

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA EDUARDA SCHNEIDER

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE AGENTES DE EXPANSÃO E RETICULAÇÃO
NAS PROPRIEDADES FINAIS DE PLACAS EXPANDIDAS DE EVA**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA EDUARDA SCHNEIDER

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE AGENTES DE EXPANSÃO E RETICULAÇÃO
NAS PROPRIEDADES FINAIS DE PLACAS EXPANDIDAS DE EVA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Orientador: César Liberato Petzhold

CIP - Catalogação na Publicação

Schneider , Daniela Eduarda
Avaliação da influência de agentes de expansão e
reticulação nas propriedades finais de placas
expandidas de EVA. / Daniela Eduarda Schneider . --
2021.
70 f.
Orientador: Cesar Liberato Petzhold.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. EVA. 2. Espumas poliméricas . 3. Design de
experimentos . 4. Análise estatística . I. Petzhold,
Cesar Liberato, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo o apoio para chegar até aqui e por sempre ser o meu porto seguro, apoiando as minhas decisões, confiando em minha trajetória e incentivando a seguir em frente.

Aos meus irmãos, pelo incentivo, carinho, amor e cumplicidade.

Ao Matheus Guilherme Engeroff, por sempre me apoiar e incentivar, pelo carinho e amor em todos os momentos.

Aos meus amigos e amigas, que sempre me apoiaram nesta trajetória, incentivaram e se fizeram presentes.

Ao Professor César Liberato Petzhold, meu orientador, por sua disponibilidade em me orientar, contribuições nas discussões e auxílio na elaboração deste trabalho.

À Braskem, pela oportunidade de estágio e pela disposição dos recursos para a realização deste trabalho.

Ao Nei Sebastião Domingues Jr., meu supervisor de estágio, por todo o conhecimento compartilhado, incentivo e apoio na realização deste trabalho.

Aos colegas da Braskem, em especial ao Murilo L. Sanson e Juliani Capra da Silva pela disponibilidade em ajudar, contribuição ao trabalho e todo o conhecimento compartilhado. Também aos colegas analistas do Centro de Inovação e Tecnologia da Braskem, por toda a disponibilidade em ajudar, contribuir e compartilhar conhecimento, sendo fundamental para a realização deste trabalho.

Aos colegas do LACOR e do laboratório de RMN – Central Analítica IQ da UFRGS, pela oportunidade de atuar como bolsista anteriormente, agregando conhecimento e experiências, gerando novas oportunidades.

RESUMO

O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) utilizado para a produção de espumas poliméricas vem ganhando grande interesse comercial devido as suas propriedades como resistência química e à abrasão, isolante térmico, baixa densidade, dentre outras. Para a formação das espumas, diversas formulações podem ser utilizadas e no setor calçadista há vários aditivos empregados atualmente. Este trabalho tem por objetivo investigar a influência de dois agentes de reticulação (bis peróxido e peróxido de dicumila) e dos teores de oxigênio ativo A[O] e de agente de expansão (CBA) nas propriedades finais de placas expandidas de EVA com teor de acetato de vinila de 28% em peso. Para isso utilizou-se um design de experimentos no modo fatorial completo, em uma replicação e randomizado, gerando uma matriz de experimentos de 18 amostras. As misturas foram realizadas em um misturador fechado, seguida por laminação em cilindro e posterior moldagem por compressão. A caracterização das amostras obtidas foi feita através das análises de medida de expansão, densidade, dureza (Shore O), resiliência, resistência à abrasão, deformação permanente à compressão (DPC) e ensaios de tração. A análise estatística dos dados obtidos mostra que o aumento no teor de CBA causa um decréscimo nos valores de densidade, dureza e nas propriedades de tração, e um acréscimo nos valores de resiliência e resistência à abrasão. Enquanto que o aumento no teor de A[O] leva ao aumento nos valores de densidade, dureza, tensão na ruptura e módulo, decrescendo os valores de DPC, alongamento na ruptura e resistência à abrasão. O peróxido de dicumila apresentou menores valores para densidade, dureza e módulo de tração e valores maiores para DPC, resiliência, alongamento na ruptura e resistência à abrasão em comparação com o bis peróxido.

Palavras-chave: EVA; espumas poliméricas; design de experimentos; análise estatística.

ABSTRACT

The ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) used for the production of polymeric foams has gained great commercial interest due to its properties such as low density, chemical and abrasion resistance, insulation capacity, among others. For the preparation of foams, several formulations can be used, and in the footwear sector there are several additives used. This work aims to investigate the influence of two crosslinking agents (bis peroxide and dicumyl peroxide) and the active oxygen A [O] and chemical blowing agent (CBA) contents on the final properties of expanded EVA foams with vinyl acetate content of 28% by weight. For this, a design of experiments in full factorial mode, in one replication and randomized mode was used, generating an experiment matrix of 18 samples. The mixtures were carried out in a closed mixer, followed by rolling in a cylinder and subsequent compression molding. The characterization of the foams was made through the analysis of expansion, density, hardness (Shore O), resilience, abrasion resistance, compression set (CS) and tensile properties. Statistical analysis of the data obtained shows that the increase in CBA content causes a decrease in density, hardness and tensile properties, and an increase in resilience and abrasion wear values. While the increase in the A [O] content leads to an increase in the values of density, hardness, stress at break and modulus, decreasing the values of CS, elongation at break and abrasion wear. Dicumyl peroxide had lower values for density, hardness and tensile modulus and higher values for CS, resilience, elongation at break and abrasion wear compared to bis peroxide.

Keywords: EVA; polymeric foams; design of experiments; statistical analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Monômeros de etileno e acetato de vinila (adaptado de (3)).	14
Figura 2: Mecanismo de formação e crescimento das células no processo de formação de espumas poliméricas (● gás dissolvido no fundido; ○ célula) (5).	16
Figura 3: Fórmula estrutural da Azodicarbonamida (ADC).	19
Figura 4: Mecanismo de reticulação do EVA via peróxidos (adaptado de (9)).	21
Figura 5: Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica do peróxido de dicumila (10).	22
Figura 6: Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica do bis peróxido (10).	23
Figura 7: Gráfico de Pareto para expansão a frio. Linha de referência em vermelho.	32
Figura 8: Gráfico de distribuição normal dos resíduos para expansão a frio.	34
Figura 9: Gráfico de efeitos principais para a expansão a frio.	36
Figura 10: Gráfico de Pareto para densidade.	37
Figura 11: Gráfico de efeitos principais para densidade.	38
Figura 12: Gráfico de Pareto para dureza.	38
Figura 13: Gráfico de efeitos principais para dureza.	39
Figura 14: Gráfico de Pareto para resiliência.	40
Figura 15: Gráfico de interação para resiliência.	40
Figura 16: Variação da resiliência em função do teor de peróxido de dicumila.	42
Figura 17: Variação da resiliência em função do teor de bis-peróxido.	43
Figura 18: Gráfico de Pareto para abrasão.	44
Figura 19: Gráfico de efeitos principais para abrasão.	44
Figura 20: Gráfico de Pareto para DPC com linha de referência (vermelha pontilhada).	45
Figura 21: Gráfico de efeitos principais para DPC.	46
Figura 22: Gráfico de interação para DPC.	47
Figura 23: Gráfico de Pareto para alongamento na ruptura.	47
Figura 24: Gráfico de efeitos principais para alongamento na ruptura.	48
Figura 25: Gráfico de Pareto para tensão na ruptura.	49
Figura 26: gráfico de efeitos principais para tensão na ruptura.	49
Figura 27: Gráfico de Pareto para o módulo a 300%.	50

Figura 28: Gráfico de efeitos principais para o módulo a 300%.	50
Figura 29: Gráfico de interação para expansão a frio.	55
Figura 30: Gráfico de Pareto para expansão a quente.....	56
Figura 31: Gráfico de distribuição normal para expansão a quente.	56
Figura 32: Gráfico de efeitos principais para expansão a quente.....	57
Figura 33: Gráfico de interação para expansão a quente.	58
Figura 34: Gráfico de distribuição normal para densidade.	58
Figura 35: Gráfico de interação para densidade.	59
Figura 36: Gráfico de distribuição normal para dureza.....	60
Figura 37: Gráfico de interação para dureza.....	61
Figura 38: Gráfico de efeitos principais para resiliência.	61
Figura 39: Gráfico de distribuição normal para resiliência.....	62
Figura 40: Gráfico de distribuição normal para abrasão.....	63
Figura 41: Gráfico de interação para abrasão.	64
Figura 42: Gráfico de distribuição normal para DPC.	64
Figura 43: Gráfico de distribuição normal para alongamento na ruptura.....	65
Figura 44: Gráfico de interação para alongamento na ruptura.	66
Figura 45: Gráfico de distribuição normal para tensão na ruptura.....	67
Figura 46: Gráfico de interação para tensão na ruptura.	68
Figura 47: Gráfico de distribuição normal para o módulo a 300%.....	68
Figura 48: Gráfico de interação para o módulo a 300%.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da resina de EVA HM 728.....	25
Tabela 2 - Fatores e seus respectivos níveis.	26
Tabela 3 - Propriedades dos peróxidos DCP e bis peróxido e suas quantidades em phr respectivas aos teores de A[O].	27
Tabela 4: Análise de variância para fatores que afetam a expansão (a frio).....	34
Tabela 5 - Variação da densidade e da resiliência com o teor de CBA.....	41
Tabela 6 - Análise de variância para expansão a quente.....	57
Tabela 7 - Análise de variância para densidade.....	59
Tabela 8 - Análise de variância para dureza.	60
Tabela 9 - Análise de variância para resiliência.	62
Tabela 10 - Análise de variância para abrasão.	63
Tabela 11 - Análise de variância para DPC.	65
Tabela 12 - Análise de variância para alongamento na ruptura.	66
Tabela 13 - Análise de variância para tensão na ruptura.	67
Tabela 14 - Análise de variância para o módulo a 300%.	69

LISTA DE ABREVIATURAS

- PEBD – Polietileno de baixa densidade
- PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear
- PEAD – Polietileno de alta densidade
- EVA – Copolímero de etileno e acetato de vinila
- DPC – Deformação permanente à compressão
- DCP – Peróxido de dicumila
- VA – Acetato de vinila
- A[O] – oxigênio ativo
- CBA – agente expensor
- ADC – Azodicarbonamida
- CS – Compression Set

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	COPOLÍMERO (ETILENO-ACETATO DE VINILA)	13
3.2	ESPUMAS	14
3.3	AGENTES DE EXPANSÃO	17
3.3.1	Azodicarbonamida	18
3.4	AGENTES DE RETICULAÇÃO	19
3.4.1	Peróxido de Dicumila	22
3.4.2	Bis (2-t- butil peróxi-isopropil) benzeno (Bis peróxido)	23
3.5	FORMULAÇÃO DOS COMPOSTOS DE EVA	23
3.6	APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA CALÇADISTA	24
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
4.1	MATERIAIS	25
4.2	MÉTODOS	25
4.2.1	Design de Experimentos	25
4.2.2	Preparo das amostras	27
4.2.3	Caracterização das placas de EVA	28
4.2.4	Análise dos dados	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	EXPANSÃO	32
5.2	DENSIDADE	36
5.3	DUREZA	38
5.4	RESILIÊNCIA	39
5.5	ABRASÃO	43
5.6	DEFORMAÇÃO PERMANENTE À COMPRESSÃO	45
5.7	ENSAIOS DE TRAÇÃO	47
5.7.1	Alongamento na ruptura	47
5.7.2	Tensão na ruptura	48
5.7.3	Módulo 300%	50

6 CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS.....	52
APÊNDICE – GRÁFICOS GERADOS NA ANÁLISE DO EXPERIMENTO	
FATORIAL	55

1 INTRODUÇÃO

As espumas poliméricas vêm ganhando grande interesse comercial devido as suas propriedades como leveza, resistência química, resistência à abrasão, absorção de choque e isolamento acústico, por exemplo. Alguns dos materiais comercialmente utilizados para a produção de espumas poliméricas são o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polipropileno (PP) e o copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) (1).

O EVA na forma de espuma é amplamente utilizado no setor calçadista, especialmente em entressolas, uma vez que tem a capacidade de conferir leveza e maciez à peça. O EVA representa 9% do consumo mundial de todos os materiais utilizados na confecção de solados, sendo que no Brasil cerca de 65% do EVA produzido é destinado para aplicação em espumas, dos quais 85% para o setor calçadista (2).

As espumas são materiais constituídos de duas fases: uma sólida de matriz polimérica e outra gasosa proveniente da decomposição térmica do agente expensor (2). A produção industrial envolve três etapas características: formação da manta polimérica, reticulação e expansão. Um dos processos mais utilizados é a moldagem por compressão, onde é feita a mistura dos ingredientes da formulação e posterior prensagem da manta, que através da aplicação de pressão e temperatura ocorrem os processos de reticulação e expansão. Neste processo normalmente se utilizam peróxidos orgânicos como agentes de reticulação e a azodicarbonamida como agente de expansão (1). Outros aditivos também podem ser adicionados à formulação e, atualmente, existem muitas opções no mercado, que podem conferir melhor processamento ao material e aprimoramento de propriedades específicas (2).

Apesar de o uso do EVA estar em alta no setor calçadista, poucos estudos sobre a influência dos componentes das formulações, e da interação dos mesmos, estão relatados na literatura. Não sendo clara tal influência e quais os melhores parâmetros de formulação para obtenção de espumas com características específicas.

Este trabalho tem por objetivo estudar e compreender os efeitos de diferentes tipos de peróxidos e dos teores de peróxido orgânico e de agente expensor nas propriedades finais de espumas de EVA.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência dos agentes de reticulação e expansão nas propriedades finais de compostos expandidos de EVA, avaliando a atuação individual e conjunta de cada um dos aditivos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência de dois diferentes tipos de peróxidos nas propriedades finais de compostos expandidos de EVA.
- Verificar o melhor teor de agente de expansão e de reticulação para os compostos expandidos de EVA de acordo com as propriedades desejadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COPOLÍMERO (ETILENO-ACETATO DE VINILA)

O copolímero de Etileno-Acetato de Vinila (EVA) faz parte da família das poliolefinas, composta por polímeros termoplásticos, que são caracterizadas por sua resistência, flexibilidade e resistência a químicos e à abrasão (3).

O EVA é um copolímero randômico obtido pela copolimerização do etileno com acetato de vinila (VA) em altas pressões. Tais copolímeros são resultado da união aleatória de seus monômeros e apresentam propriedades intermediárias entre os homopolímeros que seriam resultantes de cada monômero, dependendo estas das proporções envolvidas (3). A estrutura dos homopolímeros está representada a seguir.

vêm ganhando grande interesse devido a suas características tecnológicas, comerciais e ambientais, bem como sua variedade de propriedades como resistência química, resistência à água, baixa densidade, desempenho de absorção de impacto, isolamento térmico, dentre outras (1).

A produção dessas espumas ocorre em três principais etapas: formação do laminado, reticulação e formação da espuma (expansão). Essas etapas podem ser combinadas e executadas de diferentes maneiras (1).

O processo de formação da espuma, durante a expansão, envolve as etapas de formação da bolha, chamada de nucleação, crescimento das bolhas e estabilidade das bolhas. Na primeira etapa ocorre a formação de bolhas de gás em um sistema líquido. Se este for homogêneo, o processo é chamado de autonucleação/ nucleação homogênea. Se houver inicialmente uma segunda fase, na forma de sólidos finamente divididos, as bolhas se formam mais facilmente na interface líquido-sólido, sendo chamado, nesse caso, de nucleação heterogênea, onde as partículas sólidas são chamadas de agentes nucleantes. Com a presença desses agentes, a formação das bolhas ocorre de maneira mais rápida e com menor concentração de gás do que na ausência dos agentes nucleantes. O tamanho dos espaços livres, ou seja, dos vazios no emaranhado das cadeias, na estrutura de um polímero e a quantidade de moléculas de agente expensor que conseguem penetrar nesses espaços livres depende da estrutura e das propriedades do polímero. Assim, um mesmo agente expensor utilizado para diferentes polímeros terá taxas de volatilização diferentes (5).

Para um dado volume de espuma, o crescimento das células será mais estável na presença de poucas células grandes do que na presença de muitas células de tamanho pequeno. Isso favorece a combinação ou coalescência das células, levando a perda de bolhas finas e ao crescimento do tamanho das células maiores. A pressão crítica para que ocorra o crescimento das células depende da quantidade de CBA utilizado, da temperatura de fusão do material e da reologia da massa fundida (5).

Sistemas onde as fases líquida e gasosa coexistem não são facilmente estabilizados. Isso porque as bolhas que já se formaram na espuma podem continuar expandindo, se combinando, entrando em colapso e rompendo-se, pelo

fato de que essas bolhas são termodinamicamente instáveis e porque a pressão de gás em uma bolha pequena é maior do que em uma bolha grande (5).

Na solidificação das bolhas ocorre uma mudança de um sistema do estado gás-líquido para um estado gás-sólido, sendo a taxa de solidificação afetada pela transferência de calor, quantidade de gás liberada do fundido e decomposição do CBA (5).

A Figura 2 representa o processo de formação das espumas. Inicialmente (Figura 2 (a)) o laminado contendo o polímero e o CBA começa a ser aquecido e com o aumento da temperatura (Figura 2 (b)) o CBA começa a se decompor. Na medida em que a decomposição começa a ocorrer em maior intensidade (Figura 2 (c) e (d)) atinge-se um ponto em que a quantidade de gás gerada excede a solubilidade do gás no fundido, formando uma matriz supersaturada e criando condições para a nucleação. Parte do CBA que não se decompôs provoca a nucleação. O crescimento das células pode ser observado na Figura 2 (e), (f), (g) e (h). Quando a célula é formada seu crescimento ocorre pela difusão do gás em solução na fase líquida do polímero para dentro da célula. O crescimento ocorre até que a pressão atinja um ponto de equilíbrio com a tensão superficial das paredes da célula (5).

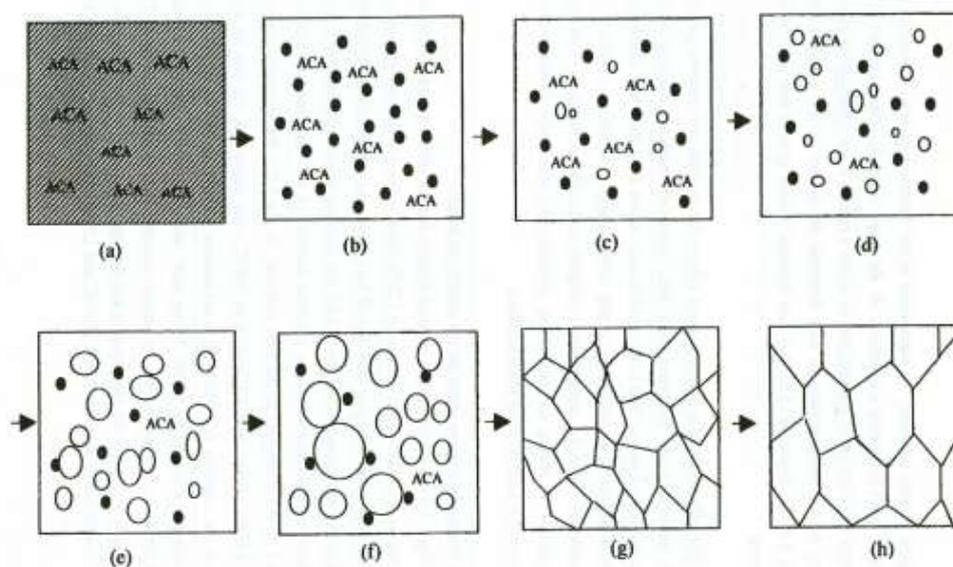


Figura 2: Mecanismo de formação e crescimento das células no processo de formação de espumas poliméricas (● gás dissolvido no fundido; ○ célula; ACA = CBA) (5).

3.3 AGENTES DE EXPANSÃO

O agente de expansão é definido como uma substância capaz de produzir uma estrutura celular em uma massa de polímero. Ele pode ser um gás que expande quando a pressão é liberada, um líquido que desenvolve células quando se transforma em gases ou um agente químico que se decompõem ou reage sob influência de calor ou catalisador formando gás. O agente expensor desempenha um papel muito importante na fabricação das espumas poliméricas, sendo fator dominante que controla a densidade da espuma e também afeta a sua microestrutura celular e morfológica, o que define o desempenho final do material (6).

Os agentes de expansão podem ser classificados em químicos ou físicos. Os químicos são geralmente sólidos em condições padrão de temperatura e pressão e passam por uma transformação química para a produção do gás. Os agentes físicos, por sua vez, geralmente são líquidos ou gasosos nas condições normais de temperatura e pressão e sofrem uma mudança reversível de estado ou expansão (6).

Os agentes químicos de expansão, CBA do inglês *Chemical Blowing Agent*, serão abordados de forma mais detalhada, visto que neste trabalho utilizou-se um CBA. Estes materiais liberam gás nas condições do processamento da espuma devido a sua decomposição térmica ou por reações químicas. Em geral, o uso de CBA resulta na decomposição da molécula original em um ou mais gases para a expansão do polímero e um ou mais resíduos sólidos que permanecem na espuma. Os gases geralmente produzidos são N_2 e CO_2 . A razão pela qual os CBA são amplamente utilizados é de que eles necessitam de poucos ajustes das linhas de produção de termoplásticos. Outros benefícios do CBA são a ampla janela de aplicação, a autonucleação e o menor tamanho de célula. Algumas desvantagens do CBA incluem a dificuldade em reciclar produtos não conformes e também a contaminação por resíduos sólidos ou não reagidos do CBA (6).

