

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Gestão de resíduos de EVA de uma empresa produtora de componentes para calçado

Dissertação de Mestrado

de

Ricardo Manuel Gomes Ribeiro

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Procalçado



PROCALÇADO

Orientador na FEUP: **Doutor António Augusto Areosa Martins**

Coorientador na FEUP: **Doutora Nídia de Sá Caetano**

Coorientador na FEUP: **Doutora Teresa Margarida Correia de Poço Mata**

Coordenador na Procalçado: **Helena Ferreira**



Departamento de Engenharia Química

agosto de 2019

Agradecimentos

A presente dissertação não seria possível sem a ajuda de várias pessoas que estiveram lá para me guiar, pelo que gostaria de agradecer:

Aos meus Orientadores Académicos, Doutores António Martins, Nídia Caetano e Teresa Mata, quero agradecer pela ajuda durante toda a tese. Pelas reuniões, ideias, artigos que enviaram, livros, correções entre outras coisas. Sempre que colocava uma dúvida tentavam ajudar-me com a resposta, e isso foi bastante importante;

À Helena Ferreira, a minha Supervisora na Procalçado, por me aturar apesar de todo o trabalho que já tinha, e por estar disponível para o que eu precisasse;

Ao Rúben, pela boa disposição, por me ensinar tudo o que eu precisava de saber na linha de produção e me ajudar com os ensaios;

Ao Rudi de Sá, por discutir comigo algumas das minhas ideias e me mostrar algo diferente do que eu esperava encontrar na empresa;

Ao Engenheiro Mário Caetano, por me ceder diversas informações;

À Procalçado, por me proporcionar esta oportunidade e pela ajuda monetária;

Ao LEPABE, pelo apoio institucional aos meus Orientadores Académicos;

À FEUP e ao Departamento de Engenharia Química por oferecerem a possibilidade de escolhermos onde fazer a dissertação e por todas as oportunidades de formação que me ofereceram ao longo destes 5 anos;

Aos meus amigos, com quem pude trocar ideias, tirar dúvidas ou simplesmente relaxar;

À Catarina, por me aturar diariamente, me animar e discutir a tese comigo. Tive várias ideias graças a ti e aprendi bastante, obrigado!

À minha família por todo o apoio e por me proporcionarem o melhor ambiente possível para ter sucesso e pela ajuda na tese;

Resumo

A presente dissertação teve como principal objetivo encontrar uma solução de redução ou de encaminhamento para os resíduos de EVA gerados na Procalçado SA.. Focou-se na prevenção e redução da geração de resíduos de EVA na etapa de limpeza do injetor. Para isso, efetuaram-se testes de mudança de cor, com diferentes métodos e matérias escolhidos, de modo a encontrar uma solução que permitisse diminuir a quantidade de resíduos formada.

A limpeza com EVA virgem + granulado é o processo utilizado atualmente na Procalçado e foi o padrão com a qual se compararam os resultados obtidos pelos outros materiais de limpeza. O material que originou melhores resultados foi o *CleanPlus LD*. Foi o único dos materiais de limpeza que apresentou um tempo de limpeza semelhante ao do método padrão, todos os outros necessitam de um tempo de limpeza superior, devido à necessidade de aquecimento mais intenso e arrefecimento do injetor. O *CleanPlus LD* tem uma temperatura de operação mínima de 140 °C, inferior aos 170 °C e 180 °C dos outros materiais de limpeza testados, e mais próxima da temperatura de operação do EVA (90 °C). Utilizando este material, é possível reduzir cerca de 85 % dos resíduos de EVA gerados por limpezas de injetores, e é possível ter uma redução do custo de limpeza de, aproximadamente, 20 %, assumindo que os tempos de operação se mantêm iguais, tal como se verificou nos ensaios efetuados. O tempo que demora a limpeza do injetor é um fator determinante na escolha do material de limpeza, pois o processo não é economicamente robusto a variações no tempo de limpeza. Um aumento de 10 % em relação ao tempo atual de limpeza pode corresponder a mais de 30 mil euros de prejuízo.

Concluiu-se que este material é a melhor opção disponível de entre os vários testados para se implementar na Procalçado. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, não só em termos da redução de resíduos, como em termos do balanço económico final (redução de custos). O novo método de limpeza é implementável facilmente, permite reduzir em 85 % os resíduos de EVA e em 30 % a quantidade total de resíduos gerados na limpeza do injetor sem comprometer economicamente a empresa.

Palavras Chave: EVA; Prevenção de Resíduos; Resíduos; Produção de Calçado por Injeção

Abstract

The main goal of this thesis was to find a way to reduce or reuse EVA residues generated at Procalçado SA.. The work focused on the prevention and reduction of the residue's generated when purging the injection moulding machine. Colour changing tests were performed using different materials and methods, selected to find a solution that would allow a reduction in the EVA's waste production.

The cleaning with EVA + granulado is the process that is currently used at Procalçado and was the standard to which the results were compared to when using other cleaning materials. The purging material that showed the best results was the CleanPlus LD. It's the only cleaning material that takes a similar amount of time to purge the injection moulding machine when compared to the standard. All the other materials take longer to clean due to the increase and decrease in temperature needed of the injector. The CleanPlus LD minimum operating temperature is 140 °C, while the other purging materials tested had temperatures between 170 and 180 °C. EVA's operating temperature is 90 °C, the smaller the difference between temperatures the better because the cleaning process takes less time. By using this material it's possible to reduce the EVA residue generation when purging the injection moulding machine by about 85 % and it is also possible to have a cost reduction of about 20 %, assuming the operation times stay the same, as was verified in the tests that were made. The time it takes to clean the injector is a crucial factor in choosing the purging material, because the process is not economically robust to changes in the purging time. A 10% increase in the purging time when compared to the time it takes to purge the injector with the standard procedure can result in losses of over 30 thousand euros.

In conclusion, this material is the best option available amongst the ones that were tested to be used at Procalçado. The collected results were very promising not only in terms of waste reduction but also when it comes to an economic standpoint (due to the cost reductions). The new cleaning method is easily implementable, allows an 85 % reduction in EVA residues and reduces the total waste production in the purging of the injector by 30 %, without compromising the company economically.

Key Words: EVA; Waste Prevention; EVA Waste; Injected Footwear

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

01 de julho de 2019,



(Ricardo Manuel Gomes Ribeiro)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	7
1.3	Organização da Tese	8
2	Contexto e Estado da Arte	9
2.1	O que é o EVA.....	9
2.1.1	Produção de EVA	10
2.1.2	Aplicações do EVA.....	12
2.2	Gestão de Resíduos do EVA	12
2.2.1	Reciclagem do EVA.....	12
2.2.2	Tratamentos térmicos.....	14
2.2.3	Outras formas de tratamento/disposição final	14
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Descrição do processo produtivo	17
3.1.1	Descrição Geral.....	17
3.1.2	Processo de Injeção.....	19
3.2	Otimização do processo de limpeza do injetor do EVA.....	24
3.3	Avaliação do processo de limpeza do sistema de injeção do EVA	27
4	Resultados e Discussão.....	31
4.1	Opções identificadas para a redução e valorização dos resíduos.....	31
4.2	Otimização do processo de injeção do EVA.....	33
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	41
6	Avaliação do trabalho realizado.....	43
6.1	Objetivos Realizados	43
6.2	Apreciação Final	43
7	Referências	45

Notação e Glossário

EVARano	Quantidade de resíduos de EVA gerados por limpeza anualmente	kg
BEF	Resultado do Balanço Económico Final	€
Cano	Custo anual devido a mudanças de cor	€
CAT	Custo anual total	€
CATemp	Custo associado ao aumento da temperatura para atingir as condições operatórias dos produtos de limpeza	€
CATm	Custo anual total com os diferentes métodos	€
CATp	Custo anual total padrão	€
CE	Custo da eletricidade	€/kWh
CHM	Custo hora máquina	€/h
CMatéria Prima	Custo associado aos gastos com matéria prima	€
CMcor	Custo de uma mudança de cor	€
CTMP	Custo do tempo de máquina parada	€
CTRano	Custo anual associado ao tratamento de resíduos	€
CustoTR	Custo do tratamento de resíduos	€/kg
DifCAP	Diferença entre o custo anual padrão e o dos vários métodos	€
DifProdução	Diferença entre a produção atual e a possível produção com cada método de limpeza	Par/ano
EAT	Energia necessária para o aumento da temperatura em cada limpeza	kWh
EVAR	Quantidade de EVA utilizada em cada limpeza do injetor	kg
GRAMorim	Ganho do envio de resíduos de EVA para a Amorim	€/kg
MatLimp	Quantidade de material de limpeza utilizada anualmente	kg
MLucro	Margem de lucro	€/par
NLimp	Número de limpezas por ano	
PGA	Potencial ganho anual	€
PMH	Produção de pares média	par/h
PPM	Poupança de cada método	
PreçoEVA	Preço do EVA	€
PreçoML	Preço do material de limpeza	€
RML	Resíduos de material de limpeza por limpeza	kg
Rtotal	Quantidade de resíduos totais formados	kg
TLimp	Tempo utilizado em limpeza anualmente	h
TLimpm	Tempo utilizado em limpeza anualmente com materiais de limpeza	h
TLimpp	Tempo utilizado em limpeza anualmente com o método padrão	h
TP	Tempo de paragem	h

Lista de Siglas

APA	Agência Portuguesa do Ambiente	
APICCAPS	Associação Portuguesa Ind. Calçado Componentes Artigos Pele Sucedâneos	
DGAE	Direção - Geral das Atividades Económicas	
EVA	Poli(Acetato de Vinilo Etileno)	
EVAd	EVA despolimerizado	
INE	Instituto Nacional de Estatística	
LER	Lista Europeia de Resíduos	
OMC	Organização Mundial do Comércio	
PAA	Programa de Ação da União em Matéria de Ambiente	
PERGRI	Plano Estratégico dos Resíduos Industriais	
PERH	Plano Estratégico dos Resíduos Hospitalares	

PERSU	Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos	
PIB	Produto Interno Bruto	
PNAPRI	Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais	
PNGR	Programa Nacional de Gestão de Resíduos	
PVC	Policloreto de Vinil	
RGGR	Regime Geral da Gestão de Resíduos	
UE	União Europeia	
VA	Acetato de Vinilo	

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O setor nacional do calçado esteve em expansão gradual desde os anos 70, quando Portugal se integrou no espaço económico europeu. Nessa altura, a indústria portuguesa estava orientada para a produção em massa e de baixo custo e as exportações de calçado tinham por base a produção subcontratada aos fabricantes portugueses por empresas internacionais (DGAE 2017).

O crescimento do setor em Portugal durou até à entrada da China na Organização Mundial do Comércio (OMC). Nessa altura, o emprego no setor do calçado diminuiu fruto da deslocalização das grandes empresas internacionais para a Ásia e a China em particular, onde a mão de obra era mais barata que a portuguesa. Esta evolução está representada na *Figura 1* (DGAE 2017).

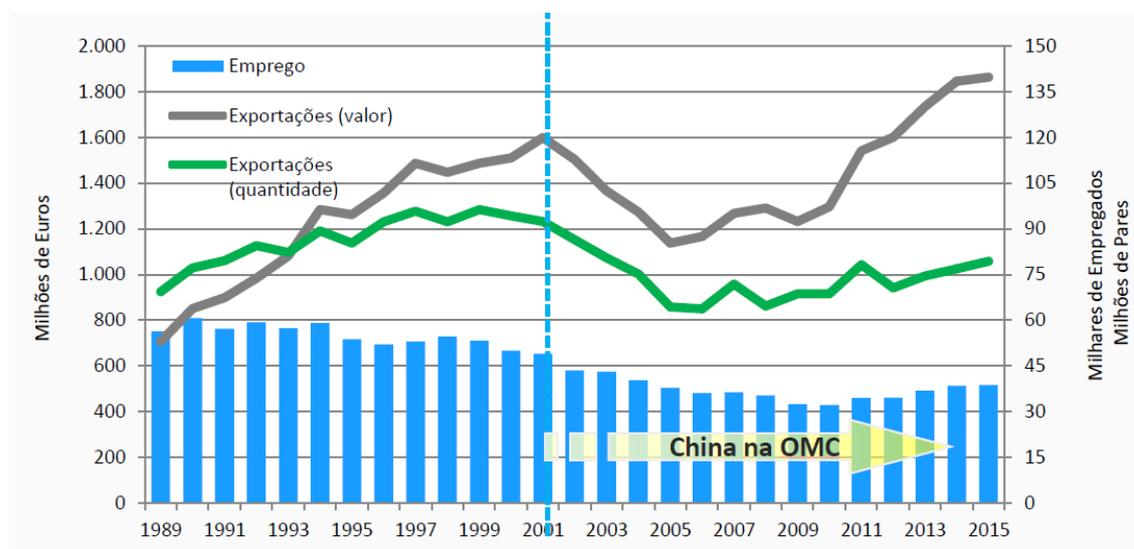


Figura 1 - Evolução das exportações e do emprego no setor do calçado em Portugal entre 1989 e 2015 (DGAE 2017).

Durante a década de 2000, o setor mudou a sua estratégia para produtos de valor acrescentado. Graças a esta reorganização e aposta na modernização com novas estratégias baseadas na rapidez, flexibilidade e na qualidade dos produtos, o setor tornou-se fortemente competitivo a nível europeu e uma das indústrias portuguesas mais dinâmicas. Atualmente, a indústria nacional do calçado assenta numa lógica baseada no marketing, com a criação de coleções e marcas próprias de modo a estar associada à moda, à criatividade e ao design, promovendo o mais possível o produto a nível internacional. A indústria portuguesa de calçado exporta, atualmente, cerca de 95 % da sua produção, para pelo menos 152 países nos 5 continentes (DGAE 2017).

Cerca de 90 % das indústrias produtoras de calçado encontram-se na região norte do país, sendo que cerca de 88 % empregam menos de 50 pessoas. Portugal é o décimo sétimo maior produtor de calçado a nível mundial. Produção esta que é dominada pela Ásia, que é responsável por 87 % de quota da produção mundial. Portugal é, no entanto, o país que tem o segundo preço médio de exportação mais elevado (24,73 euros), depois da Itália (42,47 euros) (APICCAPS 2017, DGAE 2017).

