

Artigo

Reciclagem de Resíduos da Indústria Calçadista e Avaliação da Degradação em Solo

Flach, M. V.; Seibt, E.; Schneider, E. L.; de Lima, V.; Soldi, V.; Robinson, L. C.; Bianchin, L.; Jahno, V. D.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (6), 2178-2192. Data de publicação na Web: 22 de dezembro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Recycling Footwear Industry Waste and Evaluation the Deterioration in Soil

Abstract: The production of footwear generates various residues, such as cotton fabric flaps and rubber chips, which are materials that have characteristics that make it difficult to recycle. Thus, the objective of this study is the mechanical recycling of these residues, obtaining blends of these residues with Capro-PU and EVA. They are processed mechanically by comminution, extrusion and pelletizing, obtaining chemically analyzed materials and subsequently submitted to the injection and lamination processes in order to observe the characteristics in the form of industrialized products. The materials were characterized by Scanning Electron Microscopy, thermogravimetric analysis and CO₂ release rate evaluation. The recycled materials were subjected to the lamination and injection processes where they were evaluated according to characteristic tests for the production of assembly insoles. By the TGA, it was possible to verify that the blends had a greater thermal stability when compared to the pure consumables. Regarding the mechanical tests, all blends were within the limits established by the PFI and showed values of CO₂ release rate higher than the values of the test only with the fabric, since this is a biodegradable material. Thus, it is observed that the present study is a breakthrough for materials processing technology, creating new products with suitable characteristics for manufacturing processes and presenting microbiological degradation capacity, when discarded in soil.

Keywords: Recycling; Mechanical processing; Footwear; Solid waste; Microbiological degradation.

Resumo

A produção de calçados geram diversos resíduos, tais como retalhos de tecido de algodão e aparas de borracha, que são materiais que apresentam características que dificultam sua reciclagem. Assim, o objetivo deste estudo é a reciclagem mecânica destes resíduos, obtendo blendas destes resíduos com Capro-PU e EVA. Sendo processados mecanicamente por cominuição, extrusão e peletização, obtendo-se materiais analisados quimicamente e posteriormente submetidos aos processos de injeção e laminação a fim de observar as características na forma de produtos industrializados. Os materiais foram caracterizados por ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura, análise termogravimétrica e avaliação da taxa de liberação de CO₂. Os materiais reciclados foram submetidos aos processos de laminação e injeção onde foram avaliados de acordo com ensaios característicos para a produção de palmilhas de montagem. Pelo TGA foi possível verificar que as blendas ficaram com uma maior estabilidade térmica quando comparado aos insumos puros. Em relação aos ensaios mecânicos, todas as blendas ficaram dentro dos limites estabelecidos pelo PFI e apresentaram valores de taxa de liberação de CO₂ superiores aos valores do ensaio somente com o tecido, visto que este é um material biodegradável. Desta forma, observa-se que o presente estudo é um avanço para a tecnologia de processamento de materiais, gerando novos produtos, com características adequadas à processos fabris e que apresentam capacidade de degradação microbiológica, quando descartados em solo.

Palavras-chave: Reciclagem; Processamento Mecânico; Calçados; Resíduos sólidos; Degradação Microbiológica.

* Universidade Feevale, Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, CEP 93525-075, Novo Hamburgo-RS, Brasil.

✉ vanusca@feevale.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170158](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170158)

Reciclagem de Resíduos da Indústria Calçadista e Avaliação da Degradação em Solo

Michel Vinícius Flach, Ellen Seibt, Eduardo Luís Schneider, Viviane de Lima, Valdir Soldi, Luiz Carlos Robinson, Liane Bianchin, Vanusca Dalosto Jahno*

Universidade Feevale, Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, CEP 93525-075, Novo Hamburgo-RS, Brasil.

* vanusca@feevale.br

Recebido em 10 de julho de 2016. Aceito para publicação em 21 de dezembro de 2017

1. Introdução

2. Material e Métodos

- 2.1. Preparação das blendas de materiais reciclados
- 2.2. Caracterização do solo e degradação das blendas
- 2.3. Ensaios Mecânicos

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Análise Termogravimétrica
- 3.2. Análise morfológica
- 3.3. Ensaios das taxas de liberação de CO₂ em solo
- 3.4. Ensaio mecânicos

4. Conclusões

1. Introdução

A indústria de produção de calçados e componentes é um setor industrial com relevante produção, conforme dados da Abicalçados¹ em 2016 foram produzidos somente no Brasil 935 milhões de pares. Dentre os principais resíduos sólidos gerados por este segmento industrial citam-se os tecidos e borrachas, encaminhados à centrais de armazenamento permanente devido à dificuldade de reintrodução aos processos produtivos. Uma das formas de solucionar

este problema ambiental é utilizar a reciclagem como alternativa de reduzir os impactos dos materiais descartados, desta forma conservando os recursos naturais.²

Este setor produtivo utiliza diversos materiais, com o objetivo de oferecer aos consumidores produtos que estejam adequados as suas demandas, porém para tanto, muitas vezes são contemplados o *design* e o baixo custo dos materiais e processos. Desta forma, há geração de uma variedade de resíduos com características que dificultam a reciclagem dos produtos deste setor. Soares³ comenta que a geração

per capita de resíduos sólidos no Brasil e no mundo está em crescimento, sendo que nos países desenvolvidos já existem programas para a estabilização e diminuição desta geração. Porém no Brasil, assim como os demais países em desenvolvimento, os fatores econômicos, sociais e culturais que implicam no aumento da geração de resíduos são preponderantes com relação aos fatores que podem colaborar com a diminuição da geração destes.

Portanto, se por um lado há uma crescente geração de resíduos sólidos no País, Pimenteira *et al.*⁴ expõem que assim como nos demais países em desenvolvimento, no Brasil não há áreas apropriadas suficientes para disposição de resíduos sólidos, sendo estes lançados de maneira descontrolada em áreas inadequadas. O que ocasiona na contaminação do solo e da água subterrânea, assim como de todo subsolo de uma região pelo chorume originado da decomposição dos materiais. Há a necessidade de processos de gestão para o controle e diminuição dos resíduos durante o processo produtivo e novas formas de reciclagem, além do reaproveitamento dos materiais não utilizáveis.^{5,6}

Nos últimos anos houve o crescimento da reciclagem de resíduos com alto valor agregado, como resíduos de alumínio e de poli (tereftalato de etileno) (PET), porém necessita-se o desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis para que se utilize a reciclagem de resíduos de menor valor agregado, eliminando o encaminhamento destes aos aterros.⁷ Sendo assim, para que os produtos tradicionais sejam substituídos por produtos preparados com materiais reciclados, ações voltadas ao marketing verde e gestão da cadeia de suprimentos reciclados, nos mercados industriais, devem ser analisadas e discutidas para que a sustentabilidade destes materiais se torne uma ferramenta de vantagem competitiva no mercado.⁸

Assim, observa-se a reciclagem como uma importante ferramenta, pois esta elimina o problema da disposição final e diminui o

desperdício de materiais poliméricos de fontes renováveis e não-renováveis.⁹ Lagarinhos e Tenório¹⁰ constataram também que há importância ímpar da logística reversa para que todas as formas de manejo de resíduos sejam eficientes. Para Silva e Moita Neto¹¹ a logística reversa somente será uma realidade se houver foco na pesquisa e inovação tecnológica para formas de reinserção dos resíduos nos processos produtivos, de maneira que os gastos com a reciclagem dos resíduos como moagem, triagem, transporte, processamentos e demais custos que possam ser vinculados aos materiais, gerem produtos com preços compatíveis aos dos que empregam materiais virgens, logo, promovendo a abertura de mercados para produtos reciclados.