Para a escolha do CBA alguns fatores devem ser considerados. O primeiro deles é a temperatura de liberação do gás, a qual deve corresponder à temperatura de processamento do polímero. Se a temperatura de decomposição do CBA estiver

significativamente acima da temperatura de processamento, haverá pouca ou nenhuma formação de espuma. Enquanto que uma temperatura de decomposição do CBA muito abaixo da temperatura do processamento pode resultar em células defeituosas, na forma rompida, comprometendo a estrutura e a qualidade da superfície da pele do material. Estando a temperatura do processo de acordo com a temperatura de decomposição do CBA, há a liberação de gás em uma taxa controlável e rápida, e o rendimento do gás deve ser compatível com a densidade desejada. Outra consideração importante na escolha do CBA é de que os produtos de reação e os resíduos de CBA devem ser compatíveis com o material a ser espumado e ter pouco ou nenhum efeito prejudicial nas propriedades ou na cor do produto. Os produtos de decomposição não devem reagir com o retardador de chama, estabilizador ou outros aditivos, e também não devem causar danos aos equipamentos e ferramentas utilizados no processamento (6).

Uma categoria de CBA são os chamados CBA exotérmicos, os quais geram calor durante a sua decomposição. Isso implica que uma vez que a decomposição começa é difícil de interrompê-la antes que a decomposição total seja atingida. O que resulta em decomposição rápida em uma faixa estreita de temperatura. O principal gás liberado dos CBA exotérmicos é o N_2 e, para espumas, normalmente se utiliza uma percentagem de 0,3-0,5% em peso (6).

3.3.1 Azodicarbonamida

A azodicarbonamida (ADC) é o produto químico mais comumente utilizado no mundo como agente de expansão. O material puro se decompõe em temperaturas na faixa de 205-215°C, liberando $220 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ de gás, majoritariamente N_2 e em menores quantidades CO , CO_2 e NH_3 . Sua temperatura de decomposição pode ser reduzida para em torno de 150°C através da adição de ativadores, como por exemplo, o óxido de zinco, estearato de zinco, ureia, aminas de álcool, ácidos orgânicos e etc., permitindo a combinação do método de processamento desejado e do polímero a ser espumado. Praticamente todos os tipos de borracha e plástico podem ser espumados com ADC, com exceção dos polímeros sensíveis à amônia (6).

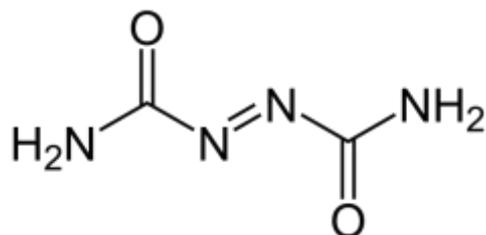


Figura 3: Fórmula estrutural da Azodicarbonamida (ADC)

O tamanho das partículas da ADC influencia a densidade da espuma, uma vez que quanto maior for a sua área superficial, maior será a taxa de decomposição da mesma (2).

3.4 AGENTES DE RETICULAÇÃO

A reticulação pode se dar por duas principais vias: reticulação física, que utiliza irradiação, ou química, que faz uso de agentes de reticulação como peróxidos, por exemplo (1).

A presença de peróxidos em materiais poliméricos gera redes tridimensionais ou a reticulação nas matrizes poliméricas, alterando as propriedades do polímero por meios químicos, térmicos ou mecânicos. No entanto, a reticulação e a cisão da cadeia ocorrem simultaneamente, e o processo é controlado principalmente pela concentração de peróxido e pela temperatura. Na fabricação de espumas de poliolefinas reticuladas a expansão da espuma e a estabilização das células dependem do grau de reticulação. As reações de reticulação são aquelas que levam a formação de materiais insolúveis e infusíveis em que as cadeias são unidas para formar uma rede de estrutura tridimensional. A reticulação proporciona uma estabilização das bolhas durante a expansão e fornece a resistência do produto celular ao colapso térmico. É necessário ter um equilíbrio quanto à concentração dos agentes de reticulação, pois uma quantidade baixa irá gerar um grau insuficiente de reticulação que resulta em células instáveis e falta de uniformidade na espuma. Enquanto que uma concentração elevada provoca reticulação excessiva que pode restringir a expansão da espuma, levando a maiores densidades. A eficiência da reticulação é definida como sendo a proporção entre o grau de reticulação produzido e o número de mols de unidades peróxido decompostas (7).

A reticulação via peróxidos segue um mecanismo proposto na Figura 4. A primeira etapa envolve a decomposição térmica do peróxido a altas temperaturas, gerando radicais livres alcóxi, representados por R_1 e R_2 . Estes podem sofrer uma nova cisão gerando radicais livres metil (R_3). Os radicais formados são espécies muito reativas que dão início à etapa de propagação, onde reagem com o EVA, provocando a abstração de um átomo de hidrogênio ligado ao carbono terciário do grupo acetato das unidades repetitivas de VA, ou do hidrogênio metilênico das unidades repetitivas do etileno. Dessa forma, obtêm-se um radical na cadeia polimérica, o qual reage com outra cadeia de polímero com radical. Assim, a reticulação é formada através da terminação por combinação de macrorradicais de EVA, o que leva a uma estrutura de rede com ligações carbono-carbono covalentes cruzadas (8) (9).

A escolha do peróxido depende da temperatura de fusão do polímero base utilizado, da temperatura de decomposição do agente de expansão, do tempo de meia-vida do peróxido e da eficiência da reticulação. Escolhido o peróxido, a seleção da condição ideal de tempo-temperatura bem como a quantidade adequada de agente de reticulação é imprescindível para obter-se uma reticulação ideal. Normalmente, os peróxidos utilizados na reticulação de espumas poliméricas iniciam sua decomposição em temperaturas na faixa de 80-120°C (7).

As diferentes taxas de decomposição do peróxido são um dos principais fatores considerados na escolha de determinado peróxido para a aplicação pretendida, sendo que essa taxa de decomposição é expressa em termos de meia-vida, que é definida como o tempo necessário para decompor a metade da concentração do peróxido. Isso porque a decomposição do peróxido bifuncional ocorre por meio de um processo de duas etapas, envolvendo a formação de uma espécie radical alquil intermediária. O tempo de vida desta espécie irá alterar a classificação geral de eficiência dos peróxidos. As moléculas resultantes da decomposição dos peróxidos abstraem o hidrogênio do polímero formando ligações primárias entre as macromoléculas, o que resulta no retículo tridimensional (10) (2).

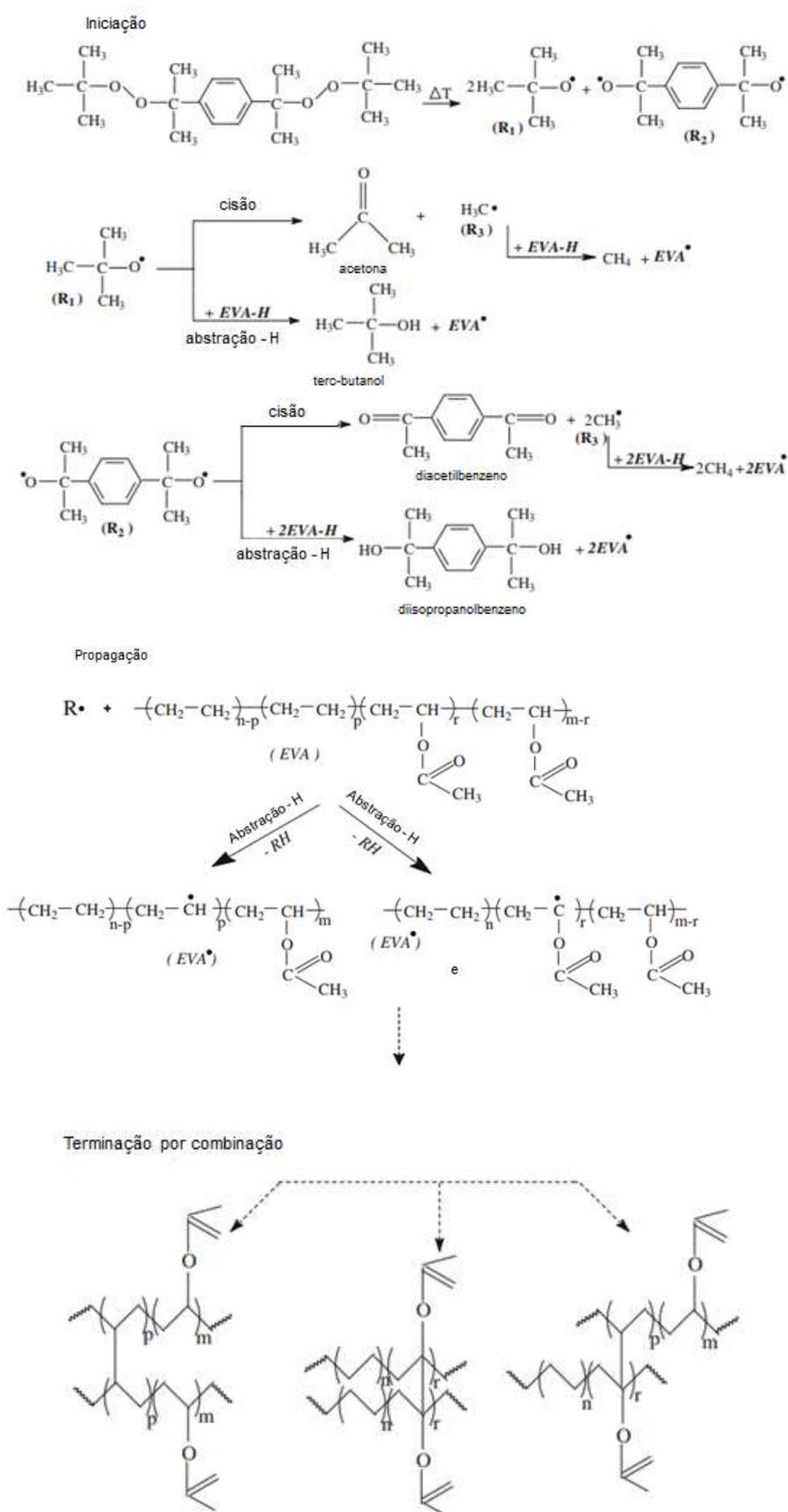


Figura 4: Mecanismo de reticulação do EVA via peróxidos (adaptado de (9)).

A seguir serão apresentados os dois tipos de peróxido estudados neste trabalho. Para ambos, o processo de decomposição se dá em duas etapas. A primeira etapa envolve a clivagem da ligação oxigênio-oxigênio, produzindo radicais alquil. Na segunda etapa, um radical metil é produzido de cada fragmento de radical alquil pelo processo de cisão β . As reações de decomposição de cada peróxido são apresentadas na sequência (11).

3.4.1 Peróxido de Dicumila

O peróxido de dicumila (DCP) é um dos peróxidos amplamente utilizados devido a sua taxa de decomposição favorável em temperaturas normais de processamento do polietileno. Ele se mostra eficaz na introdução de ramificações de cadeia longa em polietilenos lineares e, em baixas concentrações, altera favoravelmente a distribuição do peso molecular (10). O DCP possui temperatura de decomposição de 179°C (12).

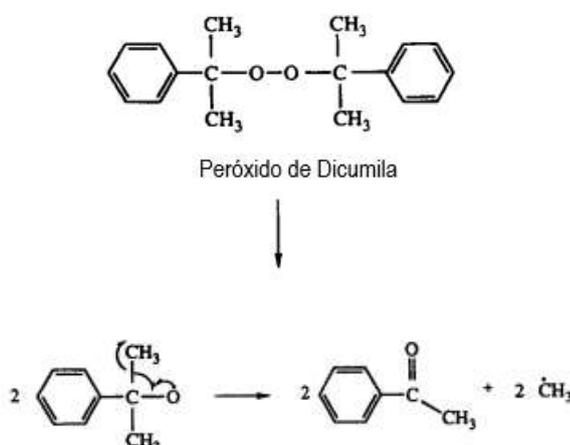


Figura 5: Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica do peróxido de dicumila (11).

O DCP possui algumas restrições quanto ao seu uso devido ao odor característico gerado pelos seus produtos de decomposição: acetofenona e cumil álcool (2).

3.4.2 Bis (2-t- butil peróxi-isopropil) benzeno (Bis peróxido)

Em comparação com o DCP o bis peróxido é menos eficiente, sendo normalmente associado a um coagente com a finalidade de promover um aumento na densidade das ligações (2). Sua temperatura de decomposição é de 185°C (12).

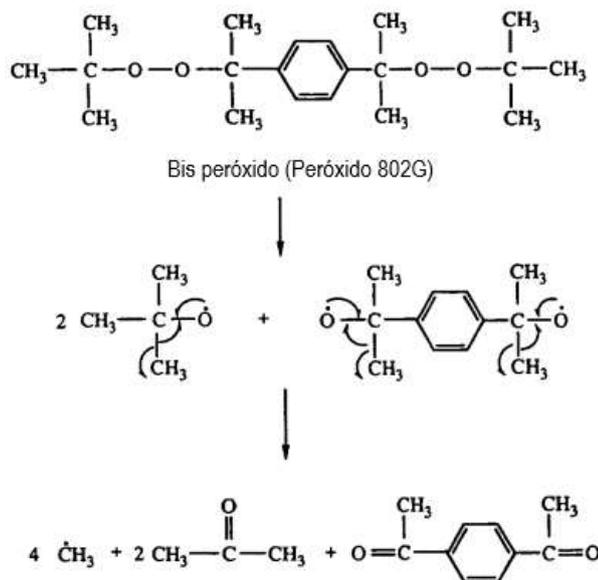


Figura 6: Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica do bis peróxido (11).

3.5 FORMULAÇÃO DOS COMPOSTOS DE EVA

As matérias primas utilizadas na fabricação de espumas poliméricas são o polímero base, agente de reticulação (para as espumas que são reticuladas via processo químico), expensor e outros aditivos utilizados como auxiliares de processamento ou para conferir propriedades específicas à espuma (1).

Ativadores são adicionados com o objetivo de reduzir a temperatura de decomposição do agente expensor, de forma que ela fique compatível com a temperatura do processo e também da reticulação. Geralmente se faz uso de óxidos metálicos, sais ou complexos organometálicos, sendo comumente utilizados o óxido de zinco ou magnésio e estearato de zinco. A concentração de ativador varia dependendo do tipo de agente expensor utilizado, estando normalmente na faixa

entre 1 e 10 phr, nomenclatura utilizada na formulação de borrachas que significa a quantidade de material por 100 partes em peso de borracha (do inglês – *per hundred rubber*) (2) (13).

Com o intuito de reduzir os custos da formulação normalmente se faz a adição de cargas. Como exemplos amplamente utilizados na indústria tem-se os carbonatos de cálcio e de magnésio, em faixas de concentração entre 5 e 20 phr (2).

Auxiliares de processamento também são utilizados de modo a facilitar o mesmo, a estearina é um exemplo de lubrificante utilizado comercialmente, empregando-se faixas de 0,5 a 2 phr (2).

3.6 APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA CALÇADISTA

No setor calçadista uma demanda por novos produtos ou combinação de materiais já existentes com aqueles que apresentam densidades menores é uma demanda crescente. O EVA, na forma de espuma, é amplamente utilizado nesse setor para a confecção de solas e palmilhas, e surgiu como uma substituição a borracha microporosa, já que o mesmo apresenta boas propriedades mecânicas aliadas a uma baixa densidade e resistência à abrasão. Outra vantagem do EVA é a de que ele permite vários tipos de coloração, ampliando a faixa de produtos que podem ser criados (8).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia aplicada neste trabalho bem como os materiais e os métodos de produção e de caracterização das amostras serão descritos neste capítulo. Para a avaliação da influência do teor de agente de expansão e de reticulação, bem como a influência do tipo deste último foram avaliadas 18 amostras, de diferentes formulações, produzidas com uma resina de EVA com 28% em peso de acetato de vinila.

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho utilizou-se uma resina de EVA com 28% em peso de acetato de vinila, a qual é fabricada pela Braskem com o nome comercial HM 728 e possui as seguintes características apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 1 - Propriedades da resina de EVA HM 728.

Propriedades	HM 728
Conteúdo de VA % (w/w)	28
Índice de fluidez (g/10min)	6
Dureza (Shore A / D)	80 / 25
Densidade (g/cm³)	0,950
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental – ESCR (h/F50)*	>300
Ponto de Fusão	77°C
Ponto de amolecimento Vicat – 10 N	79°C

*ensaio realizado em placa de 2mm, 100% Igepal, 50°C

Fonte: BRASKEM, 2021

Como agentes de reticulação utilizaram-se dois diferentes tipos de peróxido: o Luperox DCP, que é o peróxido de dicumila com pureza >99%, e o Luperox 802G, que é o Bis (2-t-butil peróxi-isopropil) benzeno, também chamado de bis peróxido, com concentração de 40% em carbonato de cálcio. Ambos os peróxidos são fabricados pela Arkema Química Ltda. Como agente de expansão utilizou-se a azodicarbonamida. Além do polímero base, agente expensor e de reticulação, os demais componentes das formulações foram carbonato de cálcio, óxido de zinco e estearina.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Design de Experimentos

Um experimento fatorial completo geral, aleatorizado e com uma replicação foi desenhado com o auxílio do software Minitab® 19.2020.1 (64-bit), tendo como

fatores o tipo de peróxido, o teor de agente de reticulação, expresso em termos de quantidade de oxigênio ativo (A[O]), e o teor de agente de expansão. A Tabela 2 apresenta os fatores e seus respectivos níveis.

Tabela 2 - Fatores e seus respectivos níveis.

Fator	Níveis		
Peróxido	Dicumila	Bis – 40%	
A [O]	0,06426	0,07371	0,08316
Agente expensor (phr)	1,5	2,25	3,0

A Tabela 3 apresenta as quantidades, em phr, para os dois tipos de peróxido conforme o teor de A [O]. Este último foi determinado através do cálculo abaixo.

onde,

n é o número de ligação oxigênio – oxigênio;

P a pureza do peróxido;

M a massa molar.

Obtendo-se os valores de A[O] de 0,0378 e 0,0586 para o bis peróxido e DCP, respectivamente. A relação entre a quantidade, em phr, dos dois diferentes peróxidos é dada pela equação:

$$\frac{P_1 \cdot n_1}{M_1} = \frac{P_2 \cdot n_2}{M_2}$$

Assim, ao utilizar-se 1,7 phr de bis peróxido temos o teor de 0,06426 de A[O], o que corresponde à 1,1 phr de peróxido de dicumila.

Tabela 3 - Propriedades dos peróxidos DCP e bis peróxido e suas quantidades em phr respectivas aos teores de A[O].

	Bis-peróxido	DCP
n	2	1
P	0,4	0,99
M	338,4876 g/mol (14)	270,3715 (15)
A[O]	phr	
0,06426	1,7	1,1
0,07371	1,95	1,26
0,08316	2,2	1,42

Os demais componentes da formulação tiveram suas quantidades fixadas em 100 phr de polímero base (HM 728), 2 phr para óxido de zinco, 10 phr de carbonato de cálcio e 1 phr de estearina.

4.2.2 Preparo das amostras

As amostras de EVA expandido foram produzidas no Centro de Inovação e Tecnologia (CTI) da empresa Braskem seguindo um procedimento padrão. Primeiramente realizou-se a pesagem das matérias primas em uma balança semi-analítica, pesando o peróxido e agente expensor em recipientes separados. Após os ingredientes foram misturados em um Kneader modelo XSN-5 por 15 – 20 minutos respeitando a seguinte ordem: primeiramente adiciona-se 90% do polímero e procede-se a sua fundição, após adiciona-se o restante do polímero juntamente com os demais ingredientes.

Após a mistura o material foi laminado em um cilindro (Mecanoplast) a 50°C para a formação de uma lâmina de espessura aproximada de 1,7 mm. Esta lâmina foi cortada nas dimensões do molde da prensa 10x10 cm e pesou-se uma quantidade de aproximadamente 95 g para a prensagem. A prensagem foi realizada a temperatura de 179°C, com pressão de 15 ton por um tempo de 480 s em uma prensa hidráulica no Instituto SENAI – São Leopoldo – RS. Imediatamente após a prensagem foi realizada a medição da expansão a quente. Então, as amostras foram

climatizadas por um período de 48h em ambiente de umidade e temperatura controlada (50 ± 5 % umidade relativa do ar; 23 ± 2 °C).

4.2.3 Caracterização das placas de EVA

As amostras produzidas foram caracterizadas através de medidas de expansão, densidade, dureza, resiliência, resistência à abrasão, deformação permanente à compressão e ensaios de tração. Essas análises foram realizadas nos laboratórios do Centro de Inovação e Tecnologia (CTI) da Braskem – Triunfo –RS.

As metodologias utilizadas seguiram normas internacionais, as quais estão citadas ao longo do texto.