Desde a crise económica internacional em 2009, o calçado português tem crescido nos mercados internacionais, sendo que até 2016 as exportações de calçado aumentaram 56 %, o que corresponde a mais de 1,9 mil milhões de euros. As importações Portuguesas estão também em crescimento e foram de cerca de 600 milhões de euros, o que resulta num excedente comercial português, na indústria do calçado, de cerca de 1,3 mil milhões de euros. A diferença nos valores deve-se não só ao volume de exportações, mas também à diferença entre os preços de venda do calçado, pois o preço médio das importações é de 10,56 euros, valor bastante inferior à média do preço de exportação (APICCAPS 2017). O balanço de importações e exportações portuguesas pode ainda ser comparado ao balanço Europeu, onde se verifica uma tendência completamente diferente à nacional. Apesar de as exportações em termos europeus terem praticamente duplicado de 2009 a 2016, de 4,5 para 8,8 biliões, as importações cresceram ainda mais, de 12,4 para 19,9 biliões, o que leva a um balanço negativo de 11,1 biliões em 2016 (Europeia 2014, Europeia 2017).

Embora o calçado de couro represente quase três quartos do volume de vendas e 90 % do valor das exportações portuguesas de calçado, outros segmentos do setor estão a aumentar a sua relevância, sendo que de 2011 a 2016, a categoria “outro calçado plástico” aumentou em 164 % as suas exportações. No entanto, como este produto é vendido em média a um preço inferior ao do calçado de couro, 9,85 euros *versus* 28, 58 euros, o impacto deste aumento na economia do setor não é tão sentido (APICCAPS 2017).

Inicialmente, o calçado era praticamente todo feito a partir de couro e, raramente, componentes de calçado eram feitos a partir de borracha natural. Após o aparecimento da indústria petroquímica e dos materiais sintéticos foram-se utilizando matérias-primas alternativas. Atualmente, alguns dos principais materiais utilizados são os materiais injetados, as borrachas e o couro. O produto estudado no âmbito desta dissertação de mestrado é o Poli(Acetato de Vinilo Etileno) (EVA) e faz parte da classe dos materiais injetáveis, junto com o Policloreto de Vinila (PVC), o Poliestireno, as Poliamidas entre outros (Calçado 2019).

O EVA é utilizado para a produção de calçado injetado, na empresa PROCALÇADO S.A.. Fundada em 1973, a PROCALÇADO S.A. está localizada em Vila Nova de Gaia e é uma das empresas Europeias líderes na indústria de componentes para calçado. A empresa começou há mais de

40 anos com a sua marca própria “FOR EVER ®” produzindo solas para as maiores marcas europeias de calçado. Nos últimos anos, a empresa, cresceu e criou marcas de calçado injetado: WOOCK ® para o mercado profissional e LEMON JELLY ® para o segmento Moda (Procalçado 2019). Com um volume de negócios anual de 25 milhões de euros e com mais de 400 colaboradores, a Procalçado exporta para mais de 50 países nos 5 continentes, sendo que a maior parte da sua produção vai para países como França, Espanha e Alemanha (Procalçado-ForEver 2019).

No que diz respeito aos resíduos, em 2017 foram produzidas na empresa, cerca de 84 t de EVA e em 2018 foram produzidas cerca de 73 t de EVA de desperdício. No entanto, a matéria-prima consumida também foi diferente em ambos os anos e o rácio entre desperdício e matéria-prima consumida foi o mesmo, 28 %. Cerca de 24 t de desperdício de EVA são recicladas ou reaproveitadas internamente por ano, enquanto que o restante é encaminhado para aproveitamento na Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A., onde é utilizado como aditivo em pavimentos (Procalçado 2019). Todos os resíduos produzidos têm que ser tratados de acordo com as normas aplicadas no país, para isso é necessário conhecer qual a legislação relativa aos resíduos aplicável, sendo que, esta que tem vindo a mudar ao longo do tempo. Em relação aos resíduos produzidos a nível nacional e internacional, não foi possível encontrar informação sobre as quantidades anuais. No entanto, após contacto com a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), foram fornecidos valores para a quantidade de resíduos produzidos em 2017 no setor do calçado. No total são contabilizadas cerca de 611 t de resíduos anualmente com o código LER¹ 070299, que é o correspondente aos resíduos de EVA na Procalçado, e o somatório de todos os resíduos declarados é de 30 mil toneladas². Refere-se ainda o Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais (PNAPRI) de 2000, único documento que refere quantidades anuais de resíduos disponível online, onde estão referenciados os vários resíduos envolvidos na produção de calçado e componentes de calçado em t/ano (Figueiredo et al. 2001).

Desde a revolução industrial, a humanidade tem assistido a um, cada vez mais rápido, desenvolvimento industrial e tecnológico. Devido à rápida evolução de ambos os sectores, o modelo de desenvolvimento inicialmente assente no pressuposto de recursos ilimitados, quer a nível de recursos, quer na capacidade de a natureza absorver e transformar os resíduos e efluentes gerados pela atividade humana já não é viável e esteve na raiz de vários problemas ambientais tais como as alterações climáticas e a escassez de recursos (Paulo et al. 2011).

¹ Sigla para a Lista Europeia de Resíduos definida na Decisão 2014/955/UE que altera a Decisão 2000/532/CE relativa à lista de resíduos em conformidade com a Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho.

² Informação cedida pela Agência Portuguesa do Ambiente em 07/06/2019

As pressões ambiental e social resultantes do desaparecimento de recursos e do risco de, num futuro próximo, o planeta chegar a um estado de poluição excessiva levaram à criação de normas e sistemas de gestão que regulam e tratam os resíduos resultantes de toda e qualquer atividade humana (Muralikrishna et al. 2017).

Assim, as políticas de ambiente têm vindo a ganhar relevância nas últimas décadas, sendo atualmente um tema fulcral da União Europeia (UE). Para tal, a UE vai já na sétima edição do Programa de Ação da União em Matéria de Ambiente (PAA) intitulado “Viver Bem, Dentro dos Limites do Nosso Planeta” (Decisão nº 1386/2013/eu, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de novembro de 2013) (Ferrão et al. 2014) *“Através deste PAA, a UE concordou em intensificar os seus esforços para proteger o nosso capital natural, em estimular o crescimento e a inovação hipocarbónicos e eficientes na utilização dos recursos, e em proteger a saúde e o bem-estar das pessoas - ao mesmo tempo que respeita os limites naturais da Terra.”* (Europeia 2013). Mais recentemente, foi adotada em 16 de janeiro de 2018 a Estratégia Europeia sobre Plásticos por parte da Comissão Europeia. Esta tem como objetivo *“proteger o ambiente, reduzir o lixo marinho, as emissões de gases de efeito de estufa e a nossa dependência em combustíveis fósseis importados”* e tem como principais medidas tornar recicláveis, até 2030, todas as embalagens plásticas no mercado da União Europeia, reduzir o consumo de plásticos de uso único e restringir o uso de microplásticos (APA 2019).

No sentido de qualificar os diferentes resíduos produzidos, harmonizando a sua classificação no espaço Europeu, e para saber qual o tratamento que devem seguir, foi criada a Lista Europeia de Resíduos (LER) na Decisão 2014/955/UE que altera a Decisão 2000/532/CE relativa à lista de resíduos em conformidade com a Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. Esta lista classifica uma grande variedade de resíduos produzidos em diversas atividades industriais, de modo a que quem os trata saiba a melhor maneira de o fazer (Europeia 2014). Foi também criada uma hierarquia de gestão de resíduos, representada na *Figura 2*, que serve como fio condutor para o destino a dar aos resíduos existentes. A hierarquia e os objetivos da sua implementação encontram-se descritos na Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de novembro de 2008 (Union 2008).



Figura 2 - Hierarquia de gestão de resíduos (adaptado de: (Paulo et al. 2011)).

Em Portugal, a gestão de resíduos passou a ser objeto de maior atenção nos finais da década de 1990, com a criação do Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU), que proporcionou a implementação de ações que se revelaram fundamentais na concretização da política de resíduos urbanos da época. Desde então, o plano foi já atualizado duas vezes, de modo a fazer face às novas exigências formuladas. Também o Plano Estratégico dos Resíduos Industriais (PESGRI), o Plano Estratégico dos Resíduos Hospitalares (PERH) e o Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais (PNAPRI) foram desenvolvidos, levando à implementação de princípios estratégicos de prevenção e tratamento dos resíduos em vários setores. Na *Figura 3* está representada esquematicamente a sequência lógica da gestão dos resíduos, onde se inserem os vários planos setoriais existentes (Paulo et al. 2011).



Figura 3 - Níveis de planeamento estratégico no setor da gestão de resíduos (adaptado de: (Paulo et al. 2011)).

De entre os programas criados visando a gestão de resíduos, é de salientar o Programa Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR), elaborado graças à aprovação do Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de setembro que estabelece o regime geral da gestão de resíduos (RGGR), e que transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2006/12/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de

5 de abril, e a Diretiva nº 91/689/CEE, do Conselho, de 12 de dezembro. O PNGR foi lançado em maio de 2011 com objetivos que se estendiam até 2020 (Paulo et al. 2011). Mais tarde, devido à publicação do Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de julho, que veio alterar o RGGR e transpor a Diretiva nº2008/98/CE, do Parlamento europeu e do Conselho, de 19 de novembro, relativa aos resíduos, foi necessário proceder à revisão do PNGR, sendo a nova versão lançada em novembro de 2014. Este PNGR estabelece, até 2020, as orientações estratégicas, de âmbito nacional, da política de prevenção e gestão de resíduos e as regras orientadoras que asseguram a coerência dos instrumentos específicos de gestão de resíduos, no sentido da concretização dos princípios enunciados no RGGR (Ferrão et al. 2014). É também integrado neste plano o Programa de Prevenção de Resíduos, que se encontra neste momento na décima segunda versão, sendo que a última alteração foi publicada no DL n.º 152-D/2017, de 11 de Dezembro (Paulo et al. 2011, Ferrão et al. 2014).

Outros níveis de planeamento, a nível regional e municipal foram sendo criados, de modo a colmatar falhas e melhorar o processamento dos resíduos. A nível industrial, existem também planos internos em todas as empresas, que idealmente deverão seguir a hierarquia de gestão de resíduos e o PNAPRI, de modo a otimizar os resultados obtidos em termos económicos e atingir as metas ambientais.

Segundo o decreto-lei n.º 178/2006, resíduo e gestão de resíduos são definidos respetivamente, como *“qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer”* e *“a recolha, o transporte, a valorização e a eliminação de resíduos, incluindo a supervisão destas operações, a manutenção dos locais de eliminação no pós-encerramento, bem como as medidas adotadas na qualidade de comerciante ou corretor”*. Ainda, os resíduos industriais são definidos como *“o resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água”* (Lisboa 2017).

De acordo com o Instituto Nacional de Estatística (INE), o rácio entre os resíduos urbanos recolhidos e o Produto Interno Bruto (PIB), diminuiu 5 % desde 2011, o que mostra que, apesar de a quantidade dos resíduos urbanos produzidos no país estar a aumentar, devido ao crescimento económico, as pessoas produzem menos resíduos do que produziram em 2011 com a mesma quantidade de dinheiro. Isto é prova da consciencialização da população para a importância da diminuição na geração de resíduos, e, sobretudo, do esforço que tem sido desenvolvido para implementar as políticas adequadas de gestão de resíduos. Em relação aos resíduos não urbanos, a sua produção tem diminuído e o rácio entre resíduos recolhidos e o PIB diminuiu 9 % desde 2013, provavelmente devido à implementação das estratégias delineadas no PNGR. Por fim, a percentagem de resíduo valorizado *versus* resíduo eliminado tem vindo a

umentar (INE 2018), o que demonstra a maior aproximação da gestão de resíduos à hierarquia estabelecida para as atividades de gestão.

Na Procalçado, respeitando a legislação nacional, todos os resíduos são enviados para reciclagem ou para valorização em diferentes áreas. Em particular, o resíduo de EVA gerado é despolimerizado e reaproveitado internamente e o excedente é enviado para valorização na Amorim onde é usado como aditivo a pavimentos. O código da LER do EVA ao sair da Procalçado é 070299, este código corresponde a “resíduos do fabrico, formulações, distribuição e utilização de plásticos, borrachas e fibras sintéticas, sem mais especificações.” (Europeia 2014). No entanto, todos os resíduos de EVA gerados acarretam um custo importante para a empresa.

De modo a diminuir os resíduos produzidos pela empresa, existiam várias opções em estudo. O caminho tomado foi o de redução dos resíduos gerados por otimização do sistema de limpeza na linha de produção. Para isto foram efetuados testes com diferentes métodos de limpeza e diferentes agentes de limpeza, algo que ainda não havia sido testado internamente na linha de produção de EVA da Procalçado.

Assim, os principais objetivos delineados para este trabalho foram os seguintes:

- Fazer um levantamento das várias opções de redução, valorização após reciclagem e valorização energética;
- Avaliar a aplicabilidade em termos industriais e o impacto que teria na Procalçado e escolher a que trará maiores potenciais benefícios, tendo também em conta a hierarquia dos resíduos;
- Realizar um conjunto de experiências comparando a proposta selecionada com o existente;
- Avaliar criticamente os resultados obtidos e se a aplicação é ou não aconselhada.

1.2 Contributos do Trabalho

A proposta apresentada pela Procalçado tinha o objetivo de estudar a gestão dos resíduos gerados na secção do EVA. O trabalho feito nesta dissertação apresenta uma solução não testada ou ponderada anteriormente por parte da empresa, tendo em vista a otimização do método de limpeza dos injetores. Foi demonstrado que o método proposto é implementável e ainda que é efetivo a reduzir os resíduos de EVA formados em mais de 10 toneladas por ano (num total de resíduos de EVA gerados anualmente por limpeza do injetor de 13/14 toneladas). Foi ainda demonstrado que o método proposto pode também trazer um benefício económico para a Procalçado. Para além desta proposta, que vai no sentido de prevenir a produção de resíduos pela Procalçado, foram estudadas várias outras soluções de encaminhamento possíveis e a sua aplicabilidade à empresa. Estas soluções poderão ser perseguidas em trabalhos futuros.

1.3 Organização da Tese

De forma a permitir uma visão global e estruturada do tema, encontra-se de seguida a estrutura da presente dissertação. Esta está dividida em 7 capítulos.

No primeiro capítulo é feita uma introdução ao tema, enquadrando-o em termos nacionais e europeus, referindo-se o mercado de calçado, e apresentando-se brevemente, em termos ambientais, a problemática de resíduos. No mesmo capítulo é ainda referido brevemente o modo de produção na Procalçado e os objetivos definidos para a realização do trabalho.

