



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

---

ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

INFLUÊNCIA DA CORRELAÇÃO ENTRE AGENTES DE RETICULAÇÃO E EXPANSÃO  
NAS PROPRIEDADES DE ESPUMAS DE EVA

Morgana Bergmann Molter

00221048

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre, dezembro de 2019

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida e pelas oportunidades que me tem dado. Agradeço por estar sempre comigo.

Aos meus pais, por serem um apoio e um lugar seguro em todos os momentos.

À Ruth C. Santana, minha orientadora, por toda a sua atenção e auxílio na elaboração deste trabalho.

Ao Grupo Dass, pela oportunidade de estágio e disposição dos recursos necessários para realização desse estudo.

À Karina Klauck, minha supervisora de estágio, por todo o conhecimento compartilhado e prontidão em ajudar.

À Juliani Cappra da Silva, pela disponibilidade em ajudar e passar seus conhecimentos.

A Empresa Tacosola, pela disponibilidade em realizar as análises reométricas.

Ao LAPOL e LACOR, pela realização das análises de TGA e FRX.

## RESUMO

O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) é um copolímero termoplástico, de caráter elastomérico, constituído de monômeros de eteno e acetato de vinila. Na forma de espumas, tem sido amplamente utilizado na indústria calçadista, especialmente em entressolas. Muitas são as opções de aditivos hoje no mercado que podem ser usados em uma formulação de solado de EVA. Neste sentido, este trabalho visa entender como dois agentes de expansão de azodicarbonamida (Planagen B-8 e JTR-M) e dois agentes de reticulação (peróxido de dicumila e bis peróxido) influenciam nas propriedades finais da espuma com EVA de diferentes teores de acetato de vinila, VA (19% e 28%). As amostras foram preparadas em misturador aberto e a moldagem das placas expandidas foi realizada por prensagem térmica com diversas temperaturas conforme o agente de reticulação empregado. A caracterização dos agentes de expansão foi feita por Fluorescência de Raios-X, Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier e Termogravimetria. As amostras expandidas foram caracterizadas por ensaios físicos (densidade) e mecânicos (deformação permanente por compressão, dureza e resiliência), além de ensaio reológico. Resultados da caracterização dos agentes de expansão mostraram que o Planagen B-8 é o expensor mais puro entre eles. O peróxido de dicumila se mostrou mais eficiente na temperatura de 170°C, porém foi superado pelo uso do bis peróxido a 180°C, apresentando um maior teor de reticulações e conseqüentemente menor deformação a compressão permanente (DPC). As amostras feitas com expensor JTR-M expandiram menos e apresentaram maior densidade e dureza, além de apresentar menor DPC. Os valores de resiliência foram fortemente influenciados pelo teor de VA.

**Palavras-chave:** EVA, espuma, teor de VA, agente de reticulação, agente de expansão.

## ABSTRACT

The ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) is an elastomeric thermoplastic copolymer consisting of ethylene and vinyl acetate monomers. As foams, it has been widely used in the footwear industry, especially in midsole. There are many additive options on the market today that can be used in an EVA sole formulation. Therefore, this essay aims to understand how two azodicarbonamide blowing agents (Planagen B-8 and JTR-M) and two crosslinking agents (dicumyl peroxide and bis peroxide) influence the final properties of EVA foam with different vinyl acetate contents, VA (19% and 28%). The samples were prepared in an open mill and the molding of the expanded slab was performed by thermal press using different temperatures according to the crosslinking agent employed. The characterization of the blowing agents was made by XRF, FTIR and TGA and the foam samples were characterized by physical (density) and mechanical (compression set, hardness and resilience) tests, as well as rheological test. Results of the characterization of blowing agents showed that Planagen B-8 is the purest one among them. The DCP was more efficient at 170°C, but it was overcome by the use of bis peroxide at 180°C, presenting a higher crosslinking content and consequently less permanent compression deformation (DPC). The samples made with JTR-M expanded less and presented higher density and hardness, besides lower DPC. Resilience values were strongly influenced by VA content.

**Keywords:** EVA, foam, VA content, crosslinking agent, blowing agent.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC - Azodicarbonamida

ATR - Reflexão total atenuada

DCP - Peróxido de dicumila

DPC - Deformação permanente por compressão

Exo - Reação exotérmica

EVA - Poli(etileno-co-acetato de vinila)

FTIR - Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

HDCA - Hidrazodicarbonamida

OBSH - Oxibis-Benzeno-Sufonil-Hidrazina

PEBD - Poli(etileno de baixa densidade)

phr - *Per hundred of resin* (por 100 unidades de resina)

PVC - Poli(cloreto de vinila)

TSH - Tolueno-Sufonil-Hidrazina

VA - Acetato de Vinila

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 OBJETIVOS.....	10
2.1 Objetivo geral .....	10
2.2 Objetivos específicos .....	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 Indústria calçadista.....	11
3.2 Copolímero (Etileno-Acetado de Vinila).....	12
3.3 Espumas.....	14
3.4 Agentes de expansão.....	14
3.4.1 Azodicarbonamida.....	15
3.5 Agentes de reticulação.....	16
3.5.1 Peróxidos orgânicos.....	17
3.6 Formulação dos compostos de EVA.....	19
3.7 Propriedades desejáveis na indústria calçadista.....	19
3.8 Processo de fabricação.....	20
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.1 Materiais .....	21
4.2 Métodos .....	24
4.2.1 Preparo de amostras.....	24
4.2.2 Caracterização dos agentes de expansão .....	27
4.2.2.1 Fluorescência de Raios X .....	27
4.2.2.2 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	27
4.2.2.3 Termogravimetria (TGA) .....	27
4.2.3 Caracterização das amostras .....	28
4.2.3.1 Ensaio de reometria .....	28
4.2.3.2 Verificação da expansão.....	29
4.2.3.3 Ensaio de dureza .....	29
4.2.3.4 Ensaio de densidade.....	30
4.2.3.5 Determinação do teor de reticulação.....	30
4.2.3.6 Ensaio de deformação permanente por compressão (DPC) .....	31
4.2.3.7 Ensaio de resiliência .....	32
4.2.3.8 Ensaio de encolhimento.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
5.1 Caracterização dos agentes de expansão .....	34
5.1.1 Fluorescência de Raios-X.....	34
5.1.2 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	36
5.1.3 Termogravimetria (TGA) .....	37

5.2 Amostras de espuma .....	39
5.2.1 Reometria .....	39
5.2.2 Verificação da expansão .....	41
5.2.3 Dureza .....	42
5.2.4 Densidade.....	44
5.2.5 Teor de reticulação.....	46
5.2.6 Deformação permanente por compressão (DPC) .....	47
5.2.7 Resiliência .....	49
5.2.8 Encolhimento.....	50
6 CONCLUSÃO .....	51
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	52
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53

## 1 INTRODUÇÃO

O copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) é um copolímero termoplástico, de caráter elastomérico, constituído de monômeros de eteno e acetato de vinila. Surgiu na década de 60 e tem aplicações em diversos setores, como espumas, filmes e adesivos (1). O EVA na sua forma expandida (espuma) tem sido amplamente utilizado na indústria calçadista, especialmente em entressolas, conferindo leveza e maciez ao componente. Dentre todos os materiais usados para solado, o EVA representa 9% do consumo mundial (2). No Brasil, cerca de 65% do EVA produzido tem aplicação em espumas, das quais 85% se destinam para o setor calçadista (1).

As espumas são materiais celulares constituídos por uma fase sólida de matriz polimérica e uma fase gasosa proveniente da decomposição do agente de expansão. As propriedades mecânicas são geralmente reduzidas quando comparadas ao material não expandido, porém as espumas possuem outras propriedades que as tornam de grande interesse técnico, como capacidade de isolamento térmico, amortecimento e baixa densidade (3).

É através da reticulação, juntamente com a natureza emborrachada do polímero, que o EVA se torna adequado para a produção de espumas com tenacidade e resistência a abrasão especialmente adequados para aplicação em solados (4). Na produção industrial, o processo de reticulação é feito utilizando peróxidos orgânicos, sendo que os mais utilizados são o peróxido de dicumila (DCP) e o bis(t-butil peróxi) isopropil benzeno (bis peróxido). Os agentes de reticulação promovem ligações cruzadas, fazendo com que os gases gerados na decomposição do agente expensor fiquem retidos na matriz polimérica, formando células fechadas.

A azodicarbonamida (AC) é o expensor químico comercial comumente utilizado por seu preço competitivo e maior relação volume de gás liberado por massa de expensor. Sua decomposição ocorre em temperaturas muito altas, entre 210 e 230 °C, motivo pelo qual torna-se necessário o uso de ativadores, mais conhecidos como *kickers*, que reduzem essa temperatura de decomposição para um nível entre 155 e 165°C (1). Há também os expansores de AC modificados, os quais já possuem aditivos no composto que fazem com que o mesmo se decomponha em temperaturas mais brandas.

Muitas são as opções de aditivos hoje no mercado que podem ser usados em uma formulação de solado de EVA. Porém as condições de processo podem mudar de acordo com o agente de reticulação escolhido por exemplo, conferindo propriedades ligeiramente diferentes entre um peróxido e outro. Da mesma forma o agente expensor, cujas opções possuem temperaturas de decomposição diferentes. Há ainda o conteúdo de acetato de



vinila (VA) da base da fórmula, que influencia diretamente na fluidez e cristalinidade da resina, conferindo diferentes propriedades físicas ao produto final.

Apesar do avanço tecnológico que vem sendo observado ao longo dos anos na fabricação das espumas de EVA, poucos artigos tem sido publicados com o intuito de comparar as diferentes matérias-primas usualmente empregadas nessa área, de forma a analisar a eficiência e as propriedades alcançadas, bem com indicar as melhores condições de trabalho, otimizando assim o processo produtivo.

Este trabalho visa contribuir para o melhor entendimento a respeito da eficiência de dois agentes de reticulação e expansão amplamente utilizados no setor calçadista, correlacionando-os com diferentes teores de VA, bem como com as propriedades físicas alcançadas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Estudar o comportamento dos agentes de reticulação e expansão em placas expandidas de EVA, buscando entender como esses aditivos atuam em conjunto e influenciam as propriedades finais do material.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Disseminar as diferentes combinações entre dois agentes de reticulação e expansão e o teor de acetato de vinila (VA) do EVA na expansão da espuma;
- Avaliar a eficiência da reticulação das fórmulas de acordo com o agente de reticulação empregado;
- Realizar um estudo comparativo da expansão das placas de EVA formuladas de acordo com o agente de expansão usado;
- Avaliar como a combinação dos agentes e do teor de VA influenciam na reticulação do EVA e nas propriedades finais da placa expandida.
- Determinar a formulação ótima da espuma de EVA com propriedades específicas para solado.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Indústria calçadista

O copolímero (etileno-acetato de vinila) EVA possui uma ampla gama de aplicações distribuídas por diversos segmentos de mercado, destacando-se na indústria do calçado, onde atua como termofixo. (5). O conteúdo típico de acetato de vinila (VA) para essa aplicação é de 18%, o que reduz a cristalinidade do copolímero para 20% (6). O processamento do EVA como material termofixo exige outras técnicas que normalmente não são aplicadas no processamento do mesmo como material termoplástico. A principal diferença está na temperatura do molde que deve ser mantida acima de 170°C durante a expansão e reticulação, ao contrário do termoplástico, que é mantido sob resfriamento entre 5 e 10°C (5).

O design dos tênis de corrida e de qualquer tênis esportivo foi profundamente influenciado pelo surgimento de novos materiais e pela pesquisa biomecânica, identificando a maneira como o pé entra em contato com o solo e as forças de impacto geradas (7).



Figura 1 – Calçado esportivo (8)

Os componentes do calçado esportivo estão mostrados na figura 1. A parte superior é projetada para envolver o pé confortavelmente. Normalmente, possui várias camadas, incluindo uma camada externa de couro ou material sintético resistente ao desgaste e às intempéries e um revestimento interno macio e acolchoado para conforto dos pés (9).

A sola muitas vezes precisa ser projetada para suportar vários quilômetros de corrida e ter uma superfície inferior extremamente durável para entrar em contato com o solo. Como esse contato pode ser feito com força considerável, a entressola deve ser resiliente e executar uma função de absorção de choque (9). O EVA é o material mais comumente utilizado para esta aplicação, devido a sua resiliência, ou seja, a capacidade de absorver o impacto e voltar a sua forma original (7).

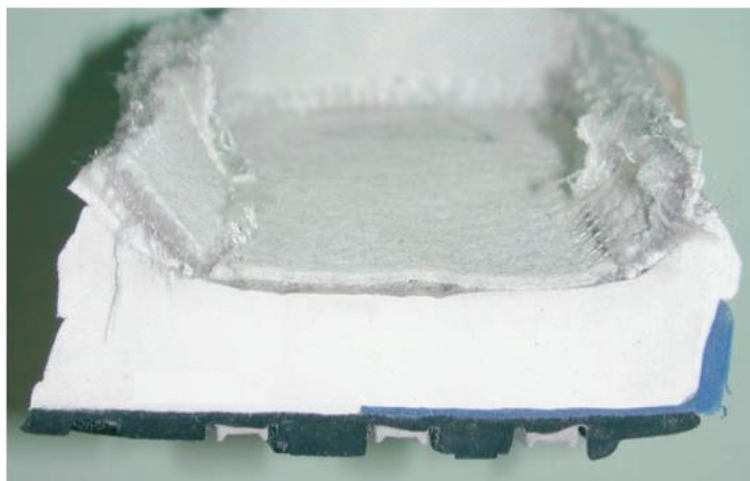


Figura 2 – Visão transversal da entressola de um calçado esportivo (7)

A densidade e dureza das espumas elastoméricas devem ser relativamente mais altas. As espumas de baixa densidade e dureza, por serem muito macias, entram em colapso ao ponto de não funcionar mais como amortecedores ao longo da vida útil da espuma. Além disso, as espumas de baixa dureza fornecem pouca estabilidade lateral (9).

### 3.2 Copolímero (Etileno-Acetado de Vinila)

O copolímero (etileno-acetato de vinila) (EVA) pertence a família das poliolefinas, que é composta por polímeros termoplásticos como o polietileno e polipropileno. As poliolefinas são caracterizadas por sua tenacidade, flexibilidade e resistência a produtos químicos e abrasão (7).