No que diz respeito ao setor calçadista, tendo em vista a vasta gama de resíduos gerados para a produção de calçados, o investimento em pesquisa na área de reciclagem torna-se essencial para a diminuição do volume de resíduos destinados a aterros sanitários e industriais. Há a necessidade de desenvolvimento de metodologias diferenciadas que tornem os processos de reciclagem com viabilidade técnica e econômica, gerando uma reintrodução e valorização de materiais poliméricos descartados.^{12,13} De acordo com Zheng *et al.*¹⁴ o desenvolvimento de metodologias diferenciadas que sejam alternativas para a reciclagem ou a eliminação dos resíduos, podem estar ligadas a utilização de polímeros biodegradáveis e métodos de degradação de resíduos plásticos.

Contribuindo para a discussão a respeito da utilização de polímeros biodegradáveis Pellicano *et al.*¹⁵ manifestam que a utilização de polímeros sintéticos tem como consequência um aumento da quantidade de resíduos lançados ao meio ambiente em contramão à sua versatilidade, propriedades mecânicas e relativo custo baixo. Estes comentam que os problemas de descarte destes materiais poliméricos podem ser amenizados com o desenvolvimento e aplicação de polímeros biodegradáveis,

tendo em contrapartida o custo elevado destes materiais como um impeditivo do uso, sendo necessárias pesquisas para tornar economicamente viável a utilização destes materiais.

A utilização de polímeros biodegradáveis em substituição aos sintéticos não biodegradáveis é de interesse por diminuir os problemas ambientais ligados à eliminação destes materiais. Contudo, os polímeros biodegradáveis disponíveis apresentam propriedades físicas inferiores em termos de estabilidade, resistência mecânica e dimensional, além do custo elevado, apresentando ainda dificuldades para o processamento. Assim, são necessárias pesquisas para obtenção de plásticos ideais que apresentem propriedades desejáveis e que sejam estáveis durante seu período de uso e, ao mesmo tempo sejam degradáveis, principalmente por ação de microorganismos em um período satisfatório.^{16,17}

Portanto, sendo o setor calçadista reconhecidamente um dos geradores de resíduos nas regiões onde os complexos industriais estão instalados, há a necessidade e a oportunidade de reintroduzir estes materiais no processo produtivo. O objetivo deste estudo foi a reciclagem mecânica, a partir de blendas de EVA e Capro-PU contendo resíduos de tecidos de algodão e de solados de borracha biodegradável pelo processos de injeção e laminação. Favorecendo a introdução de materiais descartados em forma de insumos na produção de novos produtos.

2. Material e Métodos

2.1. Preparação das blendas de materiais reciclados

Os materiais utilizados para os processamentos deste estudo foram os resíduos de tecidos de algodão e de solados de borracha biodegradável, coletados em

empresas da região do Vale dos Sinos, Rio Grande do Sul/Brasil, na forma de aparas e grânulos. Estes resíduos foram selecionados devido à dificuldade de reciclagem dos mesmos.

Estes resíduos após coletados, foram submetidos aos processos de moagem para obtenção dos mesmos com diâmetro médio máximo de partícula de 1 mm. Foram utilizados para os processamentos mecânicos de obtenção das blendas, o copolímero de Etileno-Acetato de Vinila HM 2528 (EVA) da empresa Braskem e o Poli (ϵ -Caprolactona) Poliuretano Pearlbond 180 (Capro-PU) da empresa Merquinsa na forma de *pellets*.

Os resíduos e os polímeros foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os ensaios termogravimétricos foram realizados em uma termobalança marca Shimadzu, modelo TGA-51 nas seguintes condições: Faixa de temperatura de 40 a 800 °C, rampa de aquecimento 10 °C min⁻¹ e atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de 50 mL min⁻¹. A microscopia foi realizada em microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM-6510LV utilizando uma potência de 5kV, e aproximações de 1000x e 4000x.

A composição das formulações utilizadas constam na Tabela 1, que lista a proporção relativa em peso de cada componente das blendas contendo os resíduos e os polímeros de base. Estas formulações foram pesadas, homogeneizadas manualmente e submetidas ao processamento mecânico de extrusão e posterior moagem.

O processamento mecânico das blendas foi realizado em uma extrusora monorosca de laboratório, marca Seibt, com rosca de passo e perfil simples, velocidade de rotação da rosca de 22 rotações por minuto (RPM) e com temperatura de 140 °C em todos os estágios de aquecimento do equipamento. O resultado do processamento mecânico foram blendas de materiais reciclados, encaminhadas para moagem em moinho de facas, utilizando peneira para obtenção de

amostras com tamanho de partícula de 4 mm.

Obtidas as blendas de materiais reciclados, encaminhou-se a amostra 1, que contém somente resíduos de tecido e a amostra 4 que contém resíduos de tecido e de borracha, para realização de análises térmicas por TGA e morfológicas por MEV de maneira análoga às realizadas com os insumos do estudo. Realizou-se também avaliação da degradabilidade por Ensaio da

Taxa de Liberação de CO₂ de todos os insumos e materiais reciclados.

Os materiais reciclados 1 e 4 foram ainda submetidos aos processamentos mecânicos de laminação e de injeção para a avaliação dos materiais na forma de palmilhas de montagem, por meio de ensaios característicos para este componente de Resistência à Tração, Encolhimento e Resistência ao Cisalhamento.

Tabela 1. Composição das blendas de materiais reciclados

Amostra	Quantidade (%) Resíduo de Tecido	Quantidade (%) Resíduo de Borracha	Quantidade (%) EVA 2528	Quantidade (%) Capro-PU
1	30	0	40	30
2	40	0	30	30
3	50	0	20	30
4	20	10	40	30
5	10	20	40	30

Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila HM 2528 (EVA) da empresa Braskem; Poli (ε-Caprolactona) Poliuretano Pearlbond 180 (Capro-PU) da empresa Merquinsa.

