

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DE ELASTÔMEROS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE
COMPOSTOS EXPANSÍVEIS DE EVA

Joyce Batista Azevedo

Campina Grande
Junho/2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DE ELASTÔMEROS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE
COMPOSTOS EXPANSÍVEIS DE EVA**

Joyce Batista Azevedo

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Prof.Dr. Marcelo Silveira Rabello

Campina Grande
Junho/2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A586i

Azevedo, Joyce Batista

Influência de elastômeros nas propriedades físicas de compostos expansíveis de EVA / Joyce Batista Azevedo. — Campina Grande, 2009. 87 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello.

1. Engenharia de Materiais 2. Espumas Poliméricas 3. EVA 4. Elastômeros – Propriedades Mecânicas I. Título.

CDU 620.1 (043)



**INFLUÊNCIA DE ELASTÔMEROS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE
COMPOSTOS EXPANSÍVEIS DE EVA**

Joyce Batista Azevedo

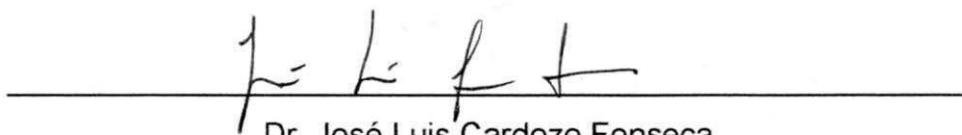
Dissertação Aprovada em 10/06/2009 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Marcelo Silveira Rabello

Orientador

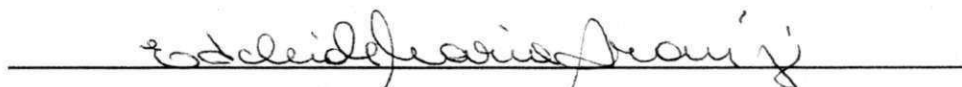
UAEMa – UFCG



Dr. José Luis Cardozo Fonseca

Examinador Externo

DQ – UFRN



Dr. Edcleide Maria Araújo

Examinador Interno

UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, que mesmo a distância nunca deixou de acreditar no meu potencial. Eles são os verdadeiros vencedores e me ensinaram a lutar por meus objetivos, a valorizar a honestidade e ter orgulho das minhas conquistas.

CURRICULUM VITAE

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2006).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre guiar as etapas da minha vida proporcionando vitórias tão importantes.

Aos meus pais, Rosângela e Otílio, pelo apoio e confiança nas minhas conquistas. Sem a base familiar a qual eles me proporcionaram não haveria chegado até aqui. A minha irmã Luanna, um anjo em minha vida, que sempre mim ilumina com seu sorriso. A meu marido e amigo, Vagner, pelo carinho, dedicação e compreensão, estando ao meu lado nas horas mais difíceis sempre incentivando.

Ao meu orientador, Marcelo Rabello, pela presteza nos esclarecimentos e apoio neste trabalho mesmo com a distância, se mostrando dedicado e atencioso.

A Alpire Chávez, por ter sido o meu mestre e ter me presenteado com conhecimentos preciosos para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao SENAI CIMATEC e o Núcleo de Polímeros, nas pessoas de Leone Peter, Luis Alberto Breda e Josiane Dantas, pelo apoio e incentivo, por terem acreditado no meu potencial e assim ter proporcionado a realização deste trabalho.

Aos meus importantes amigos de trabalho, Zora Ionara, Pollyana Melo, Rômulo Farias, Efon Araújo, Humberto Albuquerque, Ricardo Cruz e em especial a Marcelo Ueki pelas grandes contribuições. A todos pela ajuda incondicional em todos os momentos desta etapa da minha vida. Enfim, obrigado a toda família CIMATEC.

A todos os meus alunos do curso Técnico em Plásticos, com eles aprendo muito mais que ensino. Aos alunos do curso de Tecnologia em Polímeros da Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Raineldes e Rafael, por toda dedicação na fase experimental desde trabalho.

Ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, por permitir a realização deste trabalho com tanta qualidade e apoio de todo o seu corpo de qualificados docentes, sempre tão amigos.

A Continental do Brasil, na pessoa de Allan Pessoa, pela realização dos testes de reometria na primeira etapa do trabalho e a Saargummi Bahia LTDA, na pessoa de Renato Santos pelos testes reométricos na segunda etapa do trabalho

A professora Nadia, da Universidade Federal da Bahia, pela gentileza na realização das microscopias.

A todos, que direta ou indiretamente contribuíram no meu crescimento pessoal e profissional através da realização deste trabalho.

INFLUÊNCIA DE ELASTÔMEROS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE COMPOSTOS EXPANSÍVEIS DE EVA

RESUMO

As espumas poliméricas têm ganhado bastante espaço no mercado por apresentar boas propriedades mecânicas, aliadas à baixa densidade e baixo custo. Porém, o seu uso em aplicações mais nobres, que exigem propriedades específicas, tem estimulado os estudos de novas formulações a partir de blendas de EVA com elastômeros na obtenção de compostos expansíveis. Propriedades de elasticidade e resiliência podem ser modificadas com a adição de pequenas quantidades de elastômeros na formulação de espumas de EVA. Sendo assim, a incorporação de elastômeros nas formulações de compostos expansíveis é uma alternativa para o desenvolvimento de novos produtos que atendam às exigências do mercado. A tecnologia de fabricação de espumas que atualmente é utilizada industrialmente até agora tem atendido bem nas principais aplicações. Porém, existem poucos estudos que avaliem e façam correlações da formulação do composto e os tipos de processamento com as propriedades e a estrutura das espumas de EVA. Este trabalho visa o desenvolvimento de novas formulações de espumas de EVA com a adição de elastômeros e adequação dos parâmetros de processamento buscando melhoria nas propriedades, que são exigidas para novas aplicações deste produto. Os resultados das propriedades físico-mecânicas estudadas mostraram que o EPDM tem forte influência no grau de reticulação das espumas, influenciando diretamente nas propriedades bem como nos parâmetros de processamento. Isto pode ser comprovado pelo estudo reológico realizado, avaliação das propriedades mecânicas e análise morfológica.

THE INFLUENCE OF ELASTOMERS ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF EXPANDED EVA COMPOUNDS

ABSTRACT

The polymeric foams have gained enough market space due to good mechanical properties, coupled with low density and low cost. However, its use in higher value applications, which require specific properties, has stimulated the studies of new formulations of blends based on EVA with elastomers to obtain expandable compounds. Elasticity and resilience can be modified with the addition of small amounts of elastomer in the formulation of EVA foam. Thus, the incorporation of elastomers is an alternative to the development of new products that meet market requirements. The technology for manufacture of foams, which is currently used industrially, is suitable for the main applications. However, there is limited availability of studies to assess and make correlations of the formulation of the compound and the types of processing with the structure and properties of EVA foam. This work aims the development of new formulations of EVA foams with the addition of elastomers to improve processing and properties, which are required for new applications of this product. The results of the physical and mechanical properties showed that the EPDM has a strong influence on the degree of crosslinking of the foam, directly influencing the properties and processing parameters. This was observed by rheological study, evaluation of mechanical properties and morphological analyses.

PUBLICAÇÕES

- AZEVEDO, J. B.; ALPIRE-CHAVÉZ, M.; JUNIOR, R. A. C.; OLIVEIRA, R. G. P.; RABELLO, M. S. Caracterização das propriedades físico-mecânicas de espumas de EVA/EPDM. In: Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 4.1, 38-44, 2009;

- AZEVEDO, J. B.; ALPIRE-CHAVÉZ, M.; JUNIOR, R. A. C.; OLIVEIRA, R. G. P.; RABELLO, M. S. Avaliação dos parâmetros cinéticos de reticulação em espumas EVA/EPDM. Submetido aos anais do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009;

- AZEVEDO, J. B.; ALPIRE-CHAVÉZ, M.; JUNIOR, R. A. C.; OLIVEIRA, R. G. P.; RABELLO, M. S. Influência da concentração de EPDM em compostos expansíveis de EVA: propriedades mecânicas e morfologia. Submetido aos anais do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009;

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa	2
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS	4
2.1.1 Definição e Histórico.....	4
2.1.2 Características e Propriedades	7
2.1.3 Aplicações de Espumas Poliméricas.....	9
2.2 ESPUMAS DE EVA	10
2.2.1 Composição de espumas de EVA.....	12
2.2.1.1 Resina de EVA.....	13
2.2.1.2 Expansores	16
2.2.1.3 Ativadores	18
2.2.1.4 Agentes de reticulação.....	19
2.2.1.5 Lubrificantes.....	21
2.2.1.6 Cargas	22
2.2.1.7 Elastômeros	23
2.3 BLENDS DE ELASTÔMEROS COM EVA PARA PRODUÇÃO DE ESPUMAS	23
2.3.1 Blendas de EPDM/ EVA	25
2.3.1.1 Uso de EPDM em Espumas de EVA	25
2.4 PROCESSAMENTO DE ESPUMAS DE EVA.....	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30

3.1- Materiais	30
3.1.1 - Matriz Polimérica	30
3.1.2 Elastômero	31
3.1.3 Agentes de Expansão.....	31
3.1.4 Agente de Reticulação.....	32
3.1.5 Lubrificante	32
3.1.6 Carga.....	32
3.1.7 Formulações das espumas.....	32
3.2 Métodos	34
3.2.1 Preparação dos compostos expansíveis	34
3.2.1.1 Pesagem.....	34
3.2.1.2 Mistura	34
3.2.1.3 Reticulação e Expansão	35
3.2.1.4 Corpos de prova.....	37
3.2.2 Avaliação das propriedades físicas-mecânicas	38
3.2.2.1 Densidade.....	38
3.2.2.2 Dureza	38
3.2.2.3 Resiliência.....	38
3.2.2.4 Deformação permanente por compressão (DPC).....	38
3.2.2.5 Propriedades de tração.....	39
3.2.3 Caracterização Térmica.....	40
3.2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	40
3.2.4 Caracterização Morfológica	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	42
4.2 Análises dos parâmetros cinéticos de reticulação da mistura EVA/EPDM	44
4.4 Análises das propriedades físico-mecânicas	50
4.4.1 Densidade	51
4.4.2 Dureza	53
4.4.3 Resiliência	58
4.4.4 Deformação Permanente por Compressão (DPC)	62
4.4.5 Propriedades Mecânicas	64
4.5 Caracterização Morfológica	71
5. CONCLUSÕES.....	75
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	76
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
ANEXO A.....	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades do EVA 3019 PE.....	31
Tabela 2-Principais propriedades do EPDM Nordel IP 4570	31
Tabela 3 - Composição das espumas com variação de concentração EVA/EPDM	33
Tabela 4- Composição das espumas EVA/EPDM com variação da concentração de agente de reticulação.	33
Tabela 5- Composição de formulações para análise reológica em reômetro de disco oscilatório	35
Tabela 6- Formulações e parâmetros de reticulação dos compostos com EVA e EPDM.....	45
Tabela 7 – Constante cinética de vulcanização dos compostos EVA/EPDM...	48
Tabela 8- Formulação de espumas de EVA/ EPDM prensadas com os vários tempos de prensagem.	49
Tabela 9- Tempos de reticulação utilizados na etapa de prensagem das espumas EVA/EPDM.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - a) MEV da superfície de fratura de espuma de poliuretano com células predominantemente abertas (10X); b) MEV da superfície de fratura de espuma de poliuretano com células predominantemente fechadas (20X) (Fonte: Blaga, 1974).	8
Figura 2 - Componentes do sapato tênis (Fonte: Adaptado de Calçados esportivos, 2008).	11
Figura 3 - Estrutura Química do EVA.....	14
Figura 4 – Variação da cristalinidade em função da concentração de VA em resinas de EVA (Fonte: Adaptado de Alemany, 2002).....	15
Figura 5 - Variação da Temperatura de Fusão em função da concentração de VA em copolímeros de EVA (Fonte: Adaptado de Alemany, 2002).....	15
Figura 6- Mecanismo de decomposição da azodicarbonamida (Fonte: Adaptado de Alemany, 2002).....	17
Figura 7- Volume de gás gerado pela decomposição isotérmica da azodicarbonamida (Fonte: Adaptado de Alemany, 2002).	18
Figura 8 - Mecanismo de reação de decomposição térmica do peróxido de dicumila (Fonte: Adaptado de Thitithammawong, 2007).....	20
Figura 9 – Estrutura química do EPDM com ENB (Fonte: Adaptado de Barra, 2003).....	26
Figura 10 - Dimensões do molde utilizado para obtenção das espumas.	36
Figura 11- Molde utilizado para obtenção das espumas. (a) Imagem do Molde antes da fixação na prensa; (b) Detalhe da cavidade do molde para obtenção da espuma; (c) Imagem do molde na prensa.....	37
Figura 12- Dispositivo utilizado para os ensaios de deformação permanente à compressão (DPC) das espumas.	39
Figura 13- Corpos de provas obtidos a partir dos compostos expansíveis para serem submetidos aos ensaios de tração.....	40

Figura 14- Fluxograma da metodologia utilizada.	41
Figura 15- Curvas DSC para EPDM, EVA/EPDM e EVA.....	42
Figura 16 – Torque em função do tempo de compostos com diferentes concentrações de EVA/EPDM.	44
Figura 17- Etapas da reação de reticulação de EPDM com ENB utilizando peróxido como agente de reticulação (Fonte: Adaptado de Peters, et al. 2008).....	46
Figura 18 - Gráfico de $\ln (T_{m\acute{a}x} - T_{tempo})$ em função do tempo de mistura das formulações EVA/EPDM obtido a partir de análise reométrica.....	47
Figura 19- Amostras de Espumas de EVA/EPDM com diferentes tempos de prensagem.....	49
Figura 20 - Densidade das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.	51
Figura 21- Densidade das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.....	52
Figura 22- Dureza interna e externa das espumas de EVA em função da concentração de EPDM	54
Figura 23- Dureza das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.....	54
Figura 24- Microscopia de espuma EVA. Diferença de tamanho celular entre a pele e interior da espuma. (Fonte: Alpire-Chávez, 2007 a).....	55
Figura 25- Correlação entre as propriedades de densidade e dureza de espumas EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.....	57
Figura 26- Correlação entre as propriedades de densidade e dureza de espumas EVA/EPDM em função da concentração de agente de reticulação.....	58
Figura 27- Resiliência das espumas de EVA em função da concentração de EPDM.....	59

Figura 28- Resiliência das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.....	60
Figura 29 - Golpe do pêndulo do resiliômetro na espuma de EVA/EPDM	60
Figura 30- Correlação entre as propriedades de densidade e resiliência de espumas EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.....	61
Figura 31- Correlação entre as propriedades de densidade e resiliência de espumas EVA/EPDM em função da concentração de agente de reticulação.....	62
Figura 32 – DPC das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.....	63
Figura 33- DPC das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.....	63
Figura 34- Módulo elástico das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.	65
Figura 35- Módulo Elástico das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.	66
Figura 36- Correlação entre as propriedades de densidade e módulo elástico de espumas EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.....	66
Figura 37- Correlação entre as propriedades de densidade e módulo elástico de espumas EVA/EPDM em função da concentração de agente de reticulação.....	67
Figura 38- Tensão na ruptura das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.	68
Figura 39- Tensão na ruptura das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.	69
Figura 40- Deformação específica na ruptura das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.	70
Figura 41- Deformação específica na ruptura das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de agente de reticulação.....	71

Figura 42- Micrografias de Espumas de EVA/EPDM. (a) Formulação com 100 pcr de EVA; (b) Formulação com 85 pcr de EVA e 15 pcr EPDM; (c) Formulação com 50 pcr de EVA e 50 pcr de EPDM.	73
Figura 43 - Micrografias de Espumas de EVA /EPDM. (a) Formulação com 1,0 pcr de agente de reticulação; (b) Formulação com 0,6 pcr de agente de reticulação; (c) Formulação com 0,2 pcr de agente de reticulação com ampliação.....	74

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α – Alfa

Δ – delta

μ - micro

μm - micrômetro

1,4 HD - 1,4 hexadieno

ASTM - American Society for Testing and Materials

CFC - Cloro-flúor- carbono

cm- centímetro

CO_2 – Dióxido de carbono

CPE - Polietileno clorado

CR – Policloropreno

DCPD – Diciclopentadieno

DIN- Norma Industrial Alemã

DMTA – Análise térmica dinâmica mecânica

DPC- Deformação permanente por compressão

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

ENB - Etilideno-norborneno

EPDM – Terpolímero de etileno-propileno-dieno

EVA – Copolímero de etileno acetato de vinila

g- grama

Hz – Hertz

IR – Poliisopreno

K- Constante cinética de reticulação

Kg - Kilograma

Kgf- Kilo grama força

Km – Kilometro

kN - Kilo Newton

KV – Kilo Voltes

lb.in – Libra/ pé

ln – Logaritmo neperiano

m - metro

MEV – Microscopia eletrônica de varredura
min – minutos
ML – viscosidade Mooney rotor tipo L
mm- Milímetro
MPa – Mega Pascal
mW – mili watts
N - Newton
N₂ – Nitrogênio
NBR - Borracha nitrílica
NH₃ - Amônio
NR – Borracha natural
°C – Graus Celsius
pcr - partes por cem partes de resina
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PELBD – Polietileno linear de baixa densidade
PP – Polipropileno
PS- Poliestireno
PU – Poliuretano
PVA – Poliacetato de vinila
PVC – Policloreto de vinila
RPM- Rotações por minuto
SBR – Borracha de estireno butadieno
seg - segundo
t - Tempo
T10 – Tempo de pré cura
T90 – Tempo ótimo de cura
Tg- Temperatura de transição vítrea
Tm- Temperatura de fusão cristalina
Tmáx – Torque máximo
Tmin – Torque mínimo

ton- Toneladas

Ttempo – Torque no tempo t

UV – Ultra violeta

VA – Acetato de vinila

1. INTRODUÇÃO

As espumas poliméricas consistem num sistema contendo pelo menos duas fases: uma matriz sólida e contínua constituída pela resina polimérica e uma fase gasosa (Klempner e Frisch, 1991). São materiais em ascensão desde a década de 50 onde novas aplicações surgiram devido ao desenvolvimento de novos expansores e processos de fabricação que tornaram os materiais expansíveis bastante utilizados na indústria automobilística, de calçados, de embalagens, etc.

Dentre os polímeros utilizados para a produção de espumas poliméricas, a resina de EVA tem ampla utilização. Esta resina consiste em um copolímero de caráter elastomérico formado pelo encadeamento de seqüências aleatórias de polietileno e poli(acetato de vinila). As espumas de EVA são encontradas no mercado com densidades entre 90 a 350 Kg/m³. Esta propriedade é determinada principalmente pelos teores de expensor e pela concentração de cargas e é determinante na aplicação a qual será destinada a espuma (Alpire-Chávez, 2007). A baixa densidade da espuma de EVA é a propriedade de destaque deste produto, aliada às boas propriedades mecânicas e baixo custo. Segundo Alpire-Chávez, (2007 a) não existe no mercado outra espuma flexível que combine melhor estas características.

As espumas de EVA, tanto na forma de placas quanto de peças injetadas, são constituídas essencialmente da matriz polimérica, expensor, ativador, lubrificante, plastificantes, elastômeros, cargas e pigmentos. Os elastômeros são utilizados em formulações de espumas de EVA com o objetivo de ampliar as propriedades de elasticidade e resiliência nos produtos.

Vários estudos já foram realizados com a adição de diversos tipos de elastômeros em materiais expandidos obtidos a partir de EVA. Entre os elastômeros estudados estão a borracha natural (Moreira citado por Koshy, et al., 1992), o policloropreno (Moreira citado por Kundu, et al., 1996), a borracha nitrílica (Varghese, et al., 1995), entre outros.

Borrachas de etileno-propileno (EPDM) já foram utilizadas com a resina de EVA para a obtenção de espumas poliméricas (Liu, 2007). O EPDM já é

bastante utilizado em produtos de polietileno e polipropileno, com o intuito de melhorar as propriedades de flexão dos produtos obtidos com estes polímeros (Garbim, 2003).

Neste sentido, o presente trabalho avaliou a influência de um *grade* de EPDM em compostos expansíveis de EVA. Para tanto, variou-se a concentração de elastômero e do agente de reticulação nas formulações utilizadas para a obtenção das espumas, visando assim estabelecer correlações entre as características do elastômero e as propriedades físico - mecânicas obtidas nas espumas.

1.1 Justificativa

As espumas poliméricas têm ganhado bastante espaço no mercado por apresentar boas propriedades mecânicas, aliadas à baixa densidade e baixo custo. Porém, o seu uso em aplicações mais nobres, que exigem propriedades específicas, tem estimulado os estudos de novas formulações a partir de blendas de EVA com elastômeros na obtenção de compostos expansíveis.

Propriedades de elasticidade e resiliência podem ser modificadas com a adição de pequenas quantidades de elastômeros na formulação de espumas de EVA (Alpire- Chávez, 2002). Sendo assim, a incorporação de elastômeros nas formulações de compostos expansíveis é uma alternativa para o desenvolvimento de novos produtos que atendam as exigências do mercado.

A tecnologia de fabricação de espumas que atualmente é utilizada industrialmente até agora tem atendido bem nas principais aplicações. Porém, existem poucos estudos que avaliem e façam correlações da formulação do composto e os tipos de processamento com as propriedades e a estrutura das espumas de EVA (Alpire- Chávez, 2007a).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de EPDM nas propriedades físicas de compostos expansíveis de EVA.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da adição de diferentes concentrações de EPDM na densidade, dureza, resiliência, deformação permanente por compressão e propriedades de tração da espuma de EVA;
- Correlacionar a concentração dos elastômeros, nas formulações utilizadas para obtenção de espumas de EVA, com as propriedades físico - mecânicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As espumas poliméricas atualmente possuem grande importância e inúmeras aplicações principalmente por possuir grandes vantagens técnicas e comerciais (Rivera, 2006). Os materiais expandidos são bastante utilizados em aplicações onde são requeridas propriedades de absorção de impacto e ruídos, leveza e maciez. A partir dessas características, as espumas estão sendo amplamente utilizadas na indústria aeronáutica e automobilística, em equipamentos para práticas de esportes, em calçados, brinquedos, móveis, embalagens e vários outros campos de aplicações (Alpire-Chavéz, 2007a).

Durante as últimas décadas a tecnologia para desenvolvimento destes materiais tem evoluído bastante e a busca por espumas com propriedades mais nobres tem contribuído para este crescimento (Ruckdaschel, 2007).

2.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS

2.1.1 Definição e Histórico

As espumas poliméricas ou plásticos celulares, também conhecidos como plásticos expandidos ou esponjas, podem ser definidos como materiais constituídos por uma fase sólida de uma matriz polimérica e por uma fase gasosa derivadas de um agente expensor (Almeida, 2006).

Propriedades tais como: resistência química, baixa densidade, e capacidade de isolamento térmica e acústica fazem dos polímeros expandidos materiais ideais para uma variedade de aplicações em setores como construção civil, indústria de embalagens, indústria automobilística e desportiva (González, 2005).

A fabricação de espuma é uma técnica milenar que utilizava meios físicos para enclausurar o ar e posteriormente produtos, conhecidos como fermentos, que liberavam gases sob certas condições e possibilitavam um melhor controle do processo. Essa prática, muito utilizada na preparação de alimentos (pães, bolos, etc.) foi copiada na indústria para obtenção de

espumas sintéticas, usando como matriz borrachas e outras resinas poliméricas (Klempner e Frisch, 1991).