O EVA é um copolímero aleatório, obtido pela copolimerização de etileno, particularmente polietileno de baixa densidade (PEBD), com acetato de vinila (VA) sob alta pressão. Como resultado, tem-se a união aleatória de seus monômeros, que exibe propriedades intermediárias entre os dois, como mostra a tabela 1 (7).

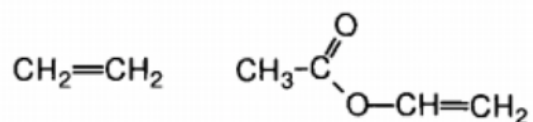


Figura 3 – Monômeros de etileno e acetato de vinila

Tabela 1 – Comparativo entre as propriedades do EVA, VA e PEBD (7)

Propriedade	EVA	VA	PEBD
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	930 - 950 *	1050 - 1280	910 - 925
Ponto de fusão (°C)	47 - 100 **	-	122 - 124
Temperatura de amolecimento (°C)	-	35 - 50	-
Alongamento sob tração (%)	300 - 750	10 - 20	150 - 600
Tração de ruptura (MPa)	15 - 28	29 - 49	22 - 31
Coefficiente de expansão térmica (K <sup>-1</sup> )	10 x 10 <sup>-5</sup>	7 - 22 x 10 <sup>-5</sup>	16 - 25 x 10 <sup>-5</sup>

\* 9 - 29 % VA

\*\* 9 - 40 % VA

O polietileno é um polímero semicristalino e a modificação deste com a adição do monômero de acetato de vinila reduz sua cristalinidade, resultando em um produto com características de elastômero termoplástico. O efeito do conteúdo de VA na cristalinidade pode ser observado na figura 4, sendo considerado borrachoso quando o teor de VA é superior a 40% (10).

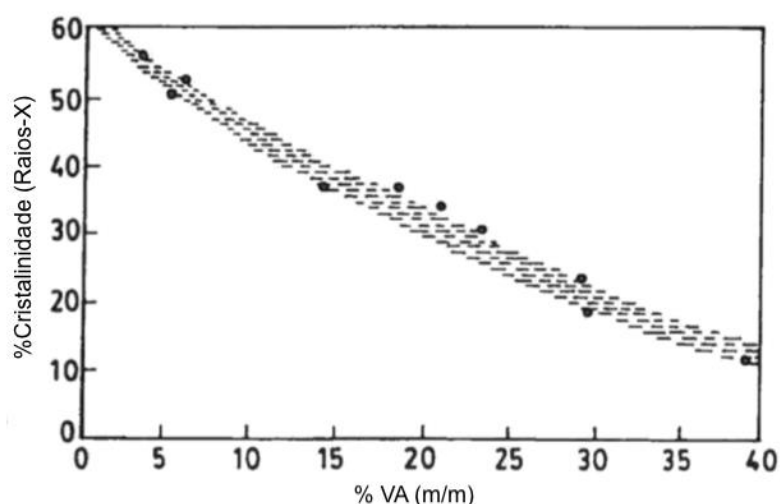


Figura 4 – Efeito da %VA na cristalinidade no monômero de etileno (10)

A diminuição do grau de cristalinidade reduz a dureza do material, tornando-o mais flexível e resistente ao impacto (7).

### 3.3 Espumas

As espumas podem ser consideradas como materiais compostos polímero-enchimento, sendo esse enchimento as células de gás, introduzidas de algum modo na fabricação das mesmas (3).

O EVA pode ser expandido através do uso de agentes de expansão. Esse aditivo é um fator dominante que controla a densidade da espuma, afetando também a microestrutura celular e a morfologia da mesma, que por sua vez define o desempenho do produto final (11). A espuma de EVA é flexível e altamente resistente, com fácil coloração e aderente a outros materiais. A aplicação é amplamente utilizada em solas de sapatos, sandálias e materiais de almofada (12).

Os polímeros expandidos são classificados como de célula aberta, onde as células estão interconectadas como em uma esponja, ou de célula fechada, onde cada célula é completamente envolvida pela parede do polímero. As espumas de célula fechada, como é o caso do EVA expandido (13, 10), geralmente são produzidas sob condições em que a pressão é mantida durante o estágio de formação da célula (3).

As propriedades mecânicas das espumas de células fechadas macias, como as espumas EVA usadas em entressolas, dependem da contribuição do gás da célula, pois o polímero tem uma baixa cristalinidade e, conseqüentemente, um baixo módulo de Young (6).

### 3.4 Agentes de expansão

Substância que produz uma estrutura celular em uma massa polimérica é definida como agente de expansão. Os agentes de expansão físicos incluem gases que se expandem quando a pressão é liberada e líquidos que desenvolvem células quando mudam de estado físico. Os agentes de expansão químicos se decompõem ou reagem sob a influência do calor ou presença de um catalisador (11).

A expansão usando agentes físicos, pode envolver a volatilização de um líquido ou a liberação de um gás comprimido após a incorporação em um polímero, geralmente a temperatura e/ou pressão elevadas. O custo é relativamente baixo, mas podem exigir equipamento especial para uso em alguns casos (11).

Os agentes de expansão químicos são compostos que liberam gás sob condições de processo devido à decomposição térmica ou ocorrência de reações químicas. A decomposição da molécula original gera um ou mais gases para promover a expansão do polímero e um ou mais resíduos sólidos que permanecem na espuma (11).

O critério de seleção mais importante desse aditivo é a faixa de temperatura de decomposição, que deve corresponder à temperatura de processamento do polímero. A reação de decomposição do agente deve ocorrer quando o polímero está no grau de cura adequado. Também é necessário considerar a quantidade de gás liberada e o tipo de gás gerado e como isso pode afetar o produto final (14).

A tabela 2 descreve os principais agentes de expansão químicos, sua faixa de temperatura de decomposição, gases envolvidos no processo de decomposição, bem como o rendimento do mesmo.

Tabela 2 – Propriedades de alguns agentes de expansão químicos (11)

<b>Descrição</b>	<b>Tipo</b>	<b>Temperatura de decomposição (°C)</b>	<b>Volume de gás (m<sup>3</sup>/kg)</b>	<b>Gases</b>
<i>Azodicarbonamida (AC)</i>	Exo	200 - 230	220-245	N <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>
<i>Oxibis-Benzeno-Sulfonil-Hidrazida (OBSH)</i>	Exo	150 - 160	120-125	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
<i>Tolueno-Sulfonil-Hidrazida (TSH)</i>	Exo	110 - 120	110-115	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O

A principal razão pela qual esses agentes são muito usados é porque requerem pouca modificação da linha de processamento existente, diferentemente dos agentes físicos que geralmente requerem um investimento adicional em equipamentos de extrusão especializados (11).

#### 3.4.1 Azodicarbonamida

A azodicarbonamida (AC) e seus compostos são os agentes de expansão químicos mais importantes, contribuindo com cerca de 95% do mercado (3). O material puro, como visto na tabela 2, se decompõe em temperaturas entre 210-230°C, gerando principalmente N<sub>2</sub> e quantidades menores de CO, O<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. Sua temperatura de decomposição pode ser reduzida através da adição de ativadores (*kickers*). Ativadores comuns incluem óxido de zinco, estearato de zinco, muitos estabilizadores de PVC contendo estanho ou zinco, uréia, aminas alcólicas e alguns ácidos orgânicos, como o ácido esteárico (11).

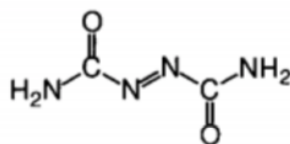


Figura 5 – Azodicarbonamida

A densidade das espumas obtidas com AC depende fundamentalmente do tamanho de partícula desse aditivo: quanto maior a área superficial, maior a taxa de decomposição do mesmo (3). Os produtos sólidos de decomposição da AC incluem biureia, cianureto, ácido cianúrico e urazol. (11)

Existem atualmente dois métodos para a fabricação da azodicarbonamida, que estão demonstrados na figura 6. O chamado “processo hidrazina” tem como principal diferença o uso da amônia ao invés da ureia como no método convencional e um melhor controle de partículas do produto intermediário hidrazodicarbonamida (HDCA). Além disso, o método convencional pode conter maiores impurezas inorgânicas na HDCA (15).

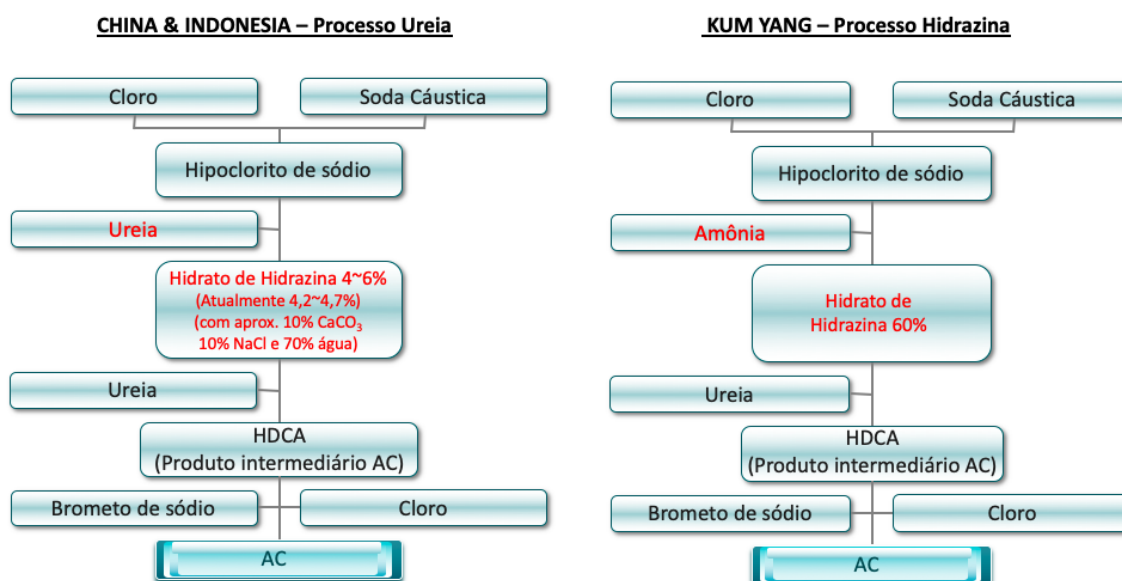


Figura 6 – Fluxograma dos processos produtivos da AC (15)

### 3.5 Agentes de reticulação

As espumas de EVA reticuladas podem ser fabricadas pelo método de radiação ionizante ou pelo método de reticulação química (16, 12). O método de ionização, no entanto, é restrito a peças com menos de 6mm de espessura e, portanto, seu uso é bastante limitado. O método de reticulação química é o mais aplicado atualmente (12).



As reações de reticulação são aquelas que levam à formação de polímeros insolúveis e infusíveis nos quais as cadeias são unidas para formar uma estrutura de rede tridimensional. A reticulação estabilizará as bolhas durante a expansão e fornecerá a resistência ao colapso térmico do produto celular. (17)

Uma baixa concentração de agentes de reticulação resultará em um grau de reticulação ineficiente: células instáveis e falta de uniformidade na espuma. Se a concentração for muito alta, a reticulação excessiva pode restringir a expansão da espuma, aumentando a densidade da espuma e impedindo que o gás decomposto se deposite em células uniformes e finas, o que também levará a formação de espuma anormal (17).

### 3.5.1 Peróxidos orgânicos

Os peróxidos orgânicos são incorporados à massa polimérica antes ou durante o processamento e são uma fonte de radicais livres devido a decomposição térmica (3). A presença de peróxidos em materiais poliméricos irá gerar redes tridimensionais, que irão alterar suas propriedades por meios químicos, térmicos ou mecânicos. A reticulação e cisão da cadeia ocorrerão simultaneamente e o processo é controlado principalmente pela concentração e temperatura do peróxido (17).

A velocidade de decomposição de um peróxido, que muitas vezes é reportado como o tempo de meia-vida, definido como o tempo necessário para decompor a metade da sua concentração, é um dos principais fatores na escolha de um peróxido específico para a aplicação pretendida (18, 3). A decomposição do peróxido de dialquil ocorre através de um processo de duas etapas, envolvendo a formação de uma espécie intermediária de radical alquil (18), que está demonstrada nas figuras 7 e 8. As moléculas decompostas dos peróxidos abstraem o hidrogênio do polímero gerando ligações primárias entre as macromoléculas, resultando em um retículo tridimensional (3).

O requisito do agente de reticulação é permanecer inativo durante o processamento, que não deve ultrapassar a temperatura de 120°C, com reticulação rápida acionada subsequentemente a temperaturas mais altas (17, 11). Peróxidos alquílicos são mais comumente usados, geralmente o peróxido de dicumila (meia-vida 1 minuto a 171 °C) e o Bis (2-T- butil peróxi-isopropil) benzeno (meia-vida 1 minuto a 182 °C) (11).

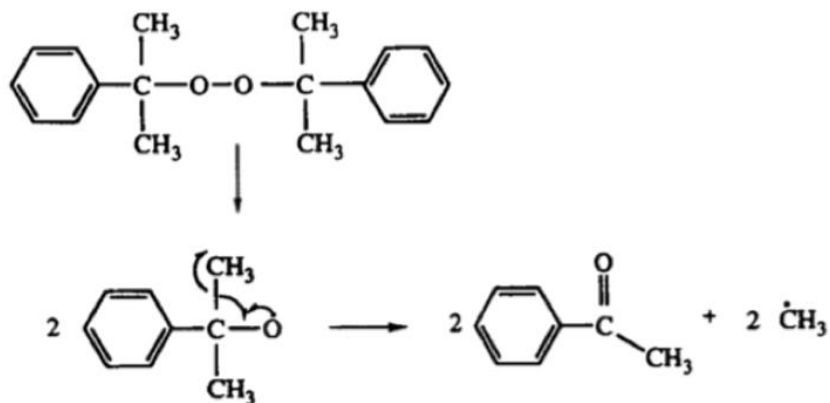


Figura 7 – Mecanismo de formação de radical livres a partir da decomposição térmica do peróxido de dicumila (18)

O peróxido de dicumila (DCP) é o peróxido mais utilizado, pois apresenta a maior eficiência entre todos os peróxidos orgânicos. Algumas restrições no uso podem ser encontradas devido ao odor característico gerado pelos seus produtos de decomposição (acetofenona e cumil álcool). O bis peróxido (Bis (2-T- butil peróxi-isopropil) benzeno) é menos eficiente quando comparado ao DCP e por isso normalmente é associado a um coagente a fim de promover um aumento na densidade das ligações (5).

