UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO EVA COM ÓXIDO DE LIMONENO PARA UTILIZAÇÃO COMO AGENTE INTERFACIAL NA ADESÃO DE FILMES DE NYLON COM POLI (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)

CLAUDIO LUÍS MULLER

Tese de Mestrado

Porto Alegre, Julho de 2006

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

ORIENTADOR

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa

Departamento de Química

Universidade Federal do Paraná

CO-ORIENTADORA

Prof[a]. Dr[a]. Raquel Santos Mauler

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA

Dr. Adriano Lisboa Monteiro

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Bluma Guenther Soares

Instituto de Macromoléculas

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr.Cesar Liberato Petzhold

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Petroquímica Triunfo S.A. pelo incentivo e apoio para a execução do trabalho de tese. Em especial gostaria de agradecer ao Alexandre Tesche (Gerente de Produção), Diógenes Luis Zacher (Coordenador do Laboratório), Cristiano dos Santos Correa e Márcia Irene Diemer Zanatta (Analistas de Laboratório Sênior), Omar Wandir Renck (Especialista de Produto), Vivian Fernanda dos Santos (Engenheira de Processos) e Cristhiane Assenhaim e Tricia Lorena (estagiárias da produção) pelo apoio e amizade.

Agradecimentos especiais ao orientador Professor Doutor Ronilson Vasconcelos Barbosa (Universidade Federal do Paraná) e a Co-orientadora Professora Doutora Raquel Santos Mauler pela atenção e dedicação prestadas. Agradecimentos ao Instituto de Química da UFRGS pelos laboratórios cedidos.

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO EVA COM ÓXIDO DE LIMONENO PARA UTILIZAÇÃO COMO AGENTE INTERFACIAL NA ADESÃO DE FILMES DE NYLON COM POLI (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)

MULLER, C. L. – Aluno do Mestrado Profissional em Petroquímica e Polímeros. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – Rio Grande do Sul.

BARBOSA, R. V. - Prof. Dr. do Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - Paraná.

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a modificação química de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA com 8 mol% de acetato de vinila), pela introdução de óxido de limoneno, através de reação via radical livre, para posterior utilização como agente promotor de adesão em filmes multicamadas em sistema EVA-8/poliamida. As reações foram realizadas em câmara de mistura tipo Haake, durante 15 minutos, a 160ºC e com velocidade dos rotores de 40 rpm. O iniciador de radicais livres foi o peróxido de benzoíla. Foi verificado que o processamento do EVA não acarretou processos de degradação ou reticulação do polímero. Filmes de EVA modificado foram prensados durante 3 minutos, sob pressão de 200 Kgf a 150 ºC, contra substrato de poliamida. Os filmes foram submetidos ao ensaio de delaminação para verificar a adesividade. Diferentes teores de óxido de limoneno e de peróxido de benzoíla foram utilizados para avaliação do melhor teor de agente modificante. Os resultados obtidos são similares aos obtidos com EVA-8 mol% modificado por metacrilato de glicidila, agente largamente utilizado para produção de adesivos industriais.

O óxido de limoneno é baseado numa matéria-prima natural e abundante, apresentando potencial como adesivo para polímeros que apresentem grupamentos co-

reativos à função orgânica “óxido”, podendo sofrer reação, como no caso das aminas (nas poliamidas) e das hidroxilas (nos polímeros com grupos “-OH” livres na cadeia principal).

CHEMICAL MODIFICATION OF EVA WITH LIMONENE OXIDE FOR USE AS INTERFACE AGENT IN THE ADHESION OF NYLON WITH POLY (ETHYILENE-co-VINYL ACETATE)

ABSTRACT

Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA-8 with 8 mol% of vinyl acetate) was modified by reaction with limonene oxide, for subsequent use as agent adhesion promoter in multi-layers EVA-8/polyamide films. The reactions were accomplished in a blender type Haake, by 15 minutes, at 160ºC and rotor's speed of 40 rpm. It was verified that EVA-8 processing did not produced degradation or crosslinks reactions in the polymer structure. Films of modified EVA were pressed for 3 minutes, under 200 kgf of pressure at 150 ºC, against polyamide layers. The films were submitted to the delamination test to verify the adhesiveness. Different limonene oxide and benzoil peroxide tenors were used for the modification of EVA and evaluation of the best relation between the components. The results were similar to the obtained with EVA-8 modified by glycidyl methacrylate, a broadly agent used for production of industrial stickers.

The limonene oxide is based on a natural and abundant raw material, presenting an adhesive potential for reacting systems, where polymers that present co reactive groups to the oxide organic function can react, as in the case of the amines (in the polyamides) and of the hydroxyl (in the polymeric ones with groups "-OH" in the main chain).

