

# Estudo da influência das matérias-primas nas propriedades finais de placas expandidas de compostos à base de copolímero de etileno e acetato de vinila (eva)

Gustavo Augusto Pinto,  
Carlos R. Wolf,  
Luciano Endres

## Resumo

---

*Neste trabalho buscou-se conhecer a influência das matérias-primas óxido de zinco, carbonato de cálcio, peróxido e esponjante nas propriedades finais de placas expandidas obtidas a partir de compostos à base de copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA). Várias formulações foram elaboradas e testadas, sendo aplicada a técnica de planejamento e otimização de experimentos do tipo fatorial completo (2<sup>4</sup>) e análise de variância para verificar a influência de cada matéria-prima nas propriedades do composto. Os modelos fatoriais utilizados para prever as propriedades foram considerados válidos com confiabilidade <sup>3</sup> 98%, sendo que para algumas propriedades o melhor modelo não foi de primeiro grau. O esponjante foi à matéria-prima de maior influência nas propriedades finais, mas as demais também afetam as propriedades em maior ou menor extensão.*

*Palavras-chave: EVA, composto, termoplástico, elastômero, fatorial, ANOVA.*

## Abstract

---

*The influence of the raw materials (zinc oxide, calcium carbonate, peroxide and blowing agent) in the final properties of expanded plates obtained from composites of ethylene vinyl acetate copolymer*

---

<sup>1</sup>Bel. em Química, funcionário da Degussa Brasil Ltda - gustavo.pinto@degussa.com

<sup>2</sup>Mestre em Química, doutorando pelo PPGEM (UFRGS), pesquisador da Ipiranga Petroquímica S.A. e professor do Depto. de Química da ULBRA – crwolf@uol.com.br

<sup>3</sup>Bel. em Química, mestrando do PPGEM (UFRGS) e funcionário da Ipiranga Petroquímica S.A. – endres@starinfo.net

(EVA) was investigated. In order to achieve this goal, several formulas were elaborated and formula cost and properties as expansion, density, hardness, abrasion, shrinkage, tear resistance and others were measured. Statistical tools based on the design of experiments, 2<sup>4</sup> full factorial design, and analysis of variance (ANOVA) were applied during experiment planning and characterization analysis. Statistical models were good enough to project the final properties and the blowing agent was considered the main raw material. The other variables are also important and they influence the properties too.

Key words: EVA, composite, thermoplastic, elastomer, factorial, ANOVA.

## Introdução

A produção industrial do copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) foi iniciada na década de 1960 devido às excelentes propriedades obtidas por intermédio de sua capacidade de expansão. Começou a ser utilizado na produção de sandálias de praia na década de 1970, com enormes vantagens em relação às sandálias de borracha, tais como menor densidade, ausência de odor, facilidade de pigmentação, alta durabilidade, facilidade de processamento e baixo encolhimento. Com o decorrer dos anos notou-se uma grande versatilidade no uso deste termoplástico expandido, surgindo uma grande variedade de aplicações. Atualmente é utilizado na área calçadista, na produção de palmilhas, entressolas, solados, adesivos *hot-melt*, *primers*, na construção civil como forros, pisos industriais, isolamento acústico. Também é usado nos setores moveleiro, eletro-eletrônico, automotivo, esportivo, de embalagens, entre outros.

O objetivo deste trabalho foi o estudo da influência das matérias-primas (óxido de zinco, carbonato de cálcio, peróxido e esponjante) nas propriedades finais de placas expandidas obtidas a partir de compostos à base de EVA. Utilizou-se técnicas estatísticas aplicadas à otimização de experimentos para facilitar a avaliação dos efeitos das matérias-primas sobre as propriedades finais das placas expandidas produzidas.

## 1 Revisão Bibliográfica

Na elaboração da fórmula do composto todos os ingredientes devem ser esco-

lhidos de modo a serem perfeitamente compatíveis, ou seja, deve-se considerar problemas de polaridade, estado físico, tamanho de partícula, etc., de modo a haver perfeita interação entre os ingredientes da formulação. Por outro lado, na formulação do composto, certa orientação deve ser seguida para que haja a melhor dispersão possível dos ingredientes na matriz polimérica. Numa formulação, a quantidade de cada ingrediente é expressa em phr (*parts hundred rubber*).

### 1.1 Principais matérias-primas usadas na formulação dos compostos:

- **EVA:** é obtido através da copolimerização do monômero de acetato de vinila com o monômero etileno em um sistema de alta pressão. O comonômero de acetato de vinila é dosado de acordo com as características desejadas no polímero final [1].
- **Ativadores:** têm como característica básica em compostos de EVA a redução do ponto de decomposição do esponjante (agente expensor) utilizado na composição. Este produto decompõe-se a aproximadamente 210°C, porém, a temperatura normal de reticulação do EVA gira entre 165 e 190°C. Assim, os ativadores (*kickers*) são incluídos, os quais têm a finalidade de reduzir a temperatura de decomposição do esponjante e, assim, torná-la compatível com a temperatura de reticulação. O óxido de zinco e o ácido esteárico (estearina) são os compostos mais utilizados [2].

