



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE TECIDO DE POLIÉSTER DA INDÚSTRIA
DO CALÇADO EM PALMILHAS

TÁBATA MORGANA CONTI

Dissertação para obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA

Porto Alegre

2021

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE TECIDO DE POLIÉSTER DA INDÚSTRIA
DO CALÇADO EM PALMILHAS

TÁBATA MORGANA CONTI

Engenheira de Materiais

Trabalho realizado dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2021

TÁBATA MORGANA CONTI

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE TECIDO DE POLIÉSTER DA INDÚSTRIA
DO CALÇADO EM PALMILHAS

Dissertação para obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Banca Examinadora

Prof. Dr. Otávio Bianchi (UFRGS)

Prof. Dr. André Luis Catto (UNIVATES)

Profa. Dra. Mara Zeni Andrade (IF-RS)

Porto alegre, agosto de 2021

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender”.

(Marie Curie)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente o meu agradecimento vai para a minha família por todo apoio e dedicação que sempre tiveram comigo e agora também em mais essa etapa de estudo, sempre me incentivando pela busca do conhecimento.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela oportunidade de realizar uma pós-graduação com alta qualidade de ensino.

Ao meu orientador Professor Sandro Amico, pelos ensinamentos, apoio e orientação ao longo deste trabalho.

Ao Grupo MK pelo apoio e oportunidade de desenvolver o estudo nas instalações da empresa e pela doação de todos os materiais utilizados.

Aos colegas do Grupo MK William Ramos e Jônatas Koller pelo apoio nas análises físico-químicas e ensaios mecânicos realizados nos materiais.

Ao colega Eduardo Fischer Kerche pela partilha de conhecimento e apoio no desenvolvimento da parte estatística do estudo.

Muito obrigada a todos!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de calçados no Brasil por material predominante em 2018.....	16
Figura 2 - Indústrias geradoras de RSI classe II no RS.....	18
Figura 3 - Percentual de cada tipo de resíduo gerado pelas empresas de calçados avaliadas.....	19
Figura 4 – Estrutura química do poliéster.....	20
Figura 5 - Reação de polimerização do PVAc.....	23
Figura 6 - Classificação de materiais compósitos.....	24
Figura 7 - Parte inferior do calçado.....	28
Figura 8 - A) Resíduos de tecido de PES recebidos, e B) Resíduos de tecido de PES moídos.....	30
Figura 9 - A) Moinho de laboratório utilizado, e B) Malha de 0,5 mm.....	31
Figura 10 - Fluxograma do processo de fabricação das amostras em laboratório.....	33
Figura 11 - Medição do teor de umidade nas amostras.....	34
Figura 12 - A) Modelo de garra tipo pinça, e B) Geometria do corpo de prova para o ensaio.....	37
Figura 13 - A) Ensaio de tração no dinamômetro, e B) Aspecto final do corpo de prova.....	38
Figura 14 - A) Modelo de corpo de prova com rasgo inicial, e B) Amostra após corte no molde.....	39
Figura 15 - A) Ensaio de resistência ao rasgo, e B) Imagem aproximada.....	40
Figura 16 - Teste visual de quebra em dobra simples.....	41
Figura 17 - Gráfico da espessura das amostras.....	43
Figura 18 - Gráfico de teor de umidade das amostras.....	43
Figura 19 - Gráfico da curva de absorção de umidade das amostras.....	44
Figura 20 - Gráfico da absorção de umidade das amostras.....	45
Figura 21 - Resultados de densidade das amostras.....	46
Figura 22 - Resultados de crescimento das amostras.....	47
Figura 23 - Resultados de encolhimento das amostras.....	48
Figura 24 - Resultados de resistência à tração das amostras.....	49
Figura 25 - Resultados de alongamento máximo das amostras.....	50
Figura 26 - Resultados de resistência ao rasgo seco das amostras.....	51
Figura 27 - Resultados de resistência ao rasgo úmido das amostras.....	52
Figura 28 - Resultados de análise de quebra visual em dobra simples das amostras.....	53
Figura 29 - Micrografias MEV das diferentes amostras, com aumento de 100 e 1000×.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações dos compósitos estudados	32
Tabela 2 - Dimensões do corpo de prova para o ensaio de tração	37
Tabela 3 - Avaliação do grau no teste visual de quebra	41
Tabela 4 – Compilação global dos resultados	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABICALÇADOS	Associação Brasileira das Indústrias de calçados
ABNT	Associação Brasileira de Normas técnicas
APEX	Agência Brasileira de promoções de exportações e investimentos
ARIP	Aterro de resíduos industriais perigosos
ASTM	American Society for Testing Materials
CTCCA	Centro tecnológico do couro, calçados e afins
EVA	Etileno acetato de vinila
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NBR	Norma Técnica Brasileira
PES	Poliéster
PET	Polietileno Tereftalato
PVAc	Poliacetato de vinila
PVC	Policloreto de vinila
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RSI	Resíduo Sólido Industrial
SARI	Sistema de Administração de Resíduos Industriais
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

RESUMO

Visando diminuir o impacto ambiental causado por resíduos sólidos, aproveitar melhor os recursos naturais utilizados e considerando o fator econômico envolvido, torna-se cada vez mais importante a busca por alternativas para o reaproveitamento de resíduos gerados nos processos industriais. A região do Vale dos Sinos no Rio Grande do Sul é um grande polo industrial calçadista, gerando grandes volumes de resíduos sólidos compósito por diversos tipos de materiais, incluindo retalhos de tecidos de algodão e poliéster, laminados sintéticos de poliuretano, aparas de borracha, EVA, retalhos de couro, entre outros. Esta dissertação tem como objetivo desenvolver um material compósito para palmilha de montagem utilizando resíduos de tecido de poliéster gerados no processo de fabricação de calçados. Como matriz foi utilizada a resina de poliacetato de vinila (PVAc). A metodologia utilizada envolveu moagem em moinho de facas dos resíduos de tecido de poliéster, elaboração das formulações, deságue, moldagem, secagem e prensagem em *hot-press*. Foram realizadas avaliações adicionando 5%, 10% 15% ou 20% de resíduos de tecido de poliéster nas formulações, cujos resultados foram comparados aos obtidos para uma formulação padrão sem adição de resíduos. As amostras foram caracterizadas em ensaios físico-químicos (teor de umidade, densidade aparente, crescimento/encolhimento a 35°C), mecânicos (quebra, tração e rasgo seco e úmido) e por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos indicam a viabilidade técnica da reutilização dos resíduos de tecido de PES, uma vez que as amostras PES 5% e PES 10% geraram resultados satisfatórios em todas as análises físico-químicas e ensaios mecânicos realizados. No ensaio de resistência à tração as amostras PES 5% e PES 10% resultaram em 9,99 e 9,09 MPa, respectivamente, sendo o valor mínimo aceitável de 5 MPa. No teste de resistência ao rasgo seco as amostras PES 5% e PES 10% apresentaram valores de 1,13 e 1,07 N/mm, respectivamente, para este teste a especificação mínima é de 1,0 N/mm. Estas amostras apresentaram os maiores valores de resistência mecânica, justificados pela menor tendência de formar aglomerados de resíduos no material durante as etapas de moldagem e compactação do material. Estas amostras atenderam as especificações estabelecidas de placas para palmilhas de montagem comparadas a materiais comerciais comumente utilizados para este fim.

Palavras-chave: Reaproveitamento de resíduos; Material compósito; Resíduos de tecido de poliéster; Palmilhas de montagem.

ABSTRACT

In order to reduce environmental impact caused by solid waste, make better use of the natural resources used and considering the economic factor, the search for alternatives to reuse the waste from industrial processes becomes increasingly important. The Vale dos Sinos region in Rio Grande do Sul is a big footwear industrial center which generates large volumes of solid waste composite by various kinds of materials, including cotton and polyester fabric waste, synthetic polyurethane laminates, rubber shavings, EVA, leather waste, among others. This study has the objective to develop a composite material for shoe insole using polyester fabric waste from shoes manufacturing processes. The resin used was polyvinyl acetate (PVAc). The methodology used involved grinding the polyester fabric waste in a knife mill, elaborating formulations, water draining, casting, drying and *hot-press* pressing. Tests were carried out by adding 5%, 10%, 15% or 20% of polyester fabric waste in the formulations, and the results were compared to those obtained from a standard formulation without the addition of waste. The samples were characterized in physical-chemical tests (moisture, density, growth/shrinkage at 35°C), mechanical (breaking, tensile strength and dry and wet tear) and by scanning electron microscopy. The results obtained indicate the technical viability of reusing PES fabric waste, since the PES 5% and PES 10% samples had satisfactory results in all physical-chemical analyzes and mechanical tests which were carried out. With the tensile strength test the PES 5% and PES 10% samples resulted in 9,99 and 9,09 MPa, respectively, the minimum acceptable value being 5 MPa. With the dry tear resistance test the PES 5% and PES 10% samples showed values of 1,13 e 1,07 N/mm, respectively, and for this test the minimum specification is 1,0 N/mm. These samples showed the highest mechanical resistance values, because there was a lower tendency to form waste clusters in the material during the casting and compacting the material stages. These samples comply with the specifications for shoe insoles compared to other materials commonly used for this purpose.

Key-words: Reuse of waste; composite material; polyester fabric waste; shoe insole.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVO GERAL	15
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 INDÚSTRIA DO CALÇADO	16
3.2 RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DO CALÇADO	17
3.2.1 Tecido de poliéster	20
3.3 POLIACETATO DE VINILA	21
3.4 MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	23
3.5 COMPÓSITOS PVAc	26
3.5.1 Compósitos para palmilhas e solados	28
4. METODOLOGIA	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS	30
4.2 FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	31
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	33
4.3.1 Espessura	33
4.3.2 Teor de umidade e absorção de umidade	34
4.3.3 Densidade aparente	35
4.3.4 Crescimento e encolhimento a 35°C	35
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura	36
4.3.6 Ensaio de tração	37
4.3.7 Resistência ao rasgo seco e úmido	39
4.3.8 Quebra visual em dobra simples	40
4.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	42
5.1.1 Espessura	42
5.1.2 Teor de umidade	43
5.1.3 Absorção de umidade	44
5.1.4 Densidade aparente	46
5.1.5 Crescimento e encolhimento em compósito	47
5.2 CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS	48

5.2.1 Propriedades em tração	48
5.2.2 Resistência ao rasgo seco e úmido.....	51
5.2.3 Quebra visual em dobra simples.....	52
5.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA	53
5.4 AVALIAÇÃO FINAL	55
6. CONCLUSÃO	57
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
8. REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente e com o uso de recursos naturais de fontes não-renováveis é um assunto em constante crescimento no cotidiano da população em geral. Por isso, aumentam nas empresas os estudos e avaliações para melhorar a gestão de resíduos e minimizar sua geração com avanços e melhorias nos processos. Concomitantemente, a desaceleração da economia tem feito as empresas buscarem um diferencial para se manterem ativas no mercado no qual atuam (FILHO *et al.*, 2019). Este diferencial pode ser alcançado através de melhorias na produtividade, na qualidade de seus produtos, em pesquisas para soluções inovadoras e com uma gestão de resíduos eficiente (ZHANG *et al.*, 2020).

A indústria de produção de calçados e componentes tem uma elevada importância no setor industrial no Brasil, segundo dados da Abicalçados, foram produzidos 944 milhões de pares em 2018 (aprox. 755.200 ton), movimentando 21,4 bilhões de reais. Neste mesmo ano, o Rio Grande do Sul foi responsável por 20,1% da fabricação total de calçados do Brasil (ABICALÇADOS, 2019), e a região Sul do estado foi responsável no ano de 2012 por 54,2% das exportações brasileiras de calçados de couro (APEX BRASIL, 2013).

Entre os principais resíduos gerados por este setor, têm-se retalhos de tecido, de algodão e poliéster, aparas de borracha, recortes de EVA, retalhos de couro, PVC, metais, entre outros. Atualmente a maior parte destes resíduos vai para aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP) devido à dificuldade de separação destes resíduos e à falta de estudos e incentivos para seu reaproveitamento. A utilização de aterros industriais causa danos ambientais significativos e irreversíveis. Com o passar dos anos, poluem o solo, os lençóis freáticos e o ar pela geração de gases tóxicos. Além de ocupar um espaço de terra que poderia ser utilizado para outras atividades.

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a disposição de resíduos sólidos em aterros deve ser considerada a última alternativa após terem sido esgotadas todas as possibilidades de reaproveitamento. De fato, do ponto de vista ambiental é muito importante o reaproveitamento de resíduos com o propósito de diminuir os impactos negativos para o meio ambiente (PNRS, 2010).

Além da parte ambiental também há o lado econômico, pois grande parte dos resíduos gerados pela indústria está diretamente ligado aos custos de produção, pois foi paga a matéria-prima, foram consumidos insumos como água e energia, e ainda há os custos de seu tratamento ou armazenamento. Assim, o reaproveitamento gera lucro para a empresa pois reduzirão os gastos com a disposição ou tratamento destes resíduos, que no final transformam-se em um

material com valor agregado, um produto com marketing ambiental que volta a ser comercializado gerando novas receitas para a empresa.

Segundo o Plano Estadual de Resíduos Sólidos no ano de 2013, o total de resíduos gerados pela indústria do calçado e têxtil no Rio Grande do Sul foi de 275.942 ton (FEPAM, 2014). Ou seja, pode-se deduzir que no processo de fabricação do calçado 27% do material se torna resíduo, isto representa uma elevada porcentagem de refugo.

Segundo o estudo de Silva em 2016 com 19 empresas fabricantes de calçado na região do Vale dos Sinos no Rio Grande do Sul, 21% dos resíduos destas empresas são de retalhos de tecidos. Em um estudo similar, Robinson (2016) realizou levantamento de dados do Sistema de Administração de Resíduos Industriais (SARI) do qual participaram 92 empresas do setor calçadista da região do Vale do Paranhana e relatou que 31% do total dos resíduos gerados por estas empresas são materiais têxteis (SILVA, 2016).

Uma maneira sustentável de reutilizar os resíduos da indústria do calçado seria utilizá-lo para produzir um material compósito, fazendo com que este material retorne à cadeia produtiva, tornando-se novamente um produto (FILHO *et al.*, 2019; MARQUES *et al.*, 2017; MUNNY *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2019). Como há uma grande variedade de tipos de materiais que se tornam resíduos na cadeia produtiva do calçado, este estudo irá focar em apenas um deles, os retalhos de tecido de poliéster.

Este estudo vem ao encontro do conceito de economia circular, onde os recursos deixam de ser somente explorados e descartados e passam a ser reaproveitados em um novo produto. De acordo com Iritani (2017), a economia circular prove novas oportunidades para inovação nas áreas de desenvolvimento de produto, serviços e modelos de negócios ao mesmo tempo em que contribui para a manutenção e aumento dos estoques de recursos naturais.

Com o aumento da demanda por materiais ecológicos e a necessidade de reduzir custos novos materiais compósitos estão sendo desenvolvidos. Diversos tipos de compósitos com diferentes características e aplicações estão sendo estudados, que dependem de fatores como performance estrutural, viabilidade de custos, disponibilidade de matérias primas, processamento, entre outros (ORNAGHI *et al.*, 2020; MONTICELI *et al.*, 2019; ROMANZINI *et al.*, 2013).

2. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um material compósito para palmilhas de montagem de calçado a partir do reaproveitamento de resíduos de tecido de poliéster provenientes do setor calçadista.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor diferentes composições para o novo material compósito utilizando resíduos de tecido de poliéster;
- Avaliar o efeito da quantidade de tecido de poliéster nas propriedades físico-químicas e mecânicas do compósito de matriz de poliacetato de vinila;
- Avaliar a influência da quantidade dos resíduos de tecidos de poliéster na morfologia dos compósitos;
- Avaliar as propriedades do material obtido para palmilhas de montagem em comparação a materiais comerciais para indicar sua viabilidade técnica;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA DO CALÇADO

O Brasil foi o quarto 4º maior produtor de calçados no mundo com 4,4% da produção total em 2018, perdendo apenas para a China, Índia e Vietnã. Naquele ano, fabricou 944 milhões de pares atingindo 21,4 bilhões de reais em faturamento. E isto representa apenas 76% da capacidade instalada de produção. O Rio Grande do Sul é o segundo estado com a maior produção de calçados no Brasil, e em 2018 foi responsável por 22,8% da fabricação nacional em número de pares. Neste estado, destaca-se o polo da região do Vale dos Sinos que tem grande importância neste setor. De fato, no ano de 2018 atingiu 41,6% da produção, com 79 milhões de pares (ABICALÇADOS, 2019).

A Figura 1 apresenta a distribuição da produção de calçados por tipo de matéria-prima predominante. Quase metade dos calçados são de plástico ou borracha, principais matérias-primas para a fabricação de chilenos que é o modelo mais produzido no Brasil, especialmente na região Nordeste. A produção de calçados em couro é predominante no Rio grande do Sul, e esta matéria-prima domina grande parte dos calçados exportados no Brasil.

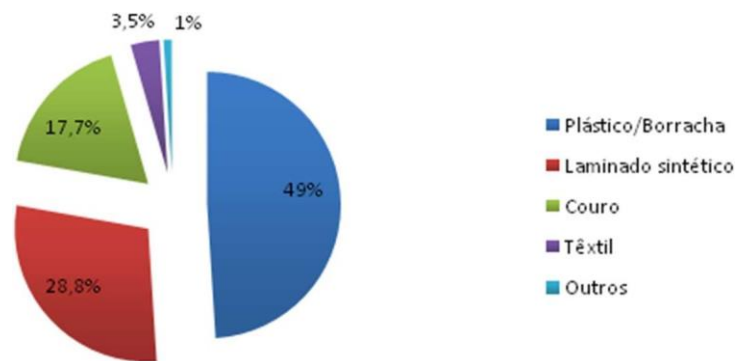


Figura 1 – Produção de calçados no Brasil por material predominante em 2018 (ABICALÇADOS, 2019).