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO..... 17

2. OBJETIVOS..... 23

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 24

3.1. Poli (Etileno-co-acetato de vinila) – EVA 24

3.2 Mercado de Poli (etileno-co-acetato de vinila)..... 28

3.3 Alterações na estrutura do polímero..... 32

3.3.1 Adição de cargas a polímeros..... 32

3.3.2 Modificação química do EVA..... 35

3.3.3 Modificação de EVA com anidrido maleico..... 45

3.3.4. Modificação de EVA com ácido fumárico..... 50

3.3.5. Modificação de EVA com anidrido maleico e ácido Fumárico..... 52

3.3.6. Modificação de EVA com metacrilato de glicidila..... 53

3.4 Adesividade..... 55
.

4. PARTE EXPERIMENTAL..... 57

4.1. Reagentes 57

4.2 Reações de funcionalização..... 57

4.2.1 Modificação em câmara de mistura..... 57

4.2.2 Modificação em extrusora reativa..... 58

4.3. Caracterização dos polímeros..... 59

4.3.1. Índice de fluidez (IF)..... 59

4.3.2. Espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR)..... 59

4.3.3. Calorimetria diferencial de varredura..... 60

4.3.4 Determinação das propriedades mecânicas..... 60

4.3.5 Determinação do grau de reticulação..... 61

4.3.6. Preparação dos filmes..... 62

4.3.7. RMN..... 63

4.3.8. Testes de delaminação..... 63

4.3.9 Polarimetria..... 64

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 65

5.1 Obtenção de adesivos em câmara de mistura..... 67

5.1.1 Reações com peróxido de benzoíla..... 70

5.1.2 Modificação de EVA com óxido de limoneno..... 74

5.1.3 Modificação de EVA com óxido de limoneno e peróxido de benzoíla..... 78

5.1.4 Modificação de EVA 8 mol% com metacrilato de glicidila e peróxido de benzoíla..... 99

6. CONCLUSÃO..... 103

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representação Esquemática da estrutura química dos isômeros do limoneno..... 18

Figura 2 Representação da estrutura química dos isômeros óticos do óxido de limoneno..... 19

Figura 3 Esquema da reação entre o EVA-OL e a poliamida..... 21

Figura 4 Preparo poli(etileno-co-acetato de vinila), onde x e y representam o percentual molar de cada um dos monômeros presentes no copolímero..... 24
Figura 5 Esquema da reação de grafitização usando a técnica de transferência de cadeia..... 27
Figura 6 Demanda Mundial de EVA em 2004..... 29
.....
Figura 7 Perspectiva Mundial para EVA em 2009..... 29
Figura 8 Demanda Mundial de EVA em 2004, por aplicação..... 30
Figura 9 Perspectiva Mundial para EVA em 2009, por aplicação..... 31
Figura 10 Esquema da reação entre cadeias poliméricas via radical livre em polietileno..... 39
Figura 11 Reação de degradação induzida por radicais livres em polipropileno..... 40
Figura 12 Estruturas químicas de compostos químicos usados como monômeros em processo de polimerização de poliolefinas..... 41
Figura 13 Esquema do processo de polimerização e de despolimerização de uma reação típica de polimerização via radical livre..... 42
Figura 14 Esquema de decomposição térmica do peróxido de cumila..... 43
Figura 15 Anidrido Maleico..... 43
Figura 16 Possíveis posições de grafitização de polipropileno com anidrido maleico..... 44
Figura 17 Ácido fumárico..... 50
Figura 18 Graftização de ácido fumárico na cadeia principal do polietileno usando extrusão reativa..... 50
Figura 19 Metacrilato de glicidila..... 53
Figura 20 Representação de algumas reações comuns para Metacrilato de glicidila e alguns polímeros como polipropileno, polímeros acrílicos e polietileno..... 54
Figura 21 Estrutura química do metacrilato de glicidila e do óxido de limoneno..... 66
Figura 22 Reação entre a carboxila e o grupo epóxi..... 67
Figura 23 Curvas de torque em câmara de mistura para reação com EVA-8 mol%, em presença de Óxido de Limoneno (OL) 0,1% e Peróxido de Benzoíla(PB) 0,01% comparativamente com o EVA 8% mol puro processado sob mesmas condições..... 70
Figura 24 Espectro de FTIR EVA-8 mol%..... 71

Figura 25 Espectro de FTIR EVA-8 mol% com Peróxido de Benzoíla 0,01%..... 72
Figura 26 Esquema de Reação entre EVA e Óxido de Limoneno..... 75
Figura 27 Espectro de FTIR EVA-8 mol%..... 76
Figura 28 Espectro de FTIR de Óxido de Limoneno..... 76
Figura 29 Espectro de FTIR EVA-8 mol% com Óxido de Limoneno 3%..... 77
Figura 30 Espectro EVA 8 mol%, ampliação da faixa entre 600 e 800 cm^{-1}, Espectro óxido de limoneno para mesma região, espectro do produto de reação entre EVA e OL 3%(m/m) para mesma região e Espectro do produto de reação entre EVA e OL sem ampliação da faixa..... 80
Figura 31 Curvas de torque para reações de EVA, OL e PB..... 84
Figura 32 Curvas de torque para reações de EVA, OL e PB..... 85
Figura 33 Curvas de torque para reações de EVA, OL e PB..... 86
Figura 34 Curva de torque para reação em extrusora reativa de EVA 8 mol%, OL e PB. Sem uso de solvente..... 92
Figura 35 Curva de torque para reação em extrusora reativa de EVA 8 mol%, OL e PB. Com uso de solvente..... 94
Figura 36 Análise DSC de amostras coletadas ao logo da reação de EVA 8 mol%, óxido de limoneno 0,1% e peróxido de benzoíla 0,01% em extrusora reativa, com uso de solvente 96
Figura 37 Curva de torque de modificação de EVA 8 mol% e metacrilato de glicidila em câmara de Mistura..... 100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I Produtores de EVA no Brasil..... 28
Tabela II Exemplos de iniciadores mais usados em processos de grafitização de poliolefinas por extrusão reativa, com o tempo de meia-vida..... 44
Tabela III EVA: Reações em câmara de mistura com anidrido maleico na ausência de peróxidos..... 47
Tabela IV EVA: Reações em câmara de mistura com anidrido maleico e LUPEROX..... 49
Tabela V EVA: Reações em câmara de mistura com ácido fumárico sem Peróxido..... 51

