

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

INFLUÊNCIA DO CARBONATO DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA
ESPUMA DE EVA

Manuel Alpire Chávez

Campina Grande
Maio/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

**INFLUÊNCIA DO CARBONATO DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA
ESPUMA DE EVA**

Manuel Alpire Chávez

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

Orientador: Dr. Marcelo Silveira Rabello

Campina Grande

Maio/2007

Ficha catalografica
A ser preenchida pela BIBLIOTECA da UFCG

Sobrenome, Nome. Alpire-Chávez, Manuel
Título do trabalho. Local de Publicação. Entidade publicadora,
data de publicação. Páginas.
Influência do carbonato de cálcio nas propriedades físicas da
espuma de EVA. Campina Grande, UFCG, 2007.

Inclui Bibliografia
Palavras chaves. 1- espuma de EVA. 2- carbonato de cálcio. 3-
densidade. 4- dureza.

DEDICATÓRIA

- A meu pai, um autodidata que mostrou-me a importância do estudo.
- A minha mãe, que me ensinou a estudar.
- A minha família, que durante dois anos ficou privada das horas que dediquei a este curso.

CURRICULUM VITAE

Formação:

- Engenheiro Químico - UFMG (1973).
- Engenheiro de Qualidade - ASQC (1991).

Experiência profissional:

- Rhodia Ind. Quim. Têxtil, São José dos Campos, SP (1974-1977).
- Cobafi - Cia. Bahiana de Fibras, Camaçari, BA (1978-1985).
- Cia. Química Metacril, Candeias, BA (1986).
- Politeño Ind. Comércio, Camaçari, BA (1987-1995).
- Techfoam - Tecnologia em expandidos, Mata S. João, BA (1995-1996).
- Senai, Salvador, BA (1997- em função).

**INFLUÊNCIA DO CARBONATO DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES
FÍSICAS DA ESPUMA DE EVA**

Manuel Alpire Chávez

Dissertação em aprovada em 16 de maio de 2007 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello
Orientador
UAEMa - UFCG

Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Examinador Interno
UAEMa - UFCG

Prof. Dr. Marcos Lopes Dias
Examinador Externo
IMA - UFRJ

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, amigo e exímio professor Marcelo Rabello, por todos seus ensinamentos sobre polímeros e por ter-me orientado com tanta presteza e dedicação na realização deste trabalho.
- Ao programa de pós-graduação da UFCG e aos professores, pelos conhecimentos transmitidos e pela ajuda durante o curso.
- Aos colegas amigos do Núcleo de Polímeros do Cimatec, Ueki, Zora e Josiane, pelas orientações e sugestões; a Rômulo, Humberto, Ricardo e, em especial, a Joyce, pela ajuda nos trabalhos experimentais.
- Ao Senai-Cimatec que, através de Leone, disponibilizou este curso, além de ceder suas instalações e matérias primas empregadas nesta dissertação.
- Aos colegas amigos do mestrado, pela ajuda e estímulo recebido durante o curso e pelos momentos de descontração que tivemos fora de aula.
- A Cláudio Silveira, da Baplastil, pela ajuda brindada com matérias primas e na produção do composto de carbonato de cálcio.
- À Braskem / Politen, em especial a Carlos André da Silva, Fernando Freitas e Bernadete Argolo, pelas matérias primas cedidas e realização de ensaios.
- A Allan Pessoa, da Continental, pelos ensaios reológicos que fazem parte desta dissertação.
- A Imerys pelos carbonatos de cálcio.
- A todas as pessoas que de uma forma ou outra me ajudaram na realização deste curso.
- E a Deus, por ter me concedido tantos privilégios sem tê-los merecido.

Muito obrigado.

INFLUÊNCIA DO CARBONATO DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA ESPUMA DE EVA

RESUMO

As espumas de EVA têm sido amplamente usadas, sobretudo em componentes de calçados, pelas boas propriedades mecânicas aliadas à baixa densidade. Entre as cargas usadas na espuma de EVA, o carbonato de cálcio é o mais empregado, principalmente em função do seu baixo custo e fácil processamento. Entretanto, essa carga também tem influência nas propriedades físicas das espumas. Os carbonatos de cálcio mais usados são os naturais, seguidos pelos sintéticos, conhecidos como carbonatos precipitados. Estes últimos têm valor elevado e sua escolha ocorre quando se desejam melhores propriedades mecânicas. Neste trabalho, as espumas foram preparadas em prensa quente de laboratório, após mistura em misturador intensivo industrial (Banbury) e moinho de rolos. Os compostos foram preparados com dois tipos de carbonato de cálcio precipitado e dois de origem natural, todos cristalinos, com granulometrias entre 1,7 e 8,3 μm . Os teores de carbonato de cálcio empregados variaram de 5 a 45 pcr. Foram avaliadas a densidade, dureza e propriedades tênses das espumas, em condições padronizadas, além da topografia, através de micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Os resultados mostraram uma clara correlação da elevação das propriedades analisadas com o aumento do teor dos carbonatos e do tamanho das partículas dos mesmos. Observou-se uma influência mais acentuada dos carbonatos precipitados que a dos naturais. As micrografias mostraram uma boa dispersão e distribuição das partículas na matriz polimérica e ilustram claramente os diferentes tamanhos de partículas das cargas usados neste trabalho. O estudo mostrou ainda uma grande heterogeneidade das propriedades da espuma, em função da posição na placa moldada e ao longo da espessura.

INFLUENCE OF CALCIUM CARBONATE IN THE PHYSICAL PROPERTIES OF THE EVA FOAM

ABSTRACT

EVA foams have been widely used in footwear components owing to combination of good mechanical properties and low density. The calcium carbonate is the filler more used in EVA foams mainly due to its low price and good processability. However, this filler also has influence in the physical and mechanical properties of the foam. The most frequently used calcium carbonates are the natural ones, followed for the synthetic carbonates, known as precipitated CaCO_3 . These last ones are more expensive and they are used when better mechanical properties are desired. In this work, the foams were prepared in a laboratory hot press after mixing in an industrial intensive mixer (Banbury) and roll mill. The composites were prepared with two types of natural and two types of precipitated calcium carbonate, both having crystalline structure, with sizes between 1,7 and 8,3 μm . The amount of calcium carbonate in the foam varied between 5 and 45 phr. The density, the hardness and tensile properties of the various types of foams were evaluated and also the topography, through scanning electron microscopy. The results showed a very good correlation between the increase in properties and concentration and particle size of the filler. The precipitated calcium carbonate had more influence than of the natural calcium carbonate. The scanning electron micrographs showed a good filler dispersion and distribution in polymer matrix and illustrate clearly the different sizes of filler used in this work. The study also showed that the properties of the foam are highly heterogeneous, as a function of the position in the foam sheet and through the thickness direction.

PUBLICAÇÕES

ALPIRE-CHAVEZ, M.; AZEVEDO, J.B., RABELLO, M.S. Influence of calcium carbonate's types in the physical properties of the EVA foam. PPS-23. Salvador, BA. Maio/2007.

ALPIRE-CHAVEZ, M.; AZEVEDO, J.B., RABELLO, M.S. influência do carbonato de cálcio nas propriedades da espuma de EVA. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. Campina Grande, PB. Outubro/2007. (aceito).

SUMÁRIO

| | Pagina |
|--|--------|
| AGRADECIMENTOS | i |
| RESUMO | ii |
| ABSTRACT | iii |
| PUBLICAÇÕES | iv |
| SUMÁRIO | v |
| ÍNDICE DE TABELAS | vii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | viii |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | xii |
| 1, INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 4 |
| 2.1. Conceito de espumas | 4 |
| 2.2. A espuma de EVA | 7 |
| 2.3. Matérias primas da espuma de EVA | 13 |
| 2.4. Resina de EVA | 14 |
| 2.4.1. Obtenção da resina de EVA | 14 |
| 2.4.2. Propriedades físicas da resina de EVA | 17 |
| 2.4.3. Propriedades mecânicas da resina de EVA | 19 |
| 2.4.4. Propriedades térmicas da resina de EVA | 22 |
| 2.4.5. Propriedades químicas da resina de EVA | 22 |
| 2.5. Expansor ou esponjante | 24 |
| 2.6. Reticulante | 26 |
| 2.7. Lubrificante | 29 |
| 2.8. Carbonato de cálcio | 30 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1. Matérias primas | 35 |
| 3.2. Métodos | 36 |
| 3.2.1. Análise dos carbonatos de cálcio e composto | 36 |
| 3.2.2. Fluxograma do processo | 38 |
| 3.2.3. Preparação das espumas de EVA | 39 |

| | |
|---|----|
| 3.2.3.1. Plastificação e mistura | 39 |
| 3.2.3.2. Reticulação e expansão | 41 |
| 3.2.4. Avaliação das propriedades físicas da espuma | 43 |
| 3.2.5. Correções na formulação das espumas | 45 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1. Granulometria dos carbonatos de cálcio | 47 |
| 4.2. Composição química dos carbonatos de cálcio | 48 |
| 4.3. Análise da estrutura cristalina | 49 |
| 4.4. Tempo de reticulação do composto | 50 |
| 4.5. Índice de fluidez do composto expansível | 52 |
| 4.6. Extração do corpo de prova da espuma de EVA | 53 |
| 4.7. Densidade da espuma de EVA | 63 |
| 4.8 Dureza da espuma de EVA | 66 |
| 4.9 Propriedades mecânicas da espuma de EVA | 70 |
| 4.10. Análise topográfica da espuma | 76 |
| 5. CONCLUSÕES | 79 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 80 |
| 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 81 |
| 8. ANEXOS | 86 |
| 8.1. Granulometria dos carbonatos de cálcio | 86 |
| 8.2. Micrografias das espumas de EVA em MEV | 88 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | Página |
|-----------|--|--------|
| Tabela 1 | Formulação típica de uma espuma de EVA. | 14 |
| Tabela 2 | Tipos de polimerização usados na obtenção do EVA. | 15 |
| Tabela 3 | Propriedades do EVA em função do teor de VA, em grades comerciais. | 20 |
| Tabela 4 | Relação de MFI, viscosidade intrínseca e massa molecular do EVA. | 20 |
| Tabela 5 | Principais propriedades das resinas de EVA. | 23 |
| Tabela 6 | Expansores químicos usados em espumas de EVA. | 25 |
| Tabela 7 | Peróxidos mais usados na reticulação de espumas de EVA. | 28 |
| Tabela 8 | Tempo de Scorch (t_{s2}) e Tempo de cura (t_{90}). | 28 |
| Tabela 9 | Estearina - Composição típica em função do processo de obtenção. | 30 |
| Tabela 10 | Propriedades típicas da estearina industrial. | 30 |
| Tabela 11 | Características típicas dos carbonatos de cálcio usados como cargas. | 32 |
| Tabela 12 | Propriedades físicas dos carbonatos de cálcio dos grupos calcita e aragonita. | 34 |
| Tabela 13 | Propriedades avaliadas da espuma de EVA. | 43 |
| Tabela 14 | Formulações das espumas de EVA corrigidas para o teor real do carbonato de cálcio. | 46 |
| Tabela 15 | Diâmetros médios dos carbonatos de cálcio utilizados. | 47 |
| Tabela 16 | Composição química dos carbonatos de cálcio. | 49 |
| Tabela 17 | Temperaturas do platô inferior ($^{\circ}\text{C}$). | 55 |
| Tabela 18 | Temperaturas do platô superior ($^{\circ}\text{C}$). | 55 |
| Tabela 19 | Dureza superficial na face superior da espuma de EVA. | 61 |
| Tabela 20 | Especificações de carbonatos de cálcio natural e precipitado. | 74 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | Página |
|-----------|--|--------|
| Figura 1 | Espumas de células abertas (PU) e espumas de células fechadas (EVA). | 5 |
| Figura 2 | Varição da microestrutura, ao longo da espessura, de uma espuma de policarbonato. | 10 |
| Figura 3 | Micrografia em MEV da espuma de EVA usada em calçados. | 11 |
| Figura 4 | Salto de sapato tênis, de espuma de EVA. | 11 |
| Figura 5 | Modelo da estrutura do EVA. | 16 |
| Figura 6 | Modelo ilustrativo das ramificações do EVA. | 16 |
| Figura 7 | Grau de cristalinidade do EVA em função do teor de acetato de vinila. | 17 |
| Figura 8 | Monômeros de eteno e de acetato de vinila | 18 |
| Figura 9 | MFI e Pesos moleculares M_n e \bar{M}_w de diversos grades de resinas de EVA. | 21 |
| Figura 10 | MFI e viscosidade intrínseca de EVA em xileno, a 75 °C. | 21 |
| Figura 11 | Representação esquemática do mecanismo de reticulação. | 27 |
| Figura 12 | Peróxidos de dicumila e de bis(t-butil peróxi) isopropil benzeno. | 28 |
| Figura 13 | Estruturas cristalinas dos carbonatos naturais de cálcio calcita e aragonita e do carbonato de cálcio precipitado calcítico. | 33 |
| Figura 14 | Fluxograma do processo. | 38 |
| Figura 15 | Mistura dos componentes. | 40 |
| Figura 16 | Corte da manta. | 40 |
| Figura 17 | Dimensões do molde usado na preparação de espumas de EVA. | 41 |
| Figura 18 | Molde usado na preparação das espumas de EVA. | 41 |
| Figura 19 | Espuma de EVA no momento da saída molde. | 41 |
| Figura 20 | Placas do reômetro de torque tipo Monsanto e corpo de prova. | 42 |
| Figura 21 | Curvas de massa passante acumulada das partículas dos carbonatos de cálcio precipitados e naturais. | 47 |
| Figura 22 | Difratograma de carbonato de cálcio natural calcita. | 50 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 23 | Difratograma de carbonato de cálcio precipitado calcita. | 50 |
| Figura 24 | Curva reológica típica do composto da espuma de EVA. | 51 |
| Figura 25 | Curva ilustrativa do torque e velocidade de vulcanização em elastômeros. | 51 |
| Figura 26 | Influência do teor e tipo de carbonato de cálcio no índice de fluidez do composto de EVA. | 52 |
| Figura 27 | Prensa, com aquecimento elétrico, para reticulação e expansão. | 54 |
| Figura 28 | Resistências elétricas no platô da prensa e pontos de medição de temperaturas. | 54 |
| Figura 29 | Temperaturas do platô inferior da prensa. | 56 |
| Figura 30 | Temperaturas do platô superior da prensa. | 57 |
| Figura 31 | Perfil de temperatura dos locais de amostragem. | 58 |
| Figura 32 | Gravações no molde dos locais de extração dos corpos de prova. | 59 |
| Figura 33 | Perfil de dureza superficial na espuma de EVA. | 60 |
| Figura 34 | Locais de medição das propriedades da espuma de EVA. | 62 |
| Figura 35 | Densidade das espumas de EVA em função dos tipos, granulometrias e concentrações de carbonatos de cálcio. | 63 |
| Figura 36 | Densidade da espuma de EVA em função da granulometria e teor de carbonato de cálcio precipitado. | 64 |
| Figura 37 | Densidade da espuma de EVA em função da granulometria e teor de carbonato de cálcio natural. | 64 |
| Figura 38 | Dureza externa da espuma de EVA em função da granulometria e teor de carbonato de cálcio na formulação. | 66 |
| Figura 39 | Dureza interna da espuma de EVA em função da granulometria e teor de carbonato de cálcio na formulação. | 67 |
| Figura 40 | Micrografia da pele da espuma de EVA. | 69 |
| Figura 41 | Dureza ao longo da espessura da espuma de EVA. | 69 |
| Figura 42 | Dureza interna da espuma a partir da borda da placa. | 70 |
| Figura 43 | Corte transversal do corpo de prova usado no ensaio de tração e deformação. | 70 |
| Figura 44 | Módulo elástico da espuma de EVA, em função do tipo e teor de carbonato de cálcio. | 71 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 45 | Módulo elástico específico da espuma de EVA, em função do tipo e teor de carbonato de cálcio. | 71 |
| Figura 46 | Resistência a ruptura da espuma de EVA, em função do tipo e teor de carbonato de cálcio. | 72 |
| Figura 47 | Alongamento na ruptura da espumas de EVA em função do tipo e teor do carbonato de cálcio. | 72 |
| Figura 48 | Absorção de DOP dos carbonatos de cálcio naturais e precipitados. | 75 |
| Figura 49 | Área superficial dos carbonatos de cálcio naturais e precipitados. | 75 |
| Figura 50 | Espuma de EVA com 45 pcr de carbonatos, ampliação de 350 X. | 76 |
| Figura 51 | Espuma de EVA com 5 e 45 pcr de NCC Supermicro K, ampliação de 200X. | 77 |
| Figura 52 | Espuma de EVA, com 5 e 45 pcr de NCC EDK 400, ampliação de 350X. | 77 |
| Figura 53 | Espuma de EVA, com 5 e 45 pcr de PCC Barraleve, ampliação de 50X. | 78 |
| Figura 54 | Espuma de EVA, com 5 e 45 pcr de NCC Supermicro, ampliação de 50X. | 78 |
| Figura 55 | Curva da distribuição de tamanhos de partícula do carbonato de cálcio precipitado Barralin. | 86 |
| Figura 56 | Curva da distribuição de tamanhos de partícula do carbonato de cálcio precipitado Barraleve. | 86 |
| Figura 57 | Curva da distribuição de tamanhos de partícula do carbonato de cálcio natural Supermicro K. | 87 |
| Figura 58 | Curva da distribuição de tamanhos de partícula do carbonato de cálcio natural EDK 400. | 87 |
| Figura 59 | Espuma de EVA com 5 pcr de PCC Barralin – Ampliação de 50X, 200 X e 350 X. | 88 |
| Figura 60 | Espuma de EVA com 45 pcr de PCC Barralin – Ampliação de 50X, 200X e 350X. | 88 |
| Figura 61 | Espuma de EVA com 5 pcr de PCC Barraleve – Ampliação de 50X, 200X e 350X. | 89 |
| Figura 62 | Espuma de EVA com 45 pcr de PCC Barraleve – Ampliação de | 89 |

| | | |
|-----------|---|----|
| | 50X, 200X e 350X. | |
| Figura 63 | Espuma de EVA com 5 pcr de NCC Supermicro K – Ampliação de 50X, 200X e 350X. | 90 |
| Figura 64 | Espuma de EVA com 45 pcr de NCC Supermicro K – Ampliação de 50X, 200X e 350X. | 90 |
| Figura 65 | Espuma de EVA com 5 pcr NCC EDK 400 – Ampliação de 50X, 200X e 350X. | 91 |
| Figura 66 | Espuma de EVA com 45 pcr de NCC EDK 400 – Ampliação de 50X, 200X e 350X. | 91 |

SIMBOLOS E ABREVIACÖES

| | |
|-------------|--|
| BR | polibutadieno. |
| DOP | dioctil ftalato ou di(2-etil hexil)-ftalato. |
| DRX | difração de raios X. |
| Dx | diâmetro esférico equivalente da partícula. Em análise granulométrica Dx indica que x% (em peso) da massa têm diâmetro até esse valor. |
| EPDM | copolímero de etileno, propileno e um terceiro monômero insaturado. |
| ESC | environmental stress cracking – quebra sob tensão ambiental. |
| EVA | copolímero de etileno e acetato de vinila. O acetato de vinila tem uma concentração menor que 50%, em peso. |
| HB | método de queima horizontal (Horizontal Burn) da Norma UL94 da Underwriters Laboratories Inc. |
| MFI | melt flow index – índice de fluidez. |
| \bar{M}_n | massa molar numérica média. |
| \bar{M}_w | massa molar ponderal média. |
| NR | borracha natural, poliisopreno. |
| NCC | carbonato de cálcio natural. |
| PCC | carbonato de cálcio precipitado. |
| pcr | partes por cem partes de resina. |
| PEAD | polietileno de alta densidade. |
| PEBD | polietileno de baixa densidade. |
| PP | polipropileno. |
| PU | poliuretano. |
| PVAC | poli(acetato de vinila). |
| PVC | poli(cloreto de vinila). |

| | |
|-----------------------|--|
| RI | resíduos insolúveis em ácido clorídrico. |
| RI_x | resistência elétrica do platô inferior da prensa, na posição x. |
| RS_x | resistência elétrica do platô superior da prensa, na posição x. |
| SBR | copolímero de estireno e butadieno. |
| t_s | tempo de Scorch é o tempo necessário para o início da reticulação do composto, contado a partir do fechamento das placas, indicado por um rápido aumento no torque (+5 unidades Mooney acima do valor mínimo) no viscosímetro Mooney, a uma temperatura determinada. |
| t₉₀ | é o tempo necessário para que o torque alcance 90% do torque máximo, na reticulação de um polímero. |
| VA | monômero de acetato de vinila. |
| VAE | copolímero de etileno e acetato de vinila. O acetato de vinila tem uma concentração maior que 50%, em peso. |
| wijs | unidade do método de Wijs para avaliar o índice de Iodo, que mede o grau de insaturação de um óleo ou gordura determinado pela quantidade de halogênio absorvido por 100 g de amostra. |
| 100 C | parte da cadeia do polímero contendo 100 átomos de carbono no eixo principal. |

1. INTRODUÇÃO

As espumas, também denominadas de materiais celulares, esponjas ou materiais expandidos apresentam, desde a década de 50, um crescimento acentuado no consumo, pelo aparecimento de novos tipos de expansores e processos de fabricação e das novas aplicações que têm surgido para essa classe de materiais.

A disparada dos preços do petróleo, a partir de 1973, como consequência de conflitos políticos, e os sucessivos aumentos que ocorreram nos últimos anos, frutos do começo da falta desta fonte de energia, têm levado a uma procura contínua de materiais de baixo peso específico e bom isolamento térmico, como medidas imediatas para economizar energia. As espumas poliméricas atendem perfeitamente a esta necessidade.

Os materiais expandidos tornaram-se também uma solução para muitas aplicações onde eram requeridas propriedades de absorção de impacto e ruídos, leveza e maciez. A partir destas características, as espumas têm ganhado amplas aplicações na indústria aeronáutica e automobilística, em equipamentos para práticas de esportes, calçados, brinquedos, bóias salvavidas, colchões, móveis e estofados, embalagem de produtos frágeis e outros campos de aplicações.

A fabricação de espuma é uma técnica milenar que usava inicialmente meios físicos para enclausurar o ar e posteriormente produtos, conhecidos como fermentos, que liberam gases sob certas condições e possibilitavam um melhor controle do processo. Essa prática, muito utilizada na preparação de alimentos (pães, bolos, etc) foi copiada na indústria para obtenção de espumas sintéticas, usando borrachas e outras resinas como matrizes. Atualmente tal prática está generalizada para quase todos os materiais poliméricos [KLEMPNER e FRISCH, 1991].

A resina de EVA surgiu na década de 60 e foi aplicada em espumas, adesivos e filmes. Com o crescimento acelerado do sapato tênis nos anos 70, a produção da espuma de EVA teve um forte incremento em função da leveza e de melhores propriedades mecânicas, quando comparada com espumas de borracha, PVC e poliuretanos. No Brasil, que despontava na época como o

maior produtor mundial de calçados, houve uma aplicação imediata deste material e, em poucos anos, a Poliolefinas (SP) e a Politenos (BA) já colocavam EVA no mercado.

Atualmente são consumidas no Brasil 40.000 ton/ano de resina de EVA, das quais 65% são destinadas as espumas, 15% para adesivos, 13% para uso em filmes e 8% em outras aplicações. Esse volume representa uma produção mensal de 5.500 ton de composto expandido destinado principalmente à indústria de calçados (85%) [POLITENO, 2006]. O consumo da espuma de EVA tem crescido significativamente, em nível mundial, com destaque para América do Norte, Comunidade Européia e Japão. Por outro lado, China, Brasil, Taiwan, Coréia do Sul, México e Índia, são os maiores produtores deste material celular [ALPIRE-CHÁVEZ, 2002].

A preparação da espuma de EVA foi baseada na tecnologia de fabricação de espumas de borrachas, que consiste na preparação da massa polimérica com todos os aditivos químicos, processada em misturador tipo Banbury e moinhos e, posteriormente expandida em prensas. Em princípio, o processo usado em borrachas permite a fabricação de espumas de EVA porém, para conseguir melhores propriedades, maior produtividade do processo e menores custos, é preciso fazer modificações na formulação e no processo de fabricação. É necessária a substituição do enxofre e de aceleradores, usados para vulcanizar as borrachas, por peróxidos orgânicos, de maior reatividade com poliolefinas. O óxido de zinco, muito importante na vulcanização de elastômeros, na espuma de EVA não tem efeito na reticulação, limitando-se a reagir com o expensor de azodicarbonamida para reduzir a temperatura de decomposição de 220 para 160 °C. O negro de fumo, que atua nos compostos de borracha como reforço e protetor anti-UV, em concentrações relativamente altas, é usado apenas como pigmento nas espumas de EVA em concentrações menores que 5 pcr, devido à maior resistência à intempérie deste copolímero olefínico [ALPIRE-CHÁVEZ, 2002].

Em nossa experiência, e através dos contatos realizados com fabricantes de espumas de EVA do Brasil, Europa, América do Norte e Ásia, temos percebido a carência de informações científicas do processo produtivo

deste produto. Apesar da tecnologia da fabricação da espuma de EVA ter avançado consideravelmente, poucos artigos são encontrados na literatura científica, principalmente porque este material é relativamente novo e as informações técnicas são mantidas sob sigilo pelos produtores. Embora a correlação entre a estrutura e as propriedades das espumas poliméricas tenha sido amplamente investigada pela literatura especializada [ZHANG, 2003; CHEN, 2001; LEE, 2003], poucos estudos enfocaram, de forma sistemática, a influência das cargas naturais e sintéticas nas propriedades físicas da espuma de EVA.

Este trabalho visa dar uma contribuição no sentido de diminuir a lacuna que existe entre as informações tecnológicas e os trabalhos que procuram correlacionar as variáveis do processo e as propriedades das espumas de EVA. O objetivo desta dissertação é avaliar a influência do teor, da granulometria e do tipo de carbonato de cálcio, natural e precipitado, nas propriedades densidade, dureza, propriedades mecânicas e viscosidade das espumas de EVA. Para tanto, serão estabelecidas correlações entre as características dos carbonatos de cálcio usados e as propriedades da espuma supracitadas.

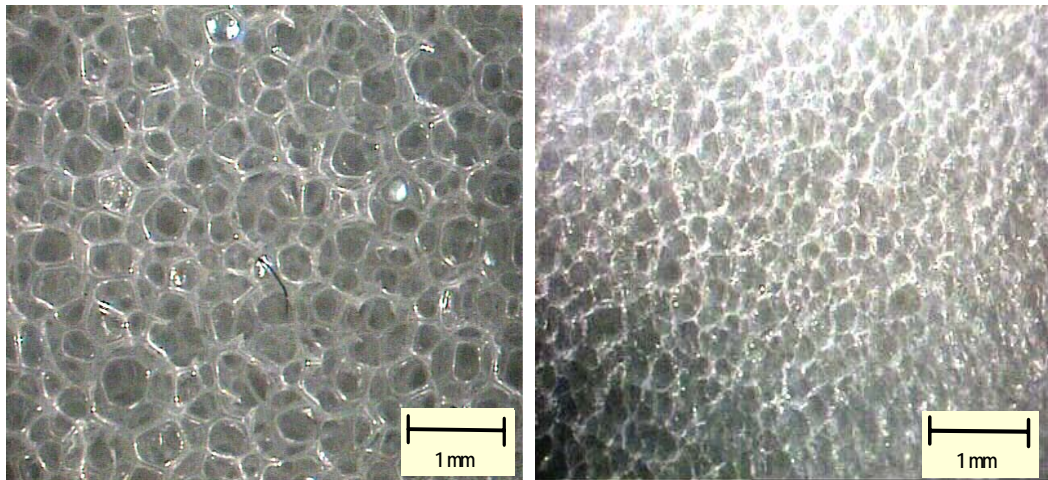
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Conceito de espumas

As espumas poliméricas consistem em um sistema que contém pelo menos duas fases: uma matriz sólida e contínua da resina e uma fase gasosa [KLEMPNER e FRISCH, 1991]. A matriz pode apresentar várias fases em função do número de componentes presentes, caso haja misturas ou blendas de polímeros, pigmentos e cargas de enchimento ou de reforço, tanto de origem orgânica quanto inorgânica.

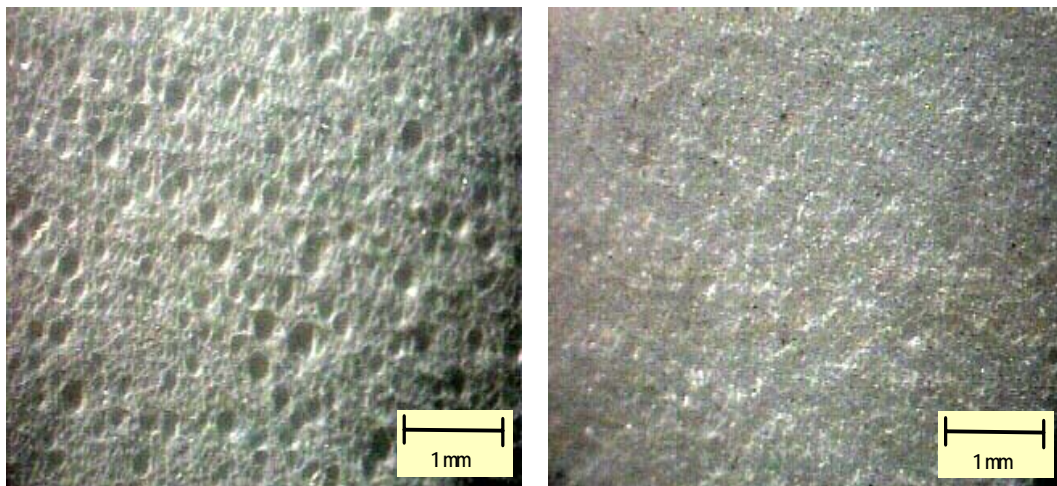
Em função das suas propriedades mecânicas, as espumas podem ser flexíveis, semi-flexíveis e rígidas, a depender da temperatura de transição vítrea estar abaixo ou acima da temperatura de serviço da espuma e também do tipo de estrutura que apresentam [BLAGA, 1974]. Quanto à estrutura molecular, podem ser reticuladas e não reticuladas.

As células de uma espuma podem ser abertas (com passagens entre as paredes das células) ou fechadas (quando as células não são interconectadas). As espumas de células abertas permitem a passagem de fluidos através de toda sua estrutura e são muito usadas em móveis, estofados, absorção acústica, etc. As espumas de células fechadas não são tão compressíveis e, por manterem gás dentro das células, têm mais aplicações em isolamento térmico, absorção de impacto, solados, embalagens e peças nas quais são requeridas boas propriedades mecânicas. Em geral, as espumas não têm somente células abertas ou fechadas, mas sim uma predominância de um tipo delas [BLAGA, 1974]. Estudos realizados por LEE [2003], em espumas de PE extrusadas, mostram que o módulo de compressão é muito afetado pela relação de células abertas/fechadas, o que torna importante um controle desta variável quando se deseja obter espumas com determinadas características mecânicas. A Figura 1 mostra espumas de células abertas (neste caso, poliuretano flexível) e de células fechadas (EVA reticulado). Apesar da baixa ampliação das fotografias, nas espumas flexíveis observam-se várias camadas de células. Nas espumas de células fechadas percebe-se apenas uma ou duas camadas, algumas fechadas e outras abertas no corte da espuma.



a)

b)



c)

d)

Figura 1. a) Espuma de PU, células abertas, densidade 40 kg/m^3 ; b) espuma de PU, células abertas, densidade 80 kg/m^3 ; c) espuma de EVA, células fechadas, densidade 100 kg/m^3 ; d) espuma de EVA, células fechadas, densidade 200 kg/m^3 . [Imagens obtidas pelo autor, em microscópio estereoscópico].

Os agentes esponjantes ou expansores, físicos ou químicos, liberam gases que formam as células e expandem o polímero durante a formação da espuma. A razão da quantidade de gás com os componentes sólidos determina a densidade da espuma e muitas propriedades importantes estão relacionadas a ela. As propriedades mecânicas das espumas têm uma relação direta com a densidade, para um mesmo tipo de espuma [SIMS e

MAHAPATRO, 2005]. Assim, a densidade sempre faz parte dos estudos de desenvolvimento de formulações, permitindo a identificação, em termos gerais, das características das espumas [BLAGA, 1974]. As espumas podem ser produzidas numa larga faixa de densidades, variando de 10 a 900 kg/m³. A aplicação a que se destinam define a densidade escolhida, podendo muitas vezes ser empregada, como no caso da indústria de calçados, uma densidade relativamente alta para o solado (350 kg/m³), junto a uma intermediária para a entressola (250 kg/m³) e uma terceira espuma de densidade muito baixa para a palmilha (100 kg/m³) [ALPIRE-CHAVEZ, 2002].

As espumas de materiais poliméricos podem ser produzidas por meios mecânicos, químicos ou físicos. KLEMPNER e FRISCH [1991] citam alguns dos métodos mais usados na indústria:

- decomposição térmica de expansores químicos, que geram principalmente nitrogênio ou dióxido de carbono ou ambos;
- agitação mecânica de gases em um sistema do polímero (fundido ou em solução ou em suspensão);
- volatilização de líquidos de baixo ponto de ebulição;
- volatilização dos gases, pelo calor exotérmico da reação, durante a polimerização;
- expansão de um gás dissolvido na massa do polímero, sob pressões elevadas (até 200 bar), seguida de uma redução da pressão no sistema;
- incorporação de microesferas termoplásticas de 10 a 40 μm que contêm um hidrocarboneto com um baixo ponto de vaporização. Sob o efeito do calor, as microesferas sofrem aumentos de 40 a 60 vezes no diâmetro inicial [FLORES, 2006];

Entre as principais aplicações das espumas podem ser assinaladas:

- colchões, estofados e móveis em geral;
- embalagem com propriedades de absorção de impacto;
- embalagens para isolamento térmico;
- peças para a indústria automobilística;
- indústria têxtil, base para tapetes e carpetes;
- brinquedos;

- peças para esportes;
- indústria de calçados;
- isolamento térmico e acústico para construção civil;
- bóias, flutuadores e componentes da indústria naval;
- peças para indústria aeronáutica;
- peças decorativas.