4.2.3.1 Densidade

A densidade, também chamada de massa específica, corresponde à massa por unidade de volume do material, e é expressa em g/cm³. Esta propriedade é diretamente proporcional à expansão (13).

A densidade foi determinada segundo o método por deslocamento de líquido conforme a norma ASTM D792. Utilizou-se corpos de prova cilíndricos com diâmetro de aproximadamente 1 cm, retirados das placas sem alteração na espessura.

4.2.3.2 Expansão

A expansão é uma medida muito importante para os compostos de EVA expandido, sendo uma propriedade que faz com que o EVA aumente de tamanho. Tal medida toma como base a diferença entre o volume após a expansão e reticulação, ou seja, da placa produzida, e o volume da matriz utilizada na prensagem (13).

A medida da expansão à quente (E_i) foi realizada imediatamente após a prensagem e a expansão a frio (E_f) foi determinada após um período de 40h de

condicionamento da amostra em ambiente de umidade e temperatura controlada (50 ± 5 % umidade relativa do ar; 23 ± 2 °C).

4.2.3.3 Dureza

A medida da dureza pode ser definida como sendo a medida da resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada (13).

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 2240, utilizando-se um durômetro digital Shore 0 com suporte, ambos da marca Bareiss. Fez-se a leitura em 5 pontos centrais distintos do corpo de prova, mantendo-se a carga por 5 s.

4.2.3.4 Resiliência

A resiliência é uma medida da quantidade de energia devolvida pelo sistema após a aplicação de um esforço de impacto. Sua determinação é especialmente importante em espumas destinadas à confecção de solados no setor calçadista que visam maior conforto e desempenho do produto final (2).

O ensaio de resiliência foi realizado conforme a norma DIN 53512:2000. O resultado fornece informações sobre o caráter elástico do material, onde um material totalmente elástico apresenta uma resiliência de 100% enquanto que um material absorvedor possui 0% de resiliência (2).

4.2.3.5 Abrasão

A resistência à abrasão é definida como sendo a resistência imposta pelos materiais ao desgaste quando em contato com uma superfície móvel e abrasiva. Os resultados de abrasão, portanto, indicam desgaste, quanto maior o valor, menor é a resistência (13).

O ensaio de abrasão foi realizado conforme a norma ISSO 4649:2017, utilizando-se uma carga de 5N e o índice da lixa foi determinado com borracha padrão BAM.

4.2.3.6 Deformação Permanente à Compressão

A deformação permanente à compressão (DPC) corresponde ao grau de deformação residual subsistente apresentado por um corpo de prova padrão certo tempo após a remoção da carga que a produziu. Este ensaio tem por objetivo verificar a capacidade dos materiais elastoméricos reticulados de reterem suas propriedades elásticas depois de ações prolongadas em esforços de compressão (13).

O DPC foi realizado segundo a norma ASTM D395, com compressão de 50% a 50 °C por 6 h em corpos de prova cilíndricos de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro. Após a compressão a amostra foi resfriada a temperatura ambiente por 30 minutos e então se realizou as medidas de espessura, com o auxílio de um espessímetro digital de bancada. O cálculo da DPC foi realizado de acordo com a equação abaixo:

onde,

e_0 é a espessura inicial do corpo de prova;

e_f é a espessura do corpo de prova após o ensaio de DPC;

e_e é a espessura do espaçador.

4.2.3.7 Ensaio de Tração

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D638, com uma velocidade de 500 mm/min e com a medida de deformação realizada através de um extensômetro óptico. As amostras passaram por uma preparação prévia de redução para espessuras na faixa de 3 – 4 mm e os corpos de prova foram estampados

conforme tipo IV da norma. Através deste ensaio é possível se determinar as seguintes propriedades: alongamento na ruptura, tensão na ruptura e módulo a 300%, as quais são descritas a seguir.

4.2.3.7.1 Alongamento na ruptura

O alongamento na ruptura é definido como sendo o alongamento entre dois pontos marcados no corpo de prova, em uma distância padrão, e produzido pela aplicação de uma força até a ruptura. O resultado é expresso em porcentagem da distância inicial entre os centros dos dois pontos marcados (13).

4.2.3.7.2 Tensão na ruptura

A tensão na ruptura corresponde à força por unidade de área da seção original do corpo de prova necessária para rompê-lo. Sua unidade usual é o MPa (13).

4.2.3.7.3 Módulo 300%

O módulo corresponde à força em um determinado valor de alongamento específico, neste caso 300%. Sua unidade usual é o MPa e geralmente é utilizado para fins de comparação entre diferentes amostras/materiais (16).

4.2.4 Análise dos dados

Os dados obtidos foram avaliados através de análises de variância e regressão com o auxílio do software Minitab® 19.2020.1 (64-bit) através da função análise de experimento fatorial. A distribuição normal dos dados também foi verificada através dos gráficos de probabilidade normal disponíveis. Os gráficos de Pareto, que utilizam o método de Lenth, permitem classificar os fatores e a combinação dos mesmos quanto a seu efeito estatisticamente significativo sobre as respostas. Os

gráficos das médias ajustadas para fatores individuais e a combinação dos mesmos permite visualizar as tendências de cada propriedade avaliada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXPANSÃO

Para determinar os termos que mais contribuem para a variabilidade na resposta utilizou-se o gráfico de Pareto dos efeitos, que permite comparar a magnitude e a significância estatística dos efeitos principais e dos efeitos de interação. O Minitab dispõe os efeitos em ordem decrescente de seus valores absolutos no gráfico de Pareto. A linha de referência no gráfico (linha vermelha pontilhada) indica a significância dos efeitos. Por padrão, o Minitab utiliza uma significância de $\alpha = 0,05$ para traçar a linha de referência (17).

Para os valores de expansão a frio, medida após um período de 48h sob climatização após a prensagem, a importância das variáveis segue a ordem: C > B > A, como pode ser visto na Figura 7.

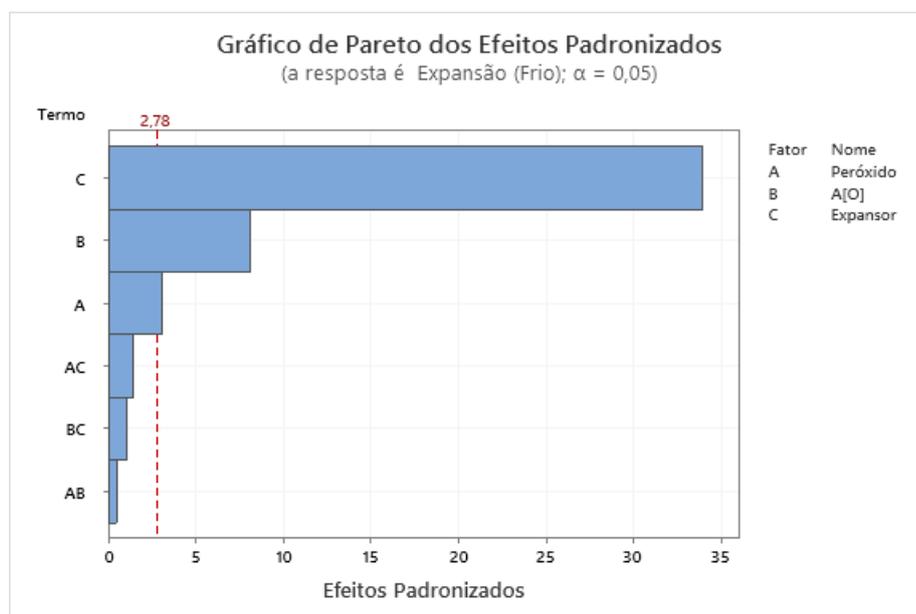


Figura 7: Gráfico de Pareto para expansão a frio. Linha de referência em vermelho.

Para determinar quais termos exercem efeitos estatisticamente significativos sobre a resposta o valor-p para o termo é comparado com o seu nível de significância, a fim de avaliar a hipótese nula. A hipótese nula é que o coeficiente do termo é igual a zero, o que implica a não existência de uma associação entre o termo e a resposta. O nível de significância utilizado neste trabalho é de $\alpha = 0,05$, que indica um risco de 5% de se concluir que existe uma associação quando na verdade não existe uma associação real. Se o valor-p $\leq \alpha$, é possível concluir que há uma associação estatisticamente significativa entre a variável de resposta e o termo. Se o valor-p $> \alpha$ não é possível concluir que existe uma associação estatisticamente significativa entre a variável de resposta e o termo, e pode haver a necessidade de reajustar o modelo sem o termo (17).

Quando um termo do modelo é estatisticamente significativo, a interpretação depende do tipo de modelo, sendo da seguinte forma:

- Se um coeficiente para um fator for significativo, conclui-se que nem todas as médias de nível são iguais.
- Se um coeficiente de uma covariável for significativo, as mudanças no valor da variável estão associadas às mudanças no valor médio das respostas.
- Se um coeficiente para uma interação é significativo, a relação entre um fator e a resposta depende dos outros fatores do termo. E então, devem-se interpretar os principais efeitos sem considerar os efeitos das interações (17).

A segunda forma não é aplicável para este estudo tendo em vista que não foram utilizadas covariáveis no planejamento do experimento e nem na análise.

Na tabela da análise de variância podemos confirmar que os termos C, B e A são estatisticamente significativos, pois possuem valor-p de 0,000; 0,001 e 0,037, respectivamente, menores que α (0,05). Pode-se observar que as mudanças nessas variáveis estão associadas às alterações nas variáveis de resposta.

Tabela 4: Análise de variância para fatores que afetam a expansão (a frio).

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	4063,35	312,57	155,20	0,000
Linear	5	4041,24	808,25	401,34	0,000
Peróxido	1	19,01	19,01	9,44	0,037
A[O]	2	221,19	110,60	54,92	0,001
Expansor	2	3801,03	1900,51	943,70	0,000
Interações de 2	8	22,11	2,76	1,37	0,403
fatores					
Peróxido*A[O]	2	1,86	0,93	0,46	0,660
Peróxido*Expansor	2	8,69	4,35	2,16	0,231
A[O]*Expansor	4	11,56	2,89	1,43	0,368
Erro	4	8,06	2,01		
Total	17	4071,40			

Para determinar se o modelo atende as suposições de análise utilizou-se o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, o qual verifica a pressuposição de que os resíduos são distribuídos normalmente. Este gráfico deve seguir aproximadamente uma linha reta, representada pela linha vermelha no gráfico (17).

O gráfico mostrado na Figura 8 apresenta uma distribuição normal dos dados com apenas alguns *outliers*.

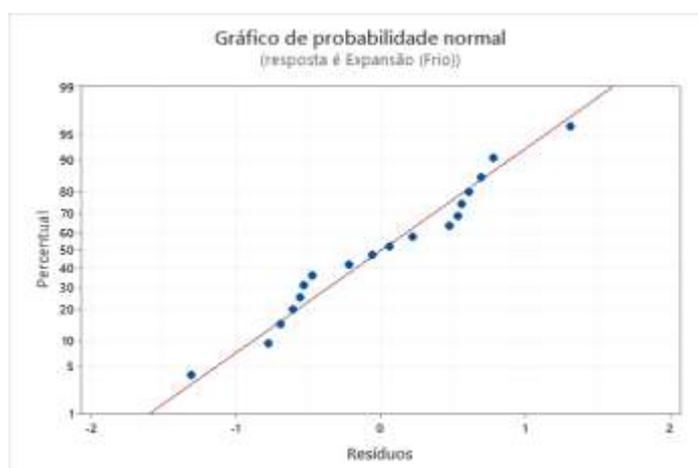


Figura 8: Gráfico de distribuição normal dos resíduos para expansão a frio.

O gráfico de efeitos principais apresenta as médias de cada grupo dentro de uma variável categórica. Esta última, também chamada de variável quantitativa ou de atributo, tem seus valores em categorias ou grupos mutuamente exclusivos, podendo ou não ter alguma ordem lógica. O software cria o gráfico de efeitos principais através da representação gráfica das médias para cada valor de uma variável categórica. Uma linha de referência na média geral é traçada e também a linha que liga os pontos médios para cada variável, a qual deve ser observada para determinar se um efeito principal está presente para uma variável categórica. A interpretação se dá da seguinte forma: se a linha que conecta as médias for horizontal (paralela ao eixo x), não há nenhum efeito principal presente, sendo a média de resposta a mesma em todos os níveis de fator. Se a linha não é horizontal, existe um efeito principal presente, sendo que a média de resposta, neste caso, não é a mesma em todos os níveis de fator. Quanto maior for a inclinação da linha, maior é a magnitude do efeito principal. No entanto, é necessário observar e avaliar a significância estatística dos efeitos, uma vez que se os efeitos de interação foram significativos, não é possível interpretar os efeitos principais sem considerar os efeitos de interação (17).

Conforme a análise de variância, não há nenhum efeito de interação estatisticamente significativo, sendo assim, pode-se avaliar somente o gráfico de efeitos principais. O gráfico de interação dos fatores encontra-se no Apêndice 1.

Conforme a Figura 9, o agente expensor possui um efeito crescente na expansão, quanto maior seu teor, maior o valor de expansão. Sendo este o efeito de maior magnitude, ou seja, com maior inclinação da reta. A influência positiva do agente expensor é devida ao fato de que quanto maior seu teor, maior o volume de gás gerado devido a sua decomposição, produzindo peças de maior volume (13).

O teor de A[O] por sua vez possui um efeito decrescente, quanto maior o teor de peróxido, menor a expansão da espuma. Isso ocorre porque o peróxido atua diretamente nas ligações químicas intermoleculares, sendo assim, quanto maior o seu teor maior o número de ligações entre as cadeias e maior a resistência à expansão do material (13). Graficamente, as inclinações das retas seguem a ordem de magnitude apresentada na análise do Gráfico de Pareto.

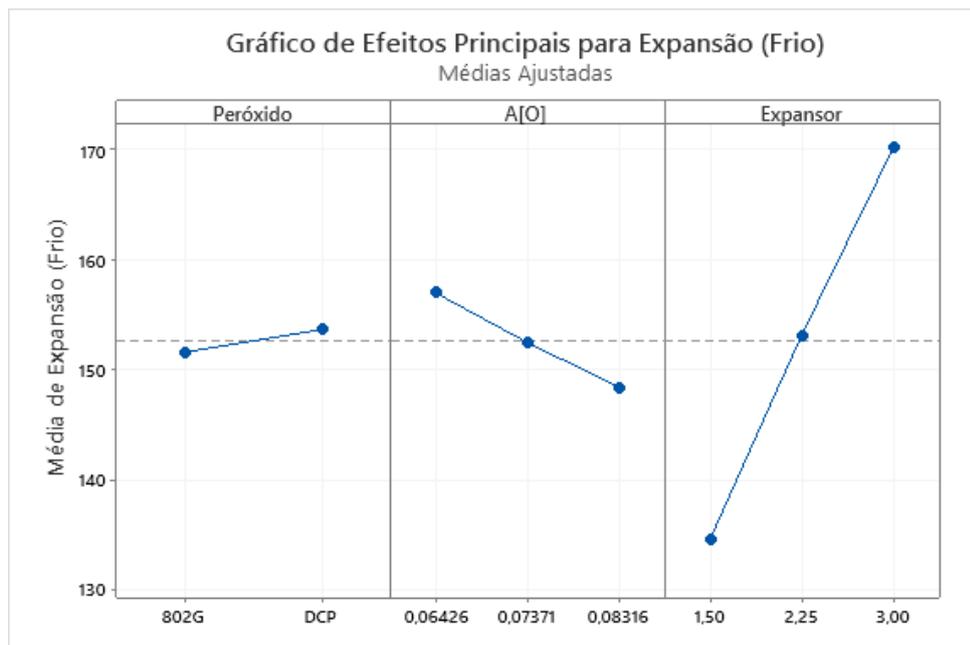


Figura 9: Gráfico de efeitos principais para a expansão a frio.

A análise dos dados obtidos na expansão a quente, ou seja, medida da expansão logo após a prensagem apresentou os mesmos resultados obtidos na medida de expansão a frio. Os gráficos e tabelas analisadas encontram-se disponíveis para consulta no Apêndice 1.

5.2 DENSIDADE

Para a densidade, os fatores e a combinação dos mesmos de importância estatística são: $C > B > BC > A$, segundo a Figura 10. O que é confirmado pelos seus respectivos valores-p, em ordem decrescente de importância: 0,000; 0,000; 0,010; 0,017, respectivamente. Os dados seguem uma distribuição normal, com apenas alguns pontos fora da curva.

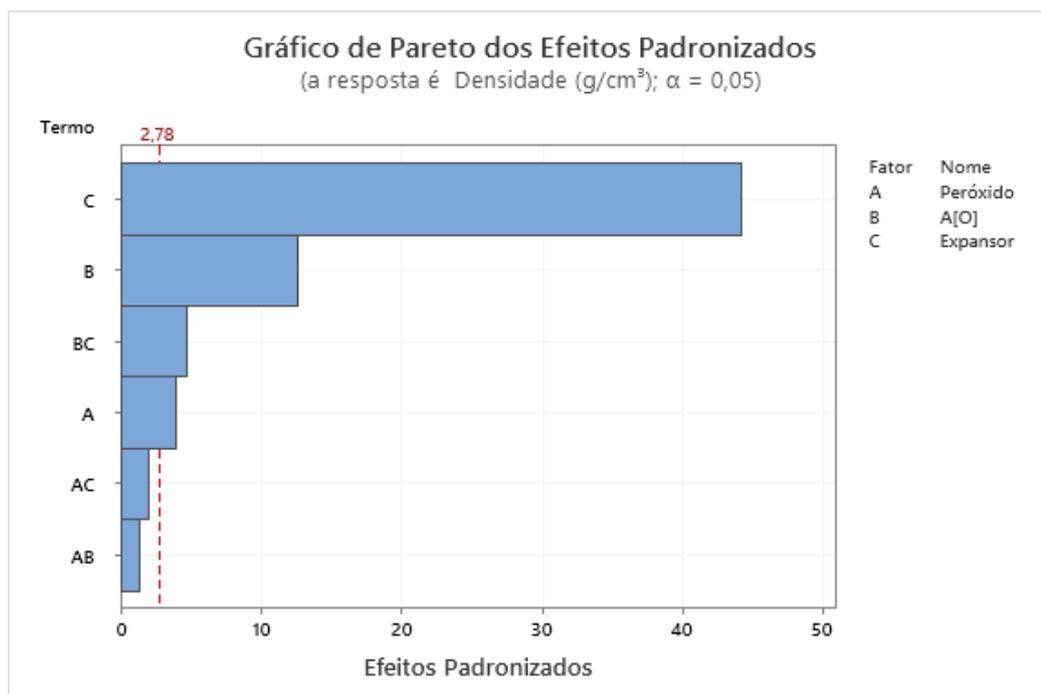


Figura 10: Gráfico de Pareto para densidade.

O gráfico de efeitos principais mostra um efeito decrescente do agente expansor e crescente do teor de peróxido. Quanto maior o teor de agente expansor utilizado maior o volume de gás produzido através da sua decomposição, aumentando a expansão do fundido durante o processo de formação da espuma, levando à redução da densidade. Por outro lado, o aumento do teor de peróxido tende a aumentar o grau de reticulação, aumentando a viscosidade do fundido durante a expansão, restringindo-a e, portanto, aumenta a densidade da espuma (18).

A interação entre o teor de peróxido e agente expansor é significativa, mas não está claramente visível pelo gráfico de interação, onde as linhas encontram-se praticamente paralelas (Apêndice 1).

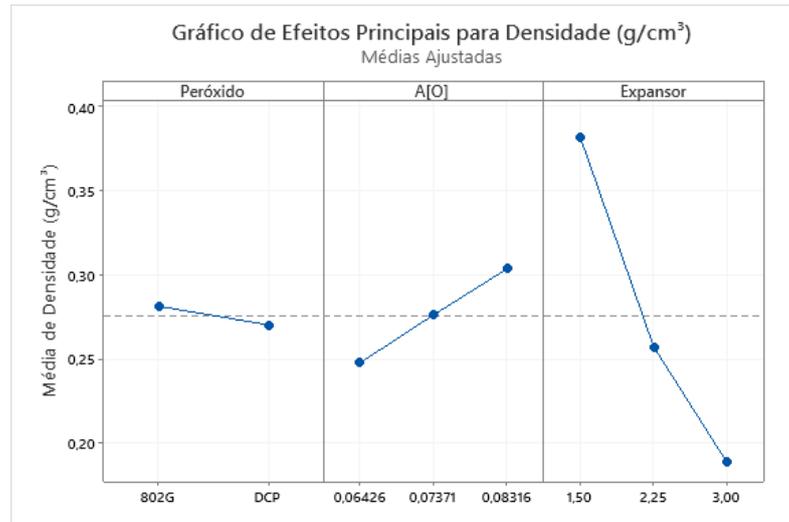


Figura 11: Gráfico de efeitos principais para densidade.

5.3 DUREZA

Os principais fatores para dureza são: $C > B > A$, conforme a Figura 12, com os seguintes valores-p da análise de variância: 0,000; 0,001; 0,020, respectivamente.

