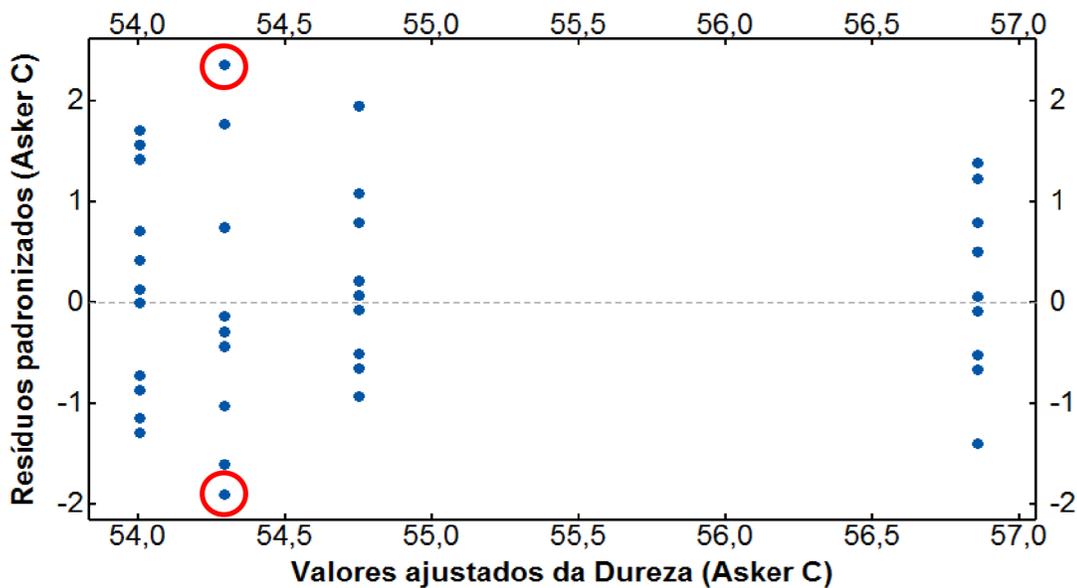


Figura 37. Valores ajustados da Dureza vs Resíduos.

Apesar de haver um ponto como *outlier*, os outros 51 valores estão no intervalo -2 e +2 de variação padronizada, representando que 98 % dos resíduos

estão dentro deste intervalo, o padrão de distribuição dos valores não apresenta tendências, indicando que não há defeitos óbvios no modelo (MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, 2018).

Porém observa-se na Figura 38 que para o valor ajustado de 54,2964 ASKER C a amplitude dos erros foi maior do que nos outros valores, indicando que os pontos mais distantes são resultados influentes no modelo de regressão (identificados pelos círculos vermelhos).

Na Figura 39 observa-se o gráfico do ajuste do modelo matemático para os valores de dureza em função do teor de rejeito de EVA micronizado adicionado ao composto de entressola de EVA-B.

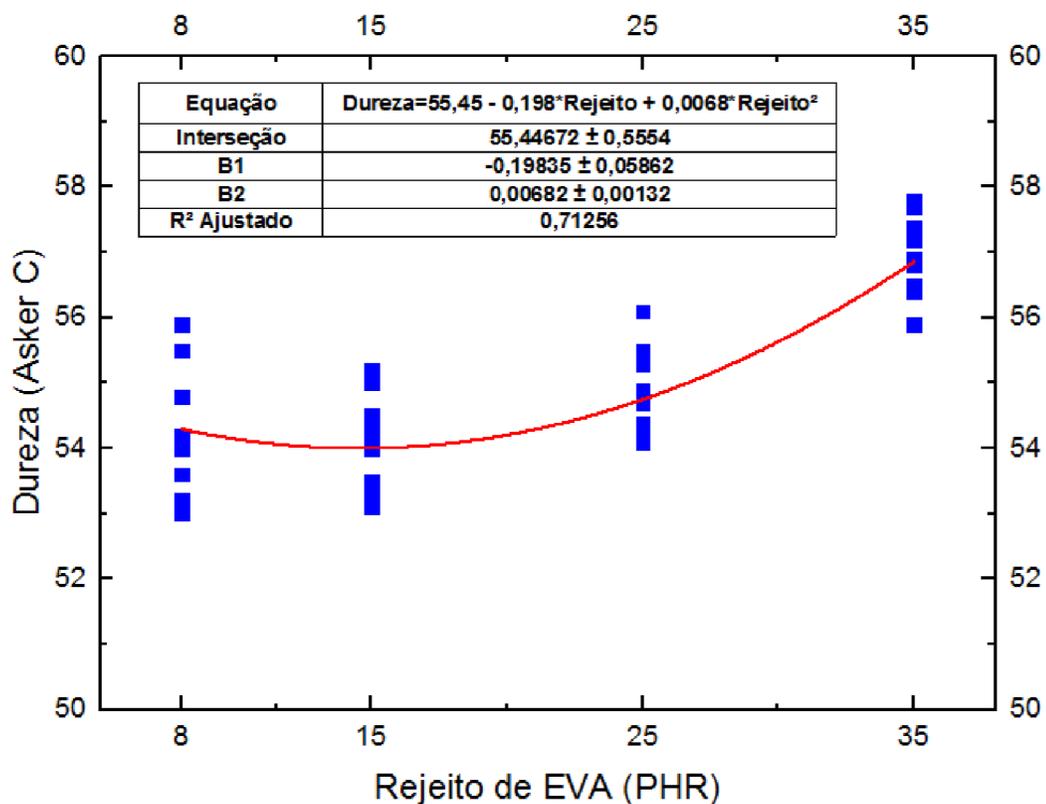


Figura 38. Dureza vs Rejeito de EVA.

Pode-se verificar na Figura 39 que com o aumento da incorporação do rejeito no compósito a dureza tende a aumentar. Contudo, dentro dos valores de phr analisados não há riscos de não atingir a especificação de valores entre 50 e 60 ASKER C. Essa tendência de aumento da propriedade de dureza em função do

aumento do teor de rejeito foi observada por (PHIRI, M. M. *et al.*, 2019) e (MOREIRA; SOARES, B. G., 2002). Phiri et al observaram a inclusão em uma matriz de borracha de pneu recuperada e Moreira e Soares observaram a inclusão em matriz de borracha nitrílica. Os dois estudos indicaram que as cargas agem como agente de reforço para a dureza. Segundo (ZIMMERMANN; TURELLA, T.; *et al.*, 2014) que estudaram comparativamente compósitos de EVA expandido reforçados por fibra de banana e pó de madeira; eles observaram que com o aumento de mais regiões físicas (polímero e fibra), menos regiões gasosas (células) são formadas.

### 5.3.3. Tensão de ruptura

Para que um composto de EVA possa ser utilizado na fabricação de entressolas injetadas de calçados esportivos é necessário que o valor médio da tensão de ruptura seja no mínimo 2,0 MPa.

Os resultados médios de tensão de ruptura obtidos nas análises comparativas dos compósitos de EVA-B com teores de rejeitos micronizados (galhos de injeção e entressolas inutilizadas) de 15, 25 e 35 phr e também o composto com 8 phr de EVA-NP (normal de produção) podem ser observados na Tabela 15.

Na Tabela 15, observa-se que todos os compósitos ensaiados estão aprovados na propriedade de tensão de ruptura, pois os valores obtidos estão em torno de 2,0 MPa.

Tabela 15. Valores médios da tensão de ruptura.

<b>Rejeito</b>	<b>8PHR(NP)</b>	<b>15PHR</b>	<b>25PHR</b>	<b>35PHR</b>
<b>média</b>	<b>2,38</b>	<b>2,29</b>	<b>2,41</b>	<b>2,37</b>
<b>dv</b>	<b>0,19</b>	<b>0,15</b>	<b>0,18</b>	<b>0,11</b>

A Tabela 16 apresenta os parâmetros do modelo matemático para a propriedade de tensão de ruptura obtidos a partir dos resultados do ensaio de tração.

Para os resultados obtidos na tensão de ruptura, o melhor modelo obtido foi o cúbico (polinômio de grau 3), com  $R^2$  ajustado encontrado para este modelo foi de 0 % e o p-value foi de 0,15.

Tabela 16. Modelo matemático da tensão de Ruptura.

Equação	Tensão= $2,91 - 0,1061 \cdot \text{Rejeito} + 0,00555 \cdot \text{Rejeito}^2 - 0,000085 \cdot \text{Rejeito}^3$
Interseção	$2,91443 \pm 0,39984$
B1	$-0,10613 \pm 0,07188$
B2	$0,00555 \pm 0,00371$
B3	$-8,47183E-5 \pm 5,72869E-5$
$R^2$ Ajustado	0

O  $R^2$  obtido significa que mesmo o modelo que melhor representou os dados não se ajusta bem aos dados e não é indicado a busca de ajustes de polinômios acima de grau 3 (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012). Para um  $\alpha=0,05$ , o p-value obtido indica que a relação entre tensão de ruptura e a quantidade de rejeito de EVA micronizado nos compósitos de EVA-B utilizados em entressolas não é estatisticamente significativa.

A Figura 40 apresenta o teste de normalidade dos resíduos obtidos dos valores ajustados de tensão de ruptura e avaliados pela estatística de Anderson-Darling.

O p-value obtido nesta análise foi de 0,121, significando que há 12,1 % de chances de falharmos ao rejeitar a distribuição normal do resíduo quando esta for verdadeira. Portanto, para o  $\alpha=0,05$  não encontramos evidências suficientes para rejeitar que os resíduos são normalmente distribuídos.

Os resultados dos resíduos padronizados versus os valores ajustados obtidos pelo modelo de regressão polinomial estão apresentados na Figura 41. Observa-se que apesar de 100 % dos resíduos estarem dentro do intervalo padronizado de -2 até +2 há observações influentes (círculos em vermelho) que podem afetar os parâmetros do modelo, como no valor ajustado de 2,286 tendo um resíduo extremo de 1,79, também pode-se observar uma amplitude maior de resíduos em volta do valor ajustado de 2,371.

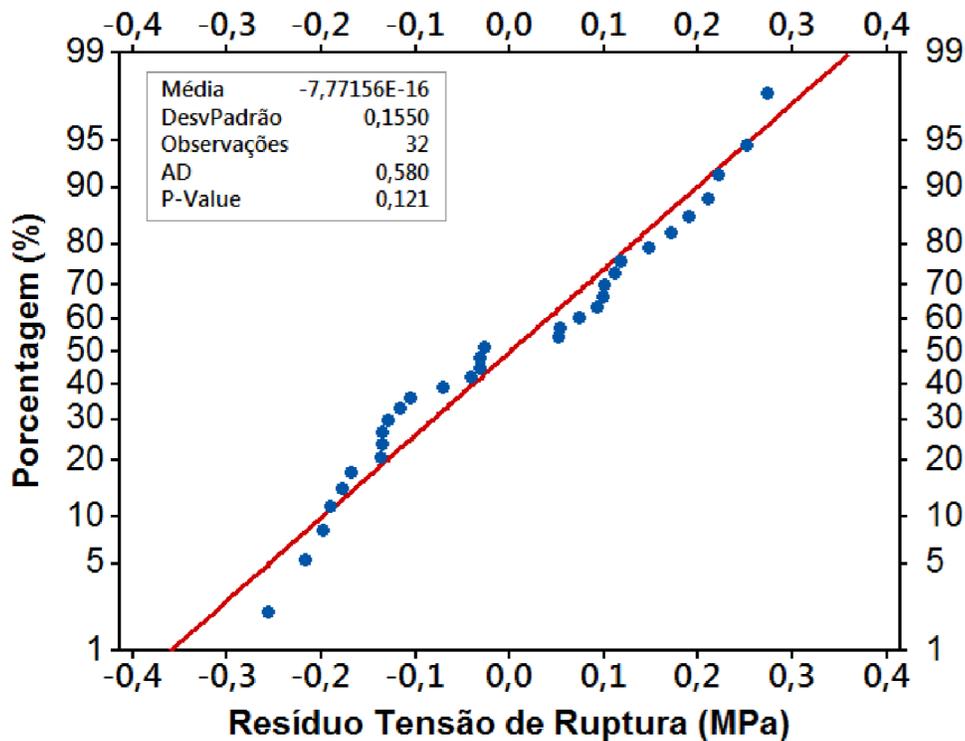


Figura 39. Teste de normalidade dos resíduos dos valores ajustados de Tensão de Ruptura.