- **Agentes de Expansão:** são utilizados para se obter EVA e borracha esponjosa ou microporosa. O esponjante normalmente utilizado em EVA é a azodicarbonamida. Este produto libera basicamente o gás nitrogênio durante a sua decomposição, com um volume de gás de aproximadamente 300 mL/g.
- **Peróxidos:** os peróxidos orgânicos são empregados na reticulação de elastômeros, tanto com cadeias moleculares saturadas como insaturadas (ligações duplas). As ligações cruzadas ocorrem através de uma ligação carbono-carbono. O peróxido, sob a ação da temperatura, decompõe-se termicamente originando radicais peróxi que retiram hidrogênio da cadeia principal do polímero, dando origem a radicais poliméricos [3].
- **Cargas:** são ingredientes adicionados à borracha visando à obtenção de determinadas características físicas nos artefatos, para reduzir o custo do composto e/ou facilitar o seu processamento. Nos compostos de EVA atuam diretamente na qualidade e no custo da composição. O carbonato de cálcio é a carga mais utilizada, normalmente chegando a níveis de aproximadamente 100 phr. A sílica é utilizada em compostos mais nobres ou quando a dureza final da placa expandida deva ser elevada, mas uma grande quantidade de sílica na formulação pode causar dificuldades no processamento.
- **Aditivos e Outras Matérias-Primas:** certos ingredientes são utilizados apenas em casos especiais. Os mais comuns são: pigmentos, auxiliares de processo, plastificantes, agentes de proteção (antidegradantes), retardantes de chama, odorantes, agentes de ligação carga/elastômero (silanos) e bactericida.

## 1.2 Estatística

A pesquisa industrial não deve obedecer apenas à intuição do pesquisador, ou

seja, um experimento bem conduzido é baseado em métodos matemáticos de planejamento e em análise estatística de resultados obtidos. Ou seja, técnicas de planejamento de experimento conduzem à seleção adequada de testes que devem ser realizados para que se obtenha resultados confiáveis com os menores recursos disponíveis. [4,5]. Como benefícios da utilização das técnicas de planejamento de experimentos pode-se destacar: redução do número de testes sem prejuízo da qualidade da informação; estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos; determinação da confiabilidade dos resultados; realização da pesquisa em etapas, adicionando novos testes aos anteriormente realizados, interpretando os resultados de forma global; seleção das variáveis que influem em um processo com número reduzido de testes; representação de processos em estudo através de equações matemáticas e obtenção de conclusões a partir de resultados qualitativos [4, 5, 6].

Um importante tipo de planejamento experimental, para uso em química, é o planejamento fatorial. Neste, os fatores são trabalhados em várias combinações, permitindo estimar efeitos principais de cada fator (influência de primeira ordem), também podendo estimar efeitos de interação (influências acopladas - 2ª, 3ª ordem), nas respostas obtidas [4, 7, 8, 9]. Baseia-se numa equação referente a um modelo polinomial de 1º grau, ou seja, sem termos quadráticos que daria uma equação de 2º grau. Portanto para cada resposta deve ser feito um teste de curvatura, que consiste na comparação da média dos pontos do modelo fatorial com a média dos pontos centrais. No teste de curvatura também se aplica o teste  $F$  [10, 11].

A análise de variância é a técnica pela qual é possível isolar e estimar as variâncias que contribuem para a variação total de um experimento. Permite identificar quais as variâncias relevantes e estabelece meios para estimar seus efeitos [7, 8, 12].