2.2. A espuma de EVA

As espumas de EVA produzidas industrialmente têm uma matriz constituída, na maioria das vezes, de uma blenda de EVA e PEBD. Na época do lançamento deste copolímero no mercado, na década de 80, seu preço era quase 50% maior que o do PEBD, o qual foi incluído na composição da espuma apenas como redutor de custo, apesar de comprometer a elasticidade da mesma. Atualmente, com os preços muito próximos destas resinas, a participação do PEBD tende a ser cada vez menor. Por outro lado, o uso desta espuma em novos campos de aplicação (náutica, automobilística, artigos esportivos, etc.) tem exigido propriedades superiores obtidas através de blendas com outros elastômeros, tais como borracha natural, SBR e EPDM. Da mesma maneira que nas outras espumas, a composição da matriz polimérica tem um papel importante nas suas propriedades, tais como resistência química, estabilidade térmica, inflamabilidade, calor específico, temperaturas de transição, rigidez, etc [BLAGA, 1974].

A espuma de EVA é encontrada no mercado com densidades entre 90 a 350 kg/m³. Esta propriedade é determinada principalmente pelos teores de expensor e pela concentração de cargas, constituídas principalmente de carbonato de cálcio e de espumas EVA, pós-uso, recicladas. A baixa densidade da espuma de EVA é a propriedade de destaque deste produto, aliada às boas propriedades mecânicas e ao baixo custo. Não existe no mercado outra espuma flexível que combine melhor tais características. Comparando-se com outras espumas, pode-se assinalar:

- as espumas de polietileno, poliestireno e PU rígido têm densidades menores, mas não têm a flexibilidade do EVA expandido;
- a espuma de PU flexível tem menor densidade, porém não tem as propriedades mecânicas da espuma de EVA;
- as espumas flexíveis de borracha natural, BR e SBR, para conseguir o mesmo nível de propriedades mecânicas, têm densidades maiores que a da espuma do EVA;
- as espumas de EPDM, polietileno clorado e resinas acrílicas conseguem propriedades semelhantes às do EVA expandido, no entanto seu preço é pelo menos 50% maior.

As células da espuma de EVA são predominantemente fechadas em função do expensor empregado e da elasticidade e estrutura reticulada da matriz. O EVA usado para fabricar espumas, por ser um material muito pouco cristalino, não tem a resistência mecânica do polietileno, de igual MFI e densidade, e precisa ser reticulado para suportar a pressão do gás do expensor durante a formação da espuma.

No processo de produção da espuma de EVA por compressão, o expensor e o agente de reticulação reagem dentro do molde e a nucleação do gás é iniciada enquanto a matriz reticulada é formada. No fim do ciclo de compressão, quando o molde é aberto, as bolhas crescem quase que instantaneamente. Porém, por causa da estrutura reticulada, o EVA tem suficiente resistência do fundido para conter o crescimento das bolhas sem que ocorra ruptura delas. A espuma produzida tem células fechadas, de diâmetros na ordem de 5 a 100 μm , dependendo da sua densidade [LEE, 1997]. Quando não é adicionado peróxido como agente de reticulação, a expansão do gás fica tão violenta que explode no processo de espumação, provocando um colapso estrutural. Isso determina a necessidade de reticular o EVA e do uso de expansores químicos, com menor pressão de gás, na preparação do EVA expandido.

Na produção industrial da espuma de EVA, a reticulação é realizada através de peróxidos orgânicos, sendo os mais utilizados o peróxido de dicumila e o bis(t-butil peróxi) isopropil benzeno. O peróxido de dicumila é

comparativamente mais barato, possui um odor pouco agradável e é o mais empregado.

HULSE *et al.* [1981] estudaram a reticulação do polietileno através do peróxido de dicumila que, em princípio, envolve a homólise do peróxido e gera radicais livres cumilóxi que capturam hidrogênios secundários da cadeia do polietileno. A etapa seguinte é a combinação dos macroradicaís com formação de estruturas reticuladas. Porém, nesse processo, também ocorrem outras reações, como terminações por desproporcionamento que competem com a reticulação. DRUMP e OSTERWIJK [1976] registraram que, em reticulações de n-pentadecanos, por meio do peróxido de dicumila, a eficiência da reticulação é de, no máximo, 51% com 23% de formações de terminações insaturadas, semelhantes àquelas que ocorrem nas reações de terminação de polimerização por desproporcionamento.

Para obtenção de boas espumas é preciso conseguir um balanço adequado entre a viscosidade e o nível de reticulação. VACHON e GENDRON [2001] estudaram a espumação do poli(etileno-co-octeno), com azodicarbonamida e reticulação com peróxido. Foi observado que é preferível aumentar a viscosidade da resina para melhorar a resistência do fundido através da reticulação das cadeias, ao invés de elevar o peso molecular da matriz. Mediante a reticulação é mais fácil controlar a expansão do gás e impedir a explosão e o colapso das células, além de conseguir uma maior estabilidade dimensional da espuma.

WELLER [2001], em estudos de preparação de espumas de policarbonato com expansores físicos, observou que uma mínima concentração de gás é requerida para a formação de espuma e que ela decresce quando a temperatura de espumação é mais elevada. Quando o gás é incorporado na massa a baixas temperaturas para uma posterior expansão em uma temperatura maior, verifica-se que ocorre uma dessorção do gás na região da superfície externa, de acordo com a lei de Fick, e permite a formação de uma pele com uma espessura relacionada com o tempo de dessorção e com a temperatura. A Figura 2 reproduz uma imagem obtida pelos autores.

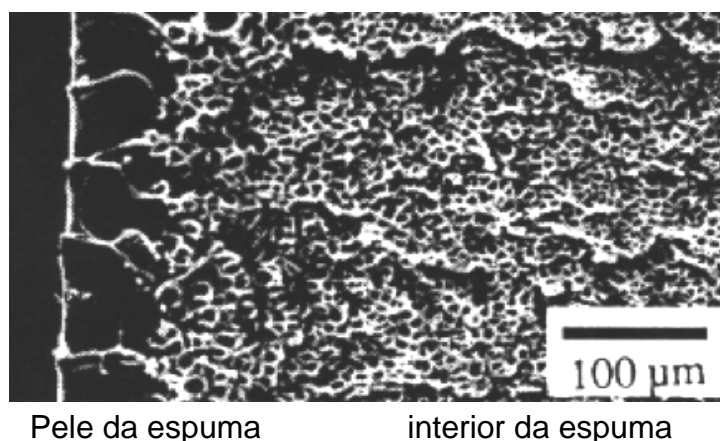


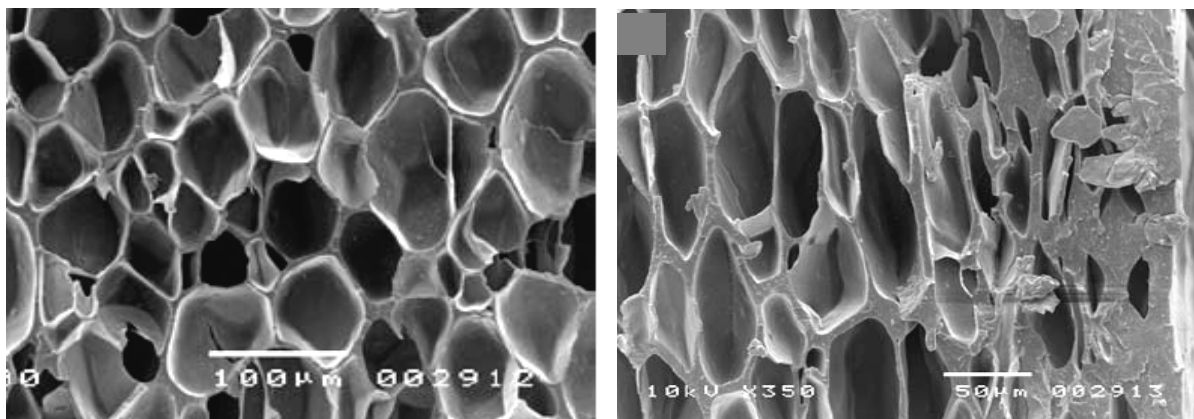
Figura 2. Variação da microestrutura, ao longo da espessura, de uma espuma de policarbonato. Amostras com CO₂ saturado, a 4,6 MPa. [WELLER / KUMAR, 1997].

No composto de EVA, pela utilização do expansor químico, o processo de desorção não ocorre antes de ser espumado, porém também mostra uma pele superficial mais densa, em função do maior grau de reticulação causado pela permanência maior a uma temperatura mais elevada. O aquecimento da massa é por condução através do molde e, sendo o EVA um mau condutor de calor, a pele fica mais tempo a uma temperatura maior.

CLARKE *et al.* [2003] investigaram o aquecimento, através de microondas, para assegurar que a temperatura fique homogênea em toda a massa e conseguiram um melhor controle dos estágios de reticulação e expansão. O trabalho mostrou que esta técnica pode conduzir a uma espuma de baixa densidade com uma distribuição de tamanho das células muito mais estreita, além da possibilidade de desenvolver produtos de células abertas com propriedades similares às da espuma de PU.

VERDEJO e MILLS [2004], ao estudarem saltos de sapatos esportivos (tênis) confeccionados com espumas de EVA, observaram a morfologia das células na pele e no interior da espuma (ver Figura 3). Na pele, as células aparecem deformadas, comprimidas e com uma maior espessura de parede. No interior do material expandido, as células mostraram-se mais arredondadas e com paredes mais finas e homogêneas. Estas mesmas espumas foram observadas após uso em 500 e 750 km de testes, mostrando deformação e

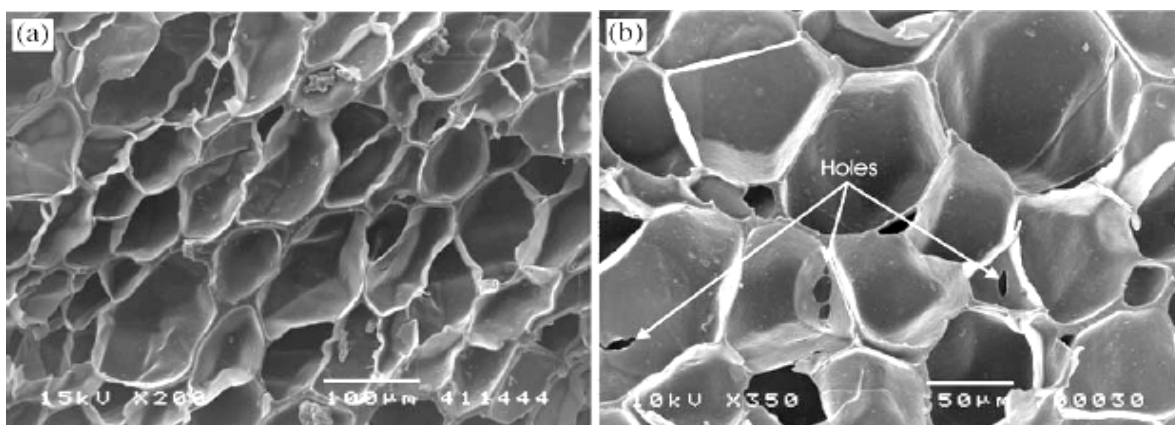
furos nas células, causados pela fadiga da espuma, conforme ilustrado na Figura 4.



(a)

(b)

Figura 3. Micrografia em MEV da espuma de EVA usada em calçados [VERDEJO e MILLS. 2004]. (a) Interior da espuma sem uso; (b) células da pele da espuma após uso.



(a)

(b)

Figura 4. Salto de sapatos tênis, de espuma de EVA, com células deformadas ou com furos, após (a) 500km e (b) 750 km [VERDEJO e MILLS, 2004].

Nesse trabalho de VERDEJO e MILLS, é citado que COOK *et al.* [1985], em estudos complementares sobre o uso da espuma de EVA em calçados, sob cargas de 1,5 kN, a 2,5 Hertz, observaram que, após 500 milhas (805 km) de teste, a espuma só tinha 55% de sua capacidade inicial de absorção de energia. BARTLETT [1999] ampliou essas avaliações até 3.200 km e MILLS e RODRIGUEZ-PEREZ [2001], estudando a difusão na espuma de EVA, no

escoamento sob carga, concluíram que o decréscimo do conteúdo do ar das células reduziu drasticamente a capacidade de amortecimento da espuma.

A densidade das células na espuma também é afetada fortemente pela presença de carga na matriz polimérica em expansão [CHEN *et al.* 2001]. As cargas aumentam a viscosidade do polímero e a resistência do fundido, reduzindo a capacidade de expansão do gás gerado pelo agente espumante. THRONE [1996], estudando a influência das cargas na formação das células nas espumas, levantou a hipótese da existência de microporos ou vazios que existiriam na interface carga-polímero. Uma determinada quantidade de gás ficaria presa nestes microporos que atuariam como núcleos ou germens, ajudando a criar células durante a formação da espuma. RAMESH [1994] desenvolveu um modelo para nucleação heterogênea na expansão do sistema de PS/EPDM baseado em uma teoria de micro vazios, similar à hipótese do THRONE [1996], e o modelo apresentou boa correspondência com os dados experimentais.

CHEN *et al.* [2001] investigaram a absorção do gás em matrizes termoplásticas carregadas e não carregadas, descobriram que polímeros carregados absorvem mais gás que os não carregados, em circunstâncias idênticas, e concluíram que existe a acumulação do gás na interface da carga/polímero, como THRONE [1996] tinha suposto. Os estudos foram realizados com PEAD carregado com 5% de carga (talco, dióxido de titânio e carbonato de cálcio) e avaliaram os efeitos da granulometria na densidade em espumas preparadas com CO₂ saturado, a altas pressões (3.000 psi). Foi observado que a densidade das células é afetada pelo diâmetro da carga. Partículas maiores contêm mais ar preso e promovem a formação de células maiores. Em pressões elevadas de gás a carga fina confere uma maior densidade de células (células ficam menores). Entretanto, quando a pressão do gás é baixa, só as partículas grandes criam células. Isso reforça as observações de WELLER *et al.* [2001], na qual uma mínima concentração de gás é requerida para a formação de espuma.

2.3. Matérias primas da espuma de EVA

As espumas de EVA, tanto na forma de placas quanto de peças injetadas, são constituídas essencialmente dos seguintes componentes [ALPIRE-CHAVEZ, 2002]:

- a) matriz polimérica: resina de EVA misturada, na maioria das vezes, com PEBD e elastômeros (NR, SBR e EPDM) em ampla faixa de concentrações, em função das propriedades desejadas;
- b) expansor: o expansor químico azodicarbonamida (AZDN) é o mais empregado em vista do seu preço e da sua ótima relação de gás liberado/massa de expansor;
- c) ativador: o óxido de zinco é praticamente o único produto usado pelos fabricantes de EVA;
- d) reticulante: os peróxidos são os produtos utilizados na reticulação do EVA. O peróxido de dicumila e o bis(t-butil peróxi)di-isopropil benzeno são os mais usados em função da sua temperatura de decomposição e tempo de meia vida;
- e) lubrificante: a estearina é a mais empregada por conta de ter um ponto de fusão adequado com a temperatura de processamento da espuma;
- f) plastificante: usado algumas vezes em placas macias. São empregados os plastificantes aromáticos e naftênicos utilizados na formulação de compostos de borrachas e plásticos;
- g) carga: o carbonato de cálcio é a carga mais usada em virtude do seu menor preço e bom desempenho. A sílica precipitada também é empregada quando é desejada uma melhor resistência à abrasão. O talco e o caulim são pouco empregados em espumas de EVA;
- h) pigmentos: o negro de fumo é muito usado em função da grande aplicação da espuma de EVA em solados de calçados. O dióxido de titânio, em um nível menor, também é empregado neste produto. Os coloridos, nas suas diversas tonalidades, também são usados, tanto orgânicos quanto inorgânicos.

Uma formulação típica de espuma de EVA é apresentada na Tabela 1 [ALPIRE-CHAVEZ, 2002].

Tabela 1. Formulação típica de uma espuma de EVA

| Produto | Faixa de concentração (p.c) |
|----------------|------------------------------------|
| EVA | 40 a 100 |
| PEBD | 0 a 50 |
| Elastômeros | 0 a 30 |
| Expansor | 1 a 6 |
| Ativador | 0,7 a 4,2 |
| Reticulante | 1,5 a 3,0 |
| Lubrificante | 0,8 a 1,5 |
| Plastificante | 0 a 5 |
| Carga | 10 a 50 |
| Pigmentos | 0 a 5 |

2.4. Resina de EVA

O EVA é um copolímero termoplástico, de caráter elastomérico, constituído de monômeros de eteno e de acetato de vinila (VA), sendo que a concentração do eteno é superior à do acetato de vinila. Quando o acetato de vinila é maior que 50%, em peso, recebe o nome de VAE. O EVA foi lançado no mercado em 1961 pela Dupont e atualmente várias empresas petroquímicas produzem este copolímero.

O acetato de vinila é um monômero mais polar que o eteno e sua participação na composição do copolímero modifica as propriedades. Quanto maior a concentração do acetato de vinila, maior as mudanças nas propriedades do EVA.

2.4.1. Obtenção da resina de EVA

O copolímero de EVA, em virtude da aplicação a que se destina, é produzido através da polimerização em fase gasosa a altas pressões, e polimerizações em fase líquida, em solução ou em emulsão. O maior volume é obtido por meio do primeiro tipo de polimerização, a partir do gás de eteno e

do acetato de vinila, em uma faixa de pressão de 1500 a 2200 bar, em reatores autoclave e tubular. Diante dessas condições de processo, o EVA pode ter diferentes concentrações de acetato de vinila, sendo que os “grades” com teores inferiores a 5% de VA possuem propriedades muito similares às do PEBD, e aqueles com teores acima de 32% de VA apresentam propriedades mais próximas às dos elastômeros [KAKUGO, 1984].

Comercialmente, o teor deste comonômero varia de 7 a 40%. Os EVA's de baixa concentração (menos de 10% de VA) são usados em filmes, os de concentração média (12 a 25% de VA) têm maiores aplicações em espumas e os de alta concentração (28 a 40% de VA) são mais empregados em adesivos e blendas. Quanto ao índice de fluidez (MFI = melt flow index), ele é definido pelas condições de síntese. Os EVA's de baixo MFI (menor que 3 g/10 min) têm aplicação em filmes, os de MFI entre 3 a 25 são mais usados em espumas e blendas, e aqueles com MFI entre 30 a 300 g/10 min são destinados a adesivos e tintas, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Tipos de polimerização usados na obtenção do EVA [KAKUGO, 1984].

| Tipo de polimerização | Teor de acetato de vinila (% em peso) | Principais aplicações |
|--------------------------------|---------------------------------------|---|
| Polimerização em alta pressão. | ≤ 45% (EVA) | filmes, espumas, injeção, extrusão, rotomoldagem. |
| Polimerização em solução | 45 a 90% (EVA e VAE) | adesivos e blendas. |
| Polimerização em emulsão | 70 a 100% (VAE) | adesivos e tintas. |

A estrutura do EVA está constituída de unidades de eteno e de acetato de vinila, distribuídos de forma aleatória e predominantemente com configuração “cabeça-cauda”, conforme mostrado na Figura 5.

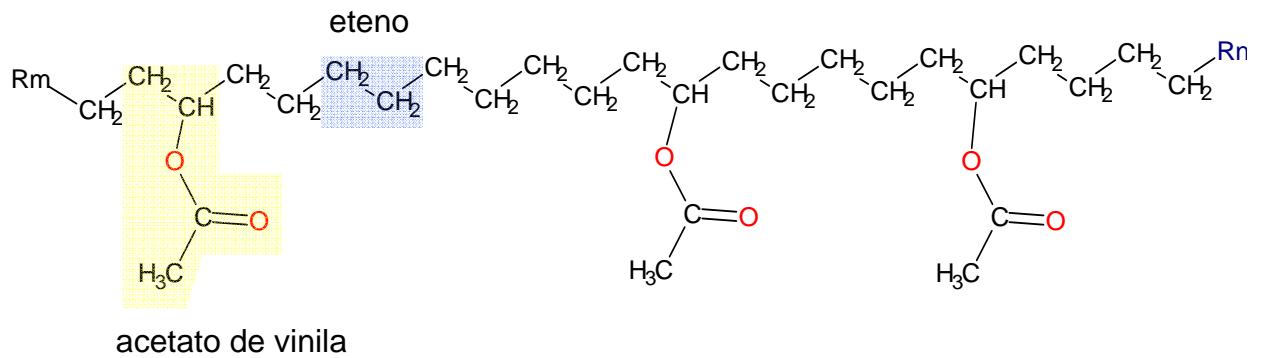


Figura 5. Modelo da estrutura do EVA [KAKUGO, 1984].

No processo de polimerização a altas pressões ocorrem vários tipos de ramificações, constituídas de unidades de eteno, acetato de vinila e combinação de ambas. A ramificação acetoxi é a mais importante e alcança um valor de 12,5/100 C da cadeia principal, para resinas com teor de 43% de VA, em peso. As ramificações de alquila situam-se entre 1 a 3/100 C, aproximadamente. A Figura 6 ilustra as possíveis ramificações que podem ocorrer no EVA.

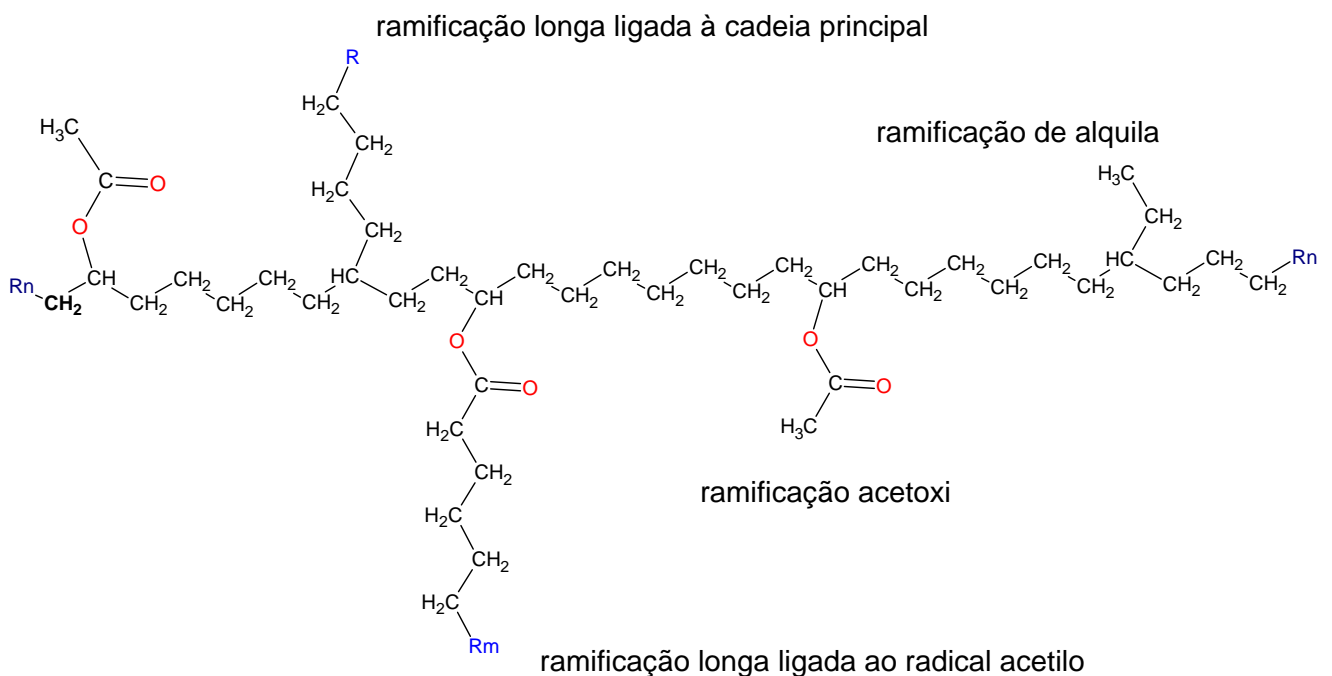


Figura 6. Modelo ilustrativo das ramificações do EVA [KAKUGO, 1984].

Existe uma relação entre o grau de cristalinidade do EVA e sua concentração de acetato de vinila. A cristalinidade, quando o teor de VA é

zero, corresponde à do polietileno de baixa densidade obtido, neste caso, por polimerização em fase gasosa e altas pressões (mais ramificado). A redução da cristalinidade, a medida que aumenta a concentração de VA, até um nível de 35%, é muito clara e similar nas resinas de EVA dos vários produtores. O teor de VA, para o qual o grau de cristalinidade é zero, mostra diferenças nas diversas resinas. Alguns produtores têm resinas de EVA, praticamente amorfas, com 45% de VA, enquanto que outros só conseguem alcançar esse estado com teores de VA próximos a 60%, em peso.

KAMATH [2003], desenvolveu uma expressão empírica (1) para calcular o grau de cristalinidade do EVA, até um teor de 34% de VA, e KAGUGO [1984] fez uma correlação dos mesmos parâmetros, incluindo também o MFI da resina, conforme é mostrado na Figura 7.

$$\text{Grau de cristalinidade (\%)} = 63,0 - 1,47 \text{ teor de VA (\% em peso)} \quad (1)$$

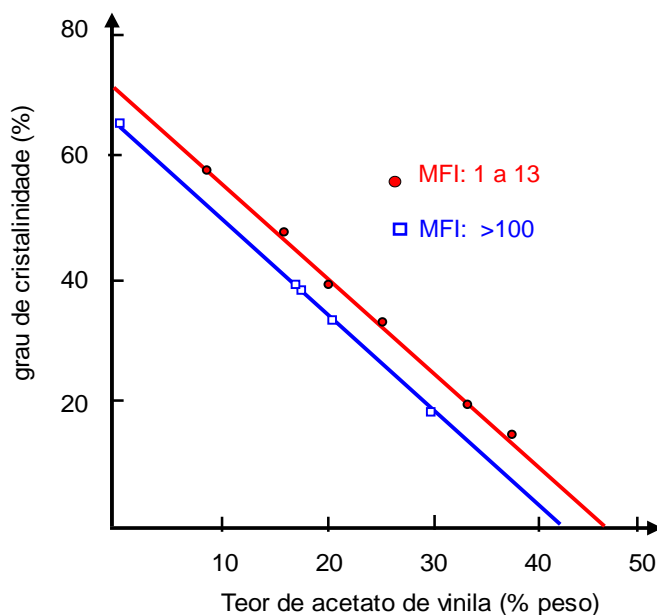
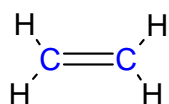


Figura 7. Grau de cristalinidade do EVA em função do teor de acetato de vinila.

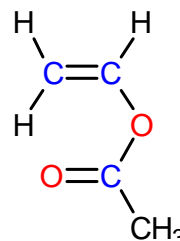
2.4.2. Propriedades físicas da resina de EVA

Os EVA's se apresentam sob a forma de grânulos de caráter semitransparente, pois estão situados, dependendo do teor de acetato de

vinila, entre o polietileno, bastante cristalino e opaco e o poli(acetato de vinila) – PVAC, amorfo e transparente. Sua densidade, situada entre 0,93 e 0,97 g/cm³, cresce com o teor de VA, com um aumento de 0,012 g/cm³ para um incremento de 10% de VA. Isto é explicado pela maior densidade do monômero de acetato de vinila do que a do eteno (ver Figura 8).



(a) eteno- PM: 28 g/mol



(b) acetato de vinila - PM:86,09 g/mol.

Figura 8. Monômeros de (a) eteno e (b) acetato de vinila.

A influência do peso molecular do EVA, indicado aproximadamente pelo MFI, sobre a densidade da resina é praticamente desprezível. Assim, o teor de acetato de vinila (VA) tem uma influência maior nas propriedades físico-mecânicas deste copolímero do que a densidade da resina [SUMITOMO CHEMICAL, 1986].

Os EVA's são muito pouco higroscópicos e geralmente não precisam ser secados em estufa antes do processamento. Entretanto, aqueles com maior concentração de VA (>32%) devem ser previamente secados a 50 °C.

O tingimento é mais fácil que o dos polietilenos, pela sua maior polaridade. Suas propriedades óticas são boas, sendo que os filmes de EVA são transparentes em espessuras finas (< 200 µm). As resinas de EVA são mais transparentes que as de polietileno pela menor cristalinidade do polímero. A melhoria das propriedades óticas é proporcional à concentração de VA no copolímero.

A resistência ao stress cracking (ESC) é elevada, principalmente pela flexibilidade do EVA, e sua performance em ambientes agressivos é muito boa, tendo amplo uso no envase de líquidos, tais como detergentes e produtos de higiene [SUMITOMO CHEMICAL, 1986].

As resinas de EVA são atóxicas e, em temperaturas maiores que 200 °C, podem liberar ácido acético como resultado de uma degradação térmica. Sua processabilidade é excelente, não requerendo equipamentos específicos, apenas alguns ajustes de processo em função do tipo de resina e do produto final desejado. Sua miscibilidade junto ao PEBD, PEAD, PP, PVC flexível e borrachas é boa, mas deve ser analisada caso a caso. Esta propriedade tem permitido usar o EVA como matriz de concentrados de cor para aplicação em vários polímeros. O EVA possui melhor selabilidade a quente e adesividade mais elevada a baixas temperaturas, do que a dos polietilenos [SUMITOMO CHEMICAL, 1986].

2.4.3. Propriedades mecânicas das resinas de EVA

Por ser um termoplástico essencialmente amorfo, as características mecânicas do EVA, de forma geral, são determinadas pelo peso molecular e pelo teor de acetato de vinila.

O EVA é caracterizado por uma flexibilidade elevada à baixa temperatura, uma boa resistência à fadiga, notadamente à flexão contínua, bem como pela resistência a impactos. O VA reduz a cristalinidade do copolímero, o que aumenta sua flexibilidade e diminui sua dureza e rigidez. O incremento do teor de VA aumenta o alongamento e reduz o módulo elástico e a resistência à tração. Em concentrações de VA acima de 25%, em peso, os valores de resistência à tração são baixos, direcionando seu uso para produtos e aplicações onde estas propriedades não sejam essenciais ou relevantes, como por exemplo, adesivos. À medida que aumenta o teor de VA, as características do EVA ficam próximas as dos produtos elastoméricos. A Tabela 3 mostra as propriedades do EVA em função do teor de VA.

O aumento do peso molecular eleva a dureza e a resistência à tração, porém, à medida que o teor de VA aumenta, estas propriedades sofrem uma redução. A Tabela 4 mostra uma relação do MFI, com a viscosidade intrínseca, pesos moleculares \bar{M}_n e \bar{M}_w e teor de VA.

Tabela 3. Propriedades do EVA em função do teor de VA, em grades comerciais.

| Propriedades | Norma | Unidade | Teor de Acetato de Vinila (% em peso) | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-----------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 5 | 9 | 19 | 19 | 19 | 19 | 28 | 28 |
| MFI | ASTM D 1238 | g/10min - 190 C | 1 | 2 | 2 | 6 | 30 | 150 | 7 | 28 |
| Densidade | ASTM D 638 | g/cm3 | 0,92 | 0,93 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,95 | 0,95 |
| Resistência tração | ASTM D 638 | kgf/cm2 | 180 | 200 | 200 | 195 | 120 | 70 | 195 | 105 |
| Alongamento | ASTM D 638 | % | 620 | 700 | 800 | 800 | 800 | 700 | 100 | 1000 |
| Dureza | ASTM D2240 | Shore A | 95 | 93 | 90 | 89 | 85 | 75 | 80 | 77 |
| Temperatura de Fusão | DSC | °C | 104 | 98 | 85 | 84 | 84 | 82 | 75 | 70 |
| Ponto Vicat | ASTM D1525 | °C | 85 | 80 | 59 | 55 | 46 | 37 | 38 | 33 |
| Ponto de Anel/bola | ASTM E 28 | °C | | | | | 115 | 95 | 145 | 115 |

[Fonte: POLITENO – Informe Técnico – 2002]

Tabela 4. Relação de MFI, viscosidade intrínseca e Massa molecular do EVA.

| MFI (g/10min) | $[\eta]$ (xileno-75°C) | \bar{M}_n^* $\times 10^4$ | \bar{M}_w^{**} $\times 10^4$ | \bar{M}_w/\bar{M}_n | Teor VA (% peso) |
|------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 0,48 | 1,33 | 4,36 | 31,3 | 7,2 | 10,2 |
| 3,40 | 0,99 | 3,54 | 55,6 | 15,7 | 4,8 |
| 5,92 | 0,96 | 3,37 | 18,4 | 5,5 | 22,4 |
| 13,0 | 0,88 | 2,94 | 25,7 | 8,7 | 15,0 |
| 18,0 | 0,79 | 2,47 | 6,4 | 2,6 | 44,0 |
| 20,0 | 0,81 | 2,57 | 14,4 | 5,6 | 29,2 |
| 50,0 | 0,70 | 2,00 | 13,6 | 6,8 | 23,0 |

(*) calculado pela equação $[\eta] = 1,35 \times 10^{-3} \bar{M}_n^{0,63}$

(**) método de dispersão de luz.

[Fonte: SUMITOMO CHEMICAL, 1986].

A Figura 9, elaborada a partir dos dados da Tabela 4, mostra uma boa correlação do MFI com a massa molar numérica média \bar{M}_n , mas há uma reduzida correlação com a massa molar ponderal média \bar{M}_w . A maior concentração de

ramificações de cadeia longa na resina piora a correlação do MFI com o \bar{M}_w [KAKUGO, 2008].

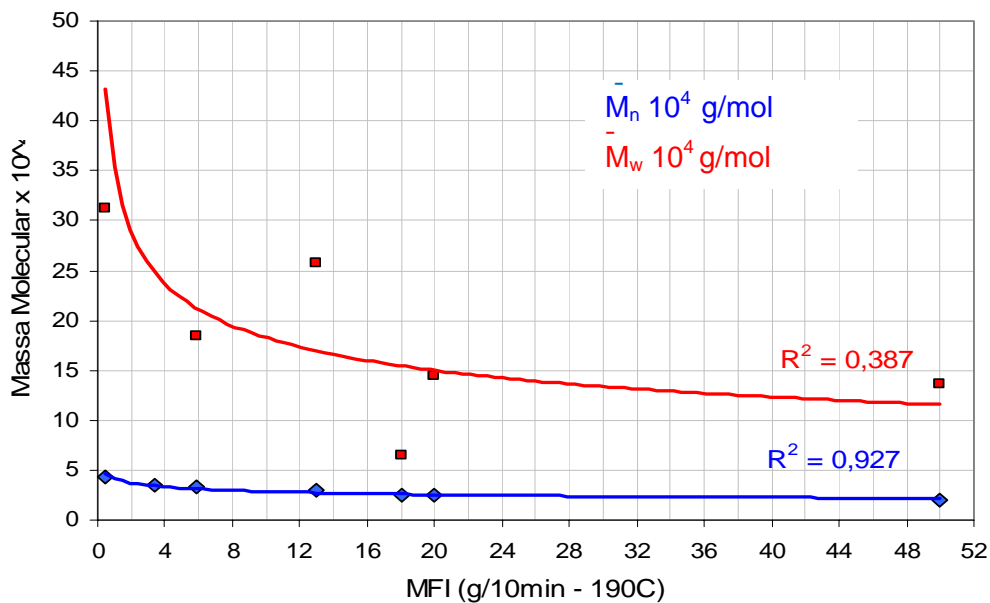


Figura 9. MFI e Pesos moleculares \bar{M}_n e \bar{M}_w de diversos grades de resinas de EVA (curvas construídas com os valores da Tabela 4).