Estes materiais, desde a década de 50, apresentam um crescimento no seu consumo, pelo aparecimento de novos tipos de expansores e processo de fabricação e das novas aplicações que têm surgido para essa classe de materiais (Alpire-Chávez, 2007a). São materiais de interesse para a sociedade do século XXI já que possuem importância técnica, econômica, comercial e ambiental. Nos Estados Unidos o mercado de espumas poliméricas constitui um dos principais segmentos industriais consumindo aproximadamente 10% do total de resina produzida (Rodríguez- Pérez, 2005)

Os primeiros polímeros espumados a base de poliuretanos foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937. Portanto, o desenvolvimento comercial dos poliuretanos iniciou no final da década de 30 na Alemanha com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas, enquanto que o desenvolvimento comercial de espumas flexíveis de poliuretano (PU) tem registro na década de 50. Já os poliuretanos na forma expandida para uso em isolamento térmico foram desenvolvidos na década de 60 (Almeida, 2006).

Em 1941, a Dow Chemical iniciou as pesquisas para desenvolver o processo comercial de produção de poliestireno (PS) expandido. O primeiro processo contínuo de extrusão para a produção de PS expandido surgiu entre o final da década de 40 e o início da década de 50 e tornou-se a base para os atuais processos de manufatura de PS expandido. O produto desenvolvido foi usado inicialmente para aplicações navais e militares e tinha nome comercial Styrofoam (Klempner e Frisch, 1991).

A produção comercial de PE expandido iniciou-se na década de 50, sendo introduzidas no mercado pela Dow Chemical Company, obtidas através do processo de extrusão. As espumas de PE reticuladas surgiram no mercado japonês em meados da década de 60. Já as espumas de PE moldadas foram desenvolvidas e introduzidas mais tarde, por volta de 1970, pela BASF, na Alemanha (Klempner e Frisch, 1991). No entanto, a partir da década de 80, é que o ritmo de consumo mundial desses materiais acelerou, com o desenvolvimento de novos mercados, de novas tecnologias e de novas

aplicações, como embalagens de proteção contra impacto e vibrações de produtos frágeis. A indústria de calçados, a construção civil e a indústria automobilística também são potenciais mercados consumidores (Almeida, 2007).

O uso de polipropileno (PP) para o desenvolvimento de materiais espumados também já é bastante estudado. Por apresentar características especiais como baixa densidade, elevada resistência ao impacto e boa reciclabilidade, as espumas de polipropileno têm despertado o interesse de fabricantes e transformadores de diversos segmentos. Estudos realizados visando o processo de expansão e o uso de aditivos utilizados nas formulações para obtenção de espumas de PP mostram que estes materiais possuem características promissoras (Jiménez, 2003).

Produtos de borracha com estrutura celular são intensamente utilizados há muitos anos. As borrachas mais utilizadas na obtenção destes materiais são as borrachas de estireno butadieno (SBR), as borrachas naturais (NR) e as de poli-isopreno (IR) (Landrock, 1995). Na forma micro celular as espumas de borrachas possuem inúmeras aplicações por apresentarem boas propriedades técnicas como baixo peso, alta capacidade de amortecimento e isolamento térmica e acústica (Lin, 2004).

As espumas poliméricas, as quais possuem como matriz a resina de EVA, ganharam importância técnica e comercial a partir da década de 70. No começo desta década, a indústria de calçados começou a procurar materiais alternativos ao couro, pois havia escassez dos produtos e, conseqüentemente, preço elevado (ABPOL, 2003). As espumas obtidas por este material apresentavam maior leveza e menor custo. Uma palmilha de EVA pesa 30 gramas, contra 100 gramas da de couro. Isto significa a retirada de 140 gramas de um par de sapatos (Castro, 2006). A partir desta constatação, a resina de EVA passou a ser utilizada em larga escala em solados, palmilhas e entressolas de tênis. Com o crescimento do uso do sapato tênis, a produção da espuma de EVA teve um forte incremento em função da leveza e de melhores propriedades mecânicas, quando comparadas com as espumas de borrachas e PU (Alpire-Chavéz, 2007 a).

2.1.2 Características e Propriedades

As espumas poliméricas podem ser obtidas a partir de diversos polímeros com a adição de agente expensor para a geração de gás na matriz polimérica. A seleção de um polímero para a aplicação na forma de espuma requer a análise das propriedades desejadas, do grau de dificuldade ou facilidade de processamento do material e dos custos de manufatura (Auger, et al., 2001). Dentre as espumas poliméricas, as espumas ao qual utilizam poliolefinas, ocupam o quarto lugar em vendas, ficando atrás das espumas de PU, PS e PVC (Rodríguez- Pérez, 2005).

Do ponto de vista técnico, uma variedade de propriedades apresentadas por estes materiais tais como baixa densidade, resistência química, baixa absorção de água, isolamento térmica e acústica e absorção de impacto, têm assegurado o seu crescimento. Entre as poliolefinas, as utilizadas na produção de espumas são polietileno de baixa densidade (PEDB), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polipropileno (PP) e copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) (Rodríguez- Pérez, 2005).

As propriedades de espumas poliméricas dependem da estrutura celular, da sua densidade e das propriedades mecânicas do polímero (Mahapatro, e colaboradores, 1998).

A estrutura celular apresentada pela espuma é determinante nas propriedades do produto, influenciando deste modo no tipo de aplicação ao qual irá ser destinada a espuma (Blaga, 1974). A estrutura celular da espuma pode ser constituída por células abertas ou células fechadas. Nas espumas de células fechadas cada célula individual está envolvida por uma parede de polímero, enquanto que em uma espuma de célula aberta as células estão interconectadas (Rabello, 2000).

Em espumas de células abertas a presença da fase gasosa proporciona a esta estrutura melhores propriedades de absorção acústica e, quando flexíveis, de amortecimento. Já nas espumas com células fechadas a resina utilizada como matriz na espuma é que determina a forma e a resistência das

paredes da célula, fator este determinante na resistência a passagem de gases e líquidos. Espumas de células fechadas possuem uma absorção de água e uma permeabilidade a vapor de água menor que as de células abertas (Blaga, 1974). Pesquisas realizadas com espumas de PE obtidas por extrusão mostram que a proporção de células abertas e fechadas na estrutura da espuma influencia no módulo de compressão, sendo este parâmetro importante nas propriedades mecânicas finais do produto (Lee, 1997).

Em geral, as espumas não possuem apenas estruturas com células fechadas ou células abertas, mas sim uma predominância de apenas um tipo delas (Blaga, 1974).

A Figura 1 mostra estruturas de espumas poliméricas com células abertas e células fechadas.

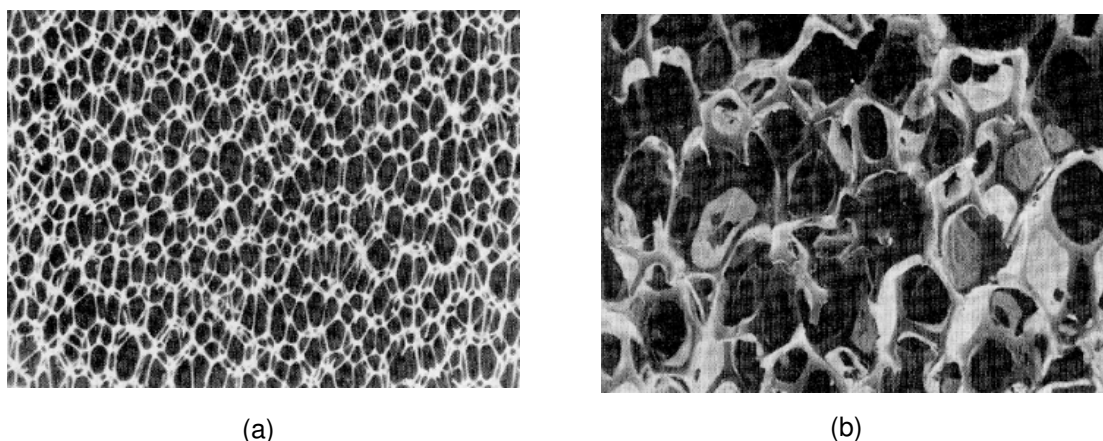


Figura 1 - a) MEV da superfície de fratura de espuma de poliuretano com células predominantemente abertas (10X); b) MEV da superfície de fratura de espuma de poliuretano com células predominantemente fechadas (20X) (Fonte: Blaga, 1974).

As espumas poliméricas podem ser produzidas com uma grande faixa de densidade que varia entre $1,6 \text{ Kg/m}^3$ e 960 Kg/m^3 . As propriedades mecânicas melhoram com a densidade, e é a aplicação da espuma que determina a faixa de densidade em que o material expandido dever ser produzido. Assim, espumas rígidas são utilizadas em aplicações que suportam cargas, requerem uma maior densidade e até reforços de fibras. Aquelas com densidades baixas são usadas geralmente para isolamento térmica. As espumas flexíveis de baixa densidade (em torno de 30 Kg/m^3) são geralmente utilizadas

em móveis, revestimentos de tapetes e aplicações que absorvem impactos (Klempner e Frisch, 1991).

A densidade em espumas poliméricas é determinada pela razão da quantidade de gás com os componentes sólidos utilizados durante a expansão do material. As propriedades mecânicas das espumas têm uma relação direta com a densidade, para um mesmo tipo de espuma (Sims, 2005). Sendo esta propriedade base para estudos de desenvolvimento de formulações, permitindo a identificação, em termos gerais, das características dos materiais expandidos (Blaga, 1974).

2.1.3 Aplicações de Espumas Poliméricas

O mercado de espumas poliméricas tem como maiores produtores e consumidores desses produtos os Estados Unidos, países da Europa e Japão (Almeida, 2006). Entretanto, países do Leste Europeu, da América Latina, especialmente o Brasil, Argentina e México, os países Asiáticos, como Formosa e Coreia do Sul, e a Índia, têm mostrado facilidade para produção de espumas (Alpire- Chávez, 2007 a).

As principais indústrias que utilizam espumas poliméricas flexíveis ou semi-flexíveis são (Alpire- Chávez, 2002):

- Móveis;
- Automobilística;
- Embalagens;
- Têxteis;
- Esportes;
- Brinquedos;
- Calçados.

Os mercados das espumas rígidas são (Alpire- Chávez, 2002):

- Construção civil;
- Tanques e dutos;
- Embalagens de alimentos e bebidas;
- Bóias, flutuadores e componentes para a indústria naval;

- Peças decorativas;
- Móveis.

Nota-se que propriedades como leveza, absorção de energia e isolamento térmica são bastante solicitadas nas aplicações de espumas poliméricas, sendo estas propriedades relacionadas à estrutura celular e densidade apresentada pela espuma (Rodríguez- Pérez, 2005).

A aplicação a que se destinam define a densidade escolhida, podendo muitas vezes ser empregado, como no caso da indústria de calçados, uma densidade relativamente alta para o solado (350 Kg/m^3), junto a uma intermediária para a entressola (250 Kg/m^3) e uma terceira espuma de densidade muito leve para a palmilha (100 Kg/m^3) (Alpire- Chávez, 2002).

O uso de expandidos em materiais esportivos tem crescido aceleradamente. Nestas aplicações a espuma é submetida a condições extremas, sendo de grande importância o projeto destes materiais (Rodríguez- Pérez, 2005). Vários estudos têm sido realizados considerando estes aspectos (Mills, 2001-2004).

2.2 ESPUMAS DE EVA

A utilização de espumas de EVA teve seu crescimento acelerado no início da década de 70, principalmente pelo seu uso na indústria de calçados onde são utilizadas em solados, palmilhas e entressolas de tênis.

Este tipo de material celular é um dos mais novos no mercado e tem crescido bastante nas últimas duas décadas. Quase não existe literatura sobre formulações e processos de fabricação desta espuma. É conhecida no mercado como “placa expandida” por ser a forma como mais freqüentemente se apresenta.

O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de espuma de EVA, juntamente com a China Continental, Taiwan e Coréia do Sul. A sua semelhança, na formulação e preparação, com as espumas elastoméricas (NR, SBR, EPDM, etc.) facilitou muito a introdução desta tecnologia no mercado, sendo hoje bastante utilizada não só na indústria de calçados mais também

para produção de brindes, brinquedos, artigos esportivos, construção civil, etc. (Alpire- Chávez, 2002).

A grande maioria dos tênis utilizados para corridas utilizam espumas de EVA na entressola. Segundo Mills, (2001), o uso de espumas de EVA nestas aplicações se deve a facilidade de processamento deste material, a facilidade de pigmentação e boa adesividade do EVA, proveniente da sua natureza polar, o que facilita a união deste produto com os outros componentes dos calçados.

A Figura 2 abaixo ilustra os principais componentes de um sapato tênis.



Figura 2 - Componentes do sapato tênis (Fonte: Adaptado de Calçados esportivos, 2008).

As espumas de poli(etileno-co-vinil acetato) EVA têm uma estrutura de célula fechada que consiste em bolhas de ar separadas por uma membrana de fase contínua e sólida que pode ser rígida ou flexível. Quando uma espuma é submetida a uma pressão constante, as propriedades mecânicas decrescem, pois ocorre uma deformação da matriz (Buzzati, 2007).

A baixa densidade obtida em espumas de EVA é a propriedade de destaque deste produto, aliada às boas propriedades mecânicas e ao baixo custo (Alpire-Chávez, 2007 a). Segundo Zattera, (2005), os solados produzidos com EVA expandido possuem densidades menores quando comparados aos produzidos com SBR ou ao PVC expandido, e apresentam células fechadas, o que diminui a absorção de água.

Em estudos realizados por Mills, (2001) verificou-se, através de testes de compressão, que em espumas de EVA utilizadas para entressolas de tênis, têm-se uma perda nas propriedades de absorção de impacto. Neste estudo, observou-se que a capacidade de amortecimento da espuma é drasticamente reduzida quando ocorre um decréscimo do conteúdo do ar nas células da espuma. Segundo Cook, et al., (1985), após 805 km de uso sob cargas de 1,5 kN a 2,5 Hz, as espumas de EVA só possuem 55% de sua capacidade inicial de absorção de energia. Também para esta aplicação Bartett, et al., (1999) observou que a estrutura celular das espumas de EVA é modificada após 3200 km de corrida.

2.2.1 Composição de espumas de EVA

Na formulação da espuma de EVA, em função do tipo de aplicação a que se destinam, podem participar os seguintes tipos de matérias primas (Alpire-Chávez, 2002):

- Resinas: É a matriz do composto. Geralmente a resina de EVA é misturada com PEBD e elastômeros dependendo das propriedades desejáveis;
- Expansores: São compostos orgânicos ou inorgânicos que, por ação do calor, se decompõem gerando subprodutos sólidos e gasosos de natureza diversa, sendo assim responsáveis pelo processo de expansão (Alemany, 2002);
- Ativadores: Atuam como catalisadores, diminuindo a temperatura de decomposição do agente expensor, evitando assim a degradação da matriz polimérica;
- Agentes de reticulação: São responsáveis pela formação de ligações cruzadas no polímero, aumentando a estabilidade dimensional, a resistência química, a estabilidade ao calor e a rigidez do composto;
- Lubrificantes: São substâncias que diminuem o atrito entre as cadeias poliméricas facilitando o processamento e diminuindo qualquer interação da massa polimérica com os equipamentos utilizados;

- **Plastificantes:** São substâncias líquidas de alto ponto de ebulição e de baixo peso molecular. Quando adicionados a um polímero, aumentam a flexibilidade e maciez do produto. No processamento de espumas de EVA os plastificantes aromáticos são os mais utilizados;
- **Pigmentos:** São compostos orgânicos e inorgânicos responsáveis por coloração nas espumas. O EVA possui grande facilidade de pigmentação com diferentes cores e tons. O negro de fumo é muito usado em função da grande aplicação da espuma de EVA em solados de calçados (Alpire-Chávez, 2007 a);
- **Cargas:** São materiais sólidos insolúveis, que são adicionados aos polímeros durante o processamento em quantidades suficientes para diminuir o custo final ou alterar de forma controlada alguma de suas propriedades físicas.

2.2.1.1 Resina de EVA

O poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA) é um copolímero de caráter elastomérico formado pelo encadeamento de seqüências aleatórias de polietileno e poli (acetato de vinila) (PVAc). Suas propriedades são geralmente intermediárias, quando comparadas às dos componentes puros, o que se deve à sua complexa morfologia, que é composta por uma fase cristalina, contendo unidades metilênicas, uma região interfacial, com segmentos metilênicos e segmentos de acetato de vinila (VAc), e uma fase amorfa, com segmentos metilênicos e unidades de VAc (Zaterra, 2005).

A Figura 3 representa o processo de formação do EVA e a unidade de repetição do copolímero de etileno- acetato de vinila.

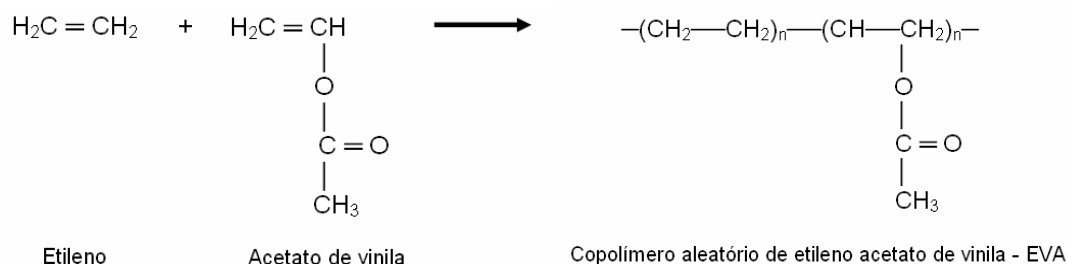


Figura 3 - Estrutura Química do EVA.

Estima-se que o consumo de resina de EVA no Brasil seja de 40.000 ton/ano, sendo 65% destinadas a espumas, 15% para adesivos, 13% para filmes e 8% em outras aplicações. Esse volume representa uma produção mensal de 5.000 ton de composto expandido destinado principalmente para a indústria de calçados (85%) (Politeno, 2006). A concentração de VA é um fator determinante nas características físico-químicas do EVA. O polietileno (PE) é um polímero termoplástico com alto grau de cristalinidade e ao introduzir em sua estrutura um monômero flexível e polar, como o VA, se rompe a regularidade estrutural, aumentando a distância entre as cadeias poliméricas provocando assim uma diminuição da cristalinidade. À medida que aumenta a proporção de VA são geradas regiões amorfas que contribuem no aumento da transparência e da flexibilidade. Os domínios cristalinos são relativamente mais rígidos, contribuindo para o aumento da resistência a temperatura e redução da pegajosidade (Alemany, 2002).

Comercialmente, o teor deste comonômero varia de 7 a 40%. Os EVA's de baixa concentração (menos de 10% de VA) são usados em filmes, os de concentração média (12 a 25% de VA) tem maiores aplicações em espumas e os de alta concentração (28 a 40% de VA) são mais empregados em adesivos. Quanto ao índice de fluidez, sua definição se faz durante a polimerização. Os EVA's de baixo índice de fluidez (menor que 3g/10 min) têm aplicações em filmes, os de índice de fluidez na faixa de 3 a 25 g/10min são mais usados em espumas e blendas, e aqueles com índice de fluidez entre 30 e 300g/10 min são destinados a adesivos e tintas (Alpire-Chávez, 2007 a).

Segundo Alemany (2002), copolímeros de EVA contendo entre 24 e 28% de VA apresentam um equilíbrio entre as propriedades dependentes da cristalinidade do polímero. Este equilíbrio é de grande importância quando se mistura o EVA com outros materiais como polímeros e cargas.

A Figura 4 mostra a dependência da cristalinidade com a concentração do VA.

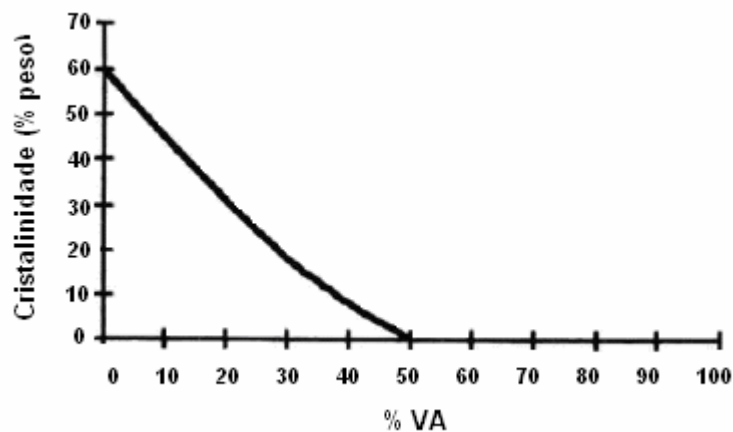


Figura 4 – Variação da cristalinidade em função da concentração de VA em resinas de EVA (Fonte: Adaptado de Alemany, 2002).

A temperatura de fusão é outra propriedade que varia com o aumento da quantidade de VA no copolímero de EVA. A Figura 5 mostra a variação da temperatura de fusão do EVA em função da concentração de VA.

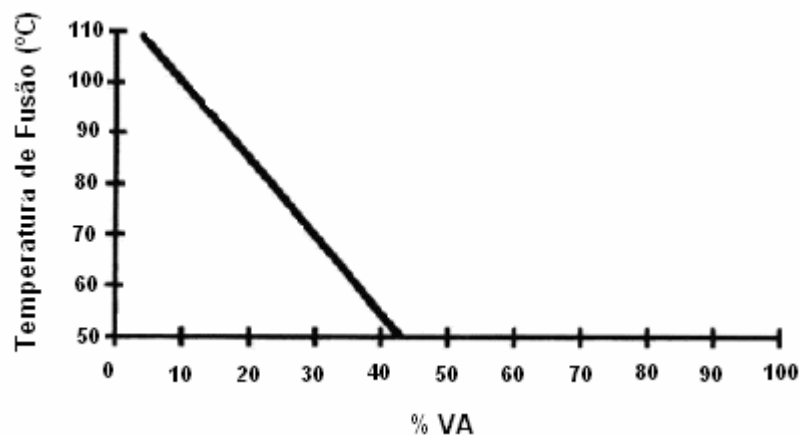


Figura 5 - Variação da Temperatura de Fusão em função da concentração de VA em copolímeros de EVA (Fonte: Adaptado de Alemany, 2002).

2.2.1.2 Expansores

Os compostos poliméricos comuns não contêm na sua constituição agentes voláteis que vaporizem sob a ação da temperatura e/ou pressão. Por isso, na produção de espumas é necessário incorporar na mistura, agentes expansores em quantidades controladas, para então obter espumas com as densidades desejadas (Sampaio, 2004).

Segundo Alemany, (2002) um agente químico de expansão é um composto orgânico ou inorgânico, ou uma mistura de produtos, que por ação do calor em uma faixa de temperatura controlada, se decompõem gerando subprodutos sólidos e gasosos de diversas naturezas, sendo o gás geralmente o responsável pelo processo de expansão.

Além da expansão, que se associa a reduções de massa e custos de produção, a utilização destes compostos permite um aumento da rigidez, da capacidade de isolamento e das propriedades acústicas. A obtenção de uma boa espuma exige uma perfeita combinação do agente expensor com o polímero matriz e a otimização das condições de processamento utilizadas (Sampaio, 2004).

Os expansores podem ser classificados em:

- Expansores Físicos: São substâncias que passam do estado sólido ou líquido para o estado gasoso, sem mudar de composição química, possuem baixo custo com aplicação direta no polímero fundido por compressão. Os agentes físicos mais empregados são o dióxido de carbono (CO_2), o nitrogênio (N_2), hidrocarbonetos alifáticos, como butano, e o cloro-flúor-carbono (CFC) (Rabello, 2000);

- Expansores Químicos: São compostos que em determinadas condições de temperatura reagem decompondo-se em substâncias gasosas, de natureza diferente da qual se originaram. Os agentes expansores químicos podem ser classificados em endotérmicos e exotérmicos, dependendo se absorvem ou liberam calor durante a reação química, respectivamente (Alpire-Chávez, 2007 a). Os principais agentes expansores químicos são os azo compostos, os derivados de hidrazina, benzoaxinas e tetrazolas (Rabello, 2000).