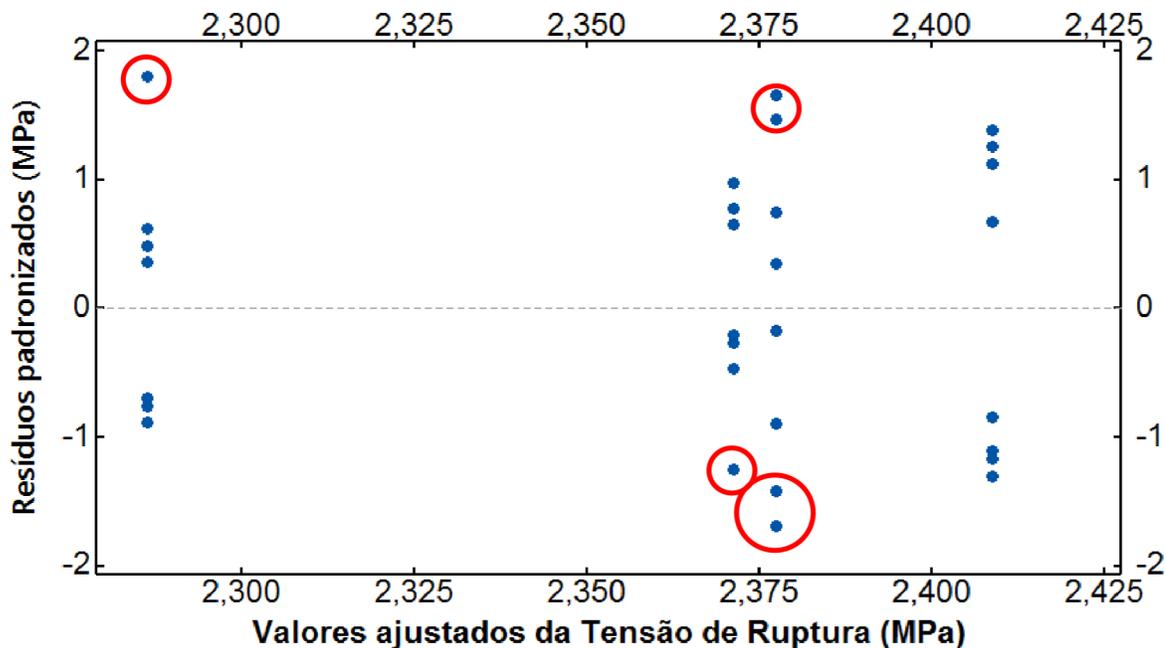


Figura 40. Valores ajustados de Tensão de Ruptura vs Resíduos padronizados

Na Figura 42 observa-se o gráfico do ajuste do modelo matemático para os valores de Tensão de Ruptura do compósito de EVA-B em função do teor de rejeito de EVA-w (galhos de injeção e entressolas inutilizadas). Verifica-se na Figura 42 que com o aumento do teor de phr de rejeito de EVA-w não se observa uma tendência com os dados já apresentados na análise de regressão.

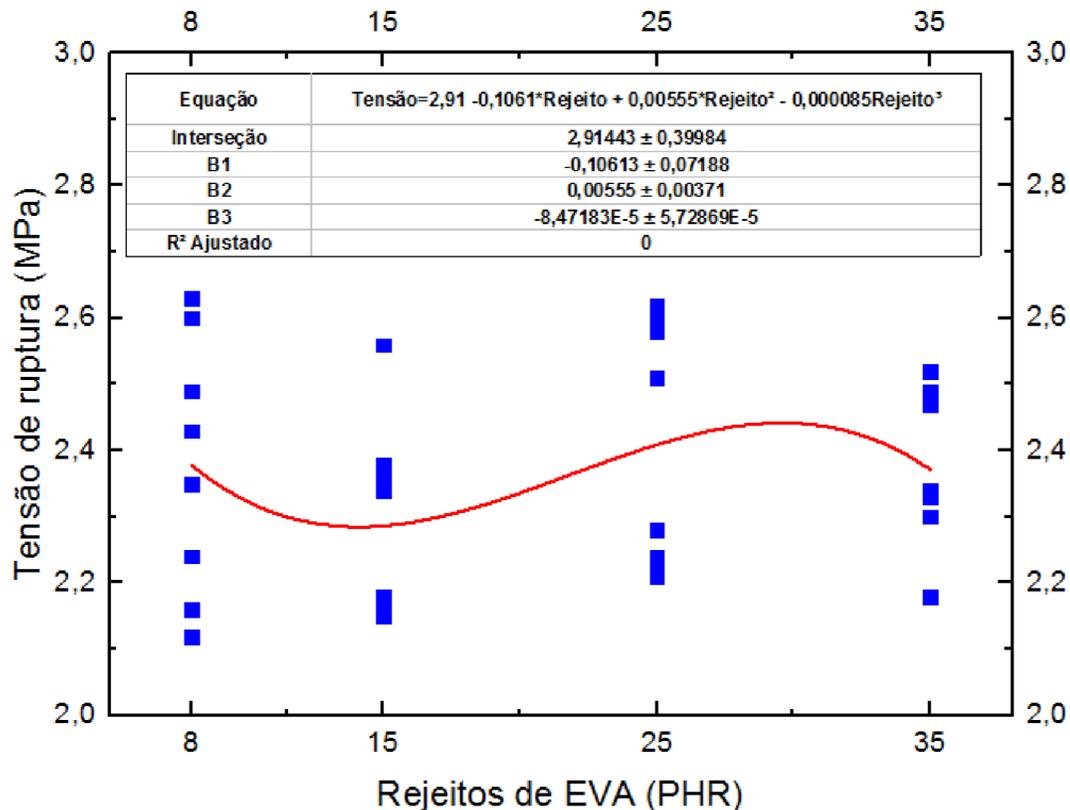


Figura 41. Tensão de ruptura vs Rejeito de EVA.

Pode-se dizer que a incorporação de rejeito de EVA até um teor de 35 phr não influencia na propriedade de tensão de ruptura do composto para entressola de calçados esportivos. Portanto, até o teor máximo de incorporação estudado de 35 phr de rejeito de EVA, o comportamento da tensão de ruptura é pouco influenciado pela fase reticulada das cadeias poliméricas do rejeito. Portanto, não foi observado que o teor de rejeito micronizado de EVA influenciasse essa propriedade. Resultado semelhante foi observado por Oliveira e Virgolino (OLIVEIRA, M. G.; VIRGOLINO, 2004) que estudaram as propriedades reológicas e dinâmicas de composições de borracha natural com resíduo de EVA (EVAR); eles observaram que a tensão de ruptura permaneceu inalterada até um teor de 40 phr e EVAR, diminuindo

ligeiramente para quantidades maiores. Os resultados foram atribuídos à incompatibilidade entre os dois componentes, favorecida pela diferença de polaridade. Essa incompatibilidade, associada à presença de material reticulado, dificulta a dispersão na matriz favorecendo a formação de agregados. Porém, no estudo da utilização de rejeito de EVA como carga em NBR vulcanizado observou-se um aumento na tensão de ruptura até 60 phr com posterior queda, demonstrando um bom reforço que pode estar relacionado à melhor afinidade entre a carga e a matriz causada pela polaridade dos dois componentes. Contudo Saint-Michel et al (SAINT-MICHEL; CHAZEAU; CAVAILLÉ, 2006) estudaram o efeito do tamanho de partículas minerais nas propriedades mecânicas de espumas de poliuretano de alta densidade e verificaram que o reforço não é eficiente se as cargas tiverem dimensão menor do que o tamanho das células (bolhas) da espuma.

#### 5.3.4. Alongamento na ruptura

A medida do alongamento na ruptura em compostos expandidos a base de EVA utilizados em entressolas para calçados esportivos tem muita importância. Um valor mínimo dessa propriedade é necessário tanto para os processos de montagem dos calçados quanto para o alongamento ideal na prática esportiva de alto desempenho, esse valor mínimo que devemos atingir é de no mínimo 150 %. Nessa seção foi verificado se a adição do rejeito de EVA micronizado (galhos de injeção e entressolas inutilizadas de EVA) influencia nessa propriedade.

A Tabela 17 apresenta os valores médios do alongamento na ruptura obtidos pelo ensaio de tração para o composto com 8 phr (Normal de produção), e os três compósitos contendo 15, 25 e 35 phr de teor de rejeito micronizado de EVA.

Tabela 17. Valores médios do alongamento na ruptura.

<b>Rejeito</b>	<b>8PHR(NP)</b>	<b>15PHR</b>	<b>25PHR</b>	<b>35PHR</b>
<b>média</b>	<b>253</b>	<b>262</b>	<b>267</b>	<b>253</b>
<b>dv</b>	<b>17,11</b>	<b>15,34</b>	<b>19,26</b>	<b>12,52</b>

Verifica-se na Tabela 17 que todos as amostras analisadas estão com seus valores médios acima da especificação estabelecida de 150 %.

A Tabela 18 apresenta os parâmetros do modelo matemático para a propriedade alongamento na ruptura obtida a partir dos resultados do ensaio de tração.

Tabela 18. Modelo matemático do alongamento na ruptura.

<b>Equação</b>	<b>Alongamento=230,14 + 3,34*Rejeito - 0,076*Rejeito<sup>2</sup></b>
<b>Interseção</b>	<b>230,14002 ± 14,55369</b>
<b>B1</b>	<b>3,342 ± 1,58566</b>
<b>B2</b>	<b>-0,07647 ± 0,03614</b>
<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>	<b>0,07452</b>

Com o resultado do alongamento na ruptura apresentado na Tabela 18 foi possível avaliar o modelo mais adequado para descrever o comportamento dessa propriedade, então o melhor modelo obtido foi o quadrático (polinômio de grau 2).

No entanto, o valor de R<sup>2</sup> ajustado encontrado para este modelo foi de 7,4 % e o p-value foi de 0,124, significando que o modelo matemático não se ajusta bem aos dados e também que a relação entre o alongamento na ruptura e quantidade de rejeito de EVA micronizado incorporado no EVA-B não é estatisticamente significativa.

A Figura 43 apresenta o teste de normalidade dos resíduos obtidos dos valores ajustados do alongamento na ruptura. O teste utilizado para verificar a normalidade foi a estatística de Anderson-Darling. O p-value obtido nesta análise foi de 0,292, indicando que temos 29,2 % de chances de falharmos no erro tipo I, que é rejeitar a hipótese nula quando ela é verdadeira. Como determinamos o  $\alpha=0,05$ , pode-se dizer que não há evidências suficientes para rejeitar que os resíduos são normalmente distribuídos.

A figura 44 apresenta os resultados dos resíduos padronizados versus os valores ajustados do alongamento na ruptura obtidos pelo modelo de regressão.

Observa-se que há a presença de dois outliers nos valores ajustados de 251,98% e 265,90% com resíduos de -2,12% e -2,22% respectivamente. Pode-se sugerir que dois outliers mais os valores dos resíduos no valor ajustado de 263,04%

são observações influentes (indicados em vermelho na figura 39) que tem grande importância na obtenção dos parâmetros no modelo de regressão.

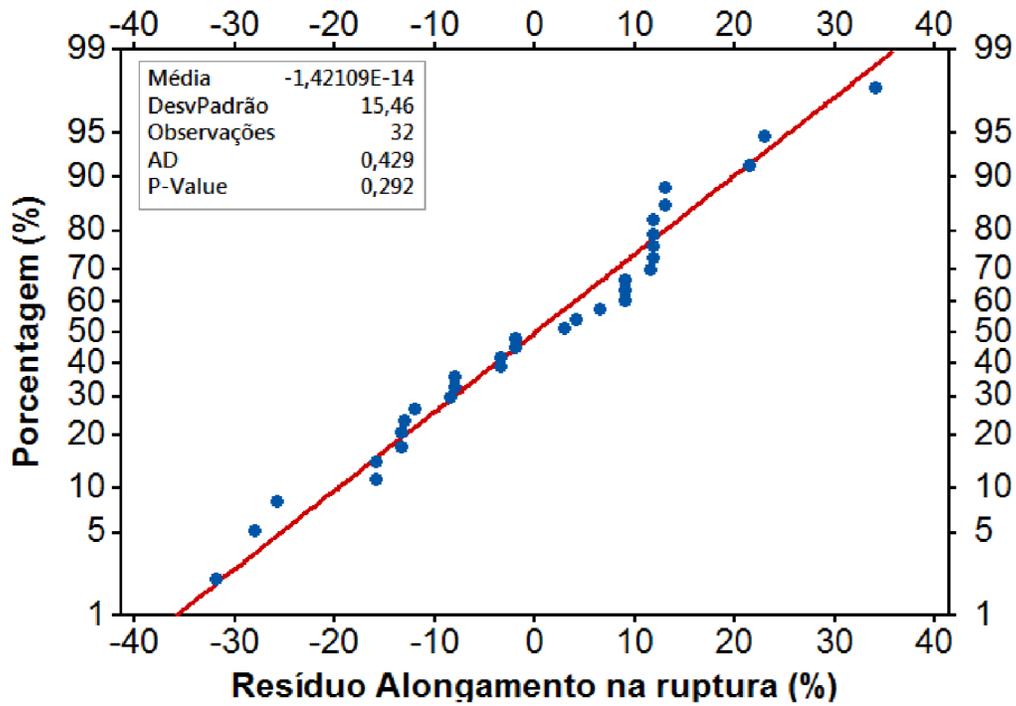


Figura 42. Teste de normalidade dos resíduos dos valores ajustados do Alongamento na ruptura.

