

Ofício nº 64/2014/SA-DQ

Belo Horizonte, 23 de Setembro de 2014

Ilmo. Sr.  
Prof. Antônio Flávio de Carvalho Alcântara  
Diretor do Instituto de Ciências Exatas  
UFMG

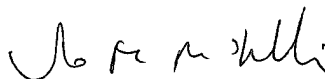
Prezado Diretor,

Em anexo encontra-se o Plano de Trabalho a ser financiado pela Alpargatas referente ao projeto: "Estudo de Materiais e Processos de Produção de Polímeros" coordenado pela Profa. Glaura Goulart Silva, o qual foi aprovado por unanimidade pela Câmara do Departamento de Química em reunião realizada em 19 de setembro de 2014.

Para que possamos dar prosseguimento aos trâmites necessários para que o mesmo seja aprovado pelo Magnífico Reitor da UFMG, solicitamos a apreciação do referido projeto, pela Egrégia Congregação deste Instituto.

Colocamo-nos à disposição para os esclarecimentos que se fizerem necessários.

Atenciosamente,



Vito Modesto Debellis  
Subchefe do Departamento de Química  
ICEx/UFMG

Vito Modesto De Bellis  
Subchefe do Departamento de Química  
ICEx/UFMG

Belo Horizonte, 8 de setembro de 2014

Prof. Dario Windmoller  
Chefe do Depto de Química  
UFMG

Prezado Professor,

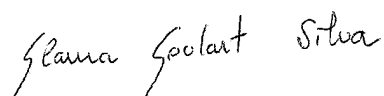
Em anexo encontra-se um Plano de Trabalho do projeto a ser financiado pela ALPARGATAS intitulado "**ESTUDO DE MATERIAIS E PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS**". Este projeto de cooperação inicial nos foi solicitado em 2013 através de encaminhamento direto do então Reitor da UFMG, Prof. Clélio Campolina, da demanda de apoio por parte da empresa. A ALPARGATAS instalou em Montes Claros, MG, uma nova planta de produção de sandálias de tiras. O insumo básico atualmente utilizado para a produção da sandália apresenta indícios de escassez no mercado e, por esta razão, existe necessidade de pesquisa exploratória sobre a utilização de insumos alternativos.

Nosso grupo atendeu a demanda da empresa através de um projeto de diagnóstico inicial dos materiais e processos em uso e de possibilidades alternativas a ser executado em 24 meses, conforme o Plano de trabalho em anexo. Este projeto deverá ser conduzido em parceria com pesquisadores-professores da UNIMONTES. A UNIMONTES é uma universidade estadual e os pesquisadores - futuros colaboradores deste projeto através de contratação de serviços - são ex-alunos da Pós-graduação em Química da UFMG.

O Plano de trabalho deverá ser aprovado pelo Magnífico Reitor da UFMG e, para tal, são necessárias as aprovações do Departamento de Química e do Instituto de Ciências Exatas. Portanto, peço-lhe nesta oportunidade o encaminhamento à análise da Câmara Departamental.

Coloco-me à disposição para quaisquer informações complementares que se façam necessárias.

Atenciosamente,

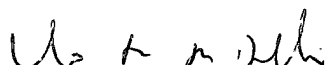


Profa. Glaura Goulart Silva  
DQ/ICEx/UFMG  
Tel: 3409-5768  
[glaurasilva@yahoo.com](mailto:glaurasilva@yahoo.com)

**Parecer Projeto : Estudo de materiais e processos de produção de polímeros, de caráter confidencial, coordenado pela professora Glaura.**

Trata-se de um projeto demandado pela empresa Alpargatas em 2013. Esta pesquisa tem por objetivo explorar a utilização de insumos alternativos para a produção de sandálias. O projeto tem um plano de execução de 24 meses e executado em parceria com pesquisadores da UNIMONTES. Atualmente a empresa utiliza uma borracha microporosa, alternativamente propõem-se utilizar o PVC, misturas deste com EVA, NBR, TPU, PU, entre outros. Como aditivos propõe-se utilizar materiais inorgânicos. Na etapa de desenvolvimento do trabalho serão realizadas reuniões da equipe com a empresa e testes laboratoriais. O orçamento é de R\$ 220.080,00 distribuídos entre consumíveis, material permanente, bolsas para pesquisadores e estudantes, passagens e serviços de terceiros. A contrapartida da UFMG caracterizada na forma de conhecimento da equipe na área, acesso aos bancos de dados e uso dos equipamentos do departamento.