A Figura 10 mostra uma boa correlação entre a viscosidade intrínseca de diversos grades de EVA, dissolvidos em xileno, a 75 °C, com o MFI.

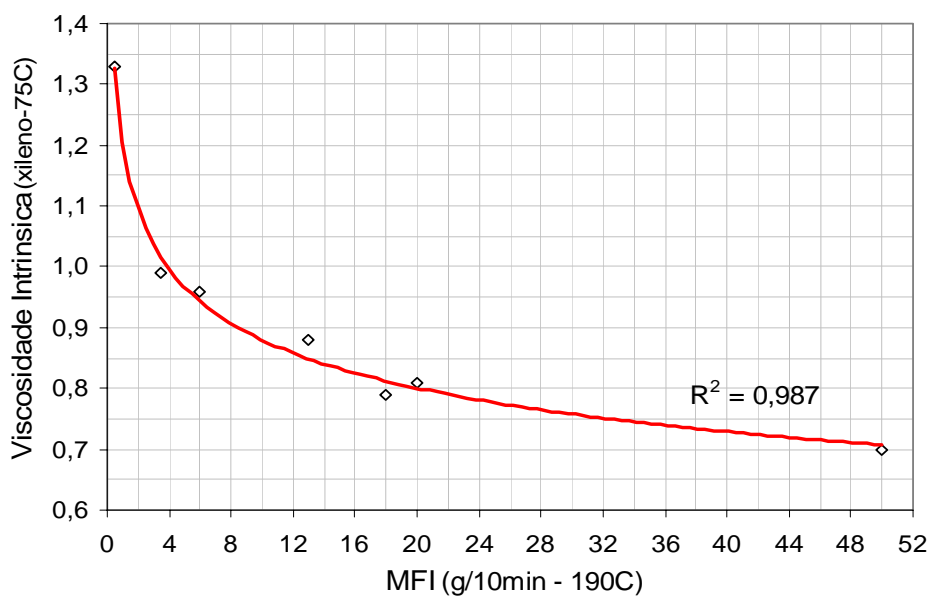


Figura 10. MFI e viscosidade intrínseca de EVA em xileno, a 75 °C (curva construída com os valores da Tabela 4).

A deformação permanente por compressão da resina de EVA é alta e é melhorada por meio da reticulação com peróxidos [SUMITOMO CHEMICAL, 1986].

2.4.4. Propriedades térmicas da resina de EVA

As resinas de EVA são apreciadas pela conservação de suas propriedades mecânicas a frio, notadamente no que se refere à flexão. Este copolímero apresenta um bom desempenho a baixas temperaturas, com ponto de fragilização ao redor de -75 °C. A elevação do teor de VA diminui o ponto de amolecimento Vicat, e os grades de EVA, com 40% de VA, tem ponto de Vicat próximo a 25°C, devido à redução no grau de cristalinidade. Nestas altas concentrações de VA o peso molecular tem um efeito desprezível nas propriedades térmicas. Esta característica favorece a soldagem dos produtos de EVA que é realizada facilmente por calor, igual ao PEBD, aproveitando o efeito da rápida plastificação e resfriamento localizado. Também podem ser usadas solda de alta frequência ou radiações e adesivos "hot melt" e convencionais.

2.4.5. Propriedades químicas da resina de EVA

O EVA tem resistência à intempérie, à degradação por ação de raios ultravioletas e à oxidação. Esta resistência é decorrente da baixa reatividade do polímero ou baixa probabilidade de ocorrerem reações de oxidação e a inexistência de insaturações na cadeia principal. A inércia química dos EVA's é decrescente com o aumento do teor de VA, notadamente a resistência aos solventes, pois há uma queda na cristalinidade, favorecendo a difusão de agentes e ataques químicos com o aumento do teor de VA. As resinas são resistentes em contato com ácidos minerais e álcalis fracos, no entanto sofrem ataques acentuados dos solventes aromáticos e hidrocarbonetos clorados, embora sejam mais resistentes que polímeros vinílicos ou elastômeros mais comuns (NR, SBR, BR). Os copolímeros de EVA apresentam uma resistência à degradação por ação dos raios ultravioletas superior ao PEBD e, à medida que se eleva o teor de VA, tornam-se mais resistentes. Porém, para algumas aplicações, os aditivos anti-UV não podem ser dispensados. Em função da sua

estrutura molecular, o EVA oferece menor efeito de barreira e impermeabilidade do que o PEBD, mesmo assim, é aceitável em determinadas aplicações. A Tabela 5 apresenta as principais propriedades das resinas de EVA.

Tabela 5. Principais propriedades das resinas de EVA [www.omnexus.com].

| PROPRIEDADES | VALORES |
|--|-------------------------------|
| Estabilidade dimensional | |
| Coeficiente linear de expansão térmica | (16 a 20 10^{-5})/ °C |
| Absorção de água - 24 horas | 0,005 a 0,13 % |
| Encolhimento | 0,4 a 3,5 % |
| Propriedades Elétricas | |
| Constante Dielétrica | 2.5 – 3 |
| Rigidez Dielétrica | 27 – 28 kV/mm |
| Fator de Dissipação | 130 – 1000 10^{-4} |
| Resistividade Volumétrica | 15x 10 Ohm.cm |
| Combustibilidade | |
| Resistência à chama (LOI) | 18 a 19 % |
| Flamabilidade UL94 | HB |
| Propriedades Mecânicas | |
| Alongamento à ruptura | 200 a 990 % |
| Módulo de flexão | 0,007 a 0,1 GPa |
| Dureza Shore D | 15 a 45 |
| Resistência à tração a ruptura | 7 a 30 MPa |
| Resistência a escoamento | 7 a 40 MPa |
| Resistência a Impacto - 25 oC | 999 J/m |
| Módulo de elasticidade | 0,01 a 0,2 GPa |
| Propriedades Óticas | |
| Brilho | 17 a 123 % |
| Haze | 5,1 % |
| Transparência (% transmissão de luz visível) | 80 % |
| Propriedades físicas | |
| Densidade | 0,92 a 0,94 g/cm ³ |
| Resistência à Radiação | |
| Resistência à radiação gama | fraca |
| Resistência à luz UV | pobre |
| Temperatura de Serviço | |
| Temperatura Dúctil / frágil | -69 °C |
| HDT @0.46 Mpa (67 psi) | 37 °C |
| HDT @1.8 Mpa (261 psi) | 23 °C |
| Temperatura de serviço (contínua) | 45 a 70 °C |
| Temperatura de serviço mínima (contínua) | - 60 °C |

2.5. Expansor ou esponjante

Os expansores são substâncias responsáveis pela liberação de gás que expande o polímero durante a formação da espuma. Pela ação térmica ou química, o agente expansor libera gases e outras substâncias em menor quantidade, que ficam dispersas dentro da massa polimérica.

Os expansores podem ser físicos ou químicos. Os primeiros são substâncias que passam do estado sólido ou líquido para o estado gasoso, sem mudar de composição química. Os expansores químicos, sólidos ou líquidos, sob efeito de calor e/ou agentes químicos, decompõem-se em substâncias gasosas, de natureza diferente da qual se originaram. Geralmente este gás é o nitrogênio e/ou o dióxido de carbono. Além destes gases, responsáveis pela formação das bolhas no fundido, também são gerados resíduos sólidos que podem atuar como nucleantes para o crescimento das bolhas [ROCHA *et al.*, 2003]. Os agentes expansores químicos podem ser classificados em endotérmicos e exotérmicos, dependendo se absorvem ou liberam calor durante a reação química, respectivamente.

No caso das espumas de EVA, usam-se expansores químicos orgânicos que se decompõem nas temperaturas de processamento, geralmente na faixa de 160 a 180 °C. Se a espuma for à base de um polímero reticulado, são escolhidos expansores que sofram decomposição em uma temperatura próxima à temperatura na qual ocorre a reticulação da matriz. Outros fatores importantes na seleção de expansores são: tipo e temperatura de processamento, facilidade de incorporação e dispersão no polímero, toxicidade, inércia dos produtos de decomposição em relação ao polímero e a seus aditivos, rendimento de gás e preço.

O expansor mais utilizado industrialmente na fabricação de espumas é o azodicarbonamida ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$), expansor químico, exotérmico, que forma preferencialmente estruturas com células fechadas nas espumas de EVA. É o expansor químico comercial que tem a maior relação de volume de gás liberado/massa do expansor, preço competitivo, além de liberar produtos não-tóxicos e relativamente inertes nas condições de processo. A decomposição da azodicarbonamida ocorre entre 210 a 230°C, uma temperatura

muito alta para o processo de preparação da espuma de EVA. Para reduzir esta temperatura são usados ativadores (*kickers*) entre os quais estão alguns óxidos metálicos e produtos orgânicos. A mistura do azodicarbonamida com o ativador óxido de zinco, numa proporção aproximada de 1: 0,8 , reduz a temperatura de decomposição para um nível de 155 a 165 °C.

O azodicarbonamida é um sólido amarelo claro e é encontrado em uma granulometria próxima a 5 μm . É comercializado puro ou ativado (contendo óxido de zinco), na forma de pó ou pré-disperso na forma de concentrado (*master batch*). É incorporado facilmente na massa do composto, geralmente na segunda etapa da mistura. A Tabela 6 mostra as principais características deste expansor químico.

Tabela 6. Expansores químicos usados em espumas de EVA.

| TIPO | Azodicarbonamida | Azodicarbonamida ativado |
|-----------------------|---|---|
| Temperat. decomposiç. | 205 – 225 °C | 150 – 155 °C |
| Produtos liberados | N ₂ = 65% vol. CO = 24% CO ₂ = 5% NH ₃ = 5% | N ₂ = 65% vol. CO = 24% CO ₂ = 5% NH ₃ = 5% |
| Gases | 32 % em peso | 22% em peso |
| Sólidos | 41% | 59% |
| Sublimados | 27% | 19% |
| Volume gás liberado | 220 a 235 ml/g | 155 a 165 ml/g |
| Granulometria | 5 a 20 μm | 5 a 20 μm |
| Cor | amarelo | amarelo claro |
| Densidade | 1,65 g/cm ³ @ 25°C | (mistura de expansor e ativador) |
| Densidade aparente | 0,4 g/cm ³ | 0,4 g/ cm ³ |

[Fontes: INBRA Ind. Química Ltda. e UNIROYAL CHEMICAL].

2.6. Reticulante

O agente de reticulação é responsável pela formação de ligações cruzadas no polímero. Na espuma de EVA, as ligações cruzadas aumentam a resistência do fundido da matriz em um nível suficiente para suportar a pressão do gás em expansão, evitando que ele escape da matriz polimérica. A reticulação do EVA também permite:

- formação da espuma com células pequenas e uniformes;
- melhora da resistência química e das propriedades térmicas;
- melhora das propriedades mecânicas da espuma, tais como a resistência à tração, flexão, módulo, dureza e deformação permanente sob compressão.

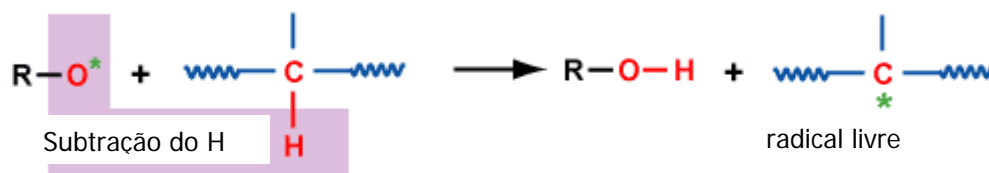
A reticulação dos polímeros pode ser realizada através de peróxidos, enxofre, silanos, óxidos metálicos, fenóis e radiação de alta frequência. No caso das espumas de EVA, são empregados peróxidos orgânicos que formam radicais livres, atacam o polímero e promovem as ligações entre as moléculas a uma temperatura próxima a 170°C (ver Figura 11).

A reticulação do EVA através de peróxidos envolve as seguintes etapas:

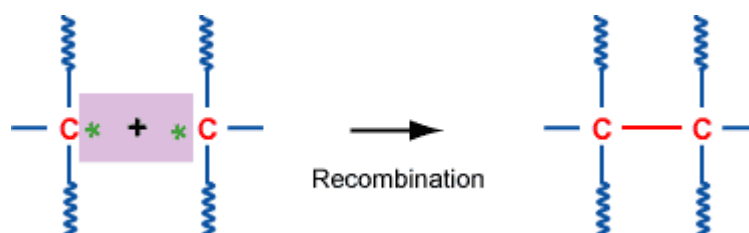
1) Decomposição térmica do peróxido.



2) Subtração do hidrogênio e formação de um radical na cadeia do polímero.



3) Reação de reticulação pela combinação de macro radicais livres.



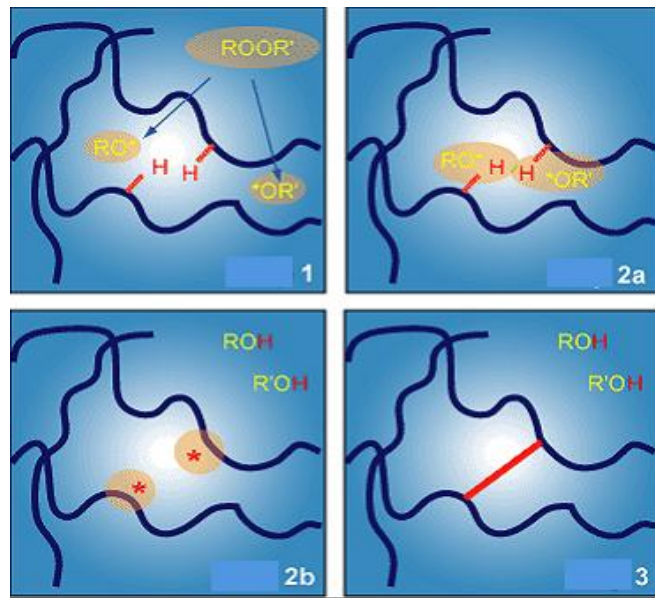


Figura 11. Representação esquemática do mecanismo de reticulação [Fonte: www.specialchem4polymers.com/tc/Organic-Peroxides-Crosslinking-Atochem].

A reticulação é uma etapa crítica porque os peróxidos podem gerar reações químicas indesejáveis ocasionando degradações, ciclizações, recombinações, etc [HULSE et al.,1981]. Na escolha do agente de reticulação devem-se tomar em conta alguns fatores como:

- a meia vida do peróxido na temperatura de processamento;
- ocorrência de reações de reticulação e sem outro tipo de reação secundária, em nível significativo;
- não deve perder sua eficiência na presença de cargas e aditivos;
- os subprodutos de reação não devem favorecer o processo de degradação do polímero;
- segurança na manipulação, transporte, armazenamento e processamento;
- ser atóxicos.

Os peróxidos mais usados para a reticulação de EVA na preparação de espumas são o peróxido de dicumila e o bis(t-butil peróxi) isopropil benzeno.

As temperaturas de reticulação de ambos os peróxidos são próximas à temperatura de decomposição do expansor (170 °C dos peróxidos para 160 °C

do expensor). Eles têm bons desempenhos e preços competitivos. A Figura 12 apresenta a estrutura molecular desses peróxidos.

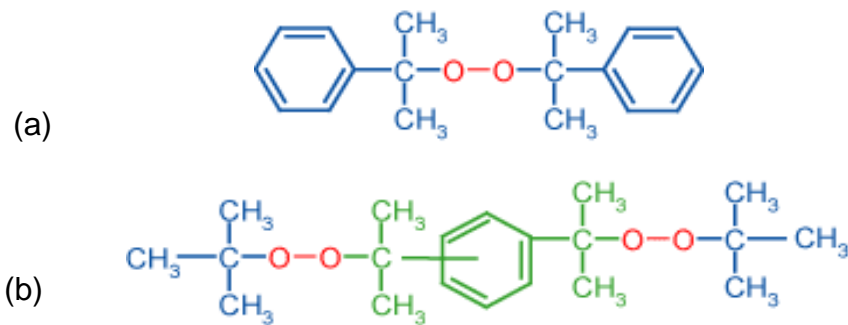
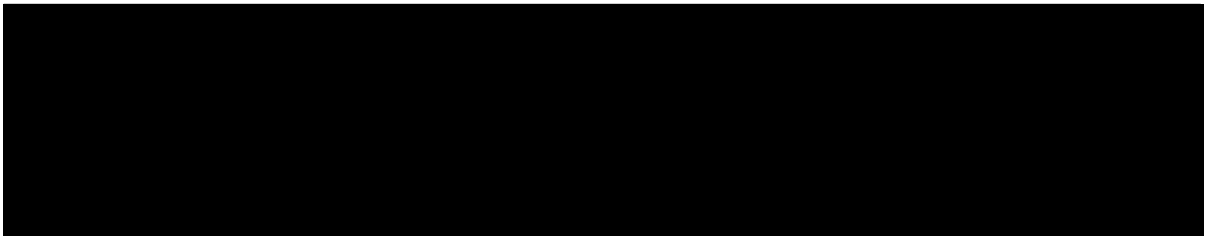


Figura 12. a) Peróxido dicumila. b) bis(t-butil peróxi) isopropil benzeno

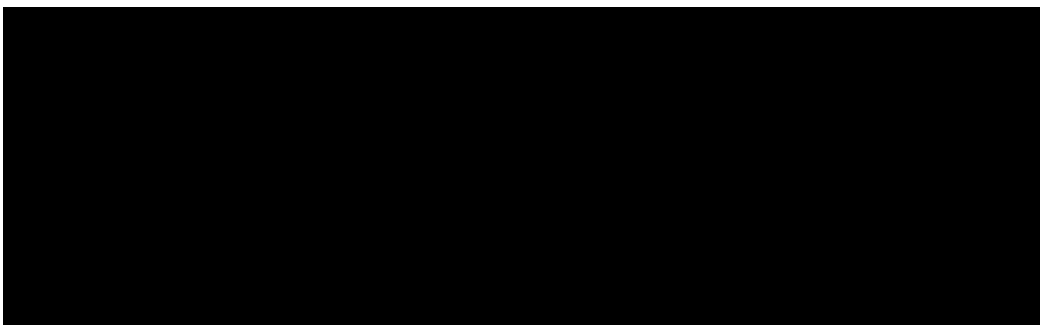
As Tabelas 7 e 8 mostram as principais características dos peróxidos usados para reticular EVA.

Tabela 7. Peróxidos mais usados na reticulação de espumas de EVA



[Fontes: www.akzonobel-polymerchemical.com; www.arkema.com].

Tabela 8. Tempo de Scorch (t_{s2}) e Tempo de cura (t_{90}), em minutos



[Fonte: www.akzonobel-polymerchemical.com, 2006]

- Tempo de Scorch é o tempo necessário para o início da reticulação do composto, contado a partir do fechamento das placas, indicado por um rápido aumento no torque (+5 unidades Mooney acima do valor mínimo) no viscosímetro Mooney, a uma temperatura determinada. A norma ASTM

D2084-95, define o Tempo de Scorch t_{s2} como o tempo necessário para que o torque fique 2 dN.m acima do torque mínimo, com oscilação do disco de 3° e 5°.

- Temperatura de processamento (*safe processing temperature*) é definida como a temperatura na qual o tempo de Scorch é maior que 20 min. É uma temperatura adequada para o processamento porque permite realizar as misturas com poucos riscos de haver uma reticulação prematura.
- t_{90} = é o tempo necessário para que o torque alcance 90% do torque máximo.

A reatividade do peróxido de dicumila é maior e o tempo de meia vida do peróxido bis(t-butil peróxi) isopropil benzeno fica entre 21 e 41% mais prolongado nas temperaturas entre 170 a 180°C, faixa usada no processo de expansão do EVA. O peróxido de dicumila tem a desvantagem de ter apenas 40% do oxigênio ativo, menos que o bis (t-butil peróxi) isopropil benzeno, o que exige uma quantidade maior na formulação do composto.

2.7. Lubrificante

Os lubrificantes são substâncias que diminuem o atrito entre as cadeias poliméricas facilitando o processamento e impedindo a interação da massa polimérica com os equipamentos usados no processo. Podem também possuir outras funções como: estabilizantes, anti-estáticos, atuar como ativador no processo de vulcanização, etc [KOSS, 2000]. Eles se apresentam normalmente na forma de pó, com ponto de fusão abaixo da faixa de fusão do polímero usado. No caso da espuma de EVA, os lubrificantes devem fundir abaixo de 90°C. Um bom lubrificante para a espuma de EVA deve ter as seguintes características:

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

- não ser tóxico, principalmente quando a espuma é destinada a brinquedos.

As Tabelas 9 e 10 apresentam as principais características dos lubrificantes usados na formulação de espuma de EVA.

Tabela 9. Estearina - Composição típica em função do processo de obtenção

| Grade | Concentração de ácidos graxos | | | | | | |
|----------------|-------------------------------|----------------|-----------|----------------|-----------|-------------|--------|
| | mirístico | pentadecanoico | palmítico | heptadecanoico | esteárico | eicosanoico | oléico |
| Puro | | | 7% | 2% | 90% | 1% | |
| Uma pressão | 2% | 2% | 52% | 2% | 38% | | 5% |
| Dupla pressão | 2% | 1% | 52% | 2% | 39% | | 4% |
| Tripla pressão | 2% | 1% | 52% | 2% | 43% | | |

[Fonte: FULMER M. 2000]

Tabela 10. Propriedades típicas da estearina industrial

| Grade | Cor Gardner | Índice Iodo (wijs) | Ind. Saponif. (mg KOH/g) | Pto. fusão (°C) | Umidade (%) |
|----------------|-------------|--------------------|--------------------------|-----------------|-------------|
| Dupla pressão | 2 a 3 | 36 a 41 | 196 a 206 | > 58 | < 0,5% |
| Tripla pressão | 1 a 2 | 15 a 48 | 197 a 205 | 55 a 65 | < 1,0 |

[Fontes: COMARPLAST, 2006; SIMESTEARINA, 2006; CIA PARANAENSE DE ESTEARINA, 1996].

2.8. Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é a carga mineral mais usada na espuma de EVA e é o aditivo que participa em maior concentração. Seu baixo preço, abundância e as propriedades que confere à espuma fazem com que ele seja mais consumido do que o talco, caulim, sílica e outras cargas. As propriedades da espuma são muito influenciadas pela origem do carbonato de cálcio, concentração na composição e pelo tamanho e área superficial desta carga particulada [CHEN *et al.*, 2001]. O carbonato de cálcio se apresenta na natureza em seis diferentes fases: calcita, aragonita, vaterita, monohidrocálcico, hexahidratado e amorfo. Industrialmente são empregados os carbonatos de cálcio sintéticos, conhecidos como precipitados, com estruturas cristalinas calcítica e aragonítica, e os carbonatos de cálcio de origem natural. Esses últimos, oriundos de terrenos

calcários, são de fase calcítica e os carbonatos de fase amorfa, extraídos de depósitos cretáceos, constituídos por sedimentos de moluscos e crustáceos marinhos [LEVI-KALISMAN *et al.*, 2002; KATZ e MILWSKI, 1987]. Os carbonatos naturais podem apresentar-se em maior ou menor grau de pureza em função da sua origem (ver Tabela 11).

Na espuma de EVA, os carbonatos de cálcio de origem natural, tanto calcíticos quanto amorfos, em função do seu menor preço, são muito mais usados do que os precipitados, mais caros, empregados somente quando melhores propriedades são desejadas. As principais diferenças entre o carbonato de cálcio precipitado e o natural, são: os carbonatos precipitados possuem granulometria mais fina, alto grau de pureza, conferem melhores propriedades mecânicas, são menos abrasivos e mais caros que os naturais. Os carbonatos precipitados, usados nas espumas de EVA, conferem:

- melhor acabamento superficial nos produtos;
- maior homogeneidade do tamanho das células;
- melhores propriedades físicas e mecânicas: densidade, dureza, resistência a tração, módulo e resistência a flexão;
- "Plate-out" reduzido;
- maior absorção de plastificantes;
- maior brancura.

Os carbonatos naturais, tanto cristalinos quanto amorfos, por ter maior concentração de impurezas, normalmente apresentam:

- cor menos alva, podendo variar das tonalidades creme a cinza;
- maior abrasividade, principalmente quando tem sílica como impureza;
- uma distribuição de tamanhos mais ampla;
- presença de partículas maiores que geram aglomeração de bolhas e que aparecem como furos;
- propriedades mecânicas que variam em função da origem do carbonato e impurezas que contém;
- absorção de menor quantidade de plastificantes.

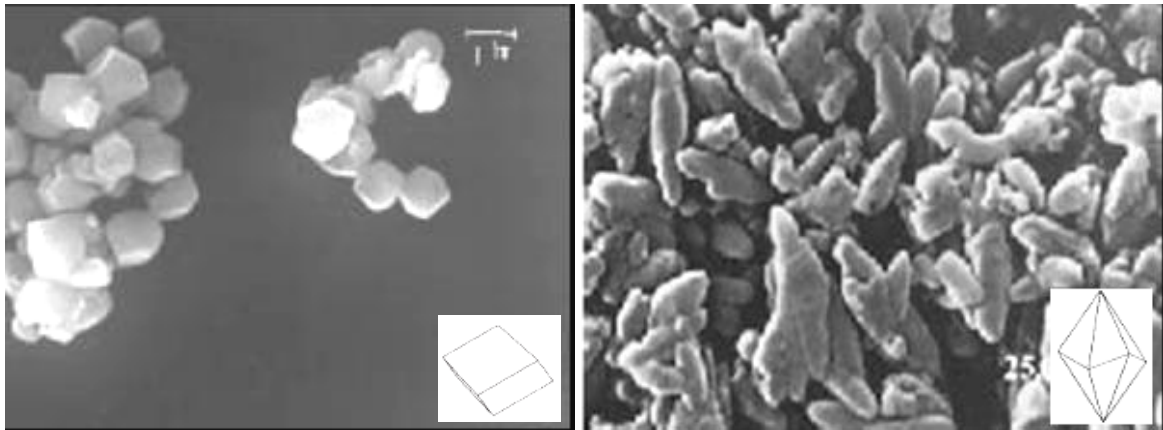
Tabela 11. Características típicas dos carbonatos de cálcio usados como cargas

| Origem | Partícula D ₅₀ μm | Absorção | | | Área superficial m ² /g | pH [1%] | Densidade | | Total CaCO ₃ % | Umidade máx. % |
|----------------------|------------------------------------|--------------|----------|------------------------------|--|------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------|
| | | Linhaça % | DOP % | água cm ³ /15g | | | aparente g/cm ³ | real g/cm ³ | | |
| Natural calcítico | 3,5 ± 1,0 | 26 - 33 | 37 ± 3 | | | 8,5-9,5 | 0,95-1,15 | | 95 | 0,5 |
| | 5,0 ± 1,0 | 24 - 29 | | 6 - 8 | | 8,5-10,5 | 0,95 - 1,2 | | 95 | 0,5 |
| | 8,0 ± 2,0 | 15 - 23 | 23 ± 2 | 5 - 7 | | 8,5-10,0 | 1,25-1,40 | | 92 | |
| Natural cretáceo | 2,6 ± 0,2 | | 31 | | 4,9 | 9 | 0,95 | 2,7 | >96,6 | 0,3 |
| | 3,2 ± 0,1 | | 30 | | 4,3 | | 0,98 | 2,7 | >96,6 | 0,3 |
| | 3,5 ± 0,5 | | 20 | | 3,8 | | 1,05 | 2,7 | >96,6 | 0,3 |
| Preci- pitado | 1,7 ± 0,3 | 40 - 60 | 95 | 24 - 28 | 11,5 | 9 10 | 0,37-0,47 | | 98 | 0,5 |
| | 2,7 ± 0,5 | 35 - 50 | 72 | 17 - 22 | 5,5 | 9 10 | 0,45-0,62 | | 98 | 0,5 |
| | 5,0 ± 1,0 | 25-35 | 50 | 10-16 | 4,0 | 9,7 | 0,82-1,25 | | 98 | 0,5 |

- D₅₀ = diâmetro esférico equivalente igual ou maior ao diâmetro de 50%(em peso) das partículas do material particulado.

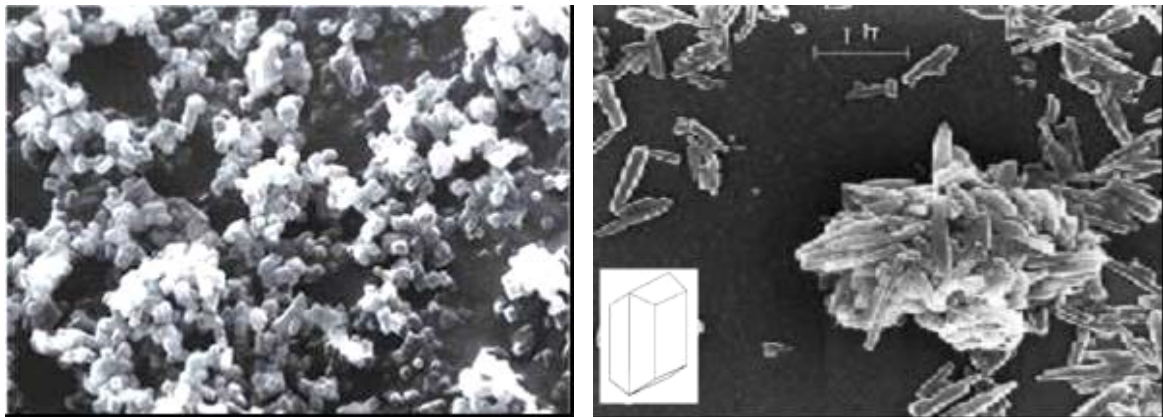
[Fonte: IMERYS, CRENOR, CARBOMIL, MICRONITA. Boletins técnicos de produtos].

No mercado existem carbonatos, usados como cargas, que podem ser amorfos e cristalinos. Estes últimos podem pertencer ao grupo da calcita, com estrutura cristalina trigonal romboédrica ou escalenoédrica, com morfologia “*dog tooth*” ou ao grupo aragonita, que tem cristais ortorrômnicos e morfologia acicular, conforme mostrados na Figura 13.



a) NCC calcita - trigonal romboédrica

b) NCC calcita - trigonal escalenoédrica



c) PCC – calcita- trigonal romboédrica d) NCC - aragonita ortorrômbrica

Figura 13. Estruturas cristalinas dos carbonatos de cálcio naturais calcita e aragonita (a, b e d) [Fonte: WYPYCH G, 2000]; (c) carbonato de cálcio precipitado calcítico [Fonte: SOLVAY, 2006]

Na Tabela 12 foram listadas algumas propriedades físicas mais importantes destes dois grupos de carbonatos de cálcio.

Tabela 12. Propriedades físicas dos carbonatos de cálcio dos grupos calcita e aragonita [WYPYCH G, 2000].

| | Calcita | Aragonita |
|----------------------------|-------------------------|--|
| Sistema cristalino | trigonal | ortorrômbico |
| Morfologia | <i>dogtoof spar</i> (*) | acicular |
| Dureza Mohs | 2,9 a 3,0 | 3,5 a 4 |
| Densidade | 2,71 | 2,90 |
| Índice de refração | 1.49 a 1,66 | 1,60 a 1,70 |
| Estabilidade termodinâmica | | Instável, transforma-se em calcita a 470 °C. Naturalmente leva 10^7 a 10^8 anos para sofrer esta transformação. |

(*) a morfologia escalenoédrica é conhecida como “*dogtoof spar*” sendo a mais abundante, porém a calcita apresenta muitas outras morfologias, em função das condições de cristalização.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matérias primas

Na realização deste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais:

- EVA: resina de MFI=3 g/10 min e 19 % de teor de VA, pouco cristalino e com temperatura de fusão de 94 °C. Confere boas propriedades mecânicas às espumas. Fornecedor: Braskem. Grade: Evateno 3019 PE.
- EVA: resina de MFI=25 g/10 min e 28 % de teor de VA, predominantemente amorfo. Melhora a elasticidade e resiliência da espuma. Fornecedor: Braskem, BA. Grade: Evateno HM 2528.
- Expansor: azodicarbonamida ativado com óxido de zinco, granulometria de 5+1 µm e temperatura de decomposição na faixa de 155 a 165 oC. Fornecedor: Inbra, SP. Grade: T-88.
- Peróxido de dicumila: cristais com 99% de pureza. A 170 °C, 90% da massa reage em 7 minutos, uma temperatura e tempo de reação próximas às do azodicarbonamida selecionado. Fornecedor: Akzo, SP. Grade: Perkadox BCff.
- Estearina: lubrificante externo com uma faixa de fusão entre 55 e 65 °C, adequado para as condições da plastificação e mistura dos componentes (75 a 90 °C). Fornecedor: Cia. Paranaense de Estearina, PA. Grade: tripla pressão.
- Carbonato de cálcio precipitado: granulometrias de 1,7 e 2,7 µm, grades Barralin e Barreleve, respectivamente, (especificação de catálogo). Fornecedor: Imerys.
- Carbonato de cálcio natural: granulometrias de 3,5 e 8,0 µm, grades Supermicro K e EDK 400, respectivamente, (especificação de catálogo). Fornecedor: Imerys.

3.2. Métodos

3.2.1. Análise dos carbonatos de cálcio e do composto

Considerando que o objetivo deste trabalho era a análise da influência dos tipos de carbonatos de cálcio sobre as propriedades da espuma de EVA, julgou-se necessário realizar, sobre as cargas usadas, as seguintes análises:

- Análise sedigráfica: para conhecer com precisão a granulometria dos carbonatos. Esta propriedade é muito importante porque tem influência significativa nas propriedades do produto. A análise foi realizada no CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Setor de Caracterização Tecnológica, do Ministério de Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro-RJ. Foi utilizado um equipamento Sedigraph 5100, com o software da Micromeritic V1.02. As amostras foram calcinadas a 550 °C até obtenção de peso constante, para eliminação de estearatos que pudessem existir. Após este processo, preparou-se uma solução de água deionizada, contendo cinco gotas de polisal-S, homogeneizada por trinta minutos em agitador magnético e por quatro minutos em ultrassom (amplitude 30). As condições de análise utilizadas foram: tipo de análise high speed, linha de base 143/49 K Cnts/s e faixa de tamanho de partícula de 50 a 0,20 µm. Preparou-se uma réplica de cada amostra e essas réplicas foram analisadas nas mesmas condições descritas anteriormente.
- Análise química: para determinar a pureza dos carbonatos de cálcio e os tipos e concentrações de contaminantes que possam ter. Sabe-se que a presença de sílica altera o efeito da carga. Igualmente, a existência de ferro e outros íons metálicos afeta a reticulação do EVA. Os carbonatos de cálcio usados foram analisados no Laboratório de Análises Mineraiis da Unidade Acadêmica de Engenharia de Minas da UFCG, PB, segundo os seguintes métodos:
 - Carbonatos e óxidos de cálcio e magnésio: complexiometria – EDTA.
 - Óxido de silício e Resíduos insolúveis: gravimetria.
 - Fe₂O₃ e Al₂O₃: espectrofotometria de absorção atômica.
 - Óxidos de sódio e de potássio: fotometria de chama.