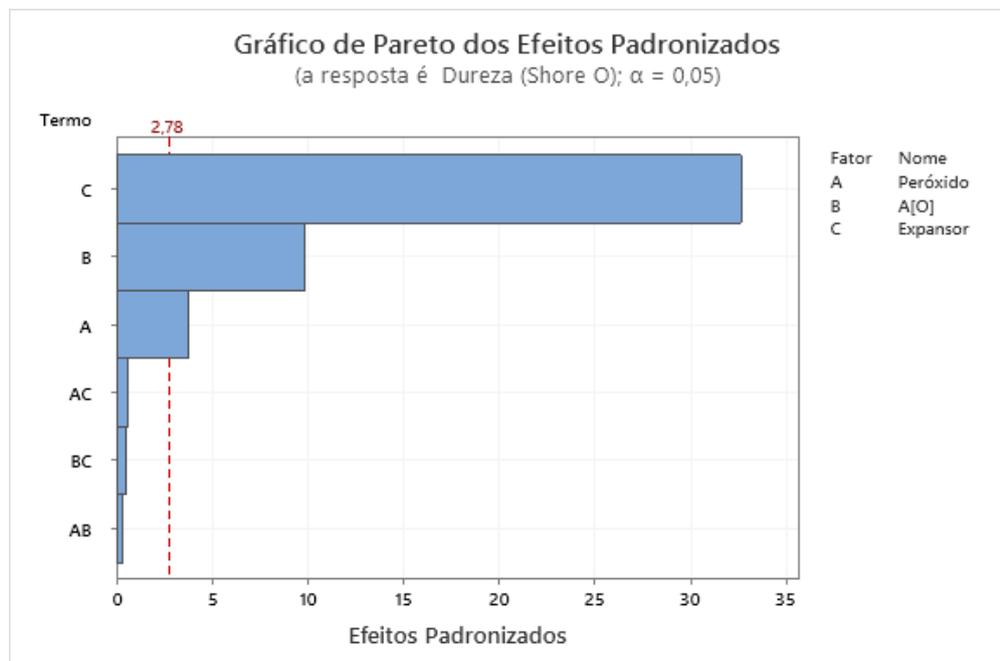


Figura 12: Gráfico de Pareto para dureza.

Assim como para a densidade, o expansor apresenta um efeito decrescente enquanto que o teor de peróxido apresenta um efeito crescente. O bis peróxido apresentou amostras com dureza levemente superior em comparação com aquelas produzidas com o peróxido de dicumila.

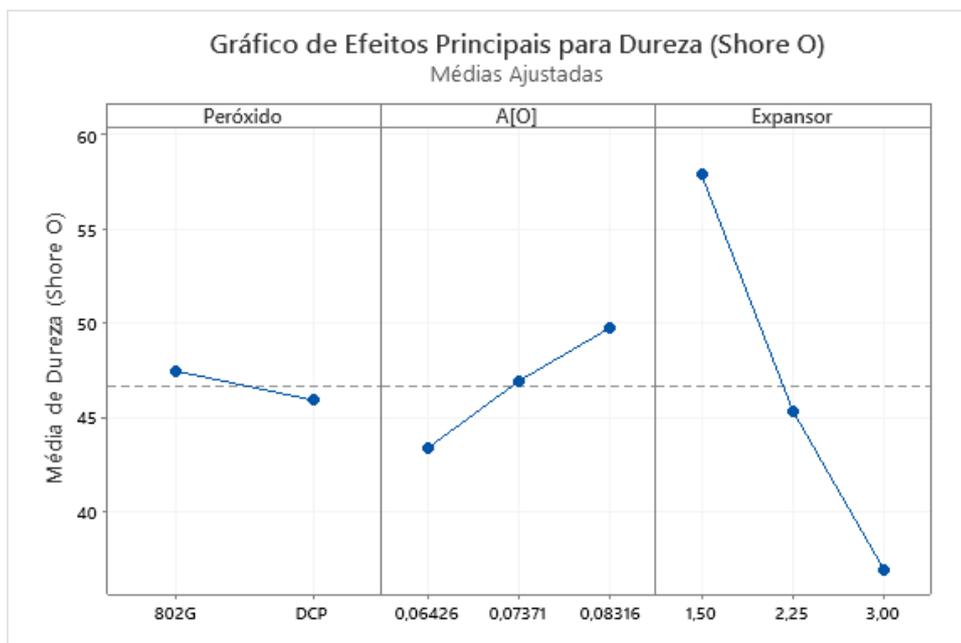


Figura 13: Gráfico de efeitos principais para dureza.

O aumento do teor de agente expansor leva a uma expansão maior, isso faz com que a resistência à penetração de um corpo diminua, pois haverá uma maior quantidade de poros em sua estrutura (13). Por outro lado, o aumento no teor de peróxido tende a aumentar o grau de reticulação e a formação de células com paredes celulares mais espessas e menores, o que leva a uma maior resistência à penetração de um corpo (19).

5.4 RESILIÊNCIA

Para resiliência os principais fatores e a combinação dos mesmos são: C > AB, com os respectivos valores-p de 0,041 e 0,047, obtidos através da análise de variância.

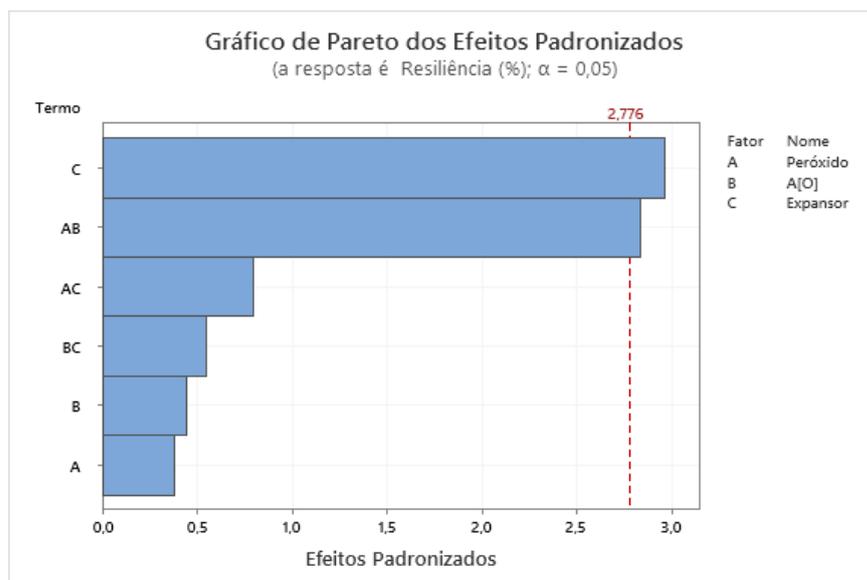


Figura 14: Gráfico de Pareto para resiliência.

A relevância estatística da combinação AB é claramente visível no gráfico de interação, onde as retas se cruzam. A relação entre o tipo de peróxido e a resiliência dependem do teor de A[O]. Para o bis peróxido um teor de A[O] de 0,08316 corresponde ao maior valor de resiliência. Enquanto que para o peróxido de dicumila um teor de A[O] de 0,06426 corresponde ao maior valor de resiliência. Os dados seguem uma distribuição normal, com apenas alguns pontos fora da curva, como pode ser observado no Apêndice 1.

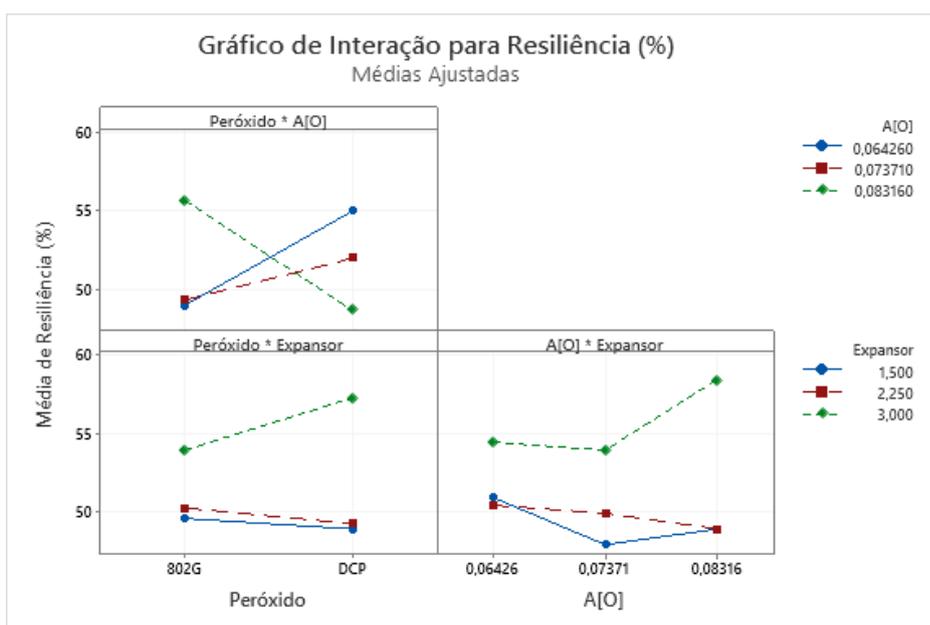


Figura 15: Gráfico de interação para resiliência.

Quando a composição da espuma é mantida constante e se varia apenas o teor de CBA, a resiliência é afetada principalmente pelo volume de gás comprimido no interior das células (densidade de células). Pois, à medida que o teor de CBA aumenta, o volume de gás aumenta devido à sua decomposição. Simultaneamente, o CBA pode ser utilizado como um agente de nucleação das células no processo de formação da espuma, e no crescimento celular a pressão pode ser suficiente para suportar a expansão. Além disso, um polímero altamente viscoelástico permite a formação facilitada de células grandes fechadas, ao invés da ruptura celular. Portanto, o aumento do teor de CBA leva a diminuição de células pequenas, e ocorre a diminuição da densidade da espuma enquanto que a densidade da célula aumenta. Assim, espumas com menor densidade (maior teor de gás nas células) apresentam melhor recuperação, as quais correspondem às espumas com maiores teores de CBA (20). Tal comportamento pode ser observado na Tabela 5, com a exceção de apenas dois valores destacados em vermelho.

Tabela 5 - Variação da densidade e da resiliência com o teor de CBA.

Peróxido	A[O]	CBA	Resiliência (%)	Densidade (g/cm ³)
DCP	0,06426	1,5	55	0,3319
		2,25	52	0,2466
		3	58	0,1597
	0,07371	1,5	50	0,3761
		2,25	50	0,247
		3	56	0,1809
	0,08316	1,5	42	0,4195
		2,25	46	0,2758
		3	58	0,1945
802G	0,06426	1,5	47	0,3331
		2,25	49	0,2337
		3	51	0,1806
	0,07371	1,5	46	0,3916
		2,25	50	0,263
		3	52	0,1982
	0,08316	1,5	56	0,4359
		2,25	52	0,2774
		3	59	0,2181

FONTE: o autor.

Os dois tipos de peróxido avaliados apresentaram comportamentos diferentes. Para o peróxido de dicumila, o aumento do teor de A[O] leva a uma

diminuição da resiliência, como pode ser observado na Figura 16, tendo um comportamento levemente diferente para o uso de 3 phr de CBA, que pode estar atrelado ao fator de interação AB. Wang *et.al.* (2013) encontraram resultados semelhantes, onde os valores de resiliência foram afetados pela cristalinidade e grau de reticulação da espuma. Onde a primeira é afetada pela segunda, sendo que o grau de reticulação aumentou com o aumento do teor de DCP. Assim, embora a cristalinidade tenha diminuído, o movimento das cadeias moleculares tornou-se cada vez mais complexo, perdendo-se a flexibilidade da cadeia molecular, tornando a espuma cada vez mais rígida e levando a uma diminuição da resiliência com o aumento do teor de DCP (20).

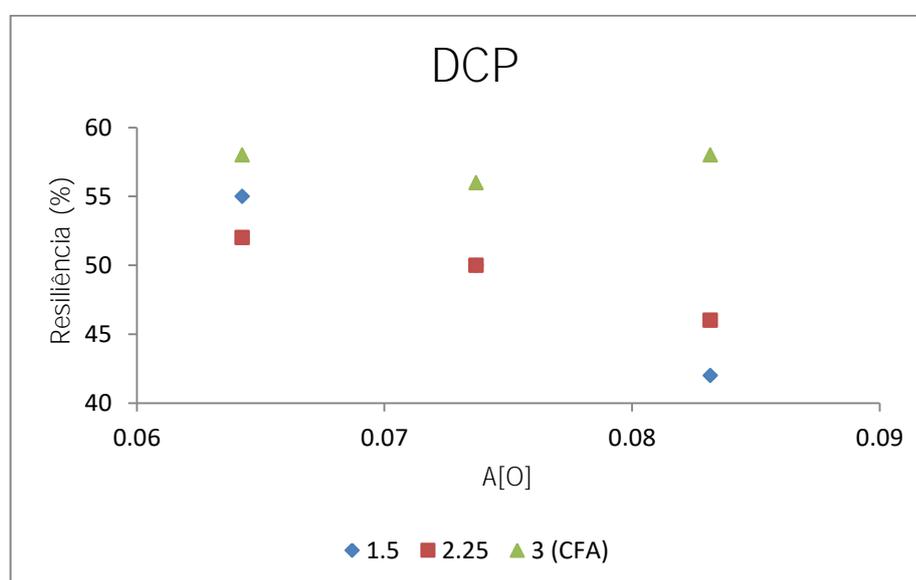


Figura 16: Variação da resiliência em função do teor de peróxido de dicumila.

O aumento da resiliência com o teor de peróxido pode estar relacionado com as características viscoelásticas do material. Os polímeros apresentam propriedades de um líquido viscoso e de um sólido elástico simultaneamente, sendo responsável por propriedades como relaxação de tensão, fluência e amortecimento. O aumento no teor de agente de reticulação tende a levar ao aumento no grau de reticulação da espuma, com isso, espera-se que a natureza viscosa da mesma seja reduzida e que o caráter elástico aumente. Assim, o aumento da resiliência pode ser atribuído a maior natureza elástica da espuma com um maior grau de reticulação (21). No entanto, medidas do grau de reticulação não foram efetuadas neste trabalho, sendo

um parâmetro importante para a confirmação das hipóteses sobre os resultados de resiliência para o bis peróxido.

Para o bis peróxido obteve-se um comportamento contrário, o aumento do seu teor, mantendo-se constante o teor de CBA, levou a um aumento nos valores de resiliência, com exceção da série de 1,5 phr de CBA.

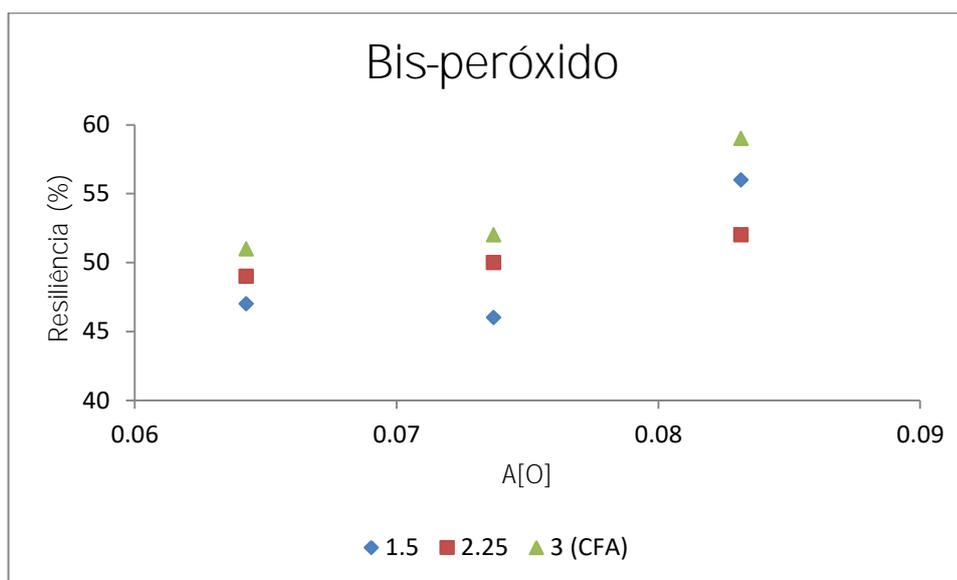


Figura 17: Variação da resiliência em função do teor de bis-peróxido.

Essa distinção entre os dois peróxidos pode estar relacionada com o fato de que o bis peróxido possui uma concentração de 60% em carbonato de cálcio. Este último que além de carga mineral pode atuar como um agente de nucleação de células, tornando-as menos espessas. Essa pequena parcela de carga tende a elevar os valores de densidade e dureza das espumas, efeito causado por uma maior viscosidade do fundido antes da expansão. Com o aumento da viscosidade, a expansão é restrita, elevando os valores de densidade, dureza e resiliência (22).

5.5 ABRASÃO

Para a abrasão, os fatores de maior impacto são: $C > B$, com os respectivos valores-p: 0,000 e 0,0014 e os dados seguem uma distribuição normal.

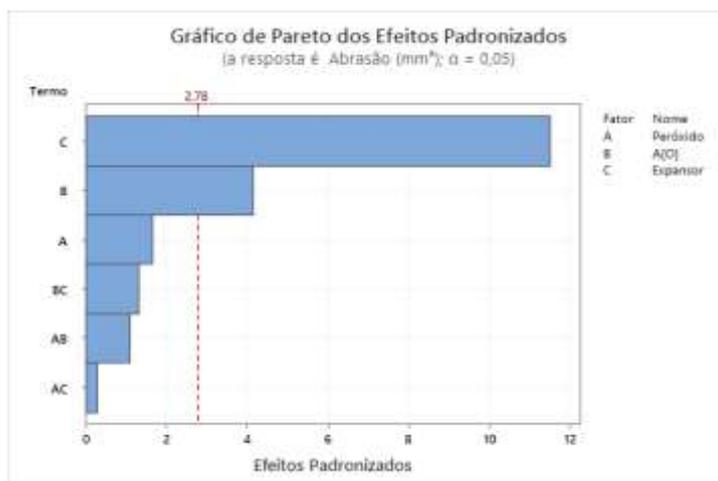


Figura 18: Gráfico de Pareto para abrasão.

Analisando o gráfico de efeitos principais observa-se uma menor resistência à abrasão com o aumento do teor de agente expensor. Como mencionado anteriormente, o aumento de CBA leva a um aumento dos poros, levando a facilidade ao desgaste (valores de abrasão maiores) (13).

O teor de peróxido por sua vez apresenta um comportamento contrário, quanto maior o teor de A[O] maior a resistência à abrasão apresentada. Isso ocorre porque o aumento do teor de agente de reticulação leva a uma maior densidade de ligações cruzadas, melhorando as propriedades mecânicas do material, como a resistência à abrasão, por meio das ligações covalentes entre as cadeias carbônicas (23).

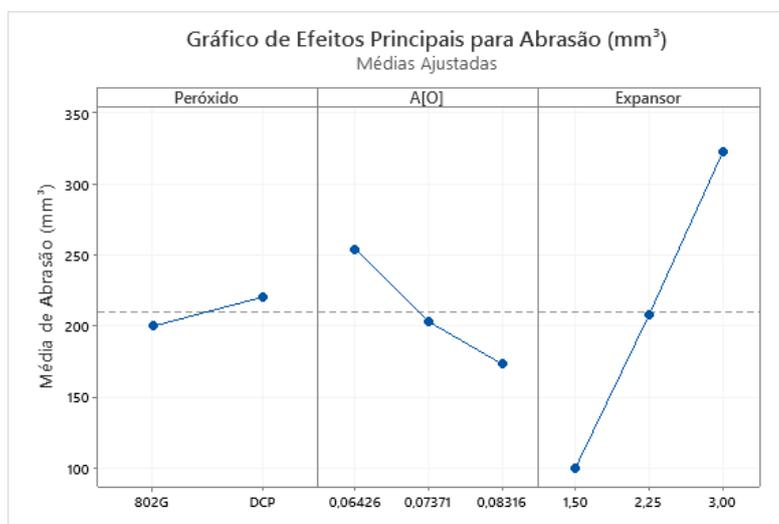


Figura 19: Gráfico de efeitos principais para abrasão.

5.6 DEFORMAÇÃO PERMANENTE À COMPRESSÃO

Para a deformação permanente à compressão (DPC) não foram encontrados fatores e combinação dos mesmos estatisticamente significativos, como pode ser observado na Figura 20, onde todas as barras estão à esquerda da linha de referência.