Para produção de espumas de EVA, utilizam-se expansores químicos que se decompõem nas temperaturas de processamento, geralmente na faixa de 160 a 180°C (Alpire-Chávez, 2007 a). Estes compostos, tipicamente no estado sólido, são misturados com o polímero a expandir e alimentados diretamente no moinho e terminando a sua função no molde durante a prensagem (Sampaio, 2004).

O expansor mais utilizado industrialmente na fabricação de espumas é o azodicarbonamida, expansor químico, exotérmico. É o expansor químico que tem maior relação de volume de gás liberado/massa do expansor, preço competitivo, além de liberar produtos não tóxicos e relativamente inertes nas condições de processamento (Alpire-Chávez, 2007 a).

O Azodicarbonamida é um sólido cristalino com cor amarelada, que se decompõe para produzir um volume de 220-240 cm³/g de gás. Ao contrário de outros agentes expansores, não suporta a combustão e os seus resíduos de decomposição são inodoros e não tóxicos (Sampaio, 2004).

A Figura 6 mostra a estrutura química da azodicarbonamida e seu mecanismo de decomposição.

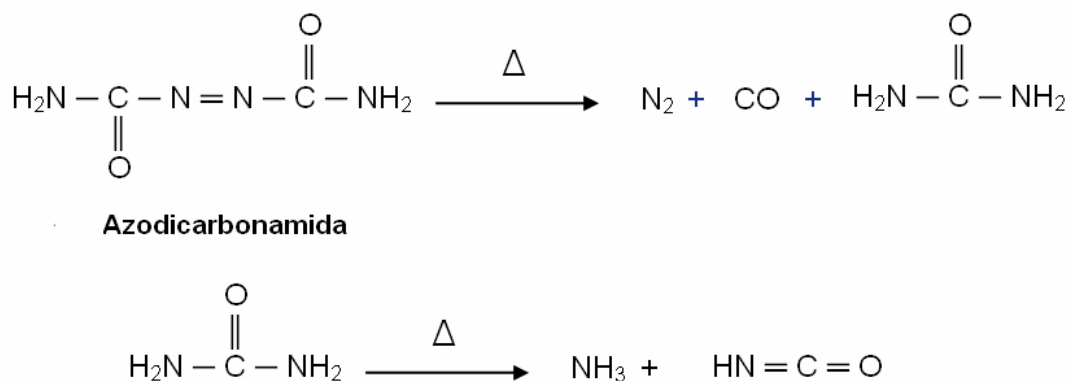


Figura 6- Mecanismo de decomposição da azodicarbonamida (Fonte: Adaptado de Alemany, 2002).

A temperatura de decomposição da azodicarbonamida varia entre 195 e 216°C, mas com a adição de ativadores como o cádmio ou zinco, estes valores podem ser reduzidos para cerca de 150°C (Sampaio, 2004). Comercialmente este agente pode ser encontrado puro ou ativado.

Os produtos típicos da fase gasosa gerados com a decomposição da azodicarbonamida são N_2 , CO e NH_3 e CO_2 (Sampaio, 2004).

A decomposição e conseqüente geração de gás a partir da azodicarbonamida em um ensaio de decomposição térmica é função tanto do tempo como da temperatura. Assim, em um ensaio isotérmico, tanto a velocidade de decomposição como o volume gerado aumentam a medida que se aumenta a temperatura (Alemany, 2002).

A Figura 7 mostra o volume de gás gerado pela decomposição isotérmica da azodicarbonamida.

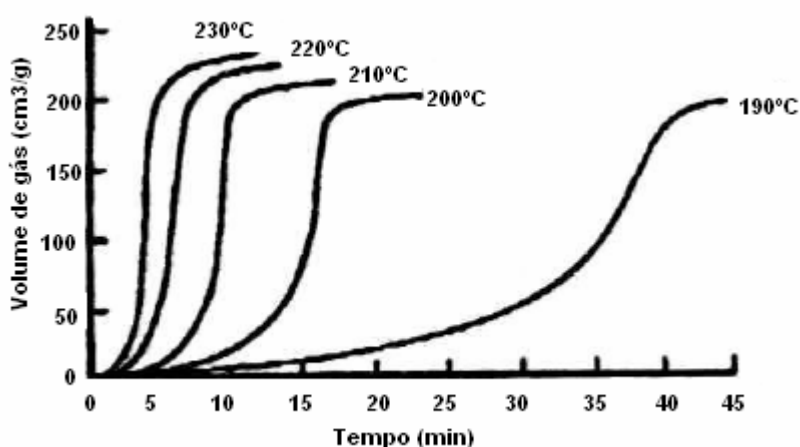


Figura 7- Volume de gás gerado pela decomposição isotérmica da azodicarbonamida (Fonte: Adaptado de Alemany, 2002).

2.2.1.3 Ativadores

Como a temperatura de decomposição da azodicarbonamida pura é superior à temperatura de processamento do EVA, utilizam-se ativadores para reduzir a temperatura de decomposição desse expansor para as condições de trabalho, entre 170 e 180°C (Almeida, 2006).

Os ativadores são produtos que interferem na estabilidade dos agentes expansores, aumentando a velocidade com que estes se decompõem, na verdade, aumentando o volume de gás gerado em relação ao tempo, ou melhor, em relação a um determinado intervalo de tempo. Dessa forma, os ativadores alteram os perfis das curvas de decomposição dos agentes

expansores bem como o grau de expansão do produto que o contém (Cardello,2005).

Segundo Cardello (2005), em compostos de espumas poliméricas são largamente utilizados como ativadores o óxido de zinco, o estearato de zinco e a uréia tratada. Como cada um destes produtos pode ter especificações técnicas variadas, suas propriedades e características irão obviamente afetar seu desempenho ou resposta como ativadores do processo de expansão.

2.2.1.4 Agentes de reticulação

O agente de reticulação é responsável pela formação de ligações cruzadas no polímero. Na espuma de EVA, as ligações cruzadas aumentam a resistência do fundido da matriz em um nível suficiente para suportar a pressão do gás em expansão, evitando que ele escape da matriz polimérica. Com a reticulação também se obtêm espumas com células menores e uniformes com melhores propriedades químicas, térmicas e mecânicas tais como resistência à tração, flexão, módulo, dureza e deformação permanente por compressão (Alpire-Chávez, 2007 a). Este aditivo também está associado com a obtenção de células fechadas.

Os peróxidos orgânicos são produtos que se decompõem a partir de certa temperatura, para gerar radicais livres com energia capaz de criar radicais poliméricos e estes ao reagirem entre si produzem ligações químicas do tipo carbono-carbono bastante estáveis e resistentes ao calor (Cardello, 2005).

A reticulação é uma etapa crítica do processamento de espumas, pois os peróxidos podem gerar reações químicas indesejáveis ocasionando degradações, ciclizações, recombinações, etc (Alpire-Chávez, 2007 a).

No mecanismo de decomposição dos peróxidos orgânicos em radicais livres, a taxa ou velocidade da reação de decomposição térmica, é regida por uma equação de primeira ordem, onde o intervalo de tempo necessário para que a metade do conteúdo de peróxido seja decomposto é constante em uma determinada temperatura e é chamado de tempo de meia vida. O tempo de

meia vida é utilizado para se estimar o quanto rápido um peróxido é capaz de gerar radicais livres, sendo necessários 10 (dez) tempos de meia vida para a decomposição total de um peróxido orgânico. Os tempos de meia vida, entretanto, variam exponencialmente em relação às faixas de temperatura e a partir do tempo de meia vida é que se determina o tempo total de cura. Nota-se que o tempo de meia vida de um peróxido varia de acordo com o meio onde é decomposto (Cardello, 2005). Este é um dos fatores mais importantes que se deve levar em consideração na escolha de um agente de reticulação.

Os agentes de reticulação mais utilizados nos processos industriais de produção de chapas expandidas de EVA são o peróxido de dicumila (possui temperatura de decomposição entre 160 e 165°C e odor característico) e o bisperóxido (α,α – dimetilbenzil, que possui temperatura de decomposição entre 170 e 175°C e é inodoro) (Almeida, 2006).

A Figura 8 mostra a estrutura química do peróxido de dicumila e as reações de decomposição térmica para formação de radicais livres.

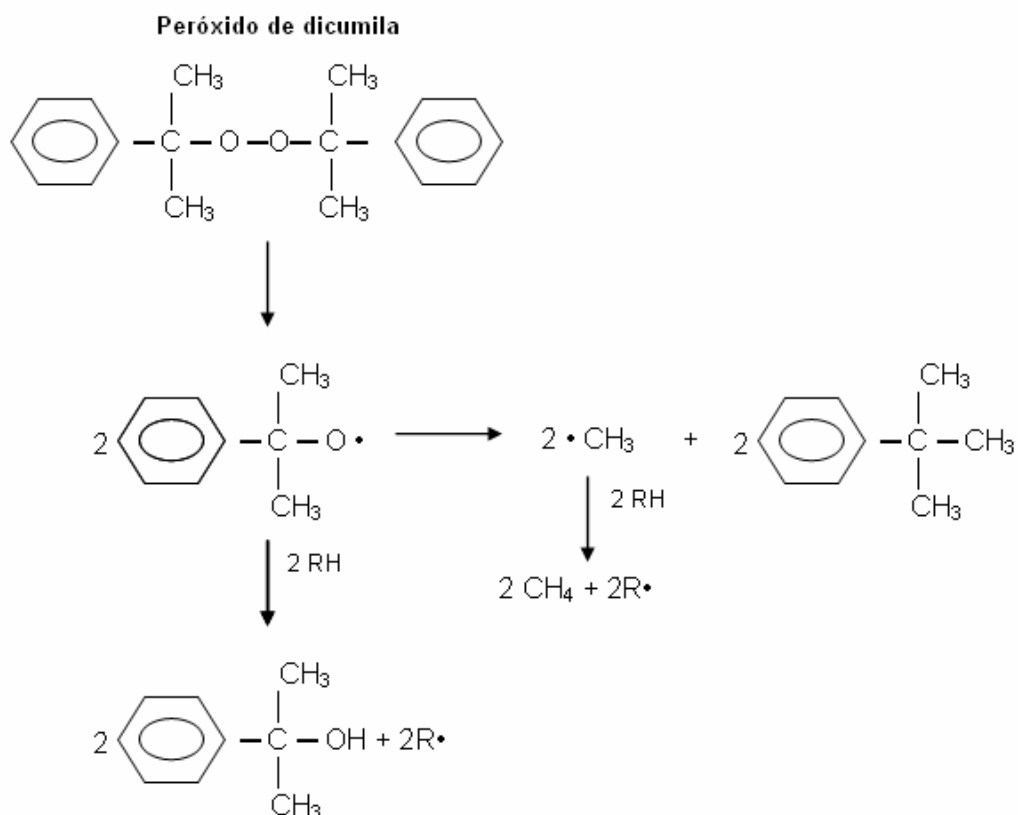


Figura 8 - Mecanismo de reação de decomposição térmica do peróxido de dicumila (Fonte: Adaptado de Thitithammawong, 2007).

O peróxido de dicumila apresenta uma excelente relação desempenho-preço, com um grande tempo de pré-vulcanização e relativamente rápida vulcanização, entretanto apresenta o inconveniente de conferir ao produto final odor forte e desagradável (Vedoy, 2006).

Segundo Almeida (2006), estudos realizados sobre a influência do grau de reticulação na decomposição do agente expensor em espumas de poliolefinas foram realizados por Tatibouet et al., (2004). Este concluiu que o aumento do teor de peróxido na formulação proporciona a decomposição do agente expensor em temperaturas menores pelo fato da reação de reticulação ser exotérmica.

2.2.1.5 Lubrificantes

Os lubrificantes são substâncias que diminuem o atrito entre as cadeias poliméricas facilitando o processamento e reduzindo a interação da massa polimérica com os equipamentos utilizados durante o processo (Alpire-Chávez, 2007 a). Com isso pode-se aumentar a produtividade do equipamento com menor cisalhamento, menor desgaste e menor consumo de energia.

Os lubrificantes apresentam-se normalmente na forma de pó, com ponto de fusão abaixo da faixa de fusão do polímero usado. Para espumas de EVA, os lubrificantes devem fundir abaixo de 90°C e devem possuir as seguintes características (Alpire-Chávez, 2007 a):

- Devem ser estáveis na temperatura e tempo de processamento;
- Não reagir quimicamente com os componentes do material processado;
- Não migrar de forma acelerada à superfície provocando afloramento e comprometendo a posterior colagem da peça nos processos de montagem;
- Proporcionar melhorias no acabamento;
- Não funcionar como um plastificante;
- Não ser tóxico.

Segundo Cardello, (2005) no mercado estão disponíveis uma ampla gama de agentes químicos de processo, os lubrificantes internos e externos, e é muito importante atentar para o fato que certos agentes de processo interferem na reação de decomposição do agente expensor ou com o peróxido orgânico, reduzindo sua eficiência. Devido a sua neutralidade química, a cera de polietileno é o agente de processo de melhor desempenho sem causar interferências ou prejuízos ao processo.

2.2.1.6 Cargas

As cargas são introduzidas nos compostos com o intuito de minimizar os custos, porém afetam diretamente as propriedades do produto final. Dentre as cargas utilizadas, o carbonato de cálcio é o mineral mais usado na espuma de EVA e é o aditivo que participa em maior concentração. Seu baixo preço, abundância e as propriedades que confere à espuma fazem com que ele seja mais consumido do que o talco, caulim, sílica e outras cargas (Alpire-Chávez, 2007 b).

Trabalhos realizados por Chen, (2001) confirmam que as propriedades de espumas são muito influenciadas pela origem do carbonato de cálcio, concentração na composição e pelo tamanho e área superficial desta carga particulada.

Segundo Alpire-Chávez, (2007 b) o tamanho das partículas dos carbonatos de cálcio, utilizados como carga nas espumas de EVA, influenciam as propriedades mecânicas, modificando o módulo elástico.

Em espumas de EVA podem ser utilizados os carbonatos de cálcio de origem natural, de menor custo, e os precipitados, quando são desejadas propriedades melhores, devido ao alto custo. A depender do tipo de carbonato é possível a obtenção de uma melhor homogeneidade no tamanho das células.

2.2.1.7 Elastômeros

O uso de elastômeros em formulações para obtenção de espumas poliméricas busca ampliar as propriedades de elasticidade e resiliência nos produtos.

A mistura com outros elastômeros em especial os insaturados pode ser empregada, porém as duplas ligações da insaturação, mais reativas irão certamente alterar o perfil da curva reométrica, reduzindo o tempo de *scorch* durante a expansão, interferindo ao mesmo tempo na eficiência e na ação do ativador na expansão (Cardello, 2005).

Os elastômeros são compatíveis com as espumas de EVA em baixas concentrações (até 20 pcr). Acima deste patamar a maioria das borrachas passa a ser incompatível com a resina de EVA, tornando muito difícil a produção das espumas (Alpire-Chávez, 2002).

2.3 BLENDS DE ELASTÔMEROS COM EVA PARA PRODUÇÃO DE ESPUMAS

Pesquisas atuais com espumas estão objetivando o uso de novas resinas para produção de compostos expansíveis, bem como a adição de novos materiais nas formulações já existentes, buscando melhoria nas propriedades e aumento de produção (Rodrigues-Pérez, 2005).

Espumas obtidas a partir de sistema com duas fases poliméricas estão sendo uma alternativa para obterem-se materiais com melhores propriedades mecânicas, podendo ser um assunto de bastante interesse científico e comercial. Porém, o potencial de misturas poliméricas para obtenção de espumas ainda não foi completamente estudado, sendo bastante limitado (Ruckdaschel, 2007).

O uso de espumas de EVA em novos campos de aplicações tem exigido propriedades obtidas através de blends com outros elastômeros, tais como borracha natural, SBR e EPDM (Alpire-Chavéz, 2007 a).

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles (Passador citado por Hage, et al. 2001).

A aplicação de alguns polímeros fica limitada pelas características e desempenho sob impacto nas condições de temperatura ambiente. Esta situação se agrava, principalmente para baixas temperaturas. Uma maneira de contornar esta limitação é a utilização de elastômeros como um dos componentes para produção de blendas poliméricas (Barra et al., 2003).

Do ponto de vista termodinâmico as blendas poliméricas podem ser classificadas como miscíveis ou imiscíveis. Em blendas miscíveis os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas. No caso de blendas imiscíveis a mistura pode se apresentar de forma não homogênea, com a formação de mais de uma fase (Passador citado por Ultracki, 1989).

Segundo Soares citado por Willemse, (2003) misturas poliméricas envolvendo um elastômero e um termoplástico são imiscíveis e podem apresentar morfologias do tipo fase dispersa e co-contínua.

Estudos com a adição de elastômeros a EVA já foram realizados, incluindo borracha natural (Moreira citado por Koshy, et al. 1992) e policloropreno (Moreira citado por Kundu, et al. 1996). Misturas com borracha nitrílica também são encontradas na literatura, segundo (Varghese, et al. 1995), o uso de borracha nitrílica com EVA diminui as propriedades de rasgo e dificulta a reciclabilidade de produtos obtidos com esta blenda.

A adição de pequenas quantidades de elastômeros na formulação de espumas visa aumentar as propriedades de elasticidade e resiliência nas espumas produzidas com EVA. A resiliência é uma propriedade que depende da porcentagem de moléculas tipicamente elastoméricas, que estão dispersas na espuma, portanto a adição de elastômero afetará diretamente nesta propriedade (Alpire-Chavéz,2002).

Pesquisas já realizadas mostram que a adição de partículas de borracha na matriz polimérica para produção de espumas, aumenta a resistência a compressão do produto (Gupta, et al. 2005).

Rivera et al., (2006) estudou as propriedades térmicas e mecânicas de espumas obtidas a partir da mistura de EVA com borracha natural (NR) em diferentes proporções. Observou-se que as propriedades mecânicas exibidas por esta mistura é função das fases poliméricas e da reticulação de cada um dos polímeros consigo mesmo e com o outro. A reatividade da estrutura da NR causa uma maior reticulação em menor tempo, resultando em melhores propriedades mecânicas, devido à separação de fases e a diferença nos mecanismos de reticulação de cada uma delas.

Á exceção das misturas de policloropreno (CR) com EVA, ao qual a literatura mostrou que são miscíveis em todas as proporções, outras misturas da EVA-borracha são imiscíveis por causa das fortes diferenças na estrutura química, na polaridade, etc. (Moreira citado por Kundu, et al. 1996).

As misturas de borracha nitrílica (NBR) com EVA podem constituir uma importante classe de materiais com excelente resistência à óleo, à abrasão e boas propriedades mecânicas promovidas pela fase NBR e excelente resistência ao ozônio e ao oxigênio por causa da fase EVA (Moreira, 2003). De acordo com dados morfológicos relatados na literatura, estas misturas são imiscíveis (Varghese, et al. 1995).

Pesquisas de blendas de EVA com a borracha estireno-butadieno (SBR), ainda não foram exploradas cientificamente, embora ambos os componentes sejam bastante utilizados na indústria de calçados (Soares, 2001).

2.3.1 Blendas de EPDM/ EVA

2.3.1.1 Uso de EPDM em Espumas de EVA

Estudos realizados por Liu, (2007) utilizaram borrachas de EPDM com EVA em formulações para obtenção de espumas poliméricas.

Os elastômeros de etileno-propileno (EPDM) são terpolímeros oriundos da copolimerização dos monômeros de etileno, propileno, e um não conjugado dieno, ou seja, este último monômero está presente no copolímero, em menor quantidade, porém não participa da cadeia estrutural principal. Através do dieno é possível a reticulação dos compostos com EPDM.

Os dienos possuem duas duplas ligações, sendo uma integrada na polimerização, o que torna possível um direcionamento na reticulação em determinadas posições da estrutura polimérica sem afetar a cadeia molecular principal que é saturada (Garbim, 2003).

Segundo Garbim (2003), os dienos utilizados como terceiro monômero na produção de EPDM são o dicitropentadieno (DCPD), o 1,4 hexadieno (1,4 HD), o etilideno-norborneno (ENB).

Algumas propriedades do EPDM, como densidade e velocidade de reticulação, estão relacionadas ao tipo e concentração do dieno presente no copolímero.

O dieno mais utilizado na produção do EPDM é o ENB, este dieno proporciona uma maior velocidade de reticulação e uma redução das ramificações estruturais. A Figura 9 ilustra a estrutura química de um EPDM com dieno ENB.

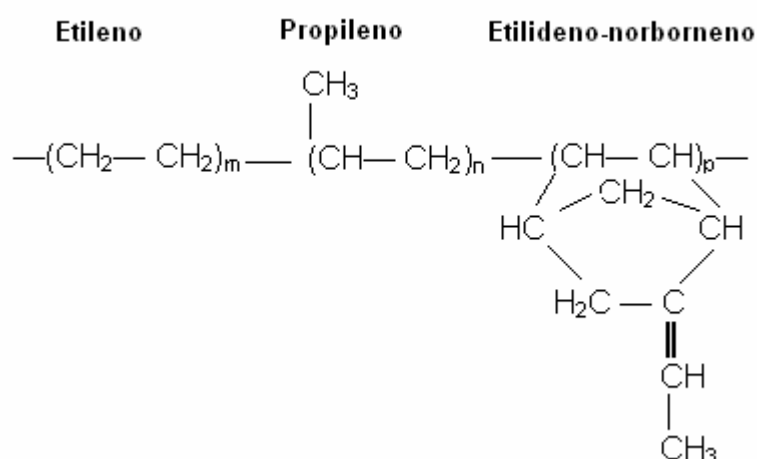


Figura 9 – Estrutura química do EPDM com ENB (Fonte: Adaptado de Barra, 2003).

As principais características que tornam interessante o uso dos EPDM's, principalmente no setor automotivo, onde o desempenho técnico dos artefatos versus preço, são fatores determinantes, são as excelentes propriedades de resistência ao calor, envelhecimento, resistência mecânica, resistência ao ozônio e à oxidação, e ainda, por ser uma família de elastômeros que permite ser largamente estendida com cargas e plastificantes, somada à grande facilidade de processamento (Garbim, 2003).

Copolímeros de EPDM, devido a sua baixa polaridade, normalmente não são utilizados em blendas com outros polímeros, principalmente polímeros de alta polaridade como NBR e CR, porque tal incompatibilidade de polaridade provoca má dispersão, entre polímeros e conseqüente perda de propriedades físico-químicas dos compostos vulcanizados. Porém, devido a sua boa compatibilidade com materiais poliolefínicos, o EPDM é bastante utilizado para melhorar propriedades de impacto em produtos de polietileno e polipropileno, melhorando muito a resistência à flexão destes materiais. Com polímeros altamente insaturados como o NR e SBR, o EPDM pode ser utilizado com o objetivo de melhorar a resistência a ozônio (Garbim, 2003). Misturas de NR com EPDM têm sido largamente estudadas, visando o desenvolvimento de materiais elastoméricos com maior resistência ao envelhecimento (Sirqueira, 2006).

A mistura de EVA com EPDM pode prejudicar a densidade de reticulação e deformação permanente. O caráter mais elástico, transferido ao composto/produto com o uso de um polímero amorfo é também alcançado com o uso de um tipo de EVA contendo maior teor de acetato de vinila, já que um EVA com maior concentração de acetato de vinila é menos cristalino (Cardello, 2005).

Segundo Liu citado por Ray, et al., (1994) blendas de EVA/EPDM são parcialmente miscíveis nas regiões amorfas da mistura.

2.4 PROCESSAMENTO DE ESPUMAS DE EVA

A preparação de espumas de EVA foi baseada na tecnologia de fabricação de espumas de borrachas na qual utilizam o processo de moldagem

por compressão. Este processo consiste na preparação da massa polimérica com adição de aditivos químicos, utilizando um misturador intensivo e posteriormente expandindo o material em prensas hidráulicas com um molde.