2.2. Caracterização do solo e degradação das blendas

O solo para a realização do experimento foi coletado do horizonte superficial até uma profundidade média de 15 cm, de área mantida sob campo nativo, sendo caracterizado como Argissolo. A caracterização química do solo utilizado no experimento de biodegradação foi realizada conforme Tedesco *et al.*¹⁸ para os parâmetros alumínio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, pH e CTC (capacidade de troca de cátions). O teor de matéria orgânica do solo foi determinado em analisador de carbono total (multi N/C 3100, Analytic Jena).

A taxa de evolução de CO₂ foi empregada para avaliação da influência dos materiais nos processos de respiração do solo durante o período da degradação de seis meses. Para a

realização do ensaio foram preparadas duplicatas para cada material e para a testemunha (sem material). As unidades experimentais consistiram de frascos fechados, onde foram adicionados 400 g de solo nos quais foram incorporados os diferentes materiais. O CO₂ liberado foi coletado em solução alcalina e a cada intervalo médio de dois dias, a solução foi removida do frasco, substituída por nova porção e o excesso de álcali, titulada com solução ácida. Este procedimento foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Moreira e Siqueira.¹⁹

2.3. Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados com vistas a avaliação dos materiais reciclados para sua utilização como insumos

para a produção de palmilhas de montagem, onde foram selecionados os materiais reciclados 1 e 4. Para tanto, realizou-se o processamento das amostras em uma laminadora de laboratório, marca AX Plásticos, com temperatura de processamento de 150°C, obtendo-se lâminas dos materiais, de maneira semelhante à prática em grande parte das indústrias calçadistas, onde são produzidas lâminas dos materiais e realiza-se o corte das palmilhas de montagem com o auxílio de navalhas.

Além de utilizarem-se processos de laminação e corte, utiliza-se na indústria calçadista o processo de injeção para a fabricação de palmilhas de montagem, assim, as amostras 1 e 4 também foram processadas em uma injetora, marca Bonmaq, modelo Apta 80, com temperatura de processamento de 150 °C e matriz de injeção com dimensões de acordo com as características dos corpos-de-prova dos ensaios para qualificação de palmilhas de montagem.

Os ensaios mecânicos para os materiais laminados e injetados foram realizados de acordo o descrito no Fascículo de Controle de Qualidade do Centro Tecnológico do Calçado SENAI, que baseia suas informações no Instituto PFI (*Prüf – und Forschungs institut für die Schuhherstellung e. V.*), de Pirmasens, na Alemanha, que é reconhecido mundialmente por suas pesquisas relacionadas à área de calçados.²⁰ Para as lâminas dos materiais, foram realizados cortes utilizando navalhas com as dimensões características.

2.3.1. Ensaio de Resistência à Tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios de laboratório marca Maqtest, com célula de carga de 200 Newons, acoplado à um computador com software de plotagem de gráficos dos ensaios. Utilizaram-se nos ensaios 10 corpos-de-prova (CP) de cada material reciclado, que foram injetados,

tendo seu formato retangular com dimensões de 100 mm de comprimento, 20 mm de largura e 1 mm de espessura, calculando-se a partir destas dimensões, a área média (A) dos corpos-de-prova em milímetros quadrados (mm²).

Para realização dos ensaios, seguiram-se os procedimentos da norma ASTM D-638/2014.²¹

2.3.2. Ensaio de Encolhimento

Para a realização do ensaio de encolhimento, foram cortados com navalha e injetados os CPs de cada material em formato quadrado com 100 mm de largura e 1 mm de espessura. Marcou-se 4 pontos a 10 mm das bordas para as direções A (longitudinal) e B (transversal) das bordas dos CPs, numerou-se os mesmos e adicionou-se a cada ponto uma letra, A, B, C e D, sendo que os segmentos de reta AB e CD trataram da direção A e os segmentos de reta AC e BD trataram da direção B.

Os valores dos segmentos de reta de todas as amostras foram medidos com um paquímetro. Os corpos de prova foram aquecidos em estufa a 60°C por um período de 24 horas Retiraram-se as amostras da estufa e acondicionaram-se as mesmas sobre a bancada do laboratório. Após 30 minutos realizaram-se novamente as medições dos valores dos segmentos de reta.

Obtidos os resultados, realizaram-se os cálculos do encolhimento em porcentagem das amostras primeiramente para a direção A, pela média dos valores de encolhimento (%) dos dois segmentos de reta de cada CP e de maneira análoga realizou-se o cálculo do encolhimento para a direção B. Por fim, realizou-se a média do valor de encolhimento nos dois sentidos para cada CP e o cálculo da média para as 3 amostras para obter-se o resultado da porcentagem de encolhimento de cada material.

2.3.3. Ensaio de Resistência ao Cisalhamento

A resistência ao cisalhamento dos materiais reciclados foi mensurada com a máquina universal de ensaios, descrita no ensaio de resistência à tração. Para a realização deste ensaio foram cortados com navalha e injetados 10 CPs, em formato retangular com 50 mm de comprimento, 20 mm de largura e 1 mm de espessura, calculando-se a partir destas dimensões, a área média (A) dos corpo-de-prova (mm^2). Os CPs foram marcados à 10 mm de uma de suas bordas longitudinais e aplicou-se adesivo de Policloropreno AM 11, da empresa Quimicam/Amazonas nas extremidades marcadas. Após realizou-se a colagem de 2 CPs por vez, colocando em contato as extremidades onde foi aplicado o adesivo, à 10 mm da borda de cada CP, assim, diminuindo de 10 para 5 corpos-de-prova para cada amostra.

Estes foram acomodados sobre uma bancada à temperatura ($\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$) e umidade ($\pm 45\%$) ambiente por 72 horas e foram submetidos ao ensaio de resistência ao cisalhamento por tracionamento com velocidade de 100 mm s^{-1} , até o rompimento da colagem ou do material, registrando-se a tensão de ruptura em Newtons (N) para cada

amostra. Após o procedimento com os 5 corpos-de-prova, calculou-se a média da tensão de ruptura (T) de cada amostra e realizou-se o cálculo da resistência à tração com a divisão da tensão de ruptura pela área média ($T A^{-1}$), obtendo-se o valor em Newtons por milímetro quadrado (N mm^{-2}).