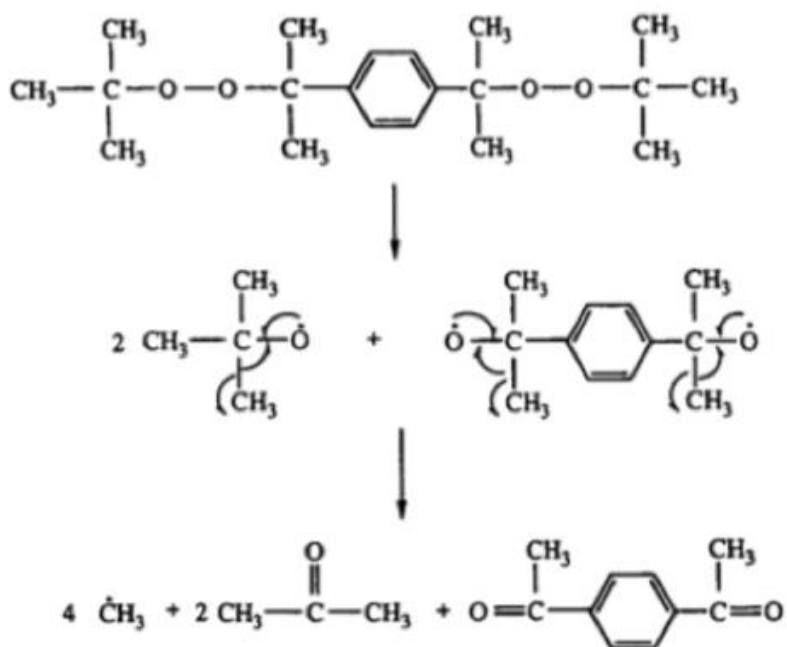


Figura 8 – Mecanismo de formação de radical livres a partir da decomposição térmica do bis peróxido (18)

### 3.6 Formulação dos compostos de EVA

Para a fabricação de uma espuma de EVA, além resina polimérica, do agente de reticulação e de expansão, outros componentes são adicionados a formulação.

O ativador (*kicker*) é adicionado com a finalidade de reduzir a temperatura de decomposição do agente de expansão, tornando-a compatível com a temperatura de reticulação (19). Geralmente são metais na forma de óxidos, sais ou complexos organometálicos, sendo que os mais utilizados são ZnO, estearato de Zn e MgO. O ativador é adicionado na concentração de cerca de 1 a 10 phr, dependendo do tipo de agentes de expansão empregado. Existem agentes de expansão disponíveis no mercado que já contêm ativadores e, nesses casos, o conteúdo do ativador precisaria ser ajustado (12).

A carga (enchimento) é utilizada para reduzir os custos de formulação. O carbonato de cálcio e carbonato de magnésio são as cargas usadas comercialmente (20), com concentrações na faixa de 5 e 20 phr (20, 21).

O lubrificante é adicionado à composição para tornar o processamento mais fácil e suave. O mais amplamente utilizado é a estearina, na faixa de 0,5 e 2 phr (20).

### 3.7 Propriedades desejáveis na indústria calçadista

Para essa aplicação, as espumas devem atender a uma variedade de requisitos de desempenho, mas geralmente o aprimoramento de um atributo de desempenho específico afeta o desempenho de outro atributo como consequência. Sendo assim, deve-se procurar um equilíbrio entre as propriedades desejadas, como por exemplo a densidade da espuma, a deformação a compressão permanente (DPC) e a resiliência (16).

Para materiais microcelulares de alta performance, uma baixa densidade, baixa DPC e alta resiliência são propriedades desejáveis. Estas características garantem um material mais confortável, durável e leve quando da sua utilização na fabricação de calçados (22).

A baixa densidade de espuma é desejável tanto do ponto de vista econômico quanto de desempenho. Porém, essa diminuição aumenta DPC e o encolhimento da espuma (16).

Um valor baixo de DPC é desejável para manter o amortecimento durante a vida útil do calçado, mas isso requer maior densidade, maior cristalinidade e teor de reticulações. Como consequência do aumento da cristalinidade, tem-se a diminuição da resiliência, que por sua vez é desejável para maximizar o retorno de energia ao usuário do calçado (16).

### 3.8 Processo de fabricação

Durante muitos anos as solas eram basicamente produzidas em borracha por moldagem por compressão. Com o surgimento do EVA, essas prensas podiam ser facilmente adaptadas às espumas de EVA, que reticulam em temperaturas semelhantes às borrachas sintéticas. A durabilidade da espuma de EVA, no entanto, não é tão grande quanto os componentes de borracha sólida (10).

Como os componentes do sapato devem permanecer unidos, ajuda se o polímero tiver vários mecanismos de ação adesiva. As reações de reticulação no EVA formam ligações covalentes às superfícies de outros componentes, e por isso são amplamente utilizados como adesivos de fusão a quente por conter grupos polares e um baixo ponto de fusão (10).

As espumas de EVA usadas na entressola podem ser produzidas por dois processos diferentes: moldagem por compressão ou moldagem por injeção (23). A peça é chamada pela Nike e alguns outros fabricantes como Phylon e Phylon Injetado (IP) (10), que é então remoldada por compressão na forma final do produto (23).

O método de reticulação química pelo processo de moldagem por compressão produz espuma de alta qualidade, mas requer um longo tempo de processamento e gera um alto nível de resíduos. O processo envolve muitas etapas: mistura, moldagem por prensagem, corte em forma e depois moldagem por prensagem em um produto final (conformado). O processo de injeção otimiza o processo e não gera rebarbas (12).

O EVA é colocado no molde aquecido e mantido nele por um período de tempo suficiente para que ocorra a reticulação e a decomposição do agente de expansão. O tempo e a temperatura de cura são dependentes dos agentes de reticulação e expansão empregados. Geralmente a temperatura varia entre 150 e 180°C por um período entre 7 e 12 minutos (24, 25). No fim do ciclo de compressão, quando o molde é aberto, as bolhas crescem quase que instantaneamente. Com a estrutura reticulada formada, o fundido possui resistência suficiente para conter o crescimento das bolhas (22). O material expande entre 30 e 90% do volume original da matriz. A fim de se ter uma uniformidade na expansão, a composição de espuma de EVA deve ser cuidadosamente controlada (24, 25).

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais, as condições de processamento e os métodos de caracterização utilizados durante a execução deste estudo estão descritos neste capítulo. O estudo foi baseado na caracterização de nove placas de EVA, seis delas feitas com resina de EVA com 19% de acetato de vinila e as outras três com resina de EVA com 28% de acetato de vinila.

### 4.1 Materiais

Nesse estudo foram usadas duas resinas de etileno-co-acetado de vinila, um EVA com 19% de acetato de vinila e a outra com resina de EVA com 28% de acetato de vinila. Ambas são fabricadas pela Braskem e suas características estão descritas na tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades das resinas de EVA

Propriedades	EVATENO 3019 PE	HM 728
Conteúdo de VA % (w/w)	19	28
Índice de fluidez (g/10min)	2.5	6
Dureza (Shore A/D)	90/30	80/25
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,94	0,95
Ponto de fusão (°C)	86	77
Ponto de amolecimento Vicat (°C)	60	49

Fonte: BRASKEM

As formulações foram feitas com dois agentes de reticulação, ambos fabricados pela Arkema Química Ltda. O Luperox DCP é o peróxido de dicumila com pureza mínima de 99%. O Luperox 802G é o Bis (2-T-butil peróxi-isopropil) benzeno (bis peróxido) à 40% em carbonato de cálcio, portanto sua pureza está na faixa de 39-41%.

Os agentes de expansão testados são ambos de azodicarbonamida, porém com características diferentes. O Planagen-B8, fabricado pela Inbra Indústrias Químicas Ltda, possui temperatura de decomposição entre 160 e 180°C e produz um volume de gás entre 170 e 200mL/g. O JTR-M é um expansor fabricado pela Kum Yang CO.,LTD, que possui

temperatura de decomposição na faixa de 138 e 144°C e produz um volume de gás entre 160 e 180mL/g.

A figura 9 mostra um esquema resumido das amostras e os diferentes agentes testados em cada uma das duas bases de EVA. O JTR-M, por ser um agente de expansão menos concentrado, foi testado apenas com a resina de EVA 19%VA.

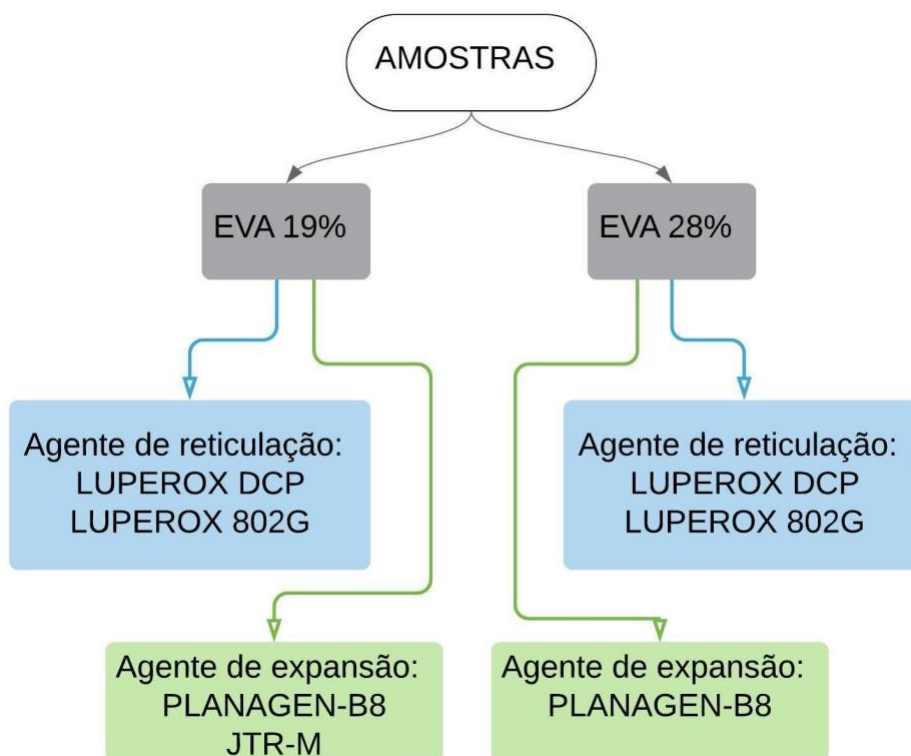


Figura 9 – Esquema representativo das amostras

A seguir é apresentada a tabela 4, com a composição das formulações usadas neste estudo. Elas se diferem na resina de EVA utilizada, bem como no agente de reticulação e expansão empregados. As amostras “A” foram formuladas com EVA 19%, enquanto as amostras “B” foram formuladas com EVA 28%. As amostras indicadas pelos números 1 e 3 utilizam peróxido de DCP, enquanto as 2 e 4 utilizam bis peróxido. Além disso, as amostras numeradas com 1 e 2 utilizam expansor Planagen B-8, enquanto as 3 e 4 utilizam o JTR-M.

A apresentação das quantidades utilizadas na formulação foi feita na unidade de medida *phr*, que significa *parts per hundred of resin* ou partes por cem partes de resina. Esta unidade é comum em formulações de polímeros e significa a quantidade em massa de aditivo incorporada na formulação do composto, em relação a 100 unidades de massa da resina (26).

Tabela 4 – Formulações das amostras

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>
<b>Matéria-prima</b>	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)
EVA 3019	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	-	-
EVA 728	-	-	-	-	<b>100</b>	<b>100</b>
CaCO <sub>3</sub>	5	5	5	5	5	5
Estearina	1	1	1	1	1	1
ZnO	1	1	1	1	1	1
PLANAGEN B-8	<b>3</b>	<b>3</b>	-	-	<b>3</b>	<b>3</b>
JTR-M	-	-	<b>3</b>	<b>3</b>	-	-
DCP	<b>1,5</b>	-	<b>1,5</b>	-	<b>1,5</b>	-
802G	-	<b>2,3</b>	-	<b>2,3</b>	-	<b>2,3</b>
Total	111,5	112,3	111,5	112,3	111,5	112,3

Em relação aos agentes de reticulação, foi utilizado o conceito de equivalente peroxídico, que considera o conteúdo de oxigênio ativo do peróxido orgânico em relação a sua massa molar (5). Como mostram as figuras 7 e 8 vistas no capítulo anterior, o peróxido de dicumila possui dois oxigênios ativos enquanto o bis peróxido possui quatro. O teor equivalente de ambos foi calculado com base na massa molar, quantidade de oxigênios ativos e pureza, de forma que 1,5 phr de DCP se equivalem a 2,3 phr de 802G.

O conteúdo de carga, estearina e óxido de zinco foram mantidos constantes, bem como o teor de agente expensor, que foi o mesmo tanto para o Planagen B-8 quanto para o JTR-M.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Preparo de amostras

As amostras de EVA expandido foram produzidas na empresa Gravasul Projetos e Matrizes de Solados, empresa do Grupo Dass, conforme fluxograma mostrado na figura 10.