## 2 Metodologia

As misturas foram realizadas em cilindro de laboratório com temperatura de 100°C. Primeiramente colocou-se a resina de EVA até a formação de uma banda, adicionou-se então a estearina, o carbonato de cálcio, o óxido de zinco, o esponjante e o peróxido, sempre nesta seqüência. Para uma melhor homogeneização das matérias-primas e para padronização nos experimentos, após cada adição foi feita a remoção da massa do cilindro em forma de um rolo, fazendo-a retornar ao cilindro, aumentando assim o atrito entre as matérias-primas. Em seguida realizou-se a reticulação, em prensa laboratorial, utilizando-se um molde de 150 mm x 200 mm x 7,5 mm por 12 minutos a 170°C; a quantidade de massa utilizada para a cura foi de 310 g. Cabe ressaltar que o tempo e a temperatura de vulcanização são fatores extremamente importantes nas propriedades do EVA, porém, durante os experimentos, foram mantidos constantes para evitar interferências, pois a variação destes fatores não está sendo analisada neste trabalho. Após a reticulação procedeu-se ao acabamento das placas e confecção dos corpos-de-prova. O EVA utilizado foi o Evateno 3019-PE fornecido pela Politeño, com teor de acetato de vinila de 19 %. Como ativadores foram usados a estearina dupla da Cia Estearina Paranaense e o óxido de zinco 99,9 % da Rio Metalúrgica. A carga utilizada foi o carbonato de cálcio micronizado fornecido pela Quimbarra. Como agente de reticulação utilizou-se o peróxido Luperox 802-G da Elf Atochem e, como agente expensor, foi utilizado o

Planagem CS 4M fornecido pela Bayer.

Avaliaram-se os efeitos causados pelas variáveis independentes óxido de zinco (ativador), carbonato de cálcio (carga), peróxido (agente de reticulação) e esponjante (agente de expansão) nas propriedades finais do composto reticulado (variáveis dependentes), quais foram: expansão, densidade, dureza, resistência à abrasão, encolhimento, deformação permanente por compressão (DPC), tensão e alongamento na ruptura, resistência ao rasgo e custo da formulação. O custo total do composto foi analisado levando-se em consideração apenas as matérias-primas, ou seja, não avaliando o processo de produção. Foi calculado utilizando-se como base os preços das matérias primas em Dólar americano, tomando como paridade Dólar/Real o valor de abril de 2001 quando US\$ 1,00 equivalia a R\$ 2,00. O resultado final é dado em US\$ por kg. Elaborou-se um plano fatorial completo de quatro variáveis em dois níveis (2<sup>4</sup>), com duas replicações do ponto central, levando a uma matriz com 18 experimentos. A realização das replicatas no ponto central é importante, pois fornecem uma estimativa do erro experimental, usado na análise de variância do modelo fatorial. O ponto central serve também para avaliar a existência de curvatura. O controle das variáveis foi realizado mantendo-se constantes a resina de EVA (19 % de VA) em 100,0 phr e a estearina em 3,0 phr. As matérias-primas analisadas (variáveis independentes) foram divididas em dois níveis, sendo o nível inferior simbolizado pelo sinal negativo (-) e o nível superior pelo sinal positivo (+), conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Níveis das variáveis independentes

Variáveis	Nível (-) - phr	Nível (+) - phr	Ponto Central - phr
ZnO	0,5	5,0	2,75
CaCO <sub>3</sub>	0,0	50,0	25,0
Peróxido	0,9	1,8	1,35
Esponjante	2,0	4,0	3,00

Na Tabela 2 tem-se a matriz de experimentos para o plano fatorial 2<sup>4</sup> com todas as formulações preparadas.

Tabela 2: Matriz de experimentos - plano fatorial 2<sup>4</sup>

Nº Exp.	ZnO	CaCO <sub>3</sub>	Peróxido	Esponjante	Nº Exp.	ZnO	CaCO <sub>3</sub>	Peróxido	Esponjante
01	-	-	-	-	10	+	-	-	+
02	+	-	-	-	11	-	+	-	+
03	-	+	-	-	12	+	+	-	+
04	+	+	-	-	13	-	-	+	+
05	-	-	+	-	14	+	-	+	+
06	+	-	+	-	15	-	+	+	+
07	-	+	+	-	16	+	+	+	+
08	+	+	+	-	17*	0	0	0	0
09	-	-	-	+	18*	0	0	0	0

\* Ponto central.

Para a realização dos cálculos e análises estatísticas utilizou-se o programa computacional **DESIGN-EXPERT**<sup>®</sup>, versão 5.0.9, da empresa **STAT-EASE Incorporated**, o qual opera em ambiente Windows. As respostas foram analisadas levando-se em consideração a seleção dos principais efeitos através do gráfico normal de probabilidade [6, 13]. Realizou-se a interpretação dos resultados através da análise de variância – ANOVA, avaliando o modelo, a curvatu-

ra, os principais efeitos e influências das variáveis independentes.

### 3 Resultados e Discussão

Os resultados das propriedades finais e custo das formulações de EVA (variáveis dependentes) são encontrados nas Tabelas 3 e 4. Na Tabela 5 aparecem os principais resultados da análise de variância - ANOVA.