- Análise da estrutura cristalina: através de microscopia de difração de raios X (DRX). Os carbonatos usados neste trabalho foram submetidos a difração de raios X após passagem em peneira #200. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, em um equipamento Shimadzu XRD-6000 utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ e tensão de 40KV. A faixa de varredura foi de 2 a 40 2θ , numa velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

Durante o desenvolvimento do trabalho verificou-se também a necessidade de analisar a influência dos tipos e da concentração das cargas sobre a viscosidade dos compostos da espuma de EVA. Esta propriedade está relacionada com a resistência do fundido que vai afetar o grau de expansão dos gases durante a formação da espuma. Tal avaliação foi realizada através do MFI do composto.

- Índice de Fluidez: medido em compostos de EVA, sem expansor nem reticulante. Foi realizado num plastômetro marca DSM, modelo DSM-1, do laboratório do Senai-Cimatec, sob uma carga 2160 gf, 190°C , segundo a norma ASTM D 1238-00.

3.2.2. Fluxograma do processo

No desenvolvimento deste trabalho, seguiu-se o fluxograma:

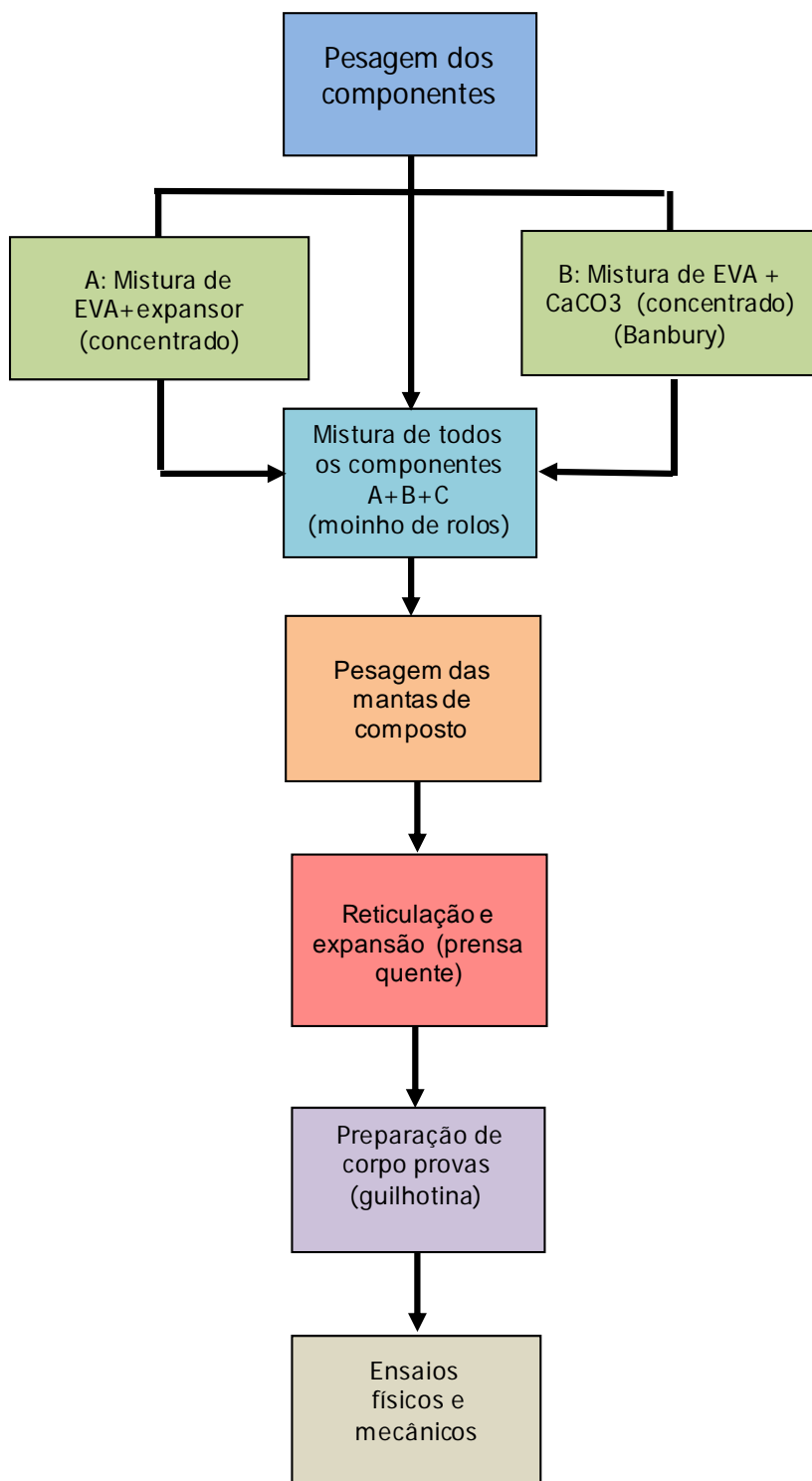


Figura 14. Fluxograma do procedimento utilizado.

3.2.3. Preparação das espumas de EVA

Definida a formulação da espuma, os componentes foram pesados, em uma balança semi-analítica e mantidos em recipientes fechados.

3.2.3.1. Plastificação e mistura

O processo de mistura foi realizado, uma parte, em equipamentos industriais e, o restante, em máquinas em escala de laboratório do Senai-Cimatec. Considerando que na plastificação da resina e na mistura das cargas, no moinho de rolos, ocorrem muitas perdas indesejadas e difíceis de quantificar, julgou-se necessário preparar alguns concentrados (*master batch*) para minimizar as perdas dos componentes.

- Foram preparados concentrados de EVA 3019PE com os quatro tipos de carbonato de cálcio selecionados, na concentração de 50%, em um Banbury industrial, de 40 litros, marca Copé. O uso deste equipamento permitiu uma mistura mais eficiente e uma redução do tempo de preparação do composto expansível. Posteriormente, em cada concentrado fez-se uma análise do teor de cinzas para determinar a concentração precisa do carbonato de cálcio.
- A azodicarbonamida ativada também foi usada na forma de concentrado em EVA 3019 PE, com 40% de expensor, preparado em um moinho de rolos marca Copé, de 150 mm de diâmetro e 350 mm de comprimento. Os cilindros giram a 16,1 e 21,7 rpm, respectivamente, com uma diferença de velocidades de 35%.
- Os outros componentes da formulação foram misturados no mesmo moinho de rolos. A temperatura dos cilindros foi mantida em 90 ± 2 °C, adequada para conseguir uma boa mistura e suficientemente baixa para evitar a reticulação e expansão prematura do composto.
- A alimentação dos ingredientes da mistura obedeceu a seguinte seqüência:
 - 1º. plastificação e mistura das resinas de EVA com o concentrado de carbonato de cálcio, em um período de 30 ± 5 minutos;
 - 2º. adição e mistura da estearina: $03 \pm 0,5$ minutos;

- 3º. adição e mistura do concentrado de expensor: 5 ± 1 minutos;
 - 4º. adição e mistura do peróxido: 5 ± 1 minutos;
 - 5º. laminação e corte das mantas: 10 ± 1 minutos.
- O tempo de plastificação, de mistura e de laminação do composto, ficou em uma faixa de 45 a 60 minutos, a uma temperatura da massa de 75 ± 2 °C. O período crítico, onde poderia haver uma reticulação prematura, seria nos 4º e 5º passos que demandaram um tempo máximo de 17 minutos. O tempo de Scorch do peróxido de dicumila, a uma temperatura de 120 °C é de 77 minutos (ver Tabela 7 e 8). Nestas condições, o processo de plastificação até a laminação ocorreu de forma muito segura, sem riscos de uma pré-reticulação da massa nos cilindros de mistura.
 - As lâminas do composto de EVA, na saída do moinho de rolos, foram cortadas, com um gabarito circular de 150 mm de diâmetro, resfriadas e deixadas em repouso, em temperatura ambiente, durante um tempo mínimo de 24 horas.

Nas Figuras 15 e 16 são mostradas as etapas da mistura dos componentes e do corte da massa laminada antes de ser colocada na prensa.



Figura 15. Mistura dos componentes



Figura 16. Corte da manta

3.2.3.2. Reticulação e expansão.

O processo de reticulação e expansão da espuma de EVA realizou-se em uma prensa marca Advance, com platô aquecido por resistências elétricas, utilizando-se nos platôs uma pressão de 60 kgf/cm^2 e uma velocidade de abertura de 200 mm/segundo . Foi usado um molde circular, com diâmetro interno de 160 mm e profundidade de 6 mm , em cada fase, conforme as Figuras 17, 18 e 19.

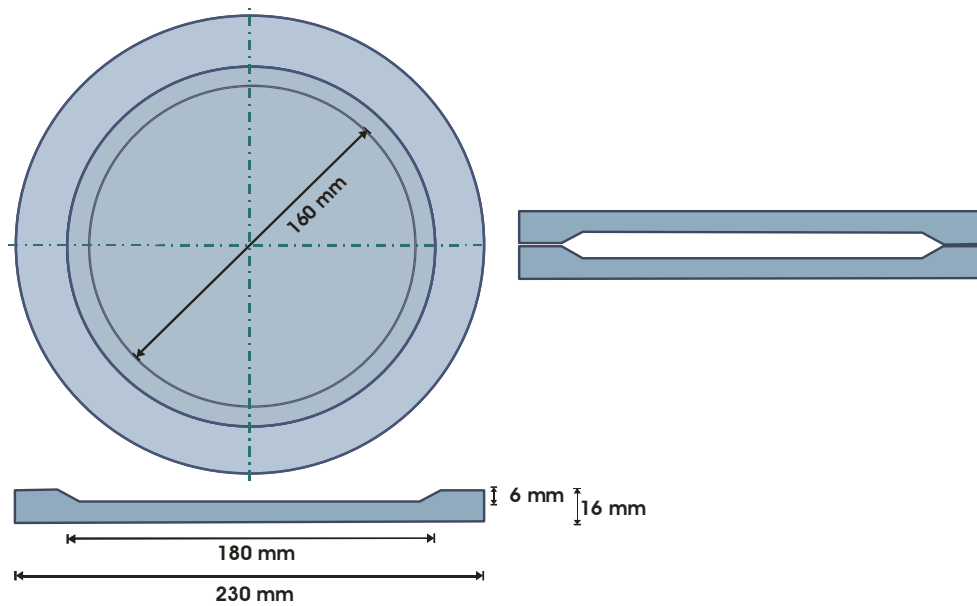


Figura 17. Dimensões do molde usado para preparação de espumas de EVA



Figura 18. Molde empregado na preparação das espumas de EVA.

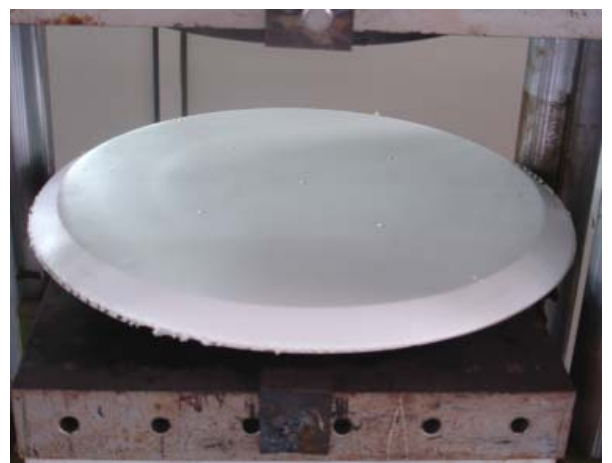


Figura 19. Espuma de EVA no momento da saída do molde

O tempo de reticulação foi definido através de um reômetro de torque, tipo Monsanto, marca Rheotec, da Continental do Brasil Produtos Automotivos, usado em vulcanização de borrachas. Este reômetro tem matrizes bicônicas, ranhuradas, para evitar que o material deslize, principalmente em altas deformações. O sistema de controle de temperatura permite uma precisão de $\pm 0,3$ °C e uma resolução de $\pm 0,1$ °C. O ensaio foi realizado num corpo de prova de 2,5 gramas do composto de EVA, a 170 °C, por ser a temperatura usada no processo de preparação das espumas de EVA. A Figura 20 ilustra o equipamento e um corpo de prova utilizado neste ensaio.

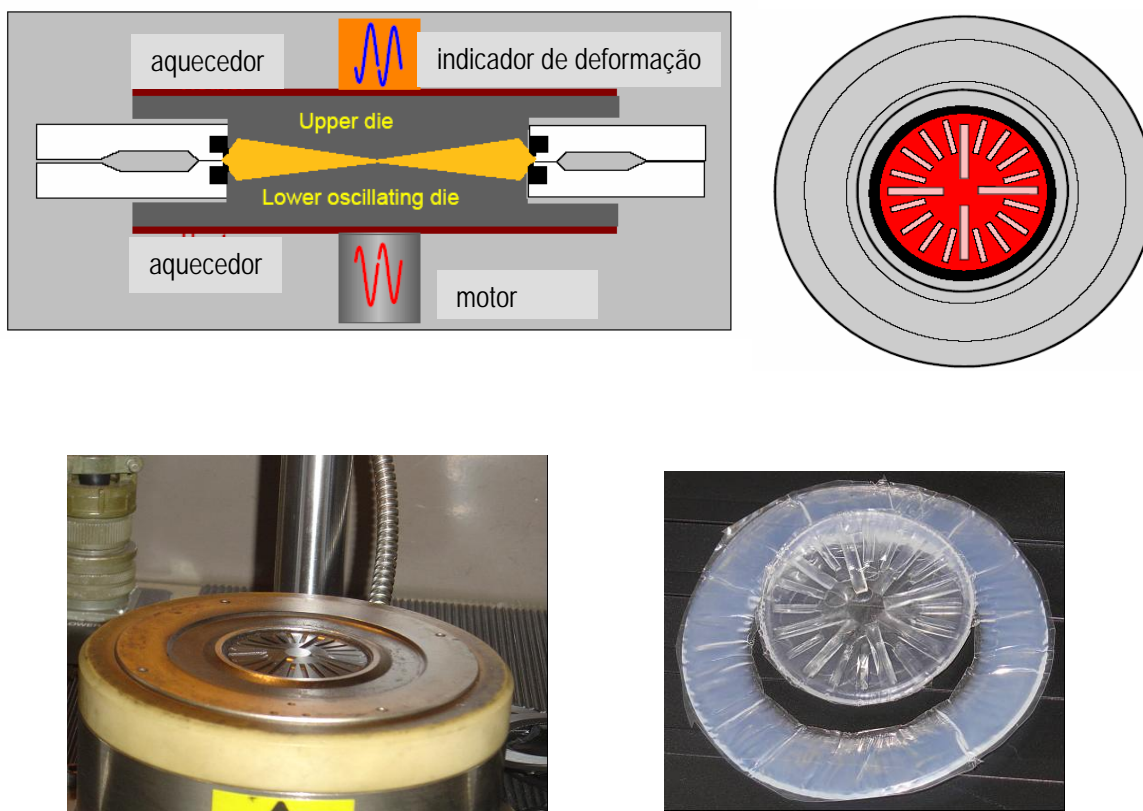


Figura 20. Placas do reômetro de torque tipo Monsanto e corpo de prova

As espumas de EVA, depois de saírem da prensa, sofreram um resfriamento a temperatura ambiente, durante um período mínimo de 48 horas, para completar o ciclo da reação e estabilização das células, antes de serem extraídos os corpos de prova.

3.2.4. Avaliação das propriedades físicas da espuma

A determinação das propriedades dos materiais expandidos é um processo difícil de realizar com precisão porque apresentam alta heterogeneidade. Nas espumas de EVA, percebe-se, visualmente e ao toque, a existência de uma pele superficial de densidade maior que a do centro ou miolo da espuma. Ao longo da peça, pode-se notar que as bordas apresentam densidades maiores e um grau de tensionamento mais elevado que influenciam as propriedades da espuma, por isso foi escolhido um molde circular para preparação das espumas.

Nas espumas preparadas foram avaliadas as propriedades e características listadas na Tabela 12.

Tabela 13. Propriedades avaliadas da espuma de EVA

| PROPRIEDADE | NORMA | EQUIPAMENTO |
|-------------------------------|----------------|--|
| Densidade | ASTM D792-00 | Balança analítica com dispositivo para pesagem dentro da água. |
| Dureza Shore O | ASTM D 2240-00 | Durômetro e base Woltest |
| Propriedades de tração | ASTM D 638-01 | Máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 2000 |
| Visualização das células | - | Microscópio estereoscópico Wild M3C. |
| Análise topográfica da espuma | - | Microscópio eletrônico de varredura |

As propriedades listadas foram consideradas importantes, do ponto de vista tecnológico, posto que definem as aplicações do material expandido. Além disso, são influenciadas pelo tipo e teor da carga presente na formulação.

A avaliação das características e morfologia da estrutura celular forneceu mais elementos nas avaliações propostas nesta pesquisa.

A análise da densidade foi realizada sobre corpos de prova com a espessura total da espuma, incluindo as peles de ambas as faces. Foi usada

uma balança de quatro casas decimais com dispositivo para pesar o material no ar e submerso em água desmineralizada. Aplicando o Princípio de Arquimedes, determinou-se a densidade do corpo. Os corpos de prova tinham uma área de 2 cm x 3 cm e foram cortados com uma guilhotina usada em indústria gráfica e um estilete. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG, PB. O resultado de densidade de cada espuma, relacionado ao tipo e teor de carbonato de cálcio, é uma média aritmética de valores obtidos em quatro corpos de prova.

A dureza foi determinada por meio de um durômetro com sensor esférico, escala Shore O, específico para espumas. Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM 2240-00, que fixa um tempo de três segundos para a leitura da medida, após encostar o sensor na espuma com uma força de 822 gf. A dureza foi medida com um durômetro marca Woltest, sobre uma base da mesma marca e foi realizada no Laboratório de Metrologia do Senai/Cimatec. A dureza foi determinada na superfície externa da espuma (dureza externa) e no meio da espessura (dureza interna), em corpos de prova de $\pm 25 \text{ cm}^2$. As amostras foram condicionadas durante 24 horas a uma temperatura de $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $65 \pm 5 \%$ de umidade relativa. Em cada corpo de prova foram realizadas quatro medidas de dureza externa e outras quatro de dureza interna, na linha central da espuma. A dureza de cada espuma, relacionada ao tipo e teor de carbonato de cálcio, é uma média aritmética de um total de dezesseis medições, em quatro corpos de prova.

Nos ensaios de tração e alongamento foi usada uma máquina universal de ensaios da EMIC, modelo DL2000, com célula de carga de 20.000 N. As condições do ensaio estavam de acordo com a norma ASTM D 638-01, a exceção dos corpos de prova, de 15 mm de largura, 100 mm de comprimento e espessura normal da espuma. Os corpos de prova não seguiram as dimensões padrão da norma para poder manter a estrutura original da espuma. Cada valor de tração foi dividido pela densidade da espuma para obter a resistência específica. Cada valor de tração da espuma, relacionada ao tipo e teor de carbonato de cálcio, corresponde à média aritmética de quatro corpos de prova.

Na visualização das células, foi usado o microscópio estereoscópico Wild M3C da Leika, com lentes que ampliam em 6, 10, 16, 25 e 40 vezes, do Laboratório de Metrologia do Senai-Cimatec.

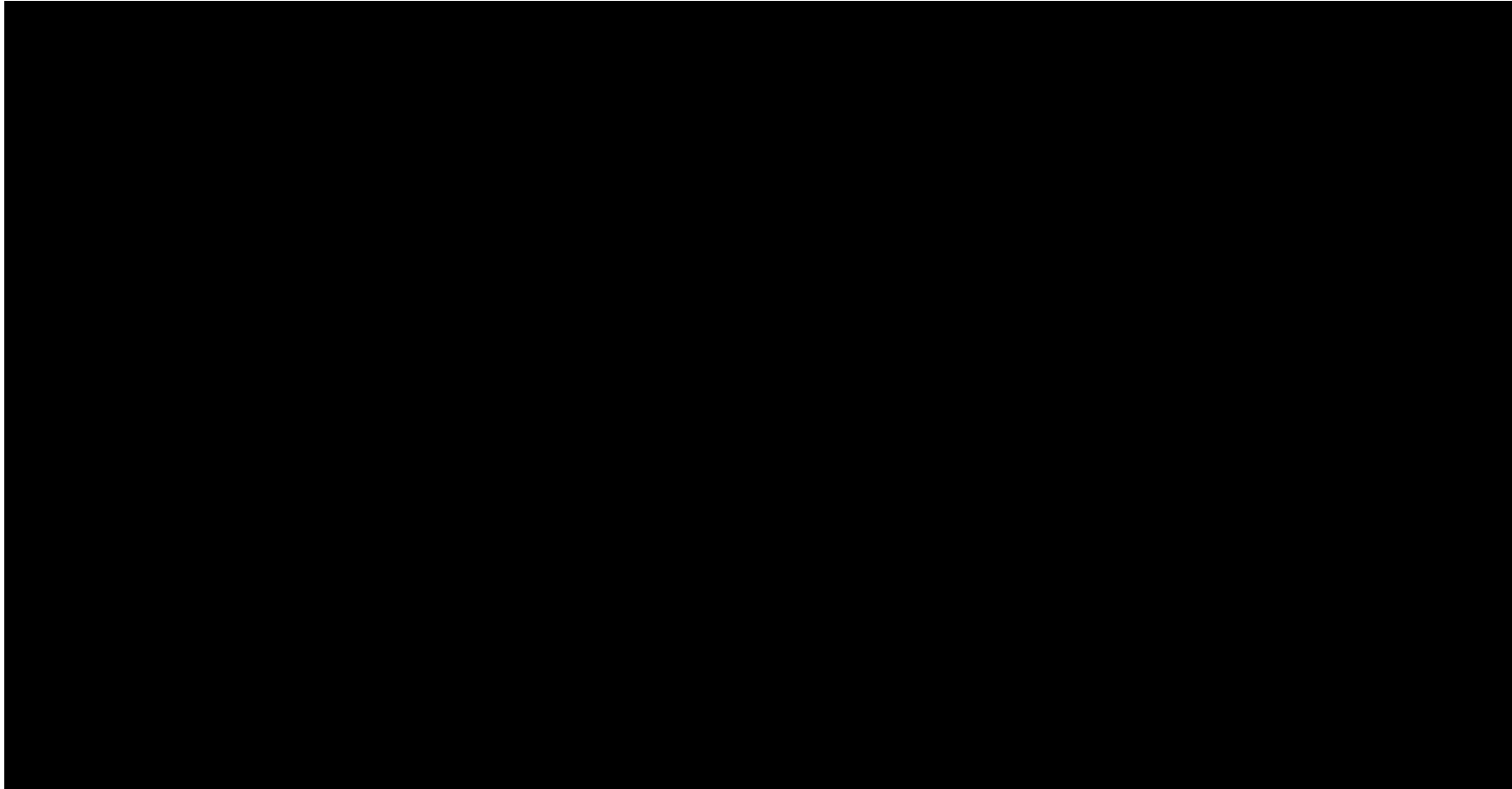
A análise topográfica da espuma foi realizada por meio de micrografias dos diversos tipos de espumas, obtidas através do microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Ensaio de Materiais – UNPA do Centro de Tecnologias do Gás – CTGAS, Natal, RN. Estas micrografias foram produzidas com ampliações de 50, 200 e 350 vezes.

3.2.5. Correções na formulação das espumas

Na etapa de preparação do composto no moinho de rolos, conforme mencionado anteriormente, a adição dos ingredientes na forma de pós muito finos, favorece a ocorrência de perdas. Estas perdas podem alterar a formulação e representar desvios que introduzem erros nas análises das propriedades das espumas. Para minimizar essa possibilidade, foram empregados concentrados de carbonatos de cálcio, preparados em Banbury industrial e um concentrado do expensor azodicarbonamida.

O uso de concentrado de cada tipo do carbonato de cálcio trouxe a vantagem de ter uma ótima dispersão e distribuição das cargas, uma operação crítica em espumas, além de homogeneizar este componente nas formulações utilizadas. Para determinar com maior precisão a concentração do carbonato de cálcio nos concentrados empregados, foi avaliado o teor de cinzas em uma mufla, a 700 °C, durante duas horas. A partir desses resultados, incluímos as correções necessárias nas formulações preparadas neste trabalho. Ver Tabela 14 com as concentrações de carbonatos de cálcio nominais e corrigidas.

Tabela 14. Formulações das espumas de EVA corrigidas para o teor real do carbonato de cálcio

A large black rectangular area covering the majority of the page, indicating that the table content has been redacted.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Granulometria dos carbonatos de cálcio

Os resultados das análises granulométricas dos carbonatos de cálcio usados neste trabalho estão resumidos na Tabela 15 e Figura 21. O detalhamento das curvas obtidas está descrito no Anexo.

Tabela 15: Diâmetros médios dos carbonatos de cálcio utilizados.

| Carbonato de cálcio | | Granulometria (μm) | | | | |
|---------------------|--------------|---------------------------------|---------------------|----------|----------|----------------|
| | | Especific. fabricante | Análise sedigráfica | | | |
| Tipo | Grade | | D_5 | D_{50} | D_{90} | $D_{90} - D_5$ |
| Precipitado | Barralin | $1,7 \pm 0,3$ | 0,55 | 1,65 | 2,93 | 2,38 |
| | Barraleve | $2,7 \pm 0,5$ | 1,53 | 5,85 | 8,07 | 6,54 |
| Natural | Supermicro K | $3,5 \pm 1,0$ | 0,94 | 5,25 | 13,16 | 12,23 |
| | EDK 400 | 8 ± 2 | 1,16 | 8,30 | 18,38 | 17,22 |

- D_x = diâmetro esférico equivalente igual ou maior ao diâmetro de x%(em peso) das partículas do material particulado.

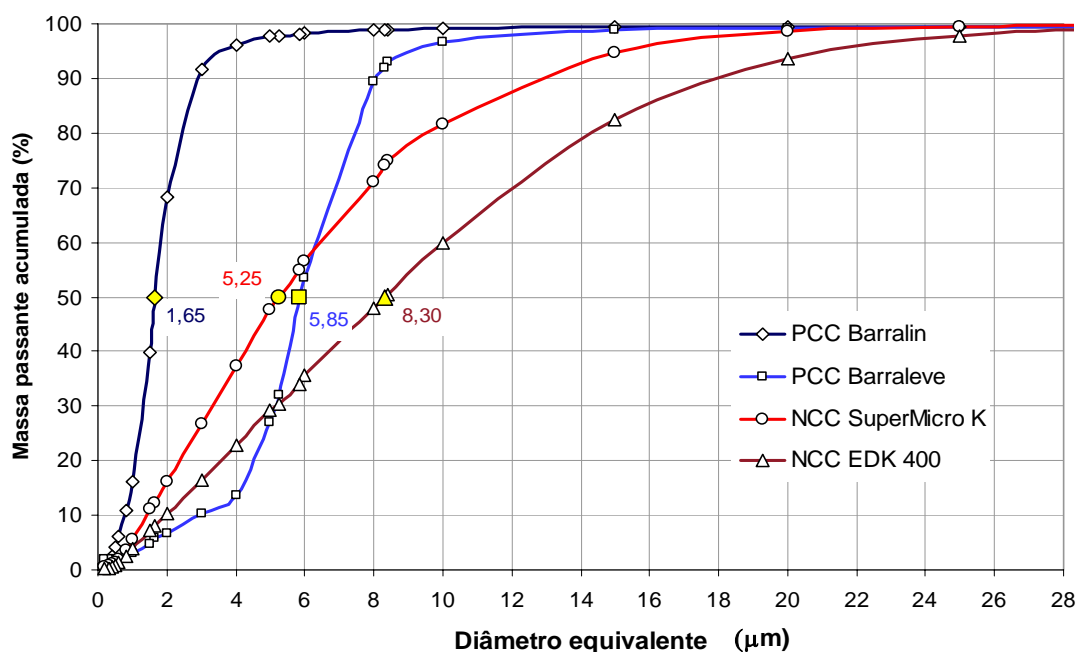


Figura 21. Curvas de massa passante acumulada das partículas dos carbonatos de cálcio precipitados (PCC) e naturais (NCC), usados na preparação das espumas de EVA.

As análises granulométricas permitiram verificar que os diâmetros médios dos carbonatos especificados pelo fabricante nem sempre coincidem com os encontrados nas análises das amostras. Assim, pode-se observar que:

- o carbonato de cálcio precipitado Barralin analisado teve um diâmetro médio (D_{50}) dentro das especificações do fornecedor ($1,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$);
- o carbonato precipitado Barraleve analisado acusou um diâmetro médio (D_{50}) praticamente o dobro do especificado pelo fornecedor ($2,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$);
- o carbonato natural Supermicro K analisado mostrou um diâmetro médio (D_{50}) quase 70% maior que o especificado ($3,5 \pm 1 \mu\text{m}$);
- o carbonato natural EDK 400 analisado apresentou um diâmetro médio (D_{50}) dentro das especificações informadas pelo fornecedor ($8 \pm 2 \mu\text{m}$).

Outro fator importante foi a dispersão dos tamanhos das partículas, que pode ser observada através da diferença de $D_{90} - D_5$ na Tabela 15, e pela inclinação das curvas da Figura 21. Os carbonatos de cálcio precipitados têm distribuições mais estreitas que os carbonatos naturais. O carbonato precipitado Barralin destaca-se por possuir uma dispersão dos tamanhos das partículas muito menor, com uma curva de massa passante acumulada muito mais íngreme. Observa-se que à medida que o tamanho médio das partículas vai aumentando, a distribuição de tamanho vai ficando mais larga.

4.2. Composição química dos carbonatos de cálcio

Os carbonatos empregados neste trabalho e analisados no Laboratório de Análises Mineraias do Departamento de Engenharia de Minas da UFCG, PB, mostraram as composições listadas na Tabela 16. Nota-se que em todas as amostras o teor encontrado de carbonato de cálcio foi menor do que o informado pelos fabricantes.

Tabela 16. Composição química dos carbonatos de cálcio

| Carbonato de cálcio comercial | Especificação carbonatos(*) | Composição química | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------|------------------|-------------------|---------|
| | | CaCO ₃ | MgO | SiO ₂ | Na ₂ O | RI (**) |
| PCC Barralin | 98% | 94,41% | traços | 0,13% | 0,16% | 0,05% |
| PCC Barraleve | 98% | 94,41% | traços | 0,13% | 0,13% | 0,12% |
| NCC Supermicro K | 95% | 88,92% | 2,02% | 2,10% | 0,14% | 0,46% |
| NCC EDK 400 | 92% | 75,43% | 6,85% | 3,61% | 0,11% | 2,73% |

(*) Especificação do fabricante que apenas indica os carbonatos totais.

(**) RI: resíduos insolúveis em ácido clorídrico.

O óxido de magnésio (MgO) foi analisado após a queima do material, na qual o carbonato de magnésio passa para o estado de óxido. Se fossem transformados estequiometricamente os valores do óxido de magnésio para carbonato de magnésio, da Tabela 16, o Supermicro teria 4,23% de carbonato de magnésio e o EDK 400 teria 14,33%, que começariam a ser significativos na composição da carga. Este carbonato de magnésio que aparece nas análises é um claro indicador de impurezas. O carbonato de magnésio faz parte da composição do mineral dolomita, encontrado frequentemente nas jazidas de carbonatos de cálcio. A dolomita contém aproximadamente 55% de carbonato de cálcio, 43% de carbonato de magnésio e baixos teores de SiO₂ (< 1%) [WYPYCH, 2000] e tem uma dureza (entre 3,5 a 4, na escala Mohs) levemente maior que a dureza do carbonato de cálcio (entre 2,5 e 3,0 na face pinacoidal) [MINERAL GALLERIES, 2007]. O Barralin e o Barraleve são carbonatos de cálcio precipitados muito mais puros, daí a ausência do óxido de magnésio.

Os óxidos Fe₂O₃ e Al₂O₃, nas análises apareceram como “traços”, razão pela qual não foram incluídos na Tabela 16.

4.3. Análise da estrutura cristalina

Os carbonatos usados neste trabalho foram submetidos a uma análise por difração de raios X para avaliar o tipo de estrutura cristalina presente.

Os resultados mostraram que os carbonatos de cálcio usados neste trabalho, tanto precipitados quanto naturais, pertencem ao grupo calcita, com estrutura cristalina trigonal, conforme ilustrado nas Figuras 22 e 23. Existem também carbonatos de cálcio precipitados, do grupo aragonita, utilizados como cargas mas, para evitar incluir uma nova variável neste trabalho, optou-se em empregar apenas aqueles do grupo calcita.

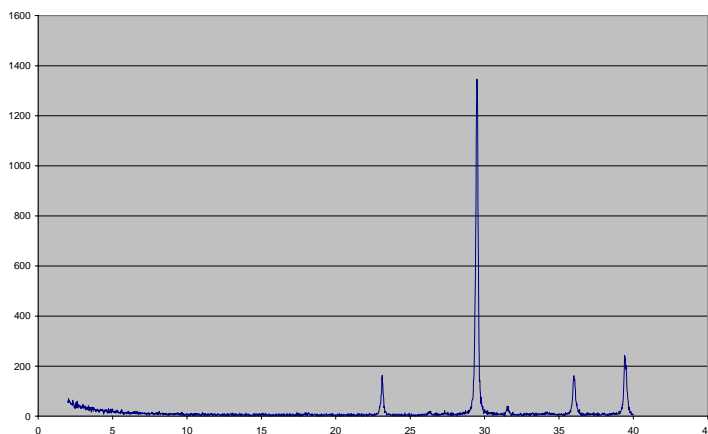


Figura 22. Difratograma de carbonato de cálcio natural calcita

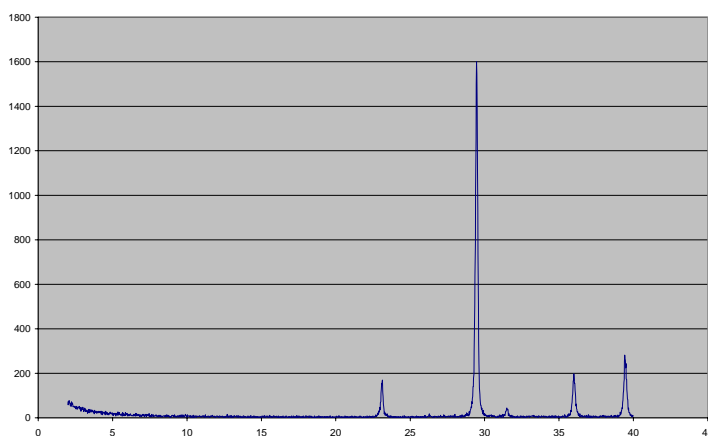


Figura 23. Difratograma de carbonato de cálcio precipitado calcita

4.4. Tempo de reticulação do composto

O tempo de reticulação do composto foi obtido através de análise de torque, num reômetro tipo Monsanto, a 170 °C. Preparou-se um composto de

EVA, sem expansor, para determinar o tempo necessário para uma reticulação, próxima a 100%. No ensaio realizado, mostrado na Figura 24, o tempo de reticulação foi de 15 minutos, valor adotado na preparação de todas as espumas de EVA avaliadas neste trabalho. Existem reômetros com softwares que permitem estimar a velocidade de vulcanização e o torque neste tipo de análise. Nesses casos, as curvas de torque e da velocidade de vulcanização são semelhantes àsquelas mostradas na Figura 25, incluída apenas como ilustração.