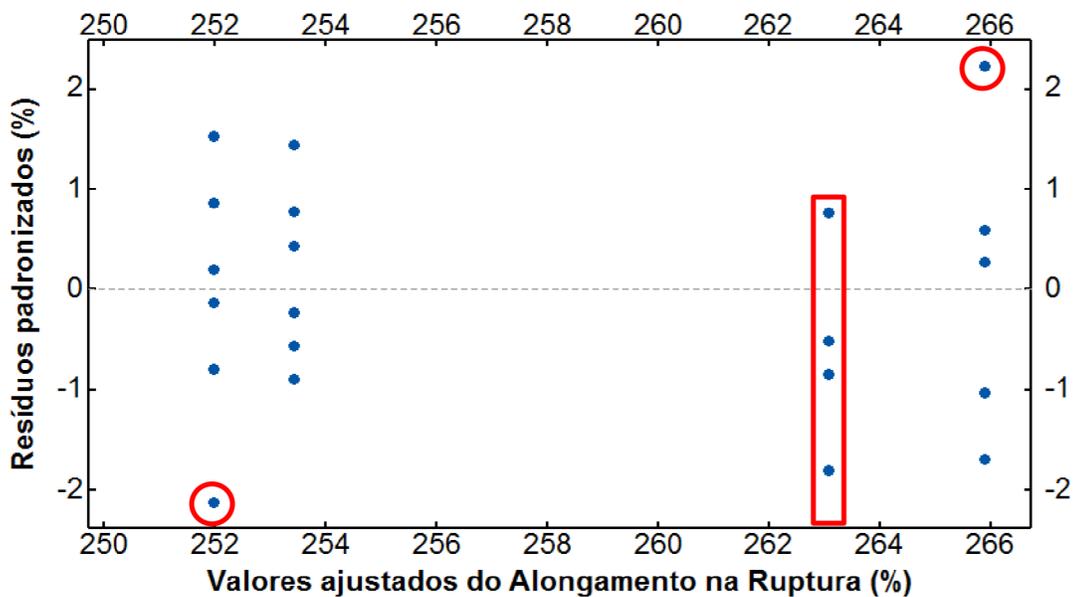


Figura 43. Valores ajustados do Alongamento na ruptura vs resíduos padronizados.

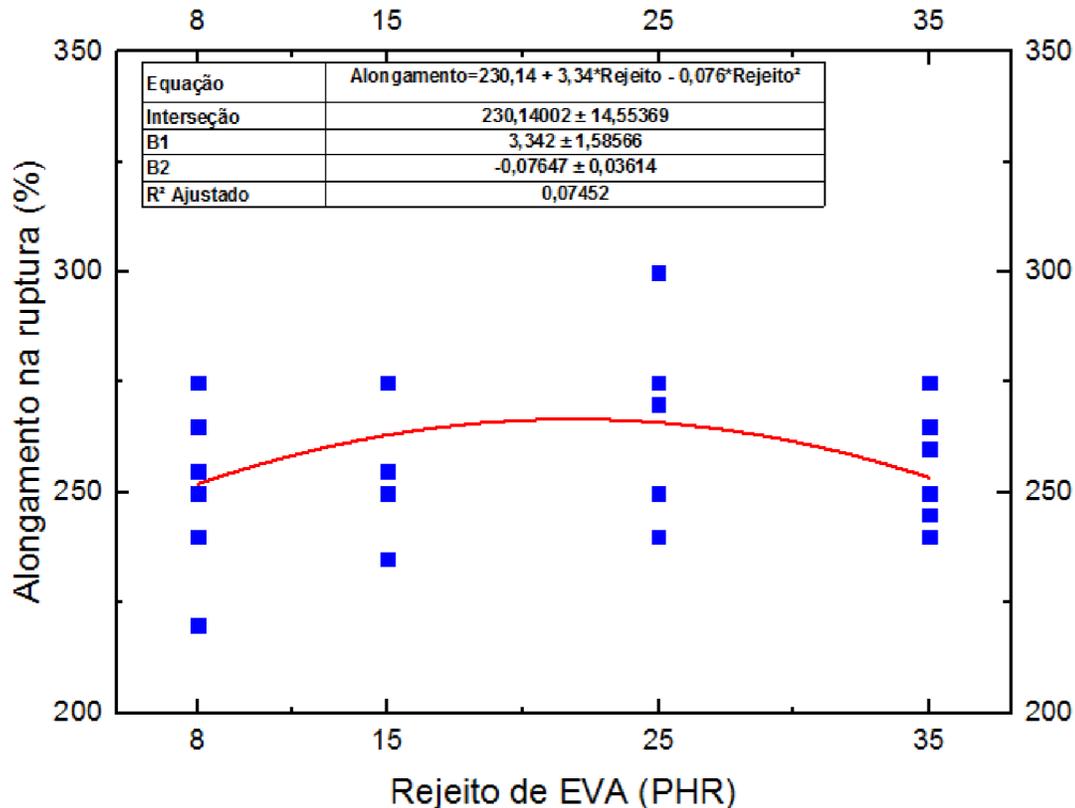


Figura 44. Alongamento na ruptura vs rejeitos de EVA.

A Figura 45 apresenta o gráfico do ajuste do modelo matemático para os valores do alongamento na ruptura em função do teor de rejeito micronizado (entressolas inutilizadas e galhos de injeção) de EVA adicionados ao composto de entressola de EVA para calçados esportivos.

Verifica-se na Figura 45 que à medida que a quantidade de rejeito de EVA micronizado foi aumentada, se observa indicativos de um aumento suave no valor de alongamento, com uma suave queda. Desta forma, a adição de rejeitos micronizados de EVA até o teor máximo 35 phr não tem uma influência significativa no comportamento do alongamento na ruptura, sendo a fase das cadeias reticuladas dominantes até o teor de phr de rejeito estudado. Oliveira e Virgulino (OLIVEIRA, M. G.; VIRGOLINO, 2004) observaram que houve um decréscimo de 40% na propriedade de alongamento em compósitos de borracha natural reforçados com resíduo de EVA. Carli et al (CARLI *et al.*, 2009) estudaram compósitos de SBR

reforçado por resíduos de SBR, eles observaram um decaimento do alongamento na ruptura para teores acima de 30 phr devido a um maior enrijecimento da matriz com o aumento do teor de resíduo de SBR.

### 5.3.5. Resistência ao rasgo

Para o ensaio de resistência ao rasgo tem-se como parâmetro de especificação um valor mínimo que deve ser atendido. Este deve ser atingido para que o composto de EVA expandido seja aprovado para utilização em entressolas de calçados esportivos, o valor médio mínimo que deve atingir é de 80 N/mm.

Na Tabela 19 verificam-se os valores médios obtidos no ensaio de rasgamento para o composto com teor de 8 phr (Normal de produção) e os compósitos com 15, 25 e 35 phr de rejeito micronizado de EVA.

Tabela 19. Valores médios de Resistência ao rasgo.

Rejeito	8PHR(NP)	15PHR	25PHR	35PHR
média	138	119	133	132
dv	14,37	6,97	7,39	6,91

Nesta Tabela 19 observa-se que todas as amostras foram aprovadas no ensaio, obtendo resultados superiores ao mínimo especificado de 80 N/mm.

Com os valores obtidos no ensaio de rasgamento foi possível analisar e construir um modelo matemático para essa propriedade, o modelo matemático e os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Modelo matemático da resistência ao rasgo.

<b>Equação</b>	<b>Rasgo=222,47 - 16,08*Rejeito + 0,785*Rejeito<sup>2</sup> -0,0114*Rejeito<sup>3</sup></b>
<b>Interseção</b>	<b>222,47541 ± 23,18415</b>
<b>B1</b>	<b>-16,08221 ± 4,16799</b>
<b>B2</b>	<b>0,78529 ± 0,21527</b>
<b>B3</b>	<b>-0,01143 ± 0,00332</b>
<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>	<b>0,3106</b>

Verifica-se que o melhor modelo para os resultados foi o modelo cúbico (polinômio de grau 3), mas esse modelo não é adequado devido ao  $R^2$  ajustado ser baixo com 31,1 % de adequação. Contudo, o p-value para a relação entre o teor de phr e a resistência ao rasgo foi de 0,004, o que representa que a relação entre a resistência ao rasgo e o teor de phr incorporado nos compósitos é estatisticamente significativa.

O teste de normalidade dos resíduos gerados pelos valores ajustados da resistência ao rasgo é apresentado na Figura 46.

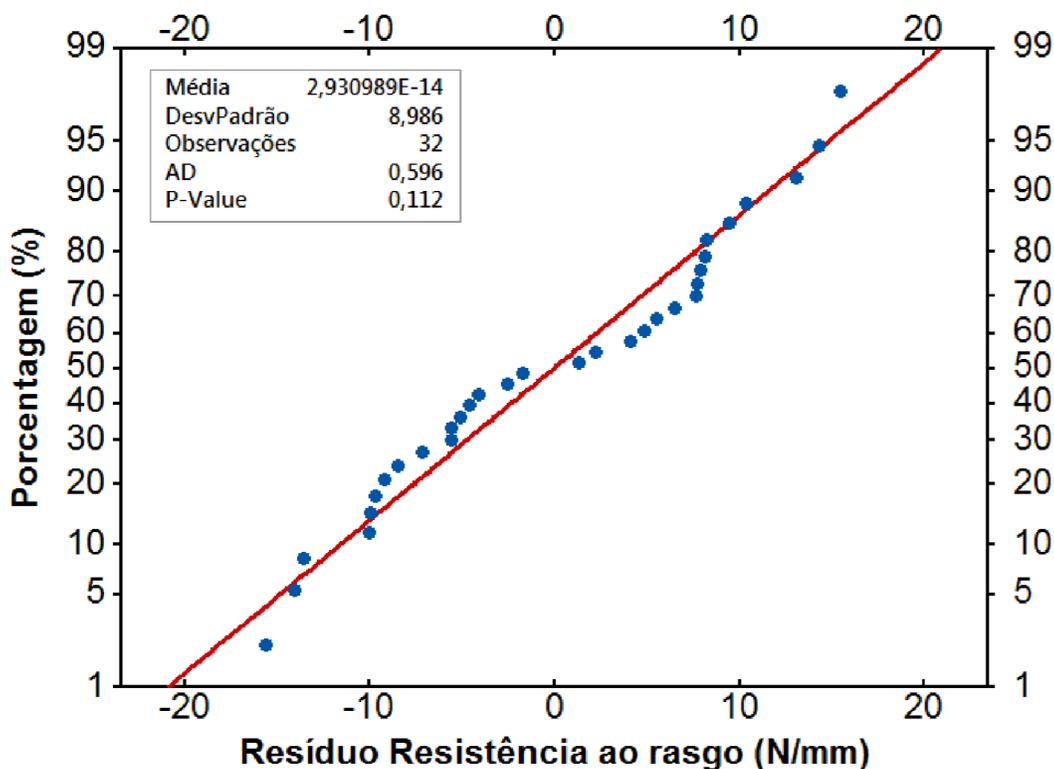


Figura 45. Teste de normalidade dos resíduos dos valores ajustados da resistência ao rasgo.

A estatística de Anderson-Darling foi utilizada para verificar a normalidade dos resíduos gerados pelo modelo matemático. O p-value obtido nesta análise foi de 0,112, indicando que temos 11,2 % de chances de falharmos ao rejeitar a hipótese nula quando ela é verdadeira, então para um  $\alpha=0,05$ , pode-se dizer que não há evidências suficientes para rejeitar que os resíduos são normalmente distribuídos.

A Figura 47 apresenta os resultados dos resíduos padronizados versus os valores ajustados da resistência ao rasgo, obtidos a partir do modelo matemático.

Verifica-se que não há a presença de outliers de resíduos, porém para o valor ajustado de 138,225 N/mm houve um comportamento diferente dos resíduos, se concentrando mais nas extremidades (em vermelho). Estes resíduos são observações influentes que tem grande importância na obtenção do modelo de regressão, influenciando de forma direta os parâmetros do modelo.

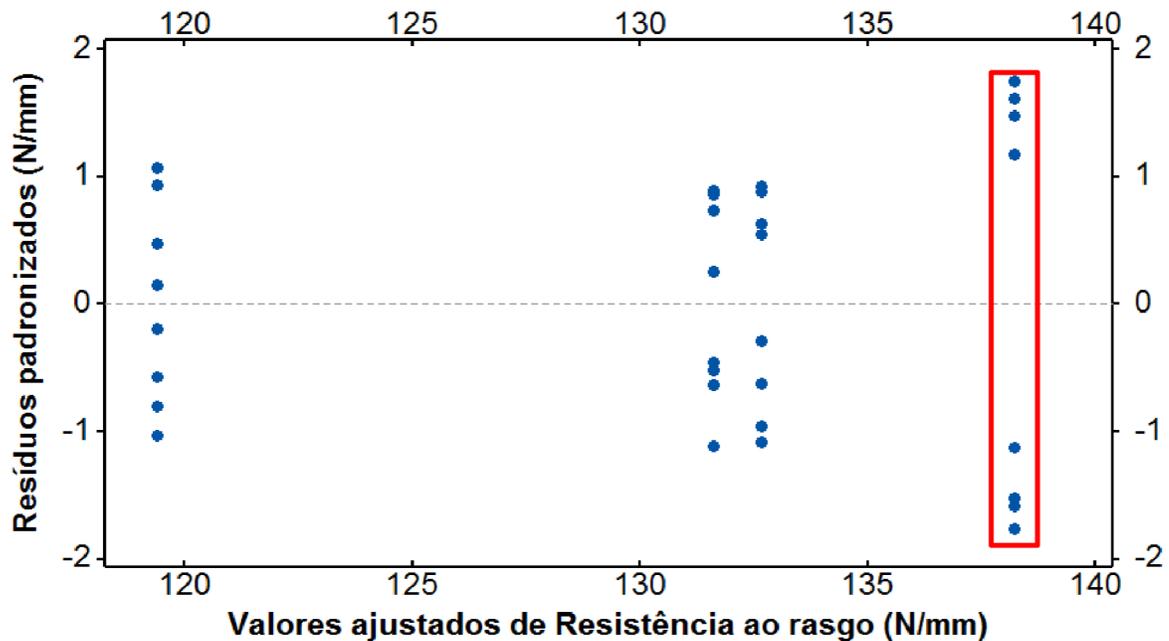


Figura 46. Valores ajustados de Resistência ao rasgo vs resíduos padronizados.