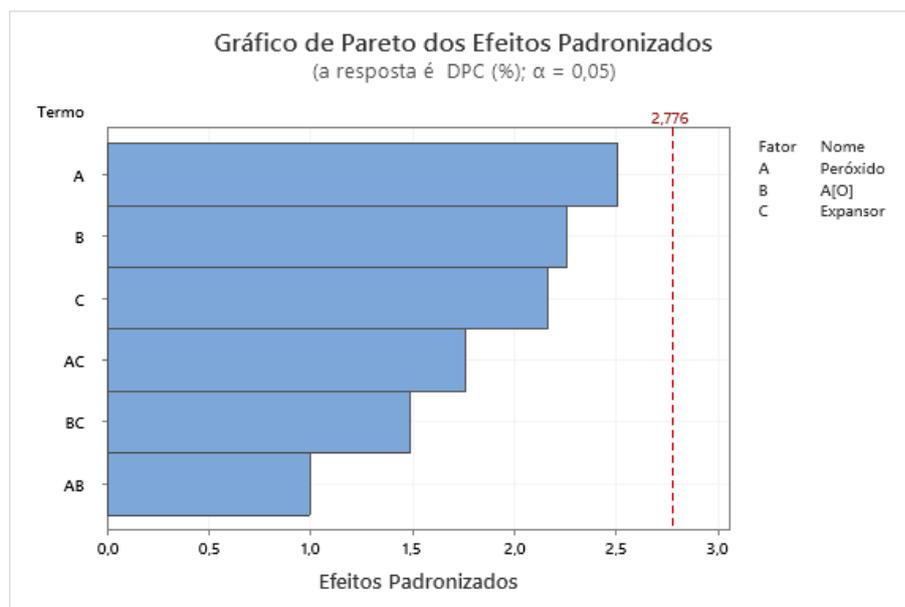


Figura 20: Gráfico de pareto para DPC com linha de referência (vermelha pontilhada).

No entanto, o gráfico de efeitos principais mostra o efeito positivo do teor de peróxido, onde quanto maior o teor de A[O] menor a deformação. Isso ocorre porque com o aumento do teor de peróxido há um aumento na densidade de ligações químicas formadas pelo processo de reticulação. Assim, o peróxido pode aumentar progressivamente a resistência à deformação permanente por compressão. Este comportamento significa que a recuperação elastomérica das espumas aumenta com o incremento do teor de A[O] (24).

Um aumento no grau de reticulação leva à formação de células mais fortes, suprimindo mecanismos de deformação permanente das espumas, como deslizamento de cadeias poliméricas e deformação plástica das paredes das células, capazes de suportar tensões mecânicas, levando a valores de DPC menores, o que está relacionado com um maior teor de peróxido utilizado. Por outro lado, o aumento

no teor de CBA leva a uma redução da espessura da parede celular e aumenta a probabilidade de saída de gás das células, elevando os valores de DPC (19).

Para ambos os tipos de peróxido, ao manter-se a concentração fixa os melhores resultados de DPC são obtidos para o valor intermediário de agente de expansão (2,25 phr), conforme representado pelo gráfico de efeitos principais.

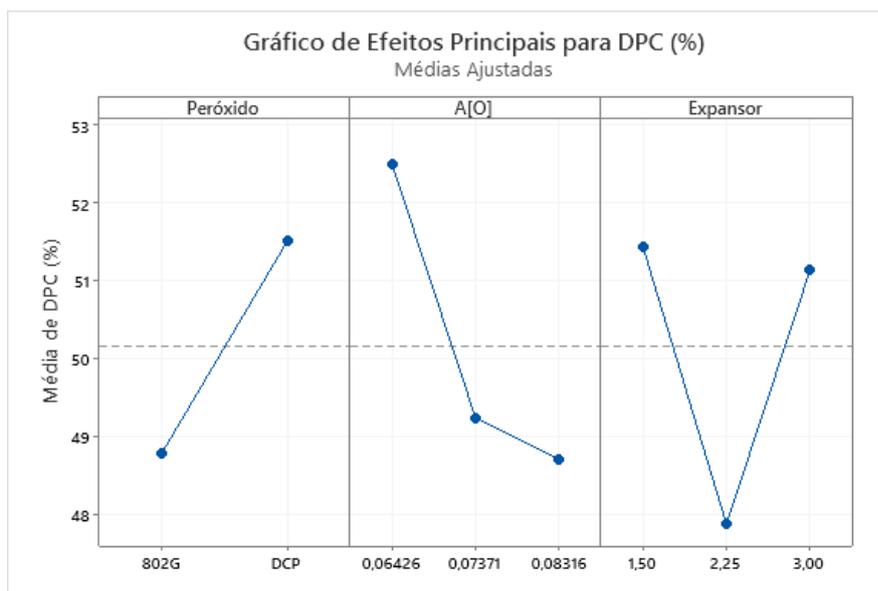


Figura 21: Gráfico de efeitos principais para DPC.

O gráfico de interação mostra que a relação entre o teor de agente expansor e a deformação permanente à compressão dependem do teor de peróxido. Ao utilizar 3,0 phr de CBA o teor de A[O] de 0,06426 é associado ao maior valor de DPC. No entanto, ao utilizar 1,5 phr de CBA o teor de A[O] de 0,08316 é associado ao maior valor de DPC.

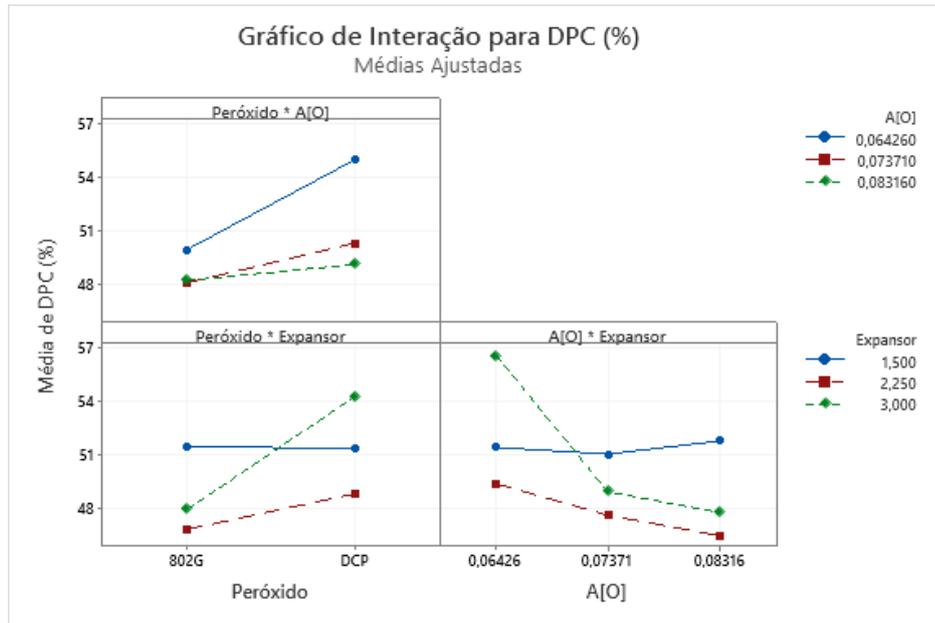


Figura 22: Gráfico de interação para DPC.

5.7 ENSAIOS DE TRAÇÃO

5.7.1 Alongamento na ruptura

Para o alongamento na ruptura os principais fatores estatisticamente significativos são: $C > A > B$, com os respectivos valores-p 0,000; 0,001 e 0,014. Os dados seguem uma distribuição normal.

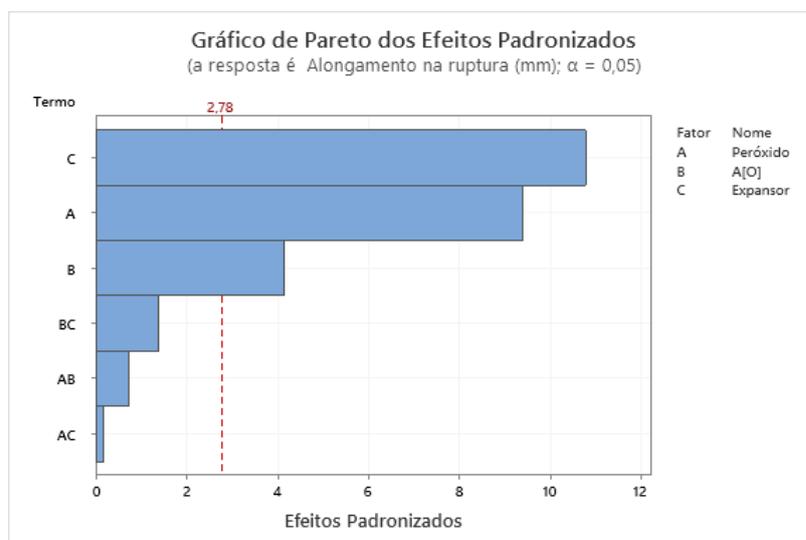


Figura 23: Gráfico de Pareto para alongamento na ruptura.

O gráfico de efeitos principais mostra o efeito negativo do agente expensor e do peróxido, ou seja, quanto maiores os teores, menor o alongamento da ruptura. Também é possível observar que as amostras produzidas com o peróxido de dicumila apresentaram valores de alongamento na ruptura mais elevados em comparação com o bis peróxido.

O aumento do grau de reticulação (aumento no teor de peróxido) aumenta a densidade das ligações químicas intermoleculares (reticulação), o que reduz os mecanismos de deformação, como a mobilidade das cadeias poliméricas e restrições para ajustes de conformação, levando a uma diminuição do alongamento na ruptura (19). Com o aumento do CBA, há um aumento no grau de expansão da espuma, o que também influencia negativamente o alongamento na ruptura, pois há um decréscimo na espessura das paredes celulares com o aumento da densidade, o que diminui sua capacidade de deformação (25).

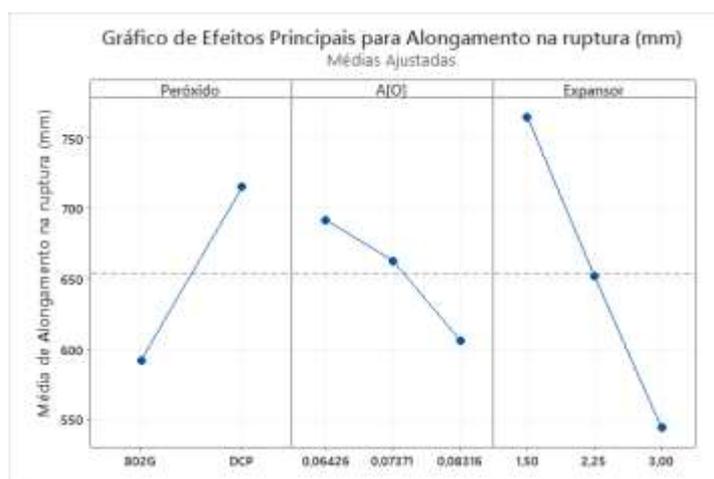


Figura 24: Gráfico de efeitos principais para alongamento na ruptura.

5.7.2 Tensão na ruptura

Os principais fatores, e a combinação dos mesmos, para a propriedade de tensão na ruptura são: $C > A > B > AB > AC$, os quais são confirmados pelos seus respectivos valores-p da análise de variância (Apêndice 1). Os dados seguem uma distribuição normal.

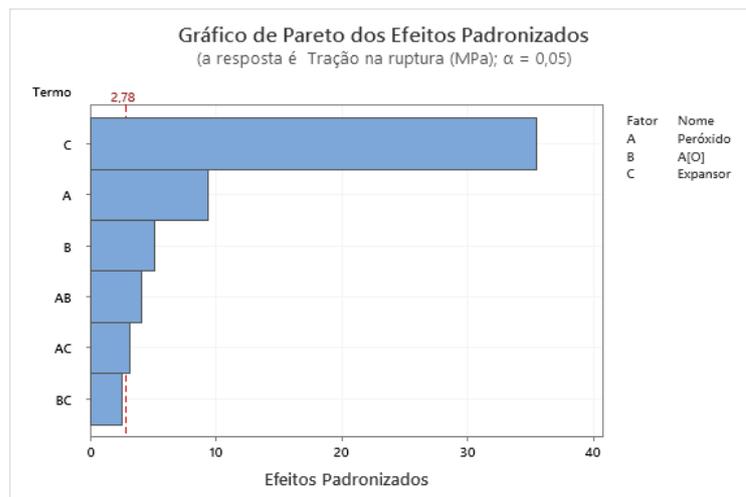


Figura 25: Gráfico de Pareto para tensão na ruptura.

O gráfico de efeitos principais apresenta um efeito negativo do agente de expansão e uma tendência positiva do peróxido. Assim como para o alongamento, as amostras com peróxido de dicumila apresentaram valores superiores.

Quanto maior a quantidade de expansor, maior a quantidade de poros, levando a fragilização das mesmas, o que faz com que ocorra a diminuição das características elásticas do EVA, facilitando o seu rompimento. Por outro lado, a melhora no grau de reticulação devido ao aumento no teor de peróxido dificulta a ruptura do polímero. Porém, conforme observado na Figura 26 a influência do grau de reticulação é pequena se comparada ao grau de expansão, o qual modifica totalmente a estrutura das ligações intermoleculares, tornando-as irregulares (13).

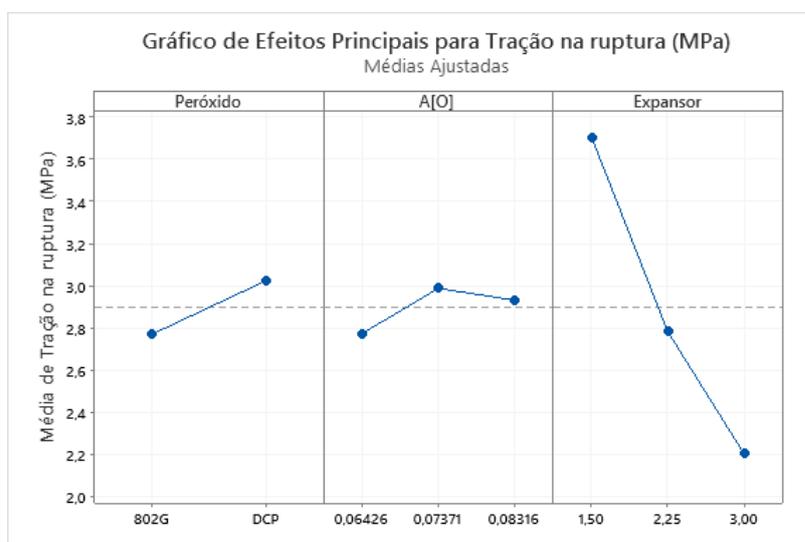


Figura 26: gráfico de efeitos principais para tensão na ruptura.

5.7.3 Módulo 300%

No módulo a 300% os principais fatores são: $C > B > A$, cujos respectivos valores-p são: 0,002; 0,004 e 0,009, com uma distribuição normal dos dados.

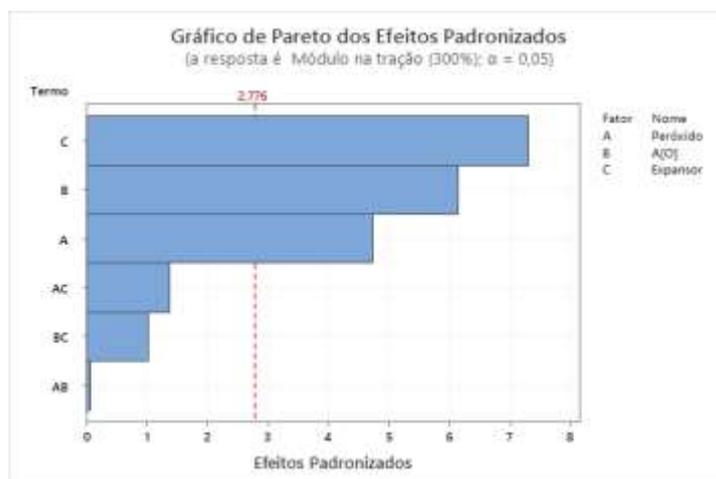


Figura 27: Gráfico de Pareto para o módulo a 300%.

O gráfico de efeitos principais mostra o efeito negativo do agente expansor e positivo do teor de agente de reticulação. O bis-peróxido apresentou um desempenho superior ao peróxido de dicumila.

Quanto maior for o grau de reticulação da espuma, mais rígidas e mais fortes são as suas estruturas, devido à formação da rede tridimensional que limita a mobilidade das cadeias poliméricas. Assim, é necessária uma força maior para o alongamento da espuma (26).

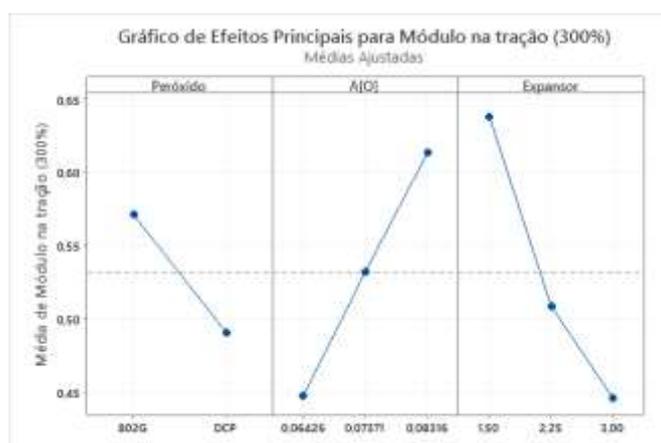


Figura 28: Gráfico de efeitos principais para o módulo a 300%.

6 CONCLUSÃO

Com a realização deste trabalho pode-se concluir que:

- o aumento no teor de agente expensor causa o decréscimo da densidade, da dureza e das propriedades de tração, e o acréscimo da deformação permanente à compressão e do desgaste por abrasão;

- o aumento no teor de agente de reticulação causa um aumento na densidade, dureza, tensão na ruptura e módulo em tração, e causa um decréscimo nas propriedades de deformação permanente à compressão, no desgaste por abrasão e no alongamento na ruptura;

- o peróxido de dicumila apresentou amostras com densidade, dureza e módulo menores e deformação permanente à compressão, resiliência, tração na ruptura, alongamento na ruptura, e valores de abrasão maiores, em comparação com o bis peróxido.

- as interações significativas são BC (teor de A[O] – teor de agente expensor), AB (tipo de peróxido – teor de A[O]) e AC (tipo de peróxido – teor de agente expensor) para as propriedades de densidade, resiliência e tensão na ruptura, e tensão na ruptura, respectivamente.

Não é possível indicar uma única formulação ideal para aplicação no setor calçadista, porém os valores intermediários de A[O] e CBA de 0,07371 e 2,25, respectivamente, apresentam bons resultados de densidade na faixa de 0,2 g/cm³, DPC < 50%, resistência à abrasão e propriedades de tração.

Análises de microscopia eletrônica de varredura e do teor de reticulação são necessárias para uma melhor interpretação da influência do tipo de peróxido e do seu teor bem como da sua interação com o agente expensor.

REFERÊNCIAS

- (1) RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A. **Crosslinked Polyolefin Foams: Production, Structure, Properties, and Applications**. Advanced Polymer Science, 184, p. 97 - 126, 2005.
- (2) MOLTER, M. B. **Influência da correlação entre agentes de reticulação e expansão nas propriedades de espumas de EVA**. 2019. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2019.
- (3) VERDEJO, R. **Gas Loss and Durability of EVA Foams used in Running Shoes**. 2003. 245f. Dissertação (Doutorado em Engenharia). School of Engineering - Metallurgy and Materials - The University of Birmingham , 2003.
- (4) HENDERSON, A. M. **Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review**. IEEE Electrical Insulation Magazine. AT Plastics Inc. Vol. 9. n.1. 1993.
- (5) ALMEIDA, M. G. de. **Incorporação de Polietileno Pós-Consumo em Espumas de Polietileno de Baixa Densidade**. 2006. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de Caxias do Sul , 2006.
- (6) MILLS, N. **Polymer Foams Handbook**. Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide. 2007.
- (7) SIPAUT, C.S., MANSA, R.F., YUGIS, A.R., MOHAMAD IBRAHIM, M.N., ARIFF, Z. M., ABDULLAH, A. A. **The Effect of Different Peroxide on LDPE Foam Properties in The Presence of Polyfunctional Monomers**. Cellular Polymers, Vol. 31, n.3, 2012.
- (8) LOPES, D. M. P. P. da C. **Estudo de Alternativas de Valorização de Resíduos de Etil-Vinil-Acetato (EVA) na Indústria do Calçado**. 2012. 185f. Dissertação (mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade do Porto - FEUP - Faculdade de Engenharia. 2012.
- (9) STELESCU, M. D.; MANAILA, E.; CRACIUN, G.; ZUGA, N. **Crosslinking and grafting ethylene vinyl acetate copolymer with accelerated electrons in the presence of polyfunctional monomers**. Polymer Bulletin, Vol. 68, 263-285, 2012.

- (10) RAMOS, V. D., da COSTA, H. M., ROCHA, M. C. G., GOMES, A. S. **Study of different peroxide types on the modification of LLDPE. Part 1. Factorial experimental design and thermal properties.** Polymer Testing. Vol. 25. p. 306-312. 2006.
- (11) BREMNER, T., RUDIN, A. **Peroxide modification of linear low-density polyethylene: a comparison of dialkyl peroxides.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 49, p. 785 - 798, 1993.
- (12) Arkema. Catálogo - **Luperox by Arkema - organic peroxides / high polymers.**
- (13) 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).** Actascience. Vol.5. n.1. p.65-75. 2003.
- (14) Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - **FISPQ: 1,4-bis[1-(tert-butylperoxy)-1-methylethyl]benzene.** 2017.
- (15) **Dicumyl Peroxide.** *National Institute of standards Technologies* . Acesso em: 30/09/2021. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C80433&Mask=4>.
- (16) **Defining Tensile Strength, Elongation, and Modulus for Rubber and Cast Polyurethane Materials.** Molded Dimensions , Março 05, 2016. Acesso em: 05/10/2021. Disponível em: <https://moldeddimensions.com/blog/defining-tensile-strength-elongation-and-modulus-for-rubber-and-cast-polyurethane-materials/>.
- (17) **Suporte ao Minitab 20.** Minitab. Acesso em: 06/06/2021. Disponível em: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/20/>.
- (18) DAVARI, M., RAZAVI AGHJEH, M. K., SERAJI, S. M. **Relationship Between the Cell Structure and Mechanical Properties of Chemically Crosslinked Polyethylene Foams.** Journal of Applied Polymer Science. Vol. 124, p. 2789-2797, 2012.