Em princípio, o processo usado em borrachas permite a fabricação de espumas de EVA, porém, para conseguir melhores propriedades, maior produtividade do processo e menores custos, é preciso fazer modificações na formulação e no processo de fabricação. É necessária a substituição de enxofre e aceleradores, usados para vulcanizar as borrachas, por peróxidos orgânicos, de maior reatividade com poliolefinas. O óxido de zinco, muito importante na vulcanização de elastômero, na espuma de EVA não tem efeito na reticulação, limitando-se a reagir com o expensor de azordicarbonamida para reduzir a temperatura de decomposição. O negro de fumo, que atua nos compostos de borracha como reforço e protetor anti-UV, em concentrações relativamente altas, é usado apenas como pigmento nas espumas de EVA em menores concentrações, devido a maior resistência a intempérie deste copolímero olefínico (Alpire-Chávez, 2002).

Industrialmente, na produção de placas expandidas de EVA são utilizados os mesmos equipamentos da indústria de borrachas. Segundo Alpire-Chávez, (2002), este processo consiste das seguintes etapas:

- **Pesagem:** É a primeira etapa do processo, sendo de suma importância para obtenção de espumas com propriedades constantes. Para pesagem das resinas e cargas geralmente é utilizada uma balança comum, mas para a pesagem dos agentes de expansão e reticulação têm-se a necessidade de uma pesagem mais precisa sendo aconselhado o uso de uma balança de maior precisão, pois estes dois componentes são colocados em pequenas quantidades e qualquer variação na formulação pode provocar mudanças consideráveis no produto final. A pesagem tem que ser efetuada evitando matérias primas com umidade e livre de impurezas, porque as mesmas podem provocar bolhas entre outros defeitos;

- **Mistura primária:** Nesta etapa é preparada uma mistura homogênea entre as resinas poliméricas e os demais aditivos. A eficiência durante a mistura dos componentes nesta etapa é fundamental para que não

ocorram defeitos nas placas expandidas derivados de aglomerações dos aditivos. O misturador mais utilizado na indústria de borrachas e expandidos é o misturador tipo Banbury. Este equipamento consiste em uma câmara contendo dois rolos helicoidais girando em direções opostas. O processo de mistura ocorre entre 80 e 100°C com rotações entre 20 e 45 RPM;

- Mistura secundária: Após a mistura intensiva realizada no Banbury, a massa polimérica é passada em um misturador cilíndrico para refinamento da mistura. O misturador cilíndrico consiste basicamente de dois cilindros aquecidos que giram em sentido inverso com aproximadamente 20 RPM, numa relação de velocidade 2:3. Esta pequena capacidade de fricção permite aplicar à massa um razoável cisalhamento e compressão suficiente para transferir trabalho mecânico que é utilizado para fazer misturas. A mistura em cilindro tem a vantagem de poder ser acompanhada passo a passo, permitindo, através do controle visual, detectar algum problema de incompatibilidade que se manifesta pela dificuldade de incorporação e dispersão;

- Corte e preenchimento do molde: Nesta etapa a massa é preparada para expansão, ela é repartida e colocada no molde de forma tal que no seu preenchimento exista um escape para liberação dos gases gerados no processo de expansão.

- Prensagem: A formulação para obtenção da placa expandida é então aquecida em molde sob pressão. Esta é uma etapa crítica do processo onde devem ser controlados tempo e temperatura, estes parâmetros são função da quantidade e tipo de agentes de expansão e reticulantes. O material é expandido pela pressão exercida pelos gases formados na decomposição do agente expansor e assim formando células (Almeida, 2006).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, realizou-se um estudo das propriedades físico - mecânicas de compostos poliméricos expansíveis com matriz de EVA, ao qual foram utilizadas diferentes concentrações de borracha de EPDM e de agente de reticulação. Abaixo serão apresentados os materiais utilizados bem como a metodologia desenvolvida para obtenção das espumas, dos compostos e a caracterização das propriedades estudadas nas placas expandidas.

3.1- Materiais

Os materiais utilizados nas composições dos compostos para obtenção das espumas poliméricas estão descritos abaixo.

3.1.1 - Matriz Polimérica

Foi utilizado o copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) com *grade* comercial Evateno 3019 PE fornecido pela Braskem. Segundo ficha técnica do material, trata-se de uma resina semi-cristalina com médio teor de acetato de vinila, facilmente reticulável, boa compatibilidade com diferentes termoplásticos e cargas inorgânicas. Apresenta elasticidade e elevada resistências à *stress cracking*, flexibilidade e fadiga. É utilizada para obtenção de placas expandidas para a indústria de calçados, brinquedos e brindes, misturas com polietilenos para produção de filmes, em formulações de adesivos *Hot-Melt* e em asfaltos modificados.

A Tabela 1 apresenta as principais propriedades apresentadas pela resina.

Tabela 1 - Principais propriedades do EVA 3019 PE.

Propriedades	Método	Valores
Índice de Fluidez	ASTM D-1238	2,5 g/ 10 min
Densidade	ASTM D-1505	0,940 g/cm ³
Teor de Acetato de Vinila	Método Fornecedor	19%
Ponto de fusão	ASTM D-3418	86°C

Fonte: Ficha Técnica Braskem, 2007

3.1.2 Elastômero

Utilizou-se a borracha de EPDM de *grade* comercial NORDEL IP 4570, produzida pela Dow Química, objetivando-se melhorias nas propriedades de resiliência e elasticidade dos compostos expansíveis. De acordo com a ficha técnica fornecida pelo fabricante, a borracha de EPDM é um termopolímero de etileno- propileno-dieno que apresenta bom comportamento a baixas temperaturas podendo ser utilizada em processos de extrusão para produção de mangueiras para sistemas de refrigeração e perfis. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades do EPDM NORDEL IP 4570.

Tabela 2-Principais propriedades do EPDM Nordel IP 4570

Propriedades	Método	Valores
Viscosidade Mooney ML 1 + 4 @ 125°C	ASTM D-1646	70
Concentração de Etileno	ASTM D-3900	50%
Concentração de Propileno	ASTM D- 3900	45%
Concentração de Etilideno-Norborneno	ASTM D- 6047	5%

Fonte: Ficha Técnica DOW, 2005

3.1.3 Agentes de Expansão

O agente de expansão utilizado nas formulações para obtenção das espumas de EVA foi o Azodicarbonamida, ativado com óxido de zinco, de *grade* comercial T-88 fornecido pela Inbra. Segundo fornecedor, o expansor

possui granulometria de $5\pm 1\mu\text{m}$ e temperatura de decomposição na faixa de 155 a 165°C .

3.1.4 Agente de Reticulação

Como agente de reticulação, utilizou-se o peróxido de dicumila de nome comercial Perkador BCff fornecido pela Akzo. Segundo o fornecedor, o aditivo possui cristais com 99% de pureza e 90% da massa reage em 7 minutos a 170°C , o que se aproxima com o tempo de decomposição do agente de expansão escolhido.

3.1.5 Lubrificante

Utilizou-se o lubrificante externo de nome comercial estearina com faixa de fusão entre 55 e 65°C adequado para as condições de plastificação e mistura dos demais componentes. O lubrificante foi fornecido pela Cia Paranaense de Estearina e pertence ao *grade* de dupla pressão.

3.1.6 Carga

Como carga utilizou-se um carbonato de cálcio precipitado de nome comercial Extra Leve AA fornecido pela Quimvale, que segundo o fornecedor possui granulometria na faixa de $1,4 - 2,2\mu\text{m}$ e uma concentração de 98% de CaCO_3 . Estudos realizados com formulações de espumas de EVA que utilizaram este tipo de carbonato mostraram que o efeito deste componente nas propriedades mecânicas (densidade, dureza e módulo) da espuma de EVA é sensivelmente superior a outros carbonatos estudados (Alpire-Chavéz, 2007 a).

3.1.7 Formulações das espumas

As formulações utilizadas neste trabalho são típicas para obtenção de espumas de EVA com média densidade, aplicadas industrialmente para os componentes de calçados obtidos através do processo de compressão. Inicialmente foram avaliadas diferentes concentrações da borracha EPDM NORDEL IP 4570 para avaliação das propriedades mecânicas.

As composições utilizadas na produção das espumas poliméricas utilizadas nesta etapa do trabalho estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição das espumas com variação de concentração EVA/EPDM

Produtos	Grades	pcr
EVA	3019 PE	100; 85; 75; 70; 50
EPDM	NORDEL IP 4570	0;15;25;30;50
Expansor	T 88	7
Agente de reticulação	Peróxido de dicumila	1,2
Lubrificante	Estearina	1,5
Carga	Extra Leve AA	15

Em outra etapa do trabalho foram fixadas as concentrações EVA/ EPDM nas formulações das espumas. Estes parâmetros foram definidos através da comparação dos resultados entre os valores de densidade, DPC e resiliência com os valores destas propriedades utilizadas para produção de entressolas fabricadas com EVA e outros materiais utilizados em tênis esportivos (Vedoy, 2006). Os valores utilizados na comparação estão no ANEXO A.

A Tabela 4 mostra as composições das espumas obtidas para avaliação da concentração do agente de reticulação das espumas EVA/EPDM.

Tabela 4- Composição das espumas EVA/EPDM com variação da concentração de agente de reticulação.

Produtos	Grades	pcr
EVA	3019 PE	70
EPDM	NORDEL IP 4570	30
Expansor	T 88	7
Agente de reticulação	Peróxido de dicumila	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2
Lubrificante	Estearina	1,5
Carga	Extra Leve AA	15

3.2 Métodos

A metodologia para obtenção dos compostos expansíveis bem como a caracterização mecânica serão descritas abaixo.

3.2.1 Preparação dos compostos expansíveis

Definida as formulações utilizadas para obtenção das espumas, utilizaram-se as seguintes etapas:

3.2.1.1 Pesagem

Os componentes foram pesados em balança semianalítica e mantidos em recipientes fechados para posterior mistura.

3.2.1.2 Mistura

Na etapa de mistura foi utilizado um misturador de rolos, marca Cope, de 150 mm de diâmetro e 350 mm de comprimento. A temperatura utilizada no misturador foi de 90°C, suficiente para plastificar o EVA e promover a mistura deste com os elastômeros e os demais componentes.

Após plastificação do EVA 3019 PE foi adicionado ao composto o EPDM NORDEL IP 4570. Sequencialmente foi adicionada a carga até completa homogeneização seguida pela adição do lubrificante. Em seguida foi adicionado o peróxido de dicumila e a azodicarbonamida ativada. Nesta etapa, a mistura não ultrapassou 5 minutos para que não ocorresse reticulação e expansão prematura do composto.

Passada a etapa de mistura do cilindro, as lâminas do composto foram cortadas com gabarito circular de 150 mm de diâmetro, resfriadas e deixadas em repouso, em temperatura ambiente.

3.2.1.3 Reticulação e Expansão

Os compostos foram reticulados e expandidos em prensa hidráulica da marca Advanced. Utilizou-se uma temperatura de 170°C, obtida por aquecimento elétrico, pressão de 60 kgf/cm² e velocidade de abertura de 200mm/seg.

Para determinação do tempo de prensagem das espumas foram realizados estudos sobre os parâmetros cinéticos de reticulação usando um reômetro de disco oscilatório, fabricado pela Alpha Technologies, modelo MDR 2000 P. Os ensaios para esta determinação foram realizados na Saargummi do Brasil, a uma temperatura de 170°C durante 10 minutos, em compostos de EVA e EPDM sem o expansor.

A Tabela 5 mostra as composições das formulações utilizadas neste ensaio.

Tabela 5- Composição de formulações para análise reológica em reômetro de disco oscilatório

Produtos	Grades	pcr
EVA	3019 PE	100; 70; 50; 0
EPDM	NORDEL IP 4570	0; 30; 50; 100
Agente de reticulação	Peróxido de dicumila	1,2
Lubrificante	Estearina	1,5
Carga	Extra Leve AA	15

Utilizou-se um molde circular confeccionado com aço 1040 nas dimensões apresentadas na Figura 10.

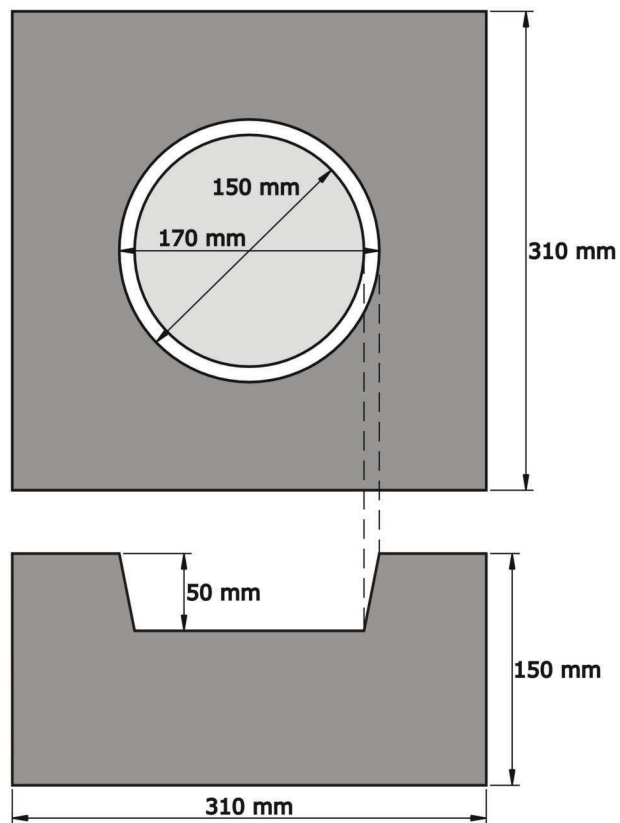
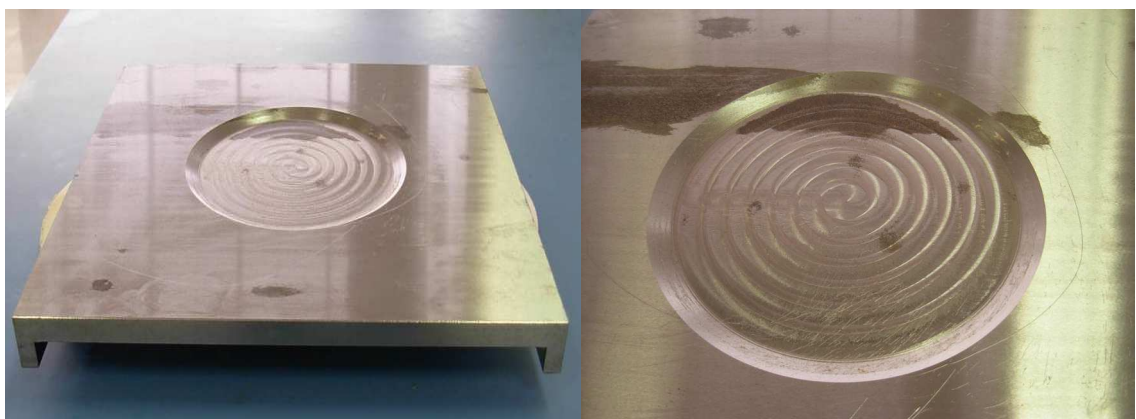


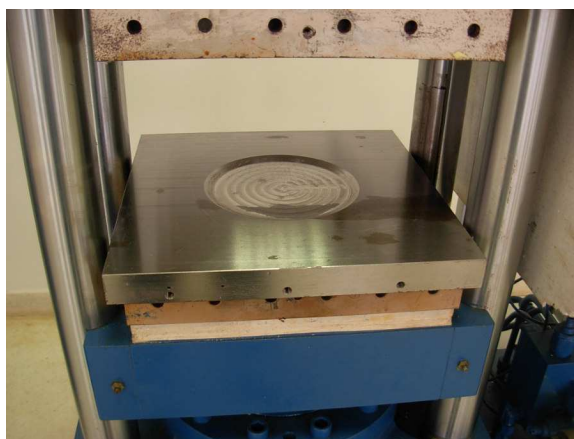
Figura 10 - Dimensões do molde utilizado para obtenção das espumas.

O molde, bem como a sua fixação na prensa utilizada na etapa de expansão das espumas é mostrado na Figura 11.



(a)

(b)



(c)

Figura 11- Molde utilizado para obtenção das espumas. (a) Imagem do Molde antes da fixação na prensa; (b) Detalhe da cavidade do molde para obtenção da espuma; (c) Imagem do molde na prensa.

Observa-se que todo o molde tem contato com os platôs da prensa. Este modelo foi utilizado para melhor transferência de calor, visando-se desta forma, diminuir as variações nas propriedades das espumas. Segundo, Alpire Chávez (2007 a), o caráter anisotrópico observado em espumas obtidas por este processo se dá principalmente pela dificuldade da transferência de calor, a partir da parede até o interior do composto, dentro do molde.

3.2.1.4 Corpos de prova

Foram preparadas quatro espumas para cada formulação e, a partir destas, realizados os ensaios de caracterização mecânica.

Os corpos de prova foram retirados das amostras, para cada propriedade analisada, sempre no mesmo local. Estudos mostram que as placas de espuma de EVA têm uma variação de propriedades em função da posição no molde (Alpire-Chávez, 1994). Os moldes são aquecidos por resistências elétricas ou canais de circulação de vapor de água, criando, nos moldes, linhas com temperaturas mais elevadas. A maior temperatura provoca um elevado grau de reticulação que influencia significativamente as propriedades da placa (Alpire-Chávez, 2007 a).

3.2.2 Avaliação das propriedades físicas-mecânicas

Para avaliação do efeito da concentração de EPDM e de agente de reticulação nas propriedades dos compostos, foram realizados os ensaios físicos descritos a seguir. Estas propriedades são importantes do ponto de vista tecnológico principalmente da definição da aplicação do material expandido.

3.2.2.1 Densidade

A densidade dos corpos de prova foi medida segundo norma ASTM D 338, seguindo o princípio de Arquimedes. Como as espumas possuem densidade menor do que a água, utilizou-se um dispositivo para garantir que as espumas ficassem submersas e a pesagem fosse realizada satisfatoriamente. Utilizou-se a média de quatro corpos de prova para a obtenção do resultado.

3.2.2.2 Dureza

As durezas das amostras foi medida segundo norma ASTM D2240, em equipamento da marca Woltest. Foram realizadas quatro medidas na face externa da espuma (dureza externa) e no meio da espuma (dureza interna). As amostras foram acondicionadas por 24 horas antes da realização do ensaio a uma temperatura de 24 ± 1 °C.

3.2.2.3 Resiliência

Os ensaios para medição de resiliência foram realizados segundo norma DIN 53512, utilizando um resiliômetro da marca MAQTEST. As amostras foram acondicionadas por 24 horas antes da realização do ensaio a uma temperatura de 24 ± 1 °C.

3.2.2.4 Deformação permanente por compressão (DPC)

A deformação foi determinada seguindo norma ASTM D 3575, onde se utiliza um dispositivo constituído por duas placas metálicas paralelas, cuja

distância entre elas é regulada por parafusos. A Figura 12 ilustra o dispositivo utilizado para realização do ensaio.



Figura 12- Dispositivo utilizado para os ensaios de deformação permanente à compressão (DPC) das espumas.

A amostra da espuma é colocada entre as placas metálicas e com o aperto dos parafusos a mesma passa a sofrer o efeito da força compressiva. Uma força compressiva que provoque redução de 50% da espessura inicial da amostra é aplicada durante 24 horas à temperatura ambiente ($24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Terminado o ensaio, aguardam-se mais 24 horas para medir a espessura final da amostra. A DPC em % é calculada pela Equação 1.

$$DPC(\%) = \left[\frac{(\text{espessura inicial} - \text{espessura final})}{\text{espessura final}} \right] \cdot 100\% \quad \text{Equação 1}$$

3.2.2.5 Propriedades de tração

As espumas foram submetidas a ensaio mecânico para determinação das propriedades obtidas pelo esforço de tração em uma máquina universal de ensaios da EMIC, modelo DL2000, com célula de carga 20.000 N. Por meio da realização deste ensaio, foi possível a determinação do módulo elástico, da tensão na ruptura e do alongamento até a ruptura do material. Os ensaios seguiram a norma ASTM D412-06 e os corpos de provas foram obtidos através do corte da espuma com auxílio de um cunho.

A Figura 13 mostra os corpos de prova obtidos a partir dos compostos expansíveis para a realização de ensaio de tração.



Figura 13- Corpos de prova obtidos a partir dos compostos expansíveis para serem submetidos aos ensaios de tração.

3.2.3 Caracterização Térmica

3.2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas de transição dos polímeros e da mistura entre eles, utilizados nas formulações das espumas, foram caracterizadas através de Calorimetria Exploratória Diferencial. Utilizou-se um equipamento da Shimadzu com aquecimento a 5 °C/min, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 50ml/min e faixa de temperatura de -150°C a + 150°C.

3.2.4 Caracterização Morfológica

A morfologia das amostras (recobertas com ouro) foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se um equipamento marca Shimadzu, modelo SSX-550, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal da Bahia, com voltagem aplicada de 5 a 15 KV. O ensaio foi realizado na superfície transversal das amostras cortadas com auxílio de bisturi.

A Figura 14 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada.

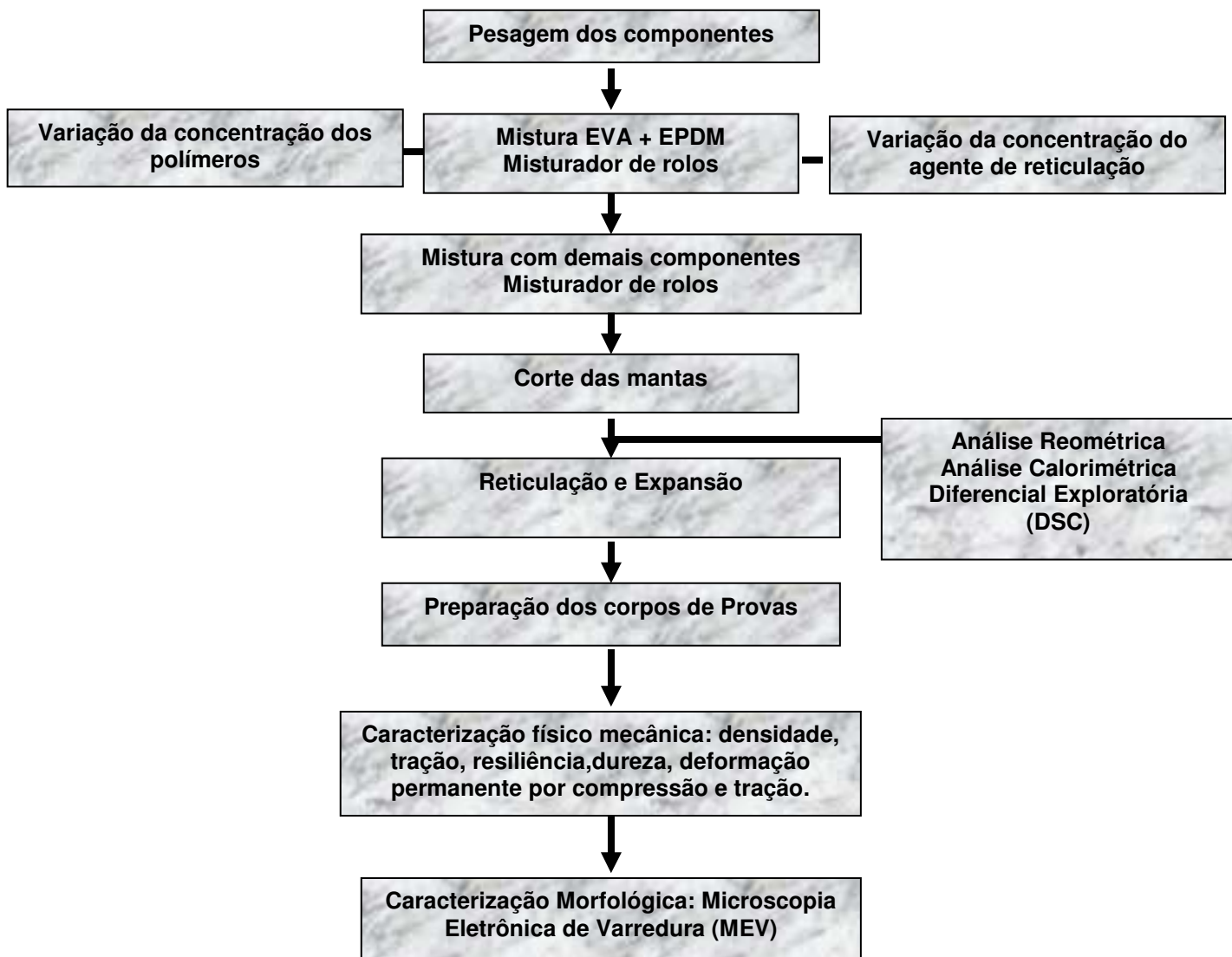


Figura 14- Fluxograma da metodologia utilizada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho realizado.