Tabela 3: Resultados de caracterização (experimentos 1 a 9)

Experimentos		01	02	03	04	05	06	07	08	09
M-P	US\$/kg	Quantidades (phr)								
EVA	1,270	100,0								
Estearina	0,614	3,0								
ZnO	1,372	0,5	5,0	0,5	5,0	0,5	5,0	0,5	5,0	0,5
CaCO <sub>3</sub>	0,089	0,0	0,0	50,0	50,0	0,0	0,0	50,0	50,0	0,0
Peróxido	6,236	0,9	0,9	0,9	0,9	1,8	1,8	1,8	1,8	0,9
Esponjante	3,010	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0
Phr Total		106,4	110,9	156,4	160,9	107,3	111,8	157,3	161,8	108,4
Resultados										
Custo	US\$/kg	1,327	1,329	0,931	0,943	1,368	1,368	0,961	0,973	1,358
Expansão	%	44,17	74,58	43,31	62,08	44,58	53,67	40,67	58,33	81,03
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,229	0,144	0,343	0,238	0,240	0,222	0,360	0,286	0,110
Dureza	Shore A	35	22	42	30	41	36	46	36	19
Resistência à Abrasão (desgaste)	mm <sup>3</sup> /40m	127,3	250,0	266,7	445,0	94,0	125,0	220,0	340,0	290,0
DPC	%	33,0	40,0	36,5	33,0	29,7	22,0	27,0	37,0	39,0
Encolhimento	%	0,7	1,0	1,0	1,5	1,2	3,0	1,0	3,5	1,2
T. Ruptura	MPa	2,59	1,81	2,58	1,71	2,33	2,07	3,12	2,64	1,39
Along. Ruptura	%	464,7	317,0	451,0	437,0	267,5	219,0	361,0	300,0	399,7
R. rasgo	N/mm	11,61	6,80	12,66	7,80	12,33	9,16	13,50	9,30	5,46

Tabela 4: Resultados de caracterização (experimentos 10 a 18)

Experimentos		10	11	12	13	14	15	16	17	18
M-P	US\$/kg	Quantidades (phr)								
EVA	1,270	100,0								
Estearina	0,614	3,0								
ZnO	1,372	5,0	0,5	5,0	0,5	5,0	0,5	5,0	2,75	2,75
CaCO <sub>3</sub>	0,089	0,0	50,0	50,0	0,0	0,0	50,0	50,0	25,0	25,0
Peróxido	6,236	0,9	0,9	0,9	1,8	1,8	1,8	1,8	1,35	1,35
Esponjante	3,010	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	3,0
phr Total		106,4	110,9	156,4	160,9	107,3	111,8	157,3	161,8	108,4
Resultados										
Custo	US\$ / kg	1,358	0,957	0,969	1,398	1,397	0,987	0,998	1,127	1,127
Expansão	%	96,83	85,56	95,71	78,04	89,88	79,50	84,97	76,42	74,33
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,092	0,144	0,130	0,128	0,102	0,153	0,149	0,151	0,143
Dureza	Shore A	18	20	15	27	19	22	17	22	24
Resistência à Abrasão (desgaste)	mm <sup>3</sup> /40m				195,0		710,0	690,0	376,0	
DPC	%	31,0	35,0	58,5	35,0	43,5	46,0	55,7	39,0	35,0
Encolhimento	%	1,5	1,7	2,5	5,3	6,0	3,0	5,0	3,5	2,0
T. Ruptura	MPa	1,17	1,10	0,95	1,61	1,34	1,26	1,19	1,49	1,51
Along. Ruptura	%	294,0	373,5	310,0	190,5	165,5	204,0	199,3	241,0	318,0
R. Rasgo	N/mm	4,44	4,45	3,74	5,50	3,51	4,39	3,71	5,19	5,64

Tabela 5: Principais resultados da análise de variância – ANOVA

Variável dependente	Equação final fatores codificados (efeitos principais)	Valid. modelo (%)	Curvat. (%)	Contrib. dos principais efeitos* (%)			
				ZnO	CaCO <sub>3</sub>	Peróxido	Esponj.
				A	B	C	D
Expansão	$y = 69,56 + 7,45A - 3,35C + 16,88D - 1,94AC - 2,04AD$	> 99,99	95,11	+ 15,1	0,2	- 3,1	+ 77,5
Densidade	$y = 0,19 - 0,022A + 0,033B + 0,013C - 0,066D + 0,014AD - 0,015BD$	> 99,99	99,43	- 6,9	+ 16,7	+ 2,6	- 64,7
Dureza	$y = 27,81 - 3,69A + 0,69B + 2,69C - 8,19D - 1,81BD$	> 99,99	94,88	- 14,0	+ 0,5	+ 7,4	- 68,8
Resist. à Abrasão (desgaste)***	$y = 363,18 + 43,20A + 145,79B + 129,68D + 61,36BD$	99,97	14,49	+ 8,3	+ 39,2	- 1,3	+ 39,8
DPC	$y = 37,62 + 2,47A + 3,47B + 5,34D + 2,37BD$	98,00	9,32	+ 7,0	+ 13,8	- 0,46	+ 32,7
Encolhim.	$y = 2,44 + 0,56A + 1,06C + 0,83D + 0,49CD$	> 99,99	39,31	+ 11,3	- 0,1	+ 40,8	+ 25,2
T. Ruptura	$y = 1,80 - 0,19A + 0,14C - 0,55D$	> 99,99	84,66	- 8,9	+ 0,1	+ 4,7	- 72,6
Along.	$y = 309,61 - 29,38A - 71,26C - 42,54D$	> 99,99	70,11	- 9,6	+ 4,4	- 56,5	- 20,1
R. Rasgo	$y = 7,40 - 1,34A - 3,00D + 0,79AD$	> 99,99	99,54	- 15,1	+ 0,1	+ 0,7	- 75,6
Custo	$y = 1,16 - 0,20B + 0,017C + 0,014D$	> 99,99	99,99	NC**	- 98,7	0,76	0,48