Tabela VI EVA: Reações em câmara de mistura com anidrido maleico e ácido fumárico..... 52

Tabela VII EVA: Reações em câmara de mistura com metacrilato de glicidila..... 54

Tabela VIII EVA: Reações em câmara de mistura com peróxido de benzoíla. resultados de índice de fluidez..... 73

Tabela IX EVA: reações em câmara de mistura com óxido de limoneno. Resultados de índice de fluidez..... 77

Tabela X Resultados análises de DSC..... 79

Tabela XI Resultados de ensaio de delaminação de EVA modificado por óxido de limoneno e peróxido de benzoíla..... 81

Tabela XII Resultados de ensaio de índice de fluidez de EVA modificado por óxido de limoneno e peróxido de benzoíla..... 87

Tabela XIII Resultados de ensaio de delaminação de EVA modificado por óxido de limoneno e peróxido de benzoíla..... 88

Tabela XIV Resultados do ensaio de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo de amostras de EVA-8 mol% com diferentes teores de óxido de limoneno (OL) e peróxido de benzoíla (PB)..... 90

Tabela XV Resultados de ensaio de delaminação de EVA modificado por óxido de limoneno e peróxido de benzoíla. Amostra purificada..... 91

Tabela XVI Resultados de cristalinidade e ponto de fusão de amostras coletadas durante a extrusão reativa..... 95

Tabela XVII Resultados de ensaio de delaminação de EVA modificado por óxido de limoneno e peróxido de benzoíla. Amostra diluída..... 98

Tabela XVIII Resultados de índice de fluidez para amostras de EVA modificado por GMA..... 101

Tabela XIX Resultados de ensaio de delaminação de EVA 8 mol % modificado por metacrilato de glicidila e peróxido de benzoíla. 101

Tabela XX Resultados de ensaio de delaminação de EVA 8 mol % modificado por metacrilato de glicidila e peróxido de benzoíla. Amostra diluída..... 102

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AF: ácido fumárico

AM: anidrido maleico

AV: acetato de vinila

DCP: peróxido de dicumila

EVA: poli(etileno-co-acetato de vinila)

EVA-AM: Poli(etileno-co-acetato de vinila-g-anidrido maleico)

EVA-8: poli(etileno-co-acetato de vinila) com 8 mol% de acetato de vinila

EVAL: poli(etileno-co-álcool vinílico)

EVA-OL: EVA modificado por óxido de limoneno

EVOH: álcool polivinílico

GMA: Metacrilato de glicidila

GPC: Cromatografia de gel permeação

GTA: Ácido tioglicólico

Ic: índice de carbonila

IF: Índice de fluidez

ISO: Padrão internacional de normas

Kgf/cm^2: Quilograma força por centímetro quadrado

k_p: Constante de propagação

k_{-p}: Constante de despolimerização

KT: quilo toneladas

KT/a: 1000 toneladas por ano

MEK: metil etil cetona

MHz: megahertz

mmHg: milímetros de mercúrio

Mol%: percentagem em mol

N: Newton

OL: Óxido de limoneno

PA: Reagente com grau de análise

PB: Peróxido de benzoíla

PEAD (HDPE): polietileno de alta densidade

PEBD (LDPE): polietileno de baixa densidade

PCaLi: Poli(carbonato de limoneno)

PP: polipropileno

p/p: peso por peso

PVA: poli (acetato de vinila)

PVAL: poli (álcool vinílico)

PVC: poli (cloreto de vinila)

RPM: rotações por minuto

SBR : poli(estireno-co-butadieno)

Tc: temperatura de cristalização

Tm: temperatura de fusão

S.A.: Sociedade anônima

%/A: percentagem ao ano

10g/min: 10 gramas de massa em 10 minutos

1. INTRODUÇÃO

O EVA modificado com óxido de limoneno (EVA-OL) será utilizado como agente de adesão em sistemas EVA/poliamida. Os resultados serão apresentados comparativamente a dados de literatura obtidos a partir de EVA modificado com três dos agentes mais utilizados: o anidrido maleico, o ácido fumárico e o metacrilato de glicidila.

Usualmente o baixo custo do limoneno tem estimulado seu uso como substrato na busca de produtos com maior valor agregado, principalmente na indústria de aromatizantes e flavorizantes. O limoneno é um composto de base orgânica, constituindo-se de carbono e hidrogênio, produzido por mais de 300 diferentes espécies de plantas. Na laranja, por exemplo, ele forma 95% do óleo presente na casca[1]. Este óleo, na forma pura, é utilizado na indústria como essência de aroma citrus, além de ser usado na indústria de detergentes e sabões, por favorecer a biodegrabilidade destes compostos[2]. Outra utilização na indústria alimentícia é para o chamado ensaio de barreira. Por seu odor característico, o limoneno é enclausurado em filmes de polímeros que servem para embalagem de alimentos. Nenhum odor deve ser determinado no lado externo da embalagem, o que comprovaria a capacidade de barreira do polímero testado[3].