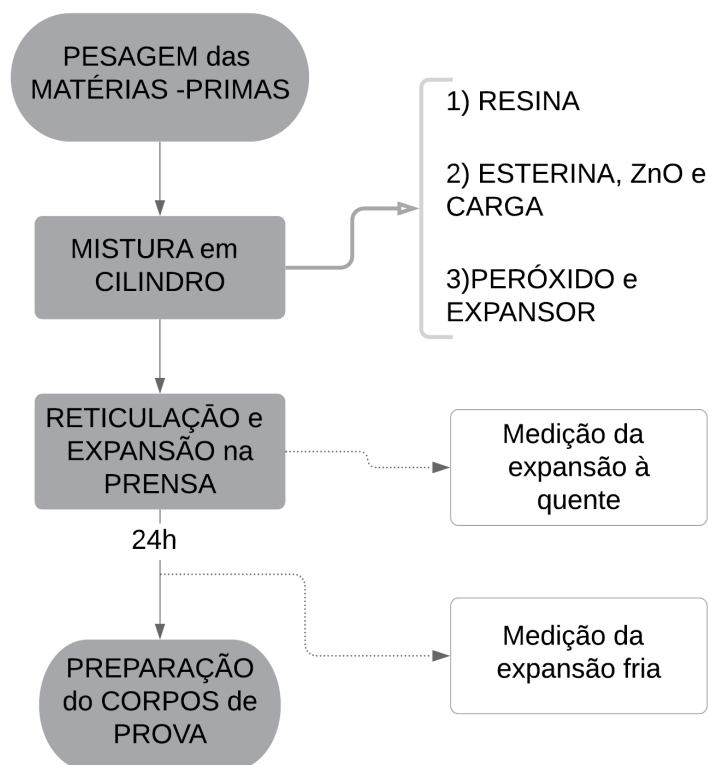


Figura 10 – Fluxograma das etapas de preparação de amostras

A pesagem foi realizada em balança semi-analítica, da marca Marte, com precisão de 0,01g. As matérias-primas foram pesadas em três partes: 1) resina; 2) estearina, ZnO e carga; e 3) peróxido e expansor; e armazenadas até o momento da mistura em misturador aberto.





Figura 11 – Pesagem das matérias-primas

A mistura foi feita em misturador aberto (cilindro), equipamento da marca Copé, modelo MC-2/B. Os rolos estão dispostos horizontalmente e giram em sentidos opostos e com velocidades periféricas diferentes. A abertura entre os rolos do cilindro determina a espessura da lâmina do composto, que foi de 1mm. A temperatura foi controlada durante toda a mistura em  $90 \pm 5^\circ\text{C}$  através do uso de um termômetro com mira a laser, marca Minipa modelo MT-320A.

A ordem de adição da mistura seguiu o esquema da figura 10. A resina foi primeiramente incorporada e então adicionou-se a estearina, o ZnO e a carga. Quando a mistura estava homogênea, foram acrescentados o reticulante e o expansor. O tempo total de mistura foi de aproximadamente 5 min.



Figura 12 – Mistura da formulação no cilindro

Após a mistura, pesou-se aproximadamente 75g de composto para proceder a reticulação e expansão da espuma na etapa de prensagem. A prensa hidráulica, da marca Hidraumak, seguiu os parâmetros de prensa descritos na tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de processamento na prensa térmica

<b>Parâmetro de processamento</b>	<b>Valor</b>
<i>Força de fechamento (kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	100
<i>Dimensão do pistão (mm)</i>	250
<i>Velocidade de fechamento (mm/s)</i>	60
<i>Velocidade de abertura (mm/s)</i>	90
<i>Dimensões do molde (mm)</i>	135 X 85 X 10

A temperatura de prensagem variou conforme o agente de reticulação empregado na amostra. A amostras que foram feitas com peróxido de DCP foram prensadas a temperatura de 170°C, com base na respectiva temperatura de decomposição. As amostras feitas com bis peróxido foram prensadas em duas temperaturas: 170°C e 180°C, com base na sua temperatura de decomposição.

O tempo padrão de prensagem escolhido foi de 7 minutos, de acordo com o tempo preferido para a indústria (Grupo Dass). A exceção ocorreu na amostra B2 com temperatura de prensa de 170°C, pois constatou-se reticulação insuficiente com 7 minutos, logo, o tempo de prensa para esta amostra foi de 10 minutos.

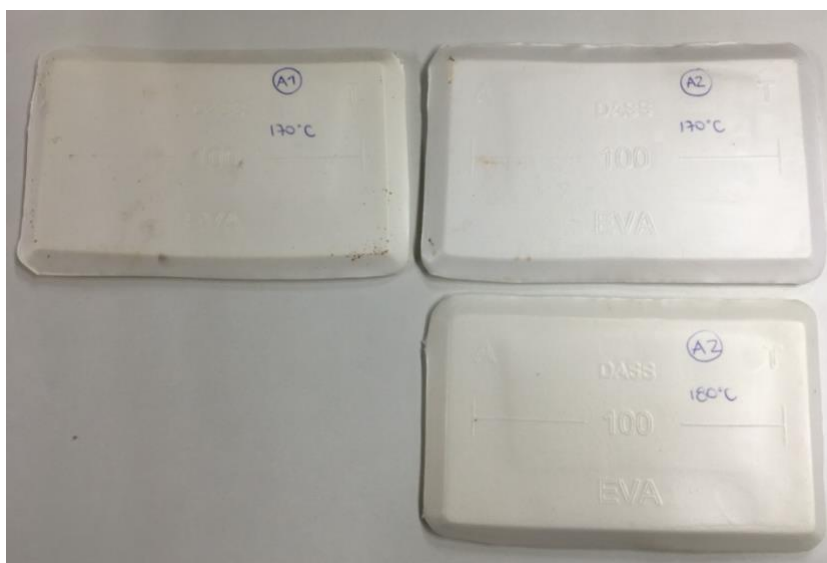


Figura 13 – Amostra A1 prensada a 170°C e A2 prensada em 170°C e 180°C

#### 4.2.2 Caracterização dos agentes de expansão

Os agentes de expansão empregados neste estudo são ambos de azodicarbonamida. A fim de melhor diferenciá-los, ambos foram analisados por técnicas de Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier, FTIR, análise Termogravimétrica, TGA, e Fluorescência de Raios X.

##### 4.2.2.1 Fluorescência de Raios X

A fim de caracterizar os elementos químicos presentes nos agentes de expansão, foi realizada uma análise de fluorescência de raios-X, no Laboratório de Corrosão, LACOR. O equipamento utilizado foi da Thermo Scientific, modelo Niton XL 3t. O modo de análise empregado foi o Test AllGeo, para amostras não metálicas, seguindo o procedimento 02.01.03.28/02 do Inmetro.

##### 4.2.2.2 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR, foi empregado com o objetivo de verificar possíveis mudanças estruturais nos agentes de expansão.

A análise de espectroscopia de infravermelho foi realizada na Central Analítica do Grupo Dass, de acordo com norma interna, no espectrômetro da marca Bruker, modelo ALPHA-II, com acessório ATR (Reflexão Total Atenuada). A faixa espectral utilizada foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 scans e resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ .

##### 4.2.2.3 Termogravimetria (TGA)

A análise por Termogravimetria consiste em determinar a variação de massa de uma determinada amostra, que pode ser perda ou ganho, em função de temperatura e/ou tempo, enquanto é submetida a uma programação controlada de temperatura (27).

A análise por Termogravimetria foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos, LAPOL e seguiu a norma ASTM E1131-08, utilizado equipamento TA Instruments Q50, com rampa de aquecimento de 20°C/min, em uma faixa de temperatura ambiente até 950°C e atmosfera de N<sub>2</sub>.

#### 4.2.3 Caracterização das amostras

Na sequência estão citadas diversas metodologias de ensaios aplicáveis à entressolas. Os ensaios foram realizados em triplicata no Laboratório de ensaios físico-mecânicos do Grupo Dass. Antes da realização dos ensaios, as amostras foram condicionadas por 24 horas, em ambiente com temperatura controlada de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , com umidade de  $50 \pm 5\%$ .

As amostras foram caracterizadas por análises de dureza, densidade, resiliência, deformação permanente por compressão (DPC), encolhimento, teor de reticulação e verificação da expansão. Além disso, foi realizado ensaio de reometria na massa polimérica.

As metodologias utilizadas, seguiram normas internacionais, citadas no decorrer do texto, e normas internas do Grupo Dass. Estas não foram divulgadas, pois são de caráter confidencial.

##### 4.2.3.1 Ensaio de reometria

As curvas reométricas de cada uma das massas poliméricas foram feitas em reômetro sem rotor de cavidade oscilante (MDR) da marca Ektron Tek, modelo EKT-2001SP, no laboratório da empresa Tacosola. O ensaio reológico foi realizado a temperatura de  $170^\circ\text{C}$ , com 8 minutos de análise.

A curva de torque por tempo demonstra a evolução do processo de cura. No primeiro estágio o equipamento aquece o elastômero não vulcanizado para que haja o escoamento pelo molde permitindo a saída de ar. Um início de vulcanização rápida não é preferível, pois a viscosidade baixa no início facilita o escoamento pela cavidade do molde (28).

A curva reométrica fornece informações como o torque mínimo (ML), que reflete razoavelmente a viscosidade da composição à temperatura de vulcanização considerada; o tempo de scorch (TS1), que é o tempo necessário para iniciar a vulcanização; o torque máximo (MH), que reflete razoavelmente o módulo de cisalhamento (rigidez) do vulcanizado; e T90, também chamado de tempo ótimo de vulcanização, que é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo (29). Além disso, o ensaio fornece o PL que se refere a pressão do pistão oscilante, relacionado diretamente com a expansão da espuma.

#### 4.2.3.2 Verificação da expansão

A expansão é a propriedade que faz com que o EVA aumente de tamanho e é calculada levando-se em consideração a diferença percentual entre a medida inicial demarcada na matriz e a medida final na placa de EVA (19).

A verificação da expansão à quente foi feita logo após as amostras terem saído do molde e a verificação da expansão a frio, após condicionamento em laboratório (temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade de  $50 \pm 5\%$ ) por 24 horas. A medida foi feita através de réguas metálicas devidamente calibradas.



Figura 14 – Verificação da expansão à quente logo após abertura do molde

#### 4.2.3.3 Ensaio de dureza

Dureza pode ser definida como a medida da resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões e carga determinada (19).

O ensaio foi realizado conforme norma interna do Grupo Dass, baseada na norma ASTM D2240 - 15, utilizando-se durômetro Asker C, marca Kobunshi Keiki, suporte de durômetro, Vinifer, e peso auxiliar de 1kg, como mostra a figura 15.



Figura 15 – Equipamento para ensaio de dureza

#### 4.2.3.4 Ensaio de densidade

Densidade, ou massa específica, é a massa por unidade de volume do material, expressa em g/cm<sup>3</sup>. É um fator importante para estimativa de custo de produto. Sua determinação é frequentemente utilizada como teste de controle, para evitar erros de formulação (19).

A densidade foi determinada conforme norma interna do Grupo Dass. Foi utilizado uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AY 220, e paquímetro, e foi determinada pela massa da amostra dividida pelo volume da mesma.

#### 4.2.3.5 Determinação do teor de reticulação

A determinação do teor de gel foi realizada de acordo a norma interna do Grupo Dass, baseada na norma ASTM D2765. A análise é realizada através da imersão de cerca de 0,3g do material envolto pelo porta amostra (tela com 120 mesh) em um banho de xileno, o qual é mantido sob ebulição por 8 horas. Após a extração, as amostras foram removidas, lavadas, secas e pesadas novamente. O cálculo para a determinação do teor de gel é demonstrado na equação 1, onde  $m_f$  é a massa final e  $m_i$  é a massa inicial.

$$\text{Teor de gel} = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100 \quad (1)$$

#### 4.2.3.6 Ensaio de deformação permanente por compressão (DPC)

O ensaio de deformação permanente mede a capacidade do composto elastomérico em recuperar sua forma original após serem expostos a ações prolongadas de esforços de compressão (19).

O ensaio foi realizado segundo a norma interna do Grupo Dass, baseada na norma ASTM D395-18, em dispositivo de compressão (figura 16). O mesmo consiste em três placas metálicas rígidas e planas, com um sistema espaçador que permite manter as placas paralelas às distâncias previamente estabelecidas.



Figura 16 – Dispositivo de compressão

Os corpos de prova foram lixados de um lado até atingirem a espessura desejada para o ensaio (10mm +- 0.05mm) e comprimidos no dispositivo a uma espessura de 5.00mm. O dispositivo foi então inserido em uma estufa com ar circulante da marca Biopar, por 6 horas a 70°C. A espessura final foi medida após 30 minutos de condicionamento da amostra.

O cálculo da deformação permanente foi realizado de acordo com a equação 2 demonstrada abaixo, onde  $t_0$  é a espessura inicial da amostra,  $t_i$  é a espessura após o teste de DPC e  $t_n$  é a espessura do espaçador.

$$DPC = [(t_0 - t_i)/(t_0 - t_n)] \times 100 \quad (2)$$



#### 4.2.3.7 Ensaio de resiliência

A resiliência é uma medida da quantidade de energia devolvida após aplicação de um esforço de impacto na placa expandida. A determinação desta propriedade é especialmente importante para solados destinados a calçados esportivos que visam um maior conforto e desempenho (22).

O ensaio para obtenção do valor de resiliência é realizado através da análise da quantidade de energia devolvida após o material sofrer impacto. O ensaio de resiliência foi realizado de acordo com norma interna do Grupo Dass, baseada na norma ASTM D2632-15, utilizando um equipamento da marca Gottech, modelo GT-7042-V1.



Figura 17 – Resiliômetro

Este resultado fornece informações sobre o caráter elástico do material, por exemplo um material totalmente elástico tem uma resiliência de 100%, enquanto um material absorvedor tem 0% de resiliência (30).

#### 4.2.3.8 Ensaio de encolhimento

O ensaio de encolhimento tem por objetivo, submeter a amostra a calor constante durante um determinado tempo e após seu resfriamento calcula-se a diferença percentual entre seu tamanho inicial e final (19).



O ensaio foi realizado segundo norma interna do Grupo Dass, em corpos de prova de tamanho padrão de 51mm x 51mm, que foram colocados em estufa de ar circulante na temperatura de 70°C por 1 hora. Após resfriados à temperatura ambiente por 30min, foram verificadas as medidas finais com paquímetro.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos nos ensaios e análises apresentados no capítulo anterior, bem como a discussão sobre as caracterizações das amostras de espuma obtidas e dos agentes de expansão utilizados neste estudo.

### 5.1 Caracterização dos agentes de expansão

#### 5.1.1 Fluorescência de Raios-X

Os resultados da análise química elementar dos agentes de expansão JTR-M e Planagen B-8 estão demonstrados na tabela 6.