No segundo capítulo é feita uma descrição das várias alternativas existentes em relação ao aproveitamento de resíduos de EVA e redução desses resíduos a nível mundial e a nível local.

O terceiro capítulo diz respeito ao procedimento experimental adotado para a prevenção de resíduos de EVA neste estudo, e que se baseia na melhoria do processo de limpeza de moldes, descrevendo-se a preparação e processamento dos vários ensaios de limpeza realizados.

No quarto capítulo realiza-se a discussão de resultados obtidos nas diferentes experiências realizadas.

O quinto capítulo expõe as principais conclusões do trabalho, e propõe algumas recomendações para trabalhos futuros.

O sexto capítulo faz a avaliação do trabalho realizado.

Por fim, o sétimo capítulo é constituído pelas referências bibliográficas.

2 Contexto e Estado da Arte

A presente tese tem como principal foco os resíduos de Poli(Acetato de Vinilo Etileno), EVA, um copolímero de Etileno e Acetato de Vinilo, o que significa que é um polímero formado por dois monómeros diferentes.

2.1 O que é o EVA

Um polímero é composto por um conjunto de monómeros ligados entre si e repetidos várias vezes, formando longas cadeias. A estrutura polimérica é formada principalmente por átomos de carbono, existindo também átomos de oxigénio, nitrogénio e enxofre. Ligados à estrutura principal do polímero encontram-se usualmente uma combinação de átomos de hidrogénio, carbono, oxigénio, cloro, flúor e bromo. Dependendo da combinação entre os vários átomos os polímeros obtidos têm diferentes propriedades. As propriedades de um polímero podem também variar consoante o número de átomos de carbono existentes. Com menos de 5 átomos de carbono, temos um gás à temperatura ambiente. Há medida que aumenta o número de átomos de carbono na cadeia, o polímero vai-se tornando um líquido e posteriormente um sólido à temperatura ambiente. Um polímero de polietileno por exemplo, tem entre 7000 a 15000 átomos de carbono na sua estrutura (Wagner et al. 2014).

De acordo com a sua origem, os polímeros podem ser:

- Naturais: Existem na natureza polímeros como a celulose, encontrada na estrutura fibrosa das plantas;
- Semi-sintéticos: Produto obtido por transformação química de um polímero natural;
- Sintéticos: Materiais produzidos industrialmente sem quaisquer precursores naturais.

O primeiro polímero a ser descoberto foi a borracha natural. A borracha foi usada inicialmente pela cultura Olmeca na América Central, e primeiro documentada em 1493 por Europeus por Cristóvão Colombo. No entanto, o processo de vulcanização foi apenas descoberto em 1839 por Charles Goodyear e até 1930 apenas era utilizada borracha natural. A síntese de polímeros foi desenvolvida intensamente durante a primeira e a segunda guerras mundiais, devido à escassez de recursos naturais em tempo de guerra. Em 1945, após a segunda guerra mundial, já existiam várias fábricas com elevada produção de borracha sintética, nos Estados Unidos e na Europa (Caetano 2019).

No que diz respeito ao EVA, este foi sintetizado e patenteado pela primeira vez em 1930, nas *Imperial Chemical Industries*, na Grã-Bretanha. Apenas no fim da década de 1950 começaram a ser produzidos copolímeros de EVA, pois até à data a maior parte da produção era baseada

num único tipo de monómeros. As primeiras aplicações do EVA foram no embalamento, adesivos e isolamento térmico, sonoro e elétrico (Henderson 1993). Graças à sua versatilidade, tem vindo a ser cada vez mais utilizado, sendo que em 2016 o mercado global de EVA rondava os 7 mil milhões de euros e estima-se que até 2022 atinjam os 10 mil milhões (Insight 2019).

2.1.1 Produção de EVA

O EVA é formado a partir da polimerização de acetato de vinilo com etileno, cuja estrutura se apresenta na *Figura 4*.

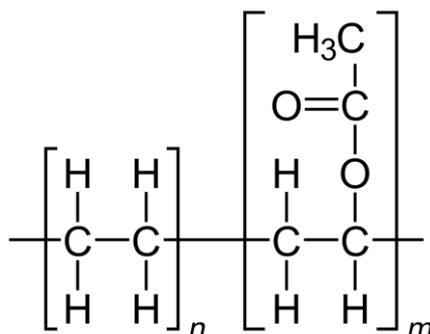


Figura 4 - Poli(Acetato de Vinilo Etileno)

Os índices n e m , apresentados na *Figura 4*, representam o número de vezes que aquele grupo funcional se repete. A proporção entre n e m define as propriedades que o copolímero tem. O etileno tem uma estrutura cristalina, que é perturbada com a adição de acetato de vinilo (VA) tornando o material mais amorfo. Dependendo da percentagem de VA na composição, obtêm-se um material com diferentes propriedades (Whelan 1994, Emblem 2012). Com uma quantidade baixa de VA (até aproximadamente 4 %) é considerado um material termoplástico que ainda tem uma estrutura semi-cristalina, mas com uma elasticidade superior. Entre os 4 e os 30 % de VA, é um material elastomérico termoplástico; o EVA já apresenta algumas das propriedades da borracha, principalmente com maiores percentagens de VA. Ainda, apresenta boas propriedades a baixas temperaturas e é tenaz. O copolímero com mais de 40 % de VA é considerado borracha de EVA e tem características semelhantes às da borracha (Whelan 1994).

Em termos de propriedades físicas, como referido anteriormente, a quantidade de VA influencia as propriedades obtidas. Henderson estudou a variação de certas propriedades com a quantidade de VA presente. Por exemplo, a dureza varia de 96 para 40 kgf/mm² com um aumento de 7,5 para 40 % de concentração de VA. Por outro lado, a densidade aumenta de 930 para 970 kg/m³ com uma variação similar da concentração de VA. Em geral, a temperatura de fusão diminui com o aumento da concentração de VA, a tensão que é necessário exercer para deformação também diminui, a viscosidade aumenta, a resistência ao impacto aumenta entre outros (Henderson 1993).

Para que os polímeros assumam a forma pretendida ou tenham as características necessárias para desempenhar a função designada, adicionam-se usualmente aditivos. No caso do EVA utilizado na Procalçado, não é diferente. Vários aditivos são utilizados na formulação, no entanto, não são divulgados por parte do fornecedor. Apenas 5 deles estão disponíveis, por aparecerem na ficha de segurança, sendo dois peróxidos, dois agentes expansores e um acelerador de reação (Finproject 2016).

Os peróxidos são utilizados na vulcanização do EVA. O mecanismo de vulcanização é composto por 3 passos principais (Figura 5): a iniciação, onde ocorre a decomposição do peróxido em radicais, a propagação, onde os radicais formados criam radicais livres pelo polímero e por fim a fase de término, onde os radicais livres de diferentes cadeias de EVA reagem e formam uma ligação Carbono-Carbono (Posadas et al. 2013). Por fim o óxido de zinco pode ser usado como um acelerador da reação de vulcanização (Nanoshel 2018).

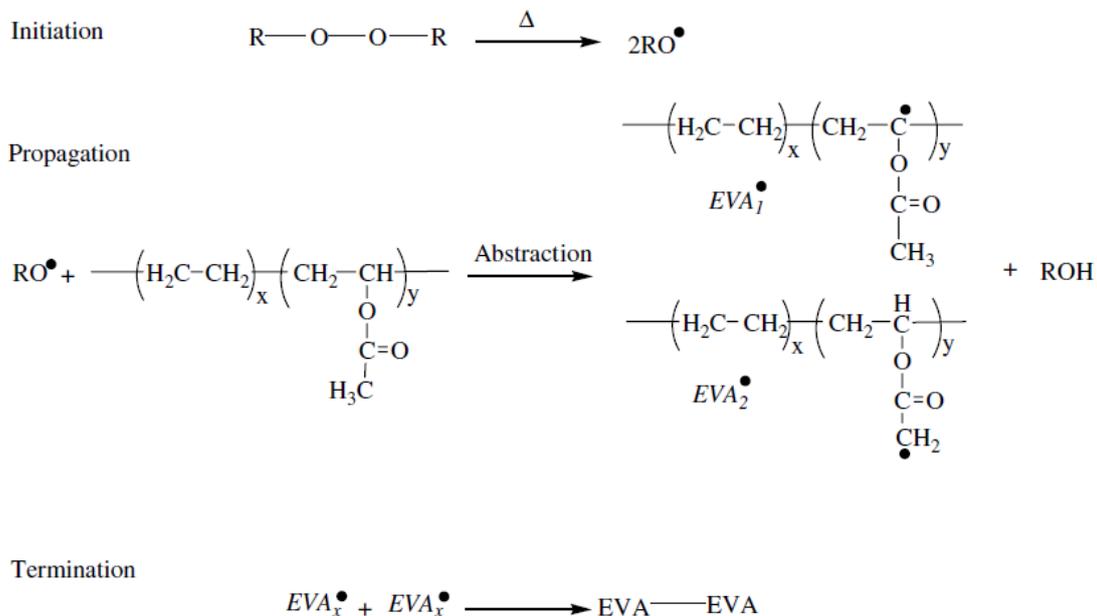


Figura 5 - Mecanismo do peróxido na reação de reticulação do EVA (Posadas et al. 2013).

A reticulação ocorre apenas na última fase com a ligação de dois radicais poliméricos. Na vulcanização do EVA, verificou-se que quanto maior a percentagem de VA no copolímero, maior seria a reticulação. Isto acontece apesar de teoricamente o peróxido poder atacar qualquer hidrogénio. Uma possível explicação será a maior reatividade do hidrogénio do grupo metilo ligado ao grupo acetato. Em relação a reações secundárias que possam ocorrer, como a degradação, são praticamente nulas a temperaturas entre os 170 e 180 °C, e existindo um domínio da reação de reticulação (Posadas et al. 2013).

Os agentes expansores são aditivos importantes na produção de calçado por injeção, pois permitem a formação de um material com baixa densidade e boas propriedades de absorção de

choque, ao formar uma espécie de espuma após a injeção no molde (Spina 2015). Agentes expansores, como a Azodicarbonamida, presente na mistura estudada, têm como mecanismo de ação a sua decomposição, que leva à formação de gases. Este processo aumenta a porosidade do material e é utilizado em moldes de injeção, que são os utilizados na Procalçado para a produção de calçado injetado, nomeadamente solas e socas, na secção do EVA (Wypych 2017).

2.1.2 Aplicações do EVA

Uma das principais aplicações do EVA atualmente é na indústria fotovoltaica (Insight 2019), onde é utilizado como encapsulante para módulos de material fotovoltaico. O baixo preço e o elevado desempenho, boa compatibilidade e forte resistência ao clima, tornam o EVA a melhor opção para revestir painéis fotovoltaicos (Agroui et al. 2016). Este composto tem outras e diversas aplicações, desde as mais simples que podem ser observadas diariamente, tais como tapetes de yoga, boias de natação e pisos em borracha para parques infantis (devido às propriedades absorvedoras de choque e à resistência à abrasão, a ser um componente inerte e flutuar) (Borracha 2014), até colas quentes e adesivos, maioritariamente adesivos de papel e cartão, e ainda em pavimentos, misturado com o asfalto melhorando propriedades térmicas e mecânicas, como a elasticidade (Fabris et al. 1989, Park et al. 2006, Liu et al. 2017). O EVA é também utilizado na indústria farmacêutica, nomeadamente, devido à libertação controlada de proteínas ou outros compostos e a ser inerte. As aplicações existentes variam desde métodos contraceptivos, na forma de um anel vaginal, até ao combate ao cancro, onde funciona como um transportador de compostos ativos (Majoros et al. 2010, Shoupe et al. 2012).

2.2 Gestão de Resíduos do EVA

Atualmente os polímeros estão presentes em praticamente todas as atividades do dia-a-dia, tal como se pode inferir pelo número de diferentes aplicações que o EVA tem, e o objetivo atual é reduzir a quantidade de material polimérico enviado para o meio ambiente. Para tal, investiga-se soluções de polímeros mais sustentáveis (Sasikala et al. 2018), modos de reintrodução de resíduos como matérias-primas (Hong et al. 2019) e redução de resíduos.

Seguindo a Hierarquia dos resíduos apresentada na *Figura 2*, em primeiro lugar decidiu-se estudar a prevenção e redução de resíduos. Para tal é efetuada uma avaliação aos vários processos de produção da empresa como será referido no próximo capítulo.

2.2.1 Reciclagem do EVA

Tendo em conta que a reutilização do produto não é viável, a alternativa seguinte é a reciclagem do mesmo. O processo de reciclagem do EVA passa pela despolimerização, que passa pela quebra das ligações formadas por reticulação durante a vulcanização. O processo de despolimerização é efetuado numa empresa externa à Procalçado. Este é confidencial, sendo apenas dito que é baseado em processos termo - mecânicos.

O processo patenteado, e seguir descrito, mostra uma das diferentes maneiras de despolimerizar o EVA. Baseia-se na quebra controlada das ligações Carbono - Carbono de modo a não degradar excessivamente o Polímero, tal como acontece na pirólise ou na combustão, mas a diminuir o grau de reticulação e o seu tamanho. A invenção de (Borredon et al. 1994) consiste em:

- Reduzir o EVA a um granulado com um tamanho de partícula médio entre os 100 e os 800 microm;
- Emulsificar as partículas poliméricas num solvente orgânico que se difunda na matriz polimérica do material e a expanda. (Ao expandir, vai criar espaço entre os vários pedaços de polímero que reagem assim mais facilmente na fase seguinte.) Preferencialmente este solvente não é degradado na presença de ozono;
- Colocar a mistura num reator e borbulhar uma corrente de ozono, que quebra as ligações covalentes do EVA vulcanizado sem modificar os grupos funcionais de Acetato de Vinilo. (Possivelmente porque a reação se dá na fase líquida, não é exotérmica e estes grupos funcionais possuem maior estabilidade, como foi referido anteriormente.);
- Separar o solvente da fase sólida. Para isto, adiciona-se ao meio um álcool alifático que promove a precipitação das frações de polímero que são separadas por filtração. O solvente misturado com o álcool é separado por evaporação com vista à sua reciclagem.

Um método similar é também utilizado em (Prestes 2013), onde se testa ainda a despolimerização utilizando peróxido de hidrogénio e a despolimerização utilizando micro-ondas. O método mais eficaz e que permite a reciclagem do resíduo na indústria do calçado é o da desvulcanização por reação com o ozono, pois é o único com um nível de despolimerização superior a 60 %.