No processo de fabricação de calçados, pode-se dividir em parte superior, chamada de cabedal, e parte inferior denominada de solado. O cabedal é responsável por revestir e proteger os pés, e na sua fabricação podem ser utilizados materiais têxteis, sintéticos, não-tecidos, couros. Como reforços nesta parte do cabedal utiliza-se materiais de dublagem em algodão, poliéster, poliamida e não-tecido de fibra de polipropileno. Já a parte inferior do calçado tem como objetivo dar sustentação, conforto e proteger os pés das variações do solo. Nesta parte

estão as palmilhas, entressola, sola, vira e saltos, e os materiais utilizados são comumente não-tecidos, couro, papelão, borracha, injetados em PU, entre outros (SENAI, 2007).

Segundo Lee e Rahimifard (2012) a indústria utiliza uma gama de materiais para fabricar diversos tipos de calçados. Para a produção de um calçado, pode-se utilizar até 40 materiais diferentes, com características, desempenho e design específicos. Dentre os principais estão o couro, a borracha, a espuma, os têxteis e os plásticos.

Em 2018 o setor calçadista registrou 271 mil empregos formais e 6,6 mil empresas fabricantes de calçados no Brasil (ABICALÇADOS, 2019). O consumo de calçados no Brasil vem aumentando de maneira contínua e estável, alcançando 857,1 milhões de pares em 2018. Com relação às exportações Brasileiras atingiu-se US\$ 976,1 milhões em 2018, tendo sido exportados 113,5 milhões de pares, sendo o estado do Rio Grande do Sul responsável por 43,9% (participação em dólar) do total exportado.

3.2 RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DO CALÇADO

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) define Resíduo Sólido Industrial (RSI) como todo resíduo gerado nos processos produtivos e nas plantas industriais. Segundo a Resolução CONAMA nº 313/2002 a definição de RSI abrange todos os resíduos decorrentes de processos industriais sejam eles, sólidos, semissólidos, gasosos (no caso de serem contidos) e líquidos quando por suas características não puder ser lançado na rede pública de esgoto ou em corpos d'água. Estão incluídos também lodos das estações de tratamento de efluentes e resíduos gerados em máquinas ou equipamentos de controle de poluição. (MMA, 2012). Alguns desses materiais necessitam de tratamento diferenciado (PNRS, 2010).

A norma NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004) classifica os resíduos sólidos de acordo com suas características, sendo:

- Classe I (perigosos): engloba os resíduos que são considerados perigosos, ou seja, que provoquem risco à saúde pública ou risco ao meio ambiente. Os resíduos perigosos possuem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Alguns exemplos desta classe são: pilhas, resíduos de tintas, óleo usado, etc.
- Classe II (não-perigosos): são os resíduos considerados não-perigosos, como por exemplo resíduos de papel, plásticos e borracha. Esta categoria é dividida em dois grupos A e B.

- Classe II A (não-inertes): São os resíduos que não se enquadram na Classe I e nem na Classe II B (inertes), que podem ter características como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
- Classe II B (inertes): São aqueles que em contato com a água, à temperatura ambiente, não solubilizam nenhum de seus constituintes.

O ideal seria um processo que não gerasse nenhum tipo de resíduo, ou seja, tudo que entrasse na fabricação saísse no final como parte do produto, mas isso não é possível. Porém esse conceito deve ser seguido para que haja sempre a busca pela melhoria contínua, aperfeiçoando o processo e minimizando a geração de resíduos (PETROBRAS, 2016).

A Figura 2 apresenta as principais indústrias geradoras de resíduos sólidos da classe II (não-perigosos) no estado do Rio Grande do Sul. Vê-se que a indústria do calçado é responsável por 2% da geração total dos resíduos.

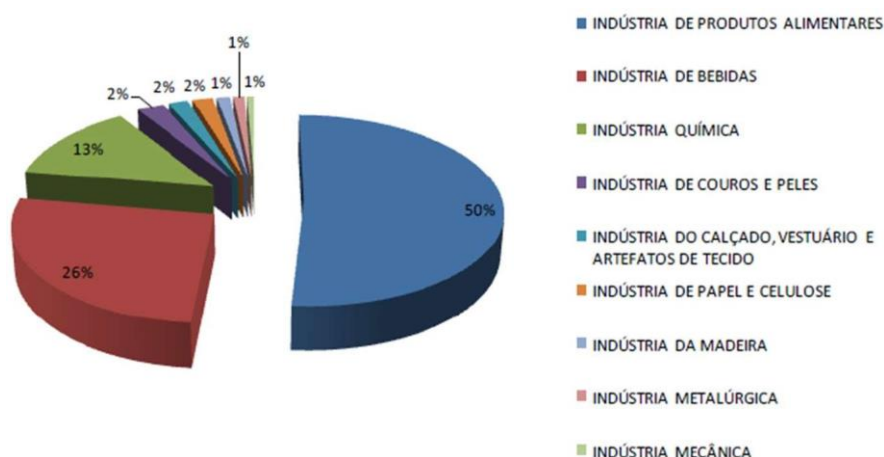


Figura 2 - Indústrias geradoras de RSI classe II no RS (FEPAM, 2014).

A FEPAM realizou um levantamento e fez um panorama da geração de RSI anual do estado do Rio Grande do Sul. Este levantamento foi realizado com 2164 empresas e contempla as indústrias de porte médio, grande e excepcional com LO vigente em 2014. O total de RSI gerado em 2014 foi de 10.188 Kton/ano. A geração de resíduos Classe I foi de 873 Kton/ano e Classe II foi de 9.315 Kton/ano (FEPAM, 2014).

Com relação à destinação dos resíduos sólidos no estado, a FEPAM fez um levantamento a partir da declaração das empresas com LO vigente em 2014. Os resíduos que são reprocessados/reciclados no estado representam 73,3%, e os resíduos enviados para aterros, sejam próprios ou de terceiros, representam 6,4% dos RSI no estado.

Um estudo mais específico foi realizado por Silva (2016), que fez um levantamento com 19 empresas que fabricam calçados na região do Vale dos Sinos no Rio Grande do Sul. Um dos itens da pesquisa foi avaliar a percentagem de resíduos por tipo de material utilizado nestas indústrias, conforme pode-se avaliar no Figura 3. Pode-se observar que 21% dos resíduos gerados por estas empresas são de tecido, que é o foco deste trabalho. Em um estudo relacionado, Robinson (2016) realizou um levantamento com informações do Sistema de Administração de Resíduos Industriais (SARI) com a participação de 92 empresas do setor calçadista da região do Vale do Paranhana que se reuniram com o objetivo de segregar os resíduos gerados e avaliar uma destinação correta. Neste estudo, identificou-se que 31% dos resíduos gerados por estas empresas eram materiais têxteis.

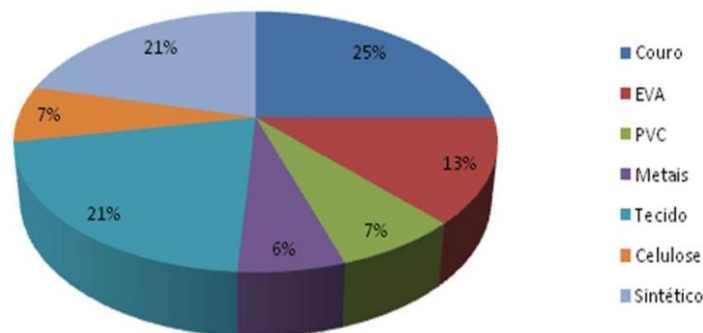


Figura 3 - Percentual de cada tipo de resíduo gerado pelas empresas de calçados avaliadas (SILVA, 2016).

Os custos envolvidos para o tratamento e destinação ambientalmente correta dos resíduos são uma barreira para as empresas de pequeno e médio porte, assim como a falta de conhecimento técnico nesta área. E a alternativa escolhida por estas empresas é muitas vezes a disposição destes resíduos em aterros sanitários.

A reutilização de resíduos ou subprodutos, tanto urbanos quanto industriais, como matéria-prima, só trazem benefícios para o ecossistema natural e para as empresas inovadoras que reciclam os materiais. Para o ecossistema, os benefícios incluem a economia de materiais virgens e, de água e a redução de emissões poluentes para a atmosfera. Para a empresa, os benefícios incluem a diminuição de gastos com energia, marketing de sustentabilidade, e aumento do grau de inovação e de incentivos dos governos (CHEN, 2012).

3.2.1 Tecido de poliéster

O poliéster é uma fibra sintética amplamente utilizada na indústria de vestuário e calçado. Este material é produzido pela polimerização de matérias primas provenientes da indústria petroquímica.

Segundo Cook (1984), o poli (tereftalato de etileno), ou PET, é um polímero composto por macromoléculas lineares, que possuem em sua cadeia ao menos 85% em massa de um éster, de um diol e de um ácido tereftálico (apud PINTO, 2019). A Figura 4 representa a estrutura molecular do poliéster.

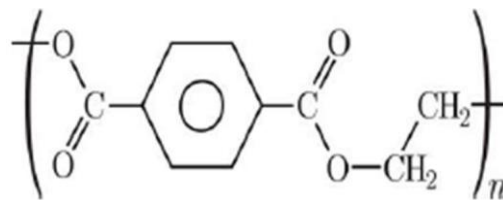


Figura 4 – Estrutura química do poliéster (COOK 1984 apud PINTO 2019).

O poliéster é obtido a partir de uma reação de polimerização em etapas, que ocorre entre duas moléculas orgânicas com a liberação de uma molécula simples (por exemplo H₂O, HCl ou NH₃) (PINTO, 2019). A produção do poliéster ocorre pela reação do ácido tereftálico (DMT) com etileno glicol, a quente e na presença de catalisadores. O tempo estimado para esta poli condensação é de 5 - 8 h sob pressão reduzida e temperatura de ≈300°C. O polímero formado no fim da reação é solidificado por jatos de água fria e cortado em pequenos grãos. Para a formação dos fios, o polímero fundido é fiado e os fios são solidificados por ar frio (ALCÂNTARA, 1996).

O grupo característico é o éster -CO-O- que pode gerar cadeias saturadas (formando os termoplásticos) ou insaturadas (termofixos), dependendo do tipo de material inicial utilizado se saturado ou não. No grupo dos termoplásticos estão o PET para fiação, fabricação de embalagens descartáveis com PET soprado e produção de filmes biorientados. Pelos grandes volumes consumidos, o PET é um dos plásticos mais reciclados. No grupo dos termorrígidos, o poliéster insaturado normalmente é utilizado na produção de materiais compósitos reforçados com fibra de vidro, utilizados para a fabricação de cascos de barco, pranchas de surf, estrutura externa de carros e caminhões, entre outros (CANEVAROLO, 2006).

O PET apresenta excelentes propriedades como alta temperatura de fusão ($\approx 265^{\circ}\text{C}$), baixo custo, facilidade de produção, boas propriedades mecânicas e térmicas, leve e de fácil tingimento. É um dos termoplásticos mais produzidos no mundo e entre suas aplicações estão fabricação de fibras têxteis (67%), embalagens fabricadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%) (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009 apud KAUER, 2018).

De acordo com Needles (1986) a fibra de poliéster é um material que possui diversas vantagens, é muito flexível, tem boa estabilidade dimensional e possui ótima resistência a condições ambientais. Possui também uma boa resistência à luz, seca facilmente e é resistente à ruptura e ao desgaste. Propriedades que fazem este material ser escolhido para muitas aplicações (apud PINTO, 2019).

O PES possui boa resistência ao ataque de ácidos inorgânicos em concentrações diluídas. Com relação às bases, seu comportamento é bom, principalmente as que são utilizadas na lavagem de tecidos (NEEDLES, 1986 apud PINTO, 2019).

As fibras de poliéster possuem a característica de pouca elasticidade, ou seja, a sua recuperação no alongamento é menor do que comparada à poliamida por exemplo. Já a recuperação da deformação por flexão é excelente devido à rigidez intrínseca destas fibras (CARDOSO, 2009). O tecido de poliéster tem características como estabilidade térmica, leveza, ótima resistência à lavagem, durabilidade e facilidade no tingimento (CAETANO *et al.*, 2016).

Sua principal desvantagem é a hidrofobicidade, que dificulta a limpeza de manchas e sujidades hidrofílicas (PINTO, 2019). Os tecidos de poliéster apresentam deficiência de adesão quando são revestidos por filmes poliméricos (CHEN *et al.*, 2021).

3.3 POLIACETATO DE VINILA

O poli (acetato de vinila) PVAc é comercializada principalmente na forma de emulsões aquosas. É muito utilizada na fabricação de tintas, como adesivos para papel, na indústria têxtil como encorpante de tecidos, na indústria farmacêutica no encapsulamento de remédios, na fabricação de gomas de mascar, entre diversas outras aplicações.

O PVAc é um polímero termoplástico que possui massa molar média em torno de 5.000 e 500.000 g/mol e densidade em torno de $1,18 \text{ g/cm}^3$. Seu índice de refração característico é de 1,46 a 1,47 e sua temperatura de transição vítrea (T_g) é 28°C (MANO; DIAS; OLIVEIRA, 2004).

Segundo Billmeyer e Wiley (1984) a reação de polimerização do poli (acetato de vinila) PVAc ocorre através do mecanismo de adição, onde um centro ativo é gerado na molécula do monômero e este é responsável pelo crescimento da cadeia. O centro ativo pode ser criado através de um cátion, um ânion ou um radical livre. No momento em que uma destas três substâncias é adicionada ao meio reacional elas irão atacar a ligação dupla do monômero formando um centro ativo. Deste modo, adições de mais monômeros podem ser feitas nos centros ativos formados, originando uma molécula de alta massa molar (apud AZEVEDO, 2015).

Na polimerização do PVAc, a criação do centro ativo em geral ocorre pela formação de radicais livres. Este tipo de reação de polimerização radicalar possui etapas de reação características são elas iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação.

Nesta primeira etapa, de iniciação, são gerados os radicais livres e iniciadas as cadeias do polímero. A geração dos radicais livres pode ocorrer por decomposição térmica, pelo uso de radiação eletromagnética ou ainda por reações redox. Os tipos de iniciadores mais comuns são os peróxidos e os azocompostos que sofrem decomposição térmica formando assim os radicais livres. O iniciador mais comum é o peróxido de benzoíla, que também tem ação após se decompor termicamente. No processo de iniciação ocorrem duas reações elementares, a formação dos radicais livres no meio reacional, e a ligação do radical a uma molécula de monômero tornando-se uma molécula de polímero ativa (PINTO *et al.*, 2007).

Em seguida ocorre a etapa de propagação, que é extremamente rápida, e possibilita o crescimento da cadeia polimérica. Nesta etapa há adições sucessivas de moléculas de monômeros nos centros ativos gerados, produzindo o aumento da massa molar da cadeia. A etapa de transferência de cadeia pode acontecer em algumas polimerizações, que é quando há transferência de algum átomo que esteja no meio reacional para a molécula de monômero. A principal consequência disso é a diminuição da massa molar média do polímero final (PINTO *et al.*, 2007).

Por fim ocorre a etapa de terminação, onde são eliminados todos os centros ativos do meio reacional. Esta etapa pode acontecer por dois mecanismos, denominados de desproporcionamento ou combinação, e os dois ocorrem por reação bimolecular entre dois radicais livres. O desproporcionamento ocorre quando um hidrogênio beta é transferido de um radical livre para outro, gerando duas moléculas de polímeros diferentes, uma delas com uma insaturação terminal. A terminação por combinação ocorre com a reação entre uma cadeia polimérica ativa de tamanho “n” com outra de tamanho “m” gerando uma molécula de tamanho “n+m”. A terminação da reação de polimerização do acetato de vinila ocorre principalmente

pelo mecanismo de terminação por combinação (CANEVAROLO, 2006). Na Figura 5 está representada esquematicamente a reação de polimerização, pela qual o monômero acetato de vinila se torna o poliacetato de vinila.

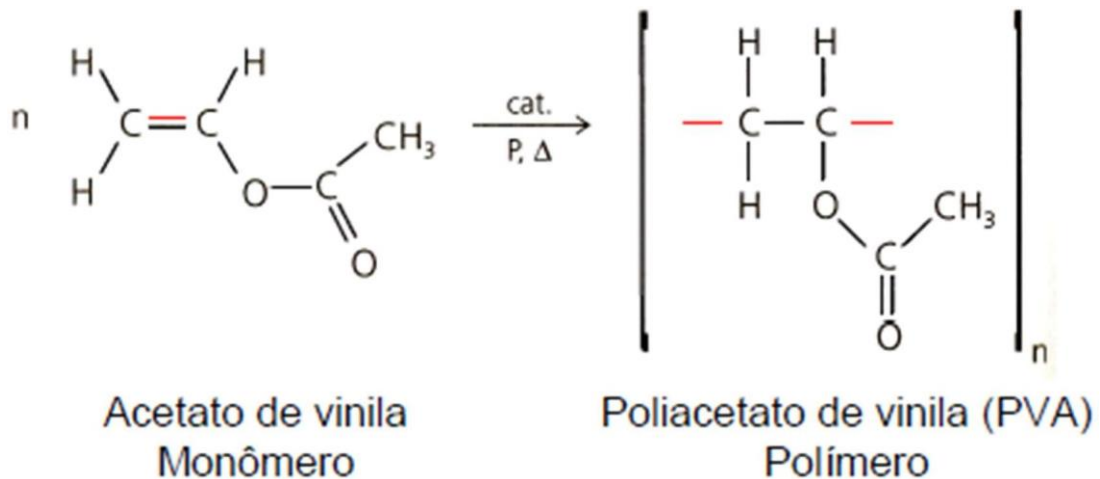


Figura 5 - Reação de polimerização do PVAc (ROCHA, SILVA e SOUZA, 2013).

3.4 MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

No processo de pesquisa e desenvolvimento de diversos materiais existe a tendência de combinar dois ou mais materiais com o objetivo de explorar suas propriedades e obter compósitos com propriedades superiores às dos componentes isolados (SOARES, 1996).

Os compósitos possuem uma fase contínua chamada de matriz e uma fase dispersa. A matriz é responsável por manter as fibras na localização e orientação correta, promover a sustentação do material, dar proteção para o compósito contra as intempéries climáticas, e é também responsável pela transferência dos esforços às fibras. A matriz em geral é mais dúctil e fornece mais resistência à propagação de trincas nos compósitos (GOSS, 2010).

Na Figura 6 observa-se a classificação de compósitos sugerida por Levy e Pardini (2006). Esta classificação divide-os em dois grandes grupos, os que são reforçados por fibras e os que são reforçados por partículas. Visando a parte tecnológica, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa está na forma de fibras, sendo que as características mais exigidas são, em geral, resistência e rigidez.