- (19) REZAEIAN, I., HASSAN S. J., ZAHEDI, P., GHAFARI, M., AFRADIAN, S. **Improvements of physical and mechanical properties of electron beam irradiation -crosslinked EVA foams.** *Polymers for Advanced Technologies*. Vol. 20, 5, pp. 487-492, 2009.
- (20) WANG, W., GONG, W., ZHENG, B. **Preparation of Low-Density Polyethylene Foams with High Rebound Resilience by Blending with Polyethylene–Octylene Elastomer.** *Polymer Engineering and Science*. 2013.
- (21) AZEVEDO, J. B., CHÁVEZ, M. A., RABELLO, M. S. **Efeito de reticulante na morfologia e propriedades físico-mecânicas de espumas poliméricas obtidas com EVA e EPDM.** *Polímeros*. Vol. 20. p. 487-414. 2011.
- (22) ALPIRE-CHAVEZ, M.; AZEVEDO, J. B.; FREITAS, R. F.; RABELLO, M. S. **Heterogeneities and physical properties of ethylene-vinyl acetate foams containing calcium carbonates.** *Journal of Cellular Plastics*. Vol. 50(2), 163-177, 2014.
- (23) AVELLEDA, C. E. **Influência da composição e da granulometria na reciclabilidade de EVA expandido.** 2016. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul , Porto Alegre, 2016.
- (24) SAWANGPET, K., WALONG, A., KAESAMAN, A., THONGNUANCHAN, B., TADAMOTO. **Structure, physical properties, and flame retardancy of POE/NR/EG blend foams: Effect of crosslinking.** *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*. Vol. 16. 2020.
- (25) KMETTY, Á., TOMIN, M., BÁRÁNY, T., CZIGÁNY, T. **Static and dynamic mechanical characterization of cross-linked polyethylene foams: The effect of density.** *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 14. p. 503 - 509, 2020.
- (26) SASITARAN, M., MANROSHAN, S., LIM, C.S., KRISHNA VENI, B. N., ONG, S. K., GUNASUNDERI, R. **Preparation and Characterisation of Crosslinked Natural Rubber (SMR CV 60) and Epoxidised Natural Rubber (ENR-50) Blends.** *Journal on Science and Technology for Development*. 34, Vol. 2, p. 106 - 118, 2017.

APÊNDICE – GRÁFICOS GERADOS NA ANÁLISE DO EXPERIMENTO FATORIAL

Para a análise estatística dos dados gerados utilizou-se a ferramenta de análise de experimento fatorial do software Minitab®, através do qual se obteve os gráficos de Pareto, de efeitos principais e de interação, bem como as tabelas referentes à análise de variância para cada propriedade avaliada.

1- EXPANSÃO

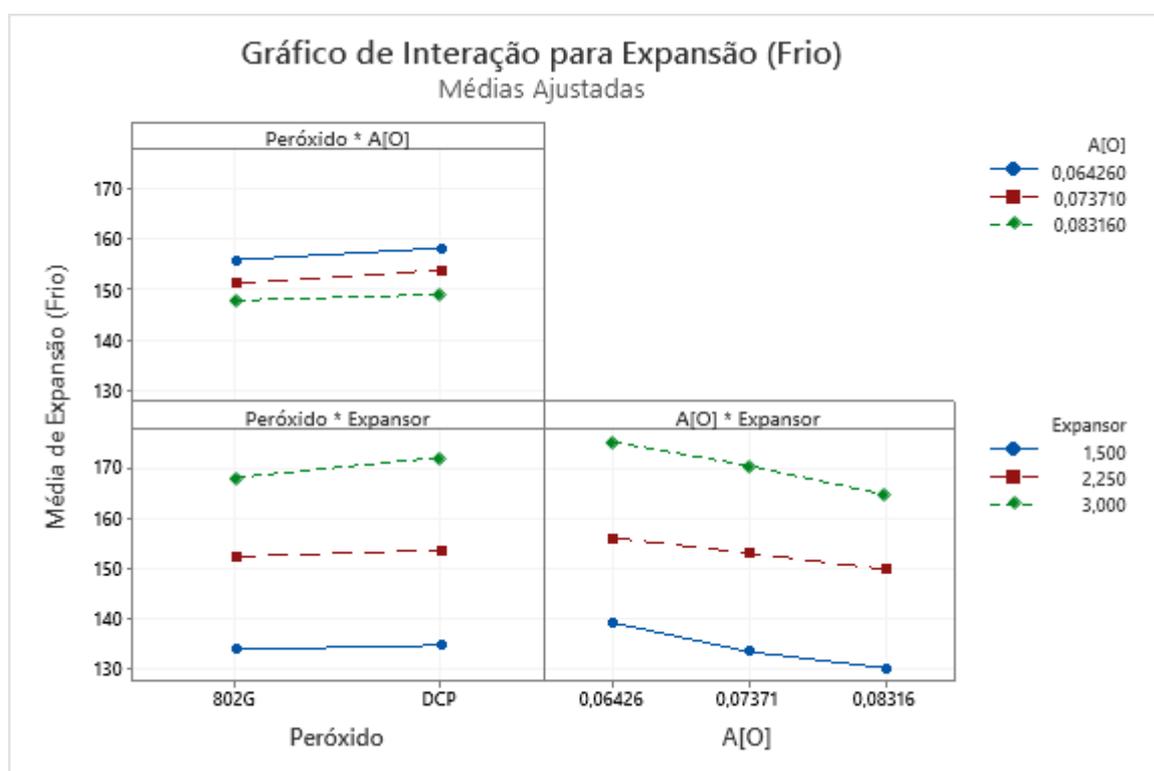


Figura 29: Gráfico de interação para expansão a frio.

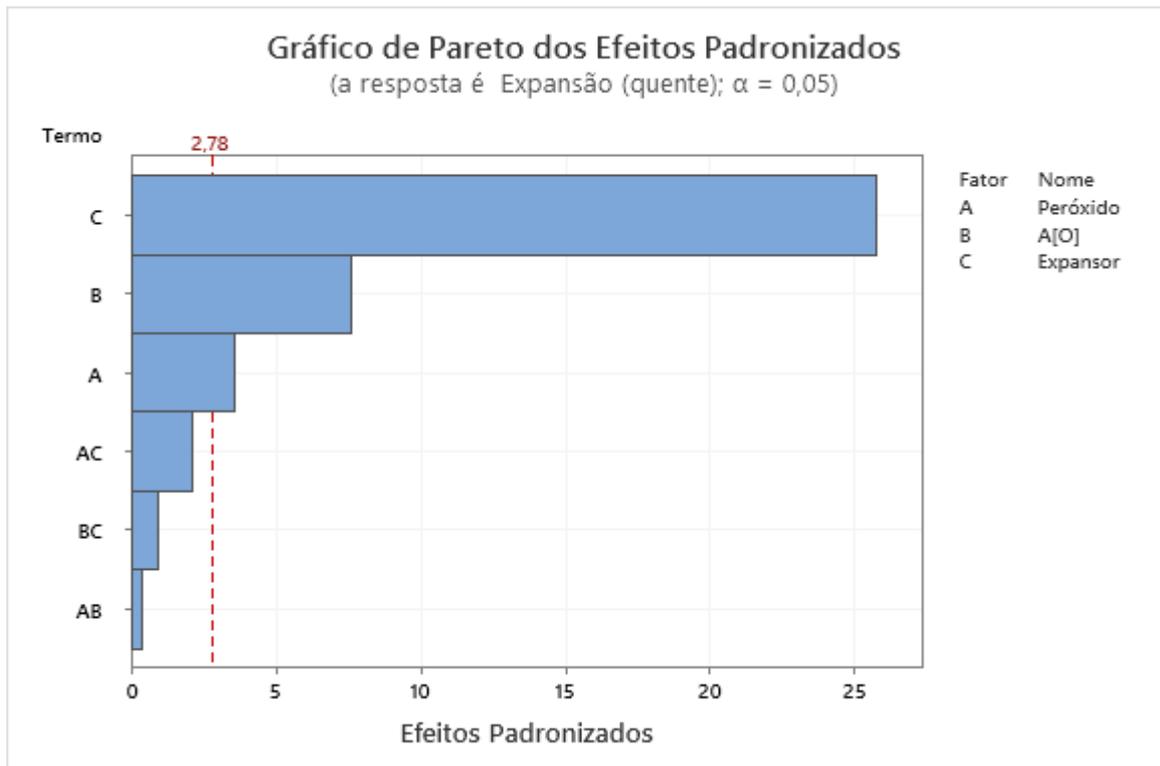


Figura 30: Gráfico de Pareto para expansão a quente.

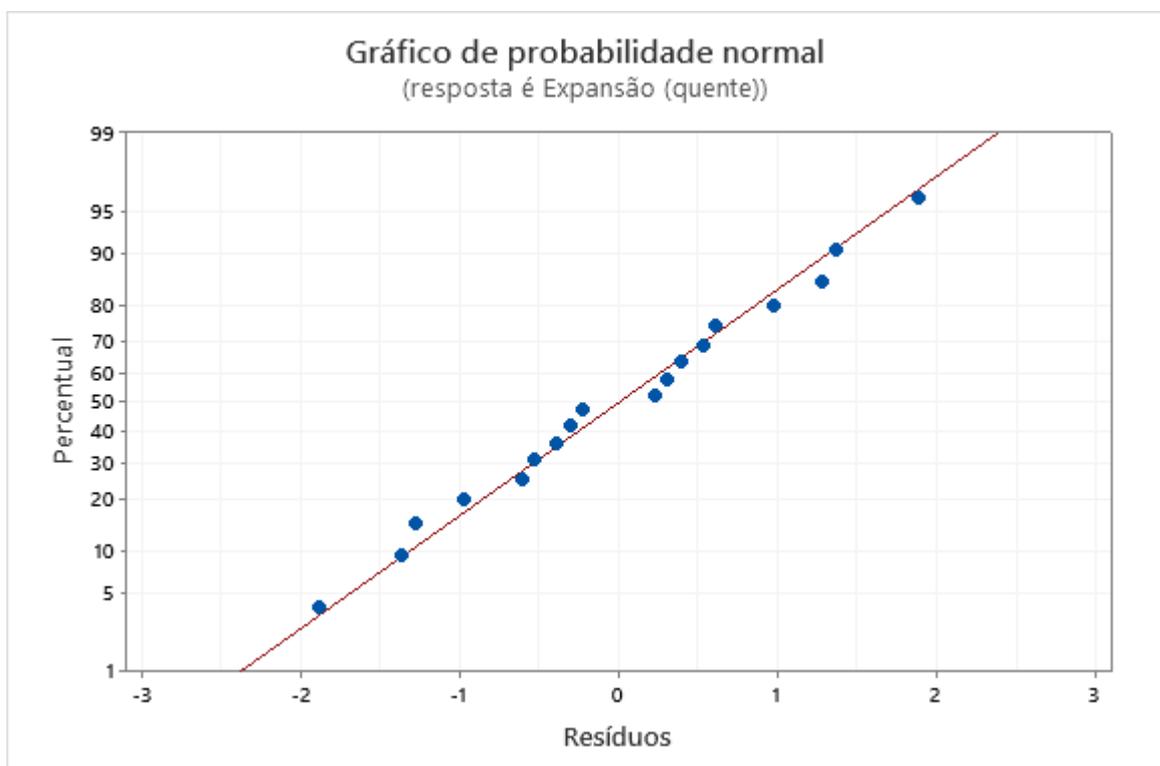


Figura 31: Gráfico de distribuição normal para expansão a quente.

Tabela 6 - Análise de variância para expansão a quente.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	5409,72	416,13	93,05	0,000
Linear	5	5344,11	1068,82	238,99	0,000
Peróxido	1	56,89	56,89	12,72	0,023
A[O]	2	426,19	213,10	47,65	0,002
Expansor	2	4861,03	2430,51	543,47	0,000
Interações de 2 fatores	8	65,61	8,20	1,83	0,292
Peróxido*A[O]	2	3,36	1,68	0,38	0,709
Peróxido*Expansor	2	38,36	19,18	4,29	0,101
A[O]*Expansor	4	23,89	5,97	1,34	0,393
Erro	4	17,89	4,47		
Total	17	5427,61			

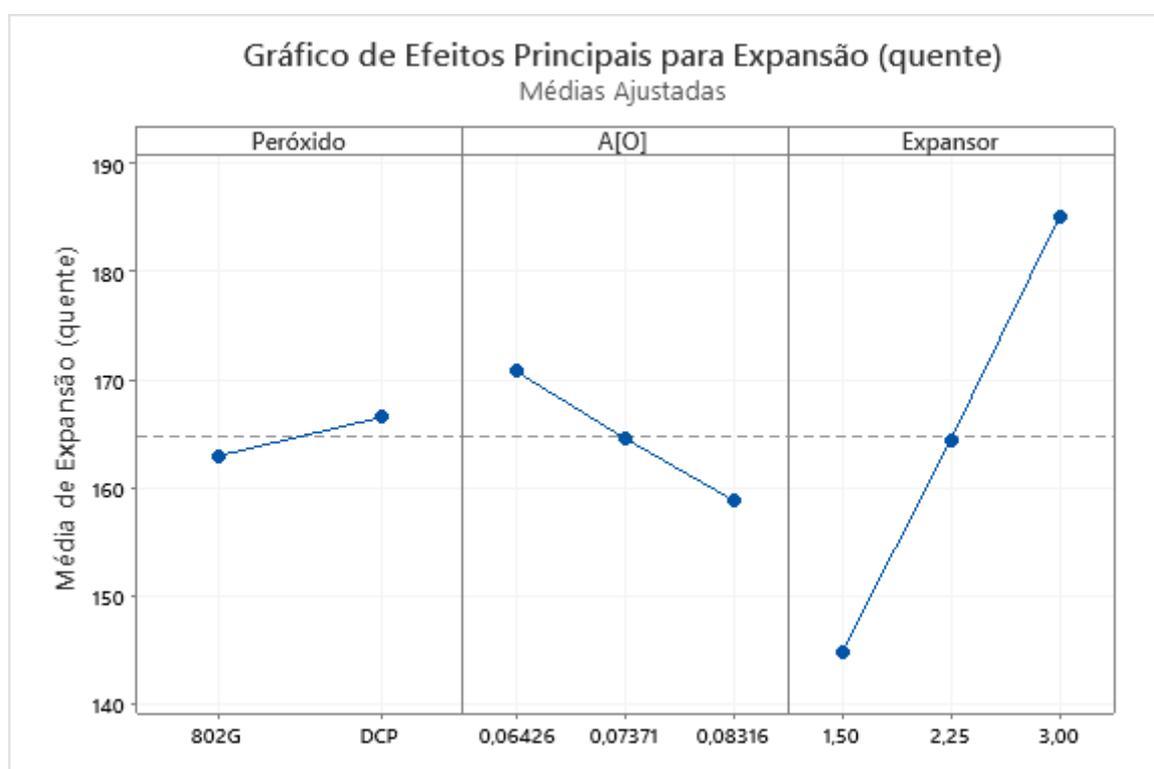


Figura 32: Gráfico de efeitos principais para expansão a quente.

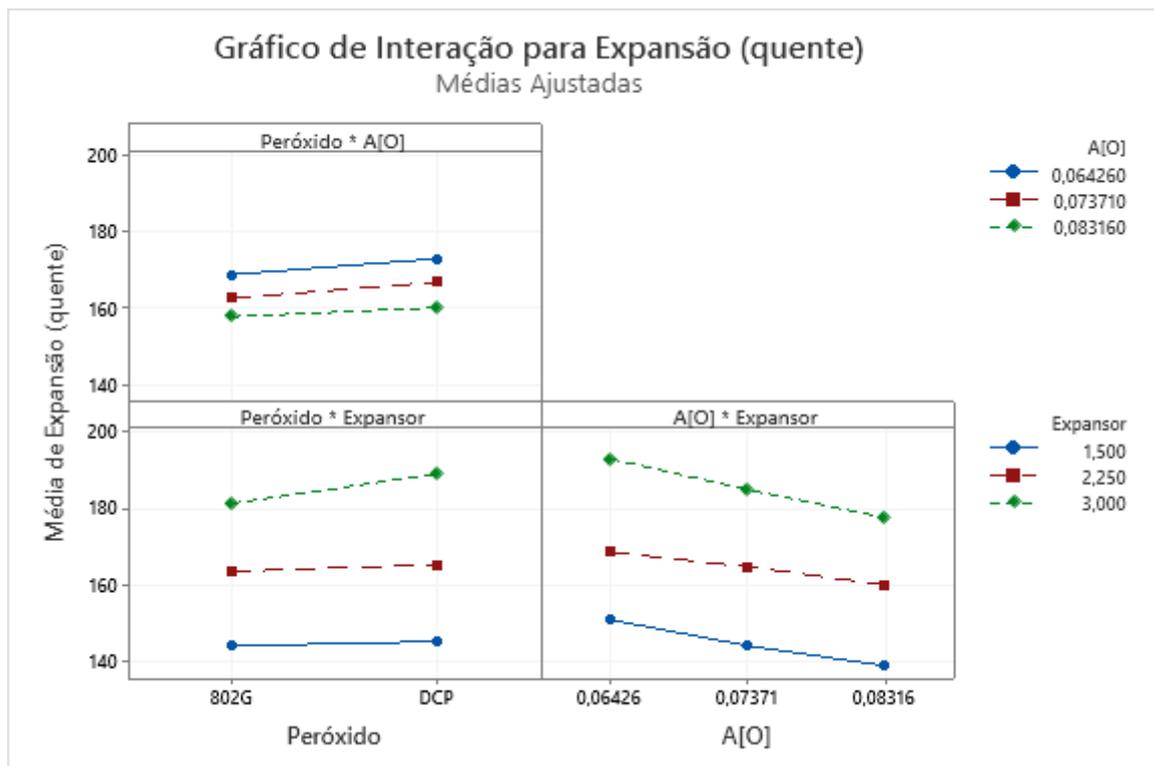


Figura 33: Gráfico de interação para expansão a quente.

2- DENSIDADE

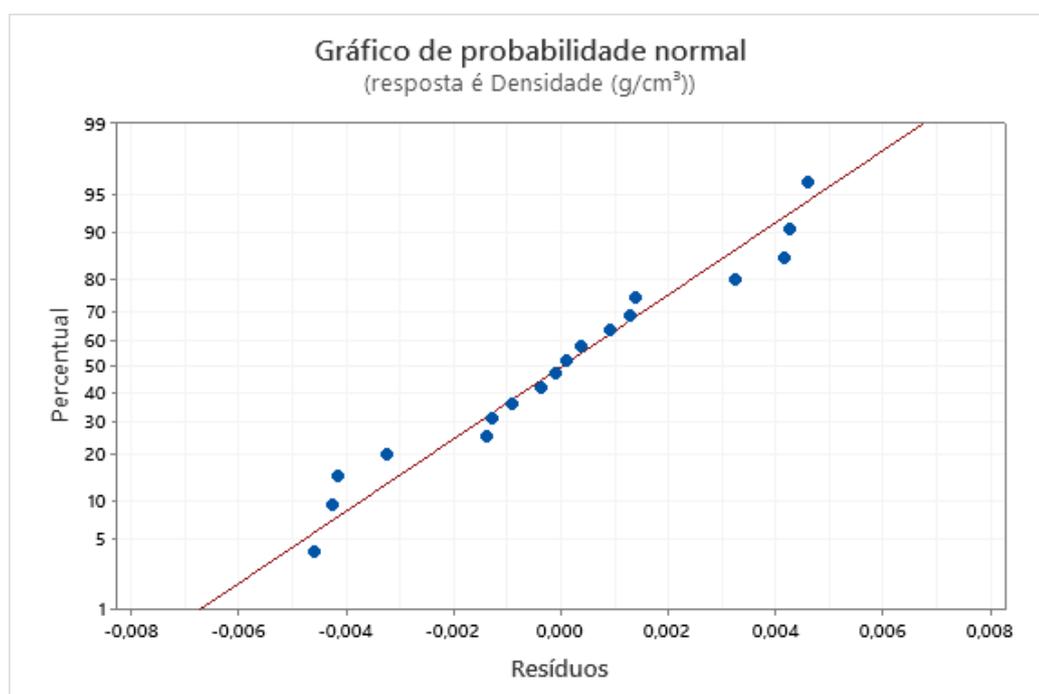


Figura 34: Gráfico de distribuição normal para densidade.