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise Termogravimétrica

Com relação à variação de massa dos resíduos utilizados para a obtenção dos materiais reciclados, pode ser observada no termograma do resíduo de tecido de algodão, Figura 1 uma perda de massa entre $50\text{ }^\circ\text{C}$ e $250\text{ }^\circ\text{C}$, devido à umidade do material e uma brusca perda de massa entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $370\text{ }^\circ\text{C}$, que pode ser explicada pela degradação da celulose nestas faixas de temperatura, pela decomposição das fibras de algodão, acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$ e pela despolimerização do algodão em torno de $365\text{ }^\circ\text{C}$. Acima de $370\text{ }^\circ\text{C}$, a degradação ocorreu com menor taxa, provavelmente pela decomposição das matérias voláteis, corroborando com Alomayri *et al.*²² e Simkovic.²³

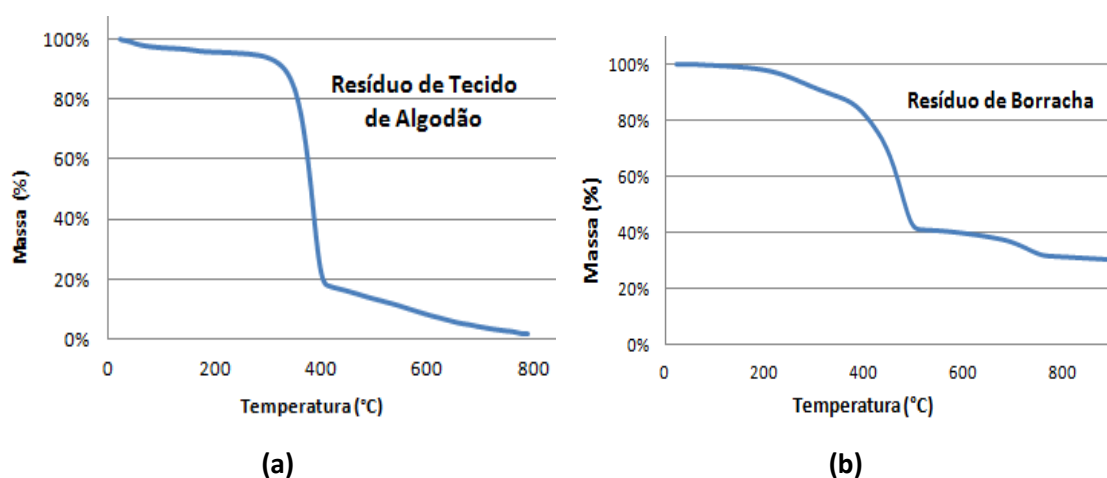


Figura 1. Termogramas dos resíduos de tecido de algodão (a) e de borracha (b).

Para o resíduo de borracha observa-se, no termograma da Figura 1, uma perda de massa que se inicia em torno de 110 °C e termina em 300 °C assim como para Birdsorkhi *et al.*²⁴ onde a perda de massa até esta temperatura é da ordem de 10%, porém no termograma apresentado ocorrem dois intervalos de perda de massa diferentes, o primeiro entre 300 °C e 400 °C, e o segundo entre 400 °C e 500 °C. Para Dall'Antonia *et al.*²⁵ entre 300 °C e 400 °C ocorre a despolimerização de grupos butadiênicos, gerando uma perda de massa de 50% e uma massa residual de 20%, sendo que para o presente estudo a perda de massa nesta faixa de temperatura somente foi da ordem de 10%, resultando em uma massa residual de 30%. Estes resultados devem estar ligados à diversidade de formulações utilizadas para a

produção de artefatos de borracha, bem como à possível introdução de materiais diversos provenientes de impurezas dos resíduos trabalhados.

O termograma do polímero EVA, Figura 2, apresenta duas faixas de perda de massa, segundo Birdsorkhi *et al.*²⁴ na faixa entre 300 °C e 395 °C ocorre a degradação do acetato de vinila e na faixa entre 395 °C e 520 °C a degradação das cadeias de polietileno, sendo que a partir desta temperatura até 800 °C a massa do EVA altera-se em torno de 2,5%. Para Roa *et al.*²⁶, a temperatura de início da decomposição para a poli(ϵ -caprolactona), que seria a base nesta formulação do Pearlbond 180, é de 405 °C, que é um valor próximo ao verificado no termograma da Capro/PU, visto na Figura 2.

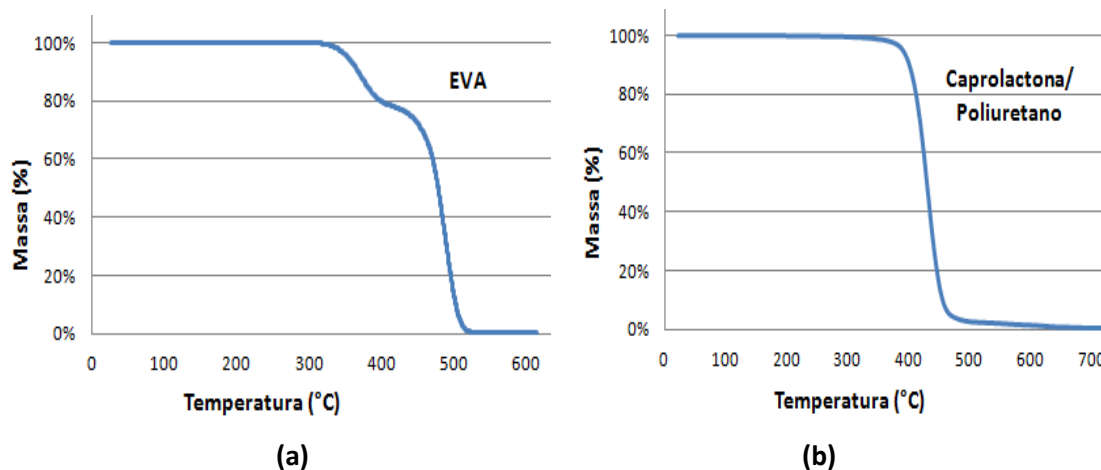


Figura 2. Termogramas de EVA (a) e de caprolactona/poliuretano (b)

Para avaliação dos termogramas das amostras de materiais reciclados, convencionou-se que a amostra 1, contendo somente resíduo de tecido e polímeros é denominada Reciclado 01, e a amostra 4 contendo resíduo de tecido e resíduo de borracha, junto aos polímeros é denominada Reciclado 02, os termogramas destas

amostras podem ser observados na Figura 3. Abordando os termogramas dos insumos utilizados para a obtenção dos materiais, e relacionando estes aos materiais após os processamentos, percebe-se que a estabilidade térmica dos produtos melhorou em relação aos insumos.