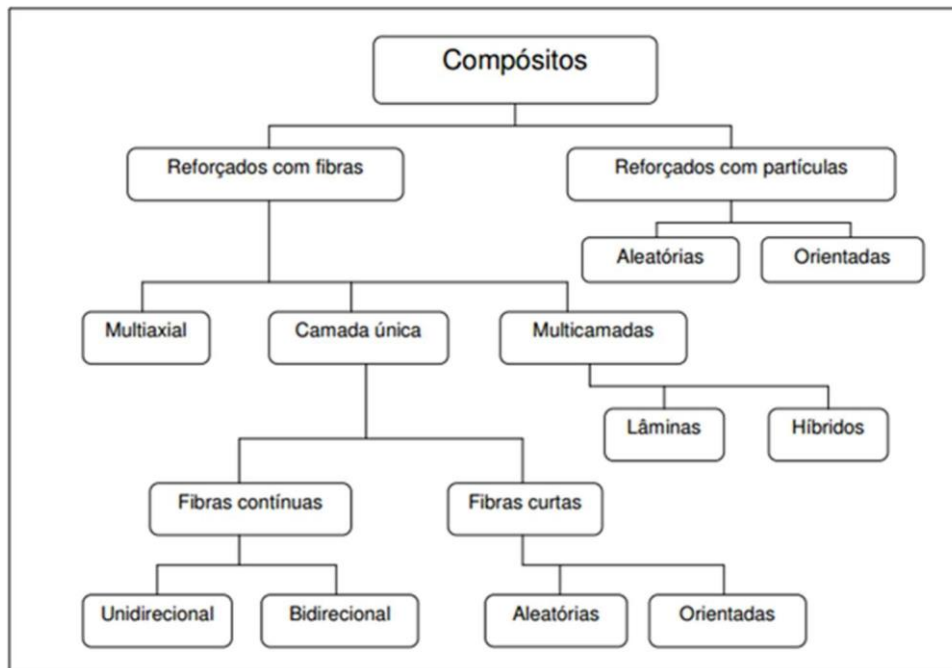


Figura 6 - Classificação de materiais compósitos (LEVY e PARDINI, 2006).

Segundo Bledzik, Sperber e Faruk (2002), os compósitos são constituídos por diversos materiais onde tanto a matriz quanto o reforço podem ser naturais e/ou sintéticos. Um exemplo de compósito sintético são os polímeros reforçados com fibra de carbono, pois possuem a matriz e a fibra oriundas de material sintético. Existem também os compósitos biodegradáveis, onde a matriz e a fibra são de materiais de fontes renováveis e sustentáveis.

O principal propósito dos compósitos é aproveitar as vantagens de rigidez e resistência das fibras de alta performance pela sua dispersão em uma matriz, que age como um aglutinante e transfere tensões às fibras (SOARES, 1996). As fibras são encarregadas por dar reforço ao material, apresentando elevada resistência à tração e rigidez (CALLISTER, 2011).

Compósitos são fabricados para que se consiga um aumento de uma ou mais propriedades, como rigidez e resistência mecânica, à corrosão e ao desgaste, resistência à fadiga, redução de peso, isolamento acústico, isolamento ou condutividade térmica/elétrica.

Os materiais compósitos são classificados de acordo com o tipo de reforço e sua forma de disposição. Sua escolha depende das propriedades desejadas para a aplicação. Compósitos com reforço fibroso geralmente possuem melhores propriedades mecânicas. A matriz também estabelece um papel fundamental no compósito, pois é responsável em manter os reforços afastados e protegê-los do meio externo, além de transferir as tensões aplicadas no compósito para o reforço por cisalhamento na interface reforço/matriz (LASSEN et al, 2014).

Os compósitos fibrosos podem utilizar fibras curtas ou fibras longas (PAWLICKA et al., 2013). As propriedades dos compósitos fibrosos dependem, dos seus materiais constituintes, da distribuição e concentração das fases e da interação entre a resina e as fibras, ou seja, da adesão. A resistência mecânica dos compósitos é determinada principalmente pela resistência das fibras. Outro fator determinante para as propriedades finais dos compósitos é a forma, o tamanho e a orientação das fibras, na direção da orientação axial das fibras é alcançada a máxima resistência (GOSS, 2010).

Os materiais compósitos de matriz polimérica são formados por uma resina polimérica como matriz e fibras como meio de reforço. São utilizados na mais ampla diversidade de aplicações dos compósitos, bem como nas maiores quantidades, devido às suas propriedades à temperatura ambiente, de sua facilidade de fabricação e de seu custo. A matriz determina a máxima temperatura de serviço, uma vez que ela normalmente amolece, se funde, ou se degrada a uma temperatura muito mais baixa do que a fibra de reforço (CALLISTER, 2011).

O tamanho das fibras é, de fato, é muito importante, pois há um comprimento crítico de fibras necessário para que haja a máxima transferência de tensões. Se a fibra for muito curta, ela tenderá a ser extraída da matriz e o compósito não resistirá mesmo em baixas tensões. Quando o comprimento das fibras é maior que o comprimento crítico, a transmissão das tensões é mais eficiente, ocorrendo o rompimento das fibras e, por consequência, o compósito terá melhores propriedades mecânicas (CASTRO e AMICO, 2009).

É fundamental que as forças de ligação adesivas entre a fibra e a matriz sejam significativas para, minimizar o destacamento das fibras de dentro da matriz. A resistência final do compósito depende em grande parte da força dessa ligação. Uma ligação adequada é essencial para maximizar a transmissão da tensão de uma matriz fraca para as fibras mais fortes (CALLISTER, 2011).

Com a crescente demanda por materiais ecologicamente corretos e o desejo de reduzir o custo de compósitos reforçados com fibras tradicionais (carbono, vidro, aramida), novos compósitos vêm sendo desenvolvidos. Nestes derivados de recursos naturais e sustentáveis, especialmente celulósicos, estão crescendo em importância devido a suas vantagens. Os diferentes tipos de compósitos apresentam características bem diversas entre si, e os seus usos, em diferentes aplicações, dependem de fatores, tais como desempenho estrutural, custo e disponibilidade de matérias-primas, meios de fabricação, entre outros (ORNAGHI, 2014).

3.5 COMPÓSITOS PVAc

Há vários estudos na literatura de compósitos com matriz de PVAc. O estudo realizado por Kumar e Siddaramaiah (2007) mostrou uma melhora nas propriedades mecânicas adicionando resina melamina-formaldeído (MF) na fabricação de um compósito com resina PVAc impregnada em um não-tecido de poliéster. Também constataram o aumento da estabilidade térmica do material e a diminuição da absorção de água com a adição da resina MF, chegando à quantidade ideal de adição da MF de 10% em peso em base seca em relação ao PVAc. O material final teve como resultado de resistência à tração de 15 MPa.

O estudo realizado por Cheng e Hu (2010) avaliou a fabricação de compósitos com fibra de madeira do tipo poplar testando três diferentes resinas como matriz, PVAc, epóxi e MDI (difênil metano diisocianato). As amostras em que foram utilizadas resina PVAc apresentaram resultados superiores no ensaio de cisalhamento.

Kumar e Siddaramaiah (2007) estudaram um compósito com não-tecido de poliéster impregnado com resina PVAc e diferentes adituações com resina melamina-formaldeído (MF) e concluíram que a estabilidade térmica do compósito melhorou após a adição da resina MF. O aumento foi atribuído ao nitrogênio que segundo os autores formou um crosslink com o polímero.

Sriyanti *et al.* (2014) fabricaram um compósito com resíduos dos frutos da palmeira-dendê (sem o óleo de palma) e a resina PVAc como uma alternativa aos compósitos de madeira para a fabricação de móveis. A resistência à compressão para a sua melhor formulação foi de 115 MPa. Também utilizaram 82,5% da fibra natural, 12,8% da matriz PVAc e 4,7% de nanopartículas de sílica, e a adição das nanopartículas causou um aumento de 20% na resistência. Laksono *et al.* (2014) desenvolveram um compósito utilizando bagaço de cana-de-açúcar e PVAc com o propósito de se obter um material biodegradável, de custo baixo devido à grande oferta de bagaço de cana-de-açúcar e seu caráter sustentável. O material teve ótima estabilidade térmica e o melhor desempenho foi alcançado com a proporção de 85% da fibra natural e 15% de PVAc.

Surtiyeni *et al.* (2015) produziram um material compósito a partir de resíduos domésticos diversos com a resina de PVAc como matriz. Avaliaram a resistência à compressão e obtiveram como melhor resultado 67,6 MPa, para 18% de matriz PVAc, 54% de resíduos orgânicos, 15% papel, 6% plástico e 6% de resíduos têxteis.

Sriyanti *et al.* (2015) desenvolveram um compósito com casca de arroz e resina PVAc para substituição de madeira na fabricação de móveis. Avaliaram também a adição de

nanopartículas de sílica e partículas de hidróxido de magnésio. Para o compósito com fração mássica de 0,8 de casca de arroz encontraram 63,9 MPa de resistência à compressão, que aumentou para 74,6 MPa quando foi adicionado 0,48% em fração mássica de sílica. Porém, adicionando 0,22% em fração mássica do hidróxido de magnésio houve um decréscimo na resistência, para 61,2 MPa.

Wu e Xiao (2015) desenvolveram um material compósito com fibra natural de casca de arroz e PVAc. Para a fabricação dos compósitos foi utilizada uma prensa hidráulica e a pressão utilizada foi de 10 MPa e a temperatura padrão foi de 170°C. Avaliaram também diferentes tempos de prensagem (10-16 min) e concluíram que o tempo de 10 min resultou nas melhores propriedades mecânicas. A máxima resistência à tração foi encontrada com 50% de cada, obtendo um 8,34 MPa em resistência e deformação máxima de 15%.

O estudo realizado por Masturi *et al.* (2016) apresentou compósitos com resíduos de folhas de Teca como fibras, resina PVAc como matriz e diferentes quantidades de fibra de vidro. O melhor resultado foi obtido adicionando 4,8% de fibra de vidro, 19% de PVAc e 76,2% de resíduos de folhas de Teca resultando em uma resistência à compressão de 33,9 MPa. Rushanovich *et al.* (2016) produziram um material compósito biodegradável para uso como containers e embalagens de plantas na agricultura utilizando resina de PVAc e fibras de madeira de pinho moídas não-modificadas ou termicamente modificadas por 1 h a 220°C. Seu melhor resultado foi de resistência à tração foi de 21 MPa para 10% de fibras de madeira não-modificadas e de 19 MPa com 10% de fibras modificadas, concluindo que o tratamento térmico nas fibras não melhorou as propriedades mecânicas do material.

Madyra, Mabirimisa e Jen (2017) desenvolveram um compósito ecológico utilizando como fibra a polpa de papel reciclado e como matriz a resina PVAc. O melhor resultado de resistência à tração (7,69 Mpa) foi obtido para 60% de fibra e 40% de PVAc. Os autores concluíram que os compósitos fabricados com baixo teor de fibras de papel são mais dúcteis e se tornam progressivamente mais frágeis com o aumento do teor das fibras.

Khoiri *et al.* (2018) fabricaram um compósito para substituição de materiais de madeira utilizando resíduos de folhas de Mogno, resina de PVAc e com fibra de vidro. A melhor performance foi obtida com 20% de PVAc e 80% das folhas, adicionando 4% de fibra de vidro alcançando uma resistência à compressão de 52,6 Mpa.

Dahlan *et al.* (2018) desenvolveram um compósito com fibra natural de amendoeira e PVAc, com foco na sustentabilidade, biodegradabilidade e baixo custo do material final. O melhor resultado foi encontrado com uma proporção de 60% de fibras e 40% de PVAc que teve uma resistência à tração de 3 Mpa.

Por último, Laftah e Rahman (2019) avaliaram a fabricação de compósitos com casca de arroz e farelo de arroz com dois tipos de matriz PVAc e amido de arroz com o objetivo de produzir materiais biodegradáveis. A proporção entre casca e farelo foi mantida em 20%:80% e adicionou-se diferentes teores das matrizes. O melhor desempenho em resistência à tração e deformação foi obtido com 30 partes de resina PVAc, resultando em 5,1 MPa e 9,3%, respectivamente.

3.5.1 Compósitos para palmilhas e solados

Utiliza-se o termo solado para designar todas as peças da parte inferior do calçado. Esta parte do calçado tem a finalidade de dar sustentação, conforto e proteger os pés da variabilidade do solo (MUKHERJEE *et al.*, 2020). Entre os constituintes estão as palmilhas, entresola, sola, vira e saltos, e estes são produzidos utilizando não-tecido, couro, papelão, borracha, injetados em PU, dentre outros (SENAI, 2007). Na Figura 7 pode ser observado cada elemento discriminado da parte inferior do calçado.



Figura 7 - Parte inferior do calçado (ASPLUND e BROWN, 2015).

A palmilha de montagem (insole board) é uma peça cortada do mesmo tamanho da planta da forma e tem o objetivo de dar a estrutura do calçado e manter o formato da superfície da planta do pé. A palmilha interna tem a função de dar melhor apresentação ao calçado. A sola é a parte do calçado que fica em contato direto com o solo, dela depende muito a performance do calçado. O material utilizado para a fabricação vai determinar as propriedades das solas, que devem ser leves e ter durabilidade, flexibilidade, uniformidade, dentre outras características (CTCCA, 2002).

Segundo Schmidt (2005) apud Robinson (2016), as palmilhas de montagem podem ser fabricadas de materiais diversos dependendo do tipo de calçado e do seu grau de exigência. Os materiais mais utilizados são tecidos, não-tecidos impregnados, laminados sintéticos, celulose, couro reconstituído ou materiais reciclados (de resíduos plásticos como laminados sintéticos de PVC).

Os solados em materiais termoplásticos têm-se tornado cada vez mais uma opção para a utilização em calçados devido a razões como, baixo custo, mais fácil reciclabilidade, grande oferta de produtos, rapidez no desenvolvimento de moldes, entre outros (LEE e RAHIMIFARD, 2012).

Kauer (2018) utilizou resíduos de poliéster e algodão para a fabricação de um compósito como solado para a indústria do calçado a partir de copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) com teores entre 10% e 40% das fibras de poliéster e algodão. Os autores relataram resultados satisfatórios. A densidade e dureza não apresentaram alterações significativas e houve aumento da resistência à tração. O compósito que teve maior resistência tinha 40% de poliéster e obteve 8,43 MPa.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos, os materiais, equipamentos e a metodologia utilizados para avaliar a viabilidade técnica da reciclagem de resíduos de tecido de poliéster (PES) como objetivo de desenvolver um material compósito para uso como palmilha de montagem de calçado. Estes resíduos são provenientes de uma indústria de calçado de grande porte da Região do Vale dos Sinos.

As amostras foram preparadas no laboratório de Pesquisa e desenvolvimento da empresa MK QUÍMICA DO BRASIL LTDA e as avaliações e caracterizações foram feitas no Laboratório físico-mecânico da empresa.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS

A primeira etapa para iniciar o trabalho foi avaliar uma maneira de padronizar os resíduos de tecidos de poliéster que foram recebidos. A empresa calçadista que forneceu os resíduos já faz uma pré-moagem para diminuição do volume e otimizar a armazenagem. Mesmo, assim o tamanho ainda é significativo, como pode ser visto na Figura 8-A. Esses resíduos são sobras de recortes do processo de fabricação principalmente de tênis e mocassins, por isso há uma grande variação de cores.

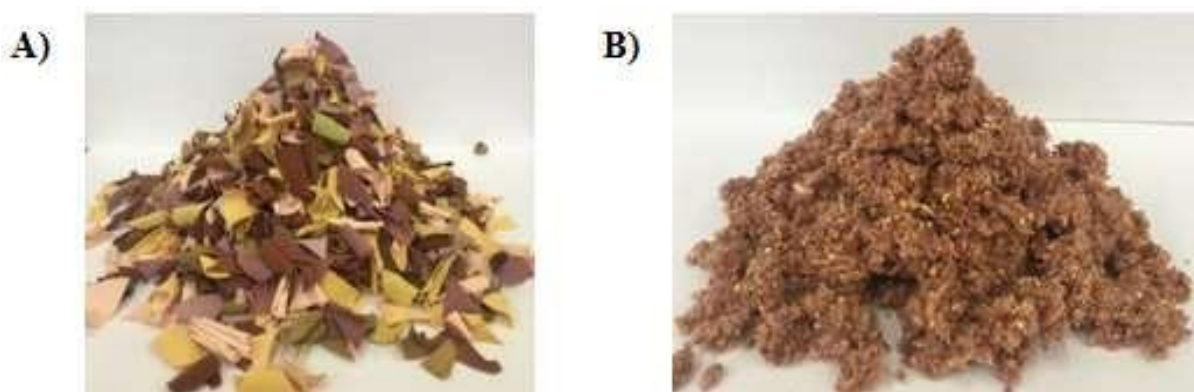


Figura 8 - A) Resíduos de tecido de PES recebidos, e B) Resíduos de tecido de PES moídos.

Para a padronização dos resíduos utilizados, estes foram moídos utilizados os mesmos foram moídos em um moinho de facas de laboratório modelo Wiley do fornecedor DeLeo apresentado na Figura 9-A. O moinho funciona com um sistema horizontal de cortes por navalha rotativas e fixas com avanço, o que aumenta a precisão na regulagem. Este possui um

rotor de alta velocidade com 1750 rotações por minutos (rpm), que gira no interior de uma capa cilíndrica. No exterior o rotor é acoplado a uma série de navalhas nos pontos de articulação. O material é cortado ao entrar em contato com as navalhas e se pulveriza (DE LEO EQUIPAMENTOS LABORATORIAIS, 2015). O equipamento possui alimentação superior e descarga inferior. A malha utilizada no moinho foi de 0,5 mm ilustrada na Figura 9–B. Após a moagem, os resíduos ficaram bem homogêneos e com granulometria padrão de 0,5 mm. Também se obteve uma homogeneização da cor, como pode ser visto na Figura 8-B.