\*A contribuição dos principais efeitos se refere à conversão dos resultados do somatório dos quadrados para uma escala de 0 a 100 %, chamando "% de Contribuição"; \*\*NC: não considerado pela análise de variância; \*\*\*Quanto maior, menor a resistência à abrasão;

### 3.1 Avaliação Estatística Geral

Pela análise de variância (Tabela 5) verifica-se que para todas as propriedades analisadas o modelo foi considerado válido, não fazendo parte do erro da população, rejeitando-se a hipótese nula ( $H_0$ ), que afirma que os termos do modelo são parte integrante do erro da população, admitin-

do, para este caso, um nível de significância menor que 0,0001, ou seja, a confiabilidade do modelo é maior que 99,99 %. Os resultados do teste *F* para a curvatura indicam que não é possível rejeitar a hipótese de existência de curvatura para resistência à abrasão, deformação, encolhimento, tensão e alongamento na ruptura, ou seja, a

curvatura apresentada pelo modelo é significativa, e o modelo em primeiro grau não é adequado. Entretanto as previsões realizadas através das equações mostraram-se satisfatórias, validando o modelo fatorial, mesmo com a possibilidade da existência de curvatura. Para as demais propriedades, o modelo deve ser considerado adequado, pois se enquadra dentro do limite de confiabilidade de 95 % para a curvatura.

### 3.2 Expansão

A expansão é a propriedade que faz com que o EVA aumente de tamanho tomando como base a diferença entre seu volume após a reticulação (placa bruta) e o volume da matriz utilizada para a moldagem. É calculada levando-se em consideração a diferença percentual entre as medidas tridimensionais, ou seja, o comprimento, a largura e a espessura inicial da matriz e as suas respectivas medidas finais na placa de EVA. A expansão recebe uma influência positiva muito grande do esponjante e do óxido de zinco, ou seja, o aumento de suas quantidades acarreta um aumento da expansão. O peróxido e as interações AC e AD exercem influência inversamente proporcional, isto é, provocam uma redução da propriedade, mas em menor proporção. O peróxido atua diretamente nas ligações químicas intermoleculares, explicando porque o seu aumento influencia negativamente a expansão, isto é, quanto mais peróxido, mais ligações entre as cadeias e maior a resistência à expansão do material. Porém a atuação de um componente expensor modifica totalmente a teoria das ligações químicas, isto é, o gás faz com que as moléculas reajam de forma irregular, não existindo uniformidade e, tampouco, os tamanhos das ligações são constantes, explicando o fato de que o grau de reticulação pouco influencia nas propriedades físicas finais do EVA.

### 3.3 Densidade

Densidade, ou massa específica, é a massa por unidade de volume do material, expressa em  $\text{g/cm}^3$ . É diretamente pro-

porcional à expansão. Efeitos significativos são obtidos pelo esponjante, pelo óxido de zinco e pela interação BD com contribuição negativa, inversamente proporcional. O carbonato, o peróxido e a interação AD contribuem positivamente. Isto é claramente explicado pela análise de cada um dos componentes citados como principais causadores das variações da densidade. O esponjante e o óxido, conforme comentado anteriormente, aumentam a expansão do EVA, este aumento de expansão faz com que praticamente a mesma massa esteja contida em um volume maior, o que, conseqüentemente, acarreta em redução da densidade, que por definição é a medida da massa por unidade de volume. O carbonato, sendo uma carga inerte, não reage quimicamente com o polímero e seu efeito deve-se ao fato de possuir uma densidade aparente superior à densidade do EVA expandido. Assim, quanto mais carbonato, maior ficará a massa do EVA em um volume constante. O peróxido aumenta o grau de reticulação, isto é, aumenta a densidade das ligações química cruzadas entre as várias moléculas, fazendo com que a resistência à expansão seja aumentada, porém, sua participação é insignificante. Evidentemente que, por ser um material para a área calçadista, espera-se que tenha a menor densidade possível, o que seria perfeitamente conseguido com a retirada do carbonato. Porém seu uso é imprescindível, devido ao baixo custo.