Tabela 6 – Resultado da análise por FRX dos agentes de expansão avaliados

ELEMENTO	AGENTE DE EXPANSÃO					
	JTR-M			Planagen B-8		
	ppm	±	Erro	ppm	±	Erro
<b>Mo</b>	4,4	±	2,8	4,4	±	1,9
<b>Sr</b>	<b>10,5</b>	±	1,2	< LOD	:	1,3
<b>Pb</b>	<b>6,1</b>	±	3,8	< LOD	:	2,9
<b>Zn</b>	54.507,5	±	399,1	30.243,5	±	173,2
<b>W</b>	267,9	±	111,1	305,6	±	57,0
<b>Cu</b>	69,8	±	15,8	56,8	±	10,6
<b>Cd</b>	20,7	±	6,0	21,1	±	4,9
<b>Pd</b>	5,9	±	3,2	7,1	±	2,7
<b>Ag</b>	5,5	±	3,2	6,3	±	2,6
<b>Bal</b>	808.396,5	±	1.093,1	940.271,1	±	275,0
<b>Nb</b>	5,4	±	1,6	6,4	±	1,1
<b>Cr</b>	<b>48,8</b>	±	27,0	< LOD	:	35,2
<b>Ti</b>	<b>1.611,2</b>	±	82,6	< LOD	:	38,3
<b>Ca</b>	<b>46.117,7</b>	±	1.069,4	< LOD	:	131,6
<b>Si</b>	1.304,6	±	256,1	811,0	±	168,4
<b>Cl</b>	3.182,9	±	77,5	921,9	±	41,2
<b>S</b>	78.557,3	±	687,5	27.442,5	±	282,9

Os elementos mais leves que o magnésio (Bal) representam cerca de 80,8% em massa do expansor JTR-M e 94,0% do Planagen B-8, indicando o nível de pureza dos mesmos.

O óxido de zinco (ZnO), principal *kicker* utilizado para baixar a temperatura de decomposição da azodicarbonamida (11), está presente em ambas amostras. O expansor JTR-M possui uma maior quantidade desse elemento, cerca de 1,4% a mais que o expansor Planagen B-8. Isto já era esperado visto que o JTR-M possui a temperatura de decomposição mais baixa entre eles.

Ambos possuem quantidades significativas de enxofre, sendo que o JTR-M tem quase três vezes mais que o Planagen B-8, chegando a cerca de 7,8% em massa de amostra. Este elemento está presente em outros agentes de expansão, como OBSH e TSH, levando a hipótese de que haja uma mistura destes com a azodicarbonamida, já que suas temperaturas de decomposição são muito mais baixas. Silício e cobre também foram encontradas em ambos expansores, porém em quantidades muito superiores no JTR-M.

Verificou-se que o agente de expansão JTR-M possui elementos que não estão presentes no Planagen B-8, ou em quantidades muito pequenas levando em consideração o erro do aparelho. Quantidades pequenas de estrôncio e chumbo foram encontradas (10 e 6ppm, respectivamente), além de cerca de 49 ppm de cromo. O titânio apareceu em quantidade significativa de 1611ppm, que equivalem a cerca de 1,6% em massa da amostra. O cálcio também está presente no JTR-M em uma quantidade considerável de cerca de 4,6% em massa. Esse elemento não aparece na análise do Planagen B-8, o que indica a presença de maior quantidade de carga no expansor JTR-M.

### 5.1.2 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A figura 18 apresenta a sobreposição dos espectros obtidos por FTIR dos agentes de expansão JTR-M e Planagen B-8.

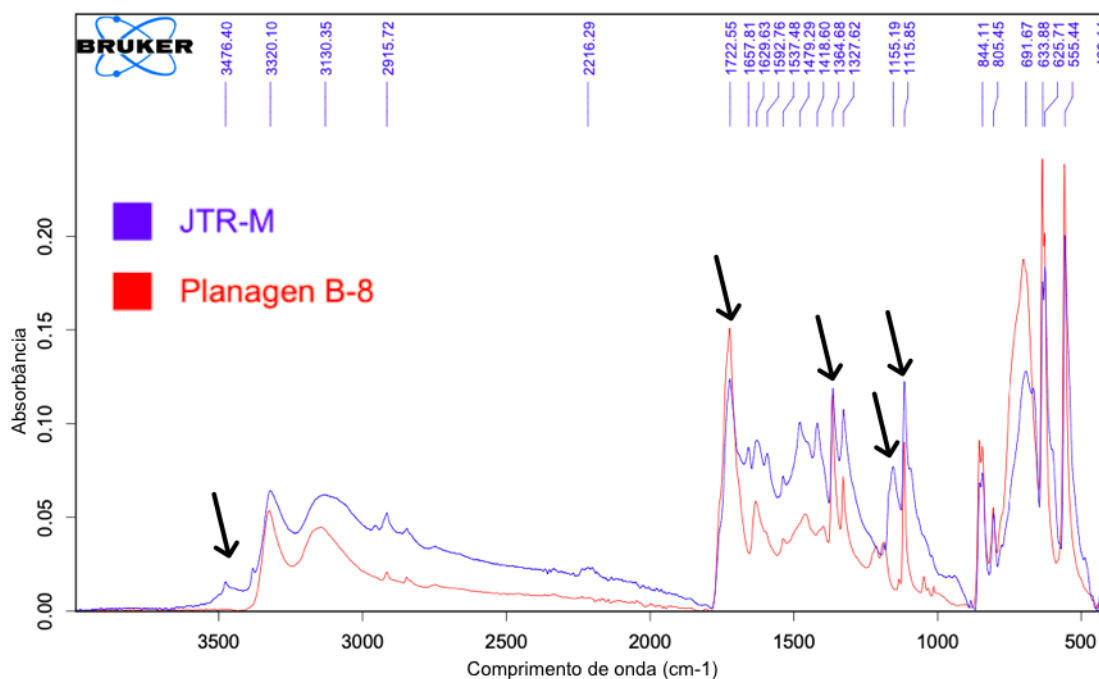


Figura 18 – Espectros dos agentes expansores

Os espectros apresentam bandas características da azodicarbonamida. As bandas de observadas em  $1116\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a superposição das bandas de deformação do grupo  $\text{NH}_2$  e as vibrações de deformação axial do  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{N}-\text{C}$  (31). As bandas a  $1328\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a uma superposição das bandas de deformação do  $\text{NH}_2$ , a vibração de deformação axial do  $\text{N}-\text{C}$  e a vibração de deformação angular do  $\text{N}-\text{C}=\text{O}$  (31). As bandas de  $1723\text{cm}^{-1}$  também são atribuídas a deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{N}-\text{C}$  (31).

O espectro FTIR do JTR-M apresenta um pico na região de  $3476\text{cm}^{-1}$  que não aparece no espectro do Planagen B-8. Essa banda pode ser associada ao grupo  $\text{NH}_2$  livre, que por sua vez pode estar associada ao processo de fabricação via amônia (15) do agente de expansão JTR-M.

Outro pico que pode ser identificado somente no espectro do JTR-M é em  $1155\text{cm}^{-1}$ , que pode ser associado ao estiramento simétrico de grupos  $\text{S}=\text{O}$  (sulfona) (32).

Outros picos de menor intensidade também foram identificados nestes espectros, porém sem relevância significativa, pois se repetiram nas duas amostras. Isto indica que, salvo os picos comentados anteriormente, são espectro que se assemelham ente si.

### 5.1.3 Termogravimetria (TGA)

Os termogramas obtidos para as amostras dos agentes de expansão Planagen B-8 e JTR-M são mostrados na figura 19.

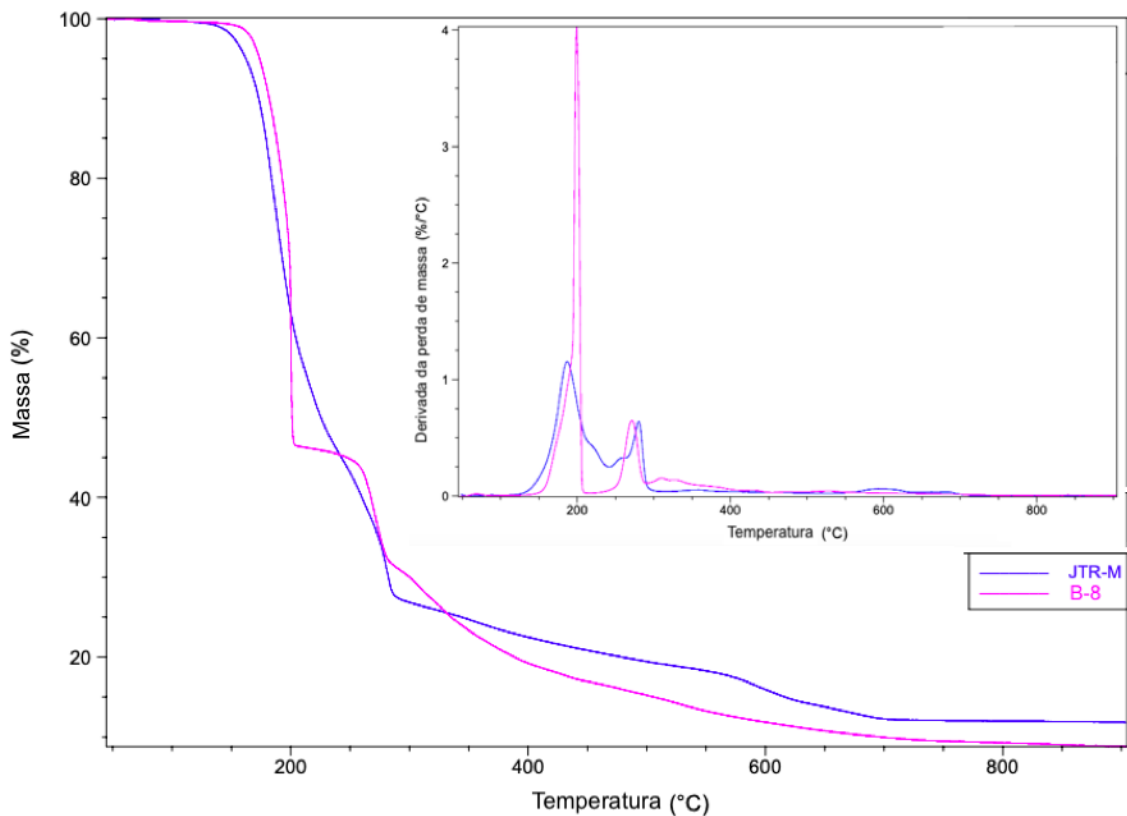


Figura 19 – Curvas de TG e DTG para o expansor Planagen B-8 e JTR-M

As temperaturas características obtidas das curvas de TG e DTG para as amostras são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 – Temperaturas e perdas de massa apresentadas na TG e DTG das amostras

Amostra	Evento	Temperatura do pico (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo final (%)
<b>Planagen B-8</b>	1	200	53,35	
	2	271	14,90	8,79
	3	311	15,47	
	4	529	5,79	
<b>JTR-M</b>	1	187	54,34	
	2	280	19,05	
	3	360	8,12	11,83
	4	593	4,98	
	5	688	1,22	

Ambos expansores apresentaram dois eventos de degradação principais e outros eventos menores conforme o aumento da temperatura. O Planagen B-8 apresentou ao todo quatro eventos e o JTR-M apresentou cinco eventos. O primeiro pico de degradação para o Planagen B-8 foi em 200°C, com perda de massa de 53,35%. O primeiro pico para o JTR-M aconteceu na temperatura de 187°C, com uma perda de massa de 54,34%. A azodicarbonamida se decompõem em temperaturas entre 205 e 230°C (11) e caracteriza este primeiro evento de decomposição para ambos expansores. A temperatura é menor devido a presença de *kickers* que aceleram a temperatura de decomposição do mesmo. Para o expansor JTR-M essa temperatura é ainda menor pela maior quantidade de modificadores no composto quando comparado ao Planagen B-8. Os eventos seguintes são outros compostos que vão se decompondo, sendo que o expansor JTR-M possui um evento a mais.

O resíduo final do expansor JTR-M é maior que o Planagen B-8 e isto pode ser atribuído pela presença de uma maior quantidade de diversas cargas no mesmo. A análise de FRX mostrou a presença de cálcio nesse expansor. Através de cálculos estequiométricos, dos 11,83% de resíduos (cinzas), cerca de 7,9% são atribuídos ao óxido de cálcio (27).

## 5.2 Amostras de espuma

### 5.2.1 Reometria

As curvas de reometria apresentadas nas figuras 19 e 20, exibem a variação do torque em kgf.cm das amostras de EVA com 19%VA e 28%VA, respectivamente, em relação ao tempo demonstrado em minutos. Os resultados de TS1, T90, ML e MH estão descritos na tabela 8.