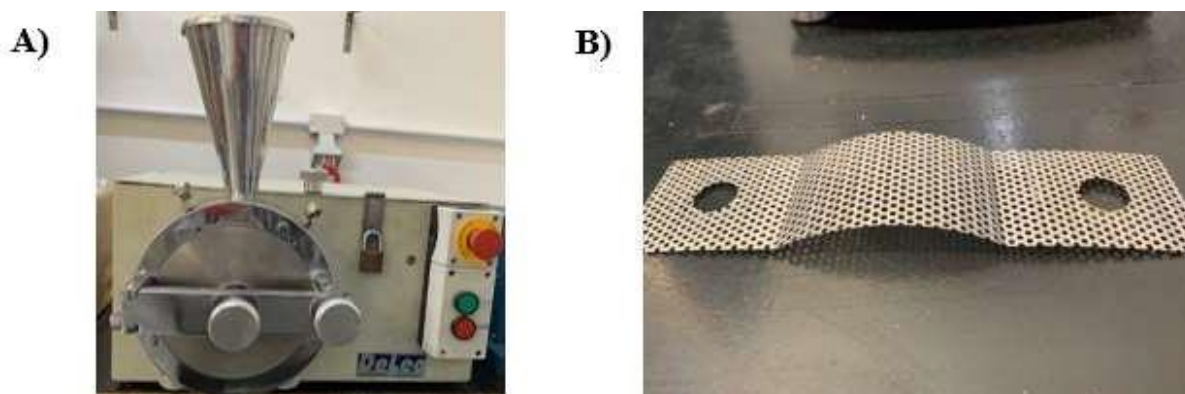


Figura 9 - A) Moinho de laboratório utilizado, e B) Malha de 0,5 mm.

4.2 FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Além dos resíduos de tecido de PES, utilizou-se fibras de couros moídas, que são resíduos provenientes da rebaixadeira no processo de ajuste de espessura dos couros em *wet blue*. Também foi utilizada resina de poliacetato de vinila (PVAc) padrão de mercado, em emulsão aquosa com 45% de concentração. A resina tem o nome comercial SUPERFINISH MK T-EB fabricada pela empresa MK QUÍMICA. Outros aditivos também foram utilizados para a composição final do material compósito. A água utilizada no processo foi água potável.

Primeiramente, foi realizada a mistura e homogeneização dos materiais com um agitador mecânico. Foram adicionadas a água e as fibras de couro, e após a resina de PVAc, agitando por 10 min. Posteriormente, foi adicionado o aditivo à base óleo e homogeneizado por mais 10 min. Então, foi adicionada a mistura de resíduos PES moídos e mantido em agitação por mais 10 min. Testes prévios foram realizados para avaliar em quanto tempo o banho esgotava bem, então foi verificado que 10 min de agitação era tempo suficiente para a resina sair do banho e se fixar nas fibras.

As formulações estudadas com as quantidades utilizadas de cada material, estão compiladas na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulações dos compósitos estudados.

	PES 0% (Padrão)	PES 5%	PES 10%	PES 15%	PES 20%
Tecido PES (resíduo) (g)	0,0	1,5	3,0	4,5	6,0
Fibras de couro (g)	30	30	30	30	30
Resina PVAc (g)	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6
Aditivo (óleo) (g)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Água (g)	600	600	600	600	600

Após, foi realizada a etapa de moldagem e esgotamento da água do material. A mistura foi colocada em um funil de Bücher para dar forma ao material e acoplado a um kitassato para filtração à vácuo por 15 min, este foi o tempo necessário para não sair mais água do material.

O material foi então removido do molde e colocado em uma estufa a 40 °C por 14 h para a secagem das placas.

Após a etapa de secagem, o material passou pela prensagem a quente (*hot-press*) para melhorar a compactação. Utilizou-se a pressão manométrica de 700 ton/m² e a temperatura de 85 °C por 15 segundos.

A última etapa da fabricação dos compósitos foi a climatização e regularização da umidade do material, sendo as placas deixadas por 24 h à temperatura ambiente no laboratório.

A Figura 10 ilustra um fluxograma com fotos das diferentes etapas do processamento das amostras de compósitos, incluindo fotos dos equipamentos utilizados. A única etapa realizada direto na produção foi a prensagem, o restante do processo foi realizado totalmente em laboratório.

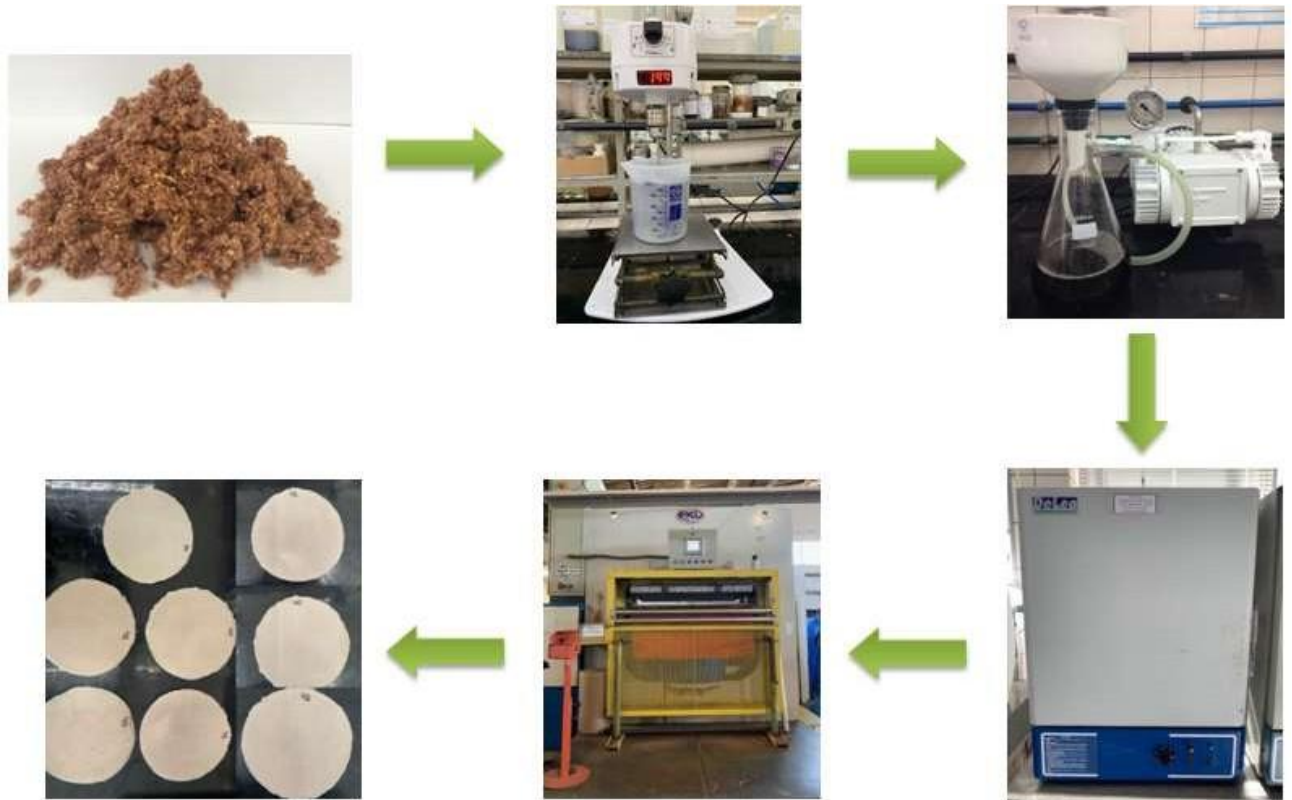


Figura 10 - Fluxograma do processo de fabricação das amostras em laboratório.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos obtidos foram caracterizados seguindo análises características de palmilhas de montagem para calçados. As análises realizadas foram medição de espessura, teor de umidade, absorção de umidade, densidade aparente, crescimento e encolhimento a 35°C, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de tração, resistência ao rasgo a seco e a úmido, e quebra visual em dobra simples. Estas análises estão detalhadas a seguir.

4.3.1 Espessura

Os ensaios de espessura foram realizados com o auxílio de paquímetro 530-114B-10 do fabricante Mitutoyo, que tem divisão de 0,05 mm. As amostras foram acondicionadas à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 5\%$ por 24 h antes das medidas. Foram realizadas 3 leituras em pontos diferentes de cada amostra.

4.3.2 Teor de umidade e absorção de umidade

A determinação do teor de umidade do compósito foi realizada com base na literatura disponível no laboratório da empresa. Para tal, utilizou-se o medidor de umidade Easy da empresa Bess Bollmann Drying & Control Systems.

As amostras foram acondicionadas à temperatura ambiente por 24 h e colocados em contato com os eletrodos do aparelho medidor sobre umas das superfícies da amostra de maneira que penetrassem no material e foi verificado o valor de umidade no visor (Figura 11). Foram feitas leituras em três pontos da amostra e reportada a média dos valores em percentual de umidade.



Figura 11 - Medição do teor de umidade nas amostras.

Os ensaios de absorção de umidade do material foram realizados conforme a ASTM D5229/D5229M - *Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials*.

O procedimento escolhido foi o método C que se refere às condições ambientais, que consiste em expor a amostra em uma câmara com umidade relativa do ar de 50% e à temperatura de 70°C. Foi pesada a amostra (mínimo de 5g) no início do teste e foi registrado o valor. Depois, foram realizadas pesagens durante o teste, retirando as amostras da câmara e as colocando em um recipiente fechado para resfriamento até ser manipulável. As amostras foram levemente secas antes da pesagem com uma toalha absorvente para retirar o excesso de umidade. O método exige no mínimo 4 pesagens e deve continuar até que o valor de absorção de umidade varie menos de 0,02% entre duas pesagens consecutivas. A análise foi realizada em triplicata. O resultado é expresso em percentual de absorção de umidade conforme a Eq. (1):

$$M \% = \left(\frac{W_i - W_o}{W_o} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

onde: M = umidade absorvida pelo material, em %; W_i = massa final da amostra, em g; W_o = massa inicial da amostra, em g.

4.3.3 Densidade aparente

Os ensaios de densidade aparente em couro regenerado foram realizados com base na norma NBR 2420 (2015) – Couro – Ensaio físicos e mecânicos – Determinação da densidade aparente, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

O método se baseia na determinação do volume total e da massa da amostra para determinar sua densidade aparente. As amostras foram cortadas com uma navalha em medidas padronizadas de 55 mm × 183 mm.

Foi efetuada a pesagem da amostra em balança analítica, e medidos comprimento, espessura e largura com um paquímetro. O método foi realizado em triplicata. O resultado foi calculado pela Eq. (2):

$$D = \frac{m \cdot 1000}{l \cdot c \cdot e} \quad (2)$$

onde: D = densidade aparente, em g/cm³; m = massa da amostra, em g; l = largura da amostra, em mm; c = comprimento da amostra, em mm; e = espessura da amostra, em mm.

4.3.4 Crescimento e encolhimento a 35°C

Os ensaios de crescimento do compósito foram realizados com base na literatura disponível no Laboratório da empresa e na experiência dos técnicos que acompanham as aplicações com os clientes.

O método consiste em expor a amostra à água e verificar seu crescimento. As amostras foram acondicionadas à temperatura ambiente por 24 h. Depois foram cortadas com uma navalha em medidas padronizadas, de 55 mm × 183 mm. Após, foi medida a largura inicial (direção A) e o comprimento inicial (direção B) da amostra, e mergulhada por 8 h em um béquer

de 5000 mL com 4000-5000 mL de água à temperatura de $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Após este tempo, as amostras foram retiradas da água e deixadas em descanso sobre papel toalha em ambas as faces por ≈ 10 min. Foi medida a largura final (direção A) e o comprimento final (direção B) da amostra, em triplicata. O resultado foi expresso em percentual da razão entre a área final e a inicial conforme a Eq. (3):

$$\% \text{ Crescimento} = \left[\frac{(A_2 \cdot B_2) \cdot 100}{(A_1 \cdot B_1)} \right] - 100 \quad (3)$$

onde: A_1 = largura inicial da amostra, em mm; A_2 = largura final da amostra, em mm; B_1 = comprimento inicial da amostra, em mm; B_2 = comprimento final da amostra, em mm.

Os ensaios de encolhimento a 35°C em compósito também foram realizados com base na literatura disponível no Laboratório da empresa e na experiência dos técnicos.

O método consiste em expor a amostra a $35 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 h e verificar seu encolhimento percentual. As amostras foram cortadas em medidas padronizadas, com a mesma navalha padrão do teste de crescimento. Após medir a largura e o comprimento inicial da amostra, esta foi colocada na estufa a $35 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 h. Depois, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas à temperatura ambiente por ≈ 30 min. A largura e o comprimento finais da amostra foram medidos, em triplicata. O resultado foi expresso em percentual da razão entre a área final e a inicial, conforme a Eq. (4):

$$\% \text{ Encolhimento} = 100 - \left[\frac{(A_2 \cdot B_2) \cdot 100}{(A_1 \cdot B_1)} \right] \quad (4)$$

onde: A_1 = largura inicial da amostra, em mm; A_2 = largura final da amostra, em mm; B_1 = comprimento inicial da amostra, em mm; B_2 = comprimento final da amostra, em mm.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) disponível no Centro de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram feitas imagens com 100 e 1000 \times de aumento. As amostras foram cortadas com o auxílio de um estilete e metalizadas com uma fina camada de ouro. O metalizador utilizado foi o *Sputercoater* SCD 050 da BAL-TEC ajustado para 100 s. Para as análises de MEV da

região de corte da amostra, foi utilizado o microscópio Jeol modelo JSM-6060. O *software* utilizado foi o *SEM Control User Interface Version 6.55*.

4.3.6 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados com base na norma NBR 14459 (2008) - Construção inferior do calçado - Solas, solados e materiais afins - Determinação da resistência à tração e alongamento na ruptura da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

O método baseia-se na determinação da força necessária para romper o material em um dinamômetro.

As amostras foram acondicionadas à temperatura ambiente por 24 h, em seguida cortadas com uma navalha padrão nas medidas recomendadas, que estão apresentadas na Tabela 2. A Figura 12 A-B mostra o modelo de pinça utilizada no ensaio e a geometria do corpo de prova para o ensaio.

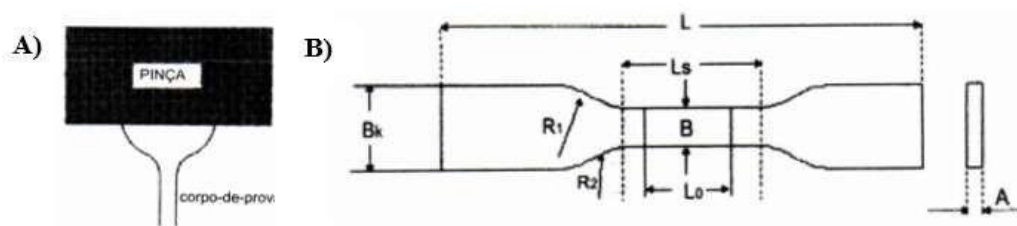


Figura 12 - A) Modelo de garra tipo pinça, e B) Geometria do corpo de prova para o ensaio (ABNT NBR 14459, 2008).

Tabela 2 - Dimensões do corpo de prova para o ensaio de tração.

L	115 mm
B_k	25± 1,0 mm
L_s	33± 2,0 mm
B	6,0± 0,05 mm
R₁	25± 1,0 mm
R₂	14± 1,0 mm
L₀	25± 2,0 mm
A (materiais compactos)	2,0± 0,1 mm
A (materiais celulares)	5,0± 0,1 mm

Fonte: ABNT NBR 14459, 2008.

Antes do ensaio, foram medidas a espessura e a largura a partir do meio de cada corpo de prova com um paquímetro. A amostra foi colocada no dinamômetro (Figura 13 A-B) e o ensaio foi realizado a uma velocidade de 100 mm/min utilizando uma célula de carga de 500 kgf e obteve-se a força máxima na ruptura. Os ensaios foram realizados em triplicata e a resistência foi calculada pela Eq. (5):

$$T = \frac{F \cdot 9,8066}{e \cdot L_s} \quad (5)$$

onde: T = resistência à tração, em N/mm²; F = força máxima de ruptura, em kgf; e = espessura do corpo de prova, em mm; L_s = largura a partir do meio do corpo de prova, em mm.

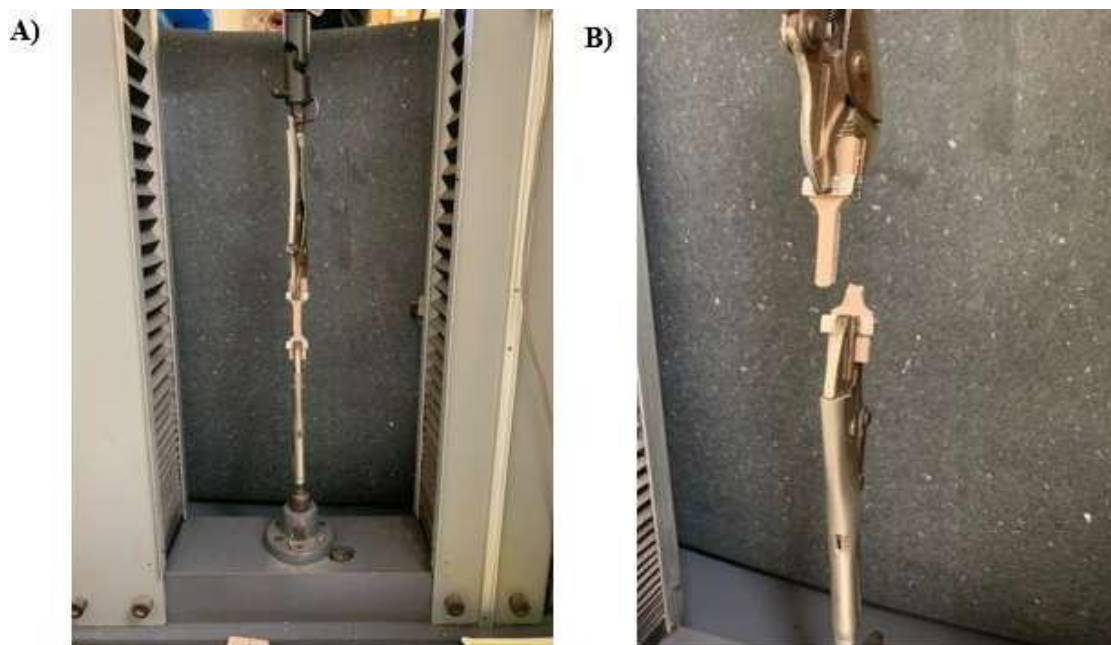


Figura 13 - A) Ensaio de tração no dinamômetro, e B) Aspecto final do corpo de prova.