4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 15 apresenta as curvas obtidas através de DSC para os polímeros utilizados nas formulações das espumas. Foram realizadas análises para os polímeros puros e para uma mistura com 50 pcr de EVA e 50 pcr de EPDM.

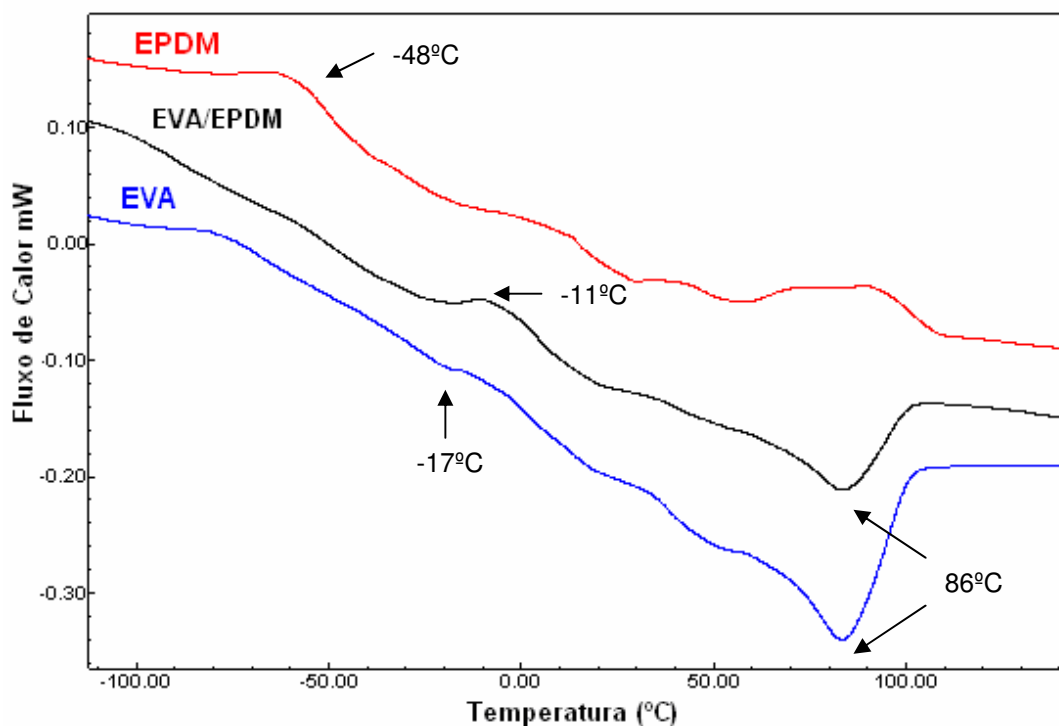


Figura 15- Curvas DSC para EPDM, EVA/EPDM e EVA.

O EPDM utilizado nesta pesquisa, segundo fornecedor, possui caráter amorfo (Technical Information Dow, 2006). Não foram fornecidas, pelo fabricante, dados sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) deste EPDM. Estudos realizados por Abou- Helal (2005) caracterizaram, por meio de DSC, a T_g de blendas de NR/EPDM, em uma faixa de temperatura entre -100°C e 50°C , sendo que o EPDM utilizado possuía 9% de ENB e 55% de etileno. A T_g

determinada foi de -37°C para o EPDM quando caracterizado puro. A curva do EPDM puro ilustrada na Figura 15 apresenta uma mudança de linha de base que pode ser característico da T_g deste elastômero em aproximadamente -48°C .

No termograma obtido para o EVA puro, observa-se um pico endotérmico característico da temperatura de fusão cristalina (T_m) a aproximadamente 84°C . O valor fornecido pelo fabricante para a fusão desse polímero é de 86°C (Ficha Técnica Braskem, 2007). Quanto à T_g , não foram conseguidos dados desta temperatura pelo fabricante. Park (2003) caracterizou termicamente o EVA com 28, 20 e 15% de acetato de vinila e, para o EVA com 20% de acetato de vinila, o qual mais se aproxima com o utilizado neste estudo, foi encontrada uma T_g de aproximadamente -25°C . Neste estudo, o ensaio foi realizado a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e uma faixa de temperatura de -70°C a 200°C . Em estudos realizados por Gonzalez (2007) também se realizou a determinação das temperaturas de transições para resinas de EVA utilizadas na produção de calçados com 18% de acetato de vinila e os valores encontrados para T_g e T_m foram -23°C e 84°C , respectivamente. Para este ensaio utilizou-se uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e uma faixa entre -100°C e 200°C . Na curva de DSC do EVA puro da Figura 15, verifica-se que este apresenta uma provável T_g de -17°C , sendo que na curva de EVA/EPDM observa-se um deslocamento da T_g para -11°C , o que pode dar indícios de que ocorreu uma mistura parcial entre os polímeros na região amorfa. Porém, maiores conclusões não são possíveis quanto a estes parâmetros já que esta técnica é um pouco imprecisa para este estudo. O ideal seria ter utilizado o DMTA, uma técnica bastante conhecida para o estudo da compatibilidade em misturas poliméricas sendo possível, desta forma, correlacionar as propriedades dinâmico- mecânicas dos materiais ao tipo de morfologia presente na mistura.

As temperaturas de fusão cristalina para o EVA e para a mistura EVA/EPDM foram mantidas. Este comportamento já era esperado já que o EPDM é totalmente amorfo e o EVA apresenta cristalinidade.

4.2 Análises dos parâmetros cinéticos de reticulação da mistura EVA/EPDM

As propriedades de espumas poliméricas possuem uma dependência com o nível de reticulação apresentado pelo material expandido. Segundo Alpire-Chávez (2007 a), mediante a reticulação é mais fácil controlar a expansão do gás e impedir o colapso das células, além de proporcionar uma melhoria nas propriedades dimensionais da espuma.

Parâmetros cinéticos de reticulação envolvendo elastômeros são analisados normalmente por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e reometria de disco oscilatório (Sirqueira, 2006). Para este trabalho, esta análise foi realizada através de reometria em disco oscilatório em compostos crus de diferentes concentrações EVA/EPDM. Este método se baseia na proporcionalidade da dureza do material com o grau de reticulação apresentado por ele.

A Figura 16 ilustra as curvas de torque em função do tempo para compostos com diferentes concentrações de EVA/EPDM. Os resultados obtidos com esta análise estão apresentados na Tabela 6.

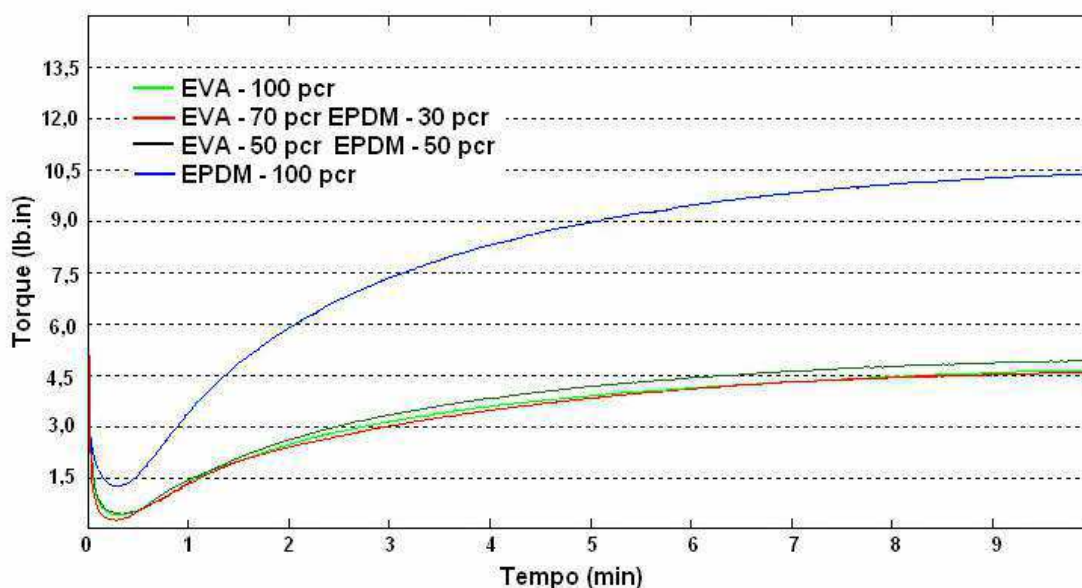


Figura 16 – Torque em função do tempo de compostos com diferentes concentrações de EVA/EPDM.

Tabela 6- Formulações e parâmetros de reticulação dos compostos com EVA e EPDM

Formulações		Parâmetros de Vulcanização			
EVA (pcr)	EPDM (pcr)	Torque mínimo (lb.in)	Torque máximo (lb.in)	Tempo de pré cura T10 (min)	Tempo ótimo de cura T90 (min)
100	0	0,26	4,66	1, 808	6, 518
70	30	0,42	4,59	1, 935	6, 264
50	50	0,44	4,95	1, 820	6, 332
0	100	1,25	10,42	0, 955	6, 074

Por meio da Tabela 6, pode-se observar que o valor do torque máximo obtido no composto com 100 pcr de EPDM apresentou um acréscimo de 55% quando comparado com o torque máximo obtido na formulação com 100 pcr de EVA. A variação de torque entre as amostras com 100, 70 e 50 pcr de EVA foi pequena. Observa-se um discreto aumento deste parâmetro para a amostra com 50 pcr de EPDM. Comportamento semelhante ao apresentado foi observado por Liu (2007), onde os valores de torque máximo aumentaram com o aumento da concentração de EPDM e agente de expansão em formulações utilizadas para espumas obtidas por injeção. Os valores de torque máximo, medidos a pequenas deformações, são normalmente proporcionais à quantidade de ligações cruzadas por volume de elastômeros, isto é, a densidade de ligações cruzadas (Soares,2002).

Segundo Cardello (2005), a mistura de EVA com outros elastômeros, em especial os insaturados, pode ser empregada, porém as duplas ligações da insaturação, mais reativas, irão certamente alterar o perfil da curva reométrica, reduzindo o tempo de *scorch* durante a expansão, interferindo ao mesmo tempo na eficiência e na ação do ativador na expansão.

O EVA é um polímero completamente saturado, sem ligações duplas, sendo necessário o uso de agentes de reticulação, peróxidos que geram radicais livres pela sua decomposição, os quais reagem quimicamente com as cadeias do polímero (Vedoy, 2006). Por outro lado, o EPDM possui um dieno não conjugado como terceiro monômero que possui insaturações, permitindo uma melhor reticulação em determinadas posições da estrutura polimérica sem afetar a cadeia molecular principal, que é totalmente saturada (Garbim, 2003). Peters et al. (2008), estudaram as reações e combinações envolvidas na

reticulação da borracha de EPDM com ENB como dieno por peróxidos através das técnicas de cromatografia e espectrometria de massa. A Figura 17 ilustra as etapas da reação neste sistema.

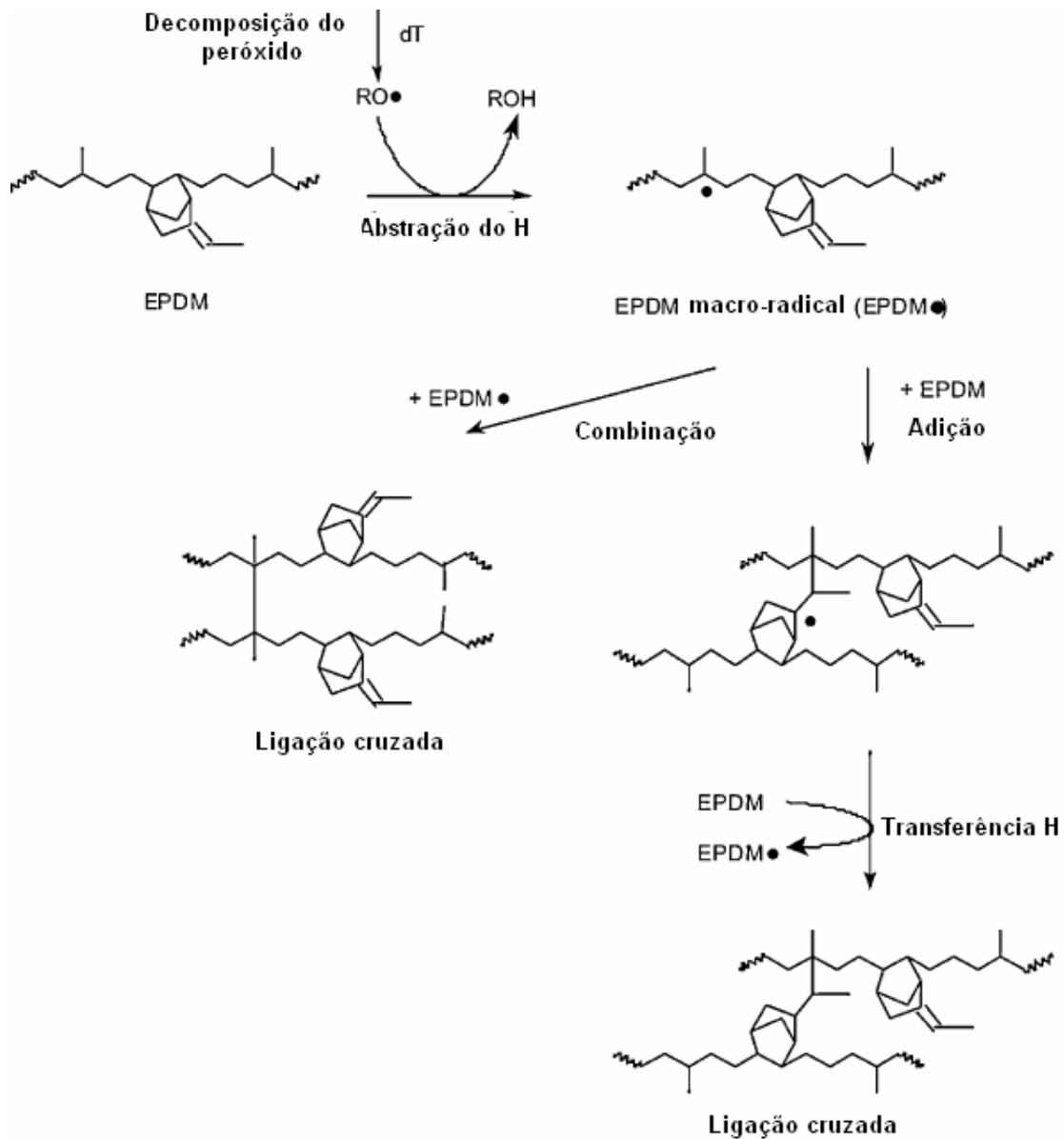


Figura 17- Etapas da reação de reticulação de EPDM com ENB utilizando peróxido como agente de reticulação (Fonte: Adaptado de Peters, et al. 2008).

A equação cinética que descreve o processo de reticulação pode ser obtida através dos valores de torque e tempo dos reogramas gerados nos ensaios em reômetro de disco oscilatório (Soares, 2002). Se o processo for considerado como uma reação de primeira ordem, este pode ser expresso como a Equação 2:

$$\ln(T_{\text{máx}} - T_{\text{tempo}}) = K \cdot \ln(T_{\text{máx}} - T_{\text{min}})$$

Equação 2

Onde $T_{\text{máx}}$, T_{tempo} , T_{min} e K são, respectivamente, torque máximo, torque no tempo de cura t , torque mínimo e constante cinética de vulcanização.

A partir da Equação 2, construiu-se o gráfico do $\ln(T_{\text{máx}} - T_{\text{tempo}})$ contra o tempo, ilustrado na Figura 18. Observa-se que em todas as formulações tem-se uma relação linear, indicando que a reticulação nas formulações seguem uma cinética de primeira ordem. Através do coeficiente angular obtido nas curvas é possível determinar a constante cinética de reticulação (K) (Soares, 2002). Estes valores estão contidos na Tabela 7.

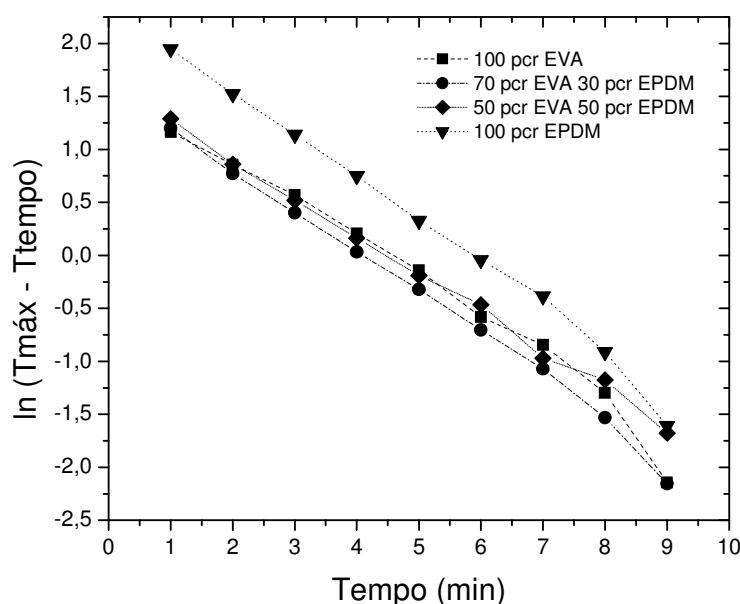


Figura 18 - Gráfico de $\ln(T_{\text{máx}} - T_{\text{tempo}})$ em função do tempo de mistura das formulações EVA/EPDM obtido a partir de análise reométrica.

Tabela 7 – Constante cinética de vulcanização dos compostos EVA/EPDM

Formulações		Constante cinética de vulcanização K (min ⁻¹)
EVA (pcr)	EPDM (pcr)	
100	0	0,3884
70	30	0,4002
50	50	0,3597
0	100	0,4228

Observou-se que o maior valor observado para a constante cinética de reticulação foi apresentado para a formulação com 100 pcr de EPDM. Estudos realizados por Mishra et al citado por Liu, (2006) apresentaram resultados semelhantes. A reticulação das misturas EVA/EPDM estudadas por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e reometria de disco oscilatório mostra que a velocidade de reticulação diminui com o aumento do teor de EVA na blenda.

Os maiores resultados obtidos, tanto para o torque máximo como para a constante cinética de reticulação, foi na formulação com 100 pcr de EPDM, ou seja, o uso do EPDM nas formulações de compostos expansíveis torna mais eficiente a formação de ligações cruzadas devido à presença, na sua estrutura química, de um dieno não conjugado.

As reações de reticulação e expansão em espumas poliméricas dependem do tempo e da temperatura utilizados na etapa de prensagem do composto. Verificou-se, através dos parâmetros cinéticos de reticulação, que a reação de reticulação ocorre de forma diferenciada em compostos de EVA/EPDM e que esta variação também depende da concentração de ambos os polímeros na mistura. Em estudos realizados por Alpire-Chávez (2007 a), o tempo de reticulação de compostos, para obtenção de espumas de EVA foi obtido através de análise de torque. Observou-se que o tempo necessário para uma reticulação, próxima a 100%, foi de 15 minutos. Com base nestas informações realizou-se a prensagem de uma formulação com 85 pcr de EVA e 15 pcr de EPDM em uma faixa de tempo de reticulação variando-se entre 7 e

15 minutos. A Tabela 8 apresenta a formulação das espumas de EVA/EPDM prensadas para análise do tempo de prensagem.

Tabela 8- Formulação de espumas de EVA/ EPDM prensadas com os vários tempos de prensagem.

Produtos	Grades	pcr
EVA	3019 PE	85
EPDM	NORDEL IP 4570	15
Expansor	T 88	7
Agente de reticulação	Peróxido de dicumila	1,2
Lubrificante	Estearina	1,5
Carga	Extra Leve AA	15

A Figura 19 ilustra a aparência das espumas com a variação no tempo de prensagem. Pode-se observar que à medida que se aumenta o tempo de prensagem obtêm-se espumas com defeitos característico da ocorrência excessiva de reticulação (Alpire-Chávez, 2002).



Figura 19- Amostras de Espumas de EVA/EPDM com diferentes tempos de prensagem.

A partir das espumas obtidas com 15 pcr de EPDM, adotou-se um tempo de prensagem no qual a espuma não apresentava defeitos. Para as formulações onde foram fixadas as concentrações EVA/EPDM e variadas às concentrações de agentes de reticulação, utilizou-se um tempo de 8,5 minutos

para todas as formulações. Nestas espumas não foram observados visualmente problemas característicos de excesso de reticulação.

A Tabela 9 indica os tempos de reticulação utilizados durante a etapa de prensagem nas formulações das espumas de EVA/ EPDM.

Tabela 9- Tempos de reticulação utilizados na etapa de prensagem das espumas EVA/EPDM

Proporção EVA/ EPDM	Agente de reticulação (pcr)	Tempo de reticulação (min)
100/0	1,2	15,0
85/15	1,2	8,5
75/25	1,2	8,5
70/30	1,2	8,5
50/50	1,2	7,0
70/30	1,0	8,5
70/30	0,8	8,5
70/30	0,6	8,5
70/30	0,4	8,5
70/30	0,2	8,5

4.4 Análises das propriedades físico-mecânicas

As espumas poliméricas com matrizes poliolefínicas são utilizadas, principalmente, em aplicações que envolvem propriedades de absorção de impacto, sendo assim, grande parte das pesquisas, envolvendo estes materiais, é voltada para análise das propriedades mecânicas apresentadas por eles (Rodríguez- Pérez, 2005).

Para avaliação das propriedades mecânicas das espumas foram realizados ensaios de densidade, resiliência, dureza, deformação permanente por compressão e tração. Na primeira etapa da pesquisa foram estudadas as formulações onde variou-se a concentração de EPDM. Posteriormente, fixou-se a concentração de EPDM e variou-se a quantidade de agente de reticulação, objetivando-se avaliar a influência destes parâmetros no grau de reticulação dos compostos expansíveis.

4.4.1 Densidade

Segundo Blaga (1974), a determinação da densidade em espumas poliméricas sempre faz parte dos estudos de desenvolvimento de formulações, permitindo a identificação, em termos gerais, das características das espumas.

A densidade destes materiais depende das propriedades mecânicas do polímero base, da estrutura celular, incluindo a quantidade, o tamanho e a forma das células. Esta propriedade é afetada pelas variáveis de materiais e pelos parâmetros do processamento utilizado (Sims,2005).

A Figura 20 e a Figura 21 representam a variação da densidade para as espumas em função da concentração de EPDM e do agente de reticulação nos compostos expansíveis obtidos.