Após despolimerização, o EVA reciclado é maioritariamente utilizado em misturas com outros compostos na forma de carga ou na forma de aditivo. Exemplos disto são: a incorporação de EVA em misturas de borracha, que é efetuada na Procalçado, a incorporação em pavimentos, a mistura com EVA virgem ou a mistura com PVC, que ainda está a ser estudada como uma possível alternativa para aproveitar os resíduos de EVA da indústria do calçado (Prestes 2013, Costa et al. 2017, Procalçado 2019).

Para além da reciclagem, é ainda possível inserir apenas o resíduo produzido sem reciclagem prévia como carga. Isto é estudado em (Lopes 2012) que fez vários ensaios de incorporação de resíduos de EVA da indústria do calçado em borracha natural. Caso não seja possível a reciclagem ou incorporação do EVA, são consideradas outras maneiras de valorizar o material, entre as quais se salienta o reaproveitamento enquanto fonte energética e a pirólise. Há outros

métodos de tratamento de resíduos plásticos, tais como a liquefação e a gaseificação (Salaudeen et al. 2018), no entanto, não se encontrou nada específico para o EVA na literatura.

2.2.2 Tratamentos térmicos

A pirólise apresenta-se como uma solução de tratamento e reaproveitamento de vários compostos. É necessário atingir elevadas temperaturas para se chegar à pirólise do EVA, mas obtêm-se posteriormente diferentes produtos que podem ser valorizados. De acordo com (Choi et al. 2017) e (Choi et al. 2018) o processo de pirólise divide-se em duas partes: a pré-pirólise e a pirólise. A pré-pirólise é a desacetilação do EVA, ocorre porque há uma grande quantidade de ácido acético formado na parte inicial da decomposição do copolímero de EVA. Este passo intermédio ocorre a 400 °C durante cerca de 10 minutos, e faz-se a remoção do ácido acético do reator. Isto permite a sua recuperação para valorização posterior, caso assim se pretenda, e impede a contaminação de todos os outros compostos formados. A pirólise principal ocorre entre os 550 e os 800 °C. Dependendo da temperatura a que o processo ocorre, diferentes produtos são obtidos. Os principais produtos formados são alcanos, alcenos, alcadienos, alcenos cíclicos e compostos aromáticos. A quantidade da maior parte dos compostos, tais como o butadieno e o estireno, aumenta com o aumento da temperatura. Estes são provenientes da degradação do vinil ciclo-pentano e outros compostos. Por outro lado, o aumento da temperatura diminui a quantidade de alcanos formados e de outros compostos que se degradam tais como o vinil ciclo-pentano. Assim, dependendo do produto final que se pretende, a pirólise pode ser controlada para formar os produtos pretendidos, que depois de purificados podem ser utilizados em diferentes processos.

O reaproveitamento energético passaria pela capacidade de o resíduo gerar energia a partir do processo de combustão. Segundo (Prestes 2013), o Poder Calorífico Superior do EVA é de 7.462 kcal/kg, valor superior ao do carvão vegetal, da madeira e do carvão mineral. No entanto, devido à sua baixa densidade e alto teor de cinzas, o EVA não é uma opção energética tão atrativa como as mencionadas anteriormente. Ainda, seria necessária uma fornalha devidamente equipada para a queima do Poli(Acetato de Vinilo Etileno) e tinha que se ter em atenção as emissões enviadas para a atmosfera, entre outros fatores ambientais. Caso não exista outra opção de valorização disponível para o resíduo de EVA, a combustão pode ser utilizada como última opção de tratamento - “incineração” - com recuperação de energia em alternativa a ser eliminada em aterro.

2.2.3 Outras formas de tratamento/disposição final

Por fim, como última opção, o EVA não valorizado deverá ser encaminhado para um aterro, opção não recomendada pois a União Europeia (EU) está a restringir cada vez mais a quantidade de resíduos que podem ser enviados para aterro, e como o produto apresenta uma baixa

densidade, que leva a um alto volume ocupado, é preferível que se siga para uma das opções referidas anteriormente (Europeu 2018).

3 Materiais e Métodos

A presente dissertação teve como fios condutores a já referida hierarquia de resíduos e a norma ISO 14001, sobre “*Sistemas de gestão ambiental*”. Esta norma tem como objetivo principal suportar o desenvolvimento de procedimentos que ajudem o utilizador a equilibrar a proteção do ambiente e a adaptação às alterações climáticas com a resposta às necessidades socioeconómicas. Para tal, foi aplicado o modelo *Planear-Executar-Verificar-Atuar* até ao segundo passo (*Executar*), pois durante a extensão de tempo da dissertação não era possível verificar a implementação dos processos, nem atuar em possíveis melhorias. Ainda, dentro do possível, foi tida em conta uma metodologia *lean thinking* para ajudar a analisar as atividades e o processo, de modo a identificar desperdícios e potenciais melhorias. Desta forma, efetuou-se uma avaliação ao processo de produção de solas a partir de EVA, e um levantamento dos métodos de produto do resíduo de EVA na empresa. Nas subsecções seguintes, descreve-se o processo produtivo, as fontes de resíduos e o processo analisado mais em detalhe neste trabalho.

3.1 Descrição do processo produtivo

3.1.1 Descrição Geral

Na Figura 6 apresenta-se o esquema do processo produtivos existente na secção de EVA da empresa Procalçado, em que é foram evidenciadas as fontes principais de resíduos, e que foram analisadas em detalhe neste trabalho.

O EVA é comprado a uma empresa italiana e utilizado conforme chega, sem posteriores alterações. A matéria-prima é armazenada em *stock* até ser utilizada, sendo que existem diversos tipo de matérias-primas em *stock*, disponíveis para as mais variadas encomendas.

A matéria-prima em *stock* pode ser utilizada de duas maneiras: a) uma pequena parte é utilizada em experiências, para testar novos materiais ou novos estilos de produto, enquanto que b) a maioria do produto em *stock* é utilizado para a produção de calçado ou componentes de calçado.

Para a produção do calçado, a matéria-prima é sugada para a câmara de injeção, onde se encontra um fuso com movimento recíproco, até atingir o volume pretendido. O volume varia consoante o modelo, o molde, o número de pares que se pretende fazer no molde, entre outros parâmetros. Dentro do injetor, o EVA é pré-aquecido até cerca de 90 °C e plastificado, facilitando a sua movimentação. O injetor é ainda responsável pela injeção da matéria-prima no molde.

O EVA é de seguida injetado para o molde (*Figura 7 e Figura 8*), onde permanece durante 10 minutos a aproximadamente 180 °C, que, segundo Posadas et al., é a temperatura ideal para a vulcanização. O molde é de extrema importância, pois a sua forma vai determinar as características do fluxo do material dentro do mesmo e permitir moldar as peças com a forma e as dimensões especificadas pelo cliente. Antes de cada injeção, o molde é limpo e é aplicado um desmoldante, para reduzir a probabilidade de o par que sai ter defeitos, e para o mesmo não se colar às paredes do molde.

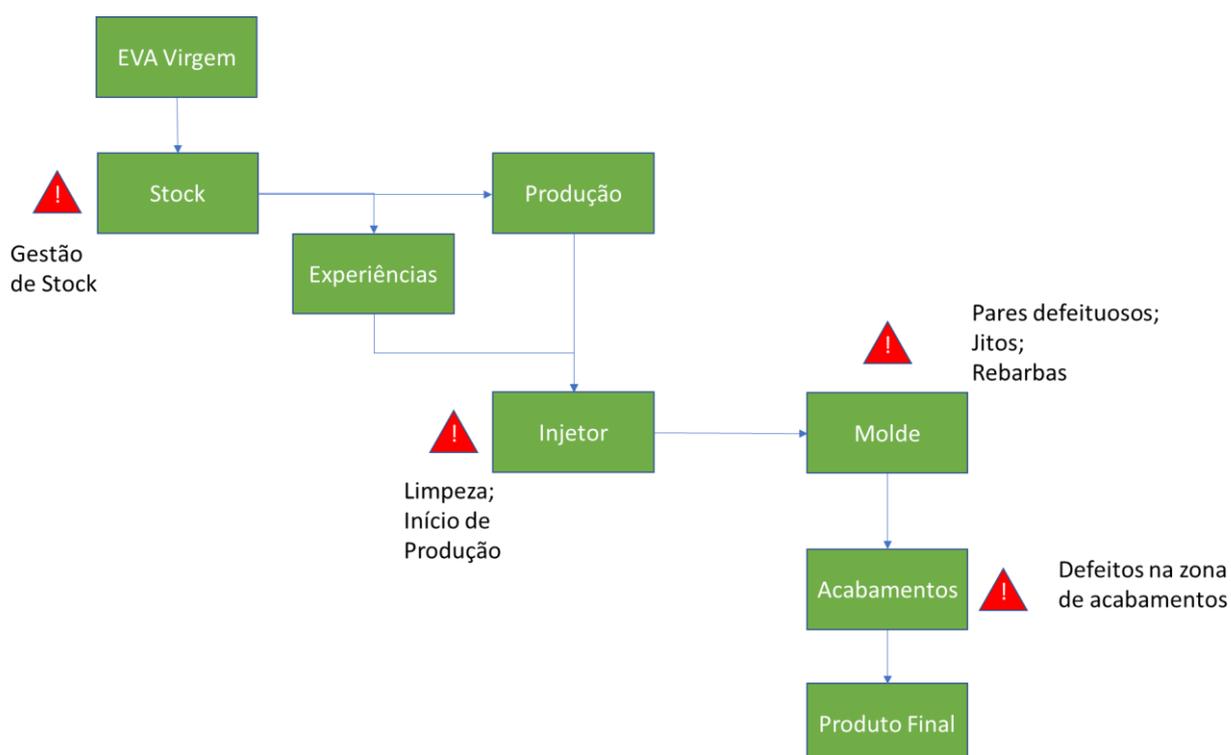


Figura 6 - Processo de Produção desde a compra da matéria-prima até ao produto final. A verde estão as principais etapas do processo e a vermelho estão identificadas as principais perdas de matéria-prima e geração de resíduos.

Após polimerizar no molde, o produto final é colocado em pré-formas nos estabilizadores (*Figura 11*) para arrefecer e ganhar a forma desejada. Após estabilização, o produto é enviado para a zona de acabamentos onde é sujeito a um conjunto de operações como retirar as rebarbas, adicionar componentes, ou limpeza da peça de calçado de forma a preparar o produto para embalagem.

Ao todo, a unidade do EVA é constituída por cinco máquinas de injeção, quatro delas a trabalhar continuamente e a quinta a trabalhar esporadicamente. Cada máquina possui 4 ou 6 estações de moldes, cada estação tem capacidade para dois moldes duplos. Os injetores operam 24 horas por dia, durante os dias úteis.

As zonas onde ocorre a formação de desperdícios ou de resíduos durante o processo são:

- Na Gestão de *Stock*, onde por vezes não é referenciada a chegada ou a utilização de certa quantidade de material, o que causa a má gestão de *stock* e possivelmente desperdício de matéria-prima;
- A limpeza do injetor, em trocas de cor ou de material, onde são necessários vários quilogramas de EVA para limpar o injetor para o trabalho seguinte. Uma grande percentagem do material é utilizada durante este passo, segundo informações internas;
- O início de produção, pois durante a paragem, o material dentro do injetor solidifica e é necessário retirá-lo, mesmo que seja o material de trabalho;
- À saída do molde, com a formação de jitos e rebarbas em cada injeção, pois o material polimeriza nos canais do próprio molde e há excesso de material no produto final, que tem que ser retirado. São também gerados pares defeituosos, devido a má limpeza do molde, a condições operatórias não adequadas, entre outros fatores. Se os pares não respeitarem as especificações de qualidade da empresa são enviados para os resíduos;
- Por fim, podem ocorrer defeitos já na zona de acabamentos, quer durante a colagem, quer durante a finalização da peça.

Visto que no presente trabalho o foco principal será no injetor e na otimização da sua limpeza, na subsecção seguinte será apresentada uma descrição mais completa do processo de injeção.

3.1.2 Processo de Injeção

O processo de injeção é descontínuo e confere ao produto a sua forma definitiva, utilizando moldes aquecidos eletricamente e sob pressão para lhe dar a forma pretendida (Caetano 2019).

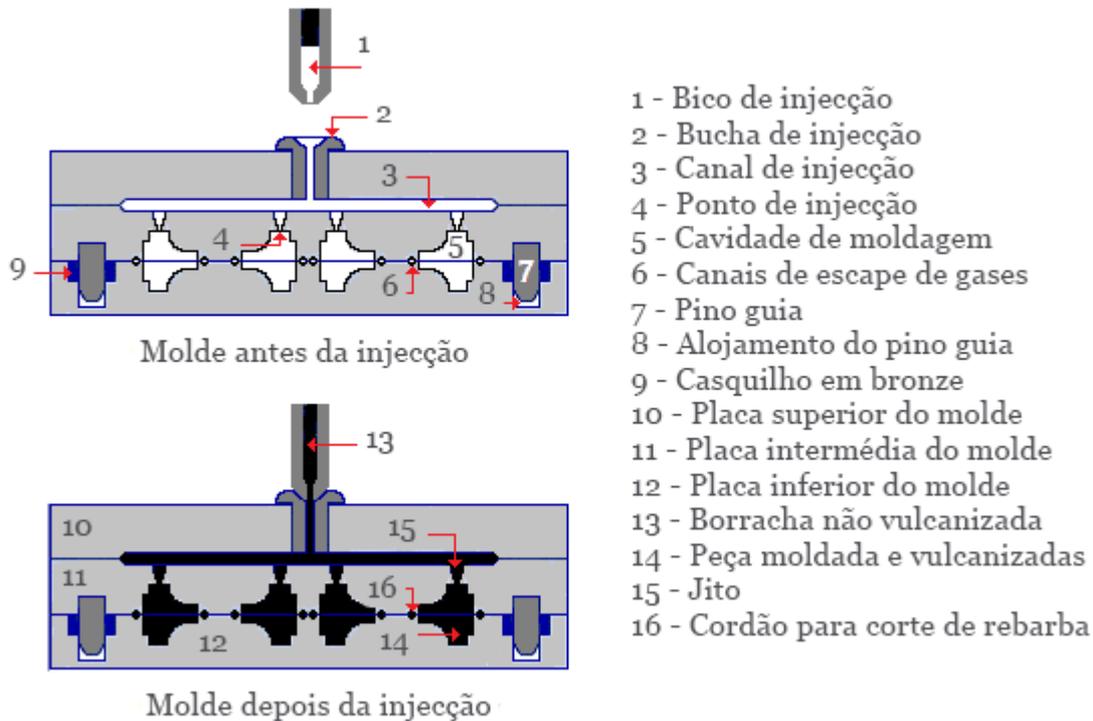


Figura 7 - Molde para processo de moldagem por injeção (Caetano 2019).