Trata-se de um projeto relevante de interação entre empresa e universidade sendo conduzido por um grupo de pesquisa consolidado em nosso departamento, recomendo sua aprovação.

  
Vito Modesto De Bellis

## PLANO DE TRABALHO

**Título do Projeto:**

### ESTUDO DE MATERIAIS E PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS

**UFMG:**

Representante Legal UFMG – Prof. Jaime Arturo Ramírez

Coordenadora: Profa. Glaura Goulart Silva

Departamento de Química / UFMG

[glaura@qui.ufmg.br](mailto:glaura@qui.ufmg.br)

**Empresa: Alpargatas**

Representante Legal Empresa

### Introdução

O material utilizado na confecção das sandálias de tiras conhecidas como “havainas” (Alpargatas) é, sem dúvida, um exemplo de sucesso na combinação de suas propriedades, custo e estética. Este material é denominada borracha microporosa e algumas propriedades típicas do material são densidade na faixa de 0,30-0,40 g/cm<sup>3</sup> (produção interna) e dureza de 27 a 32 Shore A, segundo dados fornecidos pela empresa [1].

O poli(cloreto de vinilina) – PVC – é um polímero muito versátil, produzido no Brasil [2] e que deve ser considerado como possível base para a elaboração de materiais alternativos à borracha microporosa. Elastômeros produzidos a partir de PVC, e em misturas com EVA, NBR entre outros, ver Figura 1, têm sido utilizados em produtos esportivos e no setor de calçados [3-4]. As formulações são frequentemente desenvolvidas com agentes de expansão para produção de espumas, mas também podem ser compactos.

Polímeros como NBR podem substituir parcialmente os plastificantes monoméricos em blendas de PVC para aplicações em solados e laminados, entre outros [2]. Neste caso, a viscosidade do fundido é mais elevada e este fator deverá ser levado em conta na proposta de processamento. A introdução de borrachas NBR em compostos de PVC acrescenta melhoria de diversas propriedades mecânicas e confere toque mais emborrachado ao material. Teores típicos de acrilonitrila na NBR de 33% levam a excelente miscibilidade com o PVC. Os copolímeros de etileno com acetato de vinila (EVA) podem ser incorporados em PVC, quando com mais de 50% de acetato de vinila na cadeia, para garantir melhor compatibilidade. As aplicações para blendas PVC/EVA são preferencialmente aquelas nas quais se deseja maior resistência à migração e à extração, bem como maior resistência química. Os

poliuretanos termoplásticos (TPU), substituindo plastificantes por sua vez, podem acrescentar alta resistência à abrasão e à fadiga por flexão [2].