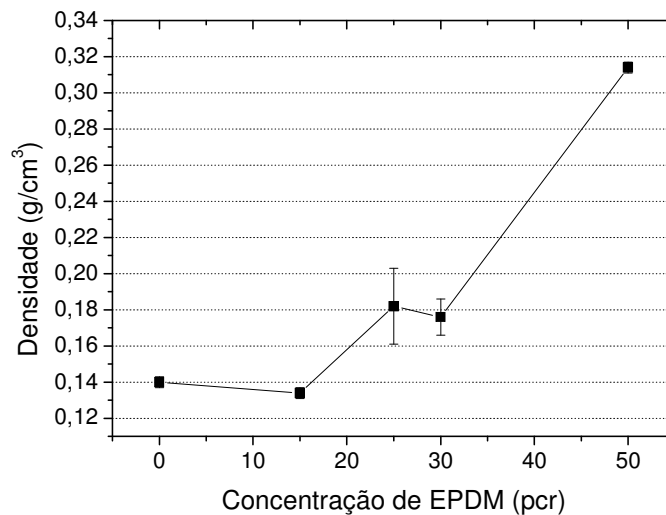


Figura 20 - Densidade das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.

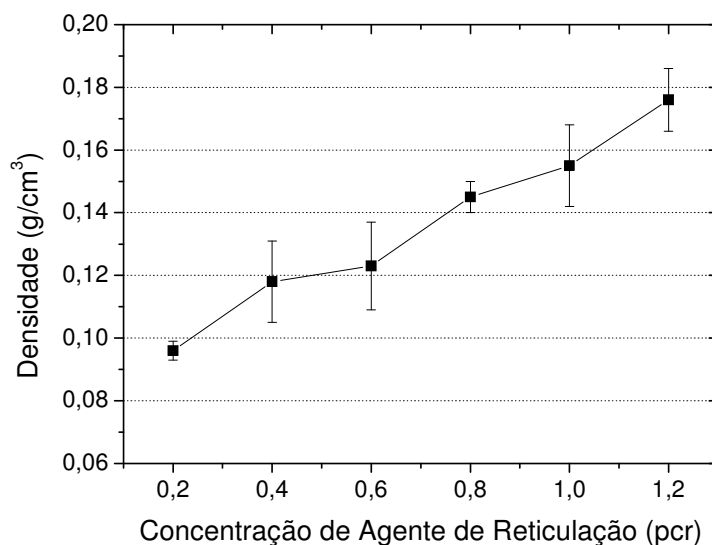


Figura 21- Densidade das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.

Pode-se observar na Figura 20 que a densidade, para a maioria das espumas, aumenta com o aumento da concentração de EPDM. Na espuma com 50 pcr de EPDM observa-se um acréscimo na densidade de aproximadamente 120% em relação à formulação sem EPDM na sua composição. Segundo Cardello (2005), o uso de borracha de EPDM em misturas de EVA aumenta o grau de reticulação. A borracha de EPDM utilizada possui uma concentração de 5% de etilideno-norborneno. A presença desse dieno pode proporcionar uma velocidade de reticulação rápida e uma alta densidade de ligações cruzadas (Garbim,2003).

O aumento do grau de reticulação eleva a resistência do fundido da matriz, os gases liberados têm uma expansão menor e, conseqüentemente, a espuma fica mais densa (Alpire-Chávez, 2007 a).

Na Figura 21 observa-se que à medida que se aumenta a concentração de agente de reticulação, a densidade também aumenta, obtendo-se espumas mais densas com concentrações de reticulantes maiores. Segundo Vedoy (2006), o excesso de peróxido restringe a expansão e conseqüentemente aumenta a densidade do material. Por outro lado, se o teor de peróxido é

baixo, o grau de reticulação é insuficiente, resultando na formação de células maiores e sem uniformidade no seu tamanho.

Durante a compressão da espuma, o expensor e o agente de reticulação reagem dentro do molde e a nucleação do gás é iniciada enquanto a matriz reticulada é formada. No fim do ciclo de compressão, quando o molde é aberto, as bolhas crescem quase que instantaneamente. Com a estrutura reticulada formada, a espuma tem resistência suficiente do fundido para conter o crescimento das bolhas (Alpire- Chávez, 2007 a). Com o aumento da quantidade de agente de reticulação e na presença de um componente polimérico com insaturações na formulação da espuma de EVA, o crescimento das bolhas é restringido resultando em uma espuma com células menores e em maiores quantidades o que conseqüentemente resultará em espumas com maiores valores de densidade.

4.4.2 Dureza

A dureza em espumas poliméricas dá uma idéia da resistência que o material oferece ao ser penetrado por um corpo de forma definida, sob a ação de um esforço compressivo. Quanto maior a resistência, maior a dureza. Esta propriedade está relacionada com o módulo elástico (Alpire-Chávez, 1994).

Na Figura 22 e Figura 23 observam-se os valores de dureza interna e externa para os compostos expansíveis em função da concentração de EPDM e do agente de reticulação.

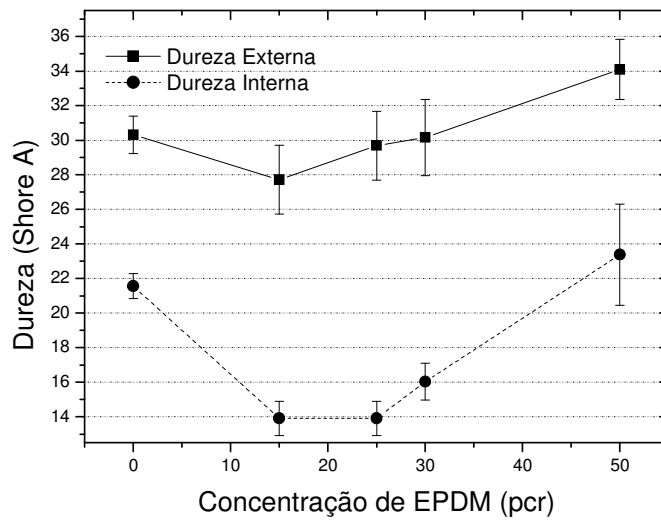


Figura 22- Dureza interna e externa das espumas de EVA em função da concentração de EPDM

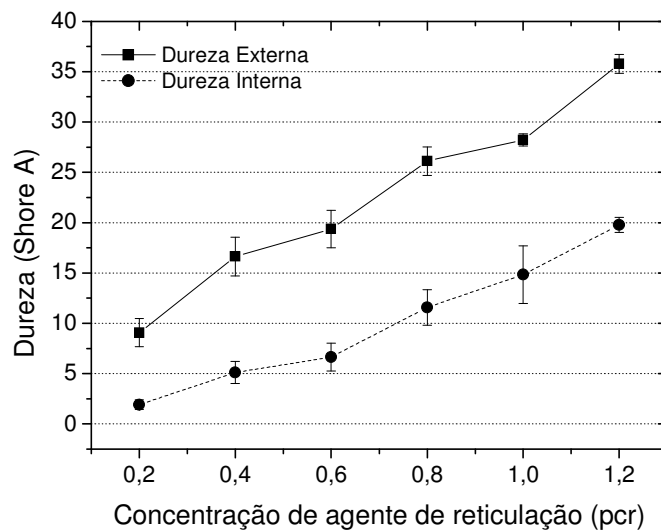


Figura 23- Dureza das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.

Observa-se que as medidas de durezas externas, quando comparadas às medidas de durezas internas, são maiores para todas as formulações nos dois parâmetros estudados. Segundo Alpire-Chávez, (2007 c), este comportamento é explicado pela formação de uma pele mais densa e dura do que o resto da espuma durante o processo de expansão por compressão. A

pele fica junto ao molde a uma temperatura mais elevada e durante mais tempo que o resto da espuma, o que aumenta o grau de reticulação inibindo a expansão e conseqüentemente aumentando a dureza. A Figura 24 mostra a imagem de espuma de EVA obtida a partir de estudos com espumas de EVA e diferentes concentrações e tipos de carbonatos de cálcio realizados por Alpire-Chávez, (2007 a) utilizando os mesmos procedimentos e equipamentos descritos nessa dissertação.

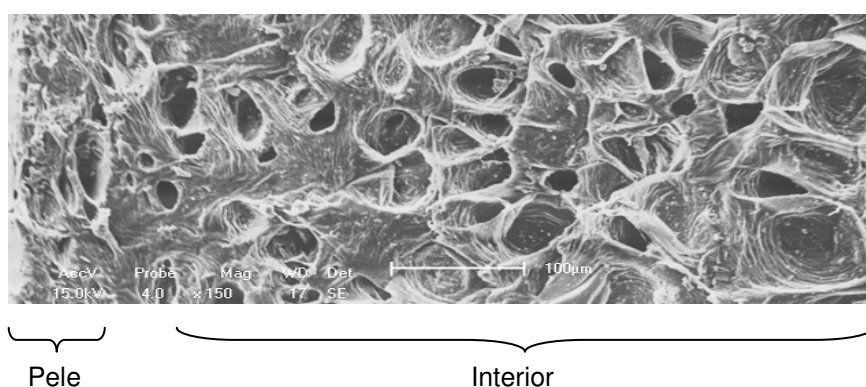


Figura 24- Microscopia de espuma EVA. Diferença de tamanho celular entre a pele e interior da espuma. (Fonte: Alpire-Chávez, 2007 a).

Observa-se uma diferença de tamanho de células entre a pele e o interior da espuma, indicados na Figura 24. Na região mais externa da pele, as células praticamente não existem ou são muito pequenas, crescendo sucessivamente na direção do interior da espuma.

Analisando a Figura 22 observa-se que a formulação apenas com EVA apresenta um maior valor de dureza quando comparada com as formulações com 15, 25 e 30 pcr de EPDM.

A presença de EPDM aumenta a eficiência na reação de reticulação das espumas aumentando o número de ligações cruzadas nestas e conseqüentemente uma restrição na expansão o que aumenta a dureza. Este comportamento não foi observado nas espumas em todas as concentrações com EPDM. Os diferentes tempos de prensagens utilizados na etapa de compressão e a variação de temperatura nos platôs da prensa podem estar associados a este comportamento. Na espuma com 100 pcr de EVA, utilizou-se

15 minutos na etapa de prensagem, quase o dobro do tempo utilizado nas demais formulações. Segundo Liu (2007), propriedades mecânicas de espumas EVA/EPDM possuem dependência com a temperatura e o tempo utilizado na compressão.

Na Figura 25, observa-se a correlação entre as propriedades de densidade e dureza interna das espumas obtidas com diferentes concentrações de EPDM.

Estudos com espumas poliméricas (Liu, 2007, Vedoy, 2006, Alpire-Chávez, 2007 a), mostram uma correlação entre estas propriedades. A densidade de materiais expansíveis depende da expansão sofrida pelo material. Quanto maior a expansão das células menor a densidade.

Esta correlação não foi verificada entre estas propriedades nas espumas obtidas com concentrações variadas de EPDM, podendo este comportamento está relacionado à presença de domínios diferentes entre os polímeros utilizados nas formulações das espumas. Em estudos realizados por Rivera (2006), as propriedades mecânicas de espumas obtidas com EVA e borracha natural tiveram dependência com os domínios obtidos na mistura e da reticulação de cada um dos polímeros consigo mesmo e com o outro.

Como os corpos de provas extraídos das espumas tiveram localização diferenciada para análise de cada propriedade, a variação observada na correlação entre as propriedades de densidade e dureza pode também estar associada a esta variável.

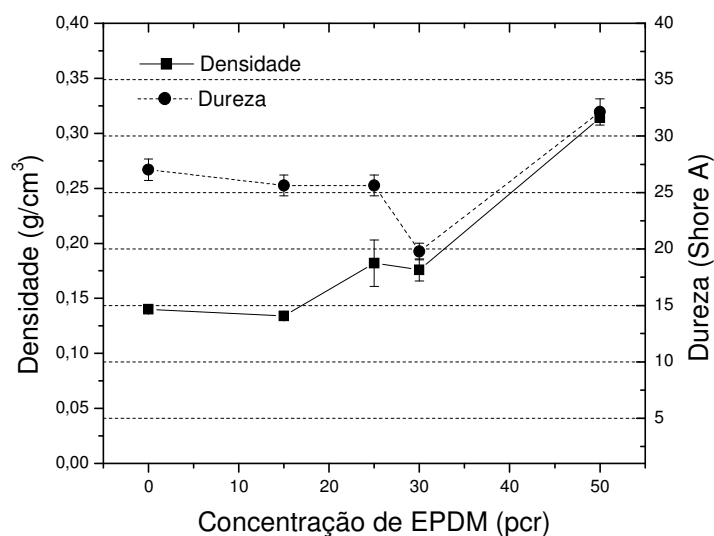


Figura 25- Correlação entre as propriedades de densidade e dureza de espumas EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.

Nas espumas, onde se variou a concentração de agente de reticulação, observa-se na Figura 23, que a dureza apresentou valores crescentes com o aumento da concentração de agente de reticulação. Para estas amostras, a correlação desta propriedade com a densidade também é observada, possivelmente por não possuir variação entre a concentração EVA/EPDM nem no tempo de prensagem. A Figura 26 mostra a correlação destas propriedades para as espumas obtidas com variação na concentração de agente de reticulação.

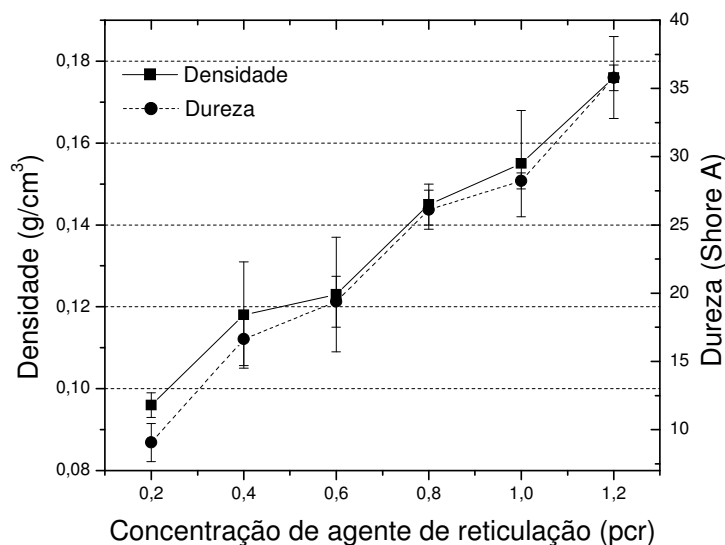


Figura 26- Correlação entre as propriedades de densidade e dureza de espumas EVA/EPDM em função da concentração de agente de reticulação.

A partir da Figura 26 pode-se considerar que as espumas com baixa densidade possuem uma menor quantidade de material por seção de área disponível para sustentar as propriedades do produto (Vedoy, 2006), resultando então em uma menor dureza.

4.4.3 Resiliência

A resiliência de impacto é uma medida da quantidade de energia envolvida após a deformação, por aplicação de uma tensão. É medida normalmente em percentual da energia recuperada e fornece informações sobre o caráter elástico do material. Uma diminuição na resiliência significa que o material perdeu capacidade de absorver impacto, sendo um material menos confortável se utilizado na fabricação de um solado (Vodey, 2006).

A determinação desta propriedade é importante principalmente para solados destinados a calçados esportivos que visam um maior conforto. Uma sola mais resiliente absorve mais o impacto durante uma caminhada (Alpire-Chávez, 2002).

A Figura 27 e a Figura 28 apresentam os resultados de resiliência obtidos com as formulações de EVA/EPDM em várias concentrações de EPDM e com diferentes concentrações de agente de reticulação, respectivamente. A espuma obtida com a formulação de 100 pcr de EVA apresentou maiores valores de resiliência quando comparada com as espumas com 15 e 30 pcr de EPDM. Para as espumas obtidas com 25 e 50 pcr de EPDM esta propriedade apresentou maiores valores. Esta mesma tendência foi observada para a densidade.

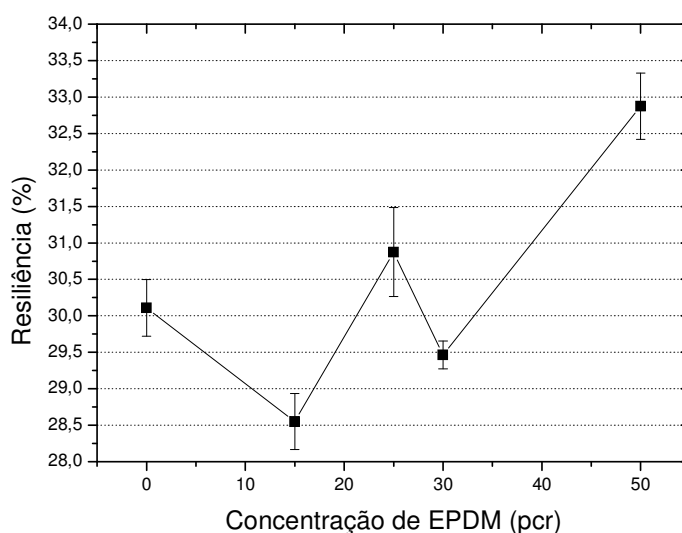


Figura 27- Resiliência das espumas de EVA em função da concentração de EPDM.

Nas formulações onde se variou as concentrações do agente de reticulação, resultados apresentados na Figura 28, observa-se uma tendência de aumento nos valores desta propriedade com o aumento da concentração de agente de reticulação, sendo que a partir das formulações com 0,8 pcr de agente de reticulação tem-se uma variação muito pequena nos valores obtidos para esta propriedade.

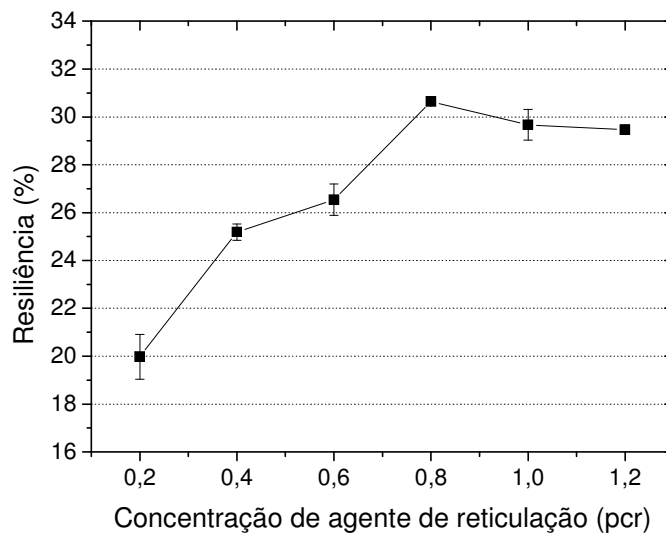


Figura 28- Resiliência das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.

Segundo Alpire-Chávez (1993), a propriedade de resiliência associada à diminuição de caráter elastomérico da espuma, já que este fator é responsável pela resposta a deformação sofrida na espuma pelo golpe do pêndulo do resiliômetro, representado na Figura 29.

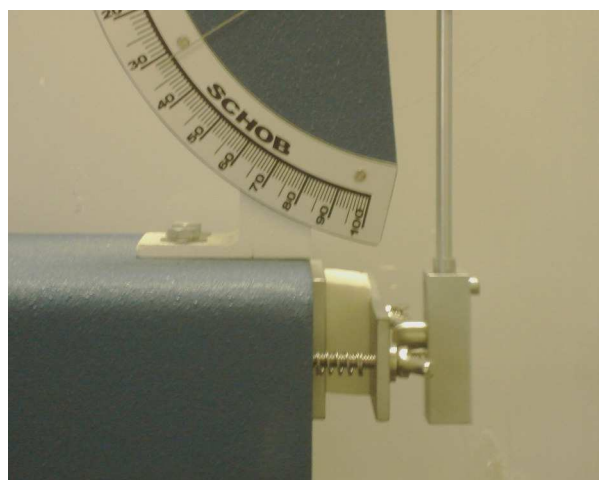


Figura 29 - Golpe do pêndulo do resiliômetro na espuma de EVA/EPDM

A resiliência é determinada pela relação entre a energia mecânica necessária para ocorrer a deformação do material e a energia mecânica liberada pela espuma ao tentar impedir esta deformação, procurando

novamente adquirir a sua forma original (Alpire-Chávez, 2002). Com base nestas informações podemos relacionar a densidade da espuma com a resiliência, ou seja, quanto maior a densidade maior a energia necessária para que a espuma mantenha sua forma original quando submetida ao golpe do pêndulo e conseqüentemente maior a sua resiliência. Confirmando desta forma, a relação entre as duas propriedades observadas para as formulações onde se variou a concentração de EPDM. A Figura 30 mostra a correlação entre estas duas propriedades.

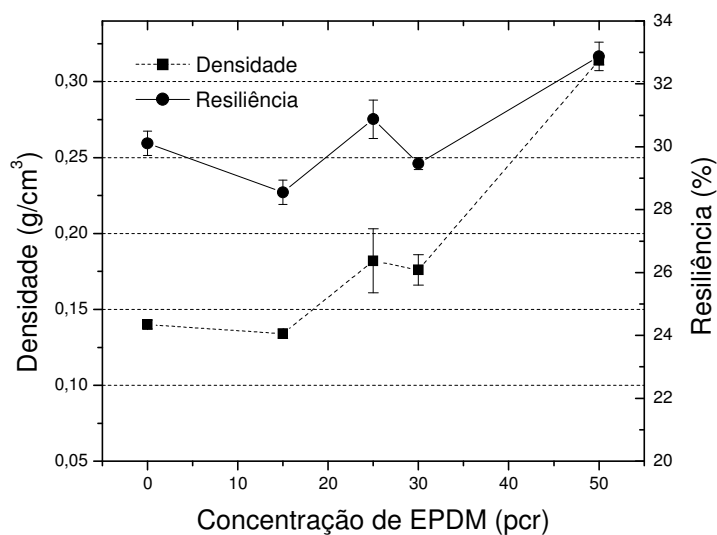


Figura 30- Correlação entre as propriedades de densidade e resiliência de espumas EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.

Quanto maior a concentração de agente de reticulação maior a eficiência do composto em formar ligações cruzadas aumentado a densidade da espuma e conseqüentemente a sua resiliência, conforme representado na Figura 31.

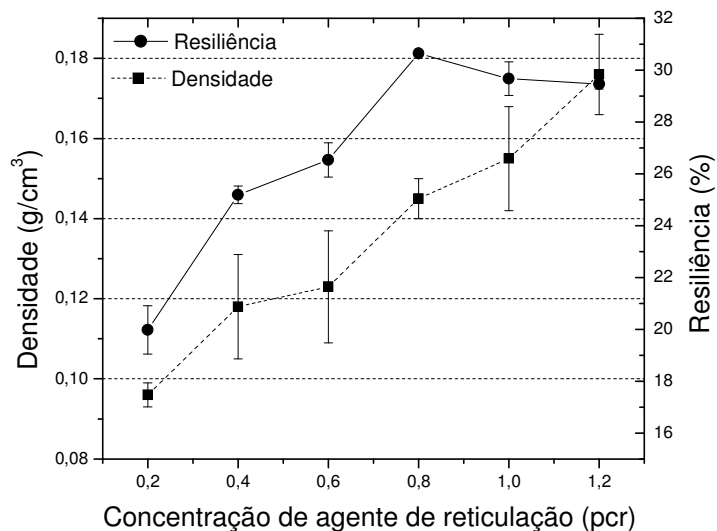


Figura 31- Correlação entre as propriedades de densidade e resiliência de espumas EVA/EPDM em função da concentração de agente de reticulação.

4.4.4 Deformação Permanente por Compressão (DPC)

Por meio do teste de DPC (deformação permanente por compressão), pode-se verificar a capacidade dos compostos reticulados de reter propriedades elásticas depois de ações prolongadas de esforços de compressão (Rocha, 2000). Segundo Vedoy (2006), para materiais microcelulares de alta performance é desejável baixa densidade, baixa DPC e alta resiliência. Estas características garantem um material mais confortável, durável e leve quando da sua utilização na fabricação de calçados. Entretanto, para se obter baixa DPC normalmente o artefato deve possuir alta densidade, o que compromete a leveza e o conforto no caminhar.