Como é possível observar na Figura 7, o material é injetado pelo bico de injeção para o molde, preenchendo-o. Isto leva a que o polímero fique com a forma definida no molde. Esta imagem serve apenas como representação dos vários constituintes do molde e de como se processa a injeção. Ao entrar no molde, a temperatura do EVA aumenta e a reação de polimerização do EVA começa. Na linha de produção da Procalçado, a injeção é feita horizontalmente e não verticalmente, como é possível verificar na Figura 8.



Figura 8 - a) Parte de baixo do molde de injeção horizontal, onde é possível observar o canal por onde o EVA flui; b) Exemplo de moldes completos.

A *Figura 8* mostra também uma das estações de moldes, onde se podem colocar moldes duplos ou moldes simples. Um exemplo de um molde duplo é o representado em *a)*, que como se pode observar tem capacidade para 2 pares de solas.

A *Figura 9* mostra o processo geral de funcionamento de um injetor. Temos um fuso e uma zona de alimentação no injetor. O polímero vai percorrendo o fuso, devido à rotação do mesmo, até à câmara de injeção. Durante a injeção, o fuso move-se para a frente empurrando o polímero para o molde, onde vai adquirir a sua forma final.

O injetor utilizado durante os ensaios está representado na *Figura 10*.

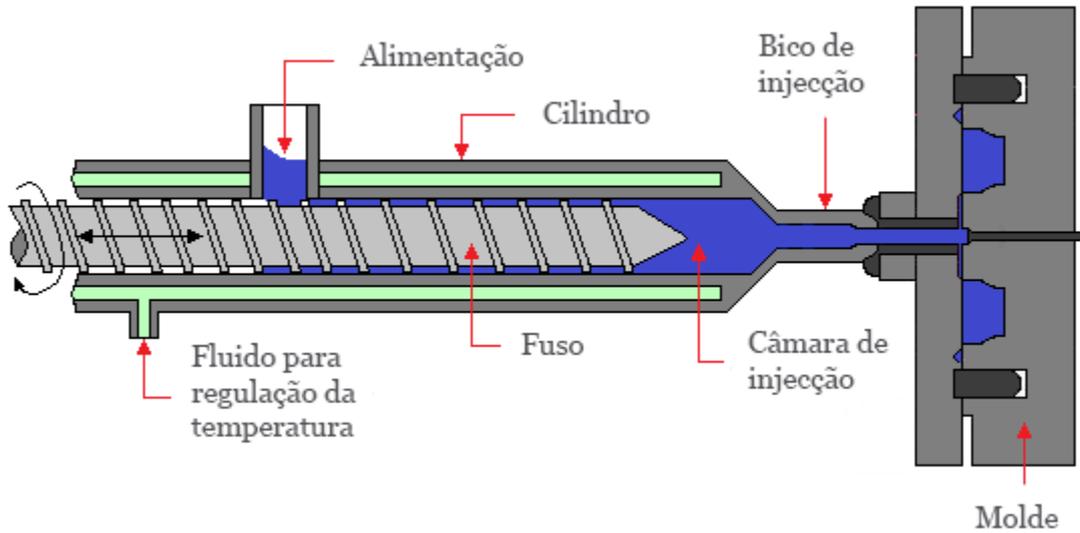


Figura 9 - Máquina de injeção do tipo Fuso com movimento recíproco (Caetano 2019).



a)

b)

Figura 10 - a) Parte frontal do injetor; b) Parte lateral do Injetor.

A Figura 11 mostra as solas brancas nas pré-formas e as pretas nos estabilizadores. As solas que estão nas pré-formas vão posteriormente para os estabilizadores.

A Figura 12 apresenta o EVA virgem e o resíduo de EVA após trituração, comumente designado por granulado. Este granulado é o utilizado atualmente na limpeza do injetor.



Figura 11 - Pré-formas e estabilizadores utilizados na divisão do EVA



a)



b)

Figura 12 - a) EVA virgem (branco e preto); b) EVA granulado

O EVA granulado obtém-se após trituração de jitos e solas com defeito. A limpeza do injetor forma resíduos de EVA ligeiramente diferentes, pois não estão polimerizados. A Figura 13 apresenta exemplos de resíduos obtidos na limpeza do injetor e jitos.



Figura 13 - a) Jitos; b) Resíduos de limpeza

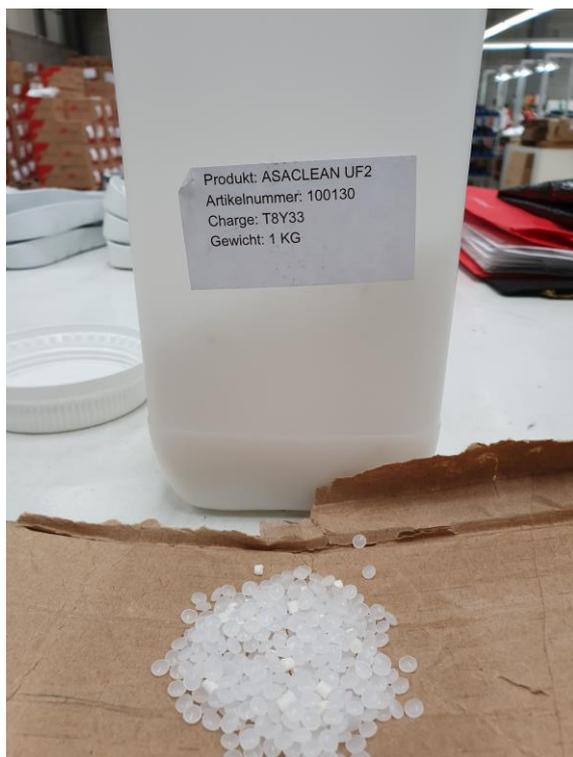
Os jitos representados em *a)* são EVA que polimerizou no canal do molde, por isso, têm uma menor densidade e uma maior flexibilidade, enquanto que os resíduos de EVA provenientes da limpeza são bastante mais densos e pouco flexíveis pois não tiveram oportunidade de expandir e polimerizar. Estes não são triturados e são enviados para aproveitamento na Amorim, ou para despolimerização.

3.2 Otimização do processo de limpeza do injetor do EVA

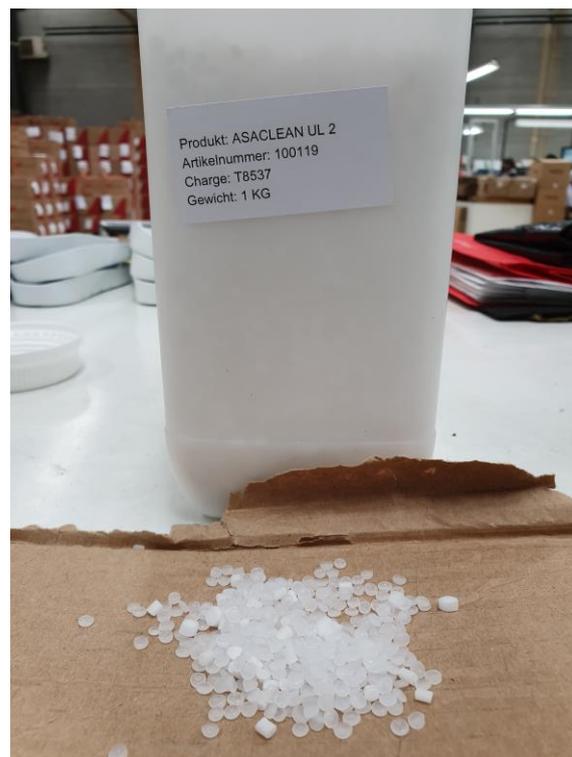
Para tentar otimizar a limpeza do injetor, foram identificados diversos materiais de limpeza, de entre os quais foram selecionados os designados comercialmente por *ASACLEAN™ UF2*, *ASACLEAN™ UL2*, *CleanPlus LD* e *CleanPlus HD*, e que se encontram-se representados na *Figura 14*. Estes produtos foram utilizados durante os testes à limpeza do injetor.

O intervalo de temperaturas de trabalho dos materiais apresentados na *Figura 14* é: entre 170 e 320 °C para *a)* e *b)*; entre 140 e 240 °C para *c)*; entre 180 e 240 °C para *d)*. Estes produtos são amostras grátis cedidas pela Velox para testes na Procalçado.

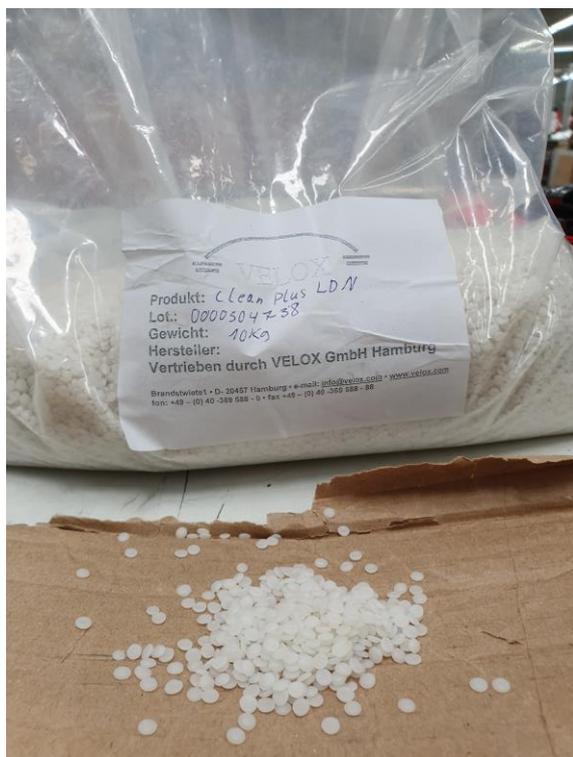
O EVA virgem apresentado na *Figura 12 a)* tem como temperatura de operação 90 °C. O EVA granulado é apenas resíduo e não tem temperatura de operação, sendo apenas utilizado como material de arrasto aquando da sua utilização na limpeza do injetor.



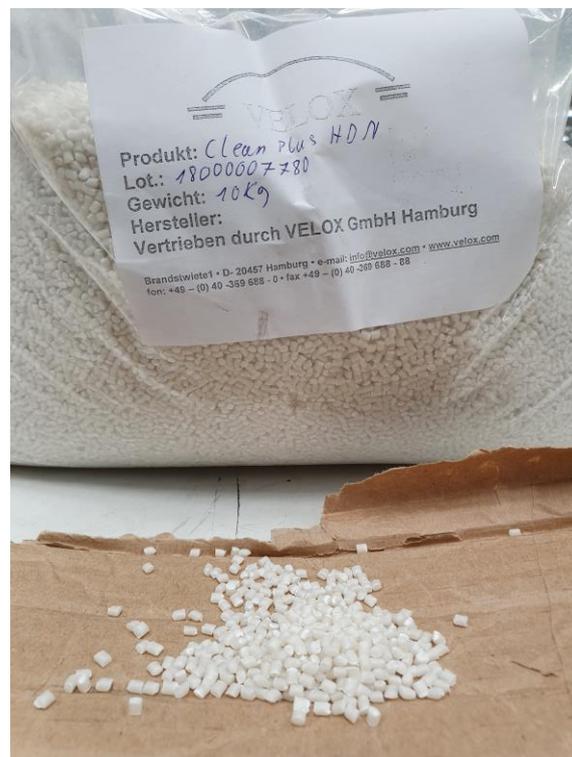
a)



b)



c)



d)

Figura 14 - Produtos de limpeza utilizados nos testes: a) ASACLEAN™ UF2; b) ASACLEAN™ UL2; c) CleanPlus LD; d) CleanPlus HD

Para tentar otimizar a limpeza do injetor, foram efetuados os seguintes testes:

1) Limpeza com material virgem:

Consiste na troca de cor do material que está atualmente no injetor para o material de trabalho seguinte. Primeiro, retirar dentro do possível todo o material dentro do fuso. De seguida, alimentar material virgem até sair apenas material da nova cor pelo fuso do injetor. A limpeza dá-se apenas por arrastamento de resíduos que possam permanecer dentro do injetor.

2) Limpeza segundo as instruções dos fornecedores da máquina:

Análogo à limpeza com material virgem, pois só se usa o novo material para limpar o injetor. No entanto são feitas algumas alterações ao método para melhorar o desempenho. Retirar o material anterior e carrega-se o injetor. Deixar o material a rolar dentro do injetor durante 40 segundos. Isto aumenta a abrasão do material e ajuda na limpeza. De seguida esperar 7 minutos, para o material se poder expandir dentro do injetor e assim arrastar mais resíduos que estejam lá dentro. Repetir até apenas sair a cor pretendida no final.

3) Limpeza com utilização de material granulado e material virgem (método padrão):

Primeiro retirar o material anterior existente no injetor. Para empurrar os resíduos existentes, colocar EVA branco granulado, que é o resultado da trituração dos resíduos de EVA formados, até não se ver resíduos do material anterior. Como o granulado já não se plastifica, a abrasão aplicada é superior, arrastando mais eficazmente o resíduo existente. Por fim, colocar material virgem para empurrar o granulado.

Este foi considerado o método padrão por ser o utilizado atualmente para limpeza do injetor na empresa.

4) Processo com um produto de limpeza:

Começar por retirar o material anterior existente no injetor. De seguida aquecer o injetor até à temperatura de operação do material de limpeza. Limpar o resíduo existente no fuso com material de limpeza, até mudar de cor para a cor do produto de limpeza. Colocar o fuso em posição avançada e encher completamente o fuso. Manter o material em movimento no fuso durante 20 a 30 segundos e repousar durante 5 minutos. Purgar o material e verificar se saiu limpo. Repetir a última parte até sair apenas material de limpeza. Arrefecer o injetor e colocar o EVA na nova cor pretendida.