As medidas de alongamento máximo (mais corretamente, deformação máxima) foram obtidas baseado também na norma NBR 14459 (ABNT, 2008). Para tal, é necessário conhecer os comprimentos inicial e final da amostra no momento da ruptura. O método foi realizado em triplicata e utilizou-se a Eq. (6):

$$A \% = \left(\frac{L_f - L_o}{L_o} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

onde: A = alongamento na ruptura, em %; L_f = comprimento final do segmento marcado, em mm; L_0 = comprimento de medição, $25 \pm 2,0$ mm.

4.3.7 Resistência ao rasgo seco e úmido

Os ensaios de resistência ao rasgo a seco e a úmido do compósito foram realizados com base na norma NBR 14457 (2013) – Construção inferior do calçado – Solas, solados e materiais afins - Determinação da resistência à continuação de um rasgo paralelo à superfície, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Esta norma define o método para determinação da resistência à continuação de um rasgo paralelo à superfície de solas, solados e materiais afins, utilizados em calçados, e possibilita a avaliação da coesão interna do material, que pode ser relacionada com sua tendência à delaminação durante o ensaio de aptidão à colagem.

O método se baseia na determinação da força máxima necessária para dar continuidade a um rasgo paralelo à superfície do material, a seco e também a úmido, levando-se em conta a largura do mesmo e com a ajuda de um dinamômetro. As amostras foram acondicionadas à temperatura ambiente por 24 h e em seguida cortadas com uma navalha de corte padrão em medidas padronizadas, de $150 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, como pode ser visto na Figura 14 A-B. Foi efetuado um rasgo inicial de $\approx 30 \pm 5 \text{ mm}$ de comprimento em uma das extremidades do corpo de prova paralelo às superfícies superior e inferior, utilizando um estilete ou divisora.

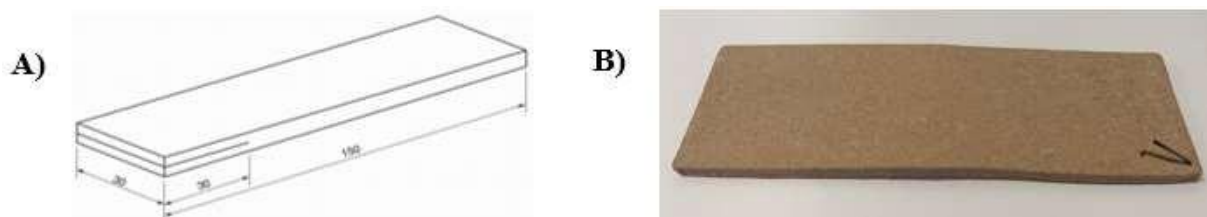


Figura 14 - A) Modelo de corpo de prova com rasgo inicial (ABNT NBR 14457, 2013), e B) Amostra após corte no molde.

Para o rasgo a úmido, as amostras cortadas nas medidas padronizadas foram mergulhadas por 120 min em um béquer que continha 4000-5000 mL de água à temperatura de $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Após, as amostras foram retiradas da água e deixadas em descanso sobre papel toalha em ambas as faces por ≈ 10 min. O restante do método é o mesmo do ensaio de rasgo a seco descrito. No dinamômetro, foi encontrada a força máxima na ruptura (Figura 15 A-B), o ensaio foi realizado em triplicata e a resistência ao rasgo, em N/mm, é calculada pela Eq. (7):

$$\text{Resistência ao rasgo, } N/mm = \frac{F \cdot 9,8066}{L} \quad (7)$$

onde: F= força máxima na ruptura, em kgf; L= largura do corpo de prova, em mm.

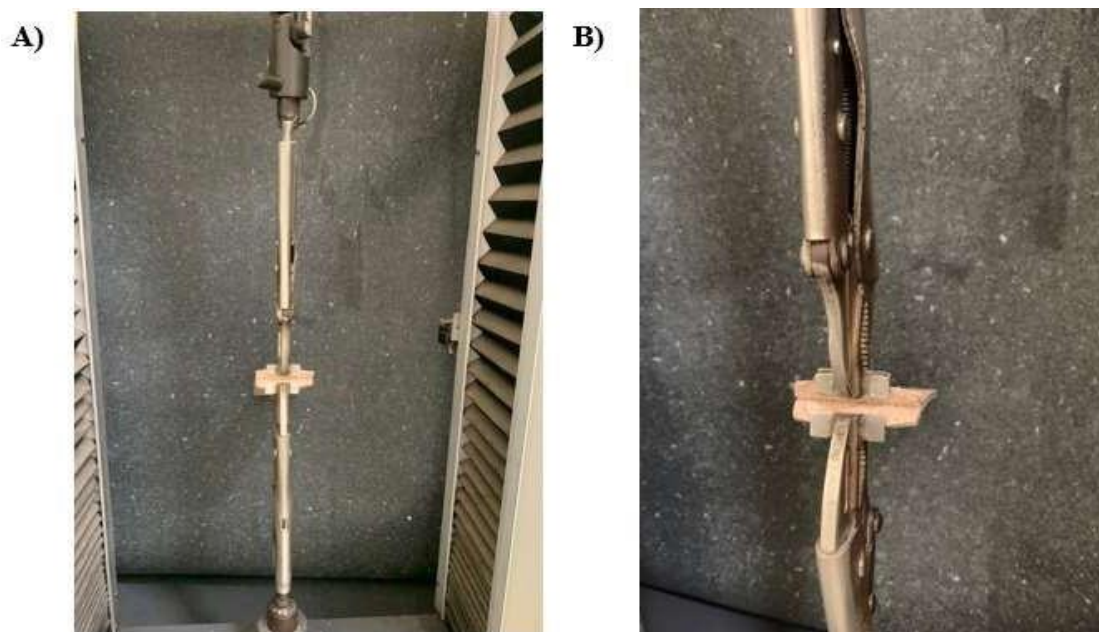


Figura 15 - A) Ensaio de resistência ao rasgo, e B) Imagem aproximada.

4.3.8 Quebra visual em dobra simples

O ensaio de determinação visual do grau de quebra em dobra simples do compósito foi realizado com base na literatura disponível no laboratório da empresa e na experiência dos técnicos que visitam os clientes. As amostras foram condicionadas à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 5\%$ por 24 h e cortadas no tamanho de $183 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$.

O ensaio foi realizado juntando uma ponta da amostra à outra no sentido vertical e aplicando uma força no centro do corpo de prova, onde se forma a dobra, como pode ser observado na Figura 16. Em seguida, se observa o comportamento do material referente à existência ou não de quebra na dobra. O resultado é expresso em grau conforme a Tabela 3. Este ensaio é visual e foi realizado em duplicata.



Figura 16 - Teste visual de quebra em dobra simples.

Tabela 3 - Avaliação do grau no teste visual de quebra.

Número do Grau	Avaliação
1	Rompimento total na espessura do corpo de prova
2	Rompimento parcial das fibras
3	Desprendimento das fibras
3,5	Leve desprendimento das fibras
4	Sem alteração

4.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os resultados obtidos para os testes de teor de umidade, absorção de umidade, densidade aparente, crescimento, encolhimento e propriedades mecânicas foram submetidos a testes de aplicação de análises de variância simples (ANOVA). Sempre quando a hipótese nula foi rejeitada, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%. Foram elaborados gráficos de barras para comparação entre as diferentes famílias para as análises de ANOVA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização mecânica, físico-química e também as micrografias dos materiais compósitos formulados conforme descrito no capítulo anterior. O diferencial explorado nesta dissertação está na incorporação de resíduos têxteis de poliéster gerados pela indústria de calçados e componentes que, em sua grande maioria, são descartados em aterros industriais, gerando custos e um passivo ambiental às empresas. O avanço tecnológico está na incorporação destes resíduos na formulação de materiais compósitos com a resina polimérica de poliacetato de vinila para o desenvolvimento de um componente para calçados, neste caso, planta para palmilha de montagem, que volta para a mesma cadeia produtiva (calçadista).

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

5.1.1 Espessura

De acordo com Robbins *et al.*, (1992) a construção do soldado dos calçados é um fator que influencia a estabilidade durante a locomoção, especialmente para pessoas idosas. A dureza e a espessura do solado, entressola e palmilha geram mais estabilidade para as pessoas segundo o estudo.

Na Figura 17 estão apresentados os valores de espessura das amostras. Como esperado, a espessura do material final aumentou à medida que se adicionou mais de resíduo de tecido de PES nas amostras. Isso ocorreu já que, no laboratório, não havia como controlar essa característica durante o processamento. Porém, no caso da fabricação em escala industrial, há o controle e ajuste de espessura no final da esteira que faz o deságue do material.

A espessura das amostras não será um critério de reprovação, e foi usada apenas para fins comparativos e como controle de qualidade do processo.

Para este material de palmilha de montagem, a especificação de espessura é de 2,0 a 3,5 mm. A faixa de valores especificados para esta característica está apresentada na Figura 17, e nas figuras similares que virão neste capítulo, como duas retas roxas.

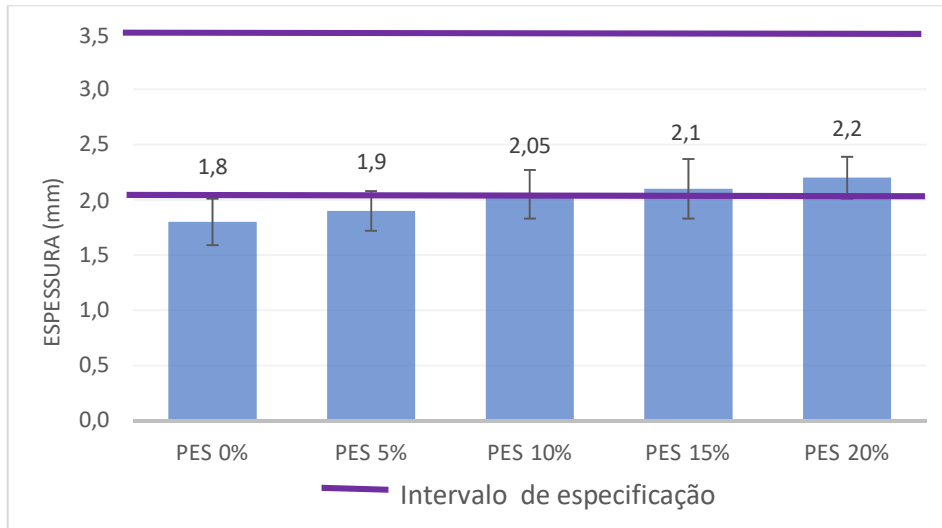


Figura 17 - Gráfico da espessura das amostras.

5.1.2 Teor de umidade

Na Figura 18 estão apresentados os resultados para a determinação do teor de umidade das amostras. Os resultados foram satisfatórios e todas as amostras foram aprovadas já que todos ficaram dentro do parâmetro estabelecido deste material para o teor de umidade que é de $11 \pm 5\%$.

Entretanto, pode-se observar na Figura 18 que os teores de umidade foram maiores que o padrão, sendo este aumento de aproximadamente 5,88%, 9,43%, 7,1% e 8,86% para as amostras PES 5%, PES 10%, PES 15% e PES 20%, respectivamente. Portanto os resíduos de tecido de PES utilizados contribuíram para um pequeno aumento de umidade no material.

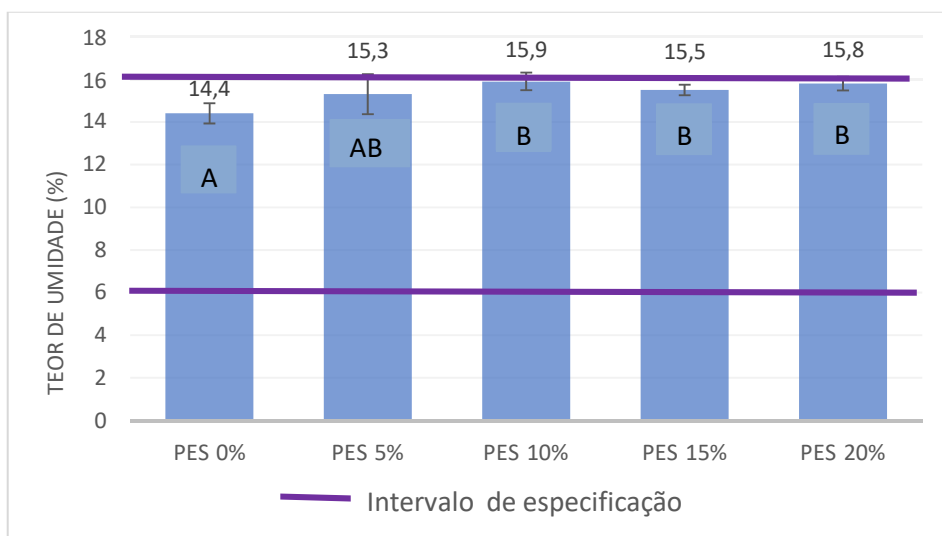


Figura 18 - Gráfico de teor de umidade das amostras.

De fato, através da análise estatística ANOVA, foi encontrado um Valor-p de 0,0088. Portanto, as diferenças encontradas foram estatisticamente significativas, considerando um valor de 5% de significância. O teste de Tukey foi usado para avaliar diferenças entre os valores encontrados nas amostras e, neste caso, vê-se que o padrão PES 0% e a amostra PES 5% não diferiram significativamente entre si. As amostras PES 10%, PES 15% e PES 20% foram similares, mas com uma média significativamente maior que a amostra padrão.

5.1.3 Absorção de umidade

Na Figura 19 pode-se observar a variação da absorção de umidade com o tempo para as diferentes amostras avaliadas. As amostras com 5 a 20% de resíduo de PES tiveram um comportamento muito similar ao longo da análise, e que a amostra padrão alcançou um valor mais baixo.

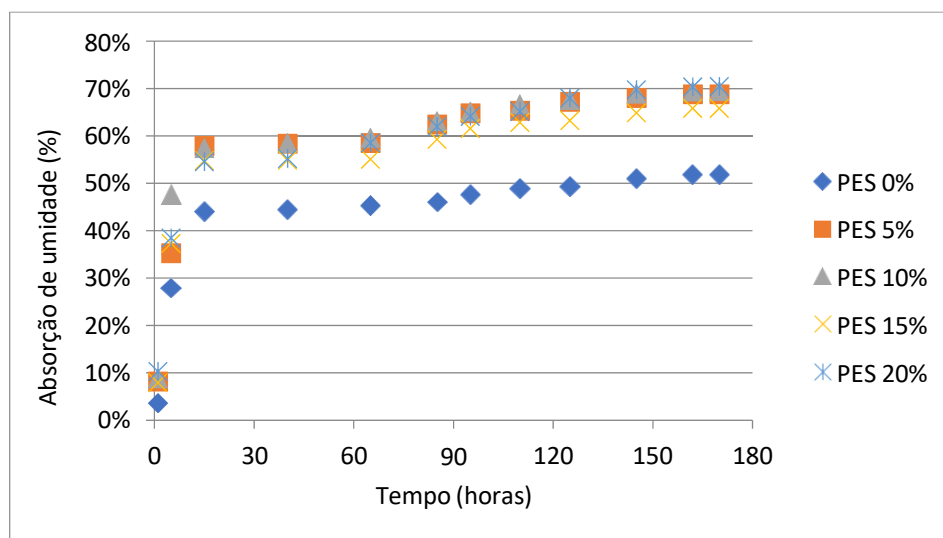


Figura 19 - Gráfico da curva de absorção de umidade das amostras.

Na Figura 20 podem ser observados os valores finais de absorção de umidade para cada amostra na última pesagem realizada. O valor-P calculado pelo método ANOVA resultou em 0,0003, portanto os resultados encontrados são estatisticamente diferentes para 5% de significância. O resultado do teste de Tukey pode ser observado também na Figura 20, e vê-se que as amostras PES 5%, PES 10%, PES 15%, PES 20% foram consideradas estatisticamente similares e todas diferentes (maiores) da amostra padrão PES 0%.

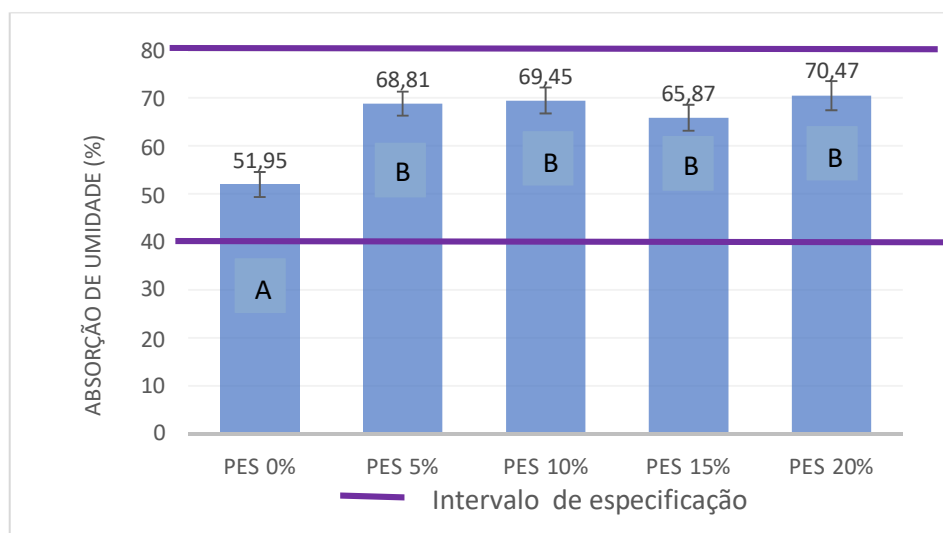


Figura 20 - Gráfico da absorção de umidade das amostras.