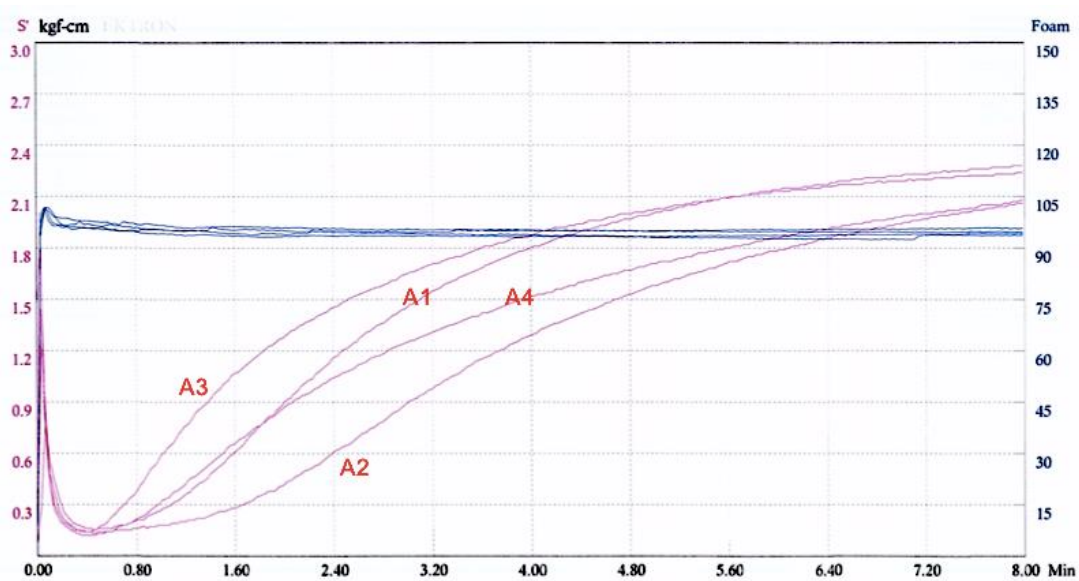


Figura 19 – Curvas reométricas para as amostras A1, A2, A3 e A4

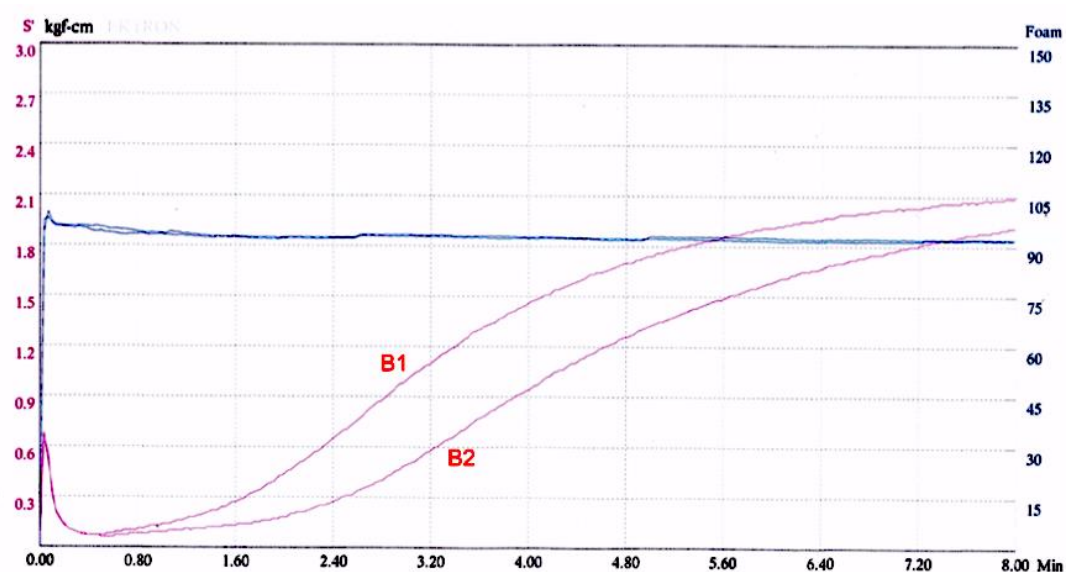


Figura 20 – Curvas reométricas para as amostras B1 e B2

As amostras com DCP apresentaram um torque máximo (MH) maior que as demais, indicando um maior módulo de cisalhamento. Isso pode ser comprovado pelos valores de dureza e teores de reticulação alcançados.

Estas amostras também apresentaram um T90 menor, visto que o DPC é um peróxido mais eficiente na temperatura de ensaio. Os menores tempos de scorch (TS1) também foram observados nas amostras feitas com esse peróxido (A1, A3 e B1). O menor tempo de scorch entre elas foi na amostra A3 e ela se diferencia das demais pelo uso do expansor JTR-M. Esse agente pode conter algum componente que diminua o tempo de pré vulcanização.

Tabela 8 – Resultados de TS1, T90, ML, MH e PL para as amostras

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>
TS1 (min)	2,40	3,53	1,77	2,62	3,15	4,25
T90 (min)	5,40	6,47	5,02	6,17	5,87	6,77
ML (kgf.cm)	0,15	0,13	0,14	0,12	0,07	0,06
MH (kgf.cm)	2,28	02,06	2,24	02,08	2,10	1,92

\*TS1: tempo de scorch

\*T90: tempo ótimo de vulcanização

\*ML: torque mínimo

\*MH: torque máximo



### 5.2.2 Verificação da expansão

Os resultados da porcentagem de expansão a quente, que são medidos logo após a abertura do molde, e a expansão a frio, medida após 24h de estabilização em temperatura e umidade controlada, estão descritos nas Figuras 21 e 22.

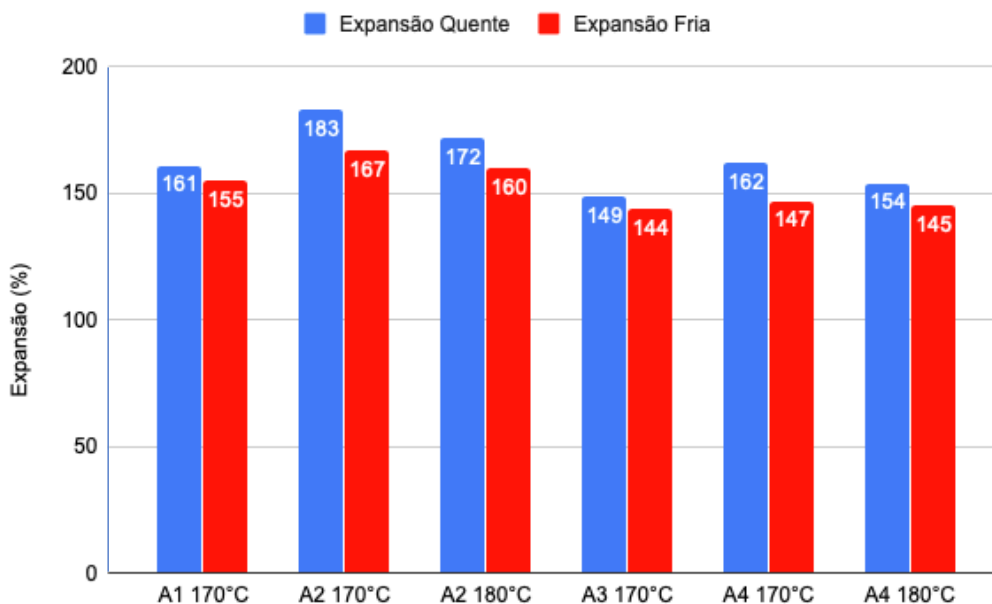


Figura 21 – Expansão a quente e expansão a frio das amostras EVA 19%VA

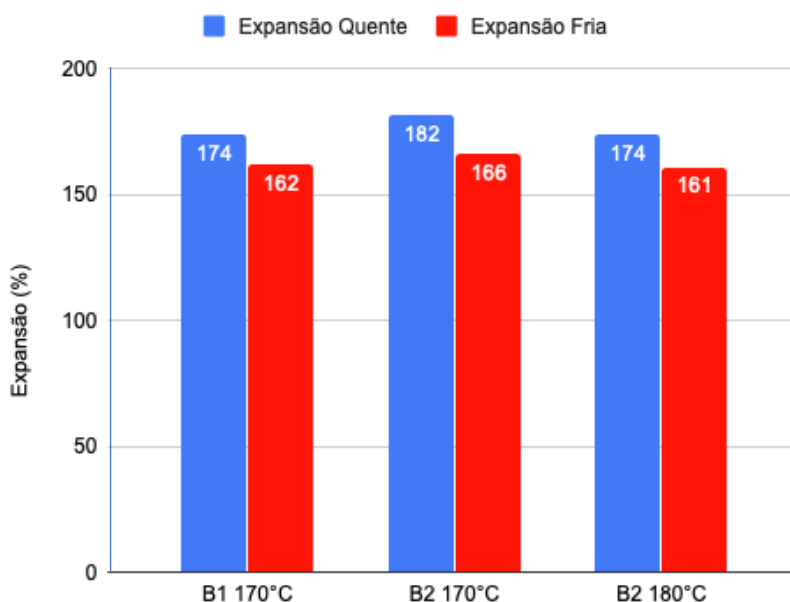


Figura 22 – Expansão a quente e expansão a frio das amostras EVA 28%VA

A diferença de expansão observada nas amostras A1 e B1 pode ser atribuída a diferença de conteúdo de VA do EVA utilizado na formulação. A amostra B1 expandiu 13%

a mais que A1, à quente. O agente de reticulação atua diretamente nas ligações químicas intermoleculares, restringindo a expansão (19), ou seja, o EVA com 28% de VA precisa de uma maior quantidade de peróxido para chegar na expansão da amostra preparada com o EVA com 19% de VA.

Para as amostras do EVA 19% VA, formuladas com DCP, os valores de expansão foram menores quando comparados às amostras reticuladas com bis peróxido para ambos agentes de expansão empregados. Segundo Cardello (2013), o bis peróxido é menos eficiente que o DCP, e por isso deve ser combinado com um coagente de reticulação.

Este comportamento, porém, não foi observado nas amostras do EVA 28%. A amostra B1 170°C e B2 180°C tiveram a mesma expansão conforme o esperado ao se utilizar o conceito de equivalente peroxídico.

Em relação ao agente de expansão utilizado, percebe-se um aumento na expansão das amostras feitas com o Planagen B-8. Isso era esperado com base nas caracterizações feitas em ambos expansores e tratadas anteriormente, visto que o Planagen B-8 possui maior conteúdo de azodicarbonamida.

### 5.2.3 Dureza

Na figura 23 é apresentado o resultado do ensaio de dureza para as amostras das espumas de EVA com 19% de VA.

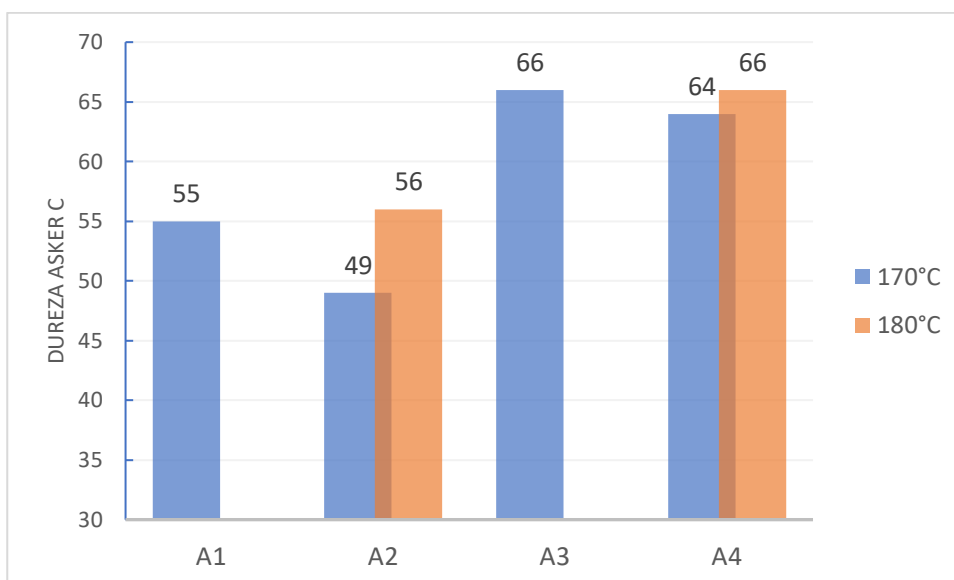


Figura 23 - Dureza (Asker C) para amostras de EVA 19% VA

As amostras A2 e A4 prensadas na temperatura de 170°C apresentaram valores de dureza inferiores às prensadas à 180°C. Esse comportamento já era esperado pois a

dureza tende a aumentar conforme aumentam as ligações cruzadas do material (33), que por sua vez aumentam com a temperatura. Observa-se também que, as amostras reticuladas com DCP (A1 e A3) e as amostras reticuladas com bis peróxido na temperatura de 180°C tiveram valores equivalentes de dureza.

As amostras expandidas com o agente JTR-M (A3 e A4) tiveram valores de dureza superiores às amostras feitas com Planagen B-8. Isto é consequência de uma menor expansão, já que o JTR-M é um expansor de azodicarbonamida menos concentrado que o outro. Uma maior quantidade de agente de expansão faz com que a resistência à penetração de um corpo diminua, fazendo com que sua estrutura contenha uma maior quantidade de espaços vazios, aumentando a distância entre as ligações químicas C-C. Já para o peróxido, elemento que faz a ligação química entre as cadeias poliméricas, uma maior quantidade aumentará o grau de reticulação, aumentando assim a densidade das ligações C-C, aumentando, conseqüentemente, o grau de resistência à penetração de um corpo (19).

Os resultados de dureza para as amostras das espumas de EVA com 28% de VA estão apresentados na figura 24.

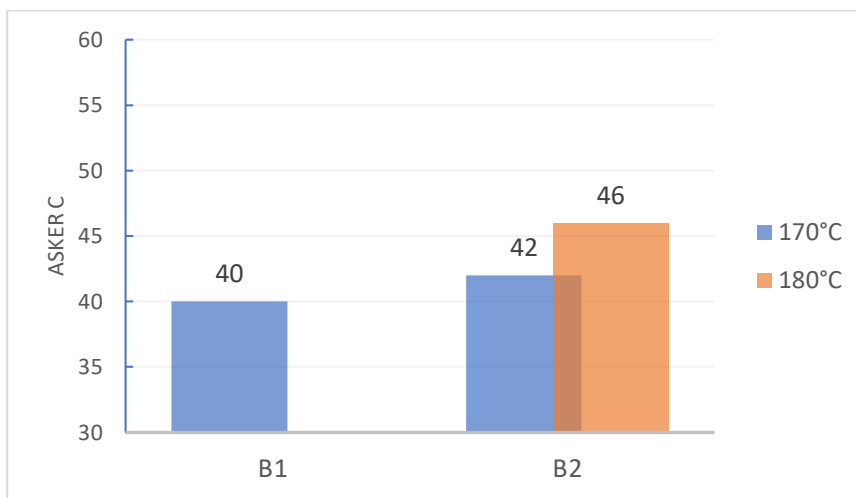


Figura 24 - Dureza (Asker C) para amostras EVA 28%

As durezas das amostras feitas com a resina de EVA 28% de VA foram menores em função do teor de acetato de vinila da mesma. Como visto anteriormente, o teor de VA diminui o grau de cristalinidade, que por sua vez diminui a dureza da amostra (7). Pode-se observar também que a amostra B2 prensada a 170°C apresentou uma dureza maior que a amostra B1. Esse comportamento não foi observado nas amostras anteriores, feitas com o EVA 19% de VA. As amostras reticuladas com DCP apresentaram maior dureza que às reticuladas com bis peróxido na mesma temperatura (170°C). Isso ocorreu, pois, a amostra B2 foi reticulada por um tempo maior que todas as demais (10 min).