A Figura 48 apresenta o gráfico do ajuste do modelo matemático para os valores da resistência ao rasgo dos compósitos à base de EVA em função do teor de rejeito de EVA (galhos de injeção e entressolas inutilizadas).

Observa-se na Figura 48 que com o aumento do teor de rejeitos de EVA micronizado há uma queda no valor da resistência ao rasgo para o teor de 15 phr em relação ao normal de produção e posterior aumento para teores de 25 e 35 phr com resultados semelhantes ao NP. Essa melhora também foi observada por Oliveira et al (OLIVEIRA, A. K. Da R.; MELLO; RIEGEL, 2007) onde estudaram o aproveitamento de resíduos de EVA em formulação de borracha natural para solas e

por (MOREIRA; SOARES, B. G., 2002) no aproveitamento de resíduos de EVA em formulações de NBR. Já para Carli et al (CARLI *et al.*, 2009) a adição de resíduos de SBR em formulação de SBR não alterou essa propriedade. O efeito do pó de madeira na nucleação de células em espumas de LDPE foi estudado por Rodrigue et al (RODRIGUE; SOUICI; TWITE-KABAMBA, 2006) e verificaram que quanto maior a quantidade de pó de madeira incorporada, menor é o diâmetro médio das células formadas e maior é a densidade celular.

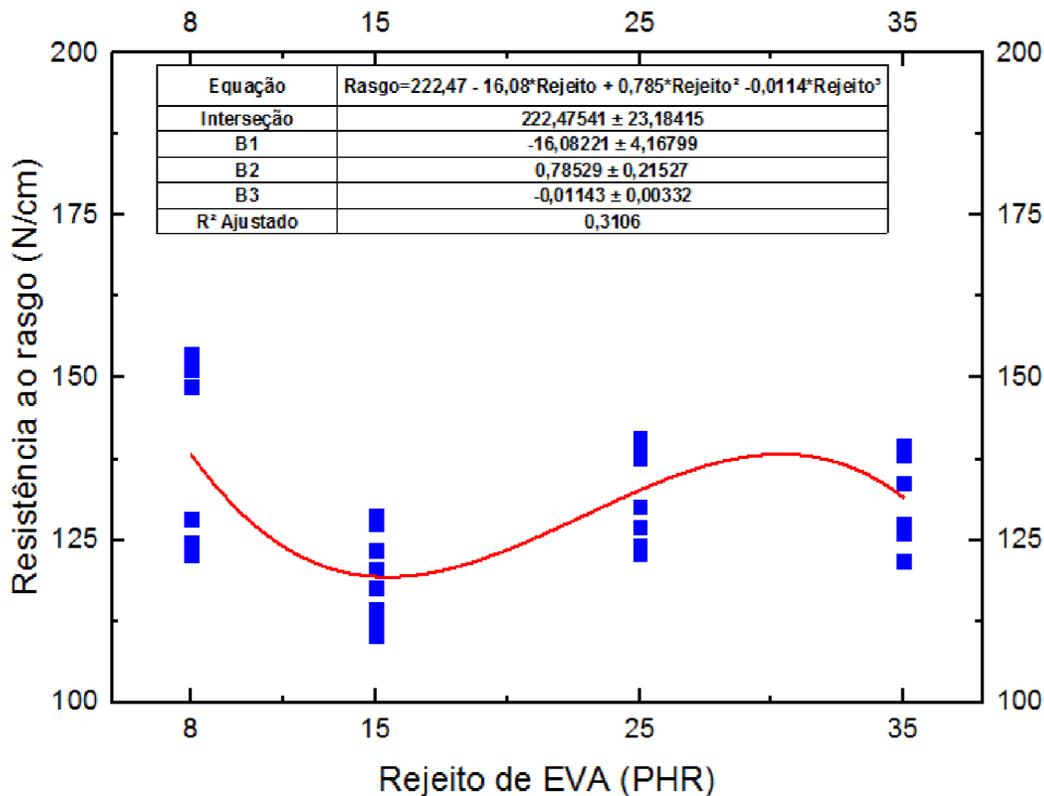


Figura 47. Resistência ao rasgo vs Rejeito de EVA.

Zimmerman et al (ZIMMERMANN; TURELLA, T. C.; *et al.*, 2014) concluíram que o pó de madeira age como agente nucleante em compósitos de EVA/pós de madeira e fornece um aumento na densidade celular com o aumento do teor de pós de madeira. Eles verificaram que a propriedade mecânica de resistência ao rasgo está diretamente relacionada a morfologia celular dos compósitos e que maiores valores dessa propriedade foram verificados para teores de 20 phr e 30 phr de partículas mais finas (0,099mm-0,053mm), ocasionando paredes mais largas entre as células que influenciam as respostas mecânicas das mesmas. Segundo

(OKOLIEOCHA *et al.*, 2015) o EVA pode atuar como um agente nucleante de células durante o processo de formação de espumas, devido a isso, comportamento semelhante ao da presente literatura pode ter ocorrido com o aumento do teor de EVA micronizado.

Isso foi verificado também no cálculo do p-value de 0,004 para a relação entre a resistência ao rasgo e o teor de rejeito de EVA, significa que o ajuste do modelo é melhor do que a hipótese de que os valores da resistência ao rasgo foram constantes. Desta forma, a adição de rejeitos de EVA micronizados até o teor máximo de 35 phr levou a uma pequena melhora na propriedade de resistência ao rasgo.

### 5.3.6. Deformação Permanente à Compressão (DPC)

A deformação permanente à compressão (DPC) é um parâmetro importante para a análise da qualidade de entressolas de EVA utilizadas em calçados esportivos. A entressola deve ser capaz de deformar durante o uso absorvendo o impacto. Porém, essa compactação não deve ser em grande escala, sob o risco de perda de conforto, desempenho e durabilidade. Para tanto essa propriedade possui como limite de especificação um valor máximo médio de 60 % de DPC.

Na Tabela 21 são apresentados os valores médios obtidos no ensaio de DPC. Observa-se que para todos os teores de rejeito de EVA micronizado os resultados obtidos estão dentro do valor máximo especificado, estando, portanto, aprovados.

Tabela 21. Valores médios da DPC.

<b>Rejeito</b>	<b>8PHR(NP)</b>	<b>15PHR</b>	<b>25PHR</b>	<b>35PHR</b>
<b>média</b>	<b>50,55%</b>	<b>53,03%</b>	<b>50,84%</b>	<b>55,41%</b>
<b>dv</b>	<b>1,10%</b>	<b>0,50%</b>	<b>4,28%</b>	<b>3,08%</b>

Os resultados do ensaio de DPC foram analisados e um modelo matemático construído a partir deles. A Tabela 22 apresenta o modelo matemático obtido e seus parâmetros, além do índice de adequação  $R^2$  ajustado.

Observa-se que o melhor modelo para os dados obtidos foi o cúbico (polinômio de grau 3). Porém, o  $R^2$  ajustado de 0,29318 indica que apenas 29,3 % dos dados se adequam ao modelo matemático, sendo este um valor baixo de confiabilidade.

Tabela 22. Valores médios da DPC.

<b>Equação</b>	<b>DPC=36,19 + 2,865*Rejeito - 0,154*Rejeito<sup>2</sup> + 0,0025*Rejeito<sup>3</sup></b>
<b>Interseção</b>	<b>36,18948 ± 7,65765</b>
<b>B1</b>	<b>2,86458 ± 1,37667</b>
<b>B2</b>	<b>-0,15361 ± 0,0711</b>
<b>B3</b>	<b>0,0025 ± 0,0011</b>
<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>	<b>0,29318</b>

No entanto, apesar dos dados não se adequarem ao modelo, o p-value obtido da análise de variância é de 0,019, exprimindo que a relação entre a DPC e o teor de phr incorporado nos compostos é estatisticamente significativa.

Na Figura 49 estão plotados os resíduos de DPC obtidos pelo modelo matemático, apresentado o teste de normalidade e avaliado pela estatística Anderson-Darling.

Observa-se que o p-value obtido nesta análise para os resíduos obtidos é de 0,895, indicando a probabilidade de 89,5 % de falharmos ao rejeitar a hipótese nula quando ela é verdadeira (erro tipo I). Portanto, para um  $\alpha=0,05$ , pode-se dizer que não há evidências suficientes para rejeitar que os resíduos são normalmente distribuídos.

A Figura 50 apresenta os resultados dos valores ajustados da DPC versus os resíduos padronizados. Observa-se na Figura 45 que há a presença de dois *outliers*, indicados em vermelho, de resíduos no valor ajustado da DPC de 50,8399 %.

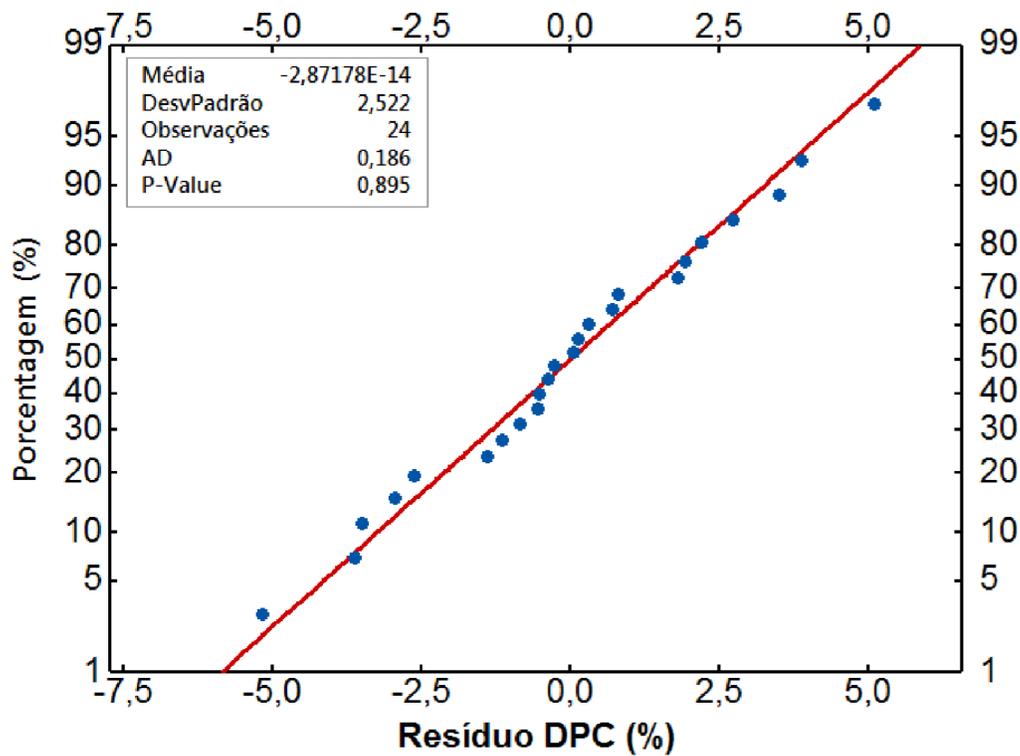


Figura 48. Teste de normalidade dos resíduos dos valores ajustados da DPC.

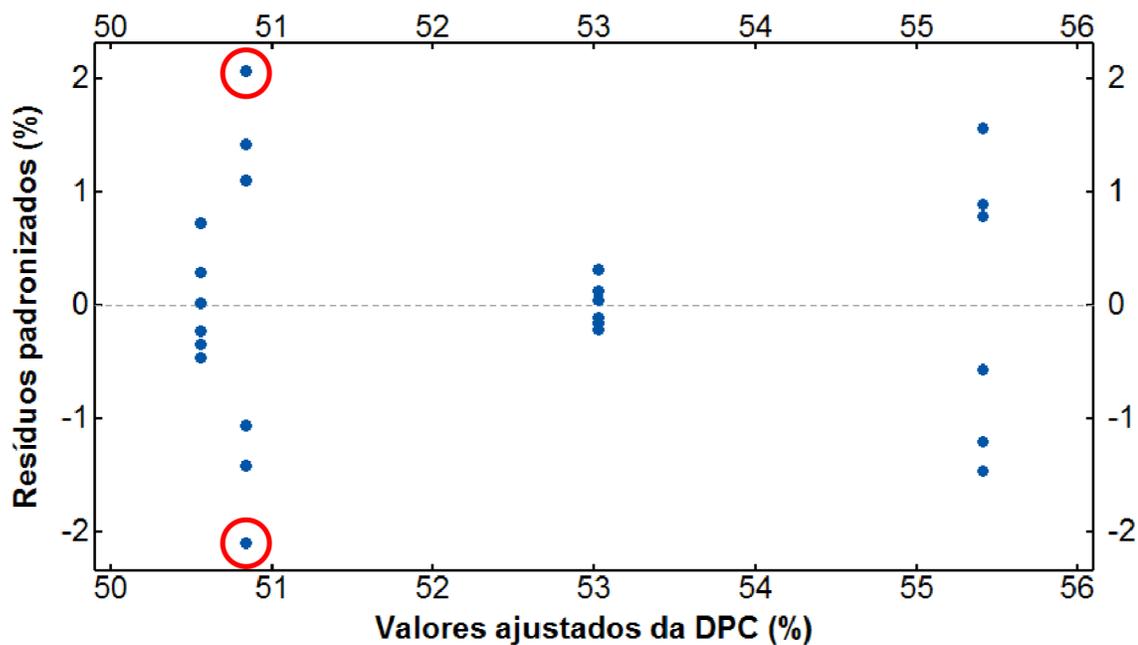


Figura 49. Valores ajustados da DPC vs Resíduos padronizados.