Laftah e Rahman (2019) avaliaram a absorção de umidade de um compósito fabricado com 20:80 casca de arroz: farelo de arroz, com 30 partes de resina PVAc o que resultou em um material com 1,3% de absorção de umidade. Rushanovich *et al.*, (2016) produziram um material com PVAc e fibras naturais de madeira de pinho (50:50) e avaliaram a absorção de umidade, que alcançou 10%. Por outro lado, Castro (2011) avaliou a absorção de umidade de resíduos de couro de *wet blue*, que é o couro após a etapa de curtimento ao cromo, e encontrou um valor de 183% de absorção. Segundo Kanagaraj *et al.* (2015) e Kelly *et al.* (2018), considerando o colágeno um material normalmente rico em grupos amina e carboxila, é razoável supor que a absorção de umidade seja devido à facilidade de ligações de H entre os dipolos elétricos das moléculas de água e estes grupos.

Por isso, pode-se inferir que a elevada absorção de umidade das amostras testadas é devida principalmente ao farelo de couro *wet blue*. Além disso, a diferença entre o padrão e as amostras testes foi em torno de $\approx 30\%$ que provavelmente se deve aos produtos químicos incorporados no processamento destes tecidos de poliéster, para deixar o tecido hidrofílico facilitando a limpeza do mesmo, já que a fibra de poliéster é um material hidrófobo (PINTO, 2019). Outro fator que pode ter ocasionado o aumento da absorção de umidade em relação ao padrão foram os espaços vazios, observado nas micrografias MEV. Estes vazios podem ter facilitado a entrada de água no material.

Apesar de terem sido encontrados valores mais altos nas amostras com PES em relação ao padrão, os valores são aceitáveis e estão dentro dos limites de tolerância estabelecidas para a absorção de umidade que é de $60 \pm 20\%$. Portanto, todas as amostras foram aprovadas nesta avaliação, podendo ser utilizado até 20% de resíduos de PES no material.

5.1.4 Densidade aparente

A Figura 21 apresenta os resultados do ensaio de densidade aparente. Pode-se verificar que a densidade das amostras estudadas diminuiu com a adição de resíduo de tecido de PES. Segundo Kelly *et al.*, (2018) a densidade das fibras de couro é $0,25 \text{ g/cm}^3$, já a densidade da resina PVAc é em torno de $1,18 \text{ g/cm}^3$ (NAKANISHI e KURATA, 1960). A densidade do poliéster fica em torno de $1,12$ a $1,15 \text{ g/cm}^3$ (CAETANO *et al.*, 2016). A diminuição da densidade com a adição dos resíduos de PES pode ser explicada porque a espessura do material também aumentou. Outro fator que pode ter influenciado é se a interação entre a fibra de PES e a resina PVAc tiver sido baixa gerando mais pontos vazios a medida que foi sendo adicionado mais fibras de PES o que pode ter ocasionado a diminuição da densidade do material (DE MORAES *et al.*, 2018).

Através do método ANOVA, foi calculado o valor-p que resultou em $0,0004$, o que indica que os valores são estatisticamente diferentes considerando uma significância de 5%. As amostras PES 0% e PES 5% não possuem diferença significativa entre elas. Já as amostras PES 10% e PES 15% foram similares entre si e intermediárias com relação às outras amostras. A amostra PES 20% apresentou densidade significativamente menor que todas as demais.

A especificação para o valor de densidade para palmilha de montagem é de $1,0 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$, conforme indicado na Figura 21. Ou seja, todas as amostras estudadas ficaram dentro da exigência, sendo consideradas aprovadas.

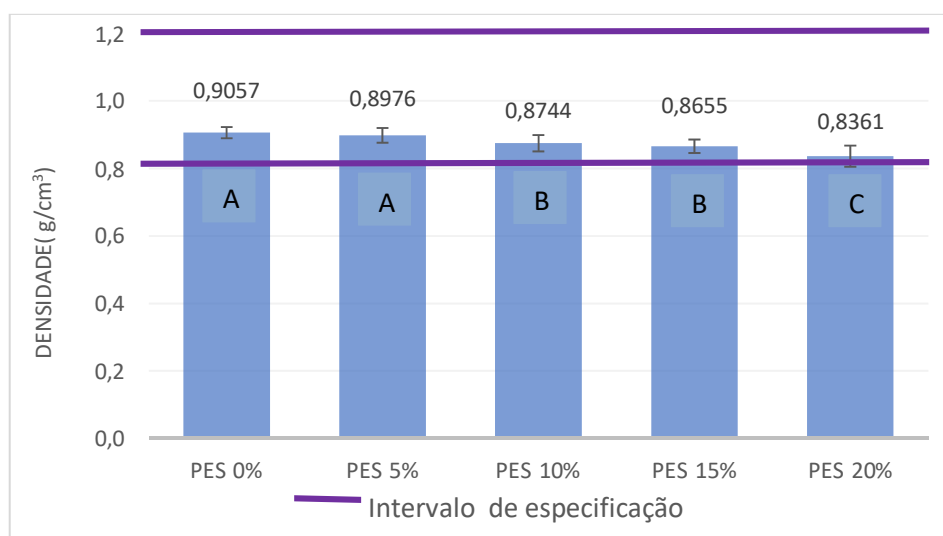


Figura 21 - Resultados de densidade das amostras.

5.1.5 Crescimento e encolhimento em compósito

Os resultados encontrados no ensaio de crescimento das amostras estão apresentados na Figura 22. O percentual de crescimento diminuiu com o aumento da quantidade de resíduos de PES, ou seja, o tecido de PES ajudou na estabilidade dimensional do material.

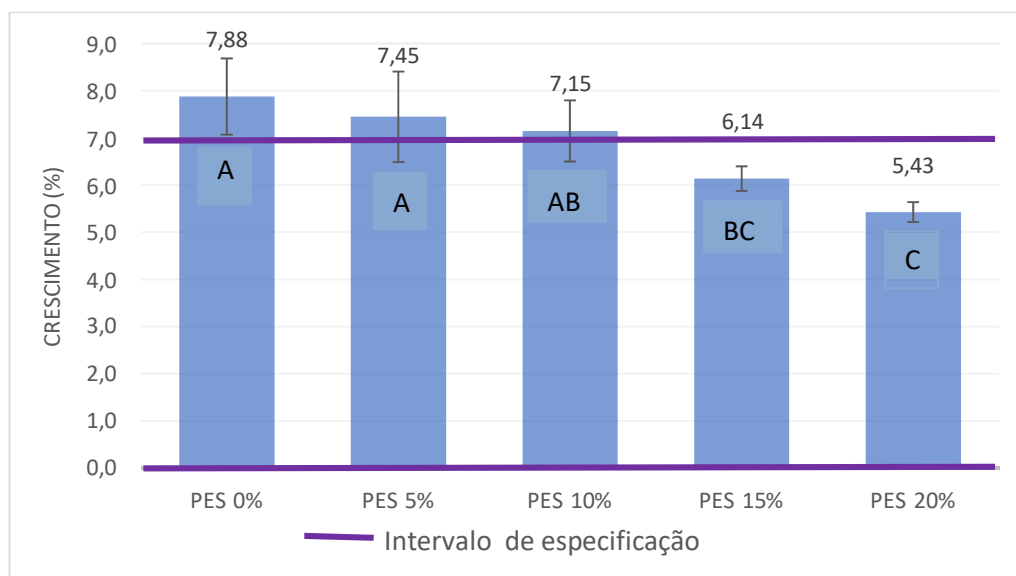


Figura 22 - Resultados de crescimento das amostras.

Os resultados apresentaram similaridade considerando o valor-p calculado pelo método ANOVA que foi de 0,0002, para uma significância de 5%. As amostras PES 0%, PES 5% e PES 10% não mostraram diferenças significativas entre si. Porém, as demais amostras foram estatisticamente similares e menores que o padrão.

O valor especificado para o teste de crescimento para este material é de até 7,0%. A amostra padrão produzida em laboratório gerou um resultado de 7,88% de crescimento, valor acima do obtido no processo de fabricação industrial real, que chega a 5,0%. À medida que se adicionou mais resíduos de PES nas formulações, o crescimento observado diminuiu, ficando próximo ou dentro do requisito. Então, todas as amostras com PES foram consideradas aprovadas.

A Figura 23 mostra os resultados do teste de encolhimento encontrados para as diferentes amostras. O percentual de encolhimento diminuiu com a adição de resíduos de PES na formulação, o que comprova que este auxilia na estabilidade dimensional do material (PHIRI *et al.*, 2019).

O valor-p encontrado pelo método ANOVA para o teste de encolhimento foi de 0,0003, para uma significância estatística de 5%. Com relação ao teste de Tukey, as amostras PES 0%, PES 5%, PES 10% e PES 15% não mostraram diferenças significativas entre si, sendo consideradas iguais estatisticamente. Já a amostra PES 20% diferiu das demais.

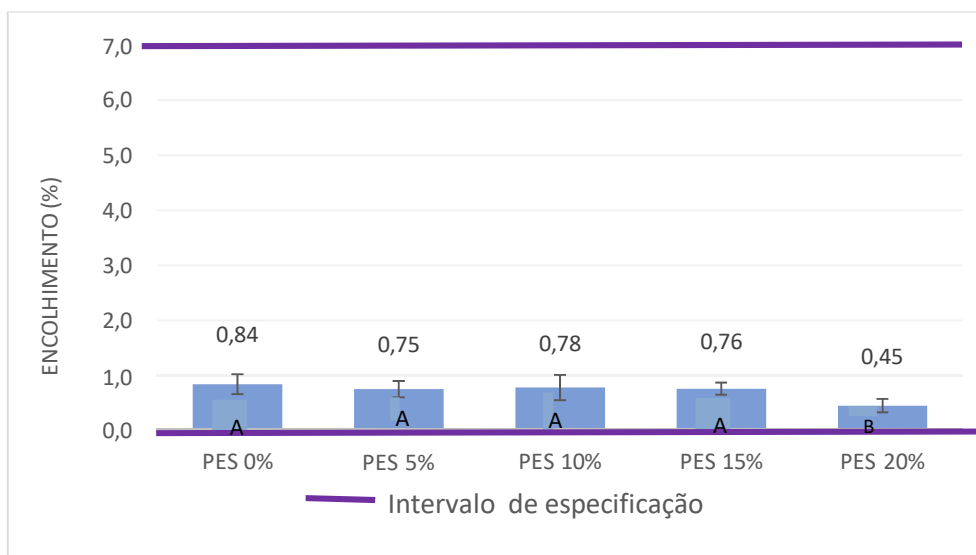


Figura 23 - Resultados de encolhimento das amostras.

De acordo com Amaro *et al.*, (2014) o encolhimento de materiais poliméricos para calçados pode ser afetado pela composição, tipos de aditivos e processamento. Isto pode interferir em outras propriedades da sola como dureza que por razões de conforto não pode ser nem muito alta e nem muito baixa.

Os resultados são considerados satisfatórios pois ficaram bem abaixo do valor máximo que é 2% de encolhimento recomendado para a utilização em calçado (ROBINSON, 2016). Este autor reportou um valor de 0,45% de encolhimento para 90% de EVA e 10% de resíduos de laminados sintéticos de poliuretano moídos de palmilha de montagem.

A especificação da empresa MK QUÍMICA baseada em produtos de mercado para este teste é de máximo 7%. Portanto, todas as amostras testadas foram consideradas aprovadas.

5.2 CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS

5.2.1 Propriedades em tração

Os resultados de resistência à tração das amostras avaliadas estão apresentados na Figura 24. Como pode ser observado, a resistência à tração do material diminuiu à medida que

foi adicionado mais resíduo de PES na formulação do compósito. Isso indica que os resíduos de tecido de poliéster atuaram somente como carga de enchimento, não colaborando para a resistência do material.

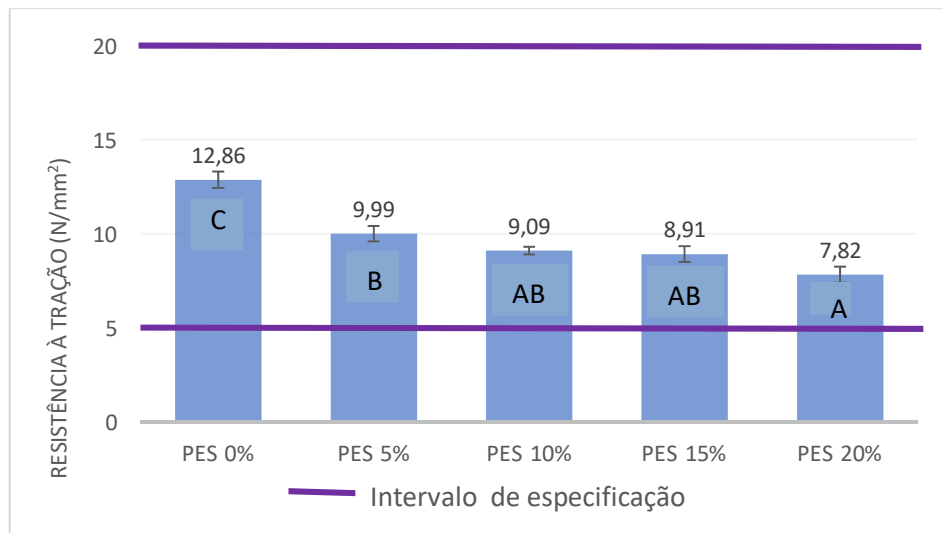


Figura 24 - Resultados de resistência à tração das amostras.

Com a análise ANOVA, foi encontrado o valor-p de 0,0002, o que indica que as amostras tiveram resultados similares, considerando 5% de significância entre os valores. Com relação à avaliação pelo teste de Tukey, a amostra padrão PES 0% foi considerada estatisticamente diferente das demais. As amostras PES 5%, PES 10% e PES 15% foram intermediárias e consideradas similares entre si, enquanto a amostra PES 20% diferiu das amostras PES 0%, PES 5%, como pode ser observado na Figura 24.

Uma justificativa para a queda de resistência está relacionada à maior tendência de formar aglomerados com o aumento do teor de resíduos de tecido de PES, o que dificultou a moldagem e posterior compactação do material, causando uma maior formação de vazios nas amostras, com impacto negativo na resistência à tração em relação à amostra padrão. Mesmo assim, os resultados são considerados satisfatórios, pois ficaram acima do valor mínimo recomendado que é de 7 N/mm² para materiais de planta para palmilha de montagem (ROBINSON, 2016).

Como comparativo, Wu e Xiao (2015) encontraram um valor similar de resistência à tração para um compósito de PVAc e fibras naturais de casca de arroz e reportaram, para a melhor formulação (50:50), um valor de 8,34 Mpa de resistência à tração.

Rushanovic *et al.* (2016), também com a resina de PVAc e com fibras naturais de madeira de pinho, obtiveram 19 MPa de resistência à tração com 10% de fibras e 12 MPa com

50% de fibras, ou seja, uma clara tendência de diminuição da resistência com o aumento do teor de madeira.

Então, sobre esta propriedade, pode-se verificar que todas as amostras testadas estiveram dentro dos parâmetros estabelecidos pela empresa MK QUÍMICA para uso como palmilha de montagem, que é de 5 a 20 MPa.

Na Figura 25 são apresentados os resultados de alongamento máximo das amostras de compósitos formuladas. O alongamento máximo do material também decaiu à medida que aumentou a quantidade de resíduo de tecido de poliéster na formulação. A justificativa para esta queda é similar à anterior, e está relacionada à maior tendência de formação de aglomerados e à qualidade do material final.

O valor-p encontrado para este ensaio foi de 0,0001, portanto os resultados de alongamento indicaram similaridade conforme a ferramenta estatística ANOVA, considerando 5% de significância. Com o teste de Tukey, pode-se verificar que o padrão PES 0% apresentou diferença significativa com relação às outras amostras. Já as demais amostras, PES 5%, PES 10%, PES 15% e PES 20%, não mostraram diferença significativa entre si.

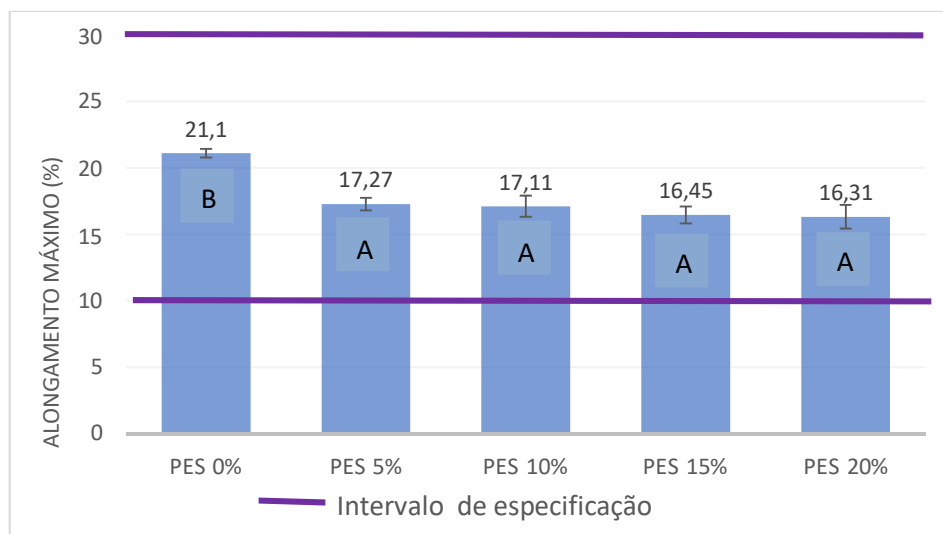


Figura 25 - Resultados de alongamento máximo das amostras.

Um resultado similar foi relatado por Dahlan e Doyan (2018) para um compósito de PVAc e fibras naturais de amendoeira, 60:40, com um alongamento máximo de 18,1% e uma queda com o aumento do teor de fibras no material, chegando a 3,05% com 70% de fibras naturais.

Wu e Xiao (2015) encontraram um alongamento máximo de 20,9% para resina PVAc e fibra natural casca de arroz (50:50), e a redução do alongamento com a diminuição da quantidade de PVAc foi relacionado à redução dos pontos de ligação dentro do material.

Assim, com relação ao alongamento máximo, houve uma clara diminuição quando se adicionou o resíduo de PES. Ainda assim, os valores encontrados para todas as amostras estiveram dentro da especificação para este ensaio, que é de $20 \pm 10\%$.