### 3.4 Dureza

Define-se dureza como a medida da resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada - norma ASTM D 2240. Considerando a confiabilidade de 95 %, a análise dos coeficientes estimados para os fatores indica que possuem um efeito significativo e inversamente proporcional o esponjante, o óxido de zinco e a interação entre o carbonato e o esponjante (BD). O carbonato e o peróxido exercem influên-

cia positiva. Isto pode ser explicado levando-se em consideração os graus de expansão e reticulação, já mencionados acima. O grau de expansão é consequência da quantidade de esponjante e, em menor importância, da quantidade de óxido de zinco. Uma maior quantidade de esponjante e ZnO faz com que o EVA tenha uma expansão maior, fazendo com que a resistência à penetração de um corpo diminua, pois conterà em sua estrutura uma maior quantidade de espaços vazios, aumentando a distância entre as ligações químicas carbono - carbono. Já para o peróxido, elemento que faz a ligação química entre as cadeias poliméricas, uma maior quantidade aumentará o grau de reticulação, aumentando assim a densidade das ligações carbono - carbono, aumentando, conseqüentemente, o grau de resistência à penetração de um corpo.

### 3.5 Resistência à abrasão

Denomina-se resistência à abrasão a resistência imposta pelos compostos de borracha ao desgaste quando em contato com uma superfície móvel e abrasiva – norma ISO 4619. Destaca-se que os resultados de resistência à abrasão significam desgaste, ou seja, quanto maior o valor, menor é a resistência. Os resultados do teste *F* para a curvatura indicam que não é possível rejeitar a hipótese de existência de curvatura, ou seja, a curvatura é significativa e o modelo de primeiro grau não é adequado para um nível de confiança de 95 %. Os resultados mostraram que o carbonato, o esponjante, o óxido de zinco e a interação entre o carbonato e o esponjante (BD) influenciam de maneira diretamente proporcional a resistência à abrasão, ou seja, quanto maior as suas quantidades, pior será a resistência ao desgaste. O aumento do carbonato aumenta a quantidade de cristais que não se unem quimicamente ao polímero, tornando o composto mais abrasivo. O grau de expansão, conforme já mencionado, aumenta os espaços vazios intermoleculares, aumentando tam-

bém a facilidade ao desgaste. Não existe boa correlação entre os testes realizados em laboratório e o que realmente ocorre em campo. As condições de campo de um produto como calçados e pneus são muito variadas dependendo da superfície do solo, da carga aplicada, do contato com agentes químicos entre outros, tornando impossível a simulação em laboratório.

### 3.6 Deformação Permanente por Compressão - DPC

Denomina-se deformação permanente por compressão o grau de deformação residual subsistente apresentado por um corpo-de-prova padrão, 30 minutos após ter sido removida a carga que a produziu – norma ASTM D 395. O teste tem o objetivo de verificar a capacidade apresentada pelos compostos elastoméricos reticulados de reterem suas propriedades elásticas depois de ações prolongadas sob esforços de compressão. A análise da deformação mostra que o modelo encontra-se dentro do limite aceitável de confiabilidade, rejeitando a hipótese nula,  $H_0$ . Porém o teste *F* de Snedecor para a curvatura indica que o modelo de primeiro grau não é adequado, apresentando um nível de confiança de 9,32 %, não rejeitando a hipótese de curvatura, ou seja, a curvatura é significativa e o modelo de primeiro grau não é adequado. A DPC, assim como a resistência à abrasão, recebe influência do carbonato, do esponjante, do óxido de zinco e da interação entre o carbonato e o esponjante (BD), que influenciam de maneira diretamente proporcional, ou seja, quanto maior as suas quantidades, pior será o valor da propriedade. No EVA, a DPC não é um método confiável, pois pequenas variações de espessura nos corpos de prova podem afetar consideravelmente o resultado. A deformação dinâmica com 100.000 flexões é a mais recomendada.