Pode-se também verificar uma maior amplitude de variação dos resíduos nos valores ajustados de 50,8399 % e 55,410 9%, correspondendo aos teores de 25 phr e 35 phr respectivamente. Esse comportamento influencia na análise de regressão, interferindo de forma significativa na obtenção dos valores dos parâmetros do modelo matemático.

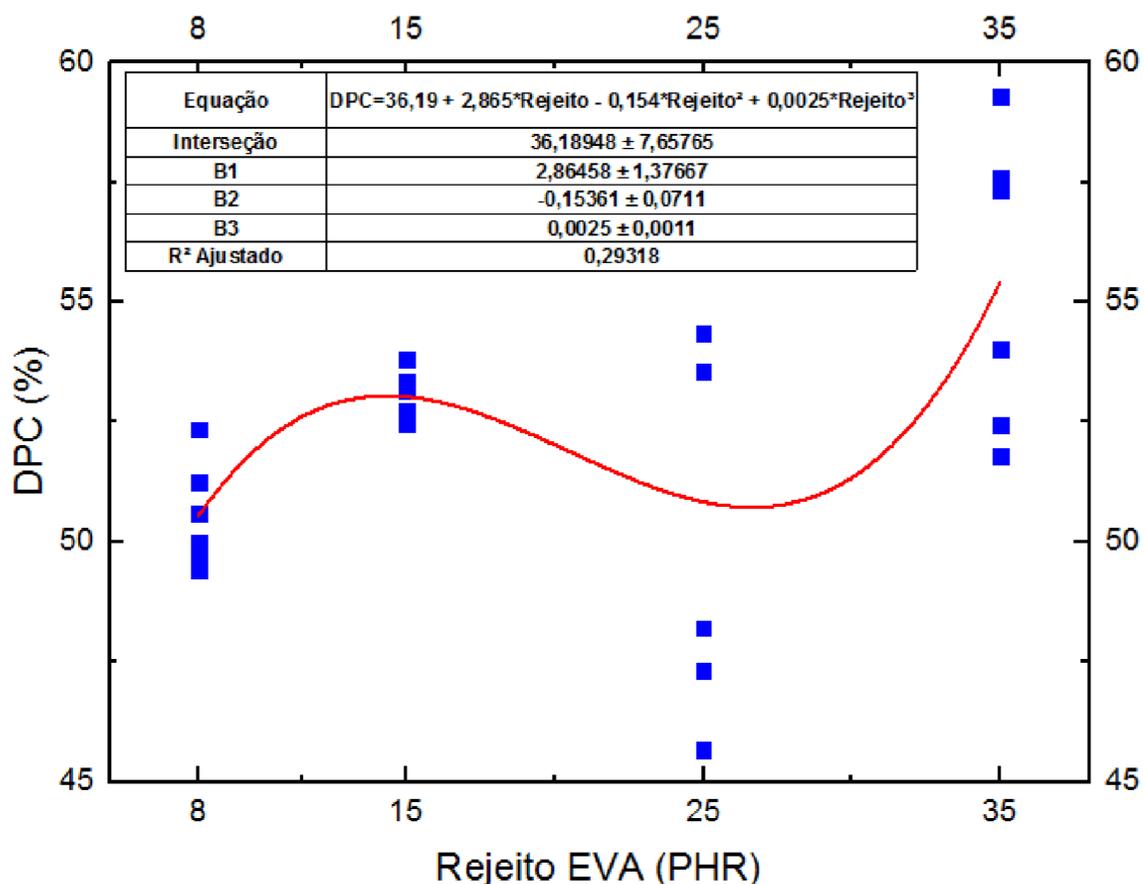


Figura 50. DPC vs Rejeito de EVA.

A Figura 51 apresenta os resultados da DPC em função do teor de rejeito de EVA micronizado incorporado ao composto de EVA para uso em entressolas de calçados esportivos.

Verifica-se na Figura 51 que o aumento do teor de rejeitos de EVA micronizado produz uma tendência de aumento da DPC. Somando essa observação

à análise da amplitude de variação dos resíduos nos teores de 25 phr e 35 phr (observados na Figura 50), podemos inferir que com o aumento da fase de rejeito de EVA, há uma piora na recuperação elástica do compósito. Em estudos anteriores o mesmo comportamento foi verificado em (PARK; KIM; CHOWDHURY, 2008) que estudou a melhora da propriedade de DPC em compósitos de EVA/etileno-1-buteno/argila orgânica com compatibilizantes. Carli et al (CARLI *et al.*, 2009) também observaram o aumento da DPC para compósitos de SBR/resíduo de SBR e concluíram que o aumento dos valores de DPC com o teor de resíduo de SBR ocorreu devido à redução de elasticidade da matriz elastoméricas que facilitou o fluxo irreversível sob stress. O aumento dos valores de DPC com aumento de cargas também foi observado por Moreira e Soares (MOREIRA; SOARES, B. G., 2002) no estudo de utilização de resíduo de EVA como cargas em uma matriz de NBR; eles concluíram que esse aumento já era esperado pois os resíduos de EVA possuem uma elasticidade mais pobre do que os compostos de borracha.

#### 5.4. FTIR

A análise de FTIR foi realizada para verificar se há indícios de que durante o processamento dos materiais no reômetro de torque houve reticulação devido a temperatura e/ou ao cisalhamento.

A Figura 52 apresenta os espectros de FTIR-ATR do EVA-normal de produção (EVA-NP) e com 15, 25 e 35 phr de EVA micronizado (EVA-w). É possível verificar as bandas características do copolímero EVA. Todos os compósitos apresentaram as bandas 2916, 2850, 1430 e 716  $\text{cm}^{-1}$  que referem-se ao grupo etileno presente no copolímero, ou seja, às deformações do grupo C-H. Já as bandas em 1740, 1235 e 1020  $\text{cm}^{-1}$  referem-se ao grupo éster do copolímero (ADELNIA *et al.*, 2015; HOANG *et al.*, 2013). A banda em 1647  $\text{cm}^{-1}$  é característica de ligações C=C e está relacionada a insaturações provenientes do resíduo de EVA que possui reticulações (SASIKALA; KALA, 2018; ZATTERA, A. J. *et al.*, 2005). Quando se coloca o EVA-w para formar os compósitos, ocorre um deslocamento dessa banda para frequências menores, sendo que o mesmo ocorre com a banda da carbonila. Usando-se como guia a banda da carbonila que aparece em 1740  $\text{cm}^{-1}$

para o EVA-NP, no compósito com 15 phr não houve variação, mas nos compósitos de EVA-B com 25 e 35 phr de EVA-w houve um deslocamento para 1732 e 1733  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Esse deslocamento para frequências menores da banda da carbonila é um indicativo da presença de éster conjugado, ou seja,  $\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{C}$ , mostrando que o EVA-w também está reticulado.

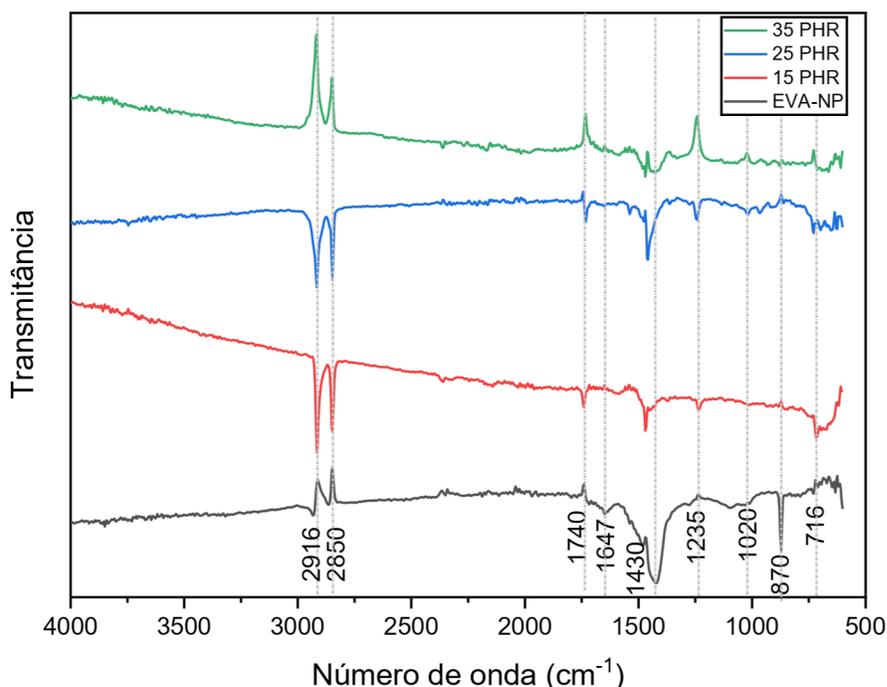


Figura 51. Espectro do FTIR do EVA-NP e das composições.

A banda em  $870 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a presença de cargas inorgânicas baseadas em carbonato, além da banda em  $1430 \text{ cm}^{-1}$  que se sobrepõem com o grupo C-H (ANDERSEN; BREČEVIĆ, 1991; HOANG *et al.*, 2013). Em se tratando da banda  $870 \text{ cm}^{-1}$ , a mesma está presente apenas no EVA-NP e não nos compósitos com o EVA-w. Além disso, a banda  $1430 \text{ cm}^{-1}$  tem sua intensidade bastante diminuída nos compósitos. No processo de preparação do EVA-NP, inicialmente os resíduos dos galhos de injeção e entressolas defeituosas (sem passar por processo de moagem e nem de micronização) são misturados ao EVA com 28 % de acetato de vinila a  $110^\circ\text{C}$  por 9 minutos, levando a massa a plastificação. Por outro lado, o EVA-w (resíduo que passou por micronização) é adicionado ao EVA-B na forma de partículas sólidas com diâmetro médio de  $53 \mu\text{m}$ . Dessa maneira o resíduo de EVA

que é usado na formulação do EVA-NP é substituído pelo EVA-w para a preparação dos compósitos. Sabendo que a análise de FTIR-ATR é uma técnica de superfície, então seria possível detectar a carga baseada em carbonato de cálcio preferencialmente na superfície do material. No entanto, devido aos processos de moagem e o de micronização essa carga não está mais sendo detectada pelo FTIR-ATR, porque, provavelmente, se encontra mais para o interior das partículas de EVA-w. Apesar disso, pode-se verificar que houve interações do EVA-w no compósito devido ao deslocamento da banda da carbonila para frequências menores, mas que não houve novas reticulações. De acordo com Shafeeq e Unnikrishnan, (SHAFEEQ; UNNIKRISHNAN, 2020) quando ocorre uma diminuição na intensidade das bandas relacionadas às vibrações simétricas e assimétricas de C-H em 2916 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, essa diminuição pode ser uma consequência da formação de reticulação por meio da abstração de hidrogênio. Como mostra a Figura 52, ocorre o contrário, há uma maior intensidade dessas bandas à medida que se aumenta a quantidade de EVA-w nos compósitos. Portanto, durante o processamento no reômetro de torque não houve reticulação dos compósitos (apenas o resíduo apresenta reticulação porque anteriormente já havia passado por outro processo de fabricação de entressolas) mostrando que a temperatura de 100 °C foi adequada para o estudo de reologia.

## **5.5. Propriedades reológicas**

A influência na processabilidade dos compósitos a base de EVA bem como os parâmetros reológicos em função do teor de rejeito (rejeitos micronizados de galhos de injeção e entressolas inutilizadas) foram avaliados. Para essa avaliação foram utilizados os dados reológicos do reômetro de torque.

### **5.5.1. Mistura das composições**

Foram avaliados o composto de EVA (o normal de produção com aproximadamente 8 phr de rejeito de galhos de injeção e solas inutilizadas de EVA não micronizados) e os compósitos de EVA-B com 15, 25 e 35 phr de EVA-w (rejeito

micronizado de EVA expandido). A obtenção dessas amostras foi descrita na parte experimental dessa dissertação. Diferentes velocidades dos rotores (20, 30, 40 e 50 RPM) no reômetro de torque foram usadas para determinar a taxa de cisalhamento média, a tensão de cisalhamento média e a viscosidade média. Bem como, os parâmetros reológicos de índice de consistência ( $m$ ) e índice de lei de potência ( $n$ ), a temperatura da câmara de mistura foi mantida constante ( $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $373,15\text{ K}$ )).

Na Figura 53 é apresentado um gráfico com o comportamento típico da curva obtida no reômetro de torque, os resultados são do composto estudado (normal de produção) e dos compósitos com 15, 25 e 35 phr de EVA micronizado na velocidade de rotação do rotor de 20 RPM. Verifica-se que nos tempos iniciais ocorre um crescimento abrupto do torque necessário para aquecer o material sólido que está na temperatura ambiente. Com o aumento do tempo, o torque diminui e atinge um estado estacionário, significando o estabelecimento de homogeneidade da mistura. A variação do torque ao longo do tempo de mistura ocorre devido ao trabalho necessário para promover o processo de mistura e redução da viscosidade em função do aquecimento dos compósitos, ou seja, representa a resistência que o material oferece às tensões aplicadas (ABDOOS; KHORSAND; YOUSEFI, 2014).