Caso se façam paragens, o material de limpeza pode ser utilizado para preservação da máquina. Isto não foi testado, mas será posteriormente referido. O procedimento é o seguinte:

- a) Limpar a máquina do mesmo modo que descrito anteriormente, mas após limpeza, carregar a máquina com material de limpeza e deixar o material lá dentro.
- b) Quando voltar a utilizar a máquina, aquecer a o injetor até à temperatura de operação do produto de limpeza e deixar durante 15 a 20 minutos para o polímero dentro do injetor poder liquefazer.
- c) Por fim, retirar o material de limpeza, arrefecer o injetor, colocar a matéria prima pretendida e começar o trabalho.

3.3 Avaliação do processo de limpeza do sistema de injeção do EVA

Com os dados obtidos nas diversas experiências construiu-se um balanço aos resíduos e um balanço económico, de modo a comparar os vários métodos de limpeza. Os cálculos efetuados encontram-se a seguir descritos.

- Quantidade de resíduos de EVA (EVA_{ano}) gerados por limpeza anualmente:

$$EVA_{ano} = EVAr * NLimp \quad (1)$$

em que $EVAr$ é quantidade em kg de EVA utilizada em cada limpeza do injetor e $NLimp$ o número de limpezas por ano.

- Quantidade de material de limpeza ($MatLimp$) utilizada anualmente, em kg:

$$MatLimp = RML * NLimp \quad (2)$$

em que RML são os resíduos de material de limpeza, em kg, utilizado por limpeza.

- Quantidade de resíduos totais formados (R_{total}):

$$R_{total} = EVA_{ano} + MatLimp \quad (3)$$

- Custo anual devido a mudanças de cor ($Cano$):

$$Cano = CMcor * NLimp \quad (4)$$

em que $CMcor$ é o custo de uma mudança de cor.

- Custo de uma mudança de cor:

$$CMcor = CMatériaPrima + CTMP \quad (5)$$

em que $CMatériaPrima$ é o custo associado aos gastos com matéria prima e $CTMP$ o custo do tempo de máquina parada.

- Custos associados aos gastos com matéria prima:

$$EVA_r * PreçoEVA + RML * PreçoML \quad (6)$$

em que $PreçoEVA$ é o preço do EVA em euros e $PreçoML$ o preço do material de limpeza em euros.

- Custo do tempo de máquina parada:

$$CTMP = TP * CHM \quad (7)$$

em que TP é o tempo de paragem, em horas e CHM o custo hora máquina em euros por hora.

- Custo hora máquina é o custo que uma máquina acarreta durante uma hora, calculado com base em:

$$\frac{\text{Custo por hora de Amortizações} * \text{Custo por hora de Encargos Gerais} * \text{Custo por hora de cada homem}}{\text{Número de Injetores}} = CHM \quad (8)$$

- Custo anual associado ao tratamento de resíduos ($CTRano$) em euros:

$$CTRano = MatLimp * CustoTR - EVA_rano * GRAmorim \quad (9)$$

em que $CustoTR$ é o custo do tratamento de resíduos em euros por quilograma e $GRAmorim$ o ganho do envio de resíduos de EVA para a Amorim em euros por quilograma.

- Custo associado ao aumento da temperatura para atingir as condições operatórias dos produtos de limpeza ($CATemp$) em euros:

$$CATemp = CE * NLimp * EAT \quad (10)$$

em que CE é o custo da eletricidade em euros por quilowatt-hora e EAT a energia necessária para o aumento da temperatura em cada limpeza em quilowatt-hora.

- Custo Anual Total (CAT) em euros:

$$CAT = Cano + CATemp + CTRano \quad (11)$$

- Diferença entre o custo anual padrão e o dos vários métodos ($DifCAP$) em euros:

$$DifCAP = CATp - CATm \quad (12)$$

em que $CATp$ é o custo anual total padrão em euros e $CATm$ o custo anual total de outro método em euros.

- Tempo utilizado em limpeza anualmente ($TLimp$) em horas:

$$TLimp = TP * NLimp \quad (13)$$

- Diferença entre a produção atual e a possível produção com cada método de limpeza (*DifProdução*) em pares por ano:

$$DifProdução = (TLimpp - TLimpm) * PMH \quad (14)$$

em que *TLimpp* é o tempo utilizado em limpeza anualmente com o método padrão de limpeza, em horas; *TLimpm* o tempo utilizado em anualmente em limpeza com outro método, em horas; e *PMH* a produção média por hora.

- Potencial ganho anual (*PGA*) em euros:

$$PGA = DifProdução * MLucro \quad (15)$$

em que *MLucro* é a margem de lucro por par.

- Resultado do Balanço Económico Final (*BEF*) em euros:

$$BEF = DifCAP + PGA \quad (16)$$

- Percentagem de poupança de cada método (*PPM*):

$$PPM = \frac{BEF}{CATp} * 100 \quad (17)$$

Para fazer a análise de sensibilidade, foram efetuados os cálculos do *CAT* e do *PGA* para diferentes valores de *TLimp* e *Rtotal*. Variou-se *TLimp* e *Rtotal* em ± 5 e ± 10 %.

4 Resultados e Discussão

4.1 Opções identificadas para a redução e valorização dos resíduos

De um modo geral, o resíduo de EVA pode ser reintroduzido nos processos produtivos da empresa de duas maneiras: como granulado ou, como aditivo nas misturas de borracha após ser reciclado (Procalçado 2019). No entanto, de acordo com a hierarquia de resíduos, deve sempre evitar-se a produção de resíduos, apenas considerando a reutilização, a reciclagem ou outras formas de valorização e, finalmente a eliminação, se não for possível minimizar a sua produção.

Tendo em conta as informações obtidas e a análise do processo, estudou-se as várias formas de otimização possíveis e a sua aplicabilidade. Foram identificadas e estudadas as seguintes opções:

- 1) Introdução do EVA despolimerizado (EVAd) em PVC. Já foram feitos testes no Brasil, por exemplo em: (Prestes 2013), entre outros. É uma possível maneira de utilizar o EVAd;
- 2) Implementar a introdução de EVAd em EVA virgem (EVAv) na produção. Foram feitos testes internamente e é possível aplicar até 10% de EVAd em EVA virgem. Não foi ainda implementado devido à dificuldade de homogeneização da mistura de ambos os materiais nas máquinas de injeção em contínuo;
- 3) Otimizar os parâmetros iniciais dos vários injetores e das várias estações de cada injetor, pois cada estação de cada injetor tem parâmetros ligeiramente diferentes para o mesmo molde e o mesmo material. Isto origina desperdícios na fase inicial de produção, até se ajustarem os parâmetros de operação;
- 4) Continuar o estudo da introdução de EVA em diferentes borrachas;
- 5) Estudar a adição de certos compostos, como peróxidos e agentes expansores, ao EVAd para tentar obter propriedades semelhantes às do EVA virgem. Como não se sabe a composição exata do EVA fornecido, os testes teriam que ser feitos de início;
- 6) Otimizar a limpeza dos injetores - grande parte dos resíduos produzidos provêm da limpeza do injetor, aquando das mudanças de material e cor;
- 7) Otimizar o molde, de modo a diminuir os pares com defeito e os jitos, entre outras formas de desperdício;
- 8) Testar integração energética, e averiguar se é possível reaproveitar, dentro da empresa, os resíduos como matéria-prima para fornecer calor.

Seguindo a hierarquia de resíduos, optou-se pela prevenção e redução de resíduos. O objetivo traçado foi o de fazer uma otimização facilmente implementável na linha de produção.

A introdução do EVA despolimerizado em PVC, a introdução de EVA em diferentes borrachas e a introdução de aditivos ao EVA despolimerizado foram colocadas de parte pois constituiriam

estudos maioritariamente laboratoriais, cujos resultados teriam pouca probabilidade de serem implementados na empresa num futuro próximo. Para além disso, constituem apenas uma solução de valorização de resíduos, não ajudando na redução dos mesmos.

A integração energética passaria pela queima do EVA para reaproveitamento energético. Isto implicava a modificação das caldeiras para poder suportar a queima do EVA e aproveitar o calor libertado, e tal como referido no Estado de Arte, há uma produção elevada de cinzas, que teriam de ser tratadas ou encaminhadas para tratamento (eliminação). Assim, este caminho não foi o escolhido.

A implementação do EVAd em EVA virgem estava limitada pela mistura dos dois materiais. Como não existia maneira de aplicar aos vários injetores um sistema de mistura satisfatório para manter o processo a correr em contínuo e como era também uma solução de valorização de resíduos, não se seguiu esta via.

As restantes opções cumpriam os objetivos previamente delineados. Assim, foram discutidas com os chefes da secção do EVA na Procalçado as restantes opções de otimização para redução dos resíduos formados, de modo a entender o que poderia ser feito. A Procalçado gera entre 70 a 85 toneladas de resíduos de EVA por ano, logo, a redução deste valor teria impacto imediato na gestão de *stock* de matéria-prima, pois obteriam a mesma produção com quantidades menores de EVA, e na gestão de resíduos, porque menos resíduos seriam enviados para posterior tratamento/valorização.

O levantamento das condições operatórias de cada molde e de cada tipo de EVA em cada estação do injetor tinha sido recentemente implementado, pelo que não foi necessário fazê-lo. O trabalho realizado passa por apontar as condições operatórias ótimas de cada vez que um novo material ou molde é introduzido, para fazer uma lista o mais completa possível e diminuir os resíduos gerados em futuras utilizações de materiais iguais.

Em relação à otimização do molde, foram sugeridas duas alterações: a modificação do molde, de modo a reduzir o tamanho do canal, reduzindo o jito produzido e conseqüentemente o volume de EVA necessário para a produção de cada par; a inserção de um vedante, para impedir o vazamento de matéria prima para fora do molde devido às altas pressões. A modificação do molde foi discutida com o responsável pelos moldes da empresa; no entanto, por não ser uma área relacionada com o curso de Engenharia Química e não ser possível fazer um trabalho fundamentado sobre as alterações necessárias ao molde, a ideia não foi perseguida. Em relação ao vedante, foram consideradas várias opções, nomeadamente o-rings, mas seria necessário modificar o molde para colocar lá o vedante. Tendo em conta o custo elevado dos moldes, esta opção foi também descartada.

Por fim, o caminho tomado foi o da melhoria da etapa de limpeza ao injetor. Segundo os operadores, grande parte dos resíduos são gerados durante a limpeza dos injetores, logo, esta opção era a que apresentava maior potencial de redução de resíduos. Como é uma otimização exequível com os recursos existentes na Procalçado, e que pode ser facilmente implementável, foi a escolhida. A otimização do método de limpeza passou por identificar e testar diferentes métodos e materiais para limpeza do injetor e fazer o balanço económico de modo a definir qual a melhor opção.

4.2 Otimização do processo de injeção do EVA

Decidiu-se efetuar dois testes diferentes. Primeiro, foram testados os métodos e os materiais de limpeza disponíveis na empresa, que são: 1) a limpeza com EVA virgem; 2) a limpeza segundo as instruções dos fornecedores da máquina; 3) a limpeza com material granulado e material virgem. Este primeiro teste foi feito para comparar o método padrão atualmente utilizado, limpeza com granulado + EVA virgem, com as alternativas existentes (*Tabela 1*). Posteriormente, comparou-se o desempenho do granulado + EVA virgem com produtos de limpeza selecionados especificamente para este fim (*ASACLEAN™ UF2*, *ASACLEAN™ UL2*, *CleanPlus LD*, *CleanPlus HD*), que foram testados e o seu desempenho avaliado neste trabalho (*Tabela 2*).

Para todos os testes, testou-se a troca de cor. Mais propriamente a troca de preto para branco, por ser a mudança mais complicada. Importante referir que todo o material utilizado para limpar o injetor é considerado resíduo após ser utilizado, pois não é possível utilizar novamente. Todos os testes foram feitos com a ajuda de um operador de máquina, de maneira a corresponderem o mais possível à realidade.

Tabela 1 - Comparação do desempenho de diferentes métodos de limpeza disponíveis na Procalçado.

	EVA virgem	EVA virgem + granulado	EVA virgem instruções manual da máquina
Temperatura de operação (°C)	90	90	90
Tempo de paragem (h)	0,5	0,75	1
Quantidade de material virgem (kg)	15	6	6
Quantidade de material granulado (kg)	0	0,5	0

Verifica-se claramente uma relação entre a quantidade de resíduos gerada e o tempo que demora a limpeza, quanto mais rápida a limpeza, maior a quantidade de resíduos formada. Utilizar apenas o EVA virgem tem um tempo de paragem inferior, mas leva a uma grande

quantidade de desperdício gerada, precisamente o oposto do objetivo da presente dissertação de minimizar a geração de resíduos.

O método que segue as instruções do manual da máquina gera uma quantidade inferior de resíduos por limpeza, mas o tempo de paragem é consideravelmente superior. Após discussão com o chefe de operação da secção do EVA, constatou-se também que este método exige maior atenção por parte do operador, o que poderia causar um maior número de erros durante a limpeza do injetor que levassem a uma produção superior de resíduos. Por exemplo, o esquecimento do material dentro do injetor durante mais tempo que o necessário, que causaria ainda maior tempo de paragem, ou o não cumprimento de alguns dos passos, que levaria a maior produção de resíduos. Assim, chegou-se à conclusão que o EVA virgem + granulado é a opção, de entre as disponíveis internamente, que minimiza a geração de resíduos sem sacrificar demasiado o tempo de operação e que tem menor margem para erro. A principal desvantagem do EVA virgem + granulado é o facto de por vezes o granulado não ser completamente removido do fuso, causando pares danificados já dentro do molde.

Para o segundo teste (*Tabela 2*), tendo em mente a implementação do processo de limpeza na empresa, procedeu-se a um método de limpeza ligeiramente diferente do recomendado pela empresa fornecedora, conforme descrito no capítulo Materiais e Métodos.

A principal diferença entre os produtos testados e o método padrão é a temperatura de operação. Todos os materiais de limpeza testados têm temperaturas de trabalho bastante superiores à temperatura de trabalho do EVA, o que teve um grande impacto no tempo de paragem do injetor. Aumentar a temperatura até aos 180 °C demora entre 20 a 30 minutos e diminuir novamente a temperatura até aos 90 °C demora o mesmo tempo. A temperatura de operação utilizada em todos os ensaios foi 10 °C superior à temperatura mínima recomendada para cada material, de modo a ter uma margem de segurança e o produto de limpeza trabalhar como é suposto.

Tabela 2 - Comparação do desempenho entre o EVA virgem + granulado com os produtos de limpeza testados. Mudança de cor de preto para branco.