### 3.7 Encolhimento

Esta propriedade consiste em submeter a amostra a calor constante durante um determinado tempo. Após seu resfriamento, calcula-se a diferença percentual entre seu

tamanho inicial e final. A análise do encolhimento mostra que o modelo encontra-se dentro do limite aceitável, com 99,99 % de confiabilidade, rejeitando a hipótese nula. Porém, novamente, o teste *F* de Snedecor para a curvatura indica que o modelo de primeiro grau não é adequado, apresentando um nível de confiança de 39,31 %, não rejeitando a hipótese de curvatura. O encolhimento é afetado pelo peróxido, esponjante, óxido de zinco e pela interação entre o peróxido e o esponjante, todos com efeito positivo, ou seja, diretamente proporcional. Um aumento da quantidade do peróxido aumenta a densidade das ligações cruzadas entre as moléculas que, com o aumento da temperatura, tendem à retração. O esponjante e o óxido de zinco aumentam o grau de expansão e, conseqüentemente, aumentam os espaços vazios intermoleculares, aumentando a tendência ao encolhimento com o calor.

### 3.8 Tensão de Ruptura

É a força por unidade de área da seção original do corpo-de-prova necessária para rompê-lo – norma ASTM D 412. Sua unidade usual é o MPa. A análise da tensão de ruptura indica novamente o teste *F* de Snedecor para a curvatura indica que o modelo de primeiro grau não é adequado, apresentando um nível de confiança de 84,66 %, não rejeitando a hipótese de curvatura. A análise dos coeficientes estimados para os fatores, através do teste *t* de Student, considerando o nível máximo de 95 %, indica que a tensão de ruptura é influenciada negativamente pelo esponjante e pelo óxido de zinco, ou seja, o aumento de suas quantidades diminui a propriedade, necessitando uma força menor para o seu rompimento. O peróxido possui um efeito menor e positivo. Quanto maior a quantidade de esponjante e óxido, maiores serão os espaços vazios entre as ligações químicas fazendo com estas fiquem mais fragilizadas e, portanto, diminuindo ainda mais a característica elástica do EVA, tornando mais fácil o seu rompimento. Por

outro lado pode-se verificar também que um aumento do peróxido melhora o grau de reticulação, dificultando o rompimento das ligações. Pelo observado, a influência do grau de reticulação é pequena em relação ao grau de expansão, que modifica totalmente a estrutura das ligações intermoleculares, tornando-as irregulares.

### 3.9 Alongamento na ruptura

É o alongamento entre dois traços (pontos) marcados no corpo-de-prova (a uma distância padrão) e produzido pela aplicação de uma força até ruptura – ASTM D 412. É expresso em porcentagem da distância inicial entre os centros destes dois traços. A análise de variância para o alongamento na ruptura nos indica que não é possível rejeitar a hipótese de curvatura, apresentando um nível de confiança de 70,11 %. Conclui-se que o peróxido é a matéria-prima com maior efeito, seguido do esponjante e do óxido de zinco, todos atuando negativamente, isto é, o aumento de suas quantidades causa a redução desta propriedade. O EVA possui excelente flexibilidade, mas não possui grande elasticidade. O aumento do grau de reticulação aumenta a densidade das ligações químicas intermoleculares, diminuindo ainda mais a sua elasticidade e, conseqüentemente, diminuindo o alongamento na ruptura. O grau de expansão também influencia negativamente, pois aumenta os espaços vazios entre as moléculas, aumentando a distância entre as ligações químicas carbono – carbono, tornando-as também mais frágeis e menos elásticas. O alongamento na ruptura no EVA pode ser melhorado através da adição de outros elastômeros, formando uma blenda com ligações insaturadas que poderá acarretar em melhoria da sua elasticidade, podendo ser estudado em outro trabalho.

### 3.10 Resistência ao Rasgo

É a força por unidade de espessura necessária para iniciar o rasgamento em direção perpendicular à força, ou a força por unidade de espessura necessária para

propagar um corte previamente feito no corpo-de-prova em direção perpendicular à força aplicada. A unidade de medida usual da resistência ao rasgamento é o N/mm. Através da análise dos coeficientes, considerando uma confiabilidade mínima de 95 %, verifica-se que os efeitos mais significativos e negativos são obtidos pelo esponjante e pelo óxido de zinco. Com menor contribuição e diretamente proporcional, a interação, entre ambos (AD) causa um efeito positivo. Esta análise nos permite comprovar novamente que quanto maior o grau de expansão maiores serão os espaços vazios internos, aumentando também as distâncias entre as ligações químicas, fazendo com que estas fiquem mais dispersas e mais frágeis, tornando mais fácil o seu rompimento, independente do grau de reticulação.

### 3.11 Custo

A ANOVA dos coeficientes estimados para os fatores, utilizando a confiabilidade de 95 %, mostra que para efeitos de cálculo do custo da formulação, deve-se considerar as variáveis carbonato de cálcio, peróxido e esponjante. O carbonato tem efeito negativo e altamente significativo no custo da formulação. Este efeito acarreta uma influência inversamente proporcional, ou seja, o aumento de sua quantidade reduz o custo da formulação. Isto se deve ao seu preço unitário e à quantidade utilizada nas formulações. O peróxido e o esponjante possuem características semelhantes entre si, sendo que o aumento de suas quantidades aumentam o custo da formulação, porém, seus percentuais de contribuição são insignificantes em relação ao carbonato.