Tabela 7 - Análise de variância para densidade.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	0,127169	0,009782	273,25	0,000
Linear	5	0,124401	0,024880	694,99	0,000
Peróxido	1	0,000551	0,000551	15,39	0,017
A[O]	2	0,009387	0,004693	131,10	0,000
Expansor	2	0,114463	0,057231	1598,68	0,000
Interações de 2 fatores	8	0,002768	0,000346	9,66	0,022
Peróxido*A[O]	2	0,000148	0,000074	2,07	0,241
Peróxido*Expansor	2	0,000272	0,000136	3,79	0,119
A[O]*Expansor	4	0,002348	0,000587	16,40	0,010
Erro	4	0,000143	0,000036		
Total	17	0,127312			

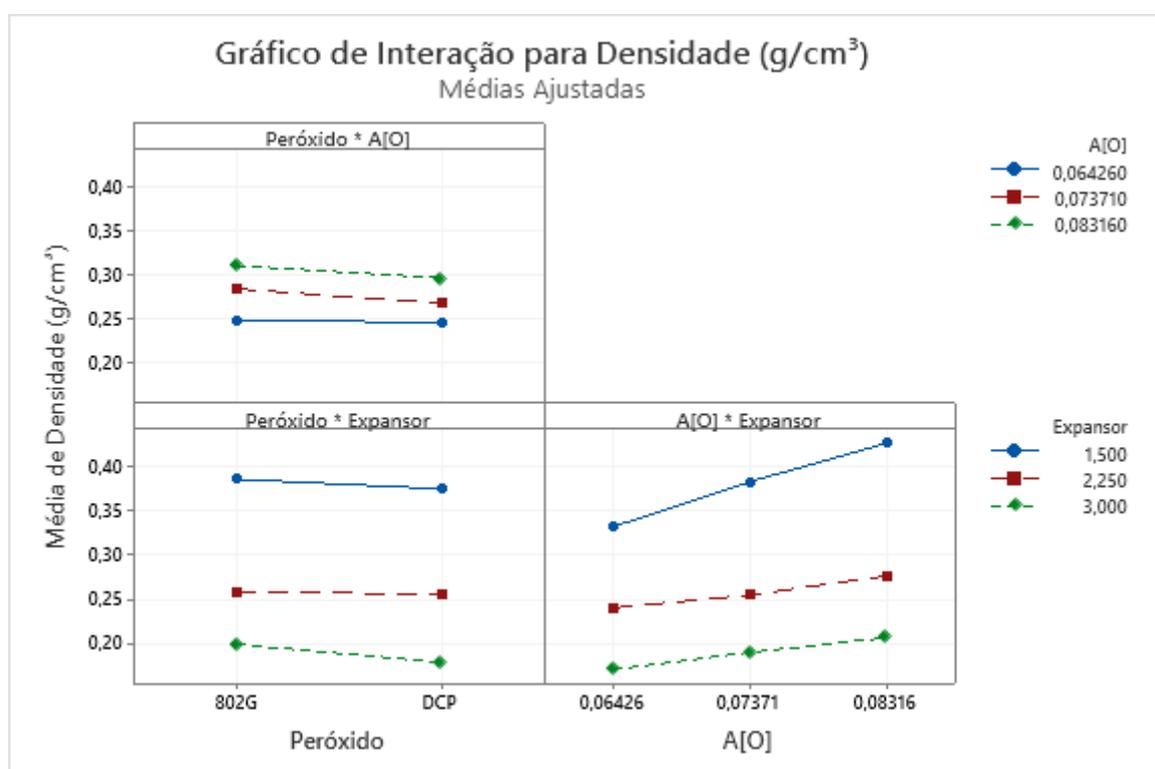


Figura 35: Gráfico de interação para densidade.

3- DUREZA

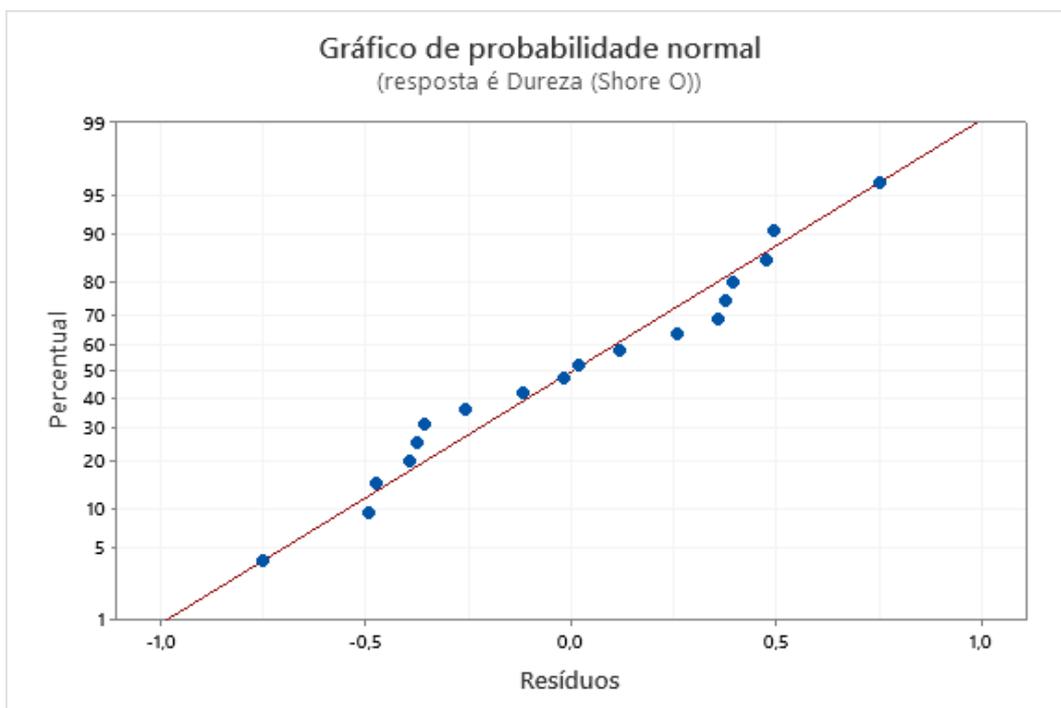


Figura 36: Gráfico de distribuição normal para dureza.

Tabela 8 - Análise de variância para dureza.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	1475,65	113,512	148,10	0,000
Linear	5	1472,08	294,415	384,12	0,000
Peróxido	1	10,81	10,811	14,11	0,020
A[O]	2	123,42	61,709	80,51	0,001
Expansor	2	1337,85	668,924	872,75	0,000
Interações de 2 fatores	8	3,58	0,447	0,58	0,761
Peróxido*A[O]	2	0,50	0,252	0,33	0,738
Peróxido*Expansor	2	0,90	0,452	0,59	0,597
A[O]*Expansor	4	2,17	0,543	0,71	0,627
Erro	4	3,07	0,766		
Total	17	1478,72			

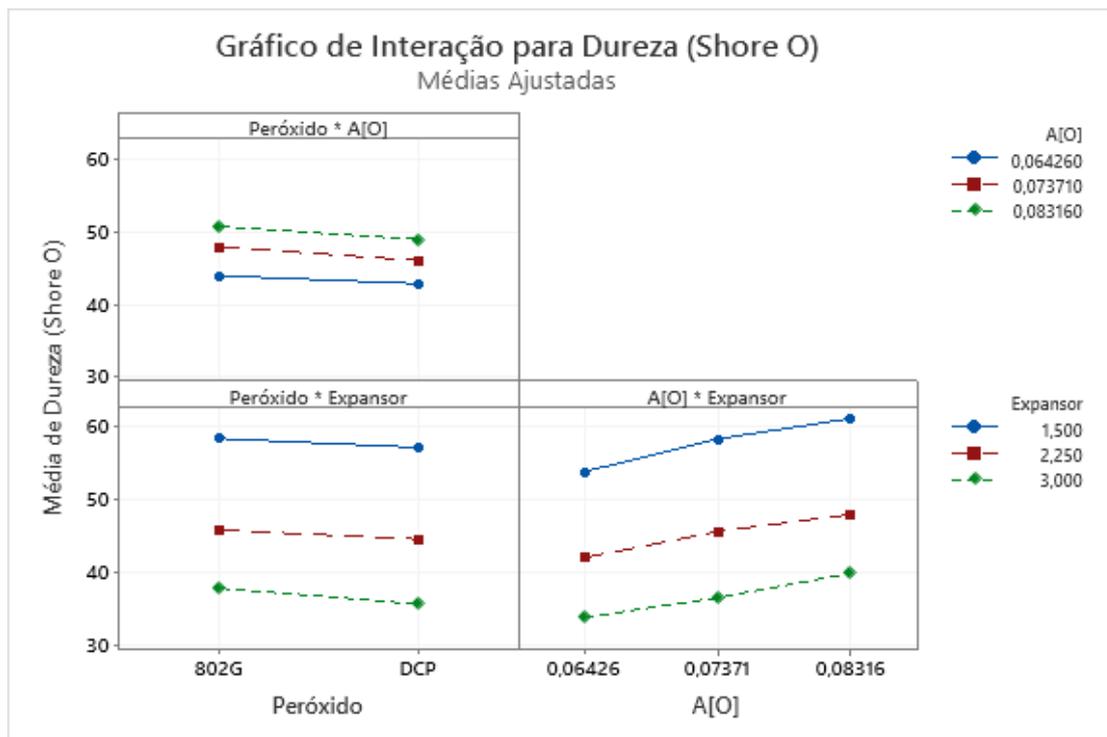


Figura 37: Gráfico de interação para dureza.

4- RESILIÊNCIA

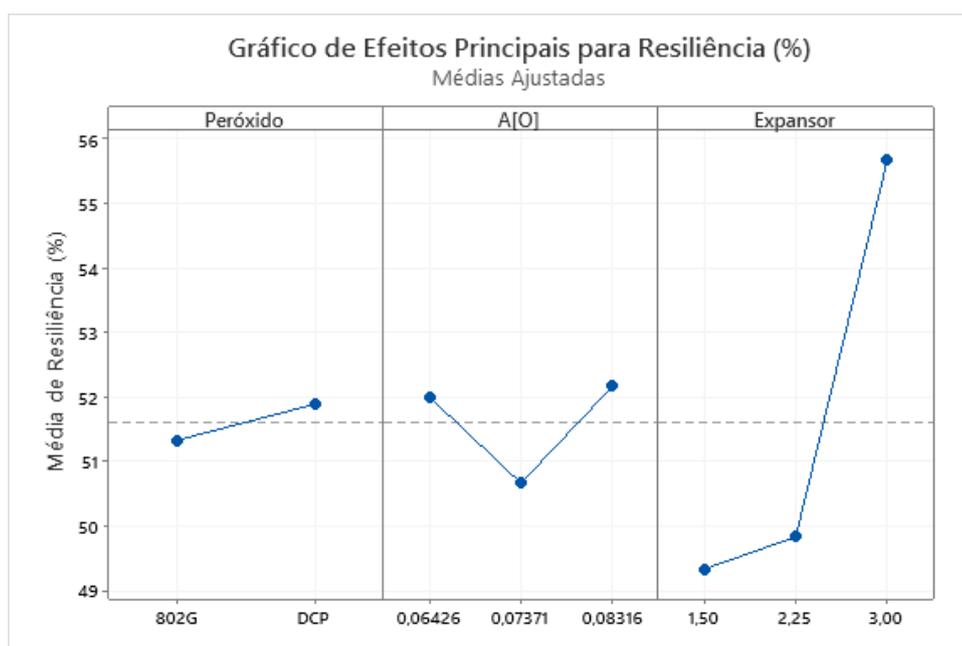


Figura 38: Gráfico de efeitos principais para resiliência.

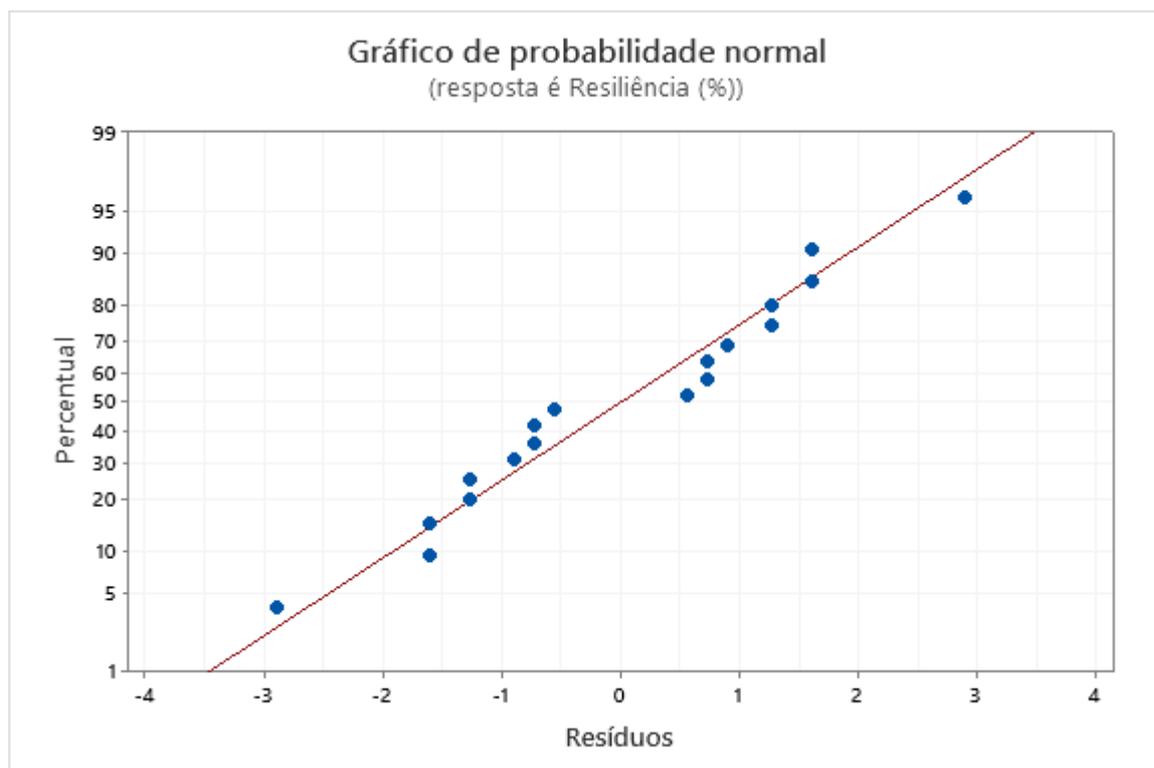


Figura 39: Gráfico de distribuição normal para resiliência.

Tabela 9 - Análise de variância para resiliência.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	340,389	26,184	2,76	0,169
Linear	5	158,278	31,656	3,34	0,133
Peróxido	1	1,389	1,389	0,15	0,721
A[O]	2	8,111	4,056	0,43	0,678
Expansor	2	148,778	74,389	7,85	0,041
Interações de 2 fatores	8	182,111	22,764	2,40	0,207
Peróxido*A[O]	2	136,778	68,389	7,22	0,047
Peróxido*Expansor	2	17,444	8,722	0,92	0,469
A[O]*Expansor	4	27,889	6,972	0,74	0,613
Erro	4	37,889	9,472		
Total	17	378,278			

5- ABRASÃO

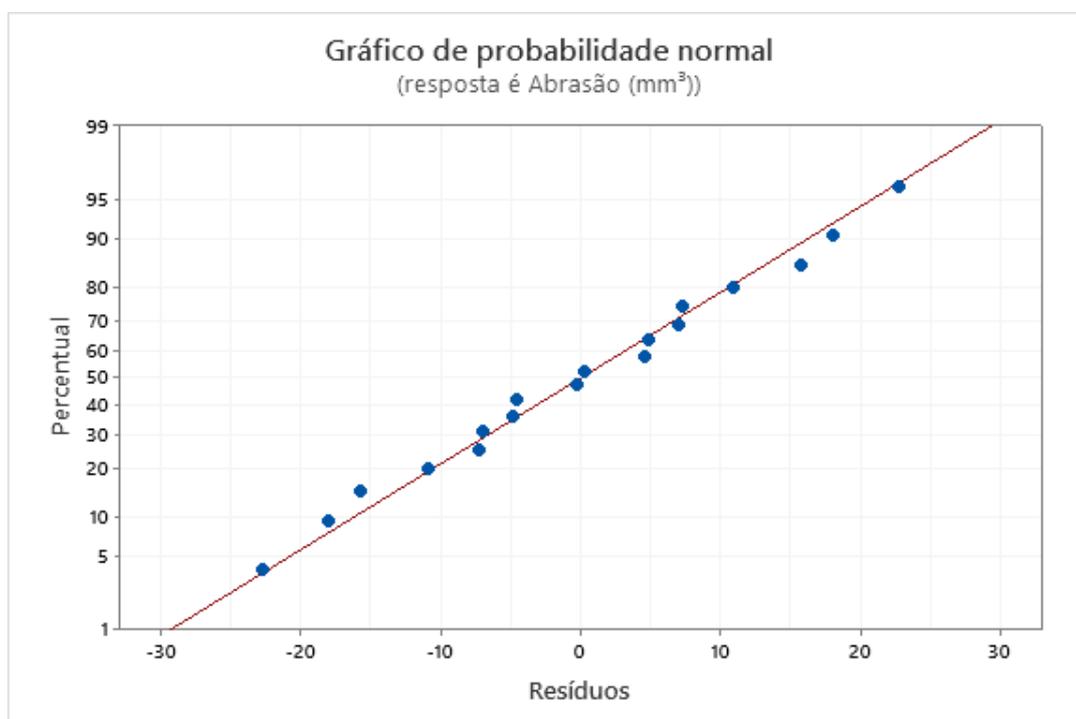


Figura 40: Gráfico de distribuição normal para abrasão.

Tabela 10 - Análise de variância para abrasão.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	177176	13628,9	20,08	0,005
Linear	5	169404	33880,9	49,92	0,001
Peróxido	1	1901	1901,4	2,80	0,169
A[O]	2	20050	10025,1	14,77	0,014
Expansor	2	147453	73726,4	108,63	0,000
Interações de 2 fatores	8	7772	971,5	1,43	0,386
Peróxido*A[O]	2	1977	988,4	1,46	0,335
Peróxido*Expansor	2	371	185,7	0,27	0,774
A[O]*Expansor	4	5424	1355,9	2,00	0,260
Erro	4	2715	678,7		
Total	17	179891			

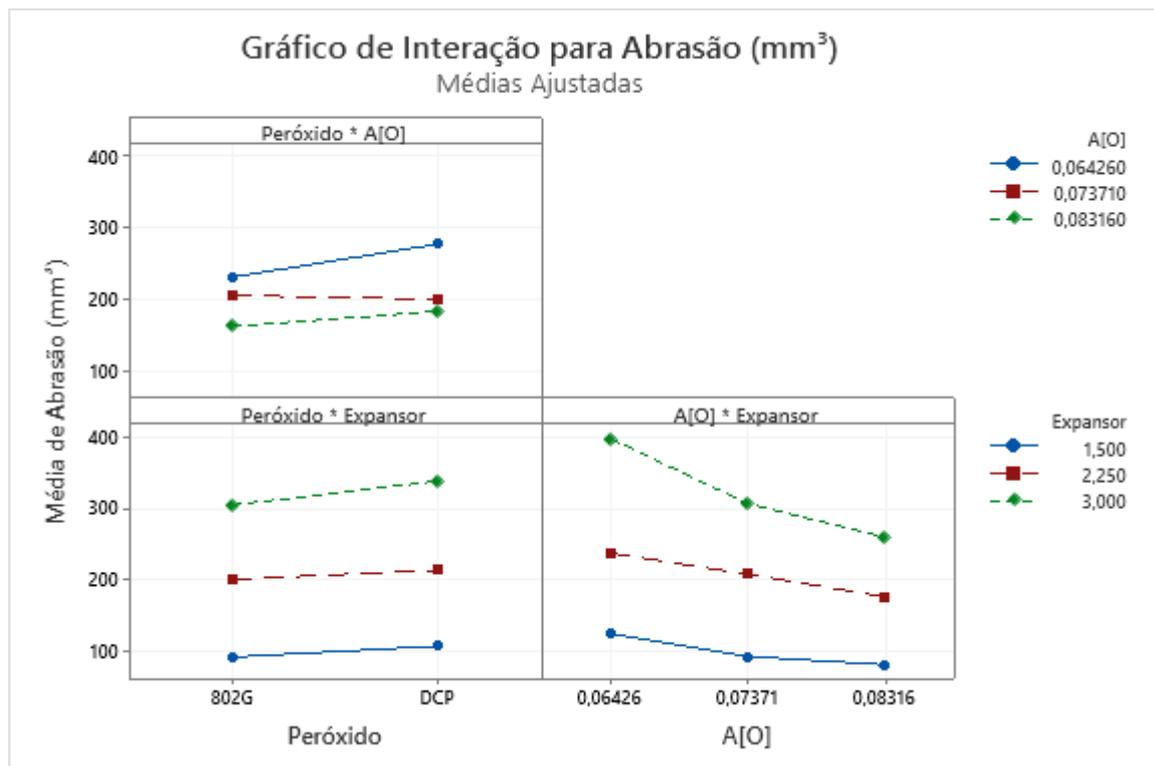


Figura 41: Gráfico de interação para abrasão.