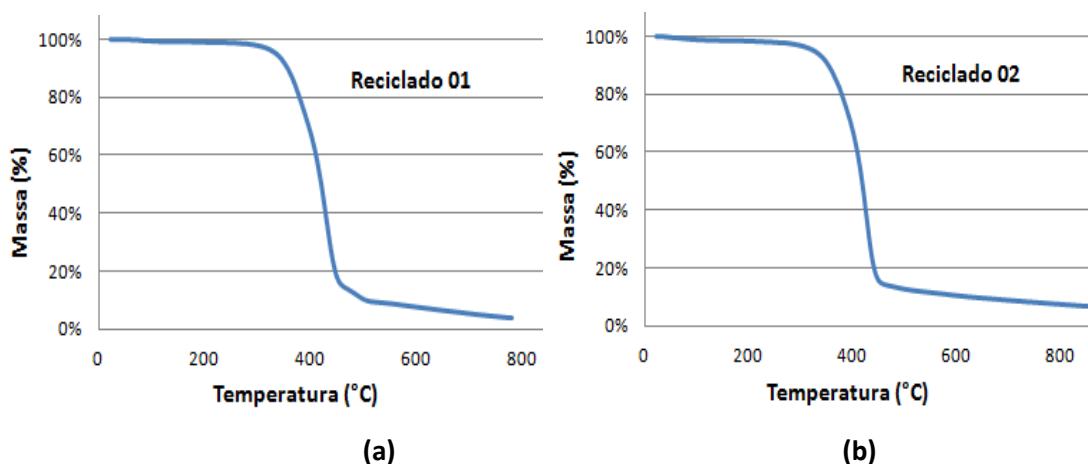


Figura 3. Termogramas das blendas de materiais reciclados após extrusão, em (a) reciclado 01 e em (b) reciclado 02

Observando-se os termogramas da Figura 3, verifica-se que os materiais reciclados 01 e 02 retêm pouca umidade e já houve perda de massa até a temperatura de 300°C e para ambos ocorre uma perda brusca entre 300 °C e 450 °C, onde 80% do material se decompõem, já que para todos os constituintes das blendas, as perdas de massa bruscas também ocorrem nesta faixa de temperatura. O detalhe que diferencia as amostras é a massa residual que para o Reciclado 1 à 800 °C é da ordem de 3% e para o Reciclado 02 é de 7%, já que no segundo há na composição 10% de resíduo de borracha que necessita de temperaturas mais elevadas para se decompor em maiores proporções.

3.2. Análise morfológica

Podem ser observadas na Figura 4, as micrografias dos resíduos utilizados nos

processamentos onde observa-se que os resíduos utilizados têm características morfológicas distintas. O resíduo de tecido de algodão (Figura 4a) por ser um material fibrilar traz uma organização com sulcos e ranhuras que facilitam a adesão de polímeros à sua estrutura.^{22,27} De maneira inversa o resíduo de borracha (Figura 4b) é um material com superfície plana e uniforme, onde há dificuldade de adesão de materiais a sua superfície, o que pode ser facilitado quando se realizam microfraturas no material, que podem ser observadas nas micrografias do resíduo de borrachas.^{25,28,29}

As micrografias dos polímeros de base podem ser observadas na Figura 5, estes foram utilizados em sua forma comercial, ou seja, em *pellets*, tanto o EVA HM2528 (Figura 5a), quanto o Capro-PU (Figura 5b), apresentaram uma superfície lisa, demonstrando uma organização superficial da estrutura polimérica do material.²⁴

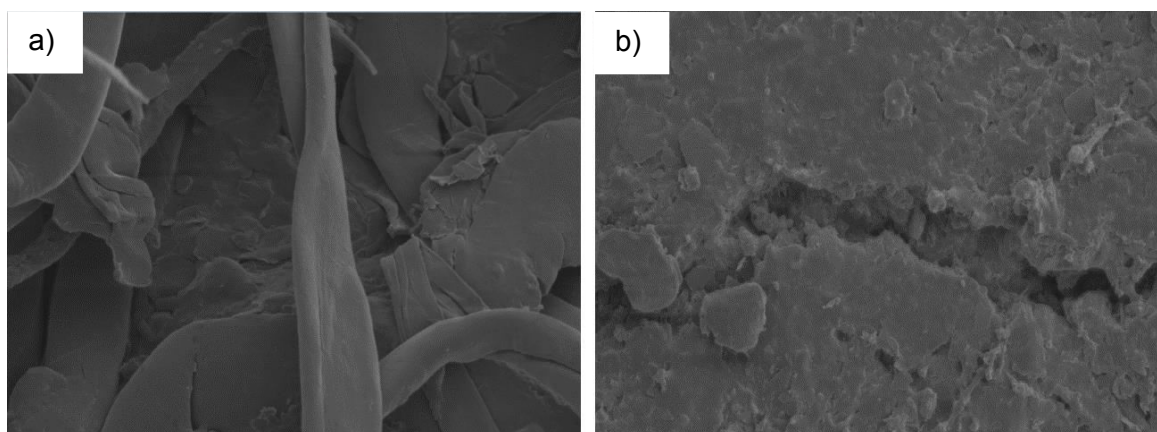


Figura 4. Micrografias dos resíduos com aproximação de 1000 X: a) Resíduo de tecido de algodão, b) Resíduo de borracha

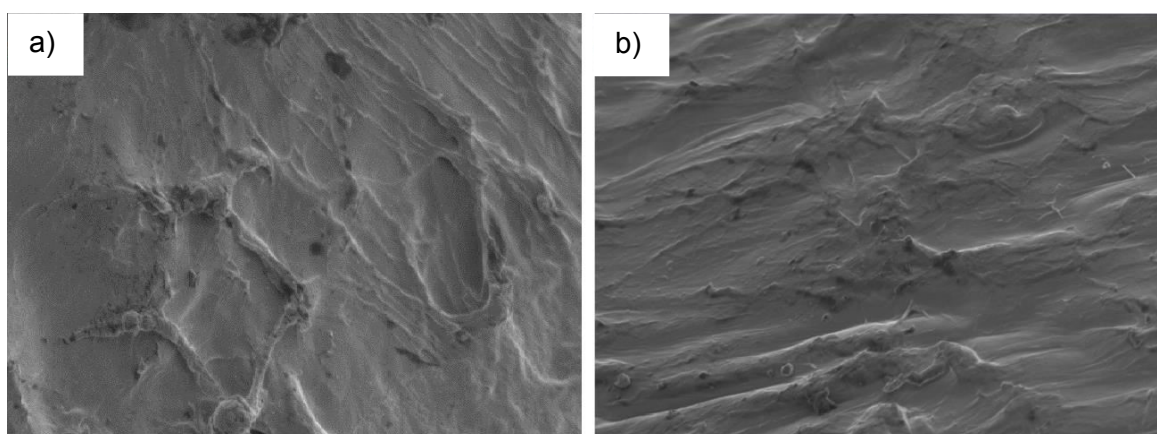


Figura 5. Micrografias dos polímeros de base com aproximação de 1000 X: a) EVA HM2528, b) Capro-PU

Para os materiais processados em extrusora, assim como no TGA, realizaram-se os ensaios de MEV para as blendas 1 e 4, e as respectivas micrografias com aproximações de 1000 vezes e 4000 vezes, podem ser observadas na Figura 6. Verifica-se que ocorreu uma adesão adequada entre a matriz polimérica e os resíduos de tal forma que pode ser observado um encapsulamento das fibras de tecido na blenda 1 (Figura 6a e Figura 6b), assim como da borracha e do tecido na blenda 4 (Figura 6c e Figura 6d), pela matriz polimérica. Sendo que, de acordo

com Bakkal *et al.*³⁰, à medida que são realizados novos reprocessamentos dos produtos, há uma homogeneização cada vez maior do material fibrilar com a matriz polimérica.