As amostras apresentadas na Figura 53 atingiram o estado estacionário em aproximadamente quatro minutos, indicando que ocorreu homogeneidade na distribuição da fase dispersa e na temperatura dos compósitos nos primeiros minutos de mistura. As curvas de torque vs. tempo dos compósitos EVA-B/EVA-w também são analisadas com base nos estudos de (DOLEZAL; JOHNSON, 1980) para melhor compreensão da homogeneidade dos compósitos. A fim de investigar a dispersão das inclusões de negro de fumo na borracha durante a mistura, Dolezal et al. (DOLEZAL; JOHNSON, 1980) sugeriu três zonas: a zona 1 foi destacada como a incorporação de cargas (umedecimento), a zona 2 como dispersão das cargas e a zona 3 como estágios de homogeneização.

Primeiramente, na zona 1, formou-se um pico que aumentou acentuadamente, representando a incorporação progressiva da carga pela borracha. Na zona 2, a curva aumentou e um segundo pico foi necessário para quebrar os aglomerados de cargas, cisalhar a borracha e dispersar as partículas de cargas na matriz. Por fim, na zona 3, houve diminuição da curva e, conseqüentemente, da

viscosidade da mistura devido ao aumento da temperatura, resultando na quebra do aglomerado de carga, culminando na sua completa dispersão.

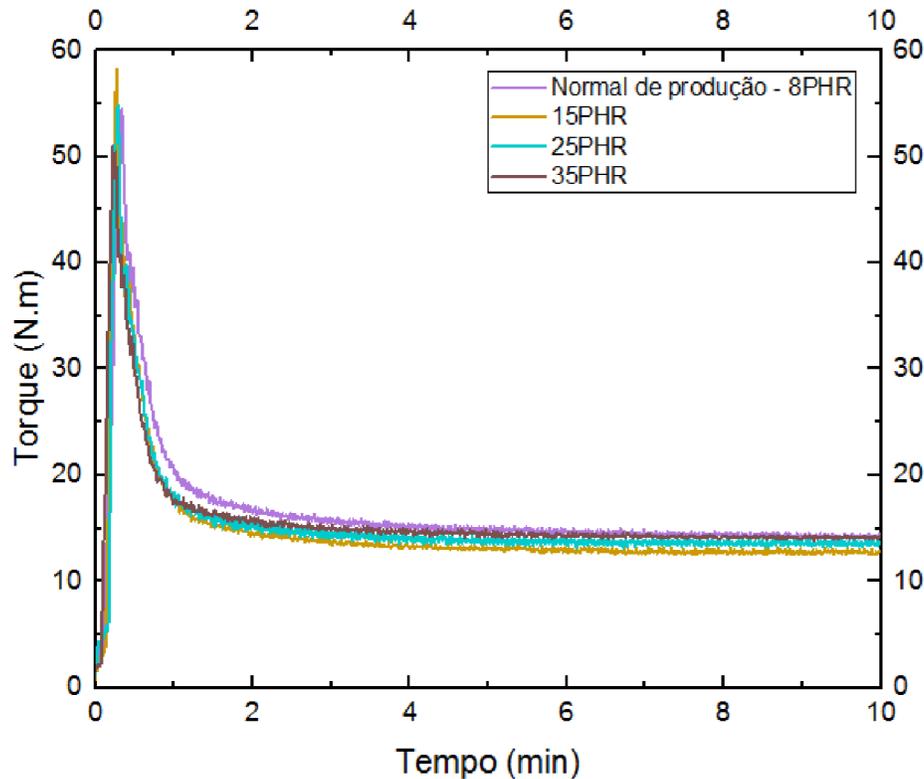


Figura 52. Torque x Tempo.

A primeira e a última zona mencionadas acima são observadas para as curvas de torque dos compostos da Figura 53. No entanto, não há pico secundário referente à zona 2 na curva de torque desses compostos de EVA, pois os materiais já estavam previamente homogeneizados com suas cargas.

Os aspectos da curva de torque indicam que uma mistura simples ou uma mistura extensa para os compostos pode ter ocorrido. Nesse sentido, o resíduo de partícula deslocou-se de um ponto a outro da cabeça de mistura, sem qualquer incorporação ao EVA-B. Isso significa que pouca energia foi gasta, a forma física do rejeito de EVA-w não foi alterada e sua aleatoriedade dentro da matriz EVA-B foi aumentada.

A Figura 54 mostra as curvas de temperatura para as composições avaliadas na rotação de 20 RPM, observando que os perfis térmicos em estado estacionário são praticamente os mesmos entre as misturas.

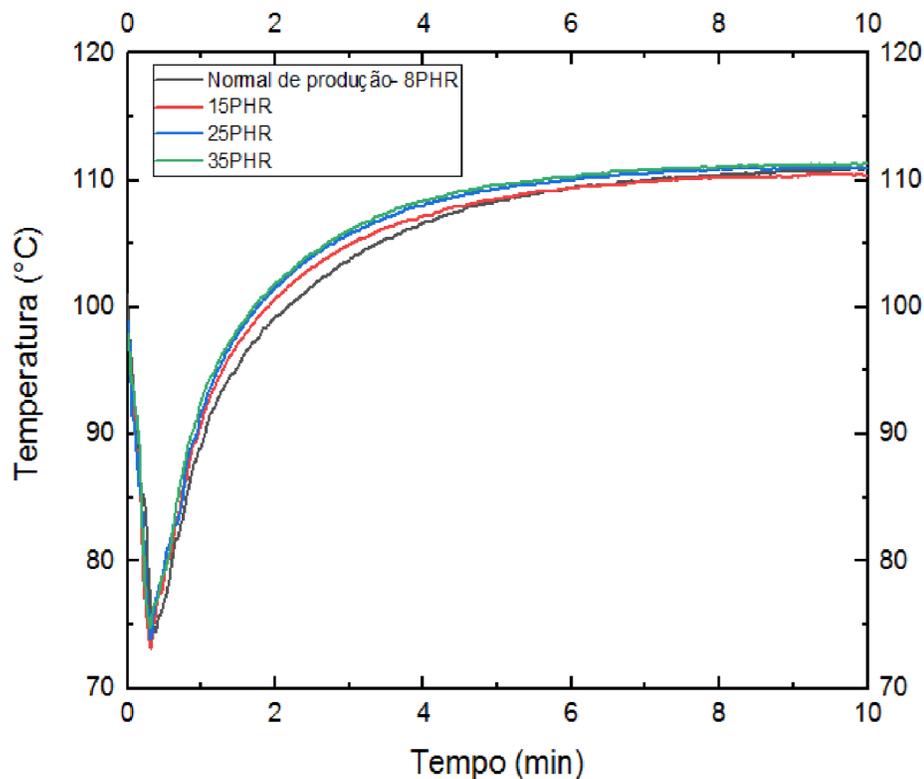


Figura 53. Temperatura x Tempo.

### 5.5.2. Avaliação das propriedades reológicas

O torque e a temperatura médios dos compósitos de EVA-B foram obtidos utilizando o procedimento de mistura descrito na Parte Experimental. A velocidade angular ( $S$ ) foi calculada multiplicando a velocidade do rotor por  $(2\pi/60)$ . A Tabela 23 mostra que para todas as amostras o torque médio  $M$  e a temperatura  $T$  aumentam com  $S$ . Pequenas variações nos valores de  $T$  foram observadas entre o composto normal de produção e os compósitos de EVA-B com adição do EVA-w. Em relação ao  $M$ , os compósitos de 15 e 25 phr apresentaram valores inferiores ao normal de

produção, enquanto esta amostra apresentou os mesmos valores do compósito de 35 phr. A mistura com 15 phr foi destacada com valores de M mais baixos entre todas as amostras.

Tabela 23. Média do Torque e Temperatura das composições de EVA.

Designação	2.10	3.15	4.20	5.25
	(rad <sup>-1</sup> )	(rad <sup>-1</sup> )	(rad <sup>-1</sup> )	(rad <sup>-1</sup> )
Normal de Produção T (K)	383.69	387.97	392.36	396.46
M (N.m)	14.29	15.61	16.85	17.78
15PHR T (K)	383.42	387.35	391.15	395.05
M (N.m)	12.76	13.98	15.12	15.82
25PHR T (K)	384.07	388.02	392.10	396.00
M (N.m)	13.59	14.82	16.17	16.65
35PHR T (K)	384.36	388.41	392.42	396.56
M (N.m)	14.16	15.40	16.62	17.28

A Figura 55 mostra o parâmetro ( $n$ ) para as amostras obtidas usando a Equação 7 da Fundamentação Teórica por análise de regressão linear múltipla. O composto normal de produção é representado por um comportamento não newtoniano intenso, enquanto a adição do EVA-w aumenta o valor de ( $n$ ), principalmente para o compósito com 25 phr. O aumento do valor de ( $n$ ) com o teor de EVA-w infere que as condições experimentais utilizadas impediram o comportamento de amolecimento sob o cisalhamento que ocorre pelo desemaranhamento das cadeias moleculares do polímero durante o fluxo (FENG *et al.*, 2011). Isso pode indicar que o resíduo micronizado impede que as cadeias polimérica das resinas de EVA-B desembaracem ou que há uma má dispersão do EVA-w. Observa-se também que para o teor de 35 phr o índice de fluxo ( $n$ ) tende a diminuir. Conforme estudaram Ayora, Marta *et al* (AYORA *et al.*, 1997), avaliando suspensões de fibra naturais semi-rígidas e rígidas em uma matriz de PVC, o índice de fluxo ( $n$ ) de uma suspensão polimérica normalmente diminui quando a carga sólida foi aumentada. Contudo até o momento nenhuma explicação sobre este fenômeno foi explicada, mas provavelmente se deve ao fato de que a carga sólida

sofre apenas uma deformação tipo elástica e, portanto, não contribui para o comportamento viscoso da mistura.

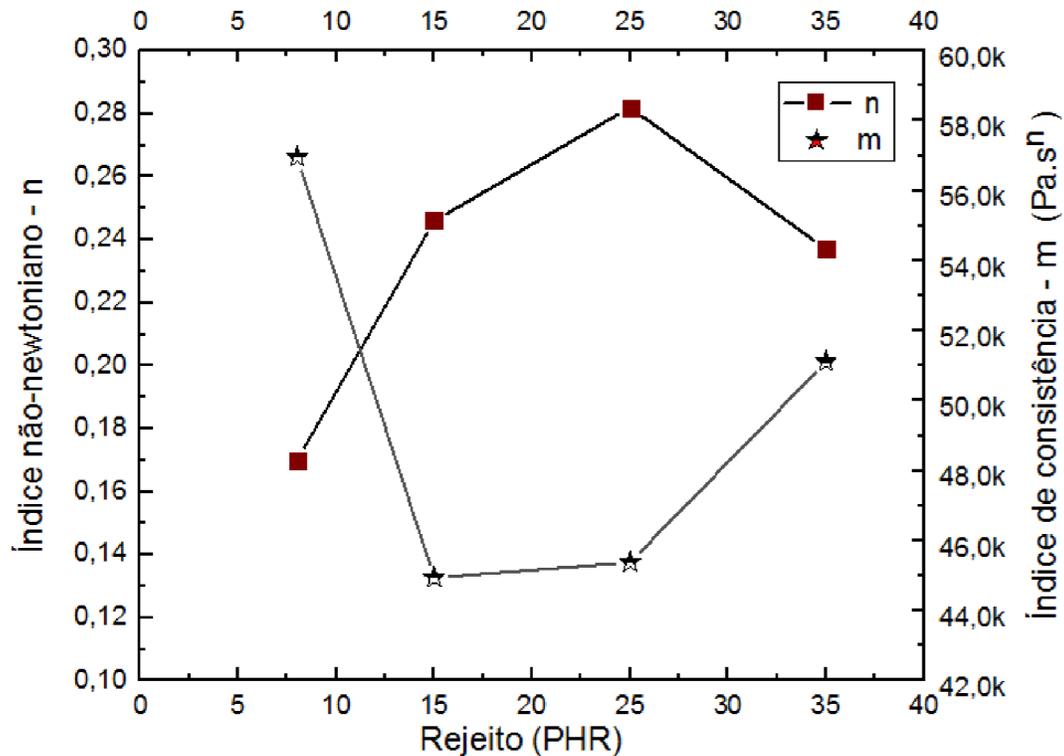


Figura 54. Índice n e m x teor de rejeitos micronizado de EVA

A Figura 55 também mostra o parâmetro m para misturas obtidas usando a Equação 8 da fundamentação teórica. Percebe-se que o índice de consistência do composto normal de produção foi superior ao dos compósitos e, entre elas, há uma tendência de aumento de m com o teor de EVA-w. A partir desses parâmetros reológicos, os compósitos de EVA-B estudados podem ser classificados como do tipo pseudoplástico, com potencial para produzir peças complexas de sola intermediária de calçados de acordo com (ABDOOS; KHORSAND; YOUSEFI, 2014).

Na Figura 56, a tensão de cisalhamento média é plotada contra a taxa de cisalhamento média, usando as Eqs. 9 e 10 da fundamentação teórica. Pode-se observar que a mistura de 15 phr apresentou menores valores de  $\bar{\tau}$  para menores valores de  $\bar{\dot{\gamma}}$  do que o composto normal de produção, aumentam a partir de valores acima de  $24 \text{ s}^{-1}$ . Por outro lado, adicionando rejeito micronizado de EVA para 25 e

35 phr aumentam-se os valores de  $\bar{\tau}$  em relação ao normal de produção, mas um aumento menor foi observado para o composto 35 phr de rejeito.