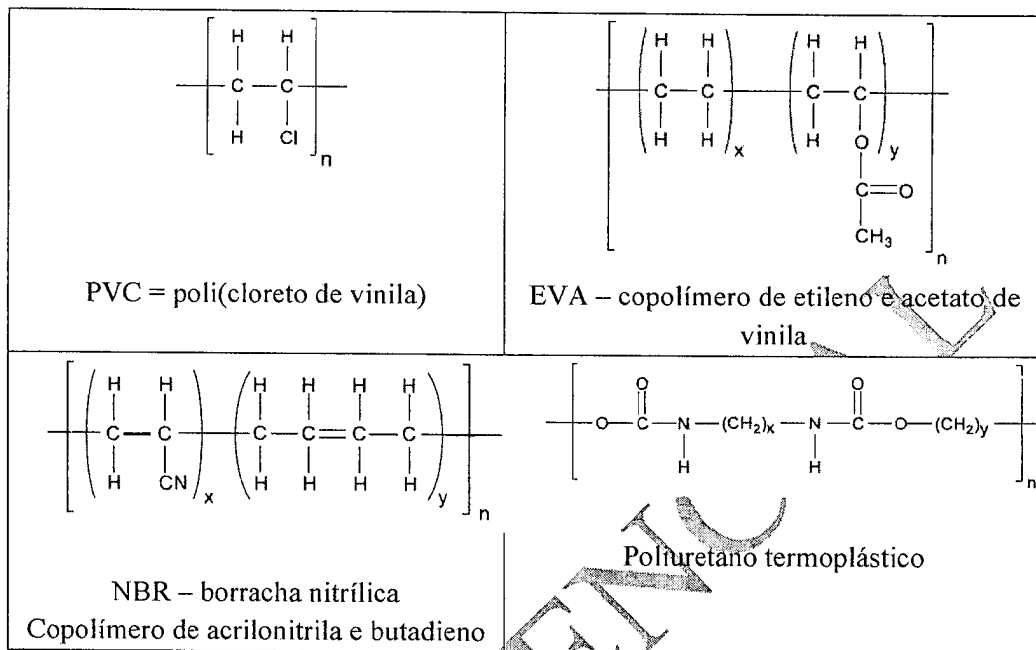


Figura 1. Unidades repetitivas de polímeros utilizados em blends com PVC para aplicação em solados [2]

Os materiais compostos por poliuretanos (PU) têm sido cada vez mais explorados em produtos diversos em virtude da versatilidade e propriedades especiais dessa classe de polímeros. Recentemente sistemas de PU foram identificados como “*problem solvers for today's challenges*” em um artigo de revisão de uma renomada revista científica da área de química [5]. PUs são francamente utilizados em calçados avançados como tênis esportivos; podem ser produzidos como adesivos, revestimentos, elastômeros, espumas rígidas e flexíveis. Blendas de PVC e PU tem sido estudadas e a compatibilidade das mesmas pode ser projetada de forma a obter-se materiais com propriedades inovadoras [6-9].

Analisando de uma forma simplificada, as resinas de PVC são formadas por partículas primárias, com diâmetro da ordem de 1  $\mu\text{m}$ , pois a polimerização dá origem a material insolúvel no monômero. Estas partículas primárias estão aglomeradas em grãos ou partículas secundárias com diâmetro normalmente na faixa de 50 a 200  $\mu\text{m}$ . Qualquer processo de mistura de polímeros ou aditivação deve levar em consideração a reologia destas partículas de PVC. Materiais baseados em PVC microporoso ou celular podem ser produzidos com agentes químicos de expansão [3, 10-11] ou através de processos de expansão mecânica [2].

As cargas inorgânicas comumente acrescentadas a formulações de PVC são argila calcinada, barita, carbonato de cálcio, mica e talco [2]. Alguns pigmentos usuais são dióxido de titânio e negro de fumo. O negro de fumo quando incorporado ao PVC melhora a resistência à radiação UV, pois a absorve e dissipa como calor. Considerando o potencial de adição de cargas com dimensões na faixa do nanômetro para impactar propriedades diferenciadas, espera-se explorar neste projeto estratégias de nanotecnologia para a formulação de materiais inovadores substitutos de borracha microporosa com base em polímeros vinílicos.

O grupo proponente da UFMG tem vasta experiência com materiais poliméricos plásticos e borrachas em blendas e aditivados com micro e nanocargas [12-14]. Em particular, o grupo tem produzido ciência e tecnologia com a incorporação de nanomateriais de carbono em polímeros visando melhoria de propriedades térmicas e mecânicas de materiais [15-17].

## Metodologia

Como se trata do primeiro projeto de cooperação da equipe com a empresa e como o grupo não possui linha de pesquisa regular especificamente no tema, deve-se investir inicialmente no aprofundamento do estudo da área. Tanto o material de referência da empresa – borracha microporosa – quanto as possibilidades de materiais baseados em PVC e processos alternativos precisam ser detalhadamente investigados antes do estabelecimento das atividades experimentais.