	EVA virgem + granulado	ASACLEAN™ UF2	ASACLEAN™ UL2	CleanPlus LD	CleanPlus HD
Temperatura de operação (°C)	90	180	180	150	190
Tempo de paragem (h)	0,75	1,08	1,08	0,75	1,17
Quantidade de EVA virgem (kg)	6,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Quantidade de EVA granulado (kg)	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Quantidade de produto de limpeza (kg)	0,0	2,5	2,0	3,5	4,0

Como é possível verificar na *Tabela 3*, a estimativa dos resíduos de EVA gerados anualmente pelos materiais de limpeza é bastante inferior à dos resíduos gerados pelo método padrão. A utilização de um material de limpeza permitiria reduzir mais de 10 toneladas de EVA anualmente (correspondendo, portanto, a cerca de 13,5 a 14 % de redução em relação às 73 t de resíduos de EVA gerados em 2018). Mesmo após contabilizar o produto de limpeza utilizado, a redução de resíduos seria ainda superior a 4 toneladas. Os resíduos de EVA gerados com os vários produtos de limpeza são iguais, com exceção do *Clean Plus HD*, porque após limpeza do injetor, a troca de produto de limpeza para EVA Branco foi feita à primeira em todos os ensaios. Para se fazer a troca, encheu-se o injetor com EVA e retirou-se o produto de limpeza que lá exista. Isto corresponde a aproximadamente 1 kg de EVA por limpeza.

Tabela 3 - Estimativa da quantidade anual de resíduos produzidos na limpeza do injetor com os diferentes métodos.

	Resíduos de EVA gerados (kg)	Produto de limpeza (kg)	Resíduos Totais (kg)
EVA + Granulado	13 338	0	13 338
EVA Virgem	30 780	0	30 780
Recomendado no manual	12 312	0	12 312
ASACLEAN™ UF2	2052	5130	7182
ASACLEAN™ UL2	2052	4104	6156
CleanPlus LD	2052	7182	9234
CleanPlus HD	3078	8208	10 260

Os preços de cada produto não podem ser revelados, no entanto, no sentido de avaliar a relação qualidade/preço, i.e., se os produtos mais caros teriam um melhor desempenho em termos de limpeza, conclui-se que isso se verifica neste caso. De acordo com os resultados das *Tabela 4* e *Tabela 3* verifica-se que os produtos mais caros são também aqueles que geram menor quantidade de resíduos. A única exceção é o *Clean Plus HD*, em que os ensaios efetuados com este material mostraram que é o menos compatível com a limpeza pretendida, talvez devido às modificações efetuadas em relação ao método de limpeza fornecido pelo fornecedor. Mas aliando os maus resultados ao facto de ter a temperatura de operação mais elevada mostram que não é a melhor opção de entre os produtos testados.

Tabela 4 - Relação entre preços de cada material de limpeza

	ASACLEAN™ UF2	ASACLEAN™ UL2	Clean Plus HD	Clean Plus LD
Quantidade, kg	Preço, €/kg	Preço, €/kg	Preço, €/kg	Preço, €/kg
Quanto maior a quantidade, menor o preço	Produto mais caro	Terceiro mais barato	Segundo mais barato	Produto mais barato

A quantidade de resíduos gerada não é o único parâmetro importante na mudança de cor, pelo que a *Tabela 5* mostra uma estimativa do número de horas anuais gastas em mudança de cor com cada método e ao relacionar a diferença entre as horas que cada método exige com o método padrão, é possível obter o número de peças de calçado que poderiam ser produzidas a mais ou a menos com a diferença de horas utilizadas para limpeza dos moldes.

Quanto menor o número de horas, maior é a produção. Quanto maior a produção maior o lucro, logo, quanto mais rápida for a limpeza, maior é o potencial ganho para a Empresa. Apesar de os materiais de limpeza testados reduzirem os resíduos formados, segundo a *Tabela 5*, o número de horas gastas na limpeza do injetor é bastante superior em praticamente todos os casos. Isto deve-se principalmente ao tempo de aquecimento e arrefecimento do injetor. O aquecimento do injetor está principalmente dependente da potência do mesmo. Todos os ensaios foram efetuados no mesmo injetor, pelo que, caso os injetores das restantes máquinas sejam mais potentes, o aquecimento será mais rápido. O arrefecimento do injetor está dependente da circulação de ar que passa pelo fuso. Este pode não ser o mais eficiente devido à elevada temperatura do ar circundante. A temperatura média dentro da unidade do EVA é de 30 °C, valor que durante o verão pode chegar aos 35/40 °C e durante o inverno não desce abaixo dos 25 °C. A temperatura perto dos injetores é superior à temperatura média da instalação, rondando os 40 °C durante os ensaios.

Tabela 5 - Comparação entre os tempos de paragem para limpeza e potencial ganho/perda anuais com cada material em relação ao padrão (situação atual)

	Horas utilizadas a efetuar limpeza (h)	Aumento da Produção (peças/ano)	Potencial Ganho Anual (€)
EVA + Granulado	1539	-	-
EVA Virgem	1026	82 080	110 716
EVA + Recomendado	2052	-82 080	-110 716
ASACLEAN™ UF2	2223	-109 440	-147 621
ASACLEAN™ UL2	2223	-109 440	-147 621
CleanPlus LD	1539	0	0
CleanPlus HD	2394	-136 800	-184 527

De entre os materiais de limpeza testados, o único que não origina prejuízo devido ao tempo de limpeza foi o *Clean Plus LD*, que é também o produto que tem a temperatura de operação mais baixa dos quatro, logo o tempo de aquecimento e arrefecimento também era menor. A limpeza com EVA virgem foi a única que teve um número de horas inferior ao padrão e que levaria a um aumento da produção.

O custo total associa todos os custos relacionados com a limpeza do injetor e tem por base a soma dos custos de limpeza do injetor com o custo extra de energia por aumento da temperatura e com os custos de tratamento dos resíduos, durante um ano. A possível produção extra que está representada na *Tabela 5* não é contabilizada nos custos, porque efetivamente não é um custo associado à limpeza, é uma previsão do que poderia ser feito com esse tempo extra.

Pelos valores da *Tabela 6*, é possível verificar que o custo total apenas é inferior ao padrão quando se utiliza *CleanPlus LD*. Isto deve-se ao baixo custo do material de limpeza e à limpeza mais rápida do injetor em relação aos outros materiais de limpeza. Ainda, é interessante referir que o custo anual de tratamento de resíduos é em alguns casos negativo. Os resíduos de EVA gerados são vendidos à empresa corticeira Amorim, logo, estes resíduos geram rendimento para a empresa. Por outro lado, os materiais de limpeza teriam de ser encaminhados para um posterior tratamento, logo têm custos associados. Em relação aos custos energéticos, nota-se a diferença entre os vários produtos de limpeza, como têm diferentes temperaturas de operação era expectável que aquele que tem maior temperatura de operação tenha também o maior gasto energético!

Tabela 6 - Soma dos custos de limpeza, tratamento de resíduos e custos energéticos para se obter o custo total associado à limpeza dos injetores

	Custo dos materiais para limpeza (€)	Custo Extra Energético por aumento de temperatura (€)	Custo anual de tratamento de resíduos (€)	Custo total (€)
EVA + Granulado	85 475	0	-934	84 542
EVA Virgem	133 592	0	-2155	131 437
EVA + Recomendado	94 815	0	-862	93 953
ASACLEAN™ UF2	98 099	646	113	98 859
ASACLEAN™ UL2	104 666	646	62	105 374
<i>CleanPlus LD</i>	67 520	284	216	68 020
<i>CleanPlus HD</i>	100 666	717	195	101 578

Por fim, foi efetuado um balanço económico final das várias amostras onde se efetuou a soma do custo final com o potencial ganho anual.

Os resultados deste balanço encontram-se resumidos na *Tabela 7*, onde se pode constatar que apenas a limpeza com EVA virgem e com *CleanPlus LD* originam um balanço económico final positivo, enquanto que todos os outros métodos de limpeza trazem prejuízo em relação ao método padrão. Pode-se também concluir que o tempo de limpeza é um fator preponderante

no balanço económico final, pois os valores são da ordem dos apresentados na *Tabela 5*, tendo o valor de potencial ganho/perda anual um peso superior ao dos custos associados à limpeza.

Tabela 7 - Balanço económico comparativo entre o método de limpeza padrão e os vários testes efetuados

	Balanço Económico Final (€)	Poupança em relação ao método padrão (%)
EVA + Granulado	-	-
EVA Virgem	63 821	76
EVA + Recomendado	-120 128	-91
ASACLEAN™ UF2	-161 938	-172
ASACLEAN™ UL2	-168 453	-170
CleanPlus LD	16 521	16
CleanPlus HD	-197 843	-291

Os métodos de limpeza dos injetores com EVA virgem seguindo as recomendações do manual, *ASACLEAN™ UF2*, *ASACLEAN™ UL2* e *CleanPlus HD* não são de todo viáveis economicamente e não devem ser considerados, devido ao alto prejuízo que acarretam.

A limpeza com EVA virgem, apesar de aparentar ser economicamente favorável, levaria a um aumento de cerca de 20 toneladas na quantidade de resíduos gerados anualmente, pelo que também se descarta.

A utilização do *CleanPlus LD*, por outro lado, é economicamente viável, segundo o balanço económico efetuado, e leva a uma redução de 10 toneladas de resíduos de EVA gerados. Deste modo, este é o material mais promissor.

De modo a entender como é que o balanço económico poderia variar com desvios aos valores estipulados/usados, foi feita uma análise de sensibilidade. Esta foi feita tendo em conta apenas o padrão e o *CleanPlus LD*, pois são os dois métodos que mais benefícios trazem. Efetuaram-se testes de robustez à variação da quantidade de resíduos e do tempo de operação. Os resultados apresentam-se nas *Tabela 8* e *Tabela 9*.

Segundo os valores das referidas *Tabela 8* e *Tabela 9*, a soma dos custos totais anuais de limpeza é robusta em relação à variação do tempo de operação e à variação da quantidade de resíduos, pois mesmo com variações de 10 % em qualquer um dos parâmetros, os custos anuais não variavam mais de 6 mil euros no pior dos casos.

Por outro lado, o potencial ganho anual é bastante sensível a flutuações no tempo de operação. Quando a variação do tempo anual gasto em limpeza do injetor é de 10 %, a flutuação dos custos é superior a 30 mil euros. A *Tabela 9* mostra que quanto maior o tempo de limpeza, maior o prejuízo e menor o potencial ganho, ou seja, gasta-se mais e produz-se menos.

Tabela 8 - Análise de sensibilidade à variação de até 10 % na quantidade de resíduos formados anualmente

Variação da quantidade de Resíduos (kg)					
		5 %	10 %	-5 %	-10 %
Granulado + EVA	13 338	14 005	14 672	12 671	12 004
Clean Plus LD	9234	9696	10 157	8772	8311
Variação do Custo Total Anual (€)					
Granulado + EVA	84 542	87 810	90 144	83 141	80 807
Clean Plus LD	68 020	69 467	70 915	66 573	65 126

Tabela 9 - Análise de sensibilidade à variação de até 10 % do tempo de operação anual

Variação do Tempo de operação (h)					
		5 %	10 %	-5 %	-10 %
Granulado + EVA	1539	1616	1693	1462	1385
Clean Plus LD	1539	1616	1693	1462	1385
Custo Total Anual (€)					
Granulado + EVA	84 542	86 481	88 421	82 602	80 663
Clean Plus LD	68 020	69 960	71 899	66 081	64 141
Potencial Ganho Anual (€)					
Granulado + EVA	0	-16 607	-33 215	16 607	33 215
Clean Plus LD	0	-16 607	-33 215	16 607	33 215

Como demonstrado na *Tabela 10*, usar o *Clean Plus LD* leva a uma grande redução na quantidade de resíduos gerados ao mesmo tempo que economicamente se mantém a par com o método de limpeza padrão. A geração de resíduos de EVA por limpeza do injetor pode diminuir cerca de 85 % e o tempo que o injetor passa a ser limpo é o mesmo. No entanto, este método exige maior concentração por parte do operador do injetor para ser feito com sucesso. Seguir os passos indicados e fazê-lo o mais rapidamente possível é importante para que o método tenha o efeito pretendido. Erros humanos como não aumentar a temperatura para a temperatura de trabalho do produto de limpeza, não estar atento ao tempo que passou, colocar o EVA sem arrefecer o injetor, entre outros, podem ocorrer, especialmente no início e é necessária uma boa formação para minimizar esse risco.

Ainda, tendo em conta a sensibilidade que o processo de produção de solas e socas de EVA tem ao tempo de limpeza, tudo o que puder ser feito para diminuir o tempo que demora a mudança de cor, ou de material é importante. Assim, sugere-se que o sistema de arrefecimento do injetor seja melhorado, por exemplo com a inserção de ar comprimido para um maior fluxo de ar dentro do fuso. Tendo em conta que já existe ar comprimido a circular pela instalação, é possível que este se ligue também ao injetor para um arrefecimento mais rápido. Deste modo,

a limpeza do injetor seria mais rápida, o que como se pode ver na *Tabela 9* poderia aumentar a taxa de lucro.

Tabela 10 - Tabela resumo com os resultados mais importantes

	Resíduos de EVA gerados (kg)	Resíduos Totais (kg)	Tempo de Operação Anual (h)	Custo Final (€)
Granulado + EVA	13 338	13 338	1539	84 542
<i>Clean Plus LD</i>	2052	9234	1539	68 020
Poupança (%)	84,6	30,8	0,0	19,5

A Tabela 10 mostra também que é possível obter uma redução de custos na ordem dos 20 %, com o tempo de limpeza igual em ambos os métodos. Como referido anteriormente, o processo de limpeza é bastante sensível ao tempo que demora a operação de limpeza, assim, este valor de 20 % pode variar bastante dependendo de diferentes fatores como o desempenho de quem faz a limpeza ou se existe alguma melhoria ao sistema de aquecimento e arrefecimento.

A quantidade de resíduos e a limpeza do injetor dependem também da quantidade e do tipo de encomendas que chegam à Procalçado e de como estas são geridas. Isto porque para encomendas de grande quantidade, o mesmo injetor trabalha durante mais tempo sem necessitar de paragem ou de troca de cor, enquanto que com encomendas mais pequenas é necessária uma troca de material e de cor constantes, que leva a mais tempo de paragem e a mais resíduos gerados.