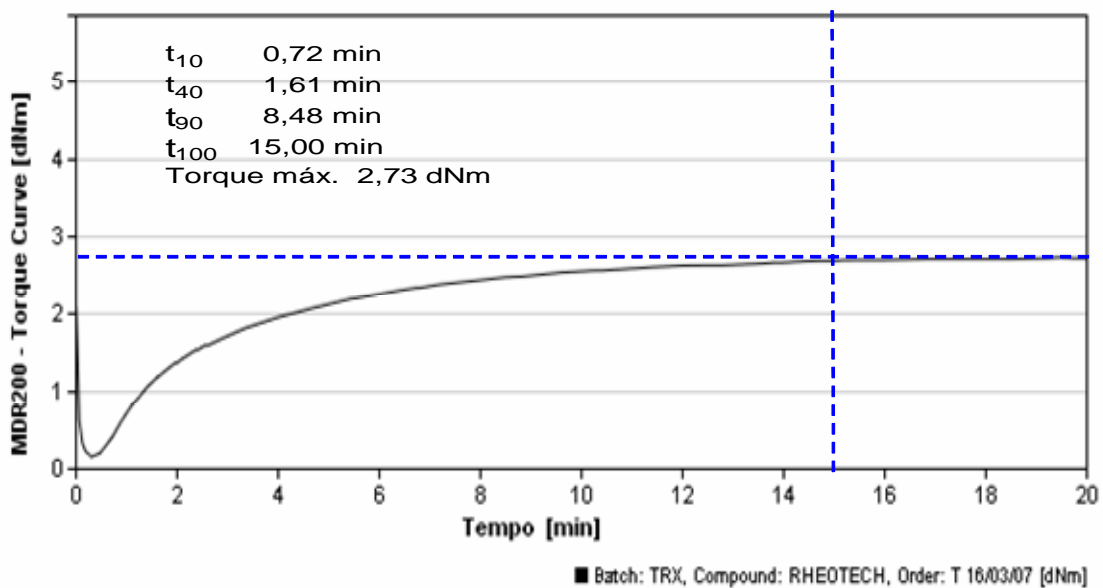


Figura 24. Curva reométrica típica do composto da espuma de EVA, obtida em reômetro de torque Monsanto, com a composição básica usada nas espumas de EVA preparadas neste trabalho, sem expansor e sem cargas.

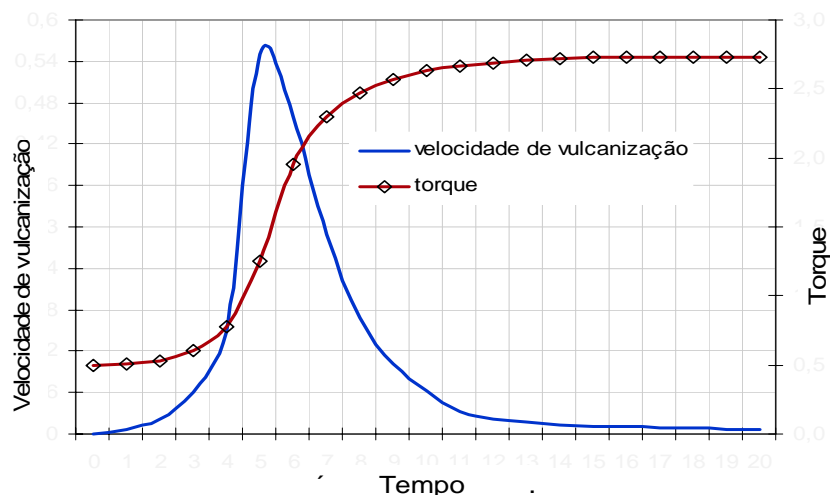


Figura 25. Curva ilustrativa do torque e velocidade de vulcanização em elastômeros. Reômetro de torque Monsanto

4.5. Índice de fluidez do composto expansível

Foi avaliada a influência das cargas na viscosidade do composto, através de medidas de MFI, em três concentrações de carbonatos de cálcio. Nos compostos testados, não foram adicionados o expensor nem o peróxido para evitar a reticulação e liberação de gases dentro do equipamento.

Os resultados, mostrados na Figura 26, indicam que a fluidez do composto diminui sensivelmente quando o teor de carbonato de cálcio aumenta, independente do tipo e da granulometria da carga. Observa-se, também, que o PCC Barralin, de $D_{50} = 1,7 \mu\text{m}$, provoca uma redução no fluxo muito mais significativa do que a dos outros carbonatos. Não ficou clara a diferença entre os outros carbonatos de diferentes tipos e granulometrias, talvez pela falta de sensibilidade do método, quando usado em compostos carregados, ou pela presença das impurezas detectadas nas análises químicas.

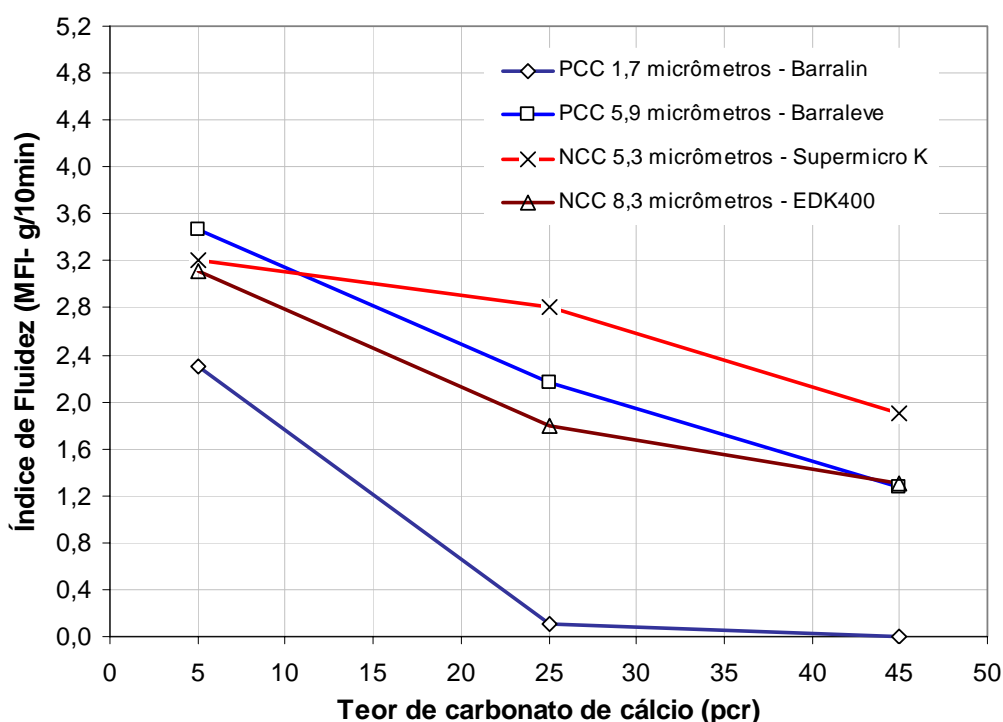


Figura 26. Influência do teor e tipo de carbonato de cálcio no índice de fluidez do composto de EVA

4.6. Variações térmicas na prensa de reticulação e expansão

As espumas de EVA, preparadas por termocompressão em prensas aquecidas, mostram um alto grau de anisotropia nas principais propriedades físicas e mecânicas, tanto ao longo da superfície, quanto na espessura da espuma.

As variações das propriedades na espessura da espuma são decorrentes da dificuldade da transferência de calor, a partir da parede do platô da prensa até o interior do composto, dentro do molde. No composto, se estabelece um gradiente térmico desde a sua superfície, mais quente por estar em contato com o molde, até o centro da peça. Isso favorece uma maior reticulação e decomposição do expansor na superfície da espuma do que no centro da mesma, o que afeta significativamente as suas propriedades. Além disso, o contato com a placa da prensa aumenta localmente a pressão, inibindo uma expansão mais livre.

As variações das propriedades ao longo da superfície da placa, também significativas, são consequência das variações da temperatura dos platôs da prensa. O aquecimento deles ocorre por meio de serpentinas de vapor ou por varetas de resistências elétricas (ver Figuras 27 e 28) as quais criam linhas quentes na superfície do platô. Outro fator que afeta a distribuição das temperaturas é a falta de isolamento dos platôs que deixa as bordas em contato com o ar ambiente. As bordas do platô ficam mais frias e o centro mais quente. Como a temperatura afeta a reticulação e expansão da espuma, as bordas da espuma apresentam propriedades diferentes das do centro [ALPIRE-CHAVEZ *et al.*, 1994].

Estes fatores não podem ser eliminados enquanto a transferência de calor for por condução e sejam empregadas prensas aquecidas com resistência ou linhas de vapor, como é o caso do presente estudo. Em função disto realizou-se um mapeamento das temperaturas dos platôs da prensa, visando identificar as áreas mais quentes e aquelas com menor dispersão de temperaturas, para, desse modo, extrair corpos de provas com propriedades mais homogêneas (ver Tabelas 17 e 18).

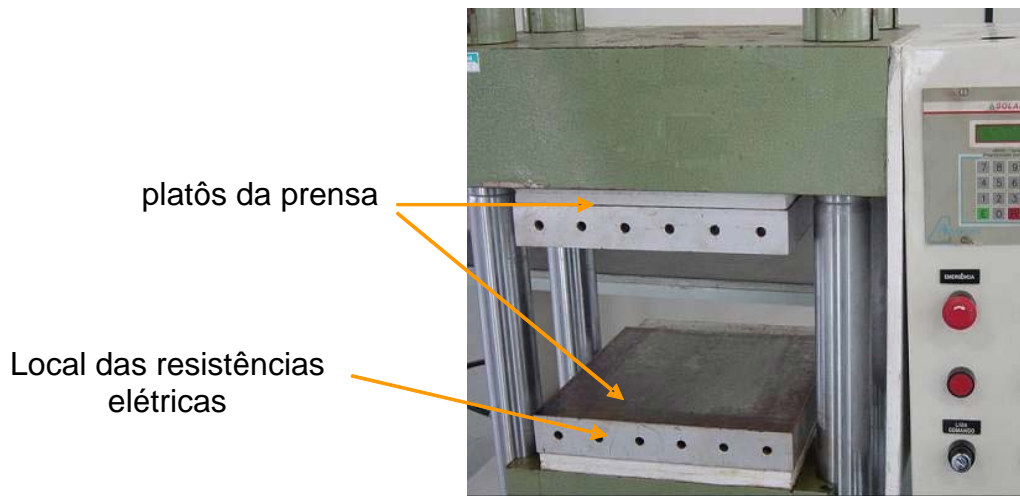


Figura 27. Prensa, com aquecimento elétrico, para reticulação e expansão

Aquecimento do Platô da prensa

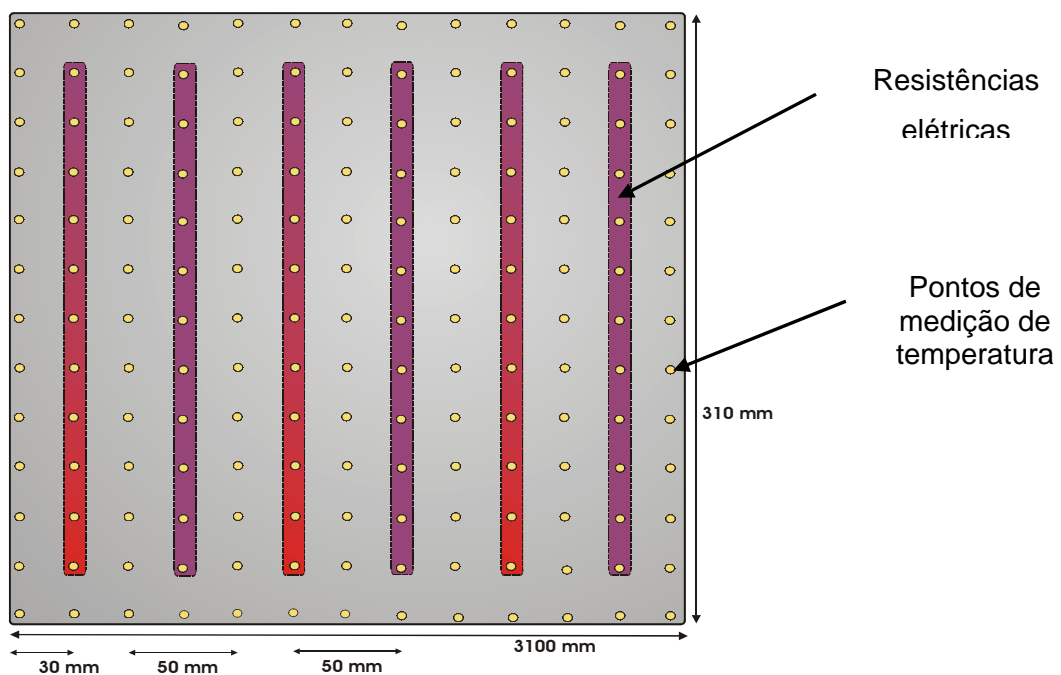


Figura 28. Resistências elétricas no platô da prensa e pontos de medição de temperatura

Em cada um dos pontos de medição, indicados na Figura 28 (13 x 13 = 169 pontos), foi medida a temperatura, no platô superior e inferior, usando um termômetro de contato, cujos valores estão listados nas tabelas 17 e 18.

Tabela 17. Temperaturas do platô inferior (°C), regulada para 170 °C, (fig. 29).

| | 1 | RI1 | 3 | RI 2 | 5 | RI3 | 7 | RI4 | 9 | RI5 | 11 | RI6 | 13 | |
|------------------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| 12 | 168,5 | 169,7 | 173,9 | 173,3 | 174,9 | 178,3 | 176,7 | 174,4 | 168,6 | 171,6 | 172,1 | 172,5 | 167,4 | |
| 11 | 170,6 | 176,7 | 180,1 | 180,7 | 180,4 | 182,1 | 182,5 | 182,8 | 183,3 | 178,0 | 173,8 | 171,7 | 169,0 | |
| 10 | 168,4 | 173,9 | 180,4 | 181,9 | 183,2 | 184,7 | 184,6 | 183,3 | 182,5 | 181,6 | 180,0 | 176,6 | 174,7 | |
| 9 | 173,7 | 176,2 | 176,6 | 188,1 | 188,0 | 187,9 | 191,7 | 188,6 | 187,2 | 185,0 | 181,7 | 178,5 | 173,0 | |
| 8 | 176,9 | 184,2 | 185,7 | 188,2 | 189,1 | 190,6 | 190,9 | 190,6 | 188,6 | 188,5 | 186,0 | 181,0 | 178,1 | |
| 7 | 178,0 | 181,4 | 186,7 | 188,3 | 190,1 | 190,7 | 191,0 | 190,5 | 187,8 | 185,3 | 182,8 | 185,3 | 180,1 | |
| 6 | 177,0 | 185,0 | 186,5 | 192,8 | 191,6 | 191,3 | 192,1 | 192,4 | 191,8 | 191,2 | 185,2 | 182,1 | 171,8 | |
| 5 | 174,9 | 187,5 | 190,8 | 192,4 | 193,8 | 194,6 | 195,2 | 195,1 | 195,2 | 194,5 | 193,0 | 190,8 | 165,9 | |
| 4 | 171,3 | 182,4 | 181,3 | 189,8 | 190,7 | 191,7 | 192,2 | 192,7 | 193,3 | 192,7 | 190,2 | 189,0 | 160,4 | |
| 3 | 170,1 | 177,1 | 179,0 | 186,4 | 186,3 | 190,4 | 190,7 | 190,3 | 190,2 | 189,7 | 188,0 | 186,3 | 159,2 | |
| 2 | 163,4 | 171,0 | 165,2 | 170,1 | 180,8 | 184,5 | 187,4 | 187,5 | 188,0 | 187,4 | 186,8 | 180,2 | 157,2 | |
| 1 | 159,5 | 175,3 | 178,5 | 178,6 | 180,4 | 181,9 | 183,3 | 183,1 | 180,9 | 179,8 | 177,9 | 169,5 | 158,2 | |
| média | 171,0 | 178,4 | 180,4 | 184,2 | 185,8 | 187,4 | 188,2 | 187,6 | 186,5 | 185,4 | 183,1 | 180,3 | 167,9 | |
| desv.pad. | 5,6 | 5,7 | 6,8 | 7,3 | 5,8 | 5,0 | 5,4 | 5,8 | 7,1 | 6,7 | 6,4 | 6,9 | 7,9 | |
| coef.disp | 3,3% | 3,2% | 3,8% | 4,0% | 3,1% | 2,7% | 2,8% | 3,1% | 3,8% | 3,6% | 3,5% | 3,8% | 4,7% | |
| média geral (°C) | 182,0 | desv.pad.geral (°C) | | | | 8,7 | coef. dispers. (σ/μ) | | | | 4,8% | | | |
| máximo geral(°C) | 195,2 | mínimo geral (°C) | | | | 157,2 | amplitude geral (°C) | | | | 38,0 | | | |

Tabela 18. Temperaturas do platô superior (°C), regulada para 170 °C, (fig. 29).

| | 1 | RS1 | 3 | RS2 | 5 | RS3 | 7 | RS4 | 9 | RS5 | 11 | RS 6 | 13 | |
|------------------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| 12 | 166,8 | 174,4 | 181,2 | 182,8 | 183,4 | 187,7 | 187,1 | 187,8 | 187,2 | 185,5 | 185,5 | 178,6 | 176,2 | |
| 11 | 176,3 | 178,6 | 182,1 | 183,1 | 184,9 | 186,9 | 187,6 | 188,4 | 188,6 | 188,0 | 177,6 | 175,8 | 170,4 | |
| 10 | 173,1 | 180,4 | 180,3 | 182,8 | 186,3 | 187,2 | 188,5 | 187,4 | 187,4 | 186,1 | 185,2 | 182,2 | 179,8 | |
| 9 | 179,6 | 181,5 | 185,9 | 188,0 | 190,3 | 191,8 | 191,5 | 191,4 | 191,0 | 184,5 | 185,3 | 185,9 | 177,0 | |
| 8 | 177,5 | 179,2 | 184,8 | 185,8 | 185,6 | 186,8 | 188,9 | 189,6 | 189,5 | 189,6 | 187,7 | 185,5 | 181,2 | |
| 7 | 172,4 | 176,3 | 183,6 | 186,3 | 190,0 | 189,6 | 187,9 | 188,6 | 188,9 | 189,1 | 187,8 | 185,2 | 182,8 | |
| 6 | 174,2 | 183,4 | 187,8 | 187,2 | 190,1 | 191,2 | 191,5 | 191,7 | 191,5 | 190,2 | 189,2 | 186,6 | 180,2 | |
| 5 | 183,6 | 183,4 | 185,8 | 189,5 | 190,1 | 191,9 | 191,6 | 192,4 | 192,6 | 190,3 | 189,5 | 186,2 | 180,4 | |
| 4 | 171,2 | 181,0 | 183,1 | 185,1 | 187,8 | 189,5 | 189,2 | 190,0 | 188,8 | 189,4 | 188,4 | 187,0 | 181,4 | |
| 3 | 173,9 | 176,1 | 180,6 | 183,5 | 185,0 | 185,3 | 187,2 | 186,8 | 185,5 | 184,6 | 182,4 | 181,8 | 177,2 | |
| 2 | 176,7 | 177,7 | 178,2 | 179,6 | 179,7 | 184,1 | 184,4 | 184,5 | 184,4 | 184,7 | 183,4 | 179,0 | 173,4 | |
| 1 | 171,1 | 177,8 | 179,4 | 182,0 | 183,2 | 182,9 | 182,0 | 182,1 | 183,9 | 182,5 | 181,4 | 180,2 | 178,7 | |
| média | 174,7 | 179,2 | 182,7 | 184,6 | 186,4 | 187,9 | 188,1 | 188,4 | 188,3 | 187,0 | 185,3 | 182,8 | 178,2 | |
| desv.pad. | 4,4 | 2,9 | 2,9 | 2,8 | 3,4 | 3,0 | 2,9 | 3,0 | 2,7 | 2,7 | 3,6 | 3,8 | 3,6 | |
| coef.disp | 2,5% | 1,6% | 1,6% | 1,5% | 1,8% | 1,6% | 1,5% | 1,6% | 1,5% | 1,4% | 1,9% | 2,1% | 2,0% | |
| média geral (°C) | 184,1 | desv.pad.geral (°C) | | | | 5,3 | coef. dispers. (σ/μ) | | | | 2,9% | | | |
| máximo geral(°C) | 192,6 | mínimo geral (°C) | | | | 166,8 | amplitude geral (°C) | | | | 25,8 | | | |

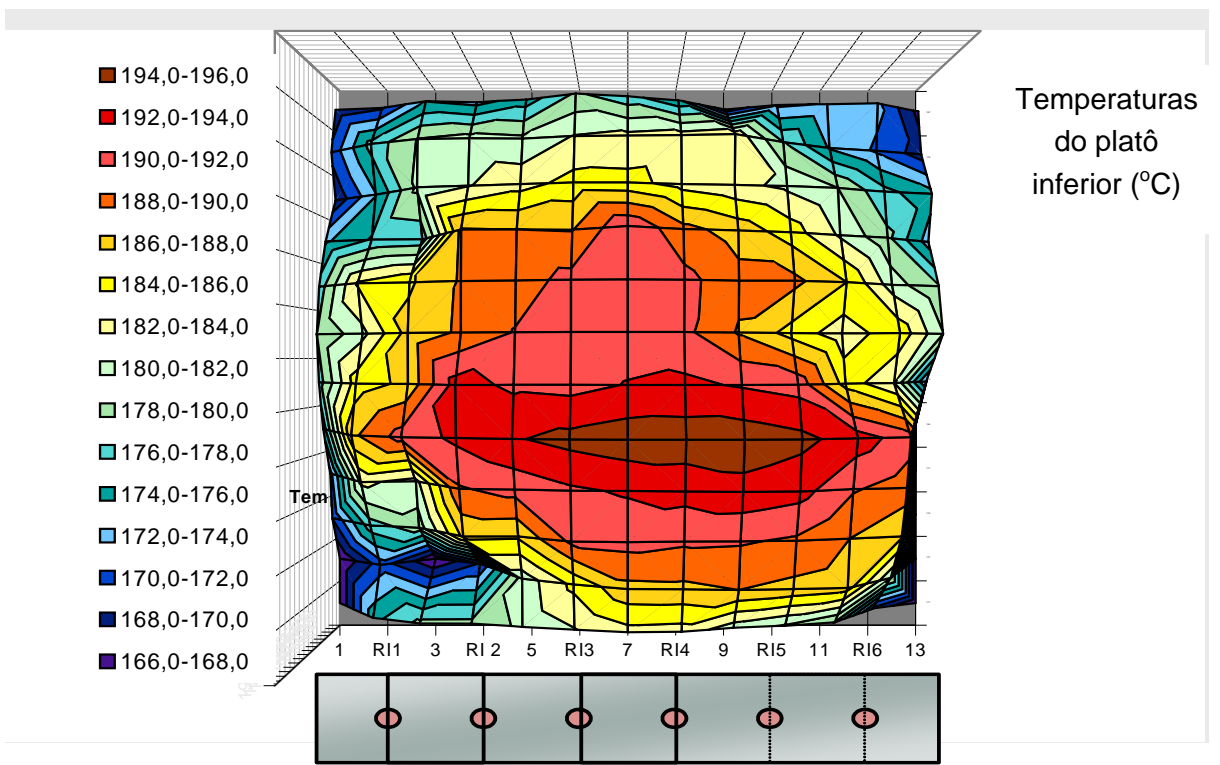
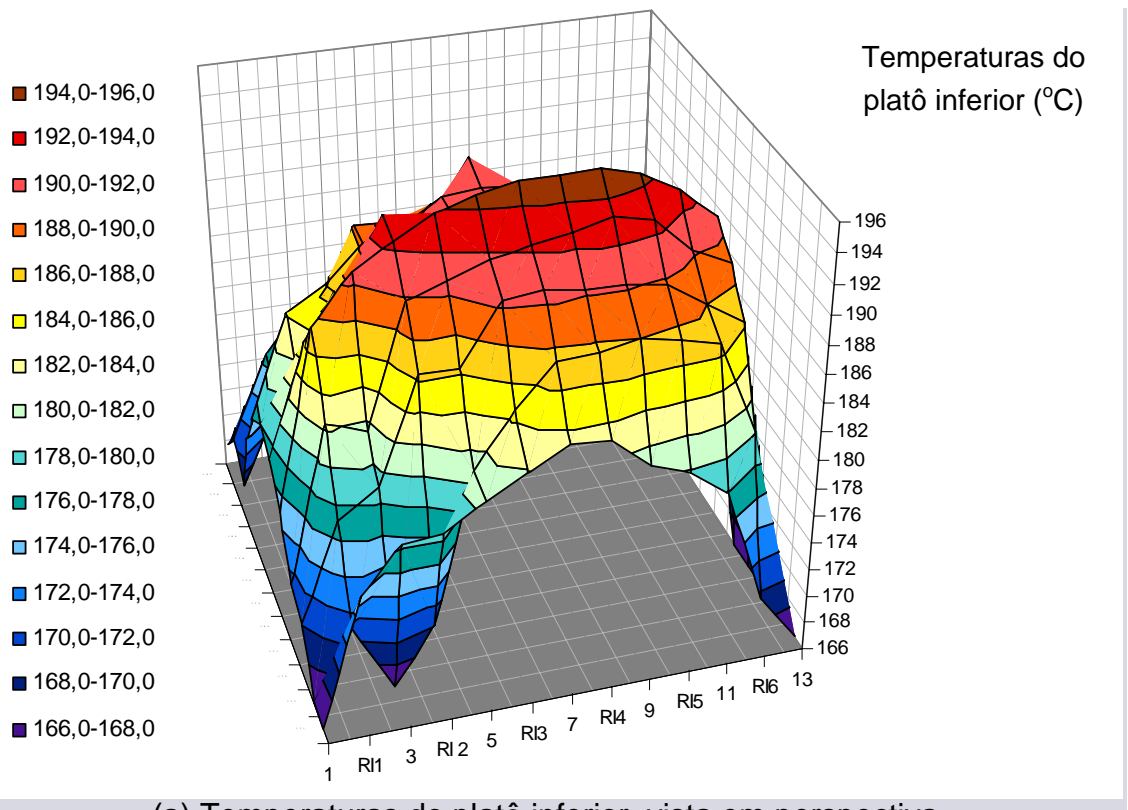
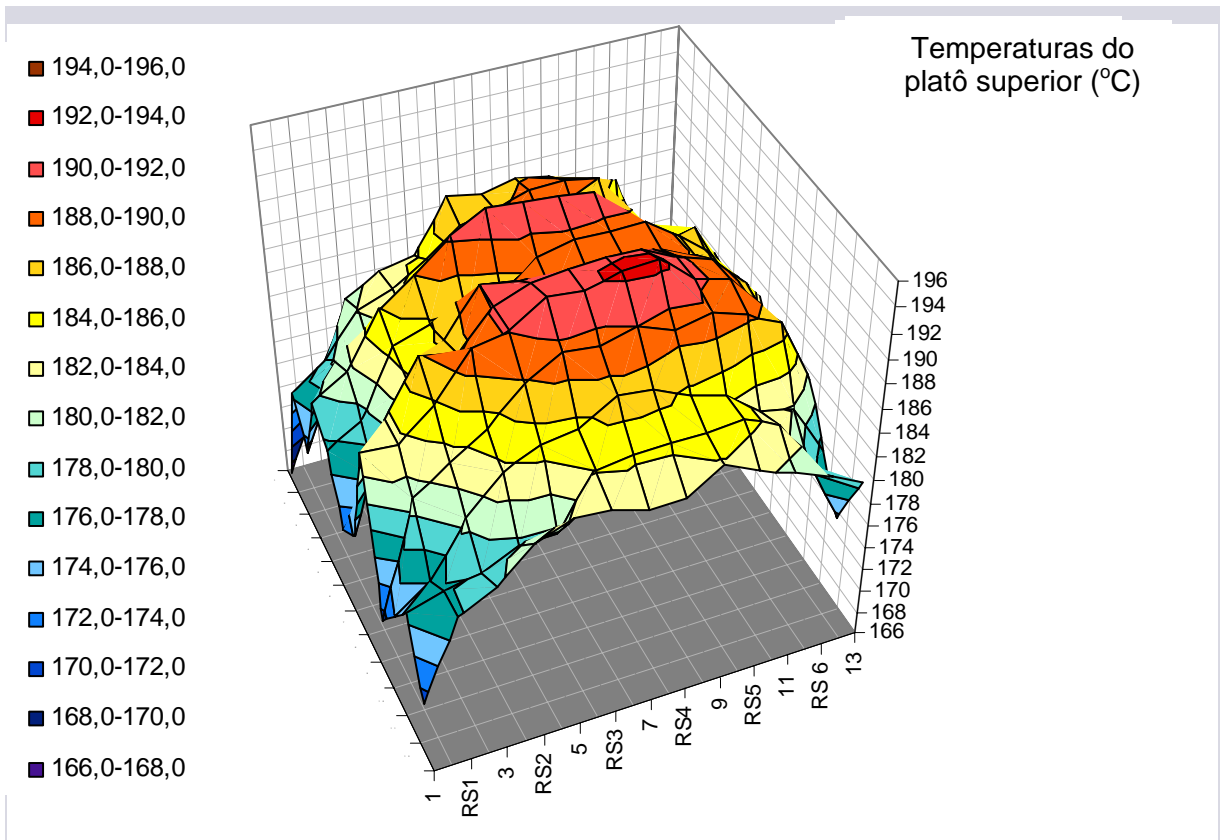
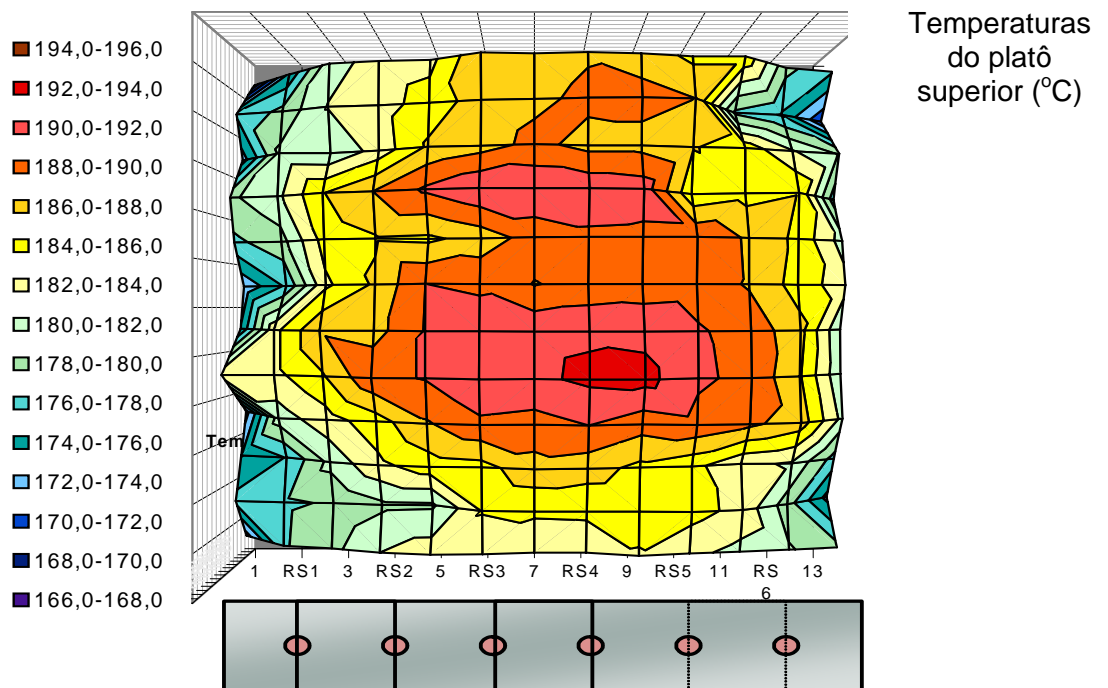


Figura 29. Temperaturas do platô inferior da prensa



(a) Temperaturas do platô superior, vista em perspectiva.



(b) Temperaturas do platô superior, vista de cima.

Figura 30. Temperaturas do platô superior da prensa

O levantamento das temperaturas do platô mostrou uma forte dispersão dos valores, indicado nas Tabelas 17 e 18 e ilustrada nas Figuras 29 e 30. A partir delas, podem-se extrair as seguintes observações:

- o platô inferior mostrou uma temperatura média de 182,0 °C e o superior de 184,1 °C;
- a dispersão das temperaturas do platô inferior foi maior, com um coeficiente de dispersão de 4,8%, enquanto que o platô superior teve um coeficiente de 2,9%. A amplitude do platô inferior foi de 38 °C e a do platô superior de 25,8 °C
- a região central de ambos os platôs é mais quente que as áreas periféricas, sendo que o lado direito, que tem uma chapa de asbesto para isolar o painel de controle, possui temperaturas mais elevadas.

Em função das observações supracitadas, considerou-se necessário marcar os locais de extração dos corpos de prova, no platô superior, com um círculo de 40 mm de diâmetro e um retângulo de 30 x 60 mm, conforme indicado nas Figuras 31 e 32. Nestas regiões as variações de temperaturas ficam em torno de 2 °C, uma dispersão bem menor do que aquela que ocorreria se fossem extraídos aleatoriamente os corpos de prova.