## Conclusão

Neste trabalho foi possível avaliar a influência das quatro matérias-primas, óxido de zinco, esponjante, peróxido e carbonato de cálcio, nas propriedades finais de placas expandidas confeccionadas a

partir de compostos de EVA, e a utilização das técnicas estatísticas mostrou-se eficiente na análise dos experimentos, bem como na otimização do número de testes.

Pode-se comprovar através do teste *F* de Snedecor que todas as variáveis levaram a modelos preditivos com grau de confiabilidade acima de 98 %, embora para algumas propriedades o melhor modelo não seja de primeiro grau.

Pôde-se concluir, após as análises estatísticas, que o esponjante é a matéria-prima de maior influência nas propriedades finais dos compostos de EVA. Como o óxido de zinco atua na ativação do agente expansor, ele exerce efeito diretamente proporcional ao mesmo, porém com menor contribuição. O peróxido, apesar de atuar diretamente na densidade das ligações químicas, exerce pequena influência nas propriedades finais, tendo efeito significativo e inversamente proporcional apenas no alongamento na ruptura, com 56,5 % de contribuição. O carbonato de cálcio exerce um enorme efeito inversamente proporcional, pois o aumento de sua quantidade reduz o custo da formulação, sendo uma influência final positiva. Por outro lado, verificou-se que existe um aumento nos valores de resistência à abrasão, densidade e deformação permanente, o que é prejudicial ao composto final.

Em virtude dos vários mercados em que os compostos de EVA são utilizados, não existe uma única formulação ideal, entretanto, sempre se espera uma resistência adequada com a menor densidade possível. Foi possível concluir, através da análise dos resultados experimentais obtidos, que o esponjante é o principal agente modificador das propriedades físicas dos compostos de EVA, devendo ser o foco principal em futuros trabalhos de desenvolvimento de formulação. Cabe ressaltar que este tipo de trabalho pode ser utilizado para verificar a influência de outras matérias-primas ou de misturas de EVA com outros elastômeros.

## Agradecimentos

Cumpra agradecer à Borrachas Franca S.A. (São Leopoldo), pela possibilidade de realização dos ensaios.

## Referências Bibliográficas

- 1 NASSER, Sidnei Winston. *Curso de tecnologia em EVA*. São Paulo: Proquitech Indústria de Produtos Químicos S.A., 1994.
- 2 ROCHA, Edmundo Cidade da, LOVISON, Viviane M. H., PIEROZAN, Nilso José. *Tecnologia de transformação dos elastômeros*. São Leopoldo: Senai-RS, 2000.
- 3 SOUZA, Cláudia Maria. *A cura por peróxidos e suas vantagens*. São Paulo: Montekley Indústria Química Ltda, 1991.
- 4 BAUMHARDT, Ricardo. *Quimiometria* (polígrafo). [Porto Alegre]: s.n., s.d.
- 5 HUNTER, J. Stuart. *Applying statistics to solving chemical problems*. Chemtech, s.l., p. 167-169, mar. 1987.
- 6 BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building*. New York: John Wiley, 1978.
- 7 ENDRES, Luciano. *Otimização das condições para polimerização de etileno com catalisador metalocênico, usando metodologia de delineamento experimental*. Canoas: Trabalho de Conclusão do Curso de Química da Universidade Luterana do Brasil, 1998.
- 8 ENDRES, Luciano, WOLF, Carlos R. *Polimerização do etileno com catalisador metalocênico e metodologia de delineamento experimental*. *Acta Scientiae*, Canoas, n. 2, p. 59-68, 1999.
- 9 ENDRES, Luciano, WOLF, Carlos R. *Optimization of ethylene polymerization conditions with metallocene catalyst using experimental design methodology*. *Southern Brazilian Journal of Chemistry*. Porto Alegre/Santa Fe (New Mexico - USA), n. 9, vol. 8, p. 25-35, 2000.
- 10 GÓES, Maria Alice C. *Métodos estatísticos para análise de processos* (polígrafo). s.c.: s.n., s.d.
- 11 ANDERSON, Mark, et al. *Design-Expert 5.0 reference manual*. Minneapolis: Stat-Ease, 1998.
- 12 CUNHA, Francinette. *Metodologia de pesquisa – planejamento de experimentos*. (polígrafo). [Gravatá]: s.n., s.d.
- 13 DANIEL, C. *Applications of statistics to industrial experimentation*. New York: John Wiley, 1976.