5.2.2 Resistência ao rasgo seco e úmido

Os resultados do ensaio de resistência ao rasgo seco são apresentados na Figura 26. Conforme apresentado, a resistência ao rasgo seco diminuiu à medida que aumentou a quantidade de resíduos de PES no material. Pela ANOVA, foi encontrado um valor-p de 0,0006, ou seja, os resultados de resistência ao rasgo seco foram estatisticamente significativos, considerando uma significância de 5%. No teste de Tukey, a amostra PES 0% que é a padrão, foi considerada estatisticamente diferente das demais. As amostras PES 5% e PES 10% foram consideradas estatisticamente iguais entre si e diferentes das demais. As amostras PES 15% e PES 20% não tiveram diferenças significativas entre si, mas foram inferiores às demais.

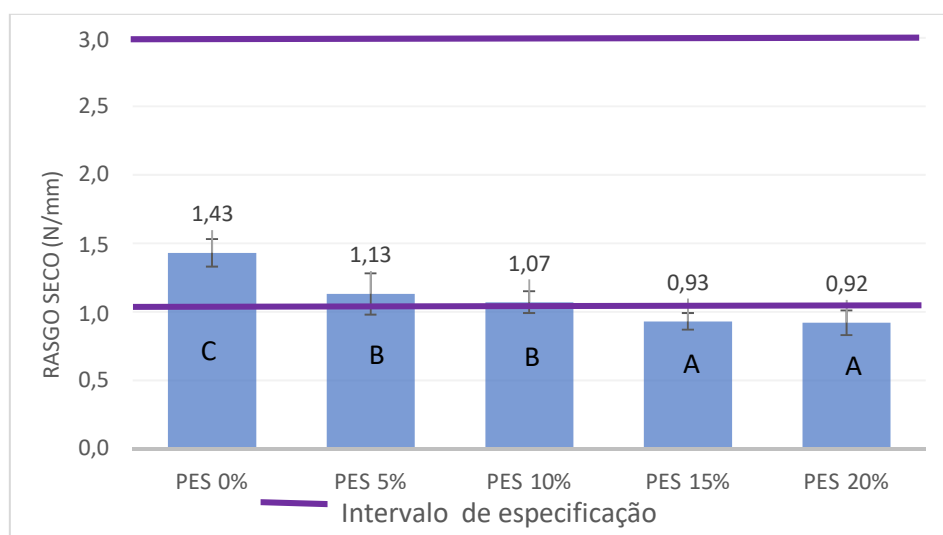


Figura 26 - Resultados de resistência ao rasgo seco das amostras.

A especificação para este ensaio é de $2,0 \pm 1,0$ N/mm, portanto apenas as amostras PES 5% e PES 10% foram aprovadas, mesmo assim apresentando uma redução percentual em relação à amostra padrão de $\approx 21,9\%$ e $\approx 25,1\%$, respectivamente. As amostras PES 15% e PES 20% foram reprovadas, com resistência abaixo de 1,0 N/mm.

De acordo com Hossain *et al.* (2021) é essencial avaliar a força de resistência ao rasgo para determinar a qualidade do material e para avaliar a resistência na área mais fraca.

A Figura 27 exibe os resultados do ensaio de resistência ao rasgo úmido. Como pode-se observar, as médias decresceram à medida que foi adicionada uma maior quantidade dos resíduos de PES. A perda de resistência em relação ao padrão foi de $\approx 12,8\%$ para 5% de resíduos de PES, $\approx 22,0\%$ para 10%, $\approx 32,5\%$ para 15% e de $\approx 43,0\%$ para 20% de PES.

Pela ANOVA, o cálculo do valor-P resultou em 0,0059, isto é, os resultados apresentaram similaridade, considerando uma significância de 5%. Com relação ao teste de Tukey, pode-se verificar que as amostras PES 0%, PES 5% e PES 10% não tiveram diferenças significativas entre si. Já as amostras PES 15% e PES 20% foram similares entre si e inferiores à demais.

Segundo a especificação determinada para este ensaio, que é de $1,3 \pm 0,8$ N/mm, as amostras PES 5%, PES 10% e PES 15% foram aprovadas. Apenas a amostra PES 20% foi reprovada pois ficou abaixo do valor mínimo de 0,5 N/mm.

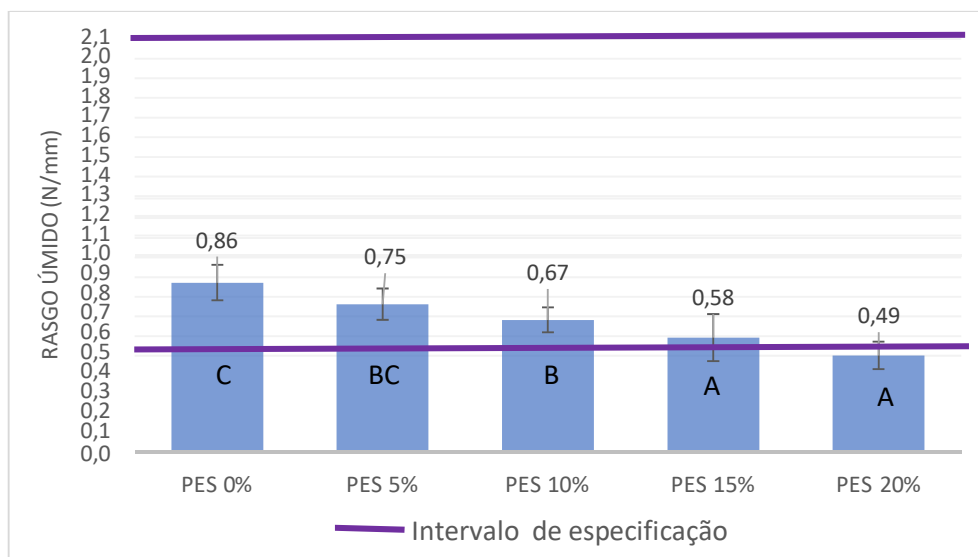


Figura 27 - Resultados de resistência ao rasgo úmido das amostras.

5.2.3 Quebra visual em dobra simples

Os resultados do teste visual de quebra em dobra simples das amostras são apresentados na Figura 28. Este resultado é expresso em um grau, descrito anteriormente na Tabela 3, sendo o 1 o pior comportamento e 4 o melhor comportamento. Houve uma diminuição do grau de quebra à medida que sendo acrescentou mais resíduos de tecido de PES na composição.

Vê-se também na Figura 28 que as amostras PES 5% e PES 10% foram aprovadas, estando dentro do parâmetro estabelecido para este ensaio que é grau 3 a 4, onde pode ocorrer no máximo desprendimento de fibras. Já as amostras PES 15% e PES 20% foram reprovadas pois tiveram avaliação em grau 2 com rompimento parcial das fibras.

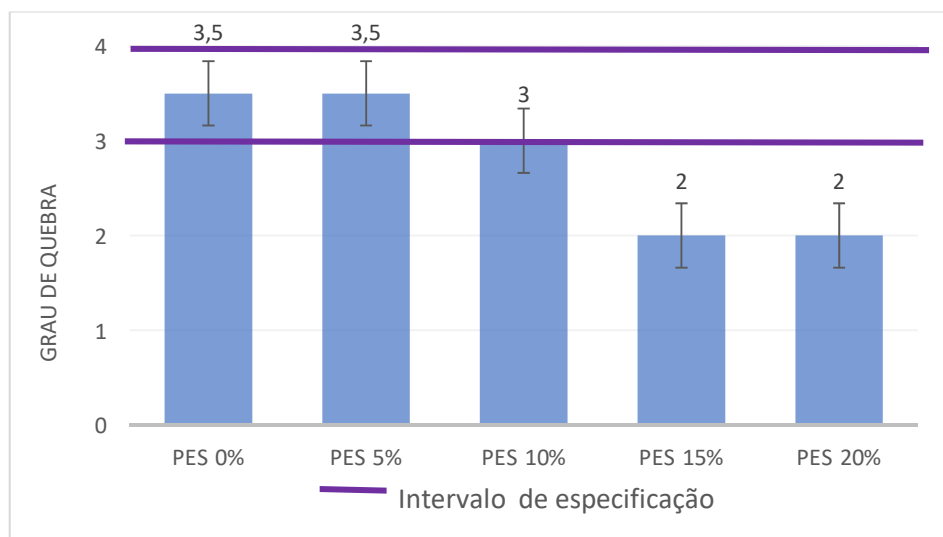


Figura 28 - Resultados de análise de quebra visual em dobra simples das amostras.

5.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA

Nesta seção são apresentadas as micrografias MEV para cada amostra de material compósito. Avaliando a Figura 16, pode-se observar que as amostras tiveram boa compactação em geral. Nas microscopias com aumento de 100 \times , vê-se que houve uma maior tendência de formação de aglomerados dos resíduos com o aumento da quantidade de resíduos de tecido de PES no material, como indicado pelas setas brancas. Estes aglomerados indicam que o processo de mistura ou preparação do material pode ter sido ineficiente (SHARMA *et al.*, 2020; THIRUCHITRAMBALAM *et al.*, 2020).

Com as micrografias MEV com aumento de 1000 \times , pode-se observar também presença de vazios nas amostras, indicadas por flechas amarelas na Figura 29. Estes vazios podem atuar como concentradores de tensão e iniciadores de trinca, podendo resultar na diminuição da resistência mecânica (GRIGORESCU *et al.*, 2020; RAMAMOORTHY *et al.*, 2014). Os vazios e a compactação deficiente do material podem também aumentar a absorção de água do material, pois esta poderia entrar com mais facilidade nos espaços vazios, onde não há fibras ou resina (CHEN *et al.*, 2021; THIRUCHITRAMBALAM *et al.*, 2020).

De acordo com Laftah e Wan Abdul Rahman (2019) a adesão interfacial é atribuída a força química e interação física nos compósitos. Portanto, o alto teor de vazios presente nas amostras com maior teor de resíduos de tecido de PES indicam a baixa compatibilidade entre as fases, com uma interação fraca entre a matriz de PVAc e os materiais utilizados como reforço.

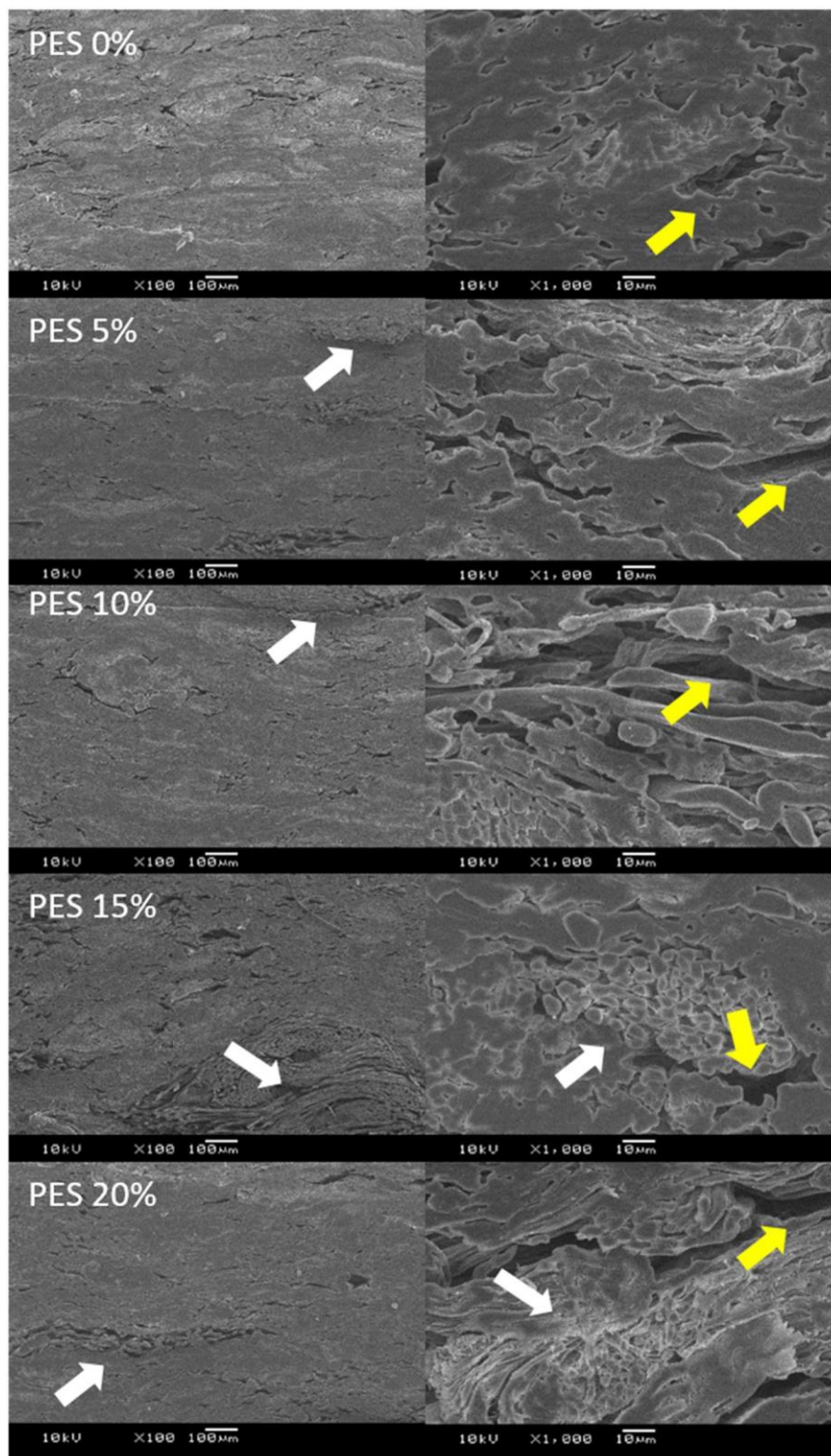


Figura 29 - Micrografias MEV das diferentes amostras, com aumento de 100 e 1000x.

5.4 AVALIAÇÃO FINAL

Na Tabela 4 a seguir tem-se uma compilação com todas as avaliações das diferentes amostras estudadas. Para a elaboração das especificações deste material compósito para uso como palmilha de montagem foram avaliados diversos materiais tradicionalmente utilizados pela indústria calçadista. Estes dados foram compilados e sobre estes valores foram definidas as especificações técnicas exigidas pelo mercado para a palmilha de montagem.

Como já discutido anteriormente a medida da espessura foi um teste realizado somente para critério de comparação e verificação da padronização das amostras, portanto este resultado não foi considerado relevante. Porque na fabricação em laboratório não tinha como ajustar a espessura do material durante o processo.

No teste de crescimento percentual, a amostra padrão deu o maior resultado ficando acima do limite máximo que é 7%, mostrando que também para este teste houve uma variação no resultado entre fabricação industrial e fabricação em laboratório. Porém à medida que se acrescentou mais resíduo de tecido de PES este valor percentual de crescimento reduziu, ou seja, foi melhorando a estabilidade dimensional das amostras. Por isso todas as amostras foram consideradas aprovadas.

Ainda pela Tabela 4, vê-se que as amostras aprovadas para uso como palmilha de montagem para calçado são a PES 5% e PES 10%, que atenderam todos os parâmetros especificados para este tipo de material nestas condições de fabricação no laboratório em todas as análises realizadas.

Também pode-se observar que a amostra PES 15% foi reprovada nos ensaios de resistência ao rasgo seco e no teste de quebra visual, com resultados inferiores ao limite aceitável.

A amostra PES 20% teve uma performance ainda inferior comparada a todas as demais, sendo reprovada nos ensaios de resistência ao rasgo seco, resistência ao rasgo úmido e no teste de quebra visual.

Tabela 4 – Compilação global dos resultados.

	PES 0% Padrão	PES 5%	PES 10%	PES 15%	PES 20%	Especificação comercial
Densidade (g/cm ³)	0,9057	0,8976	0,8744	0,8655	0,8361	1,0 ± 0,2
Espessura (mm)	1,8	1,9	2,05	2,1	2,2	2,0 a 3,5
Umidade (%)	14,4	15,3	15,9	15,5	15,8	11 ± 5
Absorção (%)	51,72	68,81	69,15	65,87	70,47	60 ± 20
Crescimento (%)	7,88	7,45	7,15	6,14	5,43	3,5 ± 3,5
Encolhimento (%)	0,84	0,75	0,78	0,76	0,45	3,5 ± 3,5
Resistência à tração (MPa)	12,86	9,99	9,09	8,91	7,82	12,5 ± 7,5
Alongamento máximo (%)	21,10	17,27	17,11	16,45	16,31	20 ± 10
Resistência ao rasgo seco (N/mm)	1,43	1,13	1,07	0,95	0,92	2,0 ± 1,0
Resistência ao rasgo úmido (N/mm)	0,86	0,75	0,67	0,58	0,49	1,3 ± 0,8
Quebra visual (grau)	3,5	3,5	3	2	2	3 a 4

Legenda:

- Resultado não reprovava a amostra
- Amostra aprovada
- Amostra reprovada

6. CONCLUSÃO

Nesta dissertação foi realizada uma pesquisa para o reaproveitamento de resíduos de tecido de poliéster da indústria do calçado pela sua incorporação em um material compósito, assim avaliando a viabilidade deste novo material com custo mais baixo e com viés ecológico. O reaproveitamento ou a reciclagem de resíduos são temas de muita relevância devido aos impactos negativos causados ao meio ambiente e à qualidade de vida das pessoas, e se nota o crescimento do *Market Share* de produtos reciclados e sustentáveis.

Neste estudo, foi possível identificar a viabilidade da utilização de resíduos de tecido de poliéster gerados pela indústria calçadista para o desenvolvimento de um material de planta para palmilha de montagem, mostrando ser possível incorporar estes resíduos como insumos e ainda agregar valor ao produto gerado.

Uma amostra (PES 0%) foi utilizada como padrão para este material, sem adição de resíduos de tecido de PES. Os valores encontrados para esta amostra serviram de referência dos valores encontrados na fabricação dos compósitos em laboratório. Em relação aos ensaios físico-químicos e mecânicos as amostras que tiveram resultados satisfatórios em todos os ensaios realizados foram a PES 5% e a PES 10%. Estas duas formulações atenderam às especificações para este tipo de produto como palmilha de montagem em comparação aos demais materiais já utilizados para este fim.

A amostra PES 15% foi reprovada pois não atingiu o valor mínimo esperado nos ensaios de rasgo seco e quebra visual, mostrando que a adição de 15% dos resíduos foi excessiva e prejudicou a interação entre as fibras e a resina diminuindo sua resistência mecânica. Para a amostra PES 20%, os resultados foram ainda menos satisfatórios, especialmente nos ensaios de rasgo seco, rasgo úmido e quebra visual, e esta também foi reprovada.