Assim, infere-se que as características morfológicas das blendas de materiais reciclados, indicam que os resultados mecânicos poderão ser satisfatórios para a finalidade desejada, pois visualmente ocorre uma compatibilização entre os resíduos e os polímeros de base.

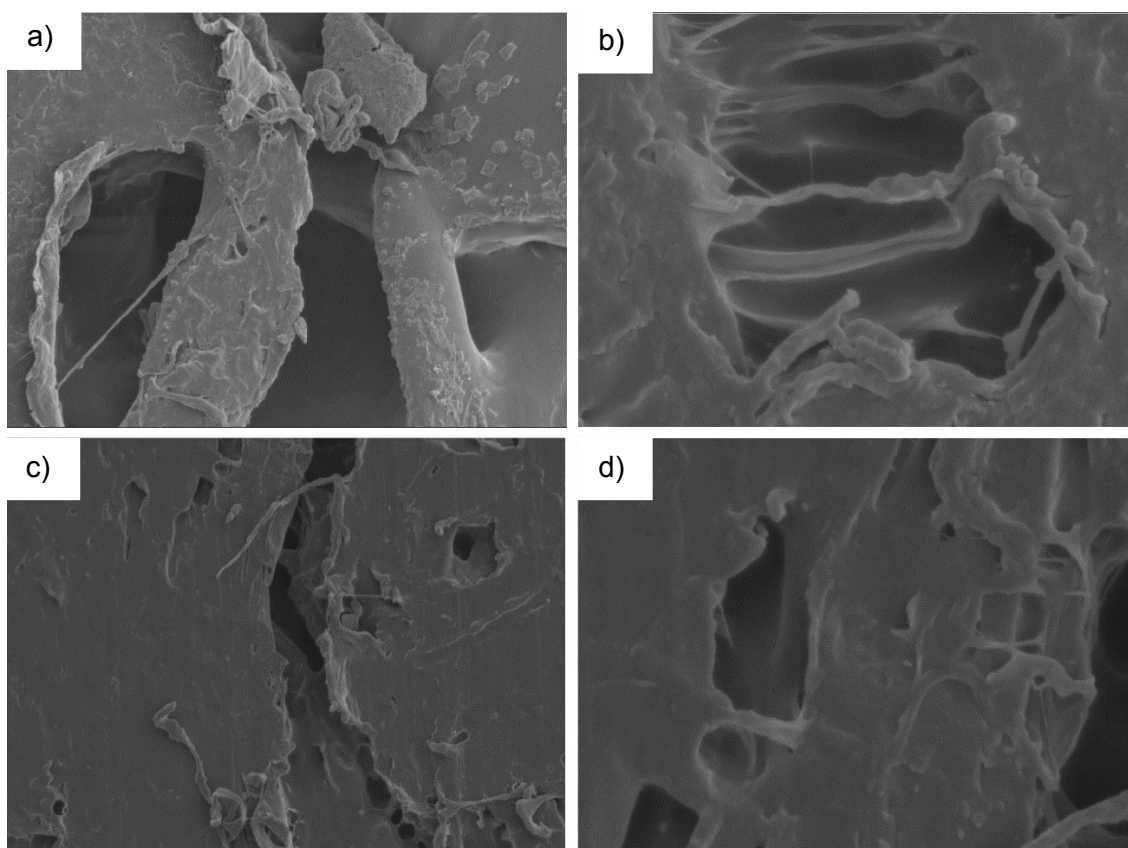


Figura 6. Micrografias das blendas 1 e 4 com aproximações de 1000 e 4000 X: a) blenda 1 – 1000 x; b) blenda 1 – 4000 x; c) blenda 4 – 1000 x; d) blenda 4 – 4000x

3.3. Ensaio das taxas de liberação de CO₂ em solo

A Figura 7 apresenta o gráfico da evolução de CO₂, que corresponde ao acumulado da liberação do gás durante o período de incubação. Pode-se observar que todos os materiais proporcionaram um aumento na liberação do CO₂, comparativamente ao observado no frasco Testemunha. Esses dados colaboram para a avaliação da degradabilidade do material, uma vez que o aumento na taxa de liberação de CO₂ indica um aumento na atividade microbiana que foi estimulada pela presença de materiais microbiologicamente degradáveis. Entre os materiais testados, o que apresentou maior atividade e, conseqüentemente, maior degradação foi o da amostra 3 (50% tecido, 30% Capro-PU e 20% EVA) e o que

apresentou menor liberação de CO₂ foi o polímero EVA.

Observa-se ainda que as formulações que continham o resíduo de tecido e os polímeros de base apresentam valores de liberação de CO₂ maiores do que os valores encontrados para os resíduos de tecido de algodão e de borracha biodegradável, que são materiais biodegradáveis, indicando que há uma maior atividade microbiana para os materiais reciclados neste estudo, o que pode fazer com que estes materiais, quando em formulações degradem com facilidade. Na Tabela 2 podem ser observados os valores de teor de matéria orgânica no solo onde estavam os insumos e as blendas 1 e 4, comparando-os com uma amostra em branco.