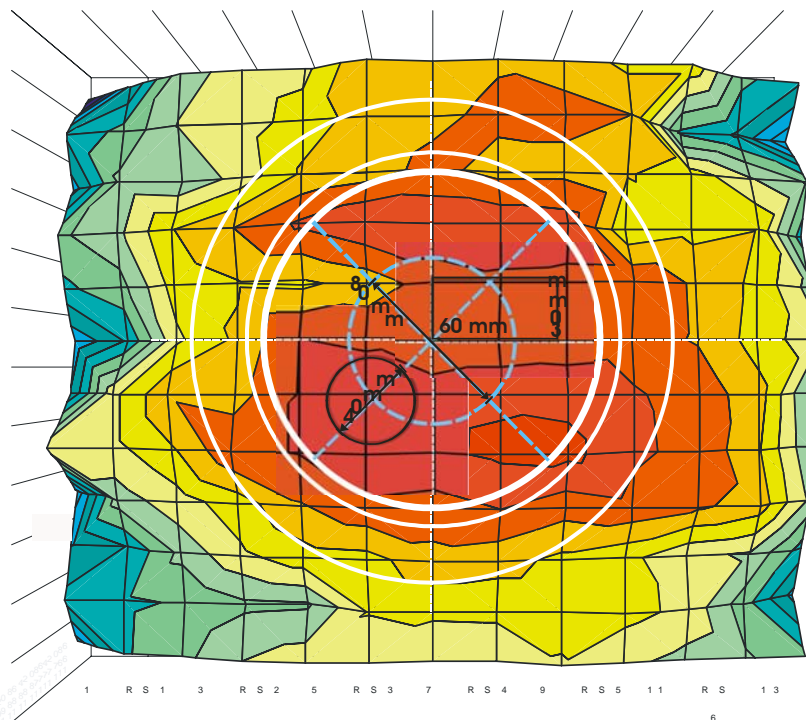


Figura 31. Perfil de temperatura dos locais de amostragem

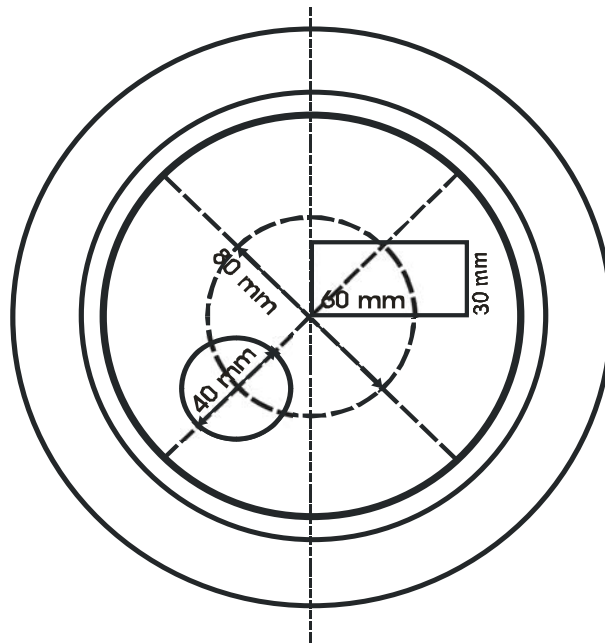


Figura 32. Gravações no molde para marcar os locais de extração dos corpos de prova

Posteriormente, foi prensado um composto de espuma de EVA, sua face superior foi quadriculada e mediu-se a dureza superficial nos vértices de cada quadrado de 1 cm de aresta. Os valores levantados de dureza estão mostradas na Tabela 19 e ilustradas na Figura 33. Nesta figura foi sobreposta a Figura 32 com o objetivo de serem indicados os locais de extração dos corpos de prova.

Uma análise da varredura da dureza superficial mostrou que:

- a dispersão de valores de dureza na espuma é muito próxima àquela encontrada na varredura de temperaturas dos platôs. A quantidade de pontos de medição da dureza na placa foi maior do que a quantidade de pontos de medição da temperatura dos platôs, o que ilustrou melhor a dispersão da dureza na placa;
- os pontos selecionados para extração dos corpos de prova demonstram menor dispersão de valores e confirmam que são os melhores locais para a avaliação das propriedades das placas preparadas.

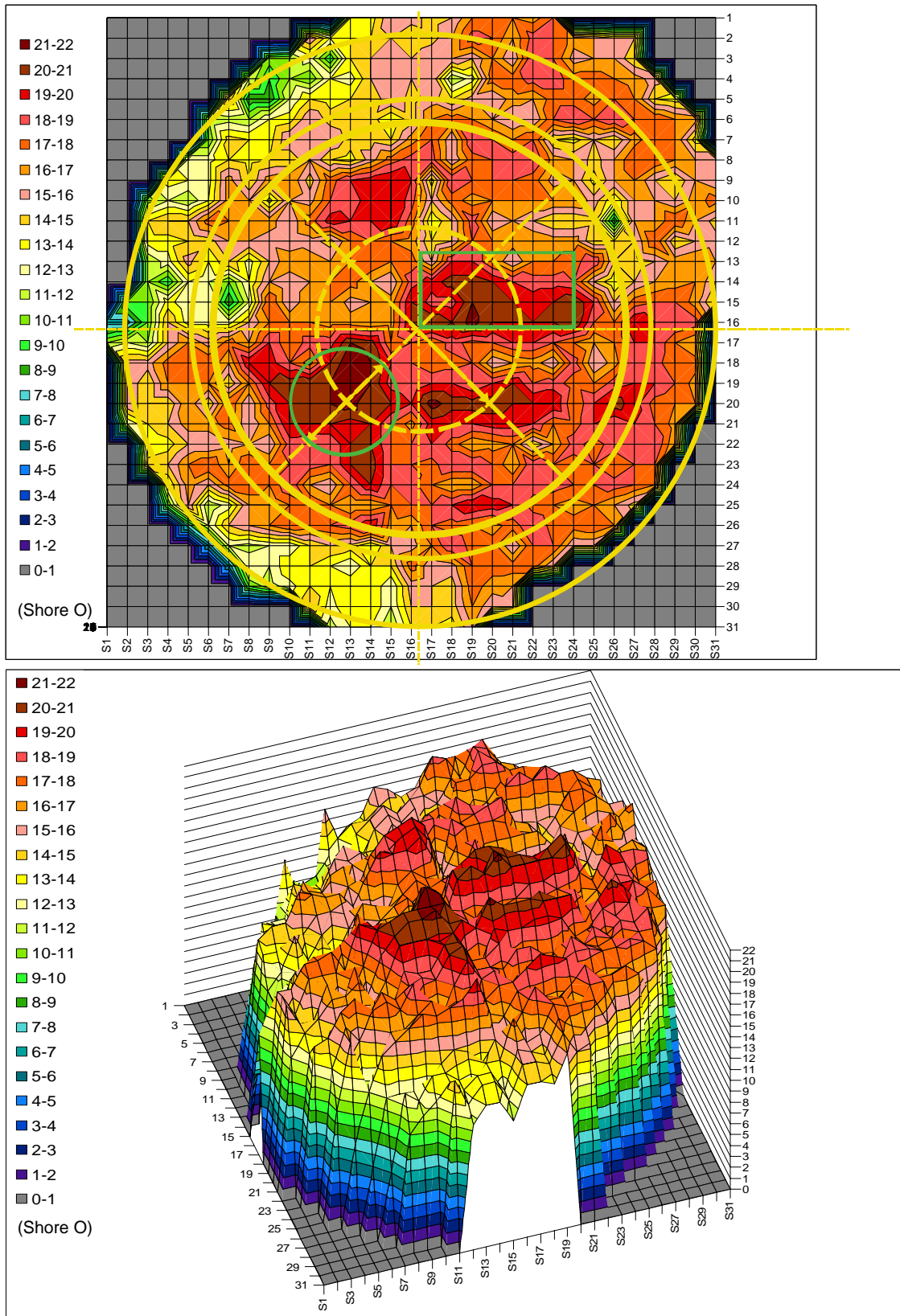


Figura 33. Perfil de dureza superficial (Shore O) na espuma de EVA: (a) vista por cima; (b) vista em perspectiva

Nos corpos de prova extraídos das espumas de EVA, foram definidos os pontos para medir as diversas propriedades de interesse no trabalho. Esses pontos estão indicados na Figura 34.

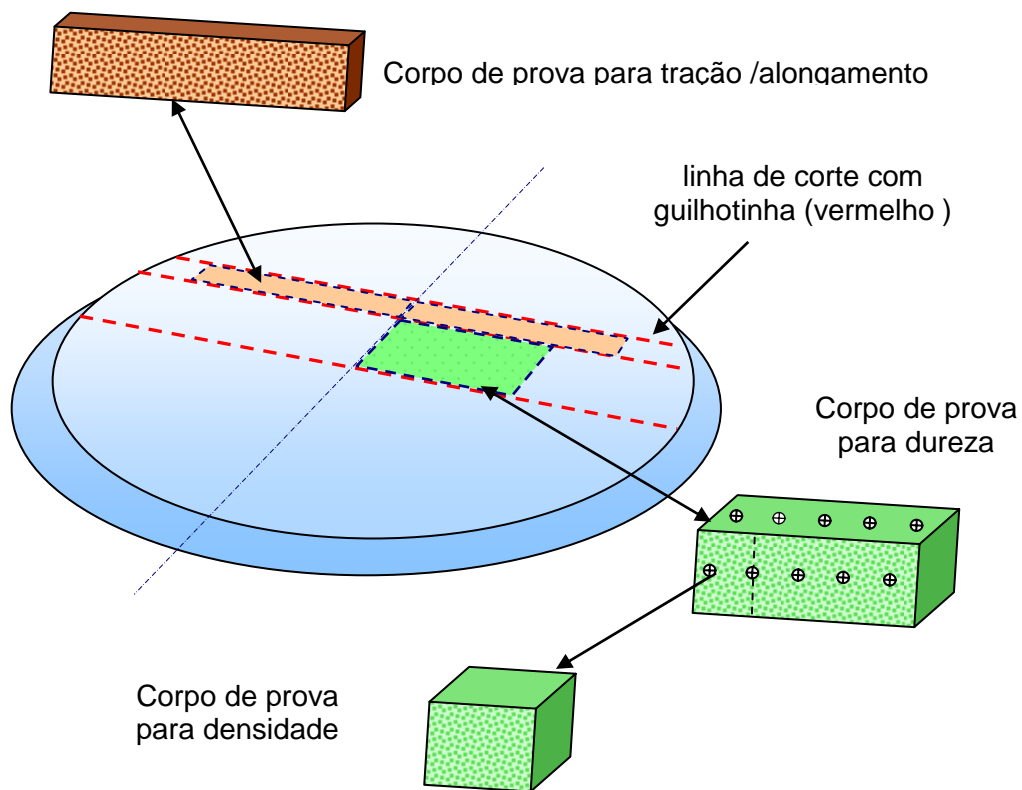


Figura 34. Locais de medição das propriedades da espuma de EVA

4.7. Densidade das espumas de EVA

As densidades das espumas foram avaliadas para todos os tipos de carbonato de cálcio (natural e precipitado), diâmetro médio de cada carga (de 1,7 a 8,3 μm) e teores de carbonatos (de 5 a 45 pcr) na composição das espumas. As densidades foram determinadas em corpos de prova com pele, em ambas as faces. A Figura 35 mostra as curvas de densidade das formulações preparadas em função do teor de carga. As Figuras 36 e 37 evidenciam os resultados com maior detalhamento.

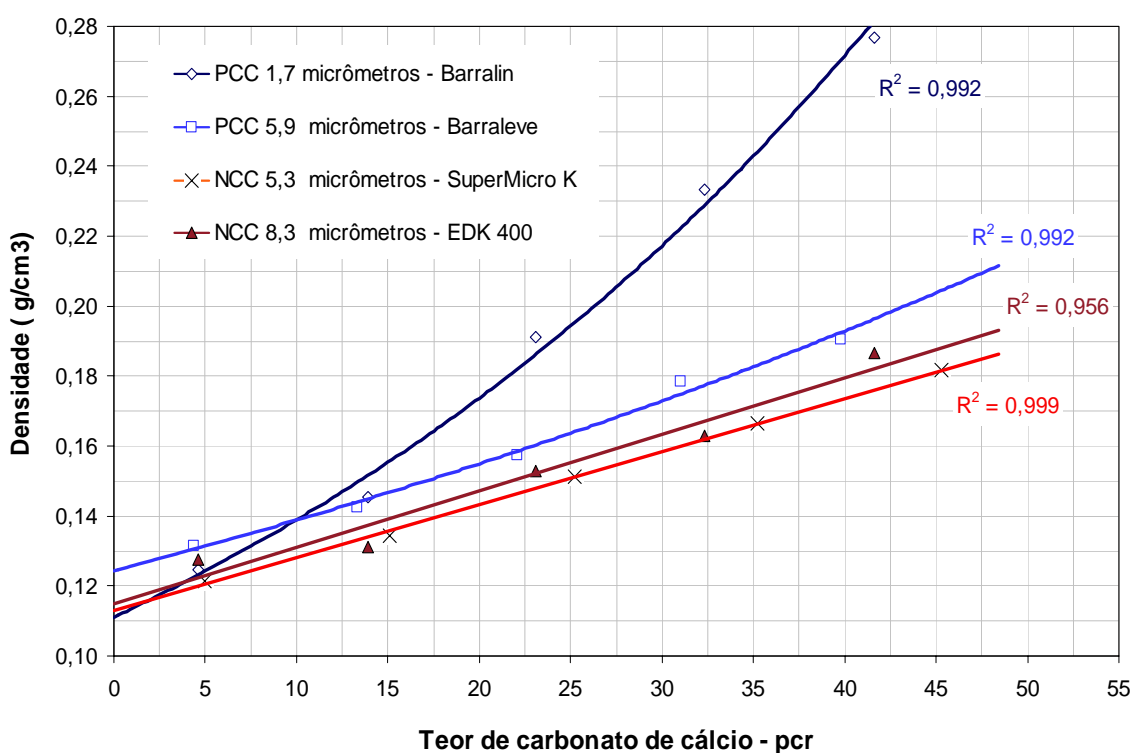


Figura 35. Densidade da espuma de EVA em função dos tipos, granulometrias e concentrações de carbonatos de cálcio

Observação: Neste trabalho não foi incluída a formulação de espuma sem carbonato de cálcio (teor zero de carga). A espuma sem carga tende a formar bolhas internas de tamanhos irregulares que comprometem a qualidade do produto. Uma mínima quantidade de carga é recomendável na composição, pois ela atua como agente nucleante de expansão. A preparação de espuma sem carga precisa de um processo de mistura muito mais intenso e prolongado que fica distante daqueles usados na indústria, por isso foi dispensado.

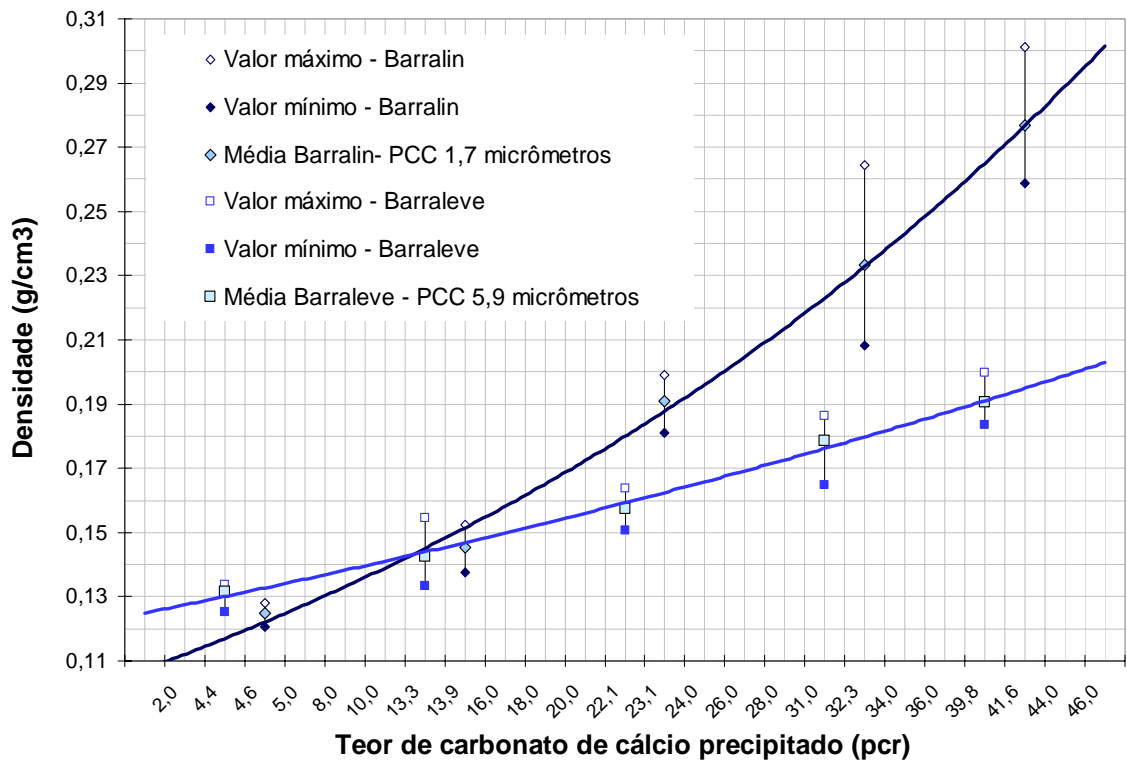


Figura 36. Densidade da espuma de EVA em função da granulometria e teor de carbonato de cálcio precipitado.

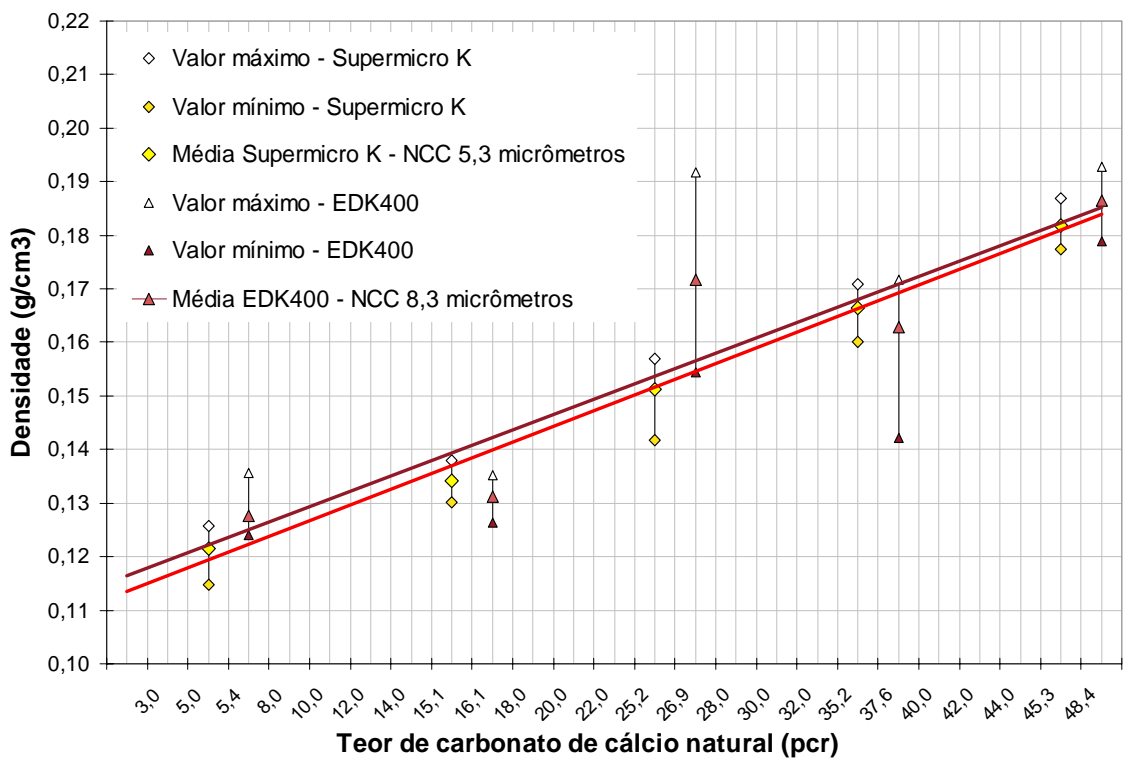


Figura 37. Densidade da espuma de EVA em função da granulometria e teor de carbonato de cálcio natural.

Os resultados de densidade permitem as seguintes observações:

- a) A densidade da espuma de EVA aumenta proporcionalmente com a elevação do teor de carbonato de cálcio na formulação. Todas as curvas apresentam fatores de correlação R^2 acima de 0,95, que indicam uma excelente correlação entre as variáveis “densidade da espuma” e “teor de carbonato”. Esta ocorrência poderia ser explicada pelo aumento da viscosidade da matriz com o teor de cargas, conforme foi mostrado no capítulo 4.5. O aumento da viscosidade eleva a resistência do fundido da matriz, os gases liberados têm uma expansão menor e, consequentemente, a espuma fica mais densa.
- b) O aumento da densidade é maior quanto menor for o tamanho da partícula do carbonato de cálcio, isto é, partículas menores aumentam mais a densidade da espuma. Este efeito é mais acentuado nos carbonatos de cálcio precipitados.
- c) Os carbonatos de cálcio precipitados elevam mais a densidade da espuma do que os carbonatos de cálcio naturais. Comparando o efeito do CPP Barraleve, de diâmetro 5,9 μm , com o NCC Supermicro K, de diâmetro 5,3 μm , observa-se que, apesar do Barraleve ter uma partícula média levemente maior, aumenta mais a densidade da espuma do que o NCC Supermicro K.
- d) O CPP Barralin, com 1,7 μm de diâmetro médio, tem um efeito sobre a densidade da espuma muito superior ao dos outros carbonatos testados. A curva possui uma inclinação mais íngreme, com valores muito mais elevados (0,280 g/cm^3) do que nas outras espumas.
- e) Não é possível correlacionar o incremento da densidade da espuma com a redução do diâmetro do carbonato de cálcio, sem observar o tipo de carbonato, natural ou precipitado.
- f) Nos carbonatos de cálcio naturais, o efeito do tamanho da partícula sobre o aumento da densidade é muito menos acentuado do que no caso dos carbonatos precipitados. A curva do NCC Supermicro K, que tem um diâmetro médio de 5,3 μm , apesar de estar muito próxima à curva do

NCC EDK 400, que tem 8,3 μm de diâmetro médio, aparece no gráfico aumentando menos a densidade do que o EDK, diferente do esperado e comentado em (b).

4.8. Dureza das espumas de EVA

A dureza das espumas de EVA foi determinada na fase externa da espuma (dureza externa) e no meio da espessura (dureza interna), em corpos de prova de aproximadamente 20 cm^2 . A partir dos valores levantados, foram preparados os gráficos das Figuras 38 e 39. Cada ponto do gráfico corresponde a uma média aritmética de dezesseis valores individuais.

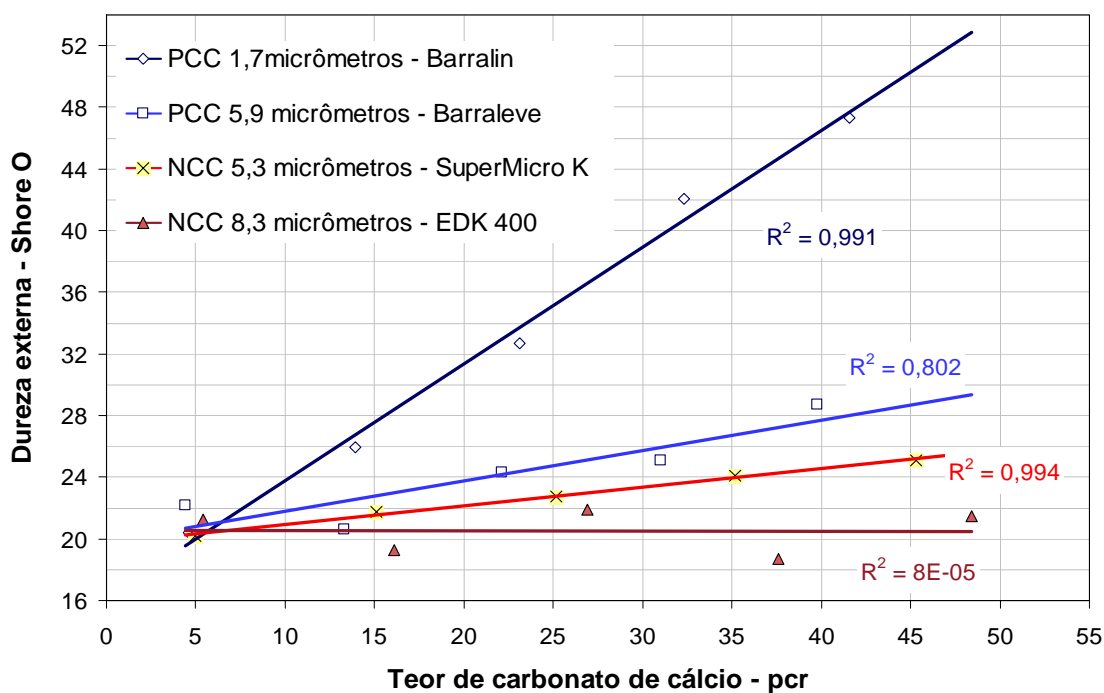


Figura 38. Dureza externa da espuma de EVA em função da granulometria e teor de carbonato de cálcio na formulação

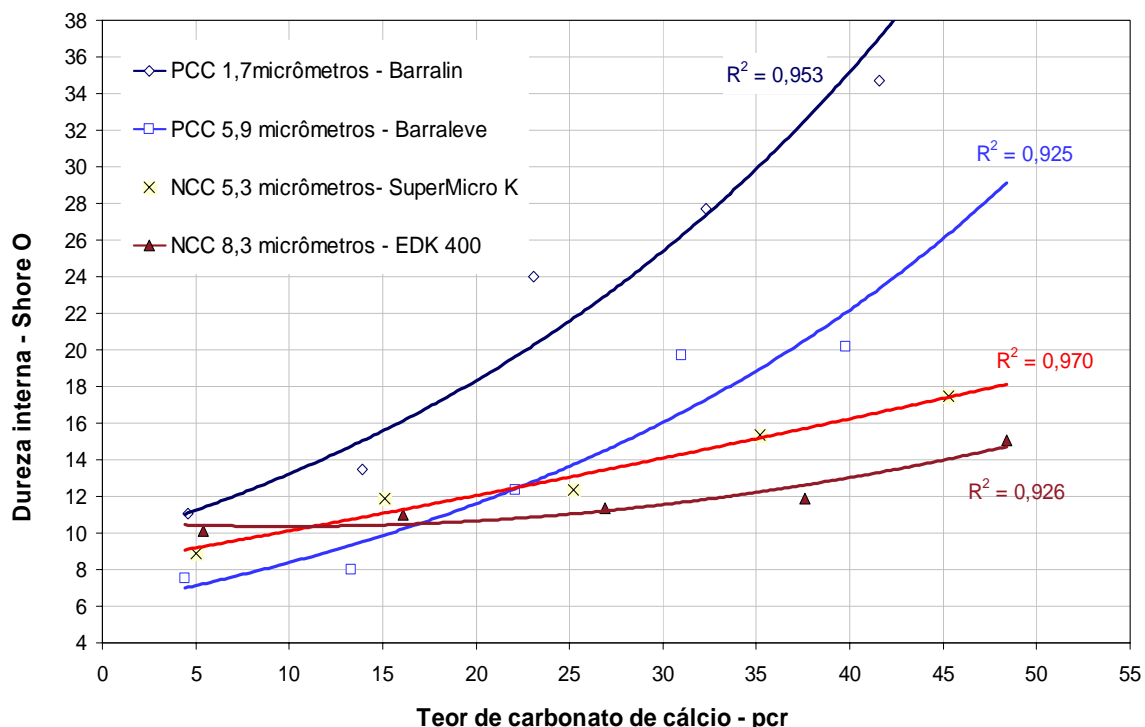


Figura 39. Dureza interna da espuma de EVA em função da granulometria e teor de carbonato de cálcio na formulação

Os resultados, mostrados nas Figuras 38 e 39, indicam que as durezas externa e interna da espuma de EVA aumentam proporcionalmente com a elevação do teor de carbonato de cálcio na formulação. As curvas possuem uma tendência muito semelhante às das curvas de densidade, vistas anteriormente nas Figuras 35 a 37, incluindo a tendência de junção, quando extrapoladas para concentração zero de carga. Em baixos teores de carga, os valores de dureza para os vários tipos de carga são muito próximos, sugerindo um domínio dessa propriedade pela matriz de EVA, quando baixas concentrações de carbonato de cálcio são utilizadas.

As curvas mostram fatores de correlação R^2 acima de 0,80 que sinalizam uma boa correlação entre as variáveis “dureza” e “teor de carbonato”, mas inferior à correlação das curvas de densidade. Uma exceção é a curva de dureza externa do EDK 400 que, apesar da linha de tendência mostrar os

valores distribuídos acima e abaixo da curva, o teste indica uma total falta de correlação.

A dureza da espuma aumenta mais, quanto menor for o tamanho da partícula do carbonato de cálcio utilizado. Este efeito é mais acentuado nos carbonatos de cálcio precipitados. O CPP Barralin, de diâmetro médio de $1,7\mu\text{m}$, igual que na densidade da espuma, tem um efeito muito superior em comparação aos outros carbonatos.

Comparando a Figura 38 com a Figura 39, nota-se que as durezas externas são sempre mais elevadas do que as durezas internas nas espumas de EVA. Este fato é explicado pela formação de uma pele mais densa e dura do que o interior da espuma. A pele fica aderida ao molde, a uma temperatura mais elevada e durante mais tempo, o que aumenta, dessa maneira, o grau de reticulação e inibe a expansão.

As curvas da dureza externa mostram melhor a influência dos tipos de carbonatos de cálcio do que as curvas de dureza interna. Tal ocorrência pode ser explicada pela dificuldade em se definir, exatamente, a linha média da espessura da espuma onde é medida a dureza interna. Sabendo que existe um gradiente de durezas que vai do ponto mais alto, situado na superfície externa, ao ponto de menor dureza, situado no centro da placa, qualquer desvio do local da medição provoca variações significativas na dureza da espuma. Outro complicador é que os platôs da prensa não têm exatamente as mesmas temperaturas, conforme foi comentado no capítulo 4.6.

A diferença de expansão, entre a superfície e o interior, é ilustrada pela Figura 40, na qual a micrografia de uma espuma de EVA mostra as células da pele e da região mais interna. Na região mais externa da pele (à esquerda na foto), as células praticamente não existem ou são muito diminutas, crescendo sucessivamente na direção do interior da espuma (à direita na foto). Estimamos uma espessura da pele de aproximadamente 300 a $500\mu\text{m}$, até alcançar o tamanho maior das células.

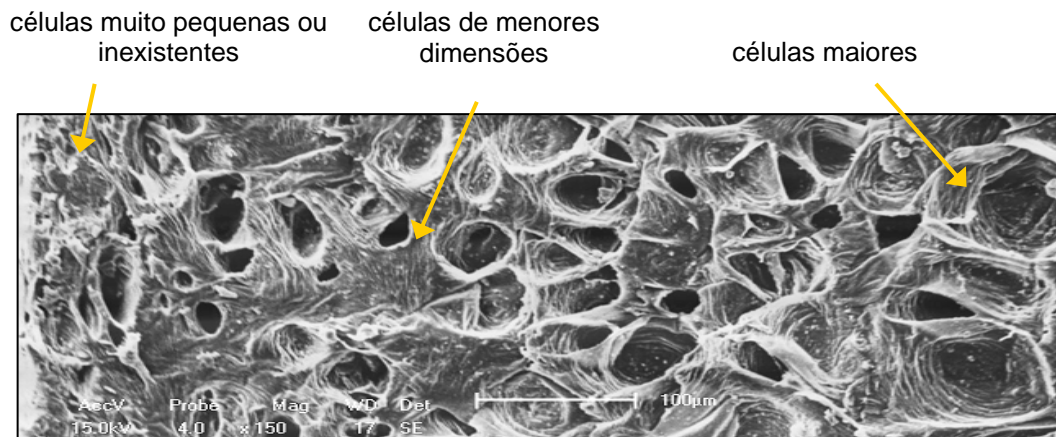


Figura 40. Micrografia da pele da espuma de EVA obtida por microscopia eletrônica de varredura. Ampliação de 150X.

Foram também realizadas medidas de dureza ao longo da espessura das espumas preparadas com carbonatos de cálcio precipitado Barralin e Barraleve e os resultados estão exibidos na Figura 41. Pode-se observar que a menor dureza não coincide com o centro da espessura das espumas, o que significa que um platô da prensa tem uma temperatura maior do que o outro.

Foram ainda levantadas as durezas internas a partir da borda e em direção ao centro da espuma, conforme pode ser visto na Figura 42. A curva da dureza mostra um valor ascendente com um limite no vértice da borda que corresponde à dureza da pele da espuma.