A Figura 32 e a Figura 33 ilustram os resultados obtidos de DPC a 23° C para as espumas obtidas com variação de concentração de EPDM e de agente de reticulação, respectivamente. A amostra com 25 pcr de EPDM apresentou maior valor de DPC, ou seja, a espuma obtida com esta formulação apresentou a menor capacidade de retornar a largura inicial após ser submetida a compressão. A espuma com maior concentração de EPDM apresentou o menor valor para esta propriedade.

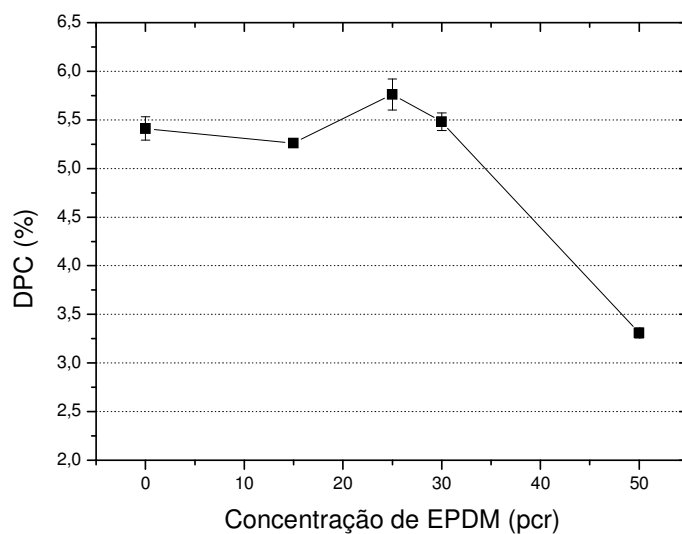


Figura 32 – DPC das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.

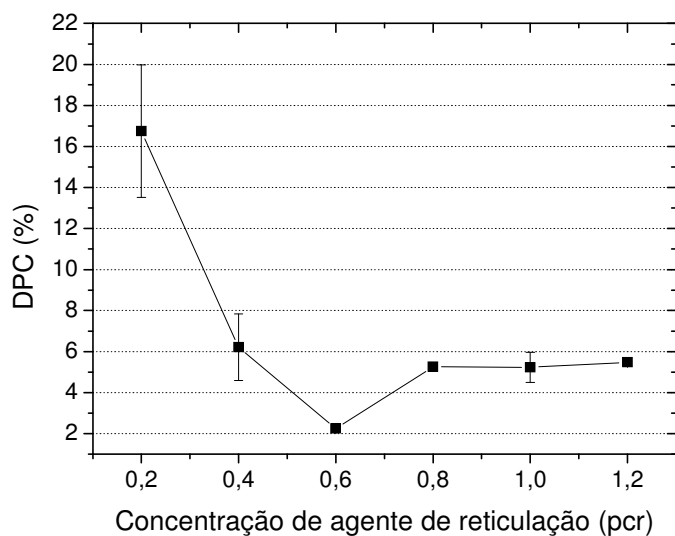


Figura 33- DPC das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.

Estudos realizados por Passador et al. (2008) avaliaram a DPC de blendas PVC/NBR. Observou-se que após reticulação da fase NBR, esta blenda apresentou melhorias nesta propriedade, uma vez que o processo de ligações cruzadas altera as propriedades elásticas do elastômero tornando-o menos resistente a compressão. Pode-se associar este comportamento a formulação com maior concentração de EPDM, já que a presença deste

elastômero provavelmente proporciona maior eficiência no processo de reticulação como comprovado pela análise dos parâmetros de reticulação apresentados anteriormente.

Compósitos celulares obtidos a base de resíduos de SBR (Massarotto, 2007) apresentaram maiores valores de DPC com o aumento da concentração de resíduo de SBR devido à redução das propriedades elásticas quando comparado com o compósito apenas com SBR virgem.

Os resultados apresentados na Figura 33 mostram uma tendência de diminuição de DPC com o aumento da concentração de agente de reticulação. Os resultados entre as espumas com 0,2 e 1,2 pcr de agente de reticulação apresentaram diferença de aproximadamente 70%. Segundo Piedro citado por Vedoy (2006), o excesso de peróxido utilizado para reticulação aumenta o grau de reticulação, o que pode provocar melhoria na DPC.

Em estudos realizados por Almeida, (2006) onde foram avaliadas a DPC de espumas de PEBD com incorporação de polietileno pós consumo, observou-se que os valores obtidos para esta propriedade aumentaram com o aumento da concentração do resíduo do PE. O autor atribuiu este comportamento à diminuição da flexibilidade da espuma com a presença de resíduo. Com base nestas informações podemos associar a diminuição da DPC para as formulações com maiores concentrações de agentes de reticulação devido à ocorrência de um maior grau de reticulação o que inibi a expansão do material e conseqüentemente o torna menos flexível.

Os valores de DPC foram decrescentes até a concentração de 0,6 pcr de agente de reticulação tendo um aumento a partir da concentração de 0,8 pcr e mantendo valores muito próximos para as demais concentrações, ou seja, a partir de 0,8 pcr de agente de reticulação as espumas não sofreram mais influência neste parâmetro.

4.4.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas analisadas neste trabalho foram o módulo elástico, tensão na ruptura e deformação específica na ruptura.

A Figura 34 e a Figura 35 apresentam o módulo elástico das espumas de EVA em função da concentração de EPDM e do agente de reticulação. As espumas obtidas com 50 pcr de EPDM apresentaram os maiores valores de módulo elástico. As espumas que não continham EPDM na formulação apresentaram resultados maiores que as espumas com 15, 25 e 30 pcr de EPDM. O módulo elástico é uma medida indireta da rigidez do material. Quanto maior o módulo elástico menos deformação sofre o material quando submetido a alguma tensão mecânica. Em espumas poliméricas, espera-se que quanto menor a sua densidade, maior a deformação e conseqüentemente menor o módulo elástico. Esta relação pode ser observada para as espumas obtidas com diferentes concentrações de EPDM como observado na Figura 36.

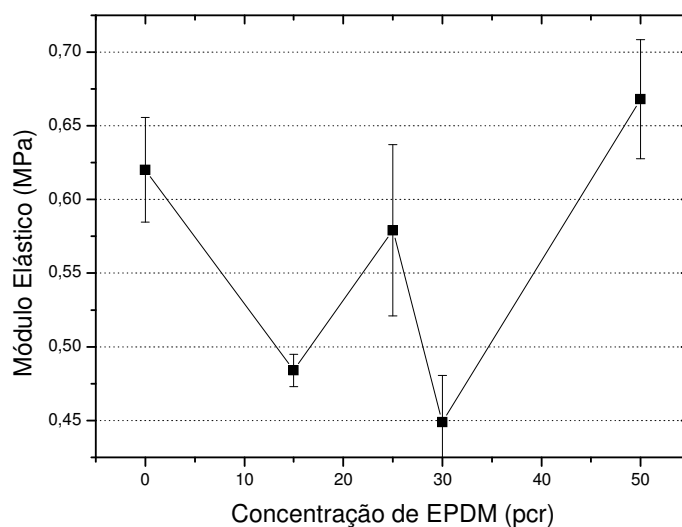


Figura 34- Módulo elástico das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.

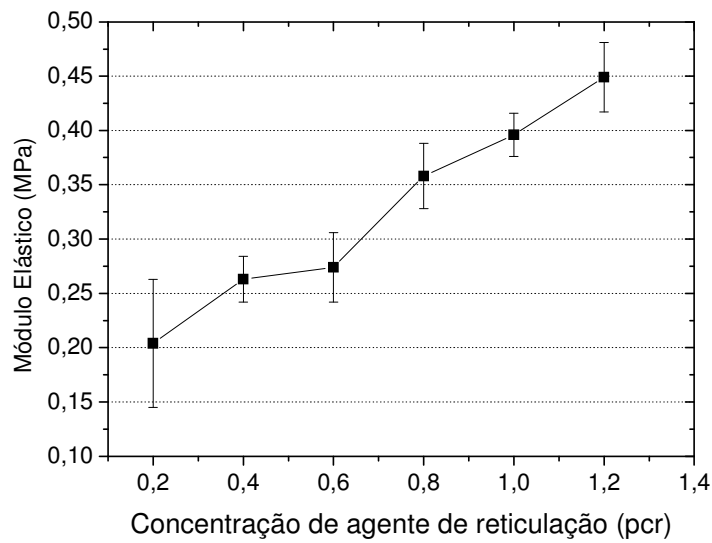


Figura 35- Módulo Elástico das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.

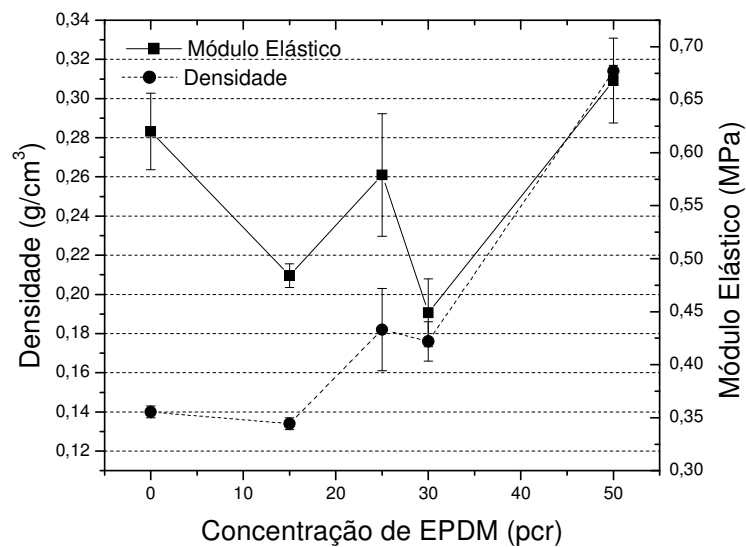


Figura 36- Correlação entre as propriedades de densidade e módulo elástico de espumas EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.

Com o aumento da concentração de EPDM nas formulações das espumas, esperava-se um maior grau de reticulação que resultaria em maior

densidade e então um aumento no módulo elástico das espumas. Este comportamento não foi crescente para as espumas obtidas, possivelmente pelos mesmos motivos detalhados anteriormente: a variação no tempo de prensagem durante a compressão e a realização dos ensaios em corpos de prova retirados de locais distintos na espuma, causando heterogeneidades no grau de reticulação pela variação de temperatura dos platôs da prensa utilizada durante a compressão. Outro fator que pode ter bastante influência na variação destas propriedades é a mistura entre os polímeros utilizados nas formulações.

Para as formulações onde se variou apenas a concentração de agente de reticulação, e não ocorreram mudanças entre a proporção EVA/EPDM nem no tempo de prensagem durante a compressão, observa-se na Figura 35 que os valores dos módulos elásticos foram crescentes a medida que aumentou-se a concentração de agentes de reticulação, o que facilita a reticulação e então o aumento da densidade, resultando em espumas com menor deformação e conseqüentemente maiores módulos elásticos. A correlação entre as propriedades de densidade e módulo elástico para as formulações com diferentes concentrações de EPDM está ilustrada na Figura 37.

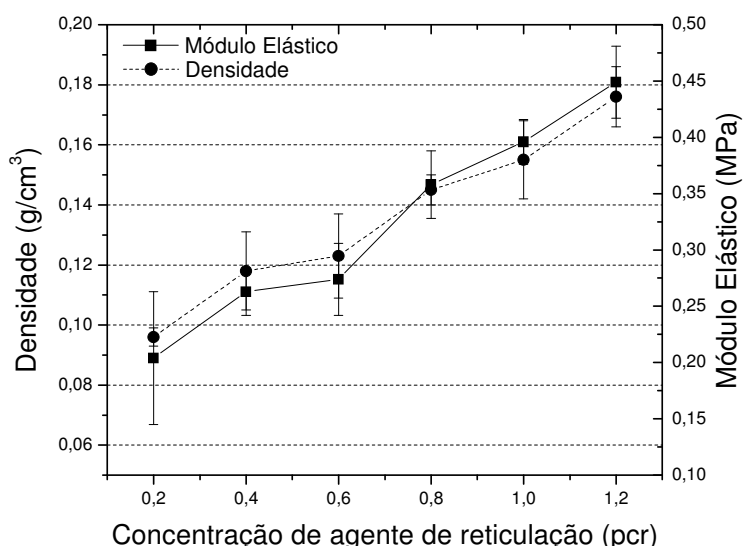


Figura 37- Correlação entre as propriedades de densidade e módulo elástico de espumas EVA/EPDM em função da concentração de agente de reticulação.

Na Figura 38 e Figura 39 têm-se a tensão na ruptura das espumas de EVA em função da concentração de EPDM e da concentração de agente de reticulação.

A tensão na ruptura é a tensão máxima permitida pelo material até que ele se fracture. Observa-se na Figura 38 que os valores obtidos para as amostras com variação da concentração de EPDM nas suas formulações apresentaram maiores valores para as espumas com 50 pcr de EPDM. Estes valores não foram crescentes com o aumento da concentração de EPDM. Como o EPDM tende a tornar mais eficiente a reticulação, esperava-se que as amostras com maior concentração de EPDM apresentassem maior resistência e então maior tensão na ruptura. Esta mesma tendência foi observada para as propriedades de densidade e módulo elástico e as observações feitas para estas propriedades também podem ser utilizadas como justificativas para variação nesta propriedade.

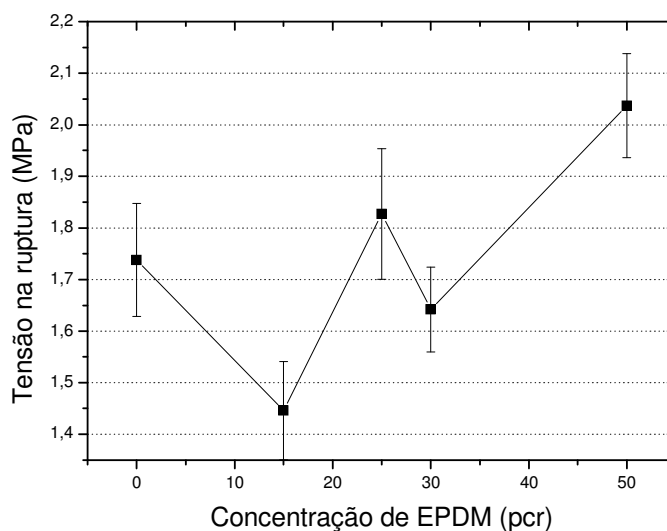


Figura 38- Tensão na ruptura das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.

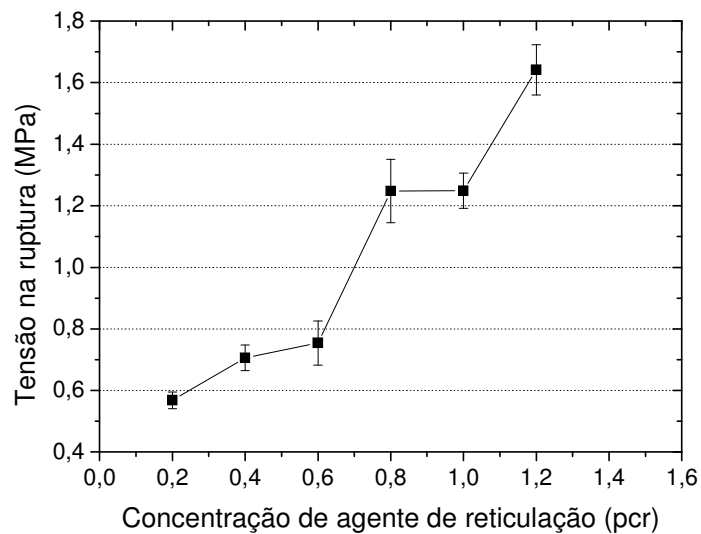


Figura 39- Tensão na ruptura das espumas de EVA/EPDM em função da concentração do agente de reticulação.

Nas amostras onde se variou a concentração de agente de reticulação (Figura 39), observa-se que o valor da tensão na ruptura aumenta com o aumento da concentração do reticulante. Devido às condições utilizadas no processamento dessas espumas, pode-se associar o aumento do grau de reticulação com o aumento da densidade da espuma e a sua dureza, pela restrição da expansão, e conseqüentemente a tensão necessária para que o material se rompa.

A Figura 40 e a Figura 41 apresentam os resultados obtidos da deformação específica na ruptura das espumas de EVA em função da concentração de EPDM e do agente de reticulação, respectivamente.

Observa-se que as amostras, com exceção da com 25 pcr de EPDM, apresentam valores crescentes com o aumento de concentração de EPDM. Resultados semelhantes foram observados por Liu, (2007) sobre a cinética das reações de reticulação e expansão em espumas de EVA/EPDM e um elastômero poliolefínico clorado (CPE) como agente de compatibilização entre os dois polímeros.

Os elastômeros são polímeros que possuem uma Tg (temperatura de transição vítrea) muito abaixo da temperatura ambiente. Portanto, suas

moléculas possuem mobilidade, conferindo ao polímero características de borracha (Alpire-Chavéz, 2002). Assim, uma maior deformação para as formulações com maior concentração de EPDM é observada.

Para a formulação com 25 pcr de EPDM a deformação foi menor do que com a formulação com 15 pcr. Esta variação pode estar associada à diferença de mistura entre os polímeros ou a maiores graus de reticulação nas formulações com esta concentração. Verificou-se também variação nas outras propriedades nesta formulação, quando comparada com as demais, sendo necessários estudos mais aprofundados para esclarecimento deste comportamento.

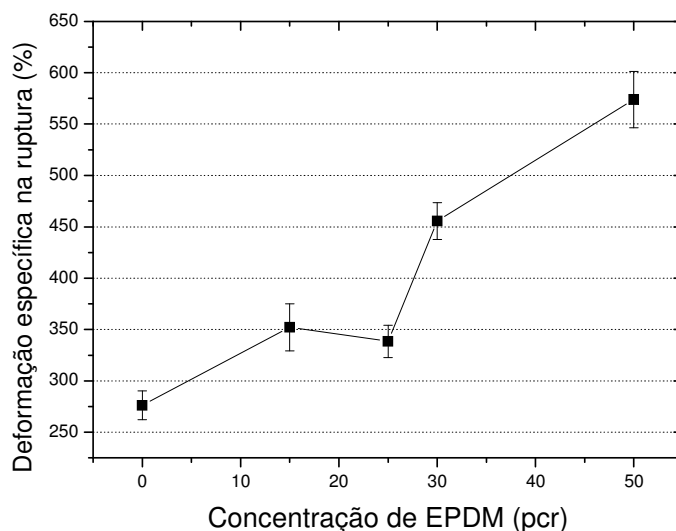


Figura 40- Deformação específica na ruptura das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de EPDM.

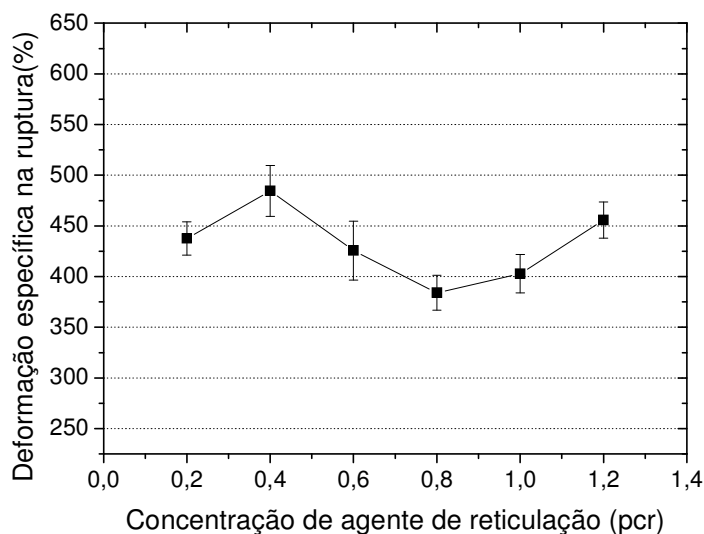


Figura 41- Deformação específica na ruptura das espumas de EVA/EPDM em função da concentração de agente de reticulação.

As considerações quanto ao teor de elastômero, para a propriedade de deformação específica na ruptura, não podem ser aplicadas às espumas onde se variou a concentração de agente de reticulação (Figura 41), já que nestas formulações foi mantida a mesma proporção de EVA e EPDM.

Liu (2007), no mesmo estudo citado acima, em espumas de EVA/EPDM/CPE, apresentou os resultados na deformação das espumas em função da concentração de agente de expansão e reticulação. Foi verificado um aumento crescente no alongamento até as formulações com 0,8 pcr de agente de expansão e 2,5 pcr de agente de reticulação.

4.5 Caracterização Morfológica

A Figura 42 apresenta as micrografias de MEV dos compostos de EVA sem a adição de EPDM e com 15 e 50 pcr de EPDM.

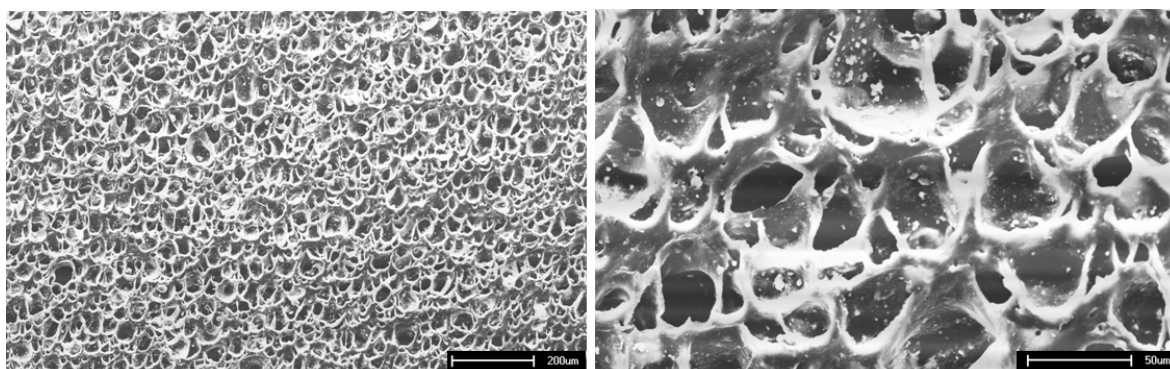
Pode-se observar que todas as amostras de espumas apresentam células fechadas, não existem passagens entre as paredes das células.

À medida que foi acrescentado o EPDM na formulação observou-se que as células ficaram maiores. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de

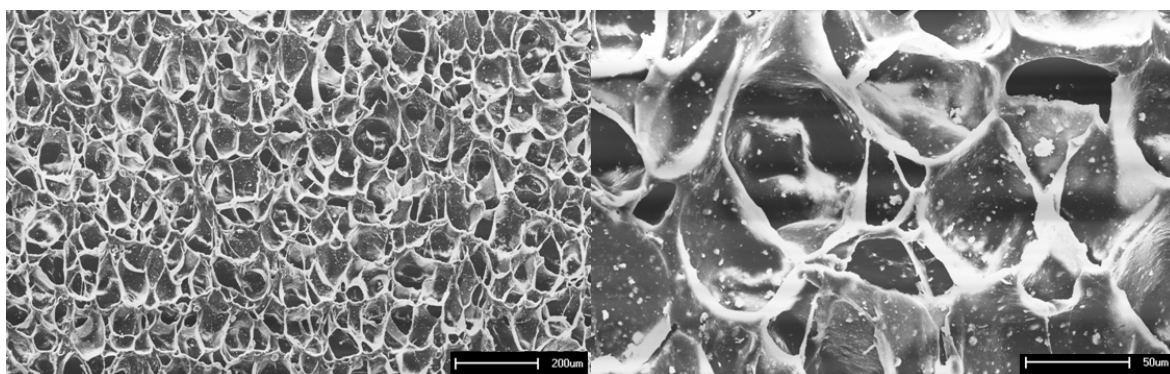
ter sido introduzido à matriz um polímero de maior elasticidade o que facilita a expansão do material e conseqüentemente o aumento no tamanho das células.