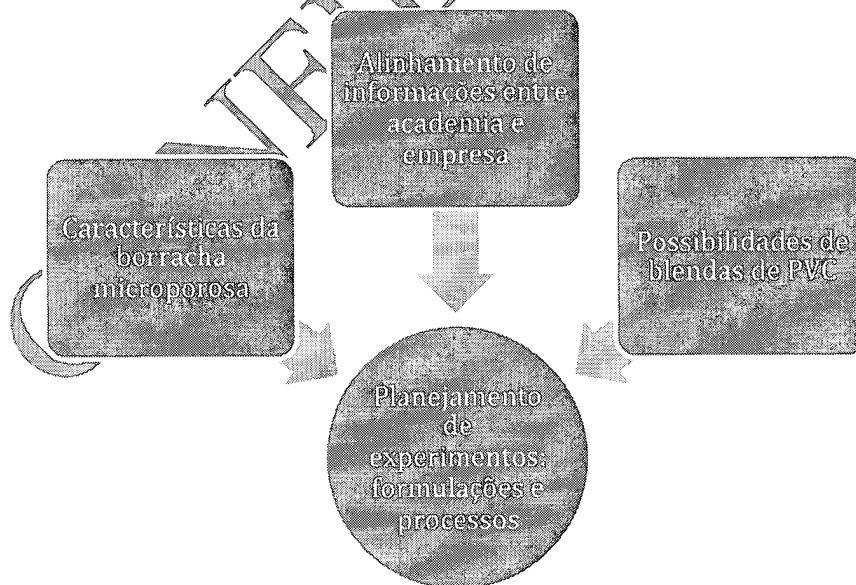


Figura 2: Infográfico metodológico

## **Etapas**

- 1) Após assinatura do projeto e acordo de sigilo: realização de workshop entre equipe do projeto e equipe da empresa para ampla discussão de aspectos de formulação e processo, visando estabelecimento de *background* comum.
- 2) Ampla caracterização do material de referência – sandália de borracha microporosa - a fim de estabelecer dados técnicos desejáveis de referência nos padrões de normas e metodologias conhecidas da equipe e referenciadas internacionalmente.
- 3) Ampla caracterização de produtos expandidos e blendas baseados em PVC utilizados em aplicações como solados e palmilhas para diagnóstico da correlação formulação/propriedades de produtos disponíveis no mercado.
- 4) Pesquisa bibliográfica detalhada sobre formulações e processos de produção de materiais alternativos para calçados (sandálias de tiras) com as propriedades nos limites de interesse.
- 5) Planejamento de experimentos de produção de misturas:
  - a) Comparação e seleção entre NBR, EVA e/ou TPU na ótica de produção de material com propriedades similares à borracha microporosa hoje em uso. Definição de faixas de composição e de origem de matérias primas.
  - b) Seleção entre processos de mistura que podem incluir mais de uma etapa: extrusão, calandragem, expansão química ou mecânica, por exemplo.
- 6) Realização de testes de densidade, dureza, abrasão, deformação por compressão, resiliência, textura e respirabilidade.
- 7) Estabelecimento de metodologia de análises químicas, por exemplo via espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), e análises morfológicas, via microscopia eletrônica de varredura (MEV) por exemplo, para controle de qualidade de formulações e processos.
- 8) Avaliação de custo das formulações e processos com melhores resultados.
- 9) Discussão contínua dos resultados com a equipe da empresa para cooperação e realinhamentos estratégicos.
- 10) Elaboração de relatórios e possibilidade de elaboração de patente dependendo dos resultados iniciais.

## **Cronograma**

O cronograma está proposto para 24 meses:

- 1) Durante todo o período de 24 meses deverá ser mantida a atividade de revisão da literatura de artigos científicos, bancos de patentes, estudos produzidos por empresas

de pesquisa, entre outros. Mas os primeiros 3 meses devem ser especialmente dedicados à construção de um diagnóstico científico e tecnológico relativo aos materiais e processos de interesse.

2) Um workshop com os profissionais da empresa deve ser realizado no primeiro mês de execução.

3) Em seguida pode-se apresentar uma visão geral da evolução temporal das atividades conforme a Figura 3