A obtenção dos óleos essenciais extraídos a partir do subproduto da indústria de fabricação de suco é normalmente por destilação[4]. A indústria brasileira de suco é a maior do mundo. O processo de destilação utiliza passagem de vapor, pressurizado ou não, pelo material vegetal[5]. Há situações em que a obtenção ocorre em duas etapas, sendo a segunda conhecida por desterpenização, e os óleos obtidos são mais solúveis em água, tendo grande uso na indústria de bebidas carbonatadas não alcoólicas[4].

Um método mais rudimentar de obtenção de óleos essenciais é pela prensagem direta da casca. Normalmente o método de obtenção determina a aplicação

final. Se obtidos por prensagem, os óleos essenciais são denominados fragrâncias, de uso menos controlado e nobre. Se obtidos por destilação, são denominados aromas, com legislação mais rigorosa e concentração mais elevada[5].

O limoneno apresenta-se comercialmente sob três formas: racêmica, levógira e dextrógira. As duas últimas podem ser diferenciadas inclusive pelo odor característico. O levógiro tem aroma e laranja e o dextrógiro, de limão[6]. Na figura 1 é mostrada a estrutura dos dois isômeros existentes na natureza.

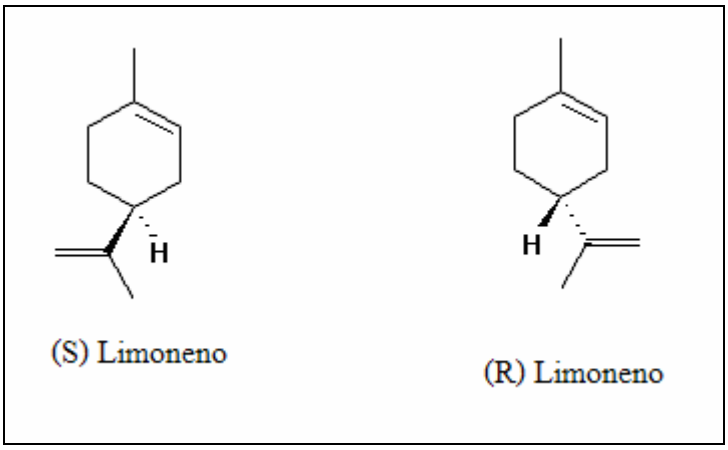


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura química dos isômeros óticos do limoneno.

Embora não seja tóxico, o limoneno, em contato com olhos, pode provocar ardor. A ampla utilização na indústria química, farmacêutica e cosmética deve ser controlada, pois o limoneno tem alta força antimicrobiana e a liberação para linha de tratamento de efluentes pode levar a alteração da flora microbiana ali presente[7].

Um dos usos mais nobres e interessantes do limoneno é o uso como facilitador na absorção de medicamentos via cutânea[8].

Se for oxidado, o limoneno produz o óxido de limoneno. A rota usual de oxidação utiliza catalisadores a base de paládio. Na figura 2 é mostrado um esquema da estrutura química dos isômeros óticos do óxido de limoneno. Uma utilização do óxido de limoneno, divulgada recentemente, é a polimerização com dióxido de carbono (CO_2)

para produção de um polímero biodegradável, o carbonato de polilimoneno (PCaLi)[9,10]. Nenhum dos dois monômeros base forma polímeros isoladamente.

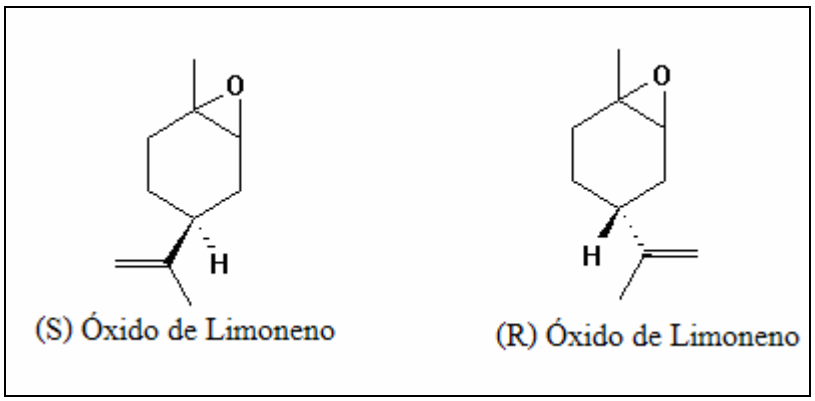


Figura 2 – Representação das estruturas química dos isômeros óticos do óxido de limoneno.

O carbonato de polilimoneno tem características similares ao poliestireno e suas aplicações ainda estão sendo estudadas. Porém uma grande vantagem é o uso de recursos abundantes e renováveis.

No caso deste trabalho, além da possibilidade de interações específicas do EVA funcionalizado com vários sistemas poliméricos, o EVA-OL poderá ser utilizado para promover a adesão entre sistemas polares e apolares do tipo EVA/poliéster, através de interações fracas. Neste caso a interação do grupamento "óxido" do EVA-OL é capaz de modificar a polaridade do EVA, de modo a aumentar a miscibilidade do sistema, e desta forma ter um ganho nas propriedades mecânicas.