#### 5.2.4 Densidade

As densidades obtidas para as espumas de EVA com 19% de VA são apresentadas na figura 25.

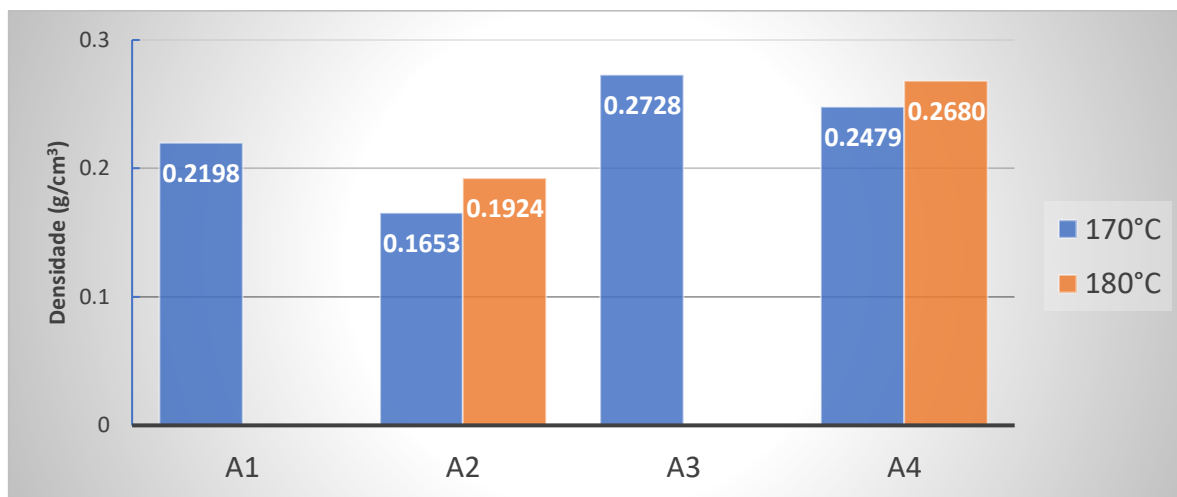


Figura 25 - Densidade para amostras de EVA com 19% VA

As amostras reticuladas com DCP apresentaram uma densidade mais alta quando comparadas às reticuladas com bis peróxido em ambas as temperaturas e em ambos os expansores utilizados. Isto indica uma relação direta com a expansão da espuma, que foi menor para estas amostras (A1 e A3).

As amostras expandidas com o agente JTR-M possuem uma densidade maior. Isto já era esperado visto que essas amostras foram menos expandidas, como mostrado anteriormente. Para valores maiores de densidade, também podem ser verificados valores maiores de dureza. Os espaços vazios entre as fases do material, gerados pelo expansor, são diminuídos pela presença de carga (19). Sendo assim, a densidade e dureza superiores das amostras A3 e A4 pode ser atribuída também a carga presente nesse expansor na análise de FRX vista anteriormente.

Na figura 26 é apresentado o resultado de densidade das amostras das espumas de EVA com 28% de VA.

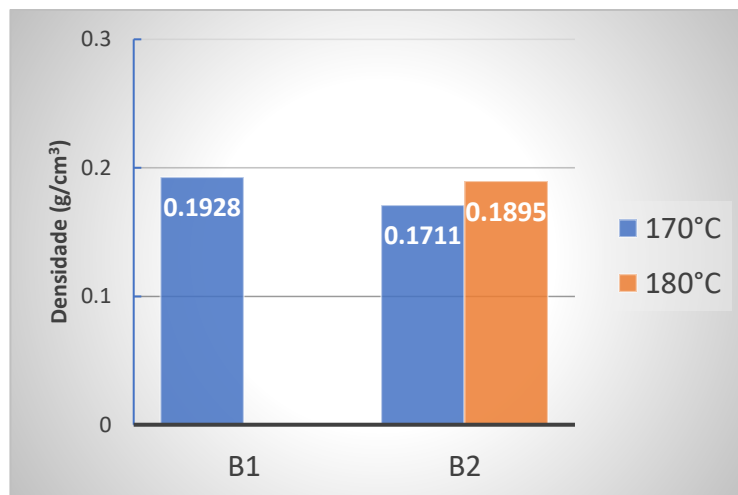


Figura 26 - Densidade para amostras de EVA com 28% VA

O mesmo comportamento pode ser observado nas amostras com teor de VA mais elevado: uma maior densidade para amostras reticuladas com DCP. Além disso, o teor de VA não teve influência significativa nos valores de densidade, estando diretamente relacionado à expansão do material: quanto menor a expansão, mais alta densidade. A expansão causada pelo agente expensor faz com que praticamente a mesma massa esteja contida em um volume maior, o que, conseqüentemente, causa em redução da densidade, que por definição é a medida da massa por unidade de volume (19).

Observando, porém, o valor de expansão fria das amostras B1 170°C (162%) e B2 180°C (161%), tem-se uma maior densidade na amostra mais expandida, o que indica que o DCP pode levar a um aumento na densidade das espumas de EVA, em comparação ao bis peróxido.

### 5.2.5 Teor de reticulação

O teor de reticulação das amostras feitas com EVA 19% de VA são mostrados na figura 27 e as com EVA 28% de VA na figura 28.

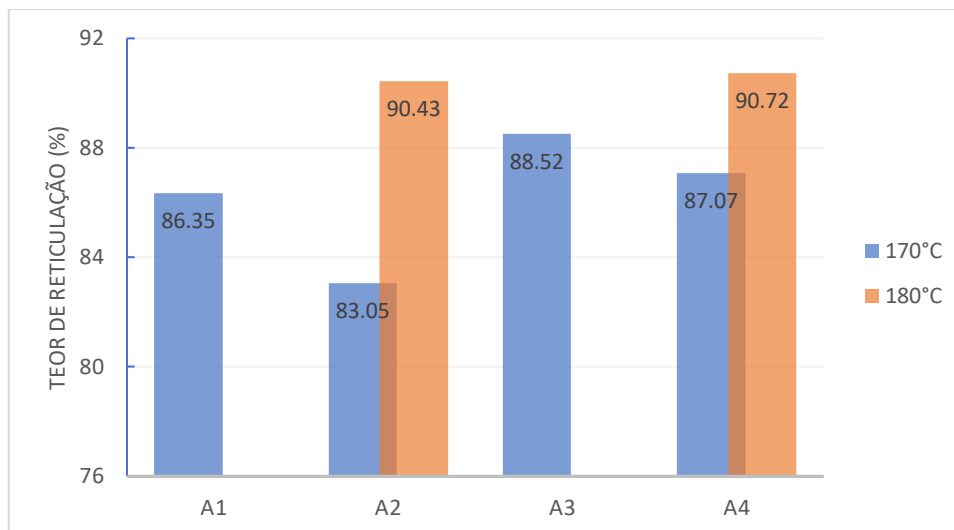


Figura 27 - Teor de reticulação das espumas com EVA 19% VA avaliadas em função da temperatura de prensagem.

As amostras reticuladas com DCP apresentaram maior teor de reticulação quando comparadas as amostras reticuladas com bis peróxido na temperatura de 170°C. O teor de reticulação, no entanto, foi superada nas amostras A2 e A4 reticuladas na temperatura de 180°C.

Além disso, as amostras menos expandidas (A3 e A4), que utilizaram o agente JTR-M, apresentaram maior resultado de teor de reticulação que as expandidas com o agente Planagen B-8. Visto que o expansor JTR-M possui uma maior quantidade de modificadores quando comparado com o Planagen B-8, esse agente pode conter algum componente que contribui para o aumento do teor de reticulação observado nestas amostras.

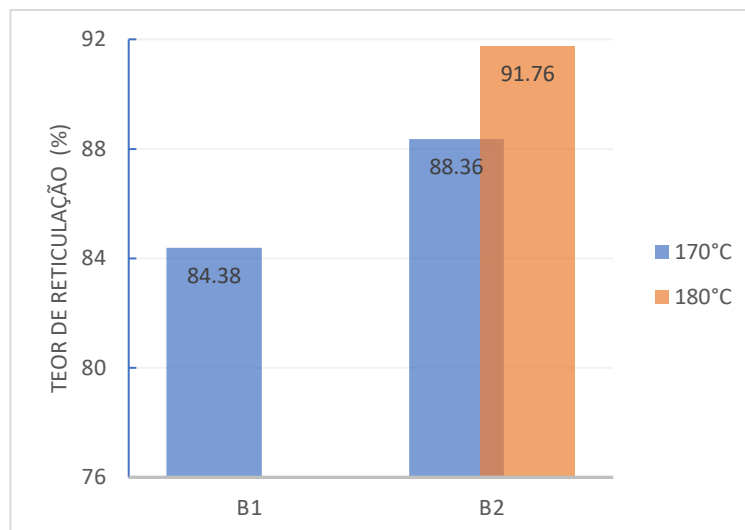


Figura 28 - Teor de reticulação das espumas com EVA 28% VA avaliadas em função da temperatura de prensagem.

O teor de reticulação depende do tempo e temperatura utilizados durante a prensagem do composto (22). Isto pode ser evidenciado nas amostras do EVA 28%, visto que o maior grau de reticulação alcançado foi na amostra B2 prensada na temperatura de 180°C. Além disso, entre as amostras B1 e B2 prensadas na mesma temperatura, B2 teve o maior resultado pois permaneceu por mais tempo na etapa de prensagem.

#### 5.2.6 Deformação permanente por compressão (DPC)

Um valor baixo de deformação permanente por compressão é altamente desejável para manter o amortecimento do solado durante a vida útil do artigo esportivo (16). Os valores obtidos para as amostras estão demonstrados nas figuras 29 e 30.

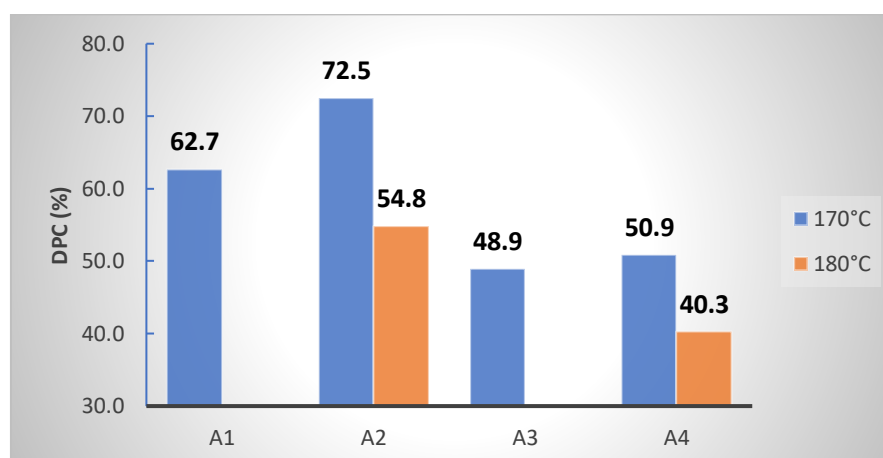


Figura 29 - DPC das espumas com EVA 19% VA em função da temperatura de prensagem

De acordo com os resultados obtidos, observa-se uma relação inversamente proporcional entre DPC e o grau de reticulação das amostras. Segundo Mano (1991), polímeros termofixos apresentam valores melhores de DPC quando comparados aos termoplásticos, devido às reticulações. A amostra A4 reticulada na temperatura de 180°C apresentou o melhor resultado neste ensaio, bem como o teor de reticulação mais alto entre as amostras do EVA 19%. Porém, comparando-a com a amostra A2 nas mesmas condições, o teor de reticulação entre elas foi muito próximo, enquanto a porcentagem de DPC chegou a uma diferença de 14,5%. Segundo Oriani (2000), um baixo valor de DCP normalmente requer uma alta densidade. A densidade da amostra A2 180°C é menor que a amostra A4 180°C, explicando assim a piora no valor de DPC para essa amostra.

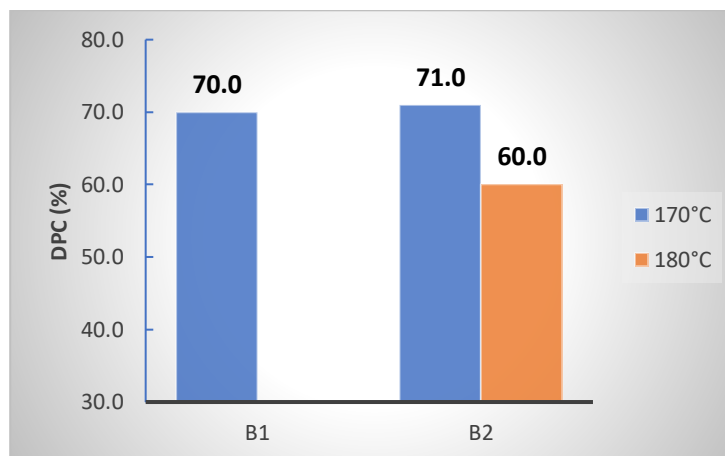


Figura 30 - DPC das espumas de EVA 28% VA em função da temperatura de prensagem

As amostras feitas com EVA com maior teor de acetato de vinila ficaram com valores de DPC mais altos que as amostras com menor teor de VA. O teor de acetato de vinila influenciou negativamente os valores de DPC.

De acordo com as amostras anteriores, com o EVA 19%VA, era esperado um valor maior para o DPC da amostra B2 a 170°C. Isso não ocorreu devido ao tempo de reticulação, que foi maior para esta amostra.



### 5.2.7 Resiliência

Os valores de resiliência das amostras estão apresentados na figura 31.