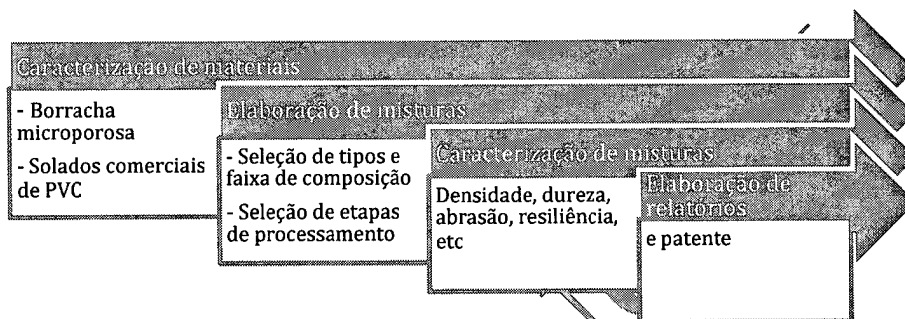


Figura 3. Linha do tempo de etapas experimentais

O tempo necessário a cada etapa na Figura 3 será dependente do acesso a informações detalhadas, assim como a materiais, equipamentos de processamento e de caracterização.



## Orçamento

O orçamento está concebido para um total de 24 meses de projeto.

Itens	Valor total / R\$
<b>Material de consumo:</b> (solventes, reagentes, vidrarias, materiais gerais de laboratório, gases para medidas; materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos necessários à pesquisa; materiais para preparação de amostras para caracterização, materiais acessórios à caracterização de insumos e produtos; peças de reposição para equipamentos de caracterização)	40.000,00
<b>Material permanente:</b> Para controle de ambiente de laboratórios na UFMG: ar-condicionado (2).	4.000,00
<b>Bolsa para pesquisador:</b> 1 bolsa para pesquisador, no valor individual de R\$ 1.100,00 (valor da tabela CNPq para bolsista classe 2) por 24 meses	26.400,00
<b>Bolsas para estudantes:</b> 1 bolsa de iniciação científica (R\$ 400,00) por 24 meses; 1 bolsa de iniciação científica (R\$ 400,00) por 12 meses.	14.400,00
<b>Bolsa para estudante:</b> uma bolsa de mestrado (R 1.500,00) por 24 meses.	36.000,00
<b>Passagens e diárias</b> (viagens no país)	8.000,00
<b>Serviços de terceiros:</b> Pagamento de testes em laboratórios (que não os da equipe proponente). Exemplo: análises de microscopia no Centro de Microscopia da UFMG, análises de massa de polímeros, análises estruturais.	8.000,00
<b>Serviços de terceiros:</b> manutenção de equipamentos (reparos em equipamentos da infraestrutura dos laboratórios); adaptações na infraestrutura e nos sistemas de preparo e caracterização (serviços de adaptação de montagens nos laboratórios).	12.000,00
<b>Serviços de terceiros:</b> Serviços de preparação e caracterização de amostras a ser contratado na Unimontes. A empresa Alpargatas situada em Montes Claros receberá os profissionais da Unimontes para preparação de corpos de provas conjunto e testes laboratoriais iniciais de interesse da pesquisa.	60.800,00
<b>Serviços de terceiros</b> para gestão do projeto pela Fundação (FUNDEP) – 5% do valor do projeto	10.480,00
<b>Total:</b>	220.080,00

## Cronograma de desembolso

**Ano 1:** R\$ 110.400,00 (todos os itens do orçamento receberão investimentos correspondentes a metade do total previsto)

**Ano 2:** R\$ 110.400,00

## **Contrapartida – UFMG**

Trata-se do primeiro projeto do Grupo de Polímeros do Departamento de Química com a empresa Alpargatas. Portanto, a contrapartida da UFMG para este projeto envolve o conhecimento geral da coordenadora na área, o acesso a bases de dados e o uso de equipamentos de caracterização em tempo a ser definido na etapa de planejamento da pesquisa, que faz parte da metodologia nas etapas 1 a 5. Não haverá dispêndio direto de recursos pela Universidade.