A ligação entre grupos reativos antagônicos existentes na cadeia principal de dois polímeros a serem compatibilizados, é uma técnica muito usada para misturar polímeros contendo grupos funcionais ou ainda em sistemas onde se quer aderir um polímero sobre outro, que é o caso dos sistemas multicamadas. A grande versatilidade desta técnica é devido à possibilidade de reações entre estes grupos no momento da extrusão ou do preparo dos filmes, com a formação de ligações cruzadas. Desta forma, as fases poliméricas são unidas por ligações covalentes. Spectos e McCarthy

demonstraram a síntese da mistura de poli(estireno-co-anidrido maleico)/ poli(etileno-co-álcool vinílico), onde a miscibilidade é alcançada através de ligações éster[11].

No caso do sistema estudado neste trabalho, acredita-se que a interação entre o EVA-OL e a poliamida, se dará pela reação entre o grupamento óxido presente no limoneno fixado ao EVA-8 mol%, com o grupamento amina-terminal existente na poliamida. Um esquema da provável reação é mostrado na figura 3.

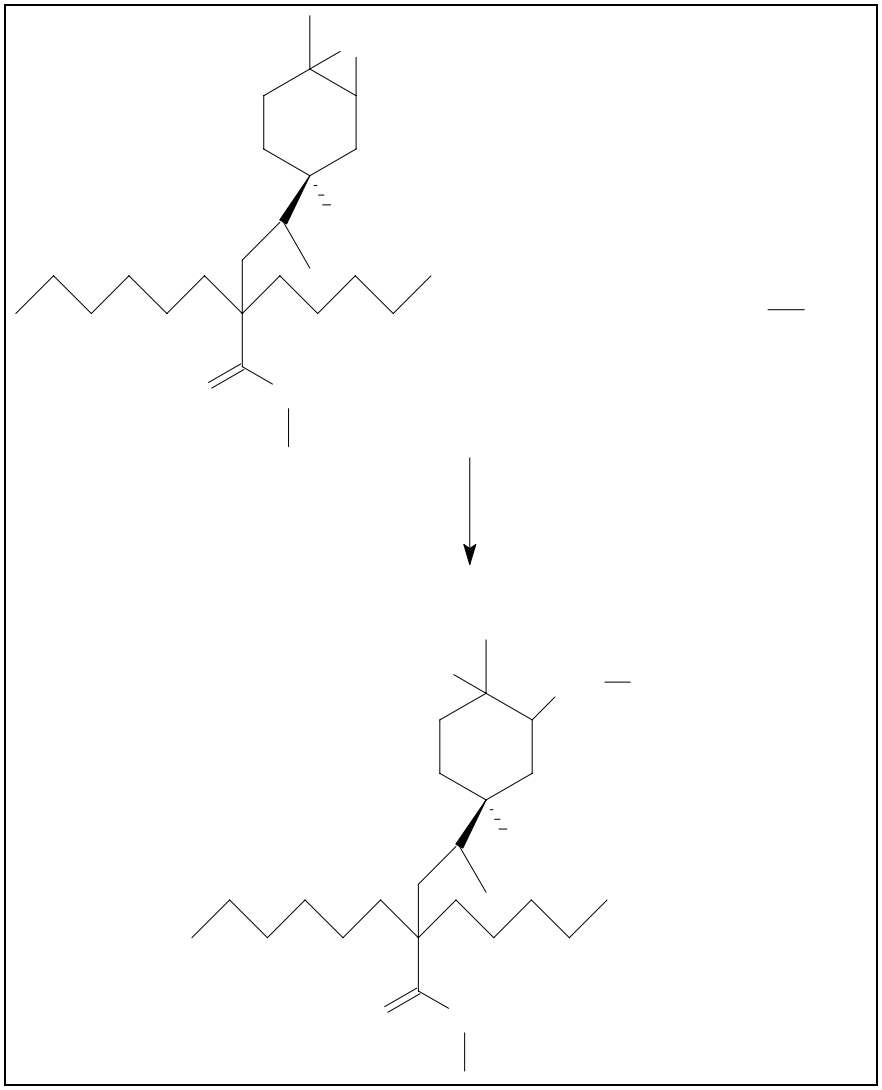


Figura 3 – Esquema da reação entre o EVA-OL e a poliamida.

O desempenho dos adesivos deve ser avaliado no contexto da aplicação, sendo formulados para aderir em substratos que originalmente apresentem uma baixa capacidade de adesão. A adesão pode ser avaliada pela resistência à delaminação[12]. O resultado de um teste de delaminação pode ser afetado por seis diferentes características do substrato ou do modo de realização do teste de delaminação[13].

- Capacidade de adesão do sistema analisado

- Ângulo de delaminação

- Velocidade de separação no ensaio

- Temperatura em que o teste é realizado

- Propriedades de tensão e módulo do substrato

- Tempo decorrido da formação da ligação[13].

O pós-tratamento da estrutura multicamada, como a selagem e moldagem a quente, ou a orientação podem também afetar a resistência à delaminação. Para que a resistência à delaminação seja usada como medida de desempenho de uma resina, é importante que esta seja avaliada não somente na hora da confecção, mas através de seu tempo de duração, em todas as condições a que a estrutura será exposta [12,13].