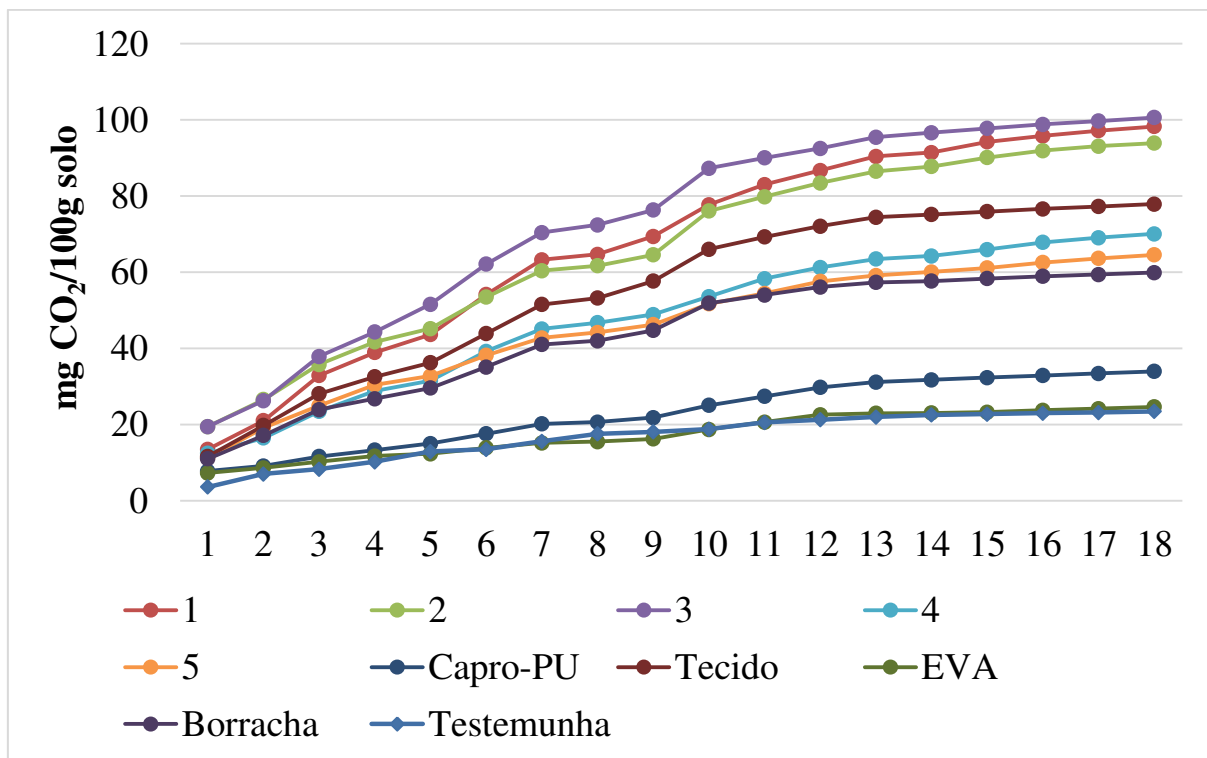


Figura 7. Gráfico da evolução da liberação de CO₂ dos materiais

Tabela 2. Teor de matéria orgânica do solo após contato com a borracha, tecido de algodão, blenda 1, blenda 4, Capro-PU, EVA, além do resultado da prova em branco.

	Borracha	Tecido	Blenda 1	Blenda 4	Capro-PU	EVA	Branco
Matéria Orgânica (%)	2,53	2,52	2,41	2,57	2,36	2,36	2,37

Os valores médios de matéria orgânica obtida, não apresentam diferença quando submetidos ao teste de Dixon ($p=0,05$), o que indica que a incorporação dos materiais não afetou significativamente esse atributo do solo³¹. Através dos dados obtidos, verifica-se que o solo estudado tem um teor médio de matéria orgânica coincidindo com valores típicos para solos de mesma classe³², que pode favorecer a atividade microbiana, e em consequência disso, aumentar a biodegradação do material.

3.4. Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados com a finalidade de avaliar os materiais reciclados para a fabricação de um componente de calçados, em forma de palmilhas de montagem. Estes materiais foram processados mecanicamente por processos de injeção e laminação, assim, avaliando não somente as características do material reciclado como também as suas propriedades após o processo para obtenção destes componentes de calçados de maneira análoga aos processos utilizados nas indústrias do ramo calçadista.

Realizaram-se os ensaios de Resistência à Tração, Encolhimento e Resistência ao Cisalhamento, e os resultados deste ensaios podem ser observados na Tabela 3. No que

diz respeito à resistência a tração, todas as amostras apresentaram valores semelhantes, sendo superiores a valor mínimo de 7Pa

recomendado para palmilhas de montagem pela PFI.

Tabela 3. Valores de referência e resultados dos ensaios mecânicos para palmilhas de montagem

Tipo de Ensaio		Resistência à Tração (Pa)	Encolhimento	Resistência ao Cisalhamento (Pa)
Processo de obtenção	Amostra			
Laminação	1	10,04	1,69	5,76
Laminação	4	11,54	1,63	6,48
Injeção	1	11,54	0,21	5,98
Injeção	4	10,93	0,10	5,23
Valor de Referência Conforme PFI		Valor Mínimo de 7 Pa	Valor Máximo de 2%	Valor Mínimo de 0,6 Pa

Avaliando os resultados do ensaio de cisalhamento, apresentados na Tabela 3, observa-se que os materiais reciclados apresentam resultados satisfatórios, abaixo do valor máximo de 2%. Verificou-se que existe uma diferença de encolhimento devido ao método de obtenção das amostras, pois os materiais injetados apresentaram baixa porcentagem de encolhimento de 0,21% e 0,10%, e os materiais laminados valores superiores a estes, de 1,69% e 1,63%. Isto pode estar ligado ao maior adensamento obtido pelo processo de injeção que utiliza maior pressão para introdução do material na matriz, diferente do processo de laminação onde o material também é pressionado, porém escoar para fora dos cilindros de laminação.

De acordo com estes resultados infere-se que há maior influência para o encolhimento dos materiais devido ao processo de produção, sendo que para todas as amostras os resultados ficaram abaixo do indicado pelo PFI.

Com relação aos resultados dos ensaios de resistência ao cisalhamento, observa-se na Tabela 3 que os resultados são muito superiores ao valor mínimo de 0,6 Pa, sendo que o menor valor para as amostras é de 5,23 Pa. De acordo com as avaliações mecânicas realizadas, verifica-se que as blindas de

materiais reciclados se comportaram de maneira adequada, consequentemente indicando a viabilidade técnica do material para a produção de palmilhas de montagem.

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, conclui-se que há viabilidade técnica para a reciclagem de resíduos de tecido de algodão e de resíduos de solado de borracha biodegradável em formulações com os polímeros EVA e Capro-PU processados mecanicamente, obtendo-se materiais que podem ser utilizados como insumos para a fabricação de componentes para calçados, na forma de palmilhas de montagem. Portanto, reintroduz-se os resíduos na cadeia produtiva e reduz-se assim a quantidade de materiais encaminhados para aterros, já que de acordo com os ensaios mecânicos realizados, tanto as amostras obtidas por laminação como por injeção apresentaram resultados satisfatórios de acordo com os valores de referência.