Belo Horizonte, 8 de setembro de 2014

Universidade Federal de Minas Gerais  
Representante Legal

ALPARGATAS  
Representante Legal

## **Referências**

- 1) Briefing de especificação da borracha/blenda microporosa para produto DUPÉ. Tabela fornecida pela Alpargatas.
- 2) Tecnologia do PVC, 2ª Ed Revista e Ampliada, BRASKEM, Antonio Rodolfo Jr., Luciano Rodrigues Nunes e Wagner Ormanji, ProEditores, São Paulo, 2006.
- 3) Srilathakutty, R; Joseph, R; Noushad, V.; George, KE, Studies on the properties of microcellular soles based on NBR/PVC blends, POLYMER-PLASTICS TECHNOLOGY AND ENGINEERING 35, 97-119, 1996
- 4) Srilathakutty, R; Joseph, R; George, KE, Effects of replacement of butadiene-acrylonitrile rubber in butadiene-acrylonitrile rubber/poly(vinyl chloride) blend microcellular soles by natural rubber, styrene-butadiene rubber, and high styrene resin, CELLULAR POLYMERS 19, 333-347, 2000.
- 5) Hans-Wilhelm Engels, Hans-Georg Pirkel, Reinhard Albers, Rolf W. Albach, Jens Krause, Andreas Hoffmann, Holger Casselmann, and Jeff Dormish Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 9422 – 944
- 6) M. N. Radhakrishnan Nair, M. R. Gopinathan Nair. Studies on impact modification and fractography of solution cast blends of PVC and NR/PU block Copolymers. Polym. Bull. (2012) 68:859–877
- 7) Zhu YQ, Huang YJ, Chi ZG. The compatibility of the blends of PUs with PVC and the adhesion behavior of PU to PVC. J Appl Polym Sci 56:1371–1379 (1995)
- 8) Sudaryanto TN, Nishino T, Ueno M, Asaoka S, Nakamae K. Miscibility of segmented

- polyurethane/poly(vinyl chloride) blends. J Appl Polym Sci 82:3022–3029 (2001)
- 9) Jaisankar SN, Anandprabu A, Lakshminarayana Y, Radhakrishnan G Preparation and properties of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane ionomer/polyvinyl chloride. J Mater Sci 35:1065–1068. (2000)
- 10) Patente: CN102432908-A, Inventores: CHEN H, DONG M, XIE X; HANGZHOU HI TECH FINE CHEM CO LTD. Low-temperature modified foaming agent for thermally stabilizing rubber product such as polyvinyl chloride comprises cyanuric acid zinc; and foaming agent selected from e.g. azodicarbonamide, and toluene sulfonic acid.
- 11) Patente: WO2013097311-A1, Inventores: LI X; LI J; JIAO Y; LI L; CHEN W; DENG X; TIANJIN DG MEMBRANE TECHNOLOGY CO LTD. Microporous membrane of polyvinyl composite material used for lithium-ion battery, is obtained by subjecting ethylenepropylene rubber and fiber to liquid-liquid phase separation, and adding aliphatic diester and pore-forming agent
- 12) SILVA, G. G. ; ROCHA, P. M. F. ; OLIVEIRA, Patricia Santiago de ; NEVES, Bernardo Ruegger A. . Domain size effects on the thermal properties of PS/PMMA blends. Applied Surface Science , v. 238, p. 64-72, 2004.
- 13) PATRICIO, P. S. O. ; SALES, Juliana A. de ; SILVA, G. G. ; WINDMOLLER, Dario ; MACHADO, José C. . Effect of blend composition on microstructure, morphology, and gas permeability in PU/PMMA blends. Journal of Membrane Science, v. 271, p. 177-185, 2006.
- 14) SILVA, M. C. ; Takahashi, J. A. ; CHAUSSY, D. ; Belgacem, M. N. ; Silva, G. G. . Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue. Journal of Applied Polymer Science (Print) , v. 117, p. n/a-n/a, 2010.
- 15) CAREY, B. J. ; Silva, G. G. ; AJAYAN, P.M. ; Ch Lijie ; Patra, P.P. . Observation of Dynamic Strain Hardening in Polymer Nanocomposites. ACS Nano , v. 5, p. 2715-2722, 2011.
- 16) Soares, M.C.F. ; Viana, M. M. ; CASTRO, V. G. ; CALIMAN, V.; Barbosa, P.L.M. ; Michelle, P.P.A.; Silva, G. G.. Processo de preparação de suspensões/dispersões de nanotubos de carbono, produtos e usos. : PI014110003433, Brasil, 07/12/2011.
- 17) Lopes, M. C.; Diniz, V. P. A.; Castro, V. G.; Laval, R. L.; Silva, G. G. Processo para obtenção de dispersões de nanotubos de carbono em poliuretanos termorrígidos elastoméricos, produtos e usos. BR 10 2013 008296 1, Brasil, 05/04/2013.