Nas micrografias, viu-se em geral que todas as amostras tiveram boa compactação e homogeneidade. Porém, nas amostras PES 15% e PES 20%, com maior quantidade de fibras de tecido de PES, a presença de pontos vazios foi mais evidente. Como estes vazios podem atuar como concentradores de tensão e iniciadores de trinca, devem ter sido responsáveis por diminuir a resistência mecânica das amostras.

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se pela viabilidade técnica da reutilização e incorporação de resíduos de tecido de poliéster em um material compósito com fibras de couro e com matriz polimérica de resina de PVAc. Esta seria uma ótima opção para uma destinação ambientalmente correta destes resíduos, reduzindo sua disposição inadequada em aterros, evitando danos ambientais e melhorando a qualidade de vidas das pessoas.

Concomitantemente tem-se o aspecto econômico que é cada vez mais relevante, pois constantemente o mercado exige que as empresas estejam competitivas e com custos mais baixos. Neste sentido, o reaproveitamento de resíduos é muito importante, pois além da empresa não precisar arcar com custos de tratamento ou de disposição dos resíduos, estes resíduos se tornam uma matéria-prima, gerando lucros para a empresa. Em momentos de crise, uma boa gestão no reaproveitamento e diminuição de resíduos se torna um grande diferencial para a empresa se manter ativa.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A reutilização dos resíduos de tecido de PES incorporados ao material de palmilha de montagem teve resultados positivos e apresenta uma série de oportunidades para trabalhos futuros, tais como:

- Avaliação da performance com diferentes tamanhos das fibras de PES;
- Aumento do teor de resina proporcionalmente à quantidade de carga utilizada;
- Teste de outros tipos de resíduos de fibras como cargas;
- Estudo da utilização de resíduos de tecido de PES em outros materiais.

8. REFERÊNCIAS

ABICALÇADOS. Relatório setorial indústria de calçados Brasil. Novo Hamburgo, RS. 2019.

AMARO, W., DIVIANI, L., MONTORFANO, D., OBERRAUCHO, E., DEPINTO, G., SEGALINI, S., LEVI, M., Turri, S., 2004. Controlling the shrinkage of polymers for customized shoe sole manufacturing. **Int. J. Comput. Integr. Manuf.** 17, 633–644. DOI: <https://doi.org/10.1080/0951192042000273203>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM - D5229/D5229M - *Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials*. In: Annual Book of ASTM Standards, 2020.

ASPLUND C.A., BROWN D. L. The running shoe prescription. **The Physician and Sportsmedicine**. Washington, 2015, volume 33, pag. 17-24. DOI: 10.3810/psm.2005.01.33.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos Sólidos: Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14459 - Construção inferior do calçado - Solas, solados e materiais afins - Determinação da resistência à tração e alongamento na ruptura. Rio de Janeiro, Setembro 2008.

ALCÂNTARA, M., & DALTIM, D. E. A química do processamento têxtil. **Revista Química Nova**. 1996. Volume 19. pag. 320-330. São Paulo.

AZEVEDO, G.D. **Estudo da morfologia de partículas de poli (acetato de vinila) produzidas por polimerização em suspensão**. Dissertação de mestrado UFRJ. 2015. Rio de Janeiro.

BLEDZIK, A.K., SPERBER, V. E.; FARUK, O. **Natural end Wood fiber reinforcement in polymers**. Rapra Technology LTD, Reino Unido, 2002, pag. 144.

BES BOLLMANN DRYING & CONTROL SYSTEMS. Catálogo técnico do medidor de umidade modelo Easy. Paraná, 2016.

BRASIL. Política Nacional dos Resíduos Sólidos. Lei n. 12.305, de 02 de agosto de 2010. Brasília, 2010.

CAETANO, V. F., *et.al.* Determination of diethylene glycol content and number of carboxylic end groups in poly (ethyleneterephthalate) fibers using imaging and conventional near infrared spectroscopy. **Polymer Testing**. Elsevier, 2016, volume 49, pag. 15-21. Pernambuco.

CALEGARI, Eliana Paula. **Estudo da aplicação de compósitos biodegradáveis a base de biopolímero e fibras de curauá no design de produto**. Dissertação (Mestrado em Design) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013. 222 f.

CALLISTER, William D. Jr. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de materiais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2011, pag. 702.

CANEVAROLO JR., S. A. V., 2006, **Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. 2ª edição, Artliber, São Paulo.

CARDOSO, S. G. **Estudo das Propriedades Mecânicas e dos Mecanismos de Fratura de Fibras Sintéticas do tipo Náilon e Poliéster em Tecidos de Engenharia**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear –Materiais). São Paulo: Universidade de São Paulo, 2009, pag. 27-28.

CASTRO, A.F.D.; AMICO, S.C. **Utilização de fibras de vidro picadas oriundas de resíduos na substituição parcial de mantas de fibra de vidro em compósitos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2009, Foz do Iguaçu. Anais eletrônicos...Porto Alegre: UFGRS, 2009.

CASTRO, Isabela Alves de. **Resíduo de couro ‘wet blue’ após a extração do cromo: uso como fertilizante nitrogenado em plantação de eucalipto.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2011, 94 f.

CATTO, André Luís. **Estudo da compatibilização da matriz poliolefinica em compósitos termoplásticos a partir de resíduos pós-uso.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2012, 146 f.

CTCCA. Centro tecnológico do couro, calçados e afins. Estrutura fabril: Modelagem e fabricação de calçados. Série Literatura Técnica Básica em Calçados. Novo Hamburgo, 2002, pag. 65.

CHEN, X., *et. al.* The impact of Scale, Recycling Boundary and Type of Waste on Symbiosis and Recycling. **Journal of Industrial Ecology**, Japão, 2012, volume 16.

CHENG, F; HU, Y. Bonding Quality of Fiber-Wood Interface with Wood Adhesives. **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications, China, 2010, volume 113-116, pag 552-555. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.552.

CHEN, Y., WU, X., WEI, J., WU, H., FANG, J., 2021. Reuse polyester/cotton blend fabrics to prepare fiber reinforced composite: Fabrication, characterization, and interfacial properties evaluation. **Polym. Compos.** 42, 141–152. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.25814>.

DAHLAN, I. DOYAN, A. KOSIM. Tensile Test of Terminalia Catappa Fruit Fiber Composite Material. **Journal of Applied Physics**. Iosr Journals, Indonésia, 2018, volume 10, pag 63-67. DOI: 10.9790/4861-1003026367.

DE LEO EQUIPAMENTOS LABORATORIAIS. Catálogo técnico do moinho de facas tipo Willey. Porto Alegre, RS. 2015.

DE MORAES, Y.M., RIBEIRO, C.G.D., FERREIRA, C.L., LIMA, E.S., MARGEM, J.I., NASCIMENTO, L.F.C., MONTEIRO, S.N., 2018. Mechanical behavior of mallow fabric

reinforced polyester matrix composites. **J. Mater. Res. Technol.** 7, 515–519. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.02.013>.

FEPAM. Plano estadual de resíduos sólidos do Rio Grande do Sul 2015-2034. Porto Alegre, RS. 2014.

FILHO, J.C., Nunhes, T.V., Oliveira, O.J., 2019. Guidelines for cleaner production implementation and management in the plastic footwear industry. **J. Clean. Prod.** 232, 822–838. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.343>.

GRIGORESCU, R.M., GHIOCA, P., IANCU, L., DAVID, M.E., ANDREIA, E.R., FILIPESCU, M.I., ION, R.M., VULUGA, Z., ANGHEL, I., SOFRAN, I.E., NICOLAE, C.A., GABOR, A.R., GHEBOIANU, A., BUCURICA, I.A., 2020. Development of thermoplastic composites based on recycled polypropylene and waste printed circuit boards. **Waste Manag.** 118, 391–401. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.050>.

GOSS, Thiago Marcon. **Panorama e perspectivas da indústria brasileira de compósitos.** Trabalho de conclusão de curso (Monografia) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2010. 42 f.

IRITANI, Diego Rodrigues. **Modelo de Gestão orientado a economia circular e a melhoria de desempenho ambiental do ciclo de vida dos produtos.** Tese de Doutorado – Curso de Engenharia de Produção, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2017. 292 f.

KANAGARAJ, J., SENTHIVELAN, T., PANDA, R.C., KAVITHA, S., 2015. Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: A comprehensive review. **J. Clean. Prod.** 89, 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.013>.

KAUER, R. **Avaliação da incorporação de resíduos têxteis em polímeros de SBS.** Mestrado em Tecnologia dos materiais Universidade Feevale. Novo Hamburgo, RS. 2018. 77 f.

KELLY, S.J.R., WEINKAMER, R., BERTINETTI, L., EDMONDS, R.L., SIZELAND, K.H., WELLS, H.C., FRATZL, P., HAVERKAMP, R.G., 2018. Data on collagen structures in leather with varying moisture contents from small angle X-ray scattering and three point bend testing. **Data Br.** 21, 1220–1226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.10.083>.

KHOIRI, N. Leaves Waste Composite with Glass Fiber Reinforcement. **Materials Science and Engineering.** IOP Publishing, Indonésia, 2018, volume 333. DOI:10.1088/1757-899X/333/1/012082.

KUMAR, M.N.S; SIDDARAMAIAH. Thermogravimetric Analysis and Morphological Behavior of Melamine-Formaldehyde Filled Polyvinyl Acetate—polyester Nonwoven Fabric Composites. **Journal of Applied Polymer Science.** Wiley Periodicals, Inc, Índia, 2007, volume 111, pag. 1165 – 1171. DOI 10.1002/app.28888.

KUMAR, M.N.S; SIDDARAMAIAH. Studies on Melamine Formaldehyde (MF) Loaded Polyvinyl Acetate—Polyester Nonwoven Fabric Composites. **Journal of Thermoplastic composite materials.** Sage Publications, Índia, 2007, volume 20. DOI: 10.1177/0892705707078383.

LAFTAH W.A., RAHMAN W.A. The influence of polyvinyl acetate and rice starch binders on molded. **Materials Research Express.** IOP Publishing, Iraque, 2019, volume 6. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0f7d>.

LASSEN, T., LEM AI, IMINGEN G. Load response and finite element modelling of bonded offshore loading hoses. In: **Proceedings of the International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering** – OMAE. San Francisco, 2014, pag. 1-17, Paper 23545.

LAKSONO, P. W., *et. al.* Design and Manufacturing Bio Composite (Sugarcane Bagasse Polyvinyl Acetate) Panel that Characterized Thermal Conductivity. **Advanced Materials Research.** Trans Tech Publications, Suíça, 2014, volume 893, pag. 504-507. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.893.504.

LEE, Michael J., RAHIMIFARD Shahin. Anair-based automated material recycling system for post consumer footwear products. **Resources, Conservation and Recycling**. Elsevier B.V., Reino Unido, 2012, volume 69, pag. 90-99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.09.008>.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. pag. 313.

MADYIRA, D.M., MABIRIMISA, T., JEN, T.C. Mechanical performance of paper pulp and wood glue composite. **Proceedings of the ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition**. EUA, 2017. DOI: 10.1115/IMECE2017-71880.

MANO, E. B. DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. **Química experimental de polímeros**. 1. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

MARQUES, A., GUEDES, G., FERREIRA, F., 2017. Leather wastes in the Portuguese footwear industry: New framework according design principles and circular economy. **Procedia Eng.** 200, 303–308. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.043>.

MASTURI *et al.* Effect of Fibreglass Reinforcement on Compressive Strength of Teak (*Tectonagrandis*L.f.) Leaves Waste Composite. **Journal of Physics**. IOP Publishing, Conference Series 824, Indonésia, 2016. DOI: 10.1088/1742-6596/824/1/012006.

MILANI, Charles. **Influência da incorporação de resíduos de policarbonato em compósitos fibra de vidro/poliéster**. Trabalho de conclusão de curso (Monografia) – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2015. 45 f.

MITUTOYO. Catálogo técnico do Paquímetro Modelo 530 – 114B – 10. Suzano, SP. 2019.

MMA. Ministério do meio ambiente. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, 2012. 104 p.

MONTICELI, F.M., ORNAGHIO, H.L., CORNELIS V oorwald, H.J., CIOFFI, M.O.H., 2019. Three dimensional porosity characterization in carbon/glass fiber epoxy hybrid composites. **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** 125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105555>.

MUKHERJEE, M., GURUSAMY-Thangavelu, S.A., CHELIKEC, D.K., ALAGUMALAI, A., Das, B.N., JAISANKARJ, S.N., MANDAL, A.B., 2020. Biodegradable polyurethane foam as shoe insole to reduce footwear waste: Optimization by morphological physicochemical and mechanical properties. **Appl. Surf. Sci.** 499, 143966. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143966>.

MUNNY, A.A., ALI, S.M., KABIR, G., MOKTADIR, M.A., RAHMAN, T., MAHTAB, Z., 2019. Enablers of social sustainability in the supply chain: An example of footwear industry from an emerging economy. **Sustain. Prod. Consum.** 20, 230–242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spc.2019.07.003>.

NAKANISHI, K., KURATA, M., 1960. Density Measurement in Dilute Aqueous Solution of Polyvinyl Alcohol. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 33, 152–157. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.33.152>.

ORNAGHI, Heitor L. **Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal.** Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2014. 128 f.

ORNAGHI, Heitor Luiz, MONTICELI, F.M., NEVES, R.M., ZATTERA, A.J., CIOFFI, M.O.H., VOORWALD, H.J.C., 2020. Effect of stacking sequence and porosity on creep behavior of glass/epoxy and carbon/epoxy hybrid laminate composites. **Compos. Commun.** 19, 210–219. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.04.006>.

PAWLICKA, A., *et al.* **Curso de Química para Engenharia.** Volume 2 Materiais. Barueri: Manole, 2013. 126 p.

PHIRI, M.M., SIBEKO, M.A., PHIRI, M.J., HLANGOTHI, S.P., 2019. Effect of free foaming and pre-curing on the thermal, morphological and physical properties of reclaimed tyre rubber foam composites. **J. Clean. Prod.** 218, 665–672. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.051>.

PINTO, J. *et al.* Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, 2007, volume 17, n. 2, pag. 166–179. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000200016>.

PINTO, C.M.L. **Melhoria das Propriedades do Poliéster através da Funcionalização com Poli (álcool de vinilo)**. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho Escola de Engenharia. 2019. 129 f. Portugal.

RAMAMOORTHY, S.K., PERSSON, A., SKRIFVAR, M., 2014. Reusing textile waste as reinforcements in composites. **J. Appl. Polym. Sci.** 131, 8569–8584. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.40687>.

ROBBINS, S., GOUW, G.J., MCCLARAN, J., 1992. Shoe Sole Thickness and Hardness Influence Balance in Older Men. **J. Am. Geriatr. Soc.** 40, 1089–1094. <https://doi.org/10.1111/j.1532-5415.1992.tb01795.x>.

ROBINSON, Luiz Carlos. **Desenvolvimento de material para palmilhas de montagem com resíduos têxteis**. Tese (Doutorado em Qualidade Ambiental) – Feevale, Novo Hamburgo, RS. 2016. 162 f.

ROCHA, C.A., SILVA, E.F., SOUZA, R.C.C. **Polímero de entretenimento: uma macromolécula biodegradável**. Centro Universitário católico salesiano, 2013. Lins-SP.

ROMANZINI, D., LAVORATTI, A., ORNAGHI, H.L., AMICO, S.C., ZATTERAZ, A.J., 2013. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Mater. Des.** 47, 9–15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.029>.

RUSHANOVICH S.R. *et al.* The Study of Wood-Based Composites Based on Biodegradable Polymer. **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications, Suíça, 2016. Volume 706, pag. 78-81. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.706.78.

SENAI. Dossiê técnico Processo de fabricação do calçado. Centro tecnológico do calçado. Novo Hamburgo, RS. 2007.

SHARMA, K., KHILARI, V., CHAUDHARY, B.U., JOGI, A.B., PANDIT, A.B., KALE, R.D., 2020. Cotton based composite fabric reinforced with waste polyester fibers for improved mechanical properties. **Waste Manag.** 107, 227–234. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.011>.

SILVA, Adriana H. **Avaliação ambiental do setor calçadista sob a ótica da gestão de resíduos sólidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS. 2016. 147 f.

SOARES, M. G. **Aproveitamento de serragem de couro curtido ao cromo para obtenção de compósitos utilizados em chapas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 1996. 99 f.

SURTIYENI, N. *et al.* Effect of Composition Variation on the Mechanical Strength of Domestic Waste-based Composites. **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications, Indonésia, 2015, volume 1112, pag.389-392. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.1112.389.

SRIYANTI, I. *et al.* High Compressive Strength of Palm Oil Empty Fruit Bunches (*Elaeisguineensis*) Composites. **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications, Indonésia, 2014, volume 896, pag 557-561. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.896.557.

SRIYANTI, I. *et al.* The Effect of Silica Nanoparticle Filler and Mg(OH)₂ Particle Addition on the Compressive Strength of Rice Husk Composite. **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications, Suíça, 2015, volume 1112, pag. 397-401. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1112.397.

TACHARD, André L. R. **Avaliação da resistência mecânica de argamassas de cimento Portland contendo serragem de couro tratada em meio ácido.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2006.100 f.

THIRUCHITRAMBALAM, M., SURESH, A.G., SHANMUGAM, D., PRABHAHAR, M., 2020. Dynamic mechanical behavior and Fractography of Lyocell fabric - polyester composite. **Mater. Today Proc.** 45, 6094–6098. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.182>.

WU, C. XIAO, L. A Novel Composite Based on Straw: PVAC/RSS. **Advances in Computer Science Research.** Atlantis Press, China, 2015. <https://doi.org/10.2991/isci-15.2015.289>.

ZHANG, Q., USMAN, M., LIN, X., YI, W., LEI, H., 2020. Green-composites produced from waste residue in pulp and paper industry : A sustainable way to manage industrial wastes. **J. Clean. Prod.** 262, 121251. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121251>.

ZHOU, Y., STANCHEV, P., KATSOU, E., AWAD, S., FAN, M., 2019. A circular economy use of recovered sludge cellulose in wood plastic composite production: Recycling and eco-efficiency assessment. **Waste Manag.** 99, 42–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.037>.