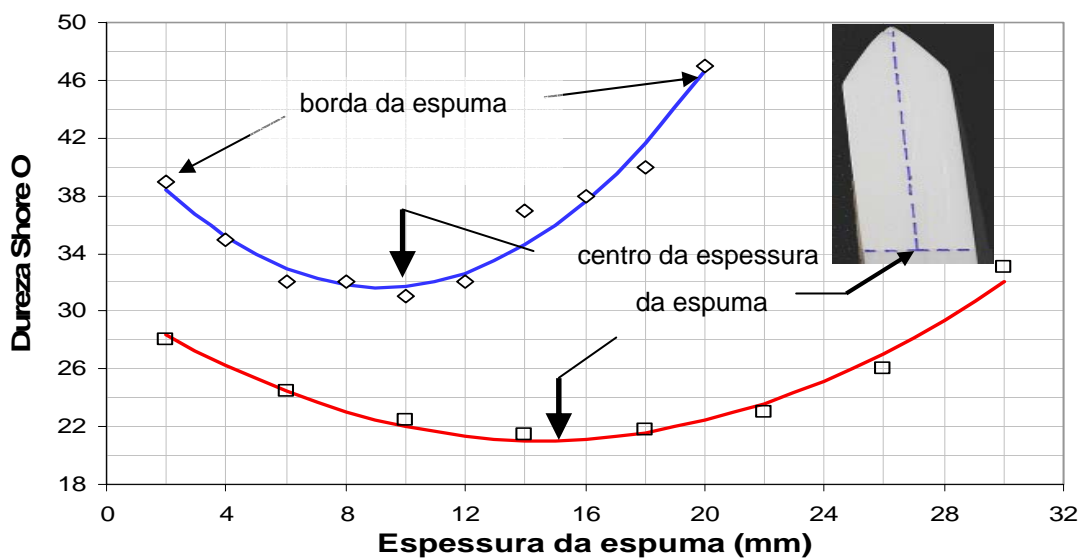


Figura 41. Dureza ao longo da espessura da espuma: (a) espuma com 35 pcr de PCC Barralin; (b) espuma com 35 pcr de PCC Barraleve

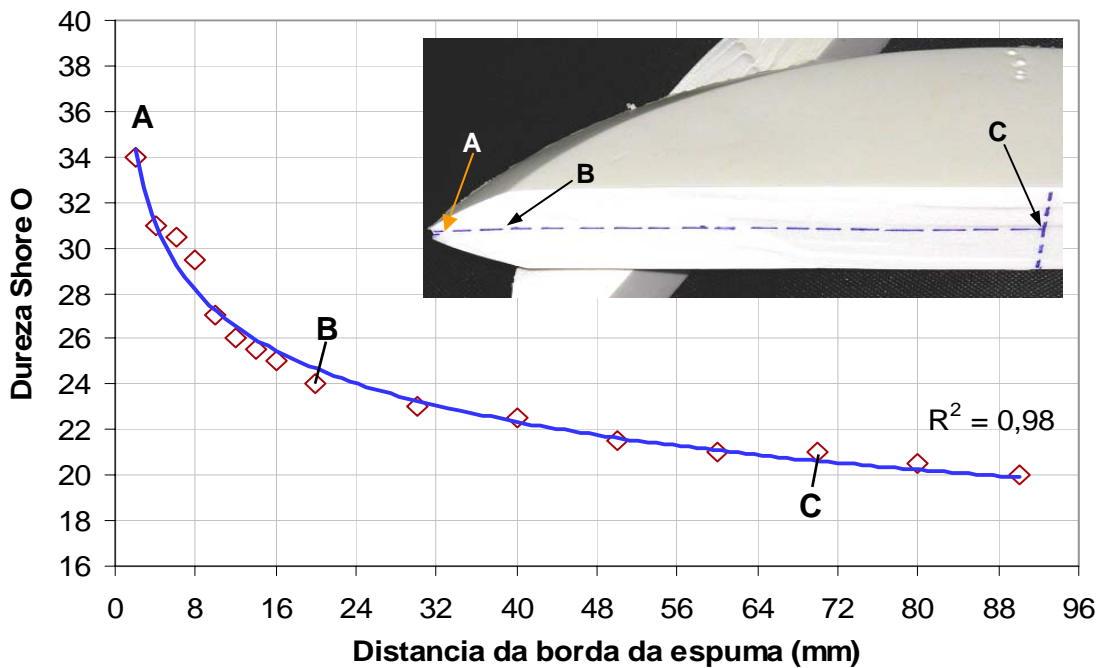


Figura 42. Dureza interna da espuma a partir da borda da placa.

4.9. Propriedades mecânicas da espuma de EVA

Os corpos de prova foram cortados, no seu comprimento, com uma guilhotina de indústria gráfica, que provocou uma deformação conforme mostrado na Figura 43.

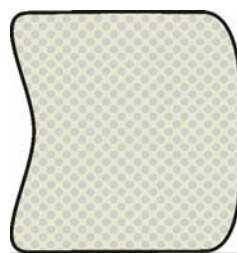


Figura 43. Corte transversal do corpo de prova usada no ensaio de tração e deformação

Os resultados dos ensaios estão mostrados nas Figuras 44 a 47, sendo que a Figura 45 refere-se ao módulo elástico específico, obtido da razão entre o módulo elástico e a densidade da espuma.

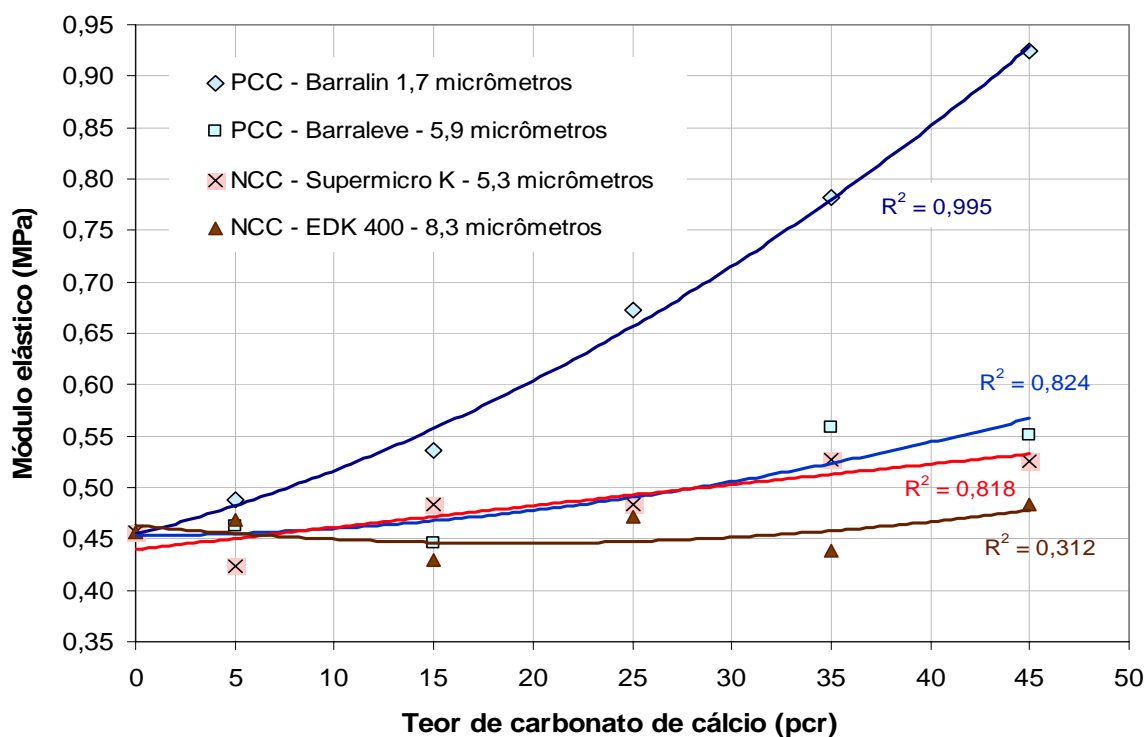


Figura 44. Módulo elástico da espuma de EVA, em função do tipo e teor de carbonato de cálcio

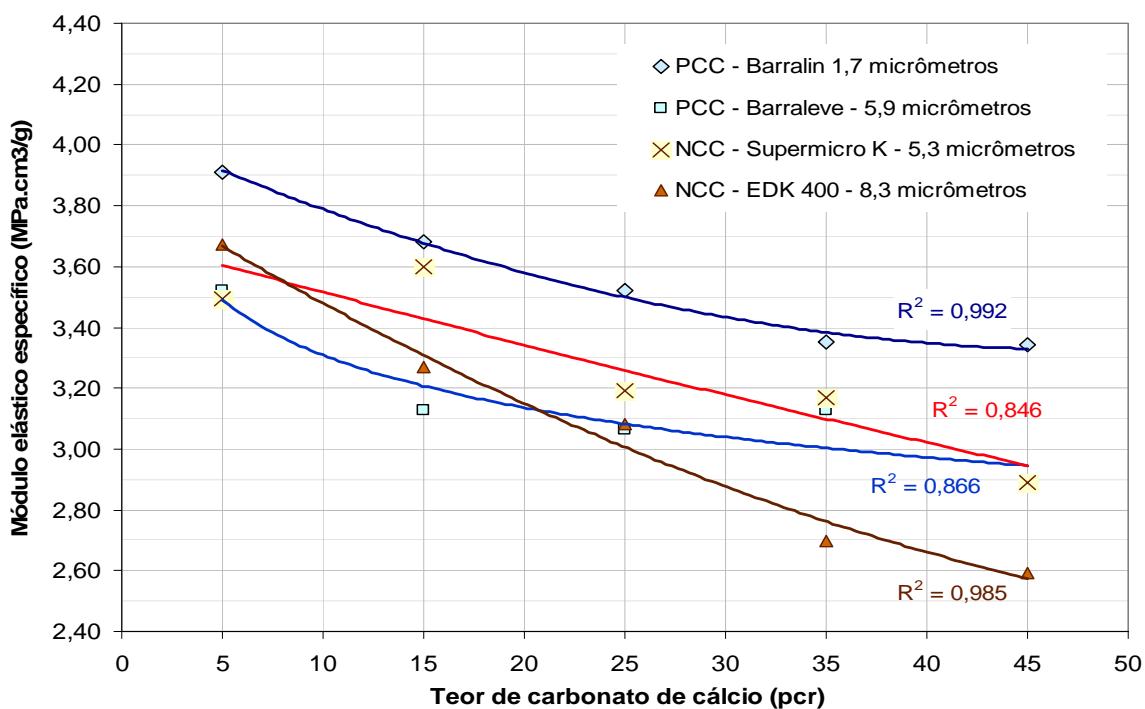


Figura 45. Módulo elástico específico da espuma de EVA, em função do tipo e teor de carbonato de cálcio

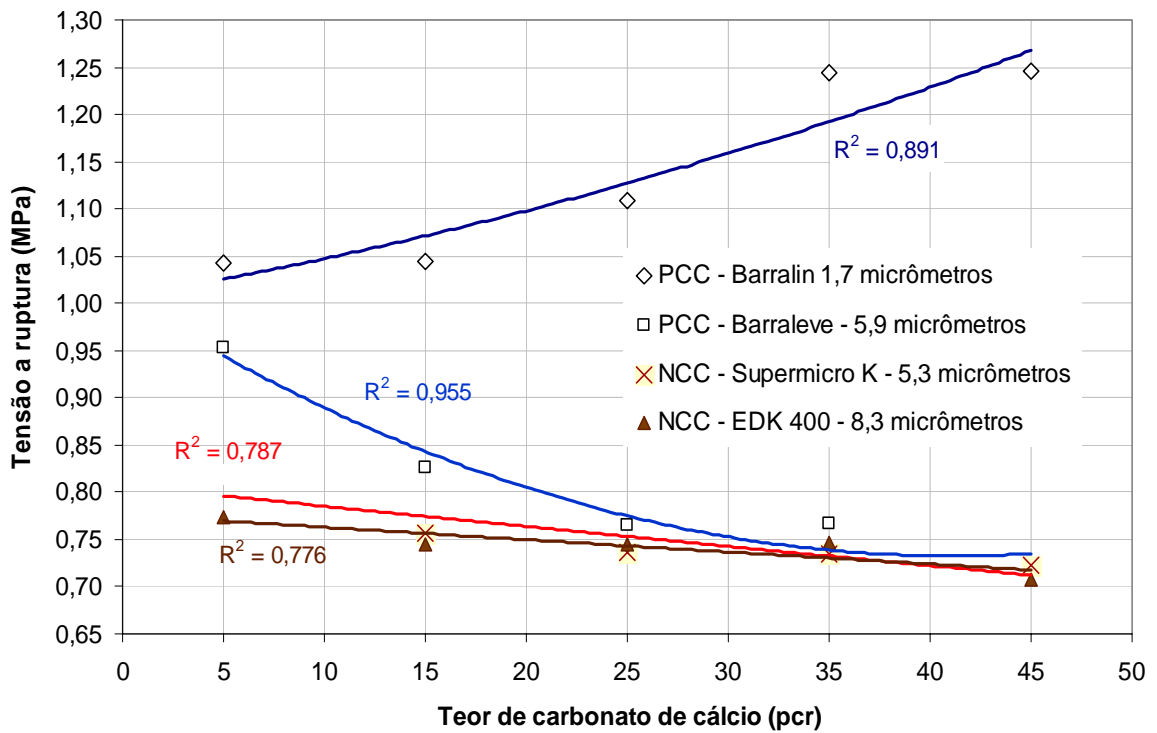


Figura 46. Resistência à tração da espuma de EVA, em função do tipo e teor de carbonato de cálcio

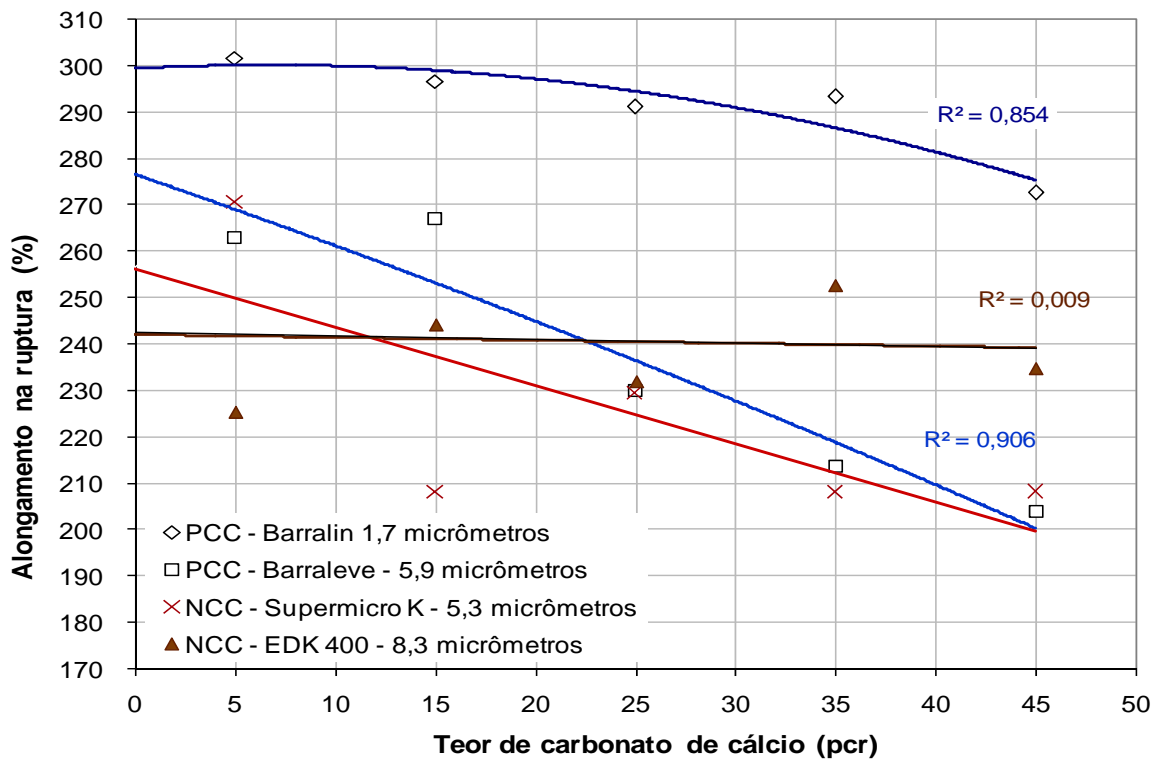


Figura 47. Alongamento na ruptura da espuma de EVA, em função do tipo e teor do carbonato de cálcio

As curvas do módulo elástico, mostradas na Figura 44, praticamente repetem as tendências mostradas nas curvas da densidade e dureza da espuma de EVA. O módulo aumenta com o teor de carbonato de cálcio. O PCC Barralin, de $D_{50} = 1,7 \mu\text{m}$, tem um efeito muito superior aos dos outros carbonatos testados. As espumas com PCC Barraleve e NCC Supermicro K, com partículas de entre 5,9 e 5,3 μm , respectivamente, têm curvas muito próximas que quase se confundem e elevam pouco o módulo elástico. A curva da espuma com NCC EDK 400, com $D_{50} = 8,3 \mu\text{m}$, demonstra que o módulo praticamente não é afetado pelo teor do carbonato.

A Figura 45 mostra que o acréscimo de carbonato de cálcio na espuma reduz o módulo específico em todos os tipos e granulometria das cargas. Embora o PCC Barralin tenha causado uma redução não tão acentuada quanto os outros tipos de carga, a diferença do comportamento já não é tão destacada como nas outras propriedades analisadas (densidade, dureza e módulo elástico).

As curvas do módulo elástico específico, da Figura 45, indicam que os carbonatos não são materiais muito reforçantes. O aumento nas densidades das espumas foi maior do que o incremento nos módulos, diferente do comportamento que se observa quando os polímeros são carregados com fibras ou outras cargas mais reforçantes.

Os resultados de resistência à tração e alongamento, no ponto de ruptura, indicam claramente a diferença da espuma carregada com PCC Barralin em relação aos demais carbonatos, conforme ilustrado nas Figuras 46 e 47. Porém, existe uma restrição do teste que compromete uma análise mais crítica. Praticamente, todos os corpos de prova romperam nas garras do equipamento, sendo que 70% foi nas garras superiores e 29% nas garras inferiores, o que leva a inferir que a pressão das garras esmagou e cortou o corpo de prova, interrompendo os ensaios. Os resultados da resistência máxima e do alongamento, no ponto de escoamento, mostraram resultados tão dispersos que não permitem nenhuma conclusão consistente, por isso não foram considerados.

O efeito do PCC Barralin nas propriedades da espuma de EVA (densidade, dureza e módulo), sensivelmente superior aos dos outros carbonatos, sejam precipitados ou naturais, levou a algumas considerações sobre este material. As especificações fornecidas pelos fornecedores desta carga, listadas na Tabela 20 e plotadas nas Figuras 48 e 49, mostram algumas propriedades que merecem atenção. A área superficial do PCC Barralin é praticamente o dobro e o nível de absorção, de óleo de linhaça e de DOP, é pelo menos três vezes maior que a dos carbonatos naturais analisados. Embora em menor escala, o PCC Barralin também tem área superficial e capacidade de absorção de óleos, bem superior a dos outros carbonatos precipitados de partículas maiores. Isso permite induzir que o nível de porosidade da partícula do PCC Barralin é muito elevado. Essa alta porosidade deve favorecer os mecanismos de ancoramento e interdifusão do polímero na superfície da carga, o que elevaria a viscosidade da matriz e dificultaria a expansão do gás liberado. As curvas de MFI vs. tipo e teor de carbonatos, da Figura 26, corroborariam para esta observação.

Tabela 20. Especificações de carbonatos de cálcio natural e precipitado

| Origem | Fornecedor | Grades | Partícula φ médio D ₅₀ (μm) | Absorção | | Área superficial m ² /g |
|------------------|------------|--------------|--|--------------|----------|--|
| | | | | Linhaça % | DOP % | |
| Natural | Imerys | Supermicro K | 3,5 ± 1 | 26 - 33 | 37 ± 3 | 4,9 |
| | Imerys | EDK 400 | 8 ± 2 | 15 - 23 | 23 ± 2 | |
| | Carbomil | 2620 MB | 2,6 ± 0,2 | | 31 | |
| | Carbomil | E700 | 3,2 ± 0,1 | | 30 | |
| | Carbomil | 2620 GB | 3,5 ± 0,5 | | 20 | |
| Preci- pitado | Imerys | Barralin | 1,7 ± 0,3 | 40 - 60 | 95 | 11,5 |
| | Imerys | Barraleve | 2,7 ± 0,5 | 35 - 50 | 72 | 5,5 |
| | Imerys | Adibarra | 5,5 ± 1 | 25 - 35 | 50 | 4 |

[Fonte: IMERYS, CARBOMIL]

O menor nível de porosidade dos carbonatos naturais e a menor diferença entre eles poderiam explicar sua influência menos significativa nas propriedades da espuma de EVA analisadas neste trabalho.

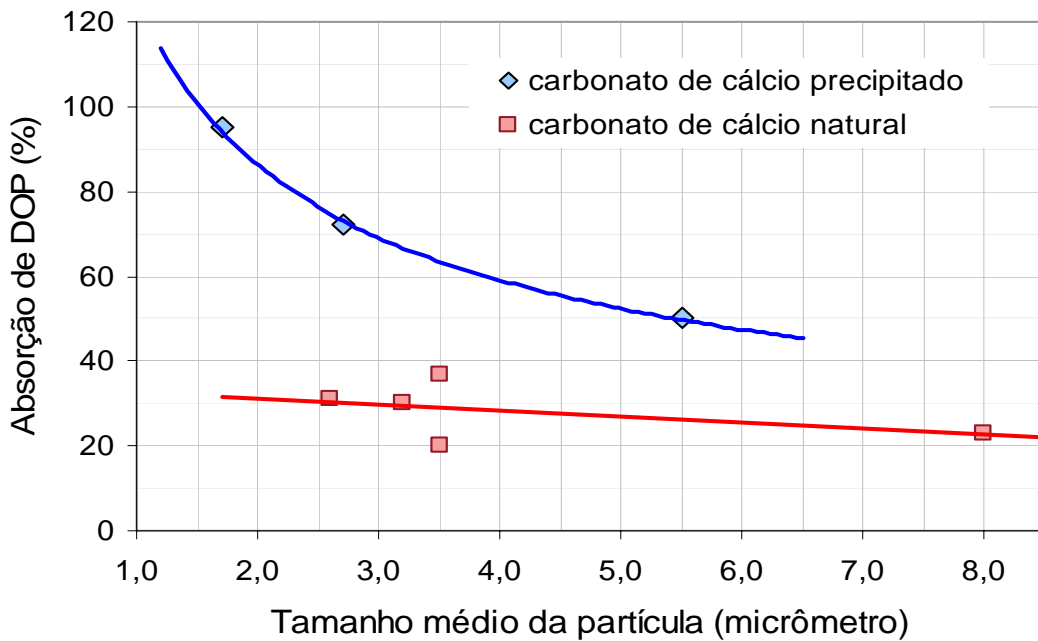


Figura 48. Absorção de DOP dos carbonatos de cálcio naturais e precipitados (curvas construídas a partir dos dados da Tabela 20)

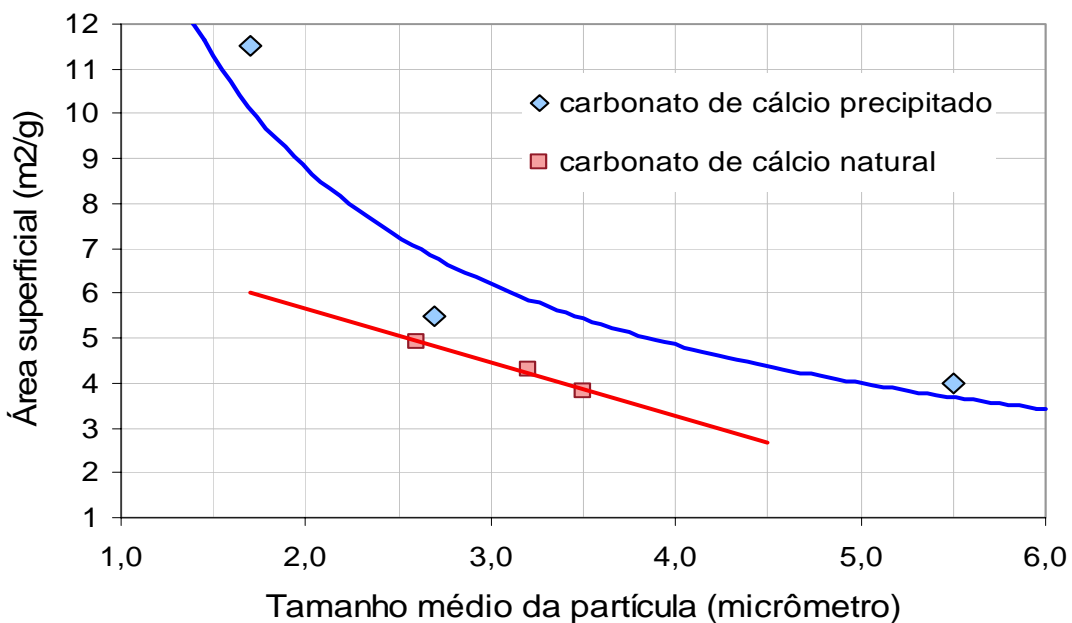
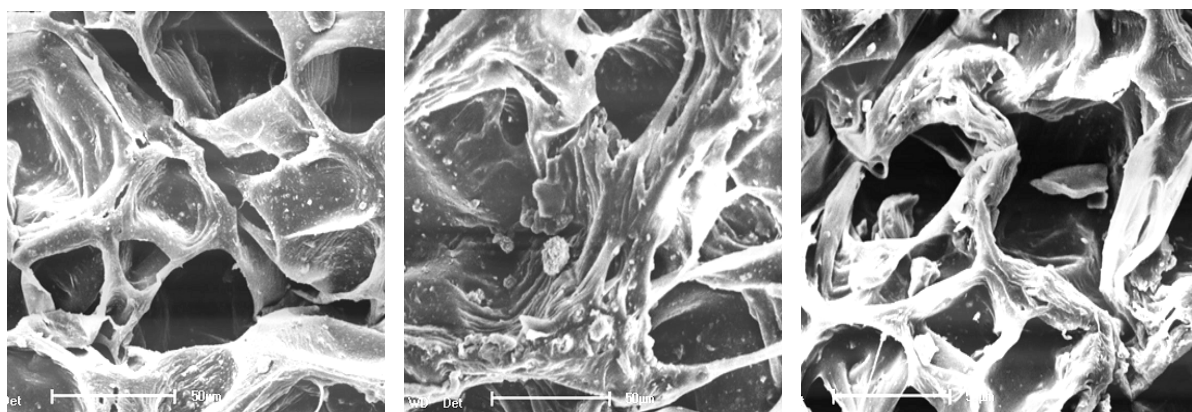


Figura 49. Área superficial dos carbonatos de cálcio naturais e precipitados (curvas construídas a partir dos dados da Tabela 20).

4.10. Análise topográfica

As micrografias obtidas com microscópio eletrônico de varredura em espumas de EVA aparecem nas Figuras 50 a 54. Outras imagens estão incluídas nos Anexos.

As micrografias mostram claramente a diferença da granulometria dos diferentes carbonatos utilizados. O PCC Barralin, que aparece na Figura 50 (a), tem uma granulometria mais fina, as partículas encontram-se bem distribuídas na massa e passam a impressão de que, especialmente as menores, encontram-se ancoradas na matriz. A espuma com carbonato de cálcio NCC EDK 400 mostra que as partículas são muito maiores, com uma distribuição de tamanhos mais larga e várias delas parecem estar soltas na matriz. A micrografia da espuma com carbonato precipitado Barraleve tem características intermediárias.



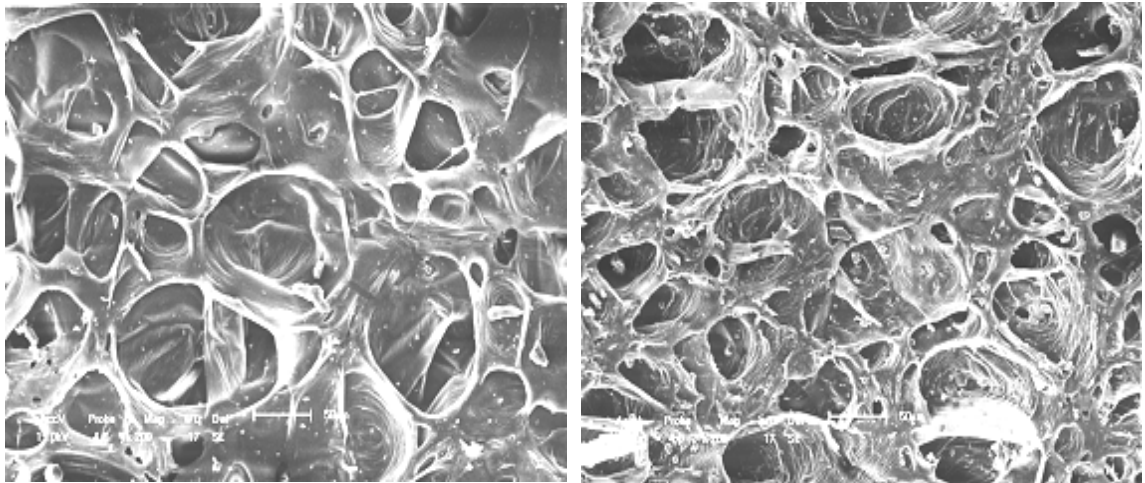
(a)

(b)

(c)

Figura 50. Espuma de EVA ampliada 350 X: (a) 45 pcr de PCC Barralin, ϕ 1,7 μm ; (b) 45 pcr de PCC Barraleve, ϕ 5,9 μm ; (c) 45 pcr de NCC EDK 400, ϕ 8,3 μm

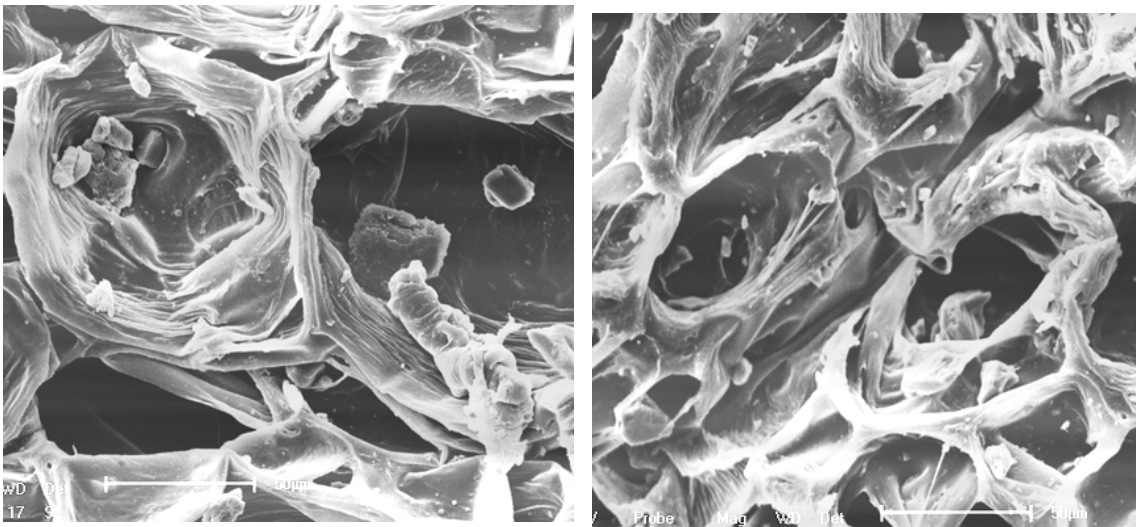
O efeito do aumento do teor de carga na elevação da densidade da espuma pode ser verificado nas Figuras 51 e 52. Nestas figuras, as espumas de EVA preparadas com 5 pcr de carbonato mostram células maiores que aquelas que contêm 45 pcr do mesmo tipo de carbonato.



(a)

(b)

Figura 51. Espuma de EVA, ampliada 200X, com carbonato de cálcio natural Supermicro, de $\phi = 5,3 \mu\text{m}$: (a) 5 pcr de carbonato; (b) 45 pcr de carbonato.



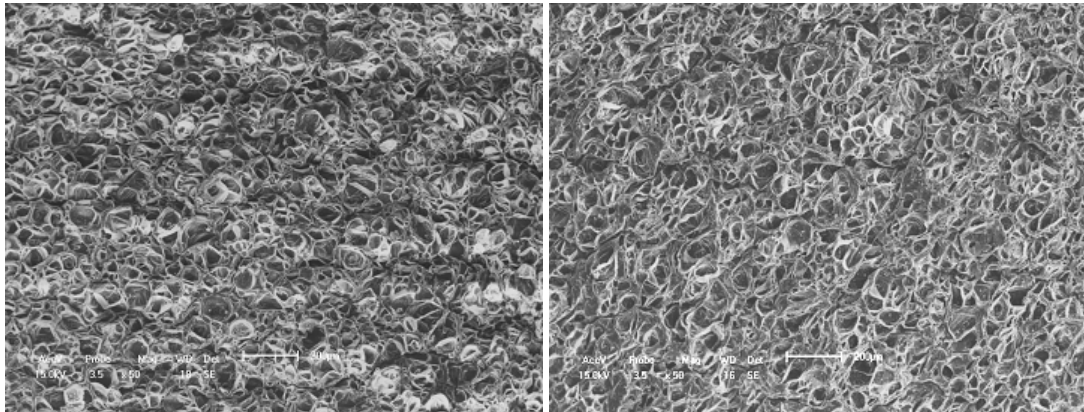
(a)

(b)

Figura 52. Espuma de EVA, ampliada 350X, com carbonato de cálcio natural EDK400, de $\phi = 8,3 \mu\text{m}$: (a) 5 pcr de carbonato; (b) 45 pcr de carbonato

O efeito comentado anteriormente não pode ser observado de forma clara nas micrografias com 50X de aumento, conforme as Figuras 53 e 54. Uma razão desta ocorrência é que, o aumento de apenas 16,6% no diâmetro da célula, pouco visível em uma população de distribuição ampla, causa uma

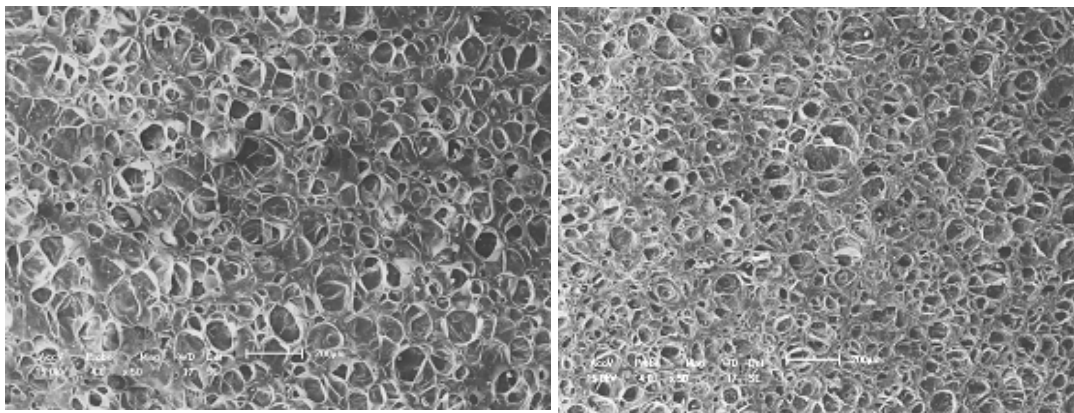
redução de quase 60% na densidade da espuma, o que pode ser facilmente perceptível em termos de volume.



(a)

(b)

Figura 53. Espuma de EVA, ampliada 50X, com carbonato de cálcio precipitado Barreleve, de $\phi = 5,8 \mu\text{m}$: (a) teor de 5 pcr de carbonato; (b) teor de 45 pcr de carbonato.



(a)

(b)

Figura 54. Espuma de EVA, ampliada 50X, com carbonato de cálcio natural Supermicro K, de $\phi = 5,3 \mu\text{m}$: (a) teor de 5 pcr de carbonato; (b) teor de 45 pcr de carbonato.