6- DPC

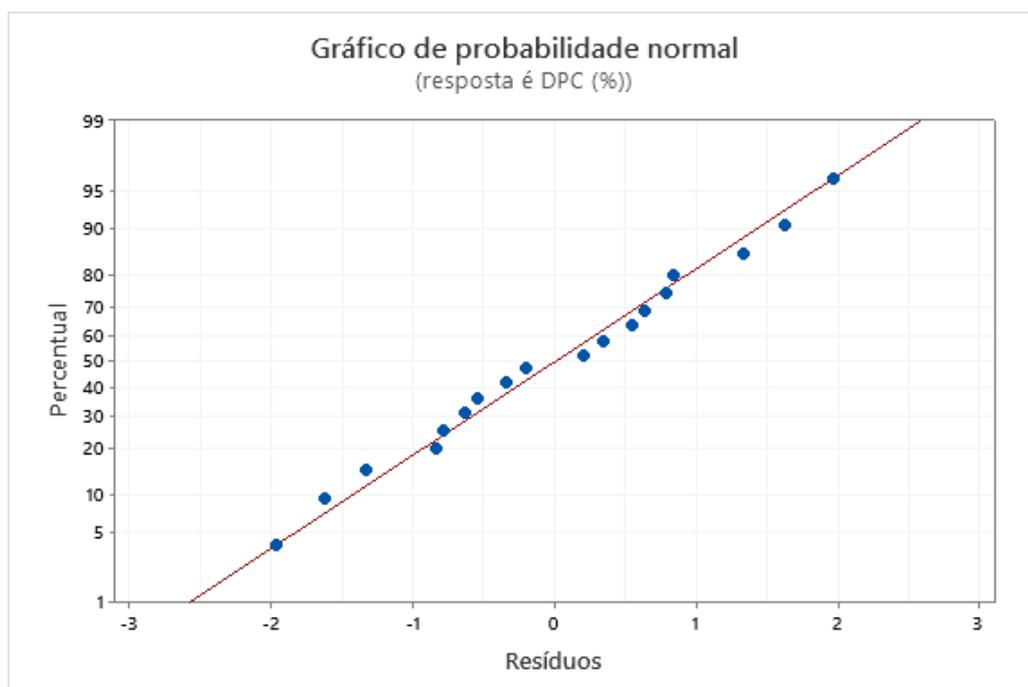


Figura 42: Gráfico de distribuição normal para DPC.

Tabela 11 - Análise de variância para DPC.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	226,26	17,405	3,31	0,129
Linear	5	130,28	26,056	4,95	0,073
Peróxido	1	33,16	33,157	6,30	0,066
A[O]	2	50,35	25,173	4,79	0,087
Expansor	2	46,77	23,387	4,45	0,096
Interações de 2 fatores	8	95,99	11,998	2,28	0,222
Peróxido*A[O]	2	13,30	6,651	1,26	0,375
Peróxido*Expansor	2	32,70	16,348	3,11	0,153
A[O]*Expansor	4	49,99	12,497	2,38	0,211
Erro	4	21,04	5,260		
Total	17	247,31			

7- ALONGAMENTO NA RUPTURA

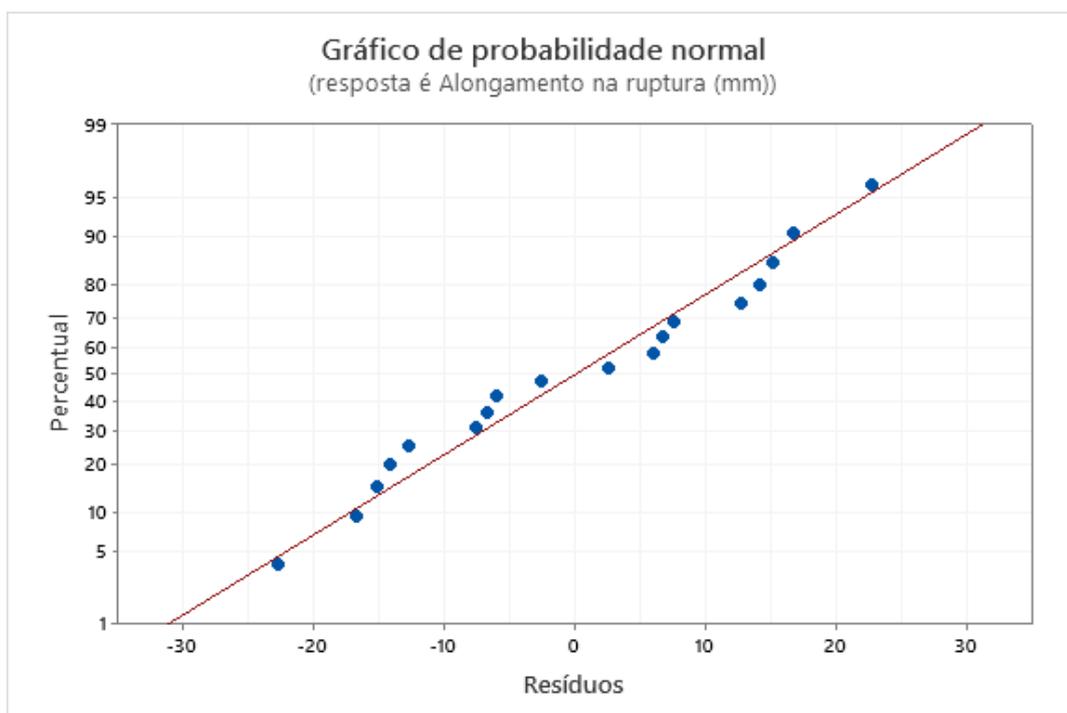


Figura 43: Gráfico de distribuição normal para alongamento na ruptura.

Tabela 12 - Análise de variância para alongamento na ruptura.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	244013	18770,2	24,61	0,004
Linear	5	235952	47190,5	61,86	0,001
Peróxido	1	67344	67344,5	88,28	0,001
A[O]	2	22498	11249,1	14,75	0,014
Expansor	2	146110	73054,9	95,77	0,000
Interações de 2 fatores	8	8061	1007,6	1,32	0,419
Peróxido*A[O]	2	1262	631,2	0,83	0,500
Peróxido*Expansor	2	229	114,7	0,15	0,865
A[O]*Expansor	4	6569	1642,2	2,15	0,238
Erro	4	3051	762,8		
Total	17	247064			

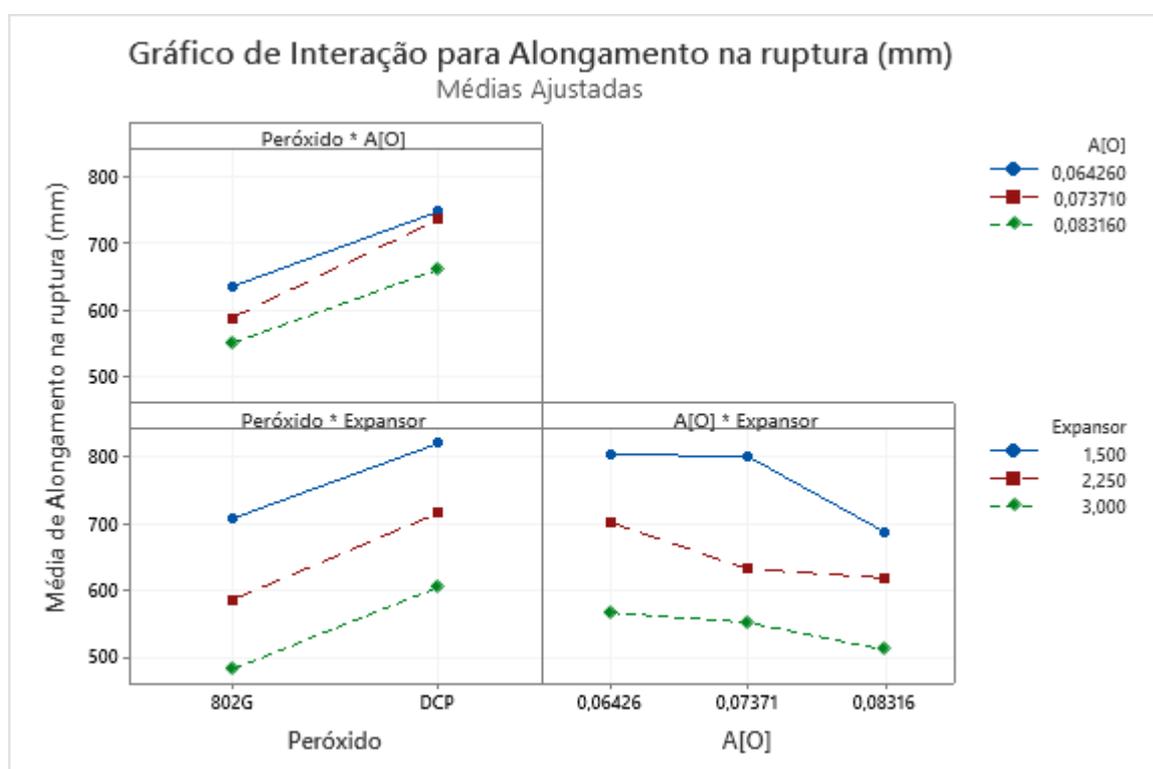


Figura 44: Gráfico de interação para alongamento na ruptura.

8- TENSÃO NA RUPTURA

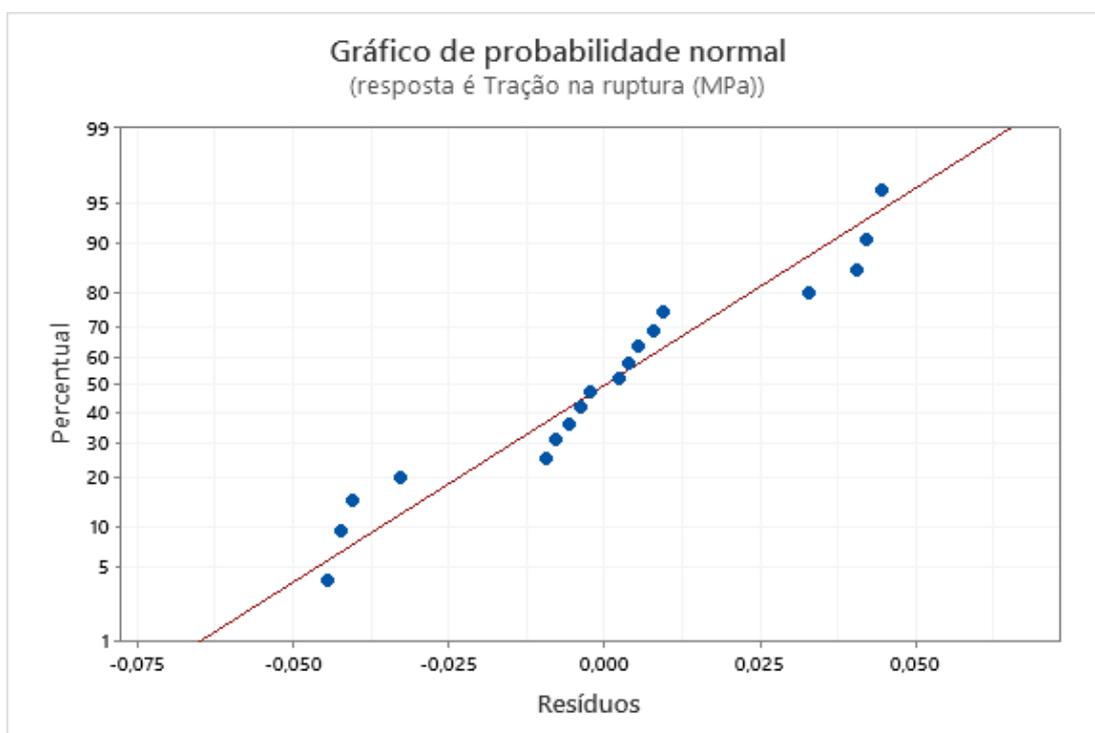


Figura 45: Gráfico de distribuição normal para tensão na ruptura.

Tabela 13 - Análise de variância para tensão na ruptura.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	7,53687	0,57976	173,64	0,000
Linear	5	7,30823	1,46165	437,76	0,000
Peróxido	1	0,29134	0,29134	87,26	0,001
A[O]	2	0,14901	0,07451	22,31	0,007
Expansor	2	6,86788	3,43394	1028,47	0,000
Interações de 2 fatores	8	0,22864	0,02858	8,56	0,027
Peróxido*A[O]	2	0,09514	0,04757	14,25	0,015
Peróxido*Expansor	2	0,05981	0,02991	8,96	0,033
A[O]*Expansor	4	0,07369	0,01842	5,52	0,063
Erro	4	0,01336	0,00334		
Total	17	7,55023			

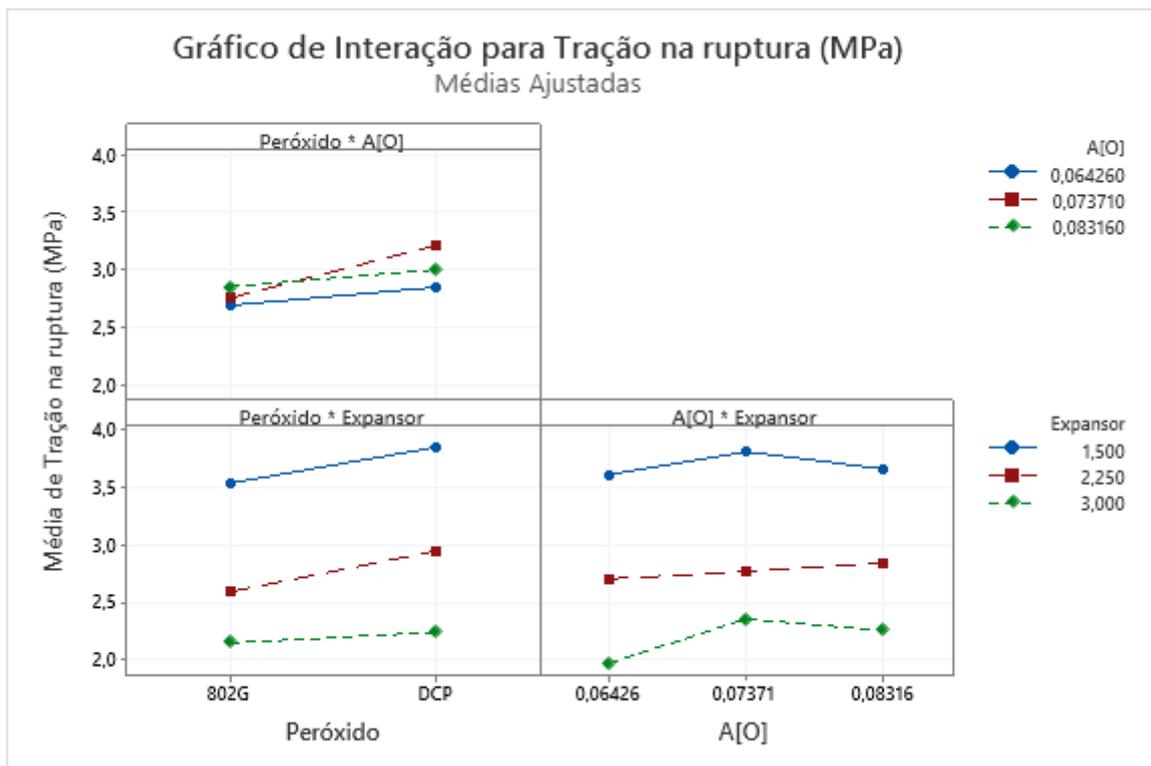


Figura 46: Gráfico de interação para tensão na ruptura.

9- MÓDULO 300%

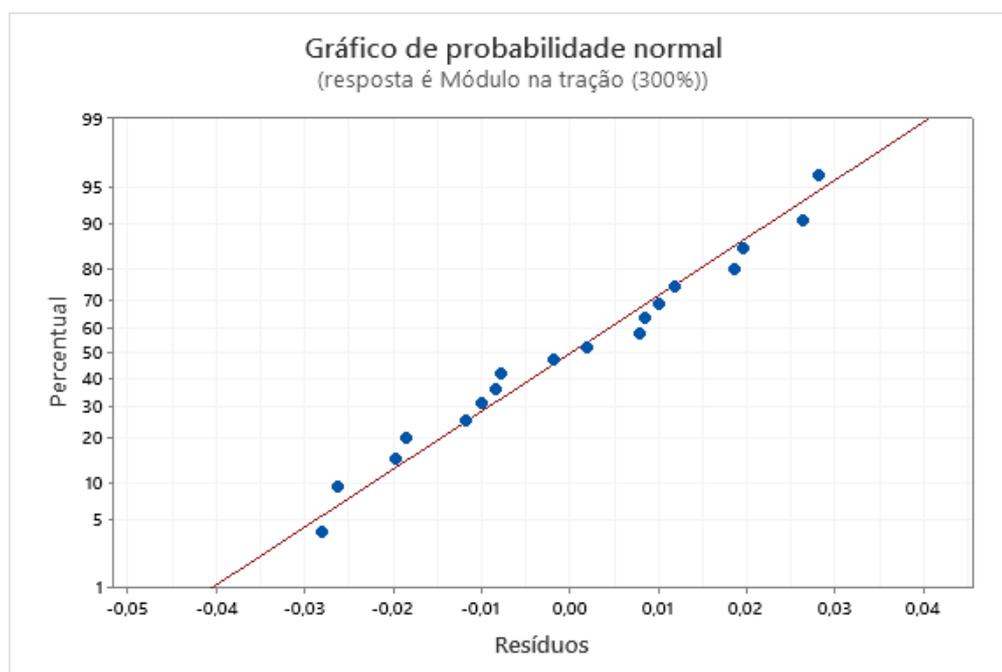


Figura 47: Gráfico de distribuição normal para o módulo a 300%.

Tabela 14 - Análise de variância para o módulo a 300%.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	13	0,239187	0,018399	14,19	0,010
Linear	5	0,226093	0,045219	34,88	0,002
Peróxido	1	0,029041	0,029041	22,40	0,009
A[O]	2	0,082016	0,041008	31,63	0,004
Expansor	2	0,115036	0,057518	44,37	0,002
Interações de 2 fatores	8	0,013094	0,001637	1,26	0,438
Peróxido*A[O]	2	0,000137	0,000069	0,05	0,949
Peróxido*Expansor	2	0,005376	0,002688	2,07	0,241
A[O]*Expansor	4	0,007581	0,001895	1,46	0,361
Erro	4	0,005186	0,001296		
Total	17	0,244373			

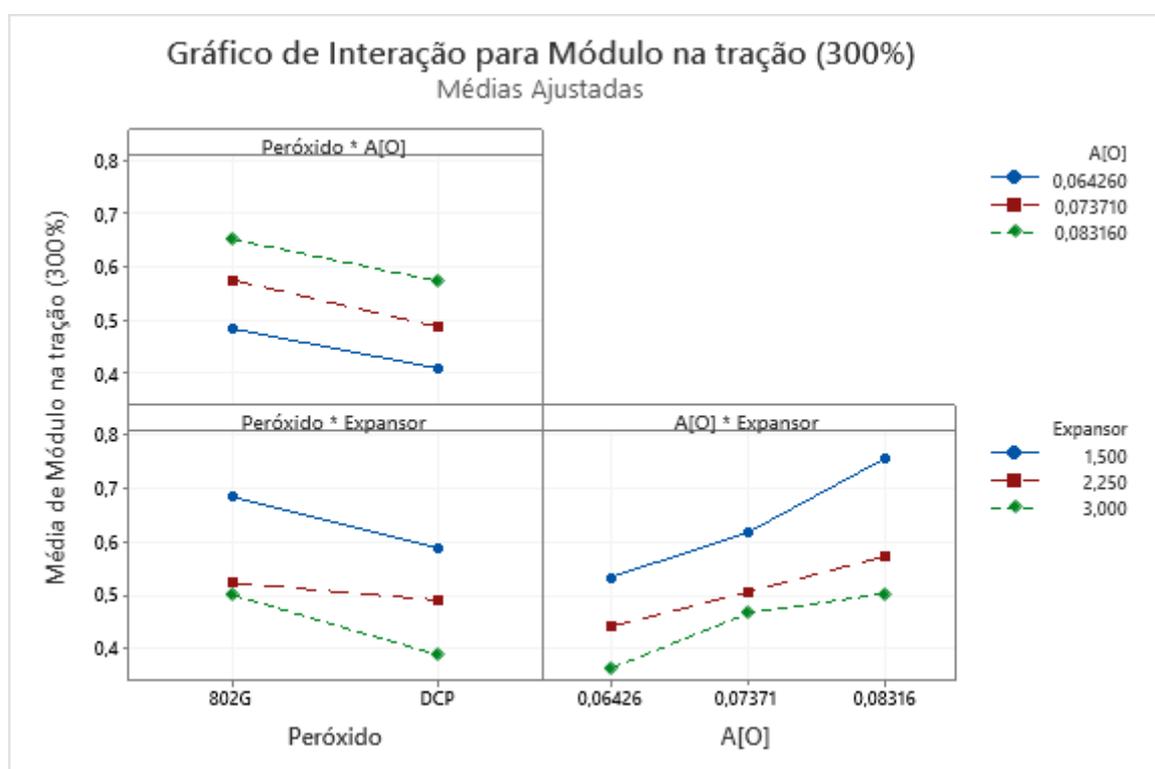


Figura 48: Gráfico de interação para o módulo a 300%.