Os adesivos a base de EVA modificado são projetados para promover forte adesão entre camadas de EVOH, poliamida, copolímeros de etileno e ionômeros[3]. Têm aplicação principalmente em filmes de barreira, em bolsas plásticas para uso hospitalar e em restaurantes, e para vasilhames rígidos onde o PE é o componente estrutural.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a modificação química do poli(etileno-co–acetato de vinila) (EVA-8 mol%) com óxido de limoneno (OL), capaz de introduzir no EVA grupos que permitam ancorá-lo em diferentes matrizes poliméricas através de reações químicas/interações não específicas, de modo a aumentar sua compatibilidade com polímeros polares, cargas inorgânicas e outros materiais, funcionando desta forma como promotores de adesão em sistemas multifásicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLI (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) EVA

O EVA é um copolímero da família das poliolefinas. É um termoplástico obtido por polimerização via radical livre, usualmente com a utilização de oxigênio e/ou peróxidos orgânicos para a geração de radicais iniciadores da polimerização, de eteno e acetato de vinila, a alta temperatura e pressão[14,15,]. Os processos utilizados podem ser tanto em solução quanto em emulsão, e uma variedade enorme de produtos pode ser obtida conforme se varia o teor de acetato de vinila na mistura. A figura 4 representa a síntese do EVA.

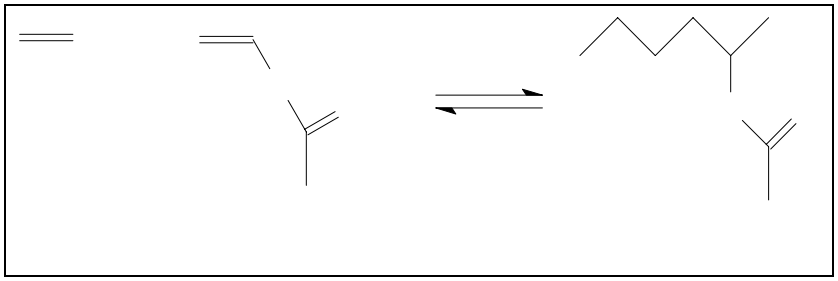


Figura 4: Preparo copolímero de etileno acetato de vinila, onde x e y representam ao percentual molar de cada um dos monômeros presentes no copolímero.

O teor de acetato de vinila no copolímero de EVA pode variar de 1 mol% a 45 mol%[14]. A distribuição dos grupos acetato de vinila se dá de forma aleatória na estrutura polimérica, o que garante estabilidade no processamento, assegurando qualidade e uniformidade do produto final[13]. De uma forma geral, o copolímero de EVA se divide em dois grupos: São considerados copolímeros de baixa concentração, aqueles que possuem entre 1 mol% até 18 mol% de acetato de vinila, utilizados principalmente para produção de filmes destinados a estufas agrícolas, e de alta concentração, aqueles que possuem concentração de acetato de vinila maior do que 18 mol%, utilizados principalmente no setor calçadista.

O EVA apresenta excelentes propriedades óticas e elásticas, mantendo a flexibilidade e a tenacidade a baixas temperaturas. Tem elevada capacidade de coloração, com acabamento brilhante e excelente processabilidade com o LPDE. As propriedades dependem basicamente do conteúdo de acetato de vinila e do índice de fluidez. À medida que o teor de acetato de vinila aumenta, suas propriedades tornam-se mais próximas às da borracha ou do PVC plastificado. Quando o conteúdo de acetato de vinila é baixo, o EVA apresenta propriedades similares ao polietileno de baixa densidade. Se comparado com PEBD de mesma massa molecular, o EVA apresenta maior valor de elongação na ruptura, maior resistência ao impacto e menor módulo e elasticidade.[16].

Com o aumento do teor de acetato de vinila na cadeia polimérica, a cristalinidade do polímero diminui e a polaridade aumenta. Isso resulta na redução da rigidez, redução da dureza superficial, aumento da transparência, maior barreira à permeação de gases, aumento de solubilidade, maior resistência a intempéries, maior resistência a baixas temperaturas, melhor compatibilidade com outras resinas para formação de blendas, melhor compatibilidade com fibras e aumento no coeficiente de fricção [14,17]. Também é importante ressaltar que mesmo na ausência de agentes antioxidantes, o EVA tem boa resistência à oxidação[8] e ataque por ozônio. Outra característica é a relativa facilidade em que o material pode ser reticulado pela utilização de reações químicas ou irradiação.

A utilização do EVA como modificador de deformação permanente em asfalto está descrito na literatura, onde se enfatiza a utilização do EVA pós-consumo em asfalto para melhorar a resistência em regiões onde temperaturas baixas são freqüentes.[18]. Por EVA pós-consumo, subentende-se sobras de EVA expandido, resíduo comum na indústria calçadista.

O EVA, como um termoplástico, pode ser moldado e tem amplas aplicações. Filmes de copolímero podem ser obtidos utilizando-se equipamentos bastante convencionais. Também podem ser extrusados na forma de tubos e perfis, em extrusoras usadas tanto para polietileno de baixa densidade como as utilizadas para PVC. Equipamentos convencionais para injeção e sopro também podem ser utilizados para o EVA. As principais aplicações do material são no setor de embalagens para

alimentos em geral, laminação, filmes para agricultura, solas, entre-solas, sandálias e na formulação de adesivos.