O *Clean Plus LD* deve ainda ser utilizado quando há paragens do injetor. O procedimento para tal está explicado no capítulo Materiais e Métodos. Isto deve ser feito porque ao parar, podem ficar no fuso do injetor minerais e resíduos provenientes das operações anteriores. Em conjunto com o oxigénio isto pode levar à oxidação do próprio fuso. Ao encher o fuso com o material de limpeza, estamos a retirar o oxigénio existente, diminuindo a possibilidade de existir oxidação no interior da máquina.

Em relação à gestão dos resíduos, o código LER do produto de limpeza é o mesmo que o do EVA, 070299, análogo ao código de outros resíduos que saem da Procalçado. O encaminhamento do resíduo gerado pelo material de limpeza seria o envio para tratamento junto com todos esses materiais. Como os resíduos de EVA são vendidos à Amorim, seria necessário ter o cuidado de separar o resíduo de material de limpeza após a troca de cor ou de material do injetor

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

A presente dissertação teve como principal objetivo encontrar uma solução de redução ou de encaminhamento para os resíduos de EVA gerados na Procalçado SA.. Seguindo a ISO 14001 e a Hierarquia dos Resíduos, focou-se na prevenção e redução da geração de resíduos de EVA na limpeza do injetor. Para efeito, foram identificados materiais de limpeza alternativos e efetuaram-se testes de mudança de cor, de preto para branco, com diferentes métodos e materiais disponíveis na Procalçado e, posteriormente, testes com materiais de limpeza selecionados e adquiridos especificamente para o efeito, de modo a encontrar uma solução que permitisse diminuir a quantidade de resíduos formada. O método de limpeza utilizado aquando da realização dos testes era o de EVA + Granulado, pelo que foi considerado o método padrão.

A limpeza com EVA virgem produziu demasiados resíduos e a limpeza segundo as instruções dos fornecedores da máquina de injeção demorava bastante mais tempo, quando comparadas com o método padrão. Os materiais de limpeza testados originaram todos bons resultados em termos de diminuição na geração de resíduos, no entanto, exigiam elevadas temperaturas de operação. Essas temperaturas levam a um aumento do tempo de limpeza, devido ao aquecimento e arrefecimento necessários. A utilização do *ASACLEAN™ UF2*, do *ASACLEAN™ UL2* e do *CleanPlus HD* não se revelaram economicamente viáveis, devido ao tempo de limpeza ser superior ao do método padrão. O *CleanPlus LD* é o único dos materiais de limpeza que apresenta um tempo de limpeza semelhante ao do método padrão. Utilizando este material é possível reduzir cerca de 85 % dos resíduos de EVA gerados por limpezas de injetores, e é possível ter um lucro de, aproximadamente, 20 %, assumindo que os tempos de operação se mantêm iguais, tal como se verificou nos ensaios efetuados. Para além da utilização de *CleanPlus LD* nas trocas de cor e de material nos vários injetores, este pode também ser utilizado quando o injetor pára, de modo a prevenir eventual degradação das máquinas e mantê-las operacionais durante mais tempo.

Concluiu-se que este material é a melhor opção disponível, de entre os vários testados para se implementar na Procalçado e pode ser introduzido no processo de limpeza imediatamente. Foram efetuados testes de limpeza na secção do EVA e os resultados obtidos foram mais que satisfatórios (permitindo reduzir em 85 % os resíduos de EVA e em 30 % a quantidade total de resíduos gerados na limpeza do injetor) e positivos em termos do balanço económico final (com uma possível poupança de 20 % nos custos em resíduos). Conclui-se ainda que todo o processo de produção de calçado por injeção na secção do EVA é bastante economicamente sensível a variações no tempo de operação e que deve ser algo a ter sempre em conta ao alterar o processo.

Sugere-se que, caso se avance com a implementação deste produto, sejam feitas melhorias ao sistema de arrefecimento, tais como a utilização de ar comprimido para acelerar o processo de

arrefecimento. Ainda, uma boa gestão das encomendas pode resultar na redução de resíduos gerados, por haver um número inferior de mudanças de cor, ou por serem mudanças de limpeza mais fácil.

O método de limpeza é análogo para a limpeza de qualquer injetor, pelo que poderá também ser implementado em outras secções da Procalçado caso assim entendam. Isto levaria a uma potencial diminuição nos resíduos gerados em limpeza em outros setores e poderá ser benéfico para a empresa.

Para realização de trabalho futuro na temática da redução de resíduos propõe-se a continuação da otimização das condições operatórias de cada estação, pois isto reduziria não só os resíduos gerados, mas aumentaria também a produção, porque todo o processo é economicamente sensível ao tempo de operação.

Ainda, a otimização do molde, quer pelo estudo da introdução de um vedante, de modo a estabilizar mais rapidamente a produção, quer pela diminuição do tamanho do canal de escoamento de modo a produzir uma menor quantidade de jitos, são recomendadas e apesar de mais trabalhosas podem levar a melhorias superiores às obtidas apenas otimizando as condições operatórias.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os objetivos propostos para este trabalho eram os seguintes:

- Fazer um levantamento das várias opções de redução e valorização por reciclagem e valorização energética dos resíduos de EVA gerados na empresa;
- Avaliar a aplicabilidade das opções identificadas, em termos industriais, e o impacto que teria na Procalçado, e escolher a que poderia ter maiores potenciais benefícios, tendo também em conta a hierarquia dos resíduos;
- Realizar um conjunto de experiências, comparando a proposta selecionada com a situação existente;
- Avaliar criticamente os resultados obtidos e se a aplicação da solução proposta é ou não aconselhada.

Todos os objetivos propostos foram completamente atingidos, pois começou-se com uma abordagem global, estudando as várias opções existentes, estudou-se quais as que poderiam ser aplicadas industrialmente e o seu impacto, e após decidir o caminho a seguir foram efetuados os testes necessários para saber se era ou não viável a hipótese proposta. Após um balanço económico e material avaliaram-se os resultados obtidos e chegou-se à conclusão que a aplicação de um dos materiais testados é aconselhada.

6.2 Apreciação Final

Pessoalmente, estou bastante satisfeito com o trabalho realizado. Para além dos bons resultados obtidos, que podem vir a ser aplicados e assim, contribuir para a otimização do processo de produção da empresa, tive oportunidade de trabalhar num ambiente empresarial, experienciar lidar com diferentes pessoas e personalidades, trabalhar com os operários, perceber a dificuldade do que fazem e como pensam, lidar com fornecedores e foi-me dada bastante independência para seguir o caminho que pretendesse, pelo que tive que tomar as minhas decisões e procurar as soluções mais adequadas para os caminhos que quisesse percorrer. Acima de tudo, foi uma experiência profissional empresarial, que era exatamente o que eu pretendia com este estágio, pelo que estou satisfeito com o resultado.

7 Referências

- Agroui, K., M. Jaunich and A. H. Arab (2016). "Analysis Techniques of Polymeric Encapsulant Materials for Photovoltaic Modules: Situation and Perspectives." Energy Procedia **93**: 203-210.
- APA. (2019). Retrieved 22/05, 2019, from <https://www.apambiente.pt/?ref=x254>.
- APICCAPS (2017). Monografia Estatística - Calçado, Componentes e Artigos de Pele. APICCAPS.
- Borracha, M. d. (2014). Retrieved 20/06, 2019, from <http://mundodaborracha.com/produtos>.
- Borredon, E., M. Delmas, A. Gaset, A. A. R. d. FAHIMI, M. a. d. J. ABDENNADHER, G. Raynaud and M. Jakubowski (1994). Method for treating cross-linked eva-based polymers, and uses thereof E. P. Office. France. **0 536 222 B1**.
- Caetano, M. (2019). Retrieved 22/05, 2019, from <https://www.ctborracha.com/processos/vulcanizacao/prensa-de-injeccao/>.
- Caetano, M. J. L. (2019). Retrieved 28/05, 2019, from <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/sintese-historica-sobre-a-borrachae-a-sua-industrializacao/>.
- Calçado, M. d. (2019). Retrieved 23/04, 2019, from <https://museudocalcado.wordpress.com/fabrico-e-componentes-para-calcado/materiais-usados-na-fabricacao-do-calcado/>.
- Choi, S.-S. and E. Kim (2017). "Analysis of pyrolysis products of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) using pre-deacetylation." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **127**: 1-7.
- Choi, S.-S. and E. Kim (2018). "Pyrolysis behaviors of deacetylated poly(ethylene- co -vinyl acetate) depending on pyrolysis temperature." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **130**: 29-35.
- Costa, L., S. Fernandes, H. Silva and J. Oliveira (2017). "Study of the interaction between asphalt and recycled plastics in new polymer modified binders (PMB)." Ciência & Tecnologia dos Materiais **29**.
- DGAE (2017). Indústria do Couro e Calçado, Sinopse, Direção - Geral das Atividades Económicas.
- Emblem, A. (2012). Plastics properties for packaging materials. Packaging Technology: 287-309.
- Europeia, C. (2013). Viver bem, dentro dos limites do nosso planeta - 7º PAA, Comissão Europeia.
- Europeia, C. (2014). Decisões. Jornal Oficial da União Europeia.
- Europeia, C. (2014). Trade report comparison per year (YTD) - Footwear. A. D. WAREHOUSE. EUROPEAN COMMISSION.
- Europeia, C. (2017). Trade report comparison per year (YTD) - Footwear. A. D. WAREHOUSE. EUROPEAN COMMISSION.
- Europeu, P. (2018). Retrieved 18/06, 2019, from <http://www.europarl.europa.eu/news/pt/press-room/20180411IPR01518/pe-aprova-regras-para-aumentar-reciclagem-e-reduzir-deposicao-em-aterros-na-ue>.
- Fabris, H. J. and W. G. Knauss (1989). "Synthetic Polymer Adhesives." Comprehensive Polymer Science and Supplements.
- Ferrão, P. M. C., António Lorena, Miguel Santos, Samuel Pedro de Oliveira Niza, Paulo Jorge Trigo Ribeiro, Inês Folgado Diogo, Ana Cristina Carrola, Ana Sofia Vaz, Pedro Santana, Joana Sabino, Inês Mateus and L. Gonçalves (2014). "Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2014-2020."

- Figueiredo, J. M., A. Gonçalves, A. Correia, C. Nogueira, C. Ribeiro, C. Diniz, F. Pedrosa, F. Bartolomeu, F. Delmas, F. Rodrigues, J. Guimarães, L. Sota, L. Gonçalves, M. C. Coelho, M. Barros, N. Castilho, P. Castilho, P. Barroca, P. Martins, T. Chambino, V. Fernandes and V. Limpo (2001). Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais. INETI.
- Finproject (2016). Ficha de dados de Segurança LX S/480.
- Henderson, A. M. (1993). "Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review." IEEE Electrical Insulation Magazine.
- Hong, M. and E. Y. X. Chen (2019). "Future Directions for Sustainable Polymers." Trends in Chemistry 1(2): 148-151.
- INE (2018). Estatísticas do Ambiente 2017, Instituto Nacional de Estatística.
- Insight, P. (2019). Retrieved 17/05, 2019, from <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/ethylene-vinyl-acetate/>.
- Lisboa, P. G. D. d. (2017). Regime Geral da Gestão de Resíduos - DL nº 178/2006, 5 de Setembro.
- Liu, Y., J. Zhang, R. Chen, J. Cai, Z. Xi and H. Xie (2017). "Ethylene vinyl acetate copolymer modified epoxy asphalt binders: Phase separation evolution and mechanical properties." Construction and Building Materials 137: 55-65.
- Lopes, D. M. P. P. d. C. (2012). Estudo de Alternativas de Valorização de Resíduos de Etil-Vinil-Acetato (EVA) na Indústria do Calçado. Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Majoros, I. J., B. B. Ward, K.-H. Lee, S. K. Choi, B. Huang, A. Myc and J. R. Baker (2010). Progress in Molecular Biology and Translational Science. Chapter 8 - Progress in Cancer Nanotechnology.
- Muralikrishna, I. V. and V. Manickam (2017). "Chapter Four - Environmental Policies and Legislation." Environmental Management - Science and Engineering for Industry.
- Nanoshel. (2018). Retrieved 29/05, 2019, from <https://www.nanoshel.com/zinc-oxide-for-rubber-industry>.
- Park, Y.-J., H.-S. Joo, H.-J. Kim and Y.-K. Lee (2006). "Adhesion and rheological properties of EVA-based hot-melt adhesives." International Journal of Adhesion and Adhesives 26(8): 571-576.
- Paulo, R., S. Niza, C. Santos, R. Vilão, C. Carrola, L. Gonçalves, A. S. Vaz, M. J. Feliciano, M. Machado, P. Simão and B. Dias (2011). "Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020."
- Posadas, P., A. Fernández-Torres, C. Chamorro, I. Mora-Barrantes, A. Rodríguez, L. González and J. L. Valentín (2013). "Study on peroxide vulcanization thermodynamics of ethylene-vinyl acetate copolymer rubber using 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy nitroxide." Polymer International 62(6): 909-918.
- Prestes, S. M. D. (2013). Reaproveitamento de Resíduos de EVA Reticulado Através de Reciclagem Química, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".
- Procalçado-ForEver. (2019). Retrieved 13/05, 2019, from <http://www.forever.pt/index.php?id=8>.
- Procalçado. (2019). Retrieved 13/05, 2019, from <http://www.procalçado.com/?lang=pt>.
- Procalçado (2019). Comunicação pessoal, Procalçado - producer Components P / Footwear S.A., Pedroso, Portugal.
- Salaudeen, S. A., P. Arku and A. Dutta (2018). Plastics to Energy Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications. 10 - Gasification of Plastic Solid Waste and Competitive Technologies, Plastics Design Library.

Sasikala, A. and A. Kala (2018). "Thermal Stability And Mechanical Strength Analysis of EVA and Blend of EVA With Natural Rubber." Materials Today: Proceedings 5(2): 8862-8867.

Shoupe, D. and D. R. M. Jr. (2012). Women and Health (Second Edition). Chapter 15 - Contraception.

Spina, R. (2015). "Technological characterization of PE/EVA blends for foam injection molding." Materials & Design 84: 64-71.

Union, E. (2008). Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, Official Journal of the European Union.

Wagner, J. R., E. M. Mount and H. F. Giles (2014). Polymer Overview and Definitions. Extrusion: 209-224.

Whelan, T. (1994). Polymer Technology Dictionary, Chapman & Hall

Wypych, G. (2017). Handbook of Foaming and Blowing Agents. 3 - MECHANISMS OF ACTION OF BLOWING AGENTS.