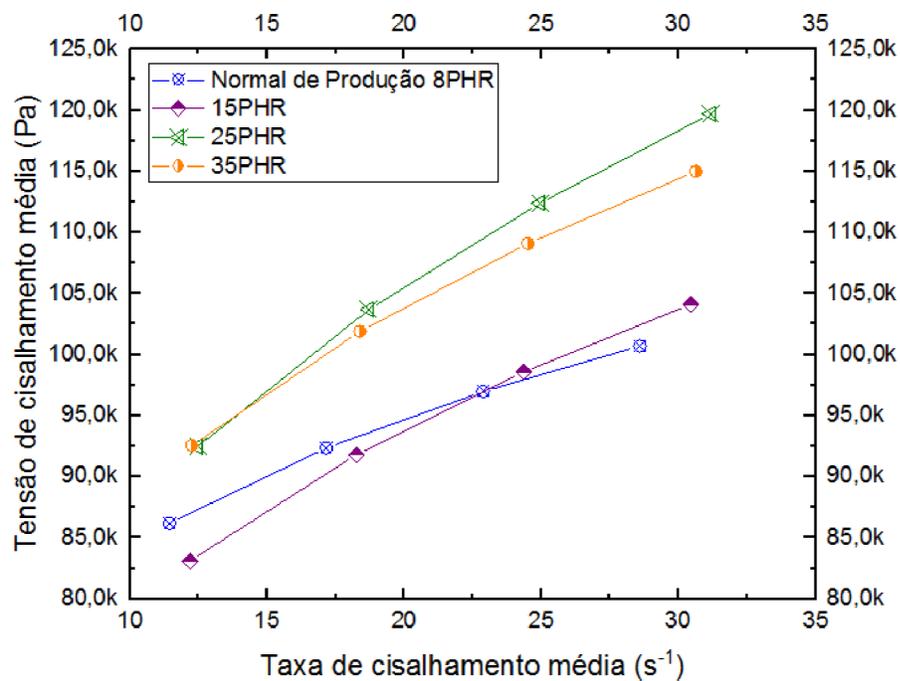


Figura 55. Média da tensão de cisalhamento vs média da taxa de cisalhamento.

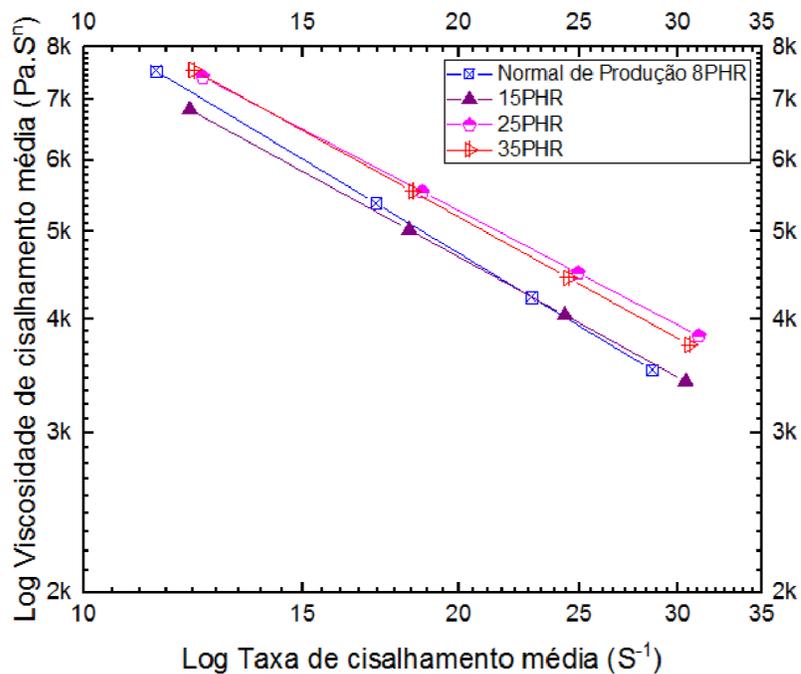


Figura 56. Viscosidade de cisalhamento média vs. a taxa média de cisalhamento.

A Figura 57 mostra o gráfico log x log da viscosidade média em relação à taxa média de cisalhamento, de forma que essas variáveis foram obtidas por meio das Equações 9-11 da fundamentação teórica.

Para todas as amostras, foi observado o comportamento pseudoplástico, representado pela diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Os valores verificados de  $(n)$  demonstram a sensibilidade das viscosidades dos compósitos a base de EVA-B com a taxa de cisalhamento. A adição de 25 e 35 phr de EVA-w causou um aumento na viscosidade, enquanto a mistura com 15 phr de rejeito teve o mesmo comportamento pseudoplástico do composto normal de produção. No entanto, os compósitos com 25 e 35 phr de EVA-w usados neste trabalho mudam apenas ligeiramente as propriedades reológicas em relação ao composto normal de produção.

A Figura 58 mostra a relação entre a viscosidade de cisalhamento média dos compósitos de EVA em quatro taxas de cisalhamento (12, 18, 24 e  $30\text{s}^{-1}$ ).

Baseado em estudos elaborados por (ABDOOS; KHORSAND; YOUSEFI, 2014; DOLEZAL; JOHNSON, 1980), a interação entre os componentes dos compósitos pode ser avaliada por um tipo de método que utiliza a viscosidade do fundido versus o diagrama de concentração. A natureza química das misturas não é definida neste método; em vez disso, o mecanismo de fluxo fornece dois tipos de possíveis interações para as misturas. Um se refere à interface fraca que é caracterizada por deslizamento interlamelar, resultando em um comportamento de desvio negativo (CDN). Em contraste, no segundo tipo, uma forte interação interfacial é representada por um comportamento semelhante a uma emulsão que leva tanto ao desvio positivo (CDP) quanto à maior viscosidade da mistura.

Respostas reológicas mais complexas são possíveis quando os dois mecanismos estão operando juntos. Jafari et al. (JAFARI *et al.*, 2011) observaram um comportamento de desvio positivo (CDP) para uma ampla variedade de composições de EVA com copolímero de olefina cíclica, em que uma forte interação entre os componentes dos compósitos foi sugerida e confirmada por análise morfológica. Utracki (UTRACKI; DUMOULIN, 1995) estudou blendas de polímeros

imiscíveis e verificou o comportamento do tipo CDN, sendo justificado pelo deslizamento das camadas devido à fraca interface entre os componentes.

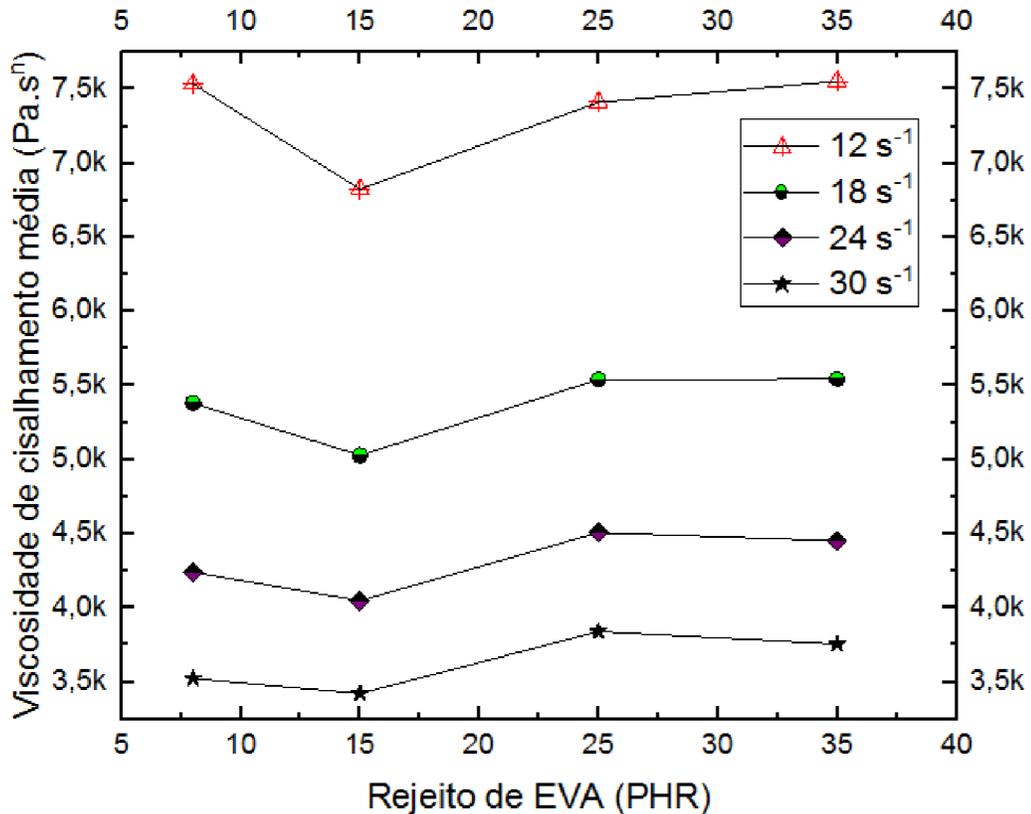


Figura 57. Viscosidade de cisalhamento média vs. Rejeito de EVA em diferentes taxas de cisalhamento.

Da Figura 58, observou-se que apenas os compósitos com 25 e 35 phr de rejeito micronizado de EVA apresentaram um comportamento de desvio ligeiramente positivo com o aumento da taxa de cisalhamento. Para o compósito com 15 phr de rejeito, uma característica de comportamento de desvio negativo (CDN) é notada, especialmente quando a taxa de cisalhamento foi menor, mas com o aumento da taxa de cisalhamento o desvio negativo tende a diminuir.

É plausível sugerir que a interação entre os componentes pode ter sido favorecida com a incorporação do rejeito micronizado de EVA. O compósito com 25 phr de rejeito apresenta uma tendência mais significativa para se comportar como CDP em 24 e 30 s<sup>-1</sup>. Portanto, as propriedades reológicas usando o reômetro de torque indicam que a concentração de 25 phr de EVA-w tem potencial para melhorar

as propriedades mecânicas em relação ao composto Normal de Produção. Essa sugestão vai ao encontro de (LOPES *et al.*, 2015) que observou que a adição de 20 phr de resíduo de EVA às borrachas naturais e sintéticas proporcionou os melhores resultados em suas propriedades mecânicas.

### 5.6. Custo das formulações

Os custos das formulações foram calculados utilizando o método descrito na parte experimental utilizando as equações 79, 80 e 81.

Verifica-se na Tabela 24 que quanto maior o teor de EVA-w adicionado a formulação, maior é a redução de custo obtida por quilograma e o melhor resultado foi observado para o teor de 35 phr.

Tabela 24. Análise de custo das formulações.

Formulação	Custo/Kg	Redução%
8 phr	R\$ 8,73	-
15 phr	R\$ 8,41	3,7%
25 phr	R\$ 7,91	9,4%
35 phr	R\$ 7,48	14,3%

## 6. CONCLUSÃO

A incorporação de rejeito micronizado de EVA ao EVA-B foi realizada com sucesso através de mistura mecânica. O tamanho de partícula obtido não apresentou problemas de mistura e de comprometimento nos resultados das propriedades medidas neste trabalho. Exceto a propriedade do grau de encolhimento para o teor de 35 phr, em que se observou um aumento no grau de encolhimento. Verificou-se na análise termogravimétrica que o percentual de massa residual a 600 °C aumentou com a adição de EVA micronizado nas composições quando comparado ao EVA normal de produção e que EVA -w pode ser considerado como uma carga que promove a desaceleração da degradação do acetato de vinila presente no copolímero de EVA. Nas propriedades mecânicas foram realizadas análises estatísticas com a estimativa dos modelos de regressão linear e estudos de normalidade dos resíduos. De acordo com os dados obtidos verificou-se que a adição de EVA micronizado é significativamente estatístico para as propriedades de grau de encolhimento, dureza, resistência ao rasgo e deformação permanente a compressão (DPC). Por outro lado, para as propriedades de tração e alongamento tanto os modelos de regressão quanto a análise do p-valor não foram estatisticamente significativos, sugerindo que a adição de EVA micronizado até os teores estudados não tem influência no desempenho dessas propriedades. Na análise de FTIR foi possível verificar bandas que evidenciam a presença do copolímero EVA e que a temperatura de 100 °C é adequada para o processo de mistura e para a análise dos parâmetros reológicos, pois não houve evidências de novas reticulações. Além disso, foi possível observar a interação entre o EVA-w e o EVA-B quando se adicionou 25 e 35 phr. O índice não newtoniano (n) apresentou um comportamento pseudoplástico para os compósitos que em conjunto com os baixos valores do índice de consistência (m) dão uma perspectiva de enchimento completo do molde durante a injeção. Observou-se que para teores acima de 15 phr tensões de cisalhamento mais altas são necessárias para processar as misturas. Valores mais elevados de viscosidade para misturas com maiores concentrações de EVA-w foram verificados e a relação entre a viscosidade dos compósitos e a concentração revelou que a interface entre os componentes era fraca, especialmente quando tanto a concentração de EVA-w quanto a taxa de cisalhamento eram menores. Foi verificado que com o aumento do teor de EVA

micronizado houve uma redução significativa no custo/kg das misturas. Portanto, a partir dos dados obtidos nesse estudo, verificou-se que o EVA micronizado age como uma carga de enchimento nos compósitos e que a reciclagem dos resíduos de EVA-w pela indústria calçadista é viável com economia de energia e sem comprometer a processabilidade. Dos teores estudados o que apresentou melhor desempenho foi o de 25 phr, esse teor alia boa *performance* de produto, ganho econômico empresarial sem detrimento do ambiental, com a remoção desses rejeitos dos lixões urbanos.