Na indústria calçadista, o EVA é normalmente utilizado sob a forma de placas expandidas, utilizadas no processo de estampagem para fabricação das solas, palmilhas, entressolas ou de artigos variados como viseiras e brinquedos. Os solados produzidos com EVA expandido possuem densidades menores quando comparados ao SBR ou ao PVC expandido, e apresentam células fechadas, o que diminui a absorção de água.[16,19,20]

Um setor que tem despertado atenção mais recente é a produção de tintas e adesivos do tipo "*hot melt*". Os sistemas "*hot melt*", tanto em tintas como em adesivos, são sistemas sólidos a temperatura ambiente, sem solvente, e que necessitam de elevadas temperaturas para adequação de viscosidade e aplicação em superfícies. Usualmente o EVA utilizado em resinas "*hot melt*" têm entre 20 mol % e 30 mol % em acetato de vinila na formulação.[21]

Além das propriedades interessantes do EVA, a presença do grupo acetato ao longo da cadeia favorece reações importantes, tais como as reações de hidrólise, gerando o poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL), um polímero cristalino com boas propriedades mecânicas e de barreira, utilizado no preparo de sistemas multifilmes, em que uma barreira para o oxigênio se faz necessária[22,23]. Os grupos hidroxila gerados após hidrólise podem ser transformados em outros grupos reativos, ou ainda utilizados na incorporação de cadeias poliméricas, com a obtenção de copolímeros enxertados ou grafitizados[23-28]. Um esquema da reação de grafitização usando a técnica de transferência de cadeia é mostrado na Figura 5.

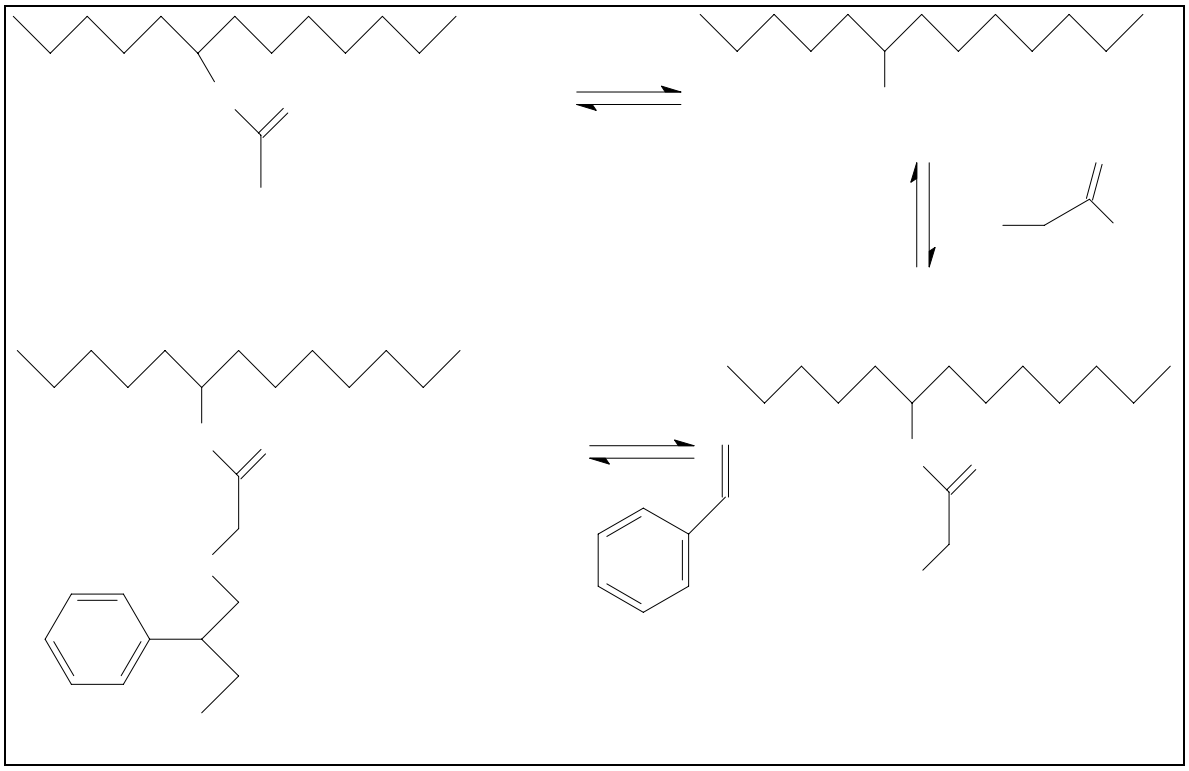


Figura 5: Esquema da reação de grafitização usando a técnica de transferência de cadeia.

A presença dos grupamentos acetato torna mais reativos os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos da cadeia principal diretamente conectados a este grupo, facilitando sua substituição através de processos via radical livre. A incorporação de anidrido maleico ao EVA, por exemplo, com utilização de peróxido de dicumila (DCP) no estado fundido, foi descrita na literatura científica[29]. O processo foi desenvolvido em câmara de mistura, atingindo um máximo de 2% (p/p) de incorporação de anidrido maleico. A análise dos produtos mostrou a ocorrência de reticulação no polímero, dependente do teor de DCP.

3.2.MERCADO PARA POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)

Em 2004 a capacidade de produção mundial de polietileno a alta pressão era de 19.723 KT/a. Através de ampliações de unidades já existentes e da construção de novas fábricas, espera-se que este número aumente para 22.743 KT/a até 2009. A capacidade de plantas produtoras de polietileno de alta pressão vem crescendo numa taxa anual de 2,9% ao ano. Todavia, a maior parte desta capacidade é utilizada para a produção do homopolímero polietileno de baixa densidade (PEBD). Existem algumas plantas que dedicam parte da sua capacidade para o EVA, porém a produção não chega a 10% da capacidade total de polietileno a alta pressão, girando em torno de 1.920 KT/a[30].