Para a formulação com 50 pcr de EVA e 50 pcr de EPDM observam-se células com maior uniformidade e parede das células mais espessas o que pode justificar os resultados observados nas propriedades mecânicas analisadas para esta formulação quando comparada com as demais.

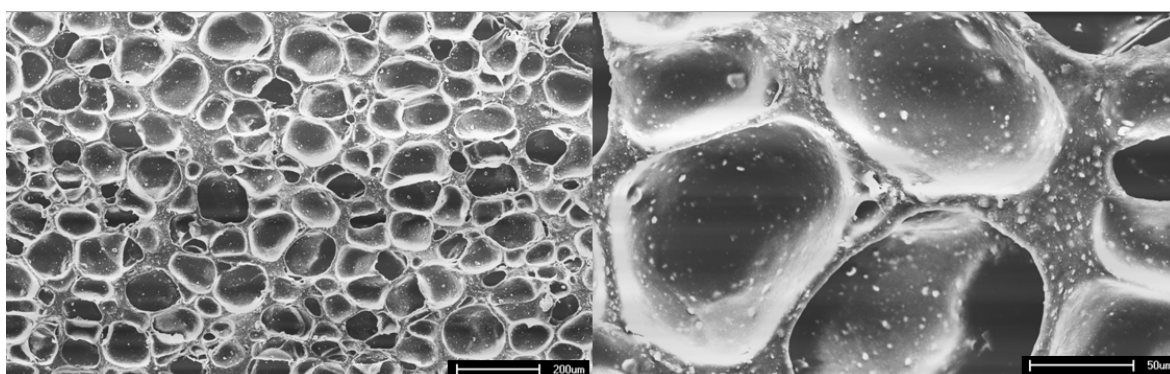
Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de espumas com EVA/EPDM foram obtidas por Liu (2007) e observaram-se resultados semelhantes aos apresentados. O aumento da concentração de EPDM nas espumas aumentou o tamanho das células bem como das espessuras das paredes. No mesmo estudo citado acima, as imagens das espumas obtidas com EVA/EPDM e CPE, utilizado como agente de compatibilização na mistura entre os polímeros, mostraram a formação de uma parede celular mais fina e homogênea influenciando na melhoria das propriedades mecânicas destas espumas.



(a) 100 pcr EVA



(b) 85 pcr EVA/ 15 pcr EPDM



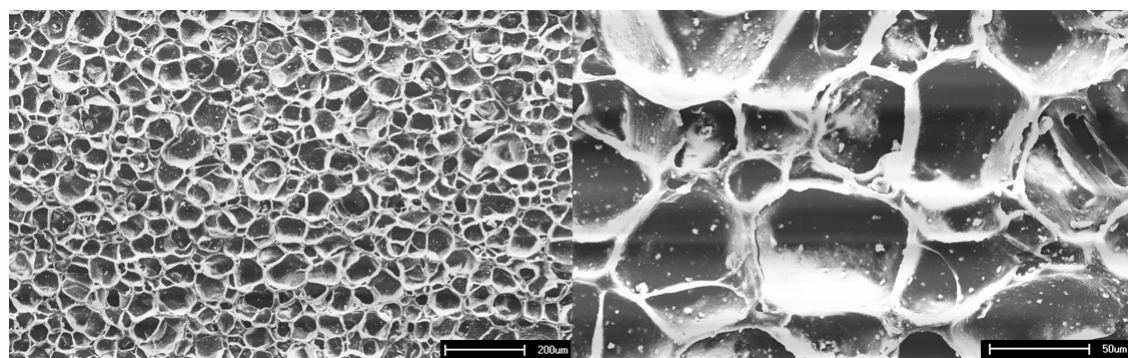
(c) 50 pcr EVA/ 50 pcr EPDM

Figura 42- Micrografias de Espumas de EVA/EPDM. (a) Formulação com 100 pcr de EVA; (b) Formulação com 85 pcr de EVA e 15 pcr EPDM; (c) Formulação com 50 pcr de EVA e 50 pcr de EPDM.

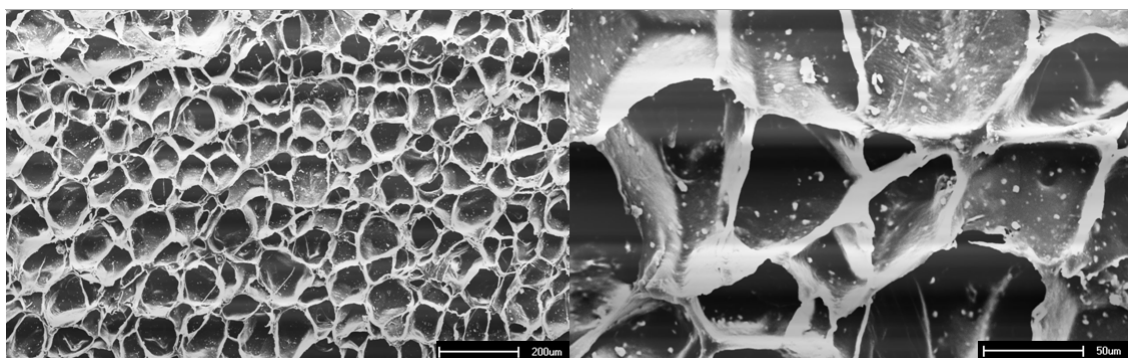
A Figura 43 ilustra as micrografias obtidas com espumas 70 pcr de EVA e 30 pcr de EPDM onde foram variadas as concentrações de agente de reticulação.

Por meio das imagens obtidas com a variação do agente de reticulação pode-se observar que as células são menores para as que possuem uma maior concentração de agente de reticulação, (a) e (b). O aumento da reticulação

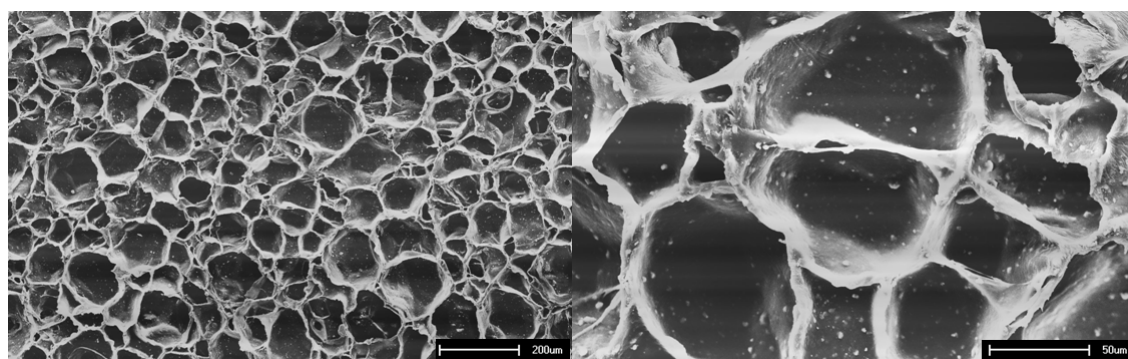
restringe a expansão resultando em tamanho menor de células o que representa aumento da densidade da espuma e outras propriedades relacionadas a este parâmetro, como já discutidas anteriormente.



(a) 1,0 pcr agente de reticulação



(b) 0,6 pcr agente de reticulação



(c) 0,2 pcr agente de reticulação

Figura 43 - Micrografias de Espumas de EVA /EPDM. (a) Formulação com 1,0 pcr de agente de reticulação; (b) Formulação com 0,6 pcr de agente de reticulação; (c) Formulação com 0,2 pcr de agente de reticulação com ampliação.

5. CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado com a adição de EPDM em formulações para obtenção de espumas de EVA concluiu-se que a presença de EPDM em formulações de espumas poliméricas com EVA influencia na reticulação dos compostos, alterando as curvas reométricas e os parâmetros de vulcanização, sendo necessário ajustar os parâmetros de processamento durante a prensagem das espumas.

A quantidade de EPDM e de agente de reticulação nas formulações das espumas influencia na densidade do produto final, provavelmente pela mudança no grau de reticulação. Esta propriedade apresentou correlação com as propriedades de resiliência e dureza. Devido ao caráter elastomérico do EPDM, observou-se que a concentração deste elastômero também afeta na deformação específica das espumas. Esta propriedade não sofreu maiores alterações com a variação do agente de concentração.

Por meio da análise morfológica, pode-se observar que com a adição de EPDM nas formulações obtêm-se espumas com células maiores e mais uniformes. Com o aumento da concentração de agente de reticulação o tamanho das células é reduzido.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Uso de agente de compatibilização visando a melhoria da compatibilidade entre o EVA e o EPDM resultando em espumas com melhores propriedades mecânicas;
- Avaliação da variação do tipo de agente de reticulação e uso de co-agentes de reticulação no grau de reticulação em espumas poliméricas com matriz de EVA;
- Variação da concentração de agente de expansão para uma concentração fixa de EVA/EPDM e agente de reticulação;
- Estudo de diferentes temperaturas durante a prensagem, visando avaliar o efeito do EPDM neste parâmetro;
- Utilização de outros meios de misturas EVA/EPDM antes da incorporação dos demais aditivos para composição do composto da espuma;
- Comparação de propriedades físicas e mecânicas de espumas de EVA com diferentes *grades* de EPDM;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABPOL: INFORMAÇÕES E NOTÍCIAS. **Versatilidade de EVA conquista mercado.** Polímeros Ciência e Tecnologia, vol13, nº2, 2003.

ABOUL-HELAL, M. O., EL-SABBAGH, S.H. **A study on the compatibility of NR-EPDM blends using electrical and mechanical techniques.** Journal of Elastomers and Plastics, 37,319, 2005.

ALEMANY, F. J. S. **Estúdio de los procesos de reticulado, espumado y decomposición y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: Métodos cinéticos.** Tese de doutorado. Universidade de Alicante, Departamento de Engenharia Química, Alicante, novembro, 2002.

ALMEIDA, M. G. **Incorporação de polietileno pós- consumo em espumas de polietileno de baixa densidade.** Dissertação de mestrado. Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, agosto, 2006.

ALMEIDA, M. G., DEMORI, R. ZATERRA, A. J., ZENI, M. **Influência da incorporação pós-consumo em espumas de LDPE- Parte II: Propriedades mecânicas.** 9º CBPOL. Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, PB, Outubro, 2007.

ALPIRE-CHÁVEZ, M. **Seminário técnico de placa expandida de EVA.** Politeño Indústria e Comércio S.A. Fortaleza, 1993.

ALPIRE-CHÁVEZ, M. / ABARI, T. / RODRIGUES, R.. **Placa expandida de EVA. Análise da distribuição da Dureza.** VI Congresso Brasileiro de

Tecnologia do Calçado e I Congresso Latino Americano do Calçado, CTCCA. Novo Hamburgo/RS, abril, 1994.

ALPIRE-CHÁVEZ, M. Apostila de Materiais Expandidos. Disciplina do curso Técnico de Plástico. SENAI/CIMATEC. 2002. Salvador, BA.

ALPIRE-CHÁVEZ, M., **Influência do carbonato de cálcio nas propriedades físicas de espumas de EVA**, Dissertação de Mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais, CCT/UFCG, Campina Grande-PB, Maio de 2007 a.

ALPIRE-CHAVEZ, M; AZEVEDO, J.B.; RABELLO, M. S. **Influence of calcium carbonate's types in the physical properties of the EVA foam**. PPS-23. Polymer Processing Society 23rd. Annual Meeting. Salvador- BA, 2007 b.

ALPIRE-CHAVEZ, M; AZEVEDO, J.B.; RABELLO, M. S. **Influência do carbonato de cálcio nas propriedades mecânicas de espumas de EVA**. 9^o CBPOL. Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, PB, 2007 c.

AUGER, J., NGUYEN, L. **Using Polymer Characterization Techniques to Predict LDPE in Resin Suitability for Extruded Foam applications**. Journal of Cellular Plastics 37, p. 485-499, 2001.

AZEVEDO, J. B. Apostila de **EVA Expandido para a Indústria de Calçados**. SENAI/CIMATEC, 2007. Salvador, BA.

BARRA, G. M. O., ROEDER, J., SOLDI, V., PIRES, A. T. N., AGNELLI, J. A. M. **Blendas de Poliamida 6/ Elastômero: Propriedades e influência da adição de agente compatibilizante**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 13, nº2, p. 94-101, 2003.

BARTLETT, R. **Sports Biomechanics: reducing injury and improving performance.** E. & FN Spon, London, 1999.

BLAGA, A. **Plastic Forms.** Canadian Building Digest. Disponível em: www.irc.nrc-cnrc.gc.ca. Publicação Original, 1974.

BRASKEM, **Ficha Técnica: Copolímero de etileno acetato de vinila 3019 PE,** 2007.

BUZZATI, A., NETO, A. S, GONELLA, L. B, ZENI, M., ZATERRA, A. J. **Avaliação das Propriedades Mecânicas e Morfológicas das Espumas de EVA com a Incorporação de EVA Resíduo.** 9º CBPOL. Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, PB, 2007.

CARDELLO, M. A. **Diretrizes na Reticulação e Expansão do EVA no Processo de Injeção Direta.** Borracha Atual. Ed. 50, 2005.

CARMO, D. M., SOARES, B. G., OLIVEIRA, P., J. **Compatibilização de Misturas Elastoméricas.** Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra. Vol 21 (1): 111-115,2002.

CASTRO, F. C. **Plástico entra de sola em calçados.** Plástico Moderno, Ed 366. Disponível em www.plastico.com.br/revista/pm366/noticias3.htm. Acesso em: 03/05/2007.

CHEN, L. STRAFF, R., WANG X. **Effect of filler size on cell nucleation during foaming process.** ANTEC, Dallas-USA, 2001.

COMPONENTES DO SAPATO TÊNIS. Disponível em:
www.calcadodesportivo.com/componentes.htm. Acesso em 08/04/2008.

COOK, H., NIGG, B.M, KONING, J. **Shock Absorption Characteristics of Running Shoes**. American Journal of Sports Medicine 13, pp. 335-341, 1985.

DOW, **Technical Information NORDEL**, 2006.

GARBIM, V. J. **Vulcanizar: Borrachas De Etileno - Propileno “Nordel Ip”, 2003**. Disponível em: <http://www.vulcanizar.com.br/arquivos/5BD27C08-F7FE-44C4-B7CF-054B0F2169CF.pdf>. Acesso em 18/11/2007.

GHAZALI, Z., JOHNSON, A. F., DAHLAN, K. Z. **Radiation crosslinked thermoplastics natural rubber (TPNR) foams**. Radiation Physics and Chemistry 55, 73-79, 1999.

GONZÁLEZ, A. J. B., LARA,, J. R. **Caracterizacion de polimeros espumados**. Revista Colombiana de Física, vol, 37, N 1, 2005.

GONZALEZ, W. O. **Estudo das propriedades mecânicas-dinâmicas e biomecânicas de materiais para sobrepalmilha de calçados de uso diário**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação de Ciência do Movimento Humano. Universidade do Estado de Santa Catarina- UDESC. Florianópolis- SC, Julho de 2007.

GUPTA, R. N., MAHARSIA, H.D. Material Science Engineerin, A 1–2, 233–240, 2005.

JACOBS, M. A., KEMMERE, M. F., KEURENTJES, J. T. F. **Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide.** Polymer 45, 2004.

JIMÉNEZ, R. S., GAITÁN, P. J.M – Revista de Plásticos Modernos, 85 (561), 2003.

KIM, M. S. et al. **Physilcal Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA)/ Natural Rubber (NR) blends based foam.** Journal of Applied Polymer Science, V. 4, n. 5, p; 2212-2216, 2004

KLEMPNER, D., FRISCH, K. **Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology.** Hanser Publisher, 1991.

KOSHY, A T., KURIAKOSE, B., THOMAS, S. - Polymer Degradation and Stability, 36, 137,1992.

KOSHY, A T., KURIAKOSE, B., THOMAS, S., PREMALTHA, C. K., VARGUESE, S. – Journal of Applied Polymer Science, 49, 901,1993.

KUNDU, P.P., BANERJEE, S., TRIPATHY, D. K – International Journal Polymer Material, 32, 125, 49, 666, 1996.

LANDROCK, A. H. **HANDBOOK OF PLASTIC FOAMS Types, Properties, Manufacture and Applications.** Noyes Publications, 1995.

LEE, J., **Microcellular Cross-Linked EVA Forma by Injection Molding Process.** ANTEC´97 p. 2060-2064, 1997.

LIN, G. ZHANG, X., LIU, L. CHEN, Q. **Study on Microstructure and Mechanical Properties Relationship of Short Fibers/Rubber Foam Composites.** European Polymer Journal 40 pp. 1733-1743, 2004.

LIU, C., LIN, J. **Kinetic Study on Cross-Linking and Blowing Behavior of EVA/EPDM/CPE High Elasticity Material.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, 897-908, 2007.

MAHAPATRO, A. MILLS, N. J., SIMS, G. L. A. **Experiments and Modelling of the Expansion of Crosslinked Polyethylene Foams.** Reformatted from Cellular Polymer, (17), pp. 257-270, 1998.

MASSAROTTO, M. **Obtenção e caracterização de compósitos celulares à base de resíduo de SBR proveniente da indústria calçadista.** Dissertação de Mestrado, Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, dezembro, 2007.

MILLS, N. J., FITZGERALD, C., GILCHRIST, A., VERDEJO, R. **Polymer foams for personal protection: cushions, shoes and helmets.** Composites Science and Technology 63, 2389-2400, 2003.

MILLS, N. J., RODRIGUES-PEREZ, M. A. **Modelling the gás-loss creep mechanism in EVA foam from runnig shoes.** Cellular Polymer, 20, 79-100, 2001.

MOREIRA, V. X., SOARES, B. G. **Avaliação da Incorporação de Resíduo de Poli(Etilenoco- Acetato de Vinila) em Borracha Nitrílica.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 54-63, 2003.

PACHECO, M. F. M. **Síntese e Caracterização de Elastômeros Microcelulares de Poliuretanos.** Dissertação de Mestrado em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul- RS, 2006.

PACHECO, M. F. M, ZATERRA, A. J. CRESPO, J. S. **Efeito da Concentração de Segmentos Rígidos nas Propriedades Físico-mecânicas, Químicas e na Morfologia de Elastômeros Microcelulares de Poliuretano.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 3, p. 234-239, 2007.

PARK, Y., KIM, H. **Hot-melt adhesive properties of EVA/aromatic hydrocarbon resin blend.** International Journal of Adhesion & Adhesives, 23, 383-392, 2003.

PASSADOR , F. R. PESSAN, L. A., RODOLFO Jr., A. **Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 3, p. 174-181, 2006.

PASSADOR , F. R. PESSAN, L. A., RODOLFO Jr., A. **Blendas PVC/NBR por processamento reativo II: Caracterização físico-mecânica e morfológica.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 18, nº2, p. 87-91, 2008.

PETERS, R., van DUIN, M. TONOLI, D., KWAKKENBOS, G., MENGERINK, Y., van BENTHEM, KOSTER, C. G., SCHOENMAKERS, P. J., van der WAL, Sj. **Low – molecular – weight model study of peroxide cross-linking of ethylene- propylene- diene rubber using gas chromatography and mass spectrometry II. Addition and combination reactions.** Journal of Chromatography A, 1201, 15-160, 2008.

PIEDRO, J. C. **Cauchotecnia.** Enciclopédia latinoamericana de tecnologia Del caucho, v17, p- 8-17, Junho, 1998.

POLITENO. Informações do Mercado de EVA. Março /2006.

RABELLO, M. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Artliber Publishers, 2000.

RIVERA, D. A., CORRALES, H. F. Z. **Estudio de Propiedades Térmicas y Mecánicas en Espumas de Mezclas Poliméricas entre Copolímero de Etileno-Acetato de Vinilo (EAV) y Caucho Natural (CN)**. Revisa Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, número 037, pp. 82-92, Colombia, 2006.

ROCHA, E.C., LOVISON, V. M. H., PIEROZAN, N.J. **Tecnologia dos Elastômeros**. São Leopoldo, SENAI- RS, 2000.

RODRÍGUEZ- PÉREZ, M. A. **Crosslinked Polyolefin Foams: Production, Structure, Properties, and Applications**. Advanced Polymer Science 184: 1-x, 2005.

RUCKDÄSCHEL¹, H., ALTSTAEDT¹, V., MUELLER, AXEL H.E. **Foaming of polymer blends – chance & challenge**. 9^o CBPOL. Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, PB, Outubro, 2007.

SAMPAIO, M. C. R. R. **Influência das Condições de Processamento na Estrutura e Comportamento Mecânico de Espumas Estruturais Injectadas com Agentes Expansores Químicos**. Dissertação de Mestrado, Ciência e Engenharia de Polímeros na Área de Processamento de Polímeros, Universidade do Minho, 2004.

SIMS, G. L. A., MAHAPATRO, A. **Strusture/Process/Property Relaionships in Molded Polyethylene Foams**. Manchester Materials Science Centre. UMIST, Technical Report, UK, 2005.

SIRQUEIRA, A. S., SOARES, B. G. **O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tiocetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 4, p. 299-304, 2006.

SOARES, B. G., ALVES, F. F., OLIVEIRA, M. G., MOREIRA, A. C. F., GARCIA, F. G., LOPES, M. F. S. **The compatibilization of SBR/EVA by mercapto-modified EVA.** *European Polymer Journal* 37, 1577-1585, 2001.

SOARES, B. G., OLIVEIRA, M.G. **Influência do sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº1, p. 11-19, 2002.

TATIBOUET, J. GENDRON, R., HAIDER, L. **Ultrasonic characterization performed during chemical foaming of cross-linked polyolefins.** *Polymer Testing* 23, pp. 125-130, 2004.

THITITHAMMAWONG, A., NAKASON, C., SAHAKARO, K., NOORDERMEER, J.W.M. **Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: Selection of optimal peroxide type and concentration in relation to mixing conditions.** *European Polymer Journal* 43, 4008–4018, 2007

TORMENTO, L. A. **Elastômeros para calçados.** *Borracha atual*. Ed 56, 2005.

VARGHESE H., BHAGAWAN S. S., SOMESWARA RAO S., THOMAS S. - *European Polymer Journal*, 31, 957, 1995.

VEDOY, D. R. L. **Compostos de EVA modificados com resinas hidrocarbônicas.** *Dissertação de Mestrado, Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.*

VERDEJO, R., MILLS, N. **Performance of EVA foam in running shoes.** The Engineering of Sport 4, 580-587, 2002.

VERDEJO, R; MILLS, N.J. **Heel–shoe interactions and the durability of EVA foam running-shoe midsoles.** Journal of Biomechanics, UK, v.37, p. 1379–1386. 2004.

ZATERRA, A., BIANCHI, O., ZENI, M., FERREIRA, C. A., **Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno-acetato de vinila- EVA.** Polímeros vol. 15 nº 1. São Carlos, 2005.

ANEXO A

Comparação das propriedades físicas obtidas com valores utilizados em entressolas comerciais.

Propriedades físicas e mecânicas de formulações de EVA com EPDM e entressola comercial.

Concentração de EPDM (phr)	Densidade (g/cm³)	Resiliência (%)	DPC (%)
0	0,14 ± 0,02	30,11 ± 0,39	5,41 ± 0,12
15	0,13 ± 0,02	28,55 ± 0,38	5,26 ± 0,06
30	0,18 ± 0,01	29,46 ± 0,19	5,48 ± 0,09
50	0,31 ± 0,02	32,87 ± 0,46	3,31 ± 0,05
<i>Entressola comercial*</i>	<i>Até 0,18</i>	<i>Mínimo 35</i>	<i>Até 20%</i>

* (Fonte: Adaptado de Vedoy, 2006)