## 7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a melhor proporção em phr do agente expansor e do peróxido;
- Avaliar a influência separadamente dos rejeitos das entressolas e dos galhos nas propriedades mecânicas e reológicas das formulações;
- Avaliar a morfologia dos rejeitos de entressolas e de galhos de injeção micronizados por MEV;
- Aumentar a quantidade de rejeito incorporado na formulação bem como aumentar a quantidade de corpos de prova avaliados nos ensaios mecânicos para melhorar a avaliação na análise de regressão;
- Avaliar o efeito da granulometria do rejeito de EVA na morfologia das células da espuma e nas propriedades mecânicas;
- Avaliar a incorporação de rejeito de EVA micronizado e rejeito de borracha micronizado em formulações de sola de borracha.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOOS, H.; KHORSAND, H.; YOUSEFI, A. A. Torque rheometry and rheological analysis of powder–polymer mixture for aluminum powder injection molding. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, 2014. v. 23, n. 10, p. 745–755.

ABICALÇADOS. **Relatório anual de atividades 2019-2020**. Porto Alegre: [s.n.], 2019.

\_\_\_\_\_. **Relatório setorial indústria de calçados 2020**. Porto Alegre: [s.n.], 2020.

ACTION, P. Modelo estatístico. 2020. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/analise-de-regressao/11-modelo-estatistico>>.

Acesso em: 20 ago. 2020.

ADELNIA, H. *et al.* Gas permeability and permselectivity properties of ethylene vinyl acetate/sepiolite mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology**, 2015. v. 146, p. 351–357. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.060>>.

AKHLAGHI, S. *et al.* Effect of stabilizer on the mechanical, morphological and thermal properties of compatibilized high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites. **Materials and Design**, 2012. v. 33, n. 1, p. 273–283. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.044>>.

ALONZO, R. *et al.* Effects of basketball shoe midsole hardness on lower extremity biomechanics and perception during drop jumping from different heights. **Applied Sciences (Switzerland)**, 2020. v. 10, n. 10, p. 1–13.

ANDERSEN, F. A.; BREČEVIĆ, L. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. **Acta Chemica Scandinavica**, 1991. v. 45, p. 1018–1024.

AYORA, M. *et al.* Evaluation by torque-rheometer of suspensions of semi-rigid and flexible natural fibers in a matrix of poly(vinyl chloride). **Polymer Composites**, 1997. v. 18, n. 4, p. 549–560.

BALAN, G. S. *et al.* Investigation of hardness characteristics of waste plastics and egg shell powder reinforced polymer composite by stirring route. **Materials Today: Proceedings**, 2020. n. xxxx, p. 8–11. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.545>>.

BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. **Handbook of Elastomers**. Second ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

BISIO, A. L.; XANTHOS, M. **How to Manage Plastics Waste**. Nova York: Editora

Hanser, 1995.

BRASKEM. **Folha de Dados Copolímero de Etileno - Acetato de Vinila 3019PE**  
**Descrição: Aplicações: Processos: Propriedades de Controle:** [S.I.]: [s.n.],  
2019a. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=727>>.

\_\_\_\_\_. **Folha de Dados Copolímero de Etileno - Acetato de Vinila HM728**  
**Descrição: Aplicações: Propriedades de Controle: Propriedades Típicas -**  
**EVA:** [S.I.]: [s.n.], 2019b. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=45>>.

BRINGEL, R. M.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. Propriedades químicas e reológicas de asfalto modificado por copolímero EVA. 2005. v. 1736, n. March 2014, p. 6. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/261063150>>.

BRUNS, B. De B. N.; SCARMINIO, I. S.; EDWARD, R. **COMO FAZER EXPERIMENTOS PESQUISA E DESENVOLVIMENTO NA CIÊNCIA E NA INDÚSTRIA**. 2ª ed. [S.I.]: Editora da Unicamp, 2001. V. 01.

CARLI, L. N. *et al.* Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. **Materials Science and Engineering C**, 2009. v. 29, n. 2, p. 383–386. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.07.025>>.

CHEN, L. *et al.* Effect of filler size on cell nucleation during foaming process. **Journal of Cellular Plastics**, 2002. v. 38, n. 2, p. 139–148.

CHENG, B. *et al.* Evaluation of rheological parameters of polymer melts in torque rheometers. **Polymer Testing**, 2001. v. 20, n. 7, p. 811–818.

DOLEZAL, P. T.; JOHNSON, P. S. Contribution of Power Profiles to Mixing Efficiency. **Rubber Chemistry and Technology**, 1980. v. 53, n. 2, p. 252–269.

DOW. **ENGAGE™ 7256**. [S.I.]: [s.n.], 2015. Disponível em: <<https://www.dow.com/en-us/pdp.engage-7256-polyolefin-elastomer.419676z.html>>.

EAVES, D. **Handbook Polymer of foams**. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: Rapra Technology Limited, 2004.

FENG, Y. H. *et al.* Rheological properties of sisal fiber/poly(butylene succinate) composites. **Polymer Testing**, 2011. v. 30, n. 1, p. 124–130. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.11.004>>.

\_\_\_\_\_. *et al.* Effect of fiber morphology on rheological properties of plant fiber reinforced poly(butylene succinate) composites. **Composites Part B: Engineering**, 2013. v. 44, n. 1, p. 193–199. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.051>>.

FLACH, M. V. *et al.* Reciclagem de Resíduos da Indústria Calçadista e Avaliação da Degradação em Solo. **Revista Virtual de Química**, 2017. v. 9, n. 6, p. 2178–2192.

GOODRICH, J. E.; PORTER, R. S. A Rheological Interpretation of Torque-Rheometer Data. **Polymer Engineering & Science**, 1967. n. 1, p. 45–51.

GUJARATI, D. N.; PORTER, D. C. **Econometria Básica**. Quinta ed. New York: McGraw Hill, 2011.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. **Polymer Degradation and Stability**, 2013. v. 98, n. 12, p. 2801–2812. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.025>>.

HAN, C. D. **Rheology and Processing of Polymeric Materials - Volume 1**. New York: Oxford University Press, 2007.

HOANG, T. *et al.* Effects of maleic anhydride grafted ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) on the properties of EVA/silica nanocomposites. **Macromolecular Research**, 2013. v. 21, n. 11, p. 1210–1217.

JAFARI, S. H. *et al.* Correlation of rheology and morphology and estimation of interfacial tension of immiscible COC/EVA blends. **Journal of Polymer Research**, 2011. v. 18, n. 4, p. 821–831.

JOSHI, J. T. A Review on Micronization Techniques. **Journal of Pharmaceutical Science and Technology**, 2011. v. 3, n. 7, p. 651–681. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/en/document/view/12266567/a-review-on-micronization-techniques-journal-of-pharmaceutical->>.

KAZA, S. *et al.* **What a Waste 2.0: Aglobal Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. World Bank Group. Disponível em: <<https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/2174>>.

L. L. BLYLER, J.; DAANE, J. H. An Analysis of Brabender Torque Data. **Polymer Engineering and Science**, 1967. p. 178–181.

LIMA, E. G. De; OKIMOTO, M. L. L. R. Revisão Da Aplicação De Produtos Biopolímeros Obtidos Pela Reciclagem De Plásticos Em Design. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, 2009. v. 10, n. 5, p. 244–259.

LOPES, D. *et al.* Natural and synthetic rubber/waste - Ethylene-Vinyl Acetate composites for sustainable application in the footwear industry. **Journal of Cleaner Production**, 2015. v. 92, p. 230–236. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.063>>.

MANAS CHANDA, S. K. R. **Industrial polymers, Specialty Polymers, and Their Applications**. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.

MANGARAJ, D. Overview of Polymer Recycling Technologies. **Comprehensive Polymer Science and Supplements**. [S.l.]: Pergamon Press plc, 1989, p. 605–667.

MARQUEZ, A.; QUIJANO, J.; GAULIN, M. A calibration technique to evaluate the power-law parameters of polymer melts using a torque-rheometer. **Polymer Engineering and Science**, 1996. v. 36, n. 20, p. 2556–2563.

MONTGOMERY, DOUGLAS C, RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada para engenheiros; Tradução Verônica Calado**. 6ª Edição ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G. **Introduction to Linear Regression Analysis**. Fifth Edit ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

MOREIRA, V. X.; SOARES, B. G. Study of utilization of ground EVA waste as filler in NBR vulcanizates. **Polymers and Polymer Composites**, 2002. v. 10, n. 5, p. 381–389.

NIGEL J. MILLS. **Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2007.

OKOLIEOCHA, C. *et al.* Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress ( 2004 – 2015 ) and future directions – A review. **European Polymer Journal**, 2015. v. 73, p. 500–519. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001>>.

OLIVEIRA, A. K. Da R.; MELLO, F. De S.; RIEGEL, I. C. Aproveitamento de Resíduos de EVA em Formulação de Borracha em uma Indústria Calçadista. **Revista Tecnologia e Tendências**, 2007. p. 45–58.

OLIVEIRA, M. G.; VIRGOLINO, M. H. Caracterização das Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Composições de Borracha Natural com Resíduo de EVA. 2004. v. 14, p. 301–306.

PARK, K.-W.; KIM, G.-H.; CHOWDHURY, S. R. Improvement of compression set property of ethylene vinyl acetate copolymer/ethylene-1-butene copolymer/organoclay nanocomposite foams. **Polymer Engineering & Science**, jun. 2008. v. 48, n. 6, p. 1183–1190. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.21073>>.

- PHIRI, M. M. *et al.* Effect of free foaming and pre-curing on the thermal, morphological and physical properties of reclaimed tyre rubber foam composites. **Journal of Cleaner Production**, 2019. v. 218, p. 665–672. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.051>>.
- REYES, J. D. Innovative Uses of Ethylene Vinyl Acetate Polymers for Advancing Healthcare. **Celanese Corporation, Irving, TX, USA**, 2014. p. 1–6.
- RODRIGUE, D.; SOUICI, S.; TWITE-KABAMBA, E. Effect of wood powder on polymer foam nucleation. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, 2006. v. 12, n. 1, p. 19–24.
- SAINT-MICHEL, F.; CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J. Y. Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size. **Composites Science and Technology**, 2006. v. 66, n. 15, p. 2709–2718.
- SASIKALA, A.; KALA, A. Thermal Stability and Mechanical Strength Analysis of EVA and Blend of EVA with Natural Rubber. **Materials Today: Proceedings**, 2018. v. 5, n. 2, p. 8862–8867. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.318>>.
- SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. Second Edition. Karlsruhe, Federal Republic of Germany: Gebrueder HAAKE GmbH, 2000.
- SHAFEEQ, V. H.; UNNIKRISSHANNAN, G. Experimental and theoretical evaluation of mechanical, thermal and morphological features of EVA-millable polyurethane blends. **Journal of Polymer Research**, 2020. v. 27, n. 3.
- SHARMA, B. K. *et al.* Gamma radiation aging of EVA/EPDM blends: Effect of vinyl acetate (VA) content and radiation dose on the alteration in mechanical, thermal, and morphological behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, 2018. v. 135, n. 18, p. 1–10.
- SONG LEX. Eva foam two stage process. **Youtube**, 2015. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=OTJy0GkAxnM>>. Acesso em: 29 dez. 2020.
- SPINACÉ, M. A. Da S.; PAOLI, M. A. De. A TECNOLOGIA DA RECICLAGEM DE POLÍMEROS. **Química Nova**, 2005. v. 28, n. 1, p. 65–72.
- STERZING, T. *et al.* Segmented midsole hardness in the midfoot to forefoot region of running shoes alters subjective perception and biomechanics during heel-toe running revealing potential to enhance footwear. **Footwear Science**, 2015. v. 7, n. 2, p. 63–79. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/19424280.2015.1008589>>.
- SZIGETHY, S. A. E L. Resíduos sólidos urbanos no Brasil: desafios tecnológicos, políticos e econômicos. **Publicado em 09/07/2020 - Última modificação em**

**23/12/2020 às 13h37**, 2020. Disponível em: <<https://www.ipea.gov.br/cts/pt/central-de-conteudo/artigos/artigos/217-residuos-solidos-urbanos-no-brasil-desafios-tecnologicos-politicos-e-economicos>>.

UTRACKI, L. .; DUMOULIN, M. M. Polypropylene alloys and blends with thermoplastics. *In*: J. KARGER-KOCSIS (Org.). **Polypropylene: Structure, Blends and Composites, Vol. 2**. London: Chapman and Hall, 1995, p. 50–94.

VELHO, S. R. K. Reciclagem de calçados: atualidades e oportunidades. **Tecnicouro**, 2007. p. 50–52.

ZATTERA, A. J. *et al.* Characterization of EVA residues from the shoe industry and post-consumer urban-waste polyethylenes. **Cellular Polymers**, 2005. v. 24, n. 3, p. 139–158.

ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T.; *et al.* Comparative study between poly(ethylene-co-vinyl acetate) - EVA expanded composites filled with banana fiber and wood flour. **Materials Research**, 2014. v. 17, n. 6, p. 1535–1544.

\_\_\_\_\_; TURELLA, T. C.; *et al.* The influence of wood flour particle size and content on the rheological, physical, mechanical and morphological properties of EVA/wood cellular composites. **Materials and Design**, 2014. v. 57, p. 660–666. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.010>>.