Nos ensaios termogravimétricos, observou-se que os materiais após o processamento mecânico de reciclagem, obtiveram um aumento da resistência térmica e que a adesão entre a matriz

polimérica e os resíduos foi adequada, observando-se nas micrografias que o encapsulamento dos resíduos ocorreu de maneira satisfatória, o que pode estar ligado aos bons resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados com os produtos após seu processamento por injeção e por laminação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Feevale, IBTeC e à SCIT/RS.

Referências Bibliográficas

- ¹ ABICALÇADOS. Relatório Anual 2016. Abicalçados: Novo Hamburgo, 2017. [\[Link\]](#)
- ² Hamad, K.; Kaseem, M.; Deri, F. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98*, 2801. [\[CrossRef\]](#)
- ³ Soares, F. R.; Miyamaru, E. S.; Martins, G. Desempenho ambiental da destinação e do tratamento de resíduos sólidos urbanos com reaproveitamento energético por meio da avaliação do ciclo de vida na Central de Tratamento de Resíduos – Caieiras. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2017**, *22*, 993. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴ Pimenteira, C. A. P.; Carpio, L. G. T.; Rosa, L. P.; Tolmansquim, M. T. Solid wastes integrated management in Rio de Janeiro: input–output analysis. *Waste Management* **2005**, *25*, 539. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- ⁵ Silva, F. S. Geografia e Meio Ambiente: Uma Análise da Legislação dos Resíduos Sólidos. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* **2012**, *5*, 670. [\[Link\]](#)
- ⁶ Rauber, M. E. Apontamentos sobre a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, instituída pela Lei Federal nº 12.305, de 02.08.2010. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* **2011**, *4*, 1. [\[Link\]](#)
- ⁷ Demajorovic, J.; Massote, B. Acordo setorial de embalagem: avaliação à luz da responsabilidade estendida do produtor. *Revista de Administração de Empresas* **2017**, *57*, 470. [\[CrossRef\]](#)
- ⁸ Chan, H. K.; He, H.; Wang, W. Y. C. Green marketing and its impact on supply chain management in Industrial markets. *Industrial Marketing Management* **2012**, *41*, 557. [\[CrossRef\]](#)
- ⁹ Zou, Y.; Reddy, N.; Yang, Y. Reusing polyester/cotton blends fabrics for composites. *Composites Part B: Engineering* **2011**, *42*, 763. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰ Lagarinhos, C. A. F.; Tenório, J. A. S. Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2008**, *18*, 106. [\[CrossRef\]](#)
- ¹¹ Silva, E. A.; Moita Neto, J. M. Logística reversa nas indústrias de plásticos de Teresina-PI: um estudo de viabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2011**, *21*, 246. [\[CrossRef\]](#)
- ¹² Lima, E. G.; Okimoto, M. L. R. Revisão da aplicação de produtos biopolímeros obtidos pela reciclagem de plásticos em design. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **2009**, *10*, 244. [\[Link\]](#)
- ¹³ Spinacé, M. A. S.; Paoli, M. A. de. A Tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova* **2005**, *28*, 65. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁴ Zheng, Y.; Yanful, E. K.; Bassi, A. S. A. Review of Plastic Waste Biodegradation. *Critical Reviews in Biotechnology* **2005**, *25*, 243. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- ¹⁵ Pellicano, M.; Pachekoski, W.; Agnelli, J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2009**, *19*, 212. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁶ Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S. Biodegradable Polymers - A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *Journal of Polymer Environment* **2011**, *19*, 637. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁷ Coelho, N. S.; Almeida, Y. M. B.; Vinhas, G. M. A Biodegradabilidade da blenda poli(β-Hidroxiburato-co-Valerato)/amido anfótero

- na presença de microorganismos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2008**, *18*, 270. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Tedesco, M. J.; Gianello, C.; Bissani, C. A.; Bohnen, H.; Volkweiss, S. J. *Análise de solo, plantas e outros materiais*, 2a. ed., UFRGS: Porto Alegre, 1995.
- ¹⁹ Moreira, F. M. S.; Siqueira, J. O. *Microbiologia e Bioquímica do Solo*, 2a. ed., Editora UFLA: Lavras, 2006.
- ²⁰ Robinson, L. C. *Fascículo de Controle da Qualidade*, 2a. ed., SENAI: Novo Hamburgo, 2000.
- ²¹ ASTM D 638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United States, 2014. [[Link](#)]
- ²² Alomayri, T.; Shaikh, F. U. A.; Low, I. M. Effect of fabric orientation on mechanical properties of cotton fabric reinforced geopolymer composites. *Materials and Design* **2014**, *57*, 360. [[CrossRef](#)]
- ²³ Simkovic, I. TG/DTG/DTA evaluation of flame retarded cotton fabrics and comparison to cone calorimeter data. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *90*, 976. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁴ Bidsorkhi, H. C.; Soheilmoghaddam, M.; Pour, R. H.; Adelnia, H.; Mohamad, Z. Mechanical, thermal and flammability properties of ethylene-vinyl acetate (EVA)/sepiolite nanocomposites. *Polymer Testing* **2014**, *37*, 117. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Dall'Antonia, A. C.; Martins, M. A.; Moreno, R. M. B.; Mattoso, L. H. C.; Gonçalves, P. S.; Job, A. E. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2009**, *19*, 63. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Roa, J. P. B.; Mano, V.; Faustino, P. B.; Felix, E. B.; Ribeiro e Silva, M. E. S.; Souza Filho, J. D. Síntese e caracterização do copolímero poli(3-Hidroxitirato-co ϵ - ϵ -caprolactona) a partir de poli(3-Hidroxitirato) e poli(ϵ - ϵ -caprolactona). *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2010**, *20*, 221. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ He, X.; Tao, R.; Zhou, T.; Wang, C.; Xie, K. Structure and properties of cotton fabrics treated with functionalized dialdehyde chitosan. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *103*, 558. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁸ Mohan, T. P.; Kuriakose, J.; Kanny, K. Effect of nanoclay reinforcement on structure, thermal and mechanical of natural rubber-styrene butadiene rubber (NR-SBR). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2011**, *17*, 264. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Romero-Sánchez, M. D.; Martín-Martínez, J. M. Surface modifications of vulcanized SBR rubber by treatment with atmospheric pressure plasma torch. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **2006**, *26*, 345. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Bakkal, M.; Bodur, M. S.; Berkalp, O. B.; Yilmaz, S. The effect of reprocessing on the mechanical properties of the waste fabric reinforced composites. *Journal of Materials Processing Technology* **2012**, *212*, 2541. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Dixon, W. J. Processing data for Outliers. *Biometrics* **1953**, *9*, 74.
- ³² Cassol, E. A.; Levien, R.; Anghinoni, L.; Badelucci, M. P. Perdas de nutrientes por erosão em diferentes métodos de melhoramento de pastagem nativa no Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2002**, *26*, 705. [[Link](#)]