5. CONCLUSÕES

- As propriedades densidade, dureza e módulo de elasticidade da espuma de EVA são influenciadas pelo teor de carbonato de cálcio na formulação.
- O tamanho da partícula do carbonato tem influência nas propriedades mencionadas. As partículas menores mostram um efeito mais acentuado que as partículas maiores.
- Não é possível correlacionar essas propriedades da espuma com o teor e o tamanho da partícula sem considerar o tipo de carbonato, precipitado ou natural.
- O CPP Barralin, de diâmetro médio de 1,7 μm , tem efeito muito mais acentuado sobre as propriedades analisadas. A área superficial deste carbonato, muito superior à dos outros aqui analisados, poderia explicar o comportamento observado desta carga na espuma de EVA.
- A redução do módulo elástico específico com o teor de carga nas espumas mostra que os carbonatos de cálcio analisados não são materiais muito reforçantes.
- As micrografias mostram claramente a diferença da granulometria dos diferentes carbonatos usados relativamente à interação com a matriz. Na espuma contendo PCC Barralin, as partículas encontram-se bem distribuídas na massa e dão a impressão que, especialmente as menores, encontram-se ancoradas na matriz. Nas espumas carregadas com carbonatos de cálcio naturais as partículas são maiores, com distribuição de tamanhos mais ampla e parecem estar soltas na matriz.
- As espumas de EVA mostram uma elevada dispersão de propriedades, tanto ao longo da superfície quanto na espessura e nas bordas da peça expandida.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o efeito, nas propriedades da espuma de EVA :

- a) do carbonato de cálcio cretáceo como carga;
- b) de carbonatos de cálcio com partículas de diâmetro médio menor de $1\mu\text{m}$;
- c) do tratamento superficial do carbonato de cálcio, via úmida, com lubrificantes e agentes de acoplamentos, e via seca com diferentes faixas de radiação.
- d) de nanocargas de argilas organofílicas;
- e) de blendas de EVA com outros elastômeros, tais como NR, SBR, SSBR e EPDM;
- f) do tamanho da partícula dos expansores;
- g) do uso de outros reticulantes e co-agentes de reticulação;
- h) dos pigmentos orgânicos e inorgânicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKZO NOBEL. Crosslinking peroxides and coagents. Technical Information. Disponível em www.akzonobel-polymerchemicals.com. Acessado em 20/ nov/ 2006.
- ALPIRE-CHAVEZ, M; AZEVEDO, J.B.; RABELLO, M. S. Influence of calcium carbonate's types in the physical properties of the EVA foam. PPS-23. Polymer Processing Society 23rd. Annual Meeting. Salvador, BA, maio/ 2007. Aceito para apresentação.
- ALPIRE-CHÁVEZ, M., COLLA, A. Espumas rígidas de Poliolefinas. I^o Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo. ABPOL 1991.
- ALPIRE-CHÁVEZ, M.; ABARI, T.; RODRIGUES, R. Placa expandida de EVA. Análise da distribuição da Dureza. VI Congresso Brasileiro de Tecnologia do Calçado / I^o Congresso Latino Americano do Calçado. CTCCA. Novo Hamburgo/RS. 1994.
- ALPIRE-CHÁVEZ, M.; POLITENO Indústria e Comércio S.A. Patente: Espumas rígidas de poliolefinas para painel de forro de construção civil. PI 9103963-0, 1991. INPI. Rio de Janeiro.
- ALPIRE-CHÁVEZ, M. Apostila de Materiais Expandidos. Disciplina do curso Técnico de Plástico. Senai/Cimatec. 2002. Salvador, BA.
- ARKEMA. Organic peroxides. Product Bulletin. Disponível em: www.arkema.com/sites/group/en/products/luperoxcrosslinkingperoxides.xml. Acessado em 20/ nov / /2006.
- ARKEMA. Why use organic peroxide?. Disponível em [www.specialchem4polymers.com/tc/Organic-Peroxides-Crosslinking-Agents/ index.aspx?id=](http://www.specialchem4polymers.com/tc/Organic-Peroxides-Crosslinking-Agents/index.aspx?id=). Acessado em 12/ nov/ 2006.
- BLAGA, A. Plastic Foams. Canadian Building Digest. Disponível em www.irc.nrc-cnrc.gc.ca/pubs/cbd/cbd166_e.html. 1974. Acessado em 20/ maio/2006.
- CARDELLO, M. A.. Diretrizes na reticulação e expansão do EVA no processo de injeção direta. Borracha Atual. Ed. 50. 2005.

- CHEMICON S.A. Ind. Quim. Esponjantes Micropor AZM/4. Dados técnicos. Disponível em www.chemicon.com.br . Acessado em 07/ nov / 2006.
- CHEN, L.; STRAFF R.; WANG X. Effect of Filler Size on Cell Nucleation during Foaming Process. ANTEC 2001. Dallas, USA.
- CHEN, L; Sheth, H; X. Wang, X. Effects of stress and pressure drop rate on microcellular foam process, Foams'2000. 2000.
- CHEN, L; WANG, X; STRAFF, R; BLIZARD, K. Shear stress nucleation in microcellular foaming process. Polymer Engineering and Science. v 42, p.6. 2002.
- CIESIELSKI, A. An introduction to rubber technology. Rapra Technology Limited. p. 83, U.K. 1999.
- CLARKE, A; DAY, R. J.; SIMS, G. L. A.; Microwave Processing of Polymer Foams. The University of Manchester / Manchester Materials Science Center/ Polymer Projects/ Researches in Progress 2003. Disponível em: www2.umist.ac.uk/matsci/rip/projects/polymers.htm. Acessado em:04/ dez/ 2006.
- COUTINHO, F. M. B.; SILVA, A. L. N.; ROCHA, M. C. G.; COELHO, A. C. R.; SILVA, A. H. M.; MOREIRA, G. F. Analysis of the mechanical proper-ties of composites based on the addition of metallocene ethylene-co-1-octene copolymer(EOC-Engage 8100) to mixtures of PP and calcium carbonate. In: 41st International Symposium on Macromolecules-Macro 2006, Rio de Janeiro. 41st International Symposium on Macromolecules - Macro 2006.
- CROMPTON. Foaming agents. Disponível em: www.cromptoncorp.com/foaming-agents.html. Acessado em 10 nov/2006.
- CROMPTON. Celogen foaming agents – Chemistry and decomposition mechanisms. Technical report. 23/ out/ 2002.
- EXXON CHEMICAL. EVA copolymers for thermoplastic and crosslinking applications. Technical Informations. 1998.
- FAGUNDES, E.; PIEROZAN, N.; SOUZA, A.. Influência de parâmetros de mistura em misturador aberto. Borracha Atual. Ed. 50. 2005.
- FLORES, Laura. Creciendo como espuma. Plástico, agosto/2006, Artículos y reportajes. Disponível em www.plastico.com. Acessado em 11/ out/ 2006.

- HULSE, G.E; KERSTING, R.J; WARFEL, D.R; Chemistry of dicumyl peroxide induced crosslinking of linear polyethylene. Journal of Polymer Science. Vol 19, p. 655-667, 1981.
- INBRA Ind. Químicas Ltda. Expansor químico. Disponível em: www.inbra.com.br. Informes técnicos . Acessado em 07/ jul/2002.
- KAKUGO, Mashiro / Sumitomo Chemical. Estrutura e características do EVA. Tradução de Hiroshi Aoki para o português. 1984.
- KAMATH, P.M; WAKEFIELD, R.W. Crystallinity of ethylene-vinil acetate copolymers. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 9, issue9, p. 3153-3160. 2003.
- KATZ, H. S.; MILWSKI, J. V. Handbook of Filler for Plastics. Van Nostrand Reinhold. p. 119 – 141. 1987.
- KLEMPNER, D.; FRISCH, K. (Editors). Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. Hanser Publishers, 1991.
- LANXESS AG. Porofor®-Blowing agents. Disponível em: www.products.lanxess.com-experts4additives.com/pma/en/products/blowing_agents. Technical Information. 2005. Acessado em 14/ nov/ 2006.
- LEE, Jeong. Microcellular Cross-Linked EVA Foam by Injection Molding Process, ANTEC´97 p. 2060-2064, 1997.
- LEVI-KALISMAN, Y.; WEINER, S.; ADDADI, L.; SAGI, I. Structural differences between biogenic amorphous calcium carbonate phases using X-ray absorption spectroscopy. Advanced Functional Material, 12. No 1, Jan/ 2002.
- MAHAPATRO, A; MILS, N.J.; SIMS, G.L.A. Experiments and modeling of the expansion of polyethylene foams. Reformatted from Cellular Polymers. v17, p. 252-270. 1998. Disponível em: www.perg.bham.ac.uk/pdf/expansion_of_crosslinked_polyethylene_foams.pdf. Acessado em 20/ fev/ 2007.
- MINERAL GALLERIES. <http://mineral.galleries.com/minerals/carbonat/calcite/calcite.htm>. Acessado em 02/ mar/ 2007.
- OMNEXUS. EVA-Ethylene Vinyl Acetate. Disponível em: www.omnexus.com/tc/polymerselector/polymerprofiles.aspx. Acessado em 18/ set/ 2006.

- OSMAN, M.A., Atallah, A. Interparticle and particle–matrix interactions in polyethylene reinforcement and viscoelasticity. *Polymer* Nr 46, v22, p. 9476-9488. 2005.
- POLITENO. Informações do Mercado de EVA. Março /2006.
- RAMESH N. S. et al. Heterogeneous nucleation of microcellular foams assisted by survival of micro voids in polymers containing low glass transition particles I. *Polymer Engineering and Science*, v34, p.1685. 1994.
- ROCHA, E.; LOVISON, V.; PIEROZAN, N. J. *Tecnologia de Transformação dos Elastômeros*. 2ª edição. Centro Tecnológico de polímeros SENAI, São Leopoldo /RS. 2003.
- SHAU-TARNG, L; KOLLI, M. Fundamental study of thermoplastic foam structure and properties. ANTEC. Tennessee / USA. p.1731. 2003
- SHENG, Y.; ZHOU, B.; ZHAO, J. TAO, N.; YU, K.; TIAN, Y.; WANG, Z.; Influence of octadecyl dihydrogen phosphate on the formation of active super-fine calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*. v 272, p. 326-239. 2004.
- SIMS, G.L.A.; MAHAPATRO, A. Structure, process, property relationships in molded polyethylene foams. Manchester Materials Science Centre. UMIST, Technical Report. UK. 2005.
- SOLVAY. Precipitated calcium carbonate. Disponível em www.solvaychemicals.us. Acessado em 15/ dez/ 2006.
- SUMITOMO CHEMICAL. EVA copolymer General properties and molding. Technical Information Serie 1. 1986.
- TEIXEIRA, S.C.S et al. Composites of high density polyethylene and different grades of calcium carbonate: Mechanical, rheological, thermal, and morphological properties. *Journal Apply Polymer Science*. v 101, p. 2559-2564. 2006.
- TRONE, *Journal of Thermal Plastic Foams*. Sherwood Publishers, UK. 1996. Chapter 6.
- UNIROYAL CHEMICAL. Celogen® Physical properties guide. Disponível em: www.uniroyalchemical.com. Acessado em 9/ nov/ 1999.

- VACHON, C; GENDRON, R. Effect of viscosity on low density foaming of poly(ethylene-co-octene) resins. ANTEC 2001. Dallas, USA.
- VERDEJO, R; MILLS, N.J. Heel–shoe interactions and the durability of EVA foam running-shoe midsoles. Journal of Biomechanics, UK, v.37, p. 1379–1386. 2004.
- WELLER, J.E.; KUMAR, V. On the skin thickness of microcellular foams: The effect of foaming temperature. Society of Plastics Engineers Technical Papers, Vol. XLIII, p. 2037-2041. 1997.
- WYPYCH G.. Handbook of fillers, 2nd ed. ChemTec Publishing. Toronto-New York. 2000.
- XU, D.; PARK, C. B.; FENTON, R.G. . Os melhores parâmetros para produção de chapas de baixa densidade expandidas com CO₂. SPE, ANTEC.-2005. Tradução de Antonio Augusto Gorni para Rev. Plástico Industrial N° 89, Jan/ 2006.
- ZHANG, Y.; RODRIGUEZ, D. Mechanical properties of high density polyethylene foams. SPE/ ANTEC. Quebec 2003.

8. ANEXOS

8.1. Granulometria dos carbonatos de cálcio

A granulometria dos carbonatos de cálcio usados neste trabalho foi analisada no CETEM- Centro de Tecnologia Mineral, Setor de Caracterização Tecnológica, do Ministério de Ciência e Tecnologia, localizado em Rio de Janeiro, RJ. CETEM - Boletim de Análises 405SCT/06

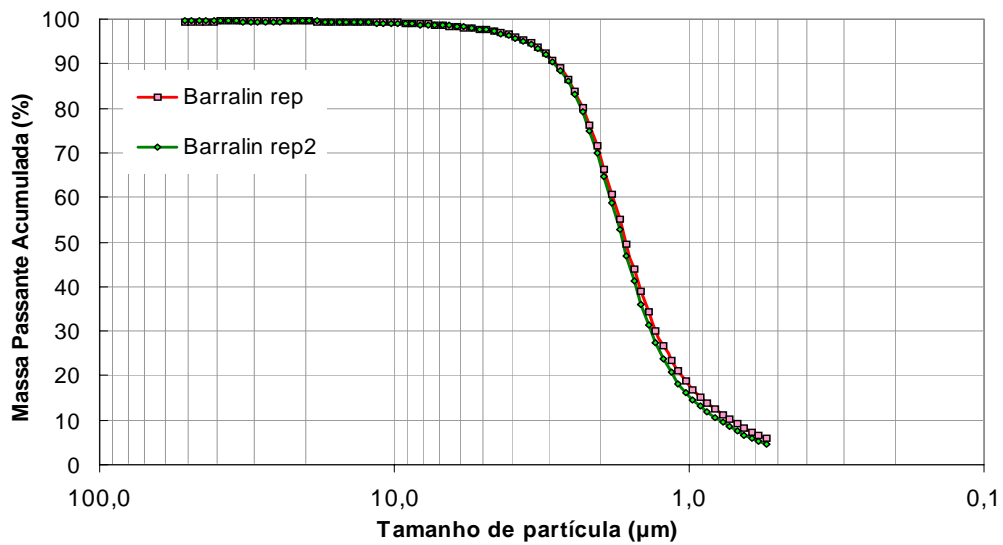


Figura 55. Curva da distribuição de tamanhos de partícula do carbonato de cálcio precipitado Barralin.

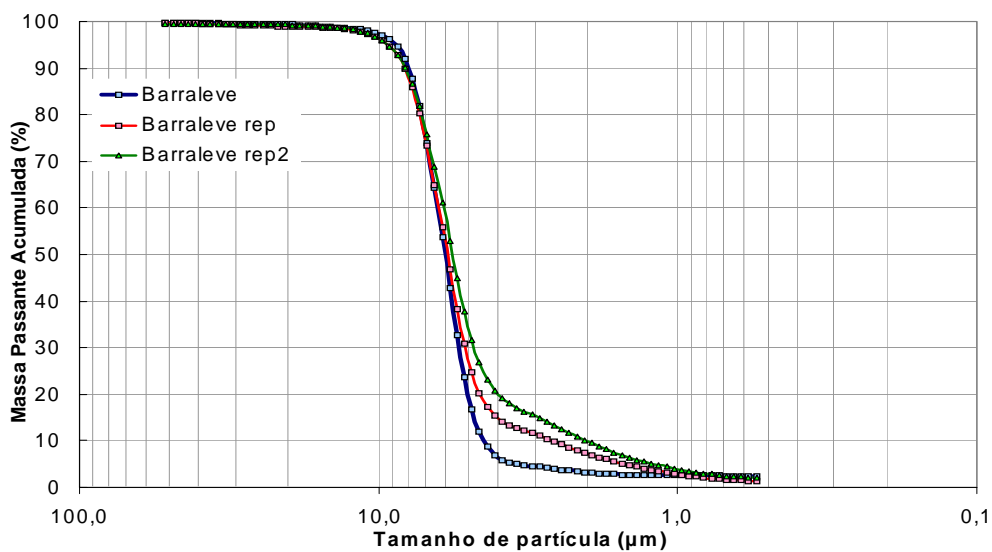


Figura 56. Curva da distribuição de tamanhos de partícula do carbonato de cálcio precipitado Barraleve.

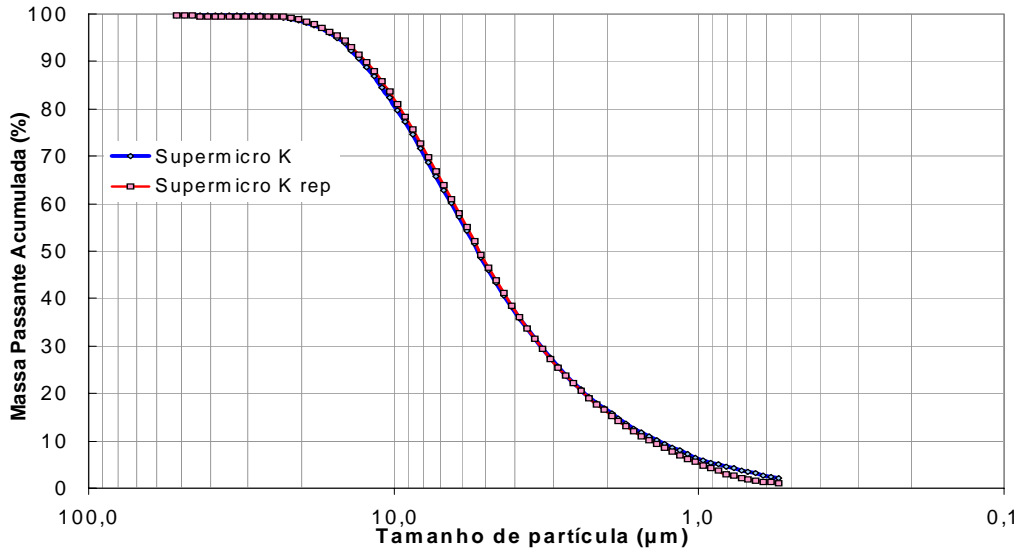


Figura 57. Curva da distribuição de tamanhos de partícula do carbonato de cálcio natural Supermicro K.

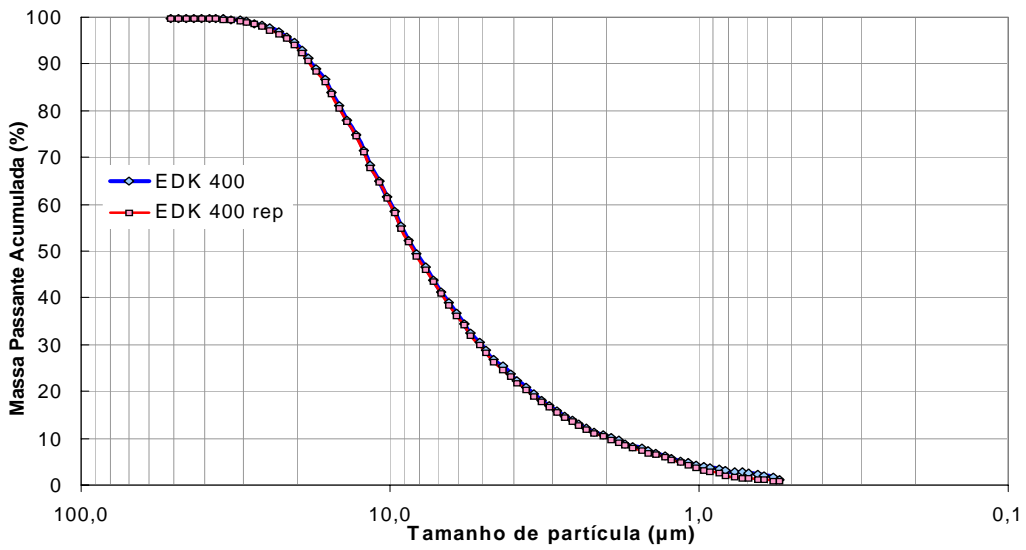


Figura 58. Curva da distribuição de tamanhos de partícula do carbonato de cálcio natural EDK 400.

8.2. Micrografias das espumas de EVA em microscópio eletrônico de varredura

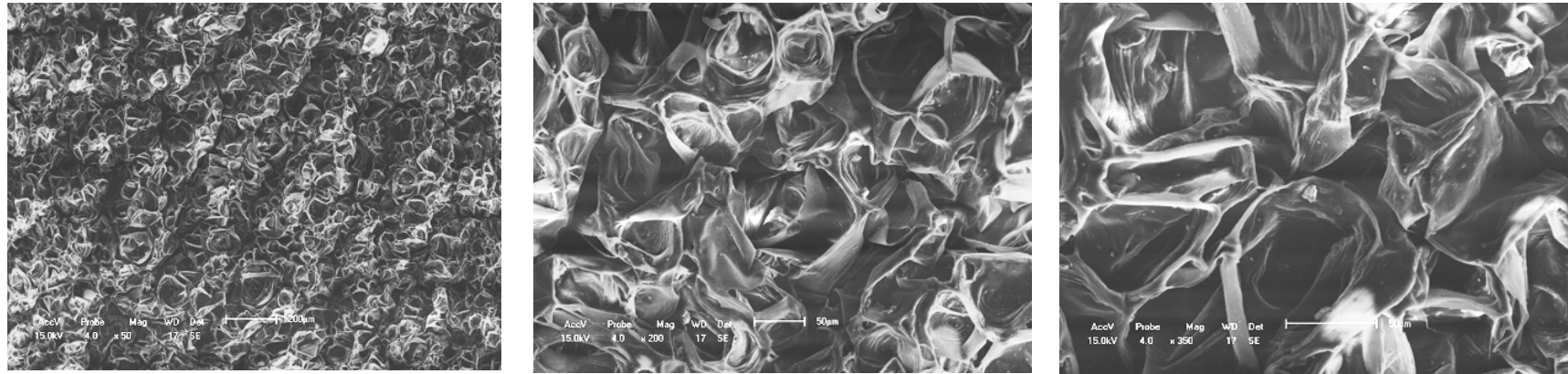


Figura 59. Espuma de EVA com 5 pcr de PCC, ϕ de 1,7 μ m, Barralin. Ampliação de 50 X, 200 X e 350 X.

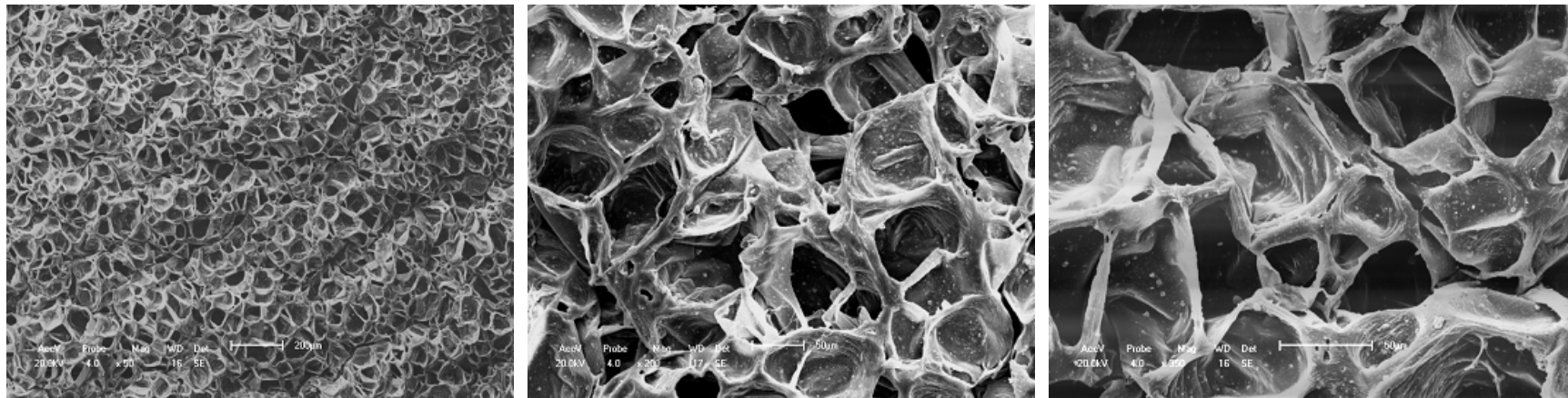


Figura 60. Espuma de EVA com 45 pcr de PCC, ϕ de 1,7 μ m, Barralin. Ampliação de 50X, 200X e 350X.



Figura 61. Espuma de EVA com 5 pcr de PCC, ϕ de 5,9 μm , Barraleve. Ampliação de 50X, 200X e 350X.

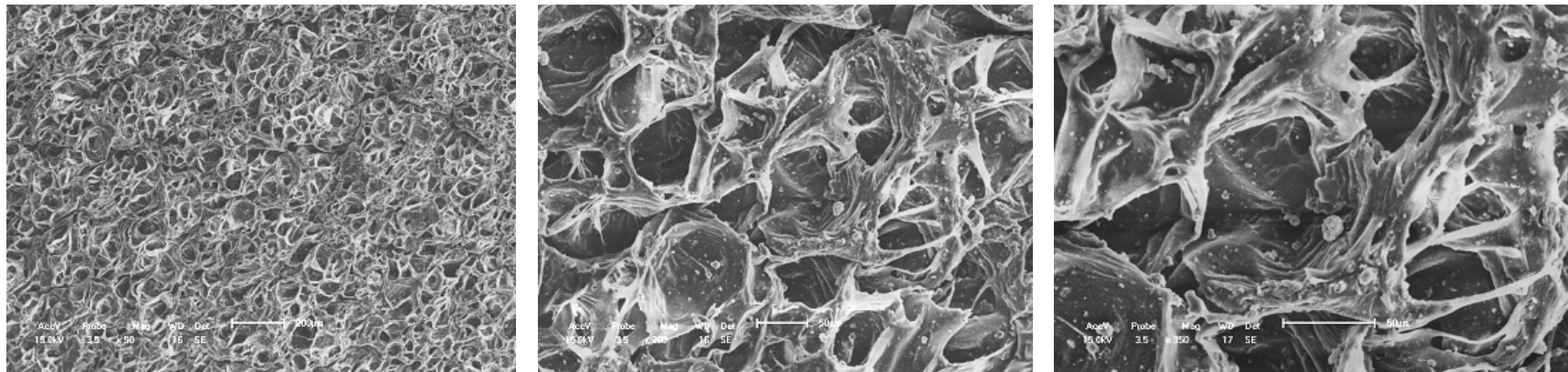


Figura 62. Espuma de EVA com 45 pcr de PCC, ϕ de 5,9 μm , Barraleve. Ampliação de 50X, 200X e 350X.

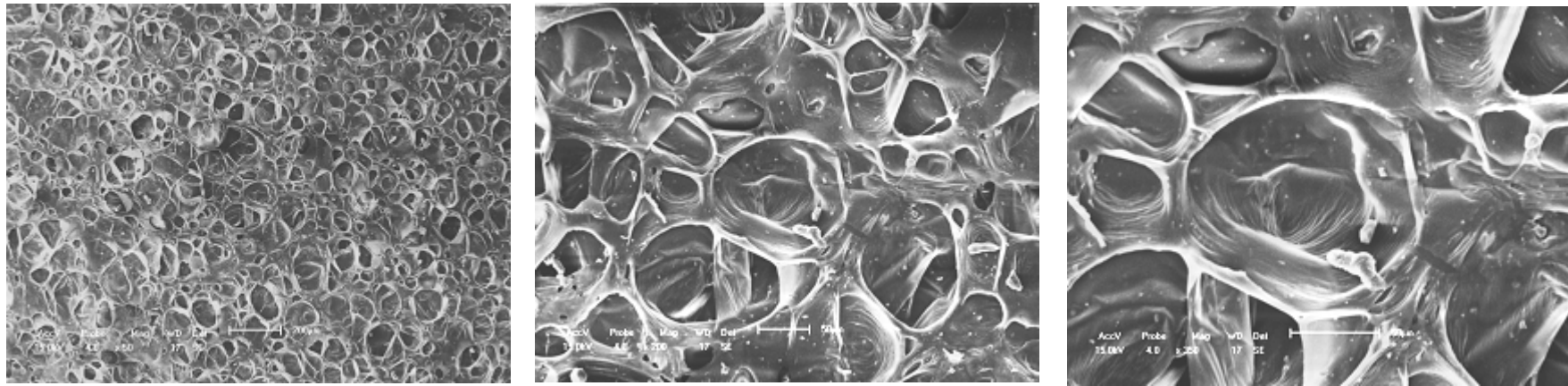


Figura 63. Espuma de EVA com 5 pcr de NCC, ϕ de 5,3 μm , Supermicro K. Ampliação de 50X, 200X e 350X.

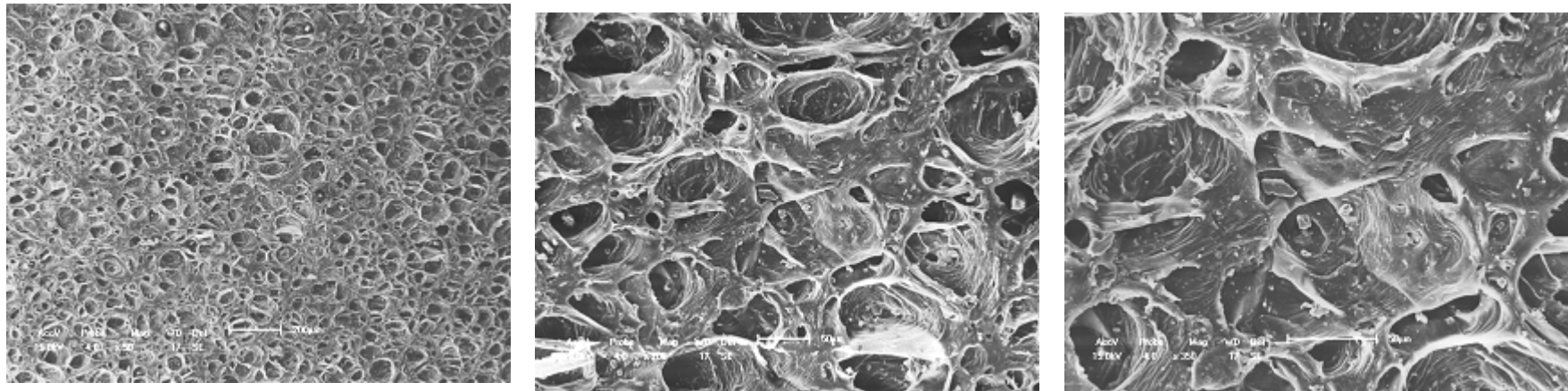


Figura 64. Espuma de EVA com 45 pcr de NCC, ϕ de 5,3 μm , Supermicro K. Ampliação de 50X, 200X e 350X.

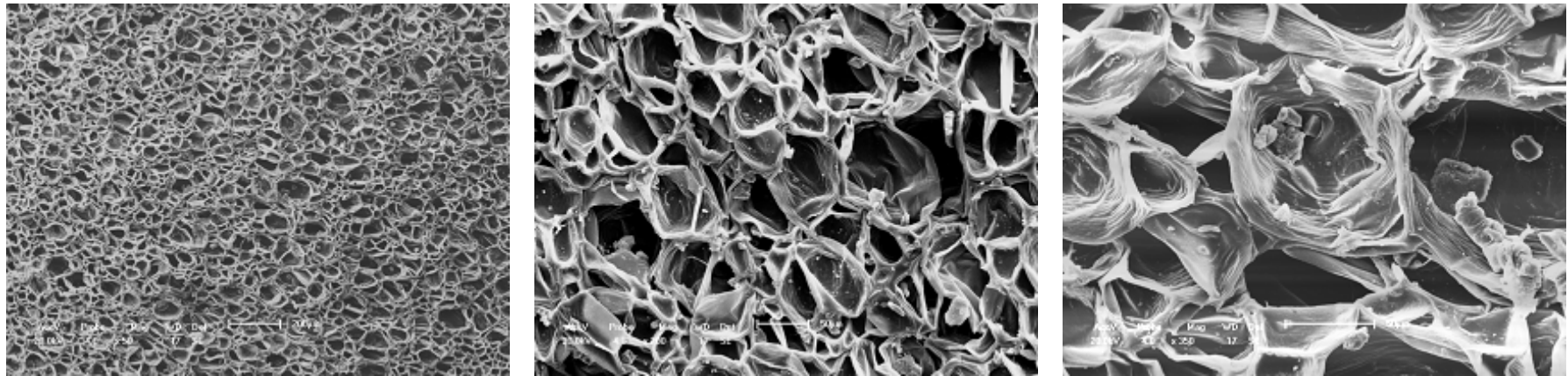


Figura 65 Espuma de EVA com 5 pcr de NCC, ϕ de 8,3 μ m, FDK 400 – Ampliação de 50X, 200X e 350X

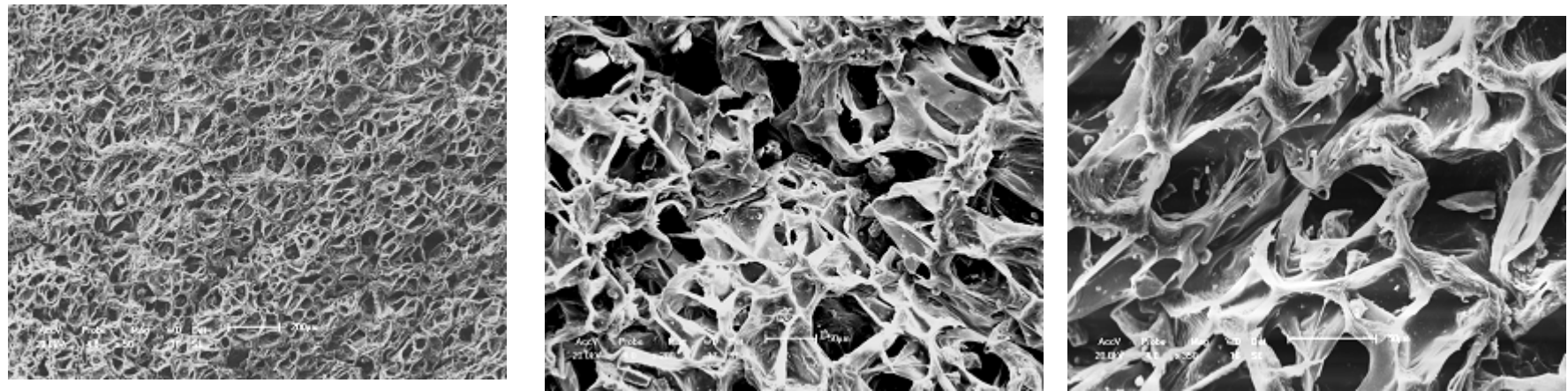


Figura 66. Espuma de EVA com 45 pcr de NCC, ϕ de 8,3 μ m, EDK 400 – Ampliação de 50X, 200X e 350X.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)