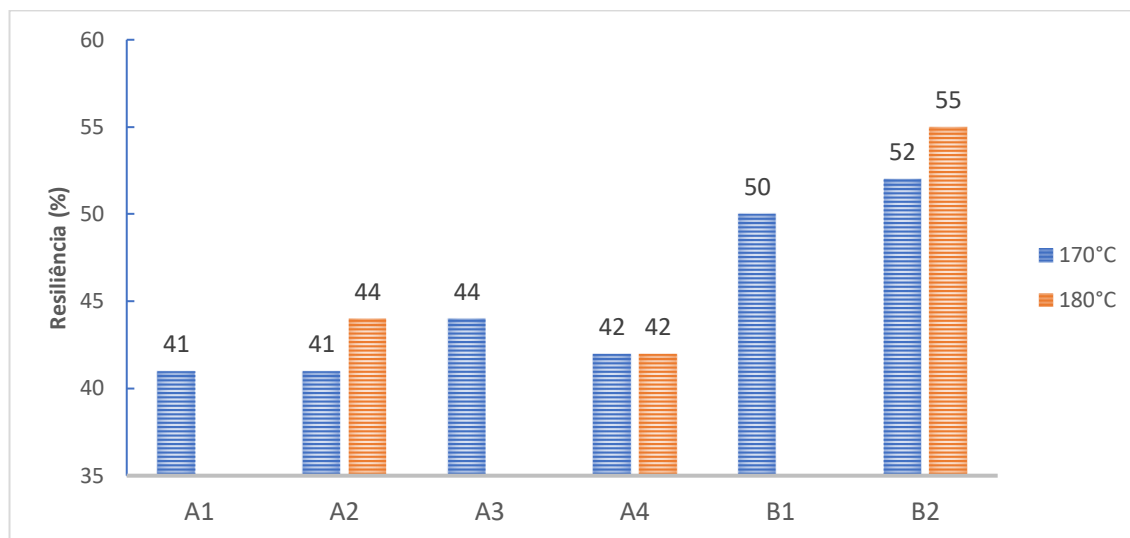


Figura 31 - Resiliência das amostras em função da temperatura de prensagem

Com base nos resultados obtidos, observa-se que a diferença entre eles está principalmente na base de resina de EVA empregada em cada amostra.

O EVA 28% VA apresentou valores muito superiores em relação a resina com menor teor de VA. Segundo Pinto, Wolf e Endres (2003), a resiliência é maximizada pela baixa cristalinidade e alto grau de reticulação dos polímeros, e como mostrado anteriormente, as amostras B1, B2 170°C e B2 180°C, apresentaram valores crescentes de teores de reticulação.

As amostras feitas com o EVA 19% não apresentaram muita variação nos resultados, ficando entre 41 e 44%.

### 5.2.8 Encolhimento

Na figura 32 é apresentado o resultado do encolhimento das amostras das espumas de EVA.

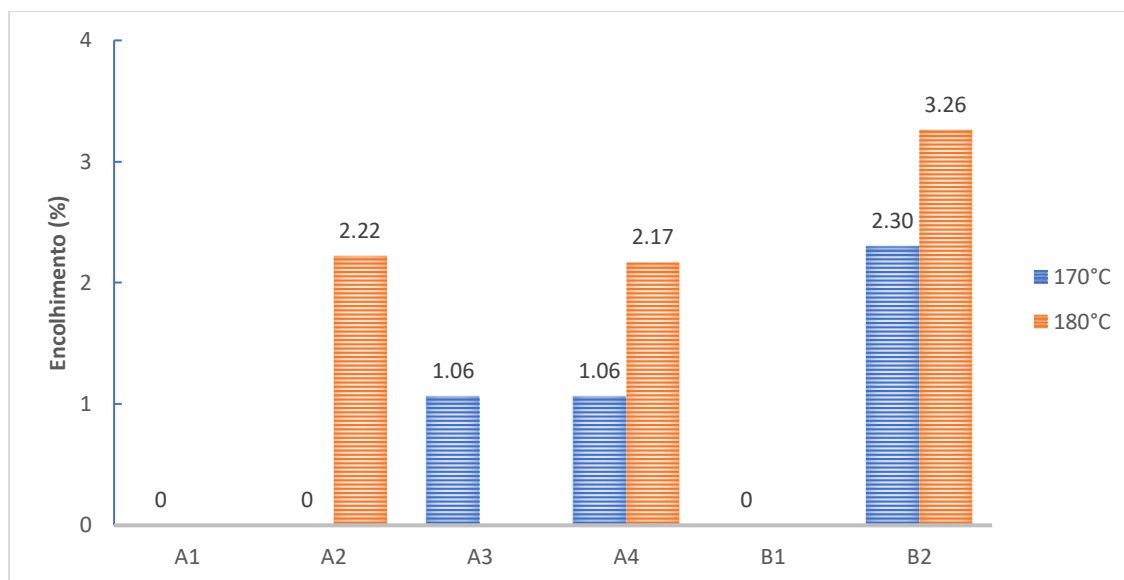


Figura 32 - Resultados de encolhimento para as amostras em função da temperatura

O peróxido aumenta a densidade das ligações cruzadas entre as moléculas que, com o aumento da temperatura, tendem à retração (19). Isto pode ser observado em todas as amostras reticuladas a temperatura de 180°C.

As amostras A1 e B1, que levam DCP na composição, não apresentaram encolhimento durante o ensaio, bem como a amostra A2 reticulada com bis peróxido a temperatura de 170°C.

Comparando os agentes de expansão utilizados, as amostras com JTR-M apresentaram encolhimento, enquanto as amostras com Planagen B-8 não, para o EVA 19%. Já para o EVA 28%, também expandido com o Planagen B-8, a amostra B2 pode ter apresentado encolhimento devido ao maior tempo de permanência na prensa.

## 6 CONCLUSÃO

Através da caracterização dos agentes de expansão e análise das propriedades alcançadas nas diferentes amostras estudadas, conclui-se que apesar da temperatura de decomposição mais baixa do expansor JTR-M, o Planagen-B8 é um expansor mais puro e por isso mais eficiente ao se tratar da expansão da espuma. Por expandir menos a placa de EVA, a dureza fica mais elevada, aumentando a densidade da espuma. A presença de modificadores, que podem atuar como carga, também contribui para o aumento dessas propriedades. Além disso, estes modificadores podem ter contribuído para o aumento do teor de reticulação observado nas amostras. Os valores de deformação a compressão permanente (DPC) dessas amostras se beneficiaram em função da alta densidade das mesmas.

Em relação aos agentes de reticulação, o peróxido de dicumila se mostrou mais eficiente na temperatura de 170°C em relação ao teor de reticulações da espuma. Porém foi superado pelo uso do bis peróxido na temperatura mais alta (180°C) em até 7,4%, no caso do EVA 19%VA. O teor de reticulações tem impacto direto na DPC, que é de suma importância para aplicação em entressolas, e por isso o bis peróxido apresentou menores valores de DPC.

Não se pode afirmar uma única formulação ótima para aplicação em entressolas de EVA, mas de acordo com a demanda solicitada, pode-se empregar um EVA com um teor de acetato de vinila que forneça uma maior resiliência ao custo de uma DPC mais alta, por exemplo. Pode-se ainda, escolher entre um agente de expansão mais puro e que expanda mais a massa polimérica, ou um agente que melhore a DPC às custas de uma maior densidade.

A escolha do agente de reticulação também traz seus benefícios e consequências. Uma temperatura de processo mais baixa é desejável do ponto de vista econômico e neste caso, o uso do peróxido de dicumila é indicado.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudar como diferentes tempos de prensagem afetam o teor de reticulação e outras propriedades das espumas.

Estudar o comportamento de outros agentes de expansão, como OBSH e TSH, a fim de compará-los com os expansores de azodicarbonamida.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CHÁVEZ, M. A.. **Influência do carbonato de cálcio nas propriedades físicas da espuma de EVA.** Campina Grande. 2007.
- (2) ANDRADE, J. E. P.; CORRÊA, A.R.. **Panorama da indústria mundial de calçados, com ênfase na América Latina.** BNDES Setorial. Rio de Janeiro. 2001.
- (3) RABELLO, M.. **Aditivação de Polímeros.** Artliber Editora Ltda. São Paulo. 2011.
- (4) FINK, J. K.. **Ethylene Vinyl Acetate Polymers.** Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Polyolefins and Styrenics. Scrivener Publishing LLC. 2010.
- (5) CARDELLO, M. A. MATÉRIA TÉCNICA. **Diretrizes na reticulação e expansão de EVA no processo de injeção direta.** Borracha Atual. 2013.
- (6) MILLS, N. **Polymer Foams Handbook.** Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide. 2007.
- (7) VERDEJO, R. **Gas Loss and Durability of EVA Foams used in Running Shoes.** School of Engeneering - Metallurgy and Materials. The University of Birmingham. 2003. 245 p.
- (8) **Cartilha de adesivos.** Associação Brasileira de Empresas de Componentes para Couro, Calçados e Artefatos (Assintecal). 2014.
- (9) DERDERIAN, T.; FREDERICK, E. C.; GROSS, A. L.. **Shock absorbing sole layer.** Patent US 4535553. 1985.
- (10) BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. **Handbook of elastomers – Second Edition, Revised and Expanded.** 2001. Taylor & Francis Group, LLC.
- (11) EAVES, D.. **Handbook of Polymer Foams.** Rapra Technology Limited. UK. 2004.
- (12) HSU, C.; CHOU, R. T.; WHELCHER, W. C.; OU, Y. T.. **Crosslinked foam of ethylene vinyl acetate copolymer and acid copolymer.** Patent US 6528550. 2003.

(13) FINK, J. K. Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Polyolefins and Styrenics. Scrivener Publishing LLC. 2010.

(14) LANDROCK, A. H. **Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture, and applications.** Lybrary of Congress Cataloging-in-Publication Data. United States. 1995.

(15) A Leading Chemical Company. Kum Yang CO., LTD. Sep 2017.

(16) ORIANI, S. R.; KARANDE, S. V.. **Crosslinked foams from blends of ethylene vinyl acetate and ethylene-styrene interpolymers.** Patent US 6111020. 2000.

(17) SIPAUT, C. S.; MANSA, R. F.; YUGIS, A. R.; MOHAMAD IBHAHIM, M. N.; ARIFF, Z. M.; ABDULLAH, A. A.. **The effect of different peroxide on LDPE foam.** Smithers Rapra Technology. Cellular Polymers, Vol 31, No. 3, 2012.

(18) BREMNER, T.; RUDIN, A. **Peroxide modification of linear low-density polyethylene: a comparison of dialkyl peroxides.** Institute for polymer reaserch, Department of Chemistry, University of Waterloo. Canadá.

(19) PINTO, G. A.; WOLF, C. R.; ENDRES, L. **Estudo da influência das matérias primas nas propriedades finais de placas expandidas de compostos à base de copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA).** Acta Scientiae. Canoas. Vol. 5. p 65-76. 2003.

(20) SHYU, H. Y.; SHYU, Y. S.. **EVA-based foamable composition and process for making biodegradable EVA foam.** Patent US 6201032. 2001.

(21) OU, Y. C.. **Method of making EVA shoe midsole.** Patent US 5177824. 1993.

(22) AZEVEDO, J. B.; CHAVEZ, M. A.; RABELLO, M. S. **Efeito de Reticulante na Morfologia e Propriedades Físico-Mecânicas de Espumas Poliméricas Obtidas com EVA e EPDM.** Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG. 2010.

(23) PARK, H. J.. **Ethylene vinyl acetate based film for crosslinked blown EVA foam, shoe components using the same, and method for manufacturing thereof.** Patent US 7056459. 2006.

- (24) LECLERC, A.. **Nonshrink cellular rubber composition**. Patent US 4003860. 1977.
- (25) ALLEN, R. D.; NEWMAN, S. T.; MITCHELL, S. R.; TEMPLE, R. I.; JONES, C. L.; BOER, C. R.; DULIO, S.. **Design of experiments for qualification of EVA expansion characteristics**. Elsevier. 2004.
- (26) BOLETIM TÉCNICO. **Glossário de termos aplicados a polímeros**. Braskem. Rio Grande do Sul. 2002.
- (27) CANEVAROLO JR, S. V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora. 1ª edição. 2004.
- (28) LOVISON, Viviane Meyer Hammel; BRITO, Karin Janete Stein; PACHECO, Genilson de Souza. **Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha**. 2ª Edição, São Leopoldo:Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2008.
- (29) GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B.. **Avaliação reológica de elastômeros e suas composições**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, no 4. 2004.
- (30) ASTM D2632 – 15; Standart Test method for Ruber Property – Resilience by Vertical Rebound; ASTM International, West Conshohocken, PA, United States. 2015.
- (31) XIE, Y.; LI, P.; ZHANG, J.; WANG, H.; QIAN, H.; YAO, W.. **Comparative studies by IR, Raman, and surface-enhanced Raman spectroscopy of azodicarbonamide, biurea and semicarbazide hydrochloride**. Elsevier. 2013.
- (32) PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J.. Introdução à espectroscopia. Cengage Learning. 2ª edição. 2015.
- (33) MANO, E. B. **Polímeros como materiais de Engenharia**. São Paulo. Blucher, 1991.
- ASTM 2240 – 15. **Standard Test Method for Rubber Property — Durometer Hardness**. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States. 2017.
- ASTM D2632 – 15; **Standart Test method for Ruber Property – Resilience by Vertical Rebound**; ASTM International, West Conshohocken, PA, United States. 2015.

ASTM D2765 – 16; **Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics**. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States. 2016.

ASTM D395 – 18; **Standard Test Methods for Rubber Property — Compression Set**. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States. 2018.

ASTM E1131 – 08; **Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States. 2014.

GRISON, E. C.. **Borracha e seus aditivos**. Cya Soluções químicas. Editora Letra & Vida. Porto Alegre, 2010.

\_\_\_\_\_. **Norma Interna – Análise por FTIR**. Ivoti. RS. 2019.

\_\_\_\_\_. **Norma Interna – Determinação do Teor de reticulação**. Ivoti. RS. 2019.

\_\_\_\_\_. **Norma Interna - Ensaio de Deformação a Compressão Permanente**. Ivoti. RS. 2015.

\_\_\_\_\_. **Norma Interna - Ensaio de Densidade**. Ivoti. RS. 2015.

\_\_\_\_\_. **Norma Interna - Ensaio de Dureza**. Ivoti. RS. 2015.

\_\_\_\_\_. **Norma Interna - Ensaio de Encolhimento**. Ivoti. RS. 2015.

\_\_\_\_\_. **Norma Interna - Ensaio de Resiliência**. Ivoti. RS. 2015.