A produção mundial do copolímero EVA está dividida entre vinte e seis companhias, e os maiores produtores são: Exxon Móbil (Bélgica), DuPont (EUA), Atofina (França), Formosa (Taiwan), Equistar (EUA) e Hyundai Chemical (Coréia). No Brasil existem três empresas que produzem EVA. Na Tabela 1 é apresentada a produção em 2004 destas empresas[30].

Tabela 1 : Produtores de EVA no Brasil

Indústria Petroquímica Brasil	Concentração de acetato de vinila	Total produção em 2004	Tecnologia
Petroquímica Triunfo S/A	9 - < 33%	28 KT/a	tubular
Politeno Indústria S/A	9 - < 33%	2 KT/a	tubular
Polietilenos União S/A	1 - < 33%	12 KT/a	autoclave

Da produção mundial de 1.920 KT/a, a demanda maior em 2004 foi para o copolímero EVA com concentração entre 18 e 33 mol% de acetato de vinila, e isto permanece na projeção para 2009, conforme mostrado nas figuras 6 e 7[30].

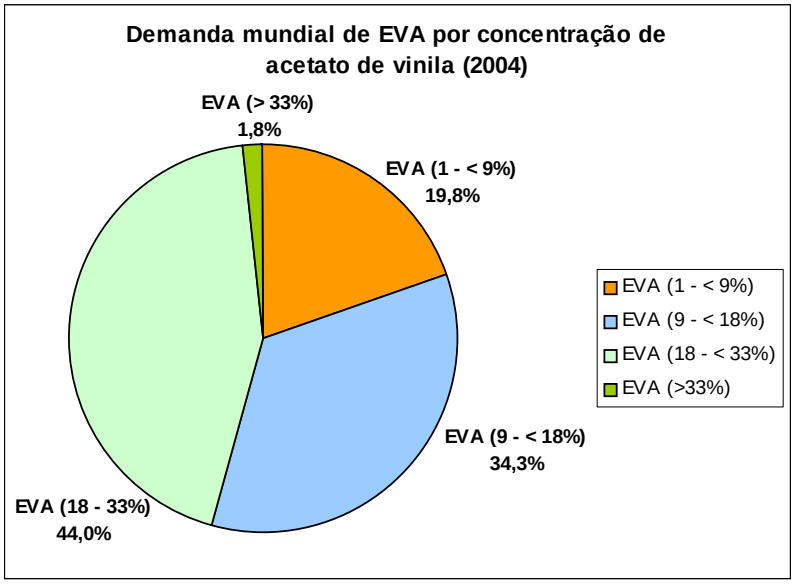


Figura 6: Demanda mundial em 2004 de EVA por concentração de acetato de vinila.

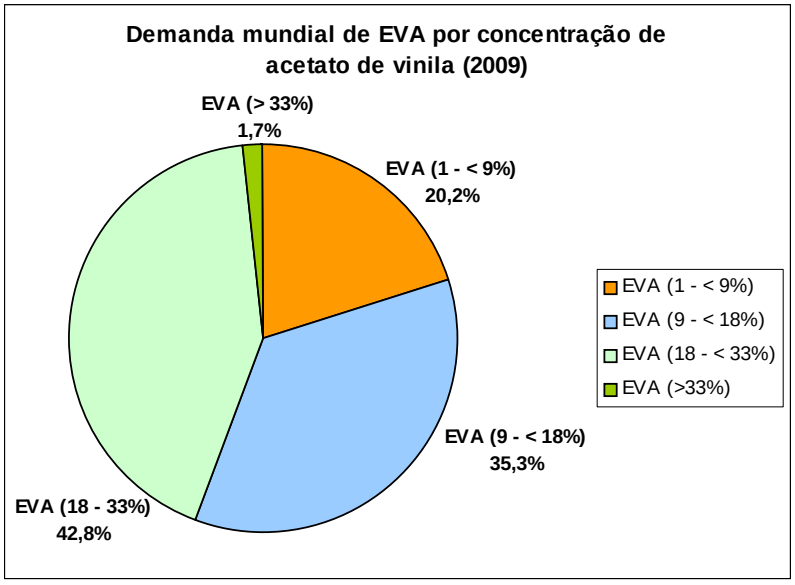


Figura 7: Perspectiva de demanda mundial de EVA em 2009, por concentração de acetato de vinila.

A maior aplicação do copolímero de EVA é a produção de filmes. Cerca de 44% da produção mundial de EVA é destinado para esta aplicação. Aplicações para

empacotamento de alimentos e não-alimentos "*food packing* e *non-food packing*" é estimado em 33% e 30%, respectivamente, da produção destinada para filmes. A moldagem por injeção é a segunda maior aplicação do EVA com cerca de 24%[30].

O mercado calçadista que utiliza EVA vem crescendo próximo de 4,7%/a, tendo a China como líder deste mercado com 267 KT consumidas em 2004 comparados com um total de 335 KT utilizadas mundialmente. Aplicações em cobertura de tecidos, cabeamento e adesivos "hot melt" completam o grupo das cinco maiores aplicações de EVA. Existem ainda outras aplicações bem menos representativas como moldagem, tubos e outros[30]. As Figuras 8 e 9 mostram uma relação de consumo de EVA em relação à utilização em 2004 e uma previsão para 2009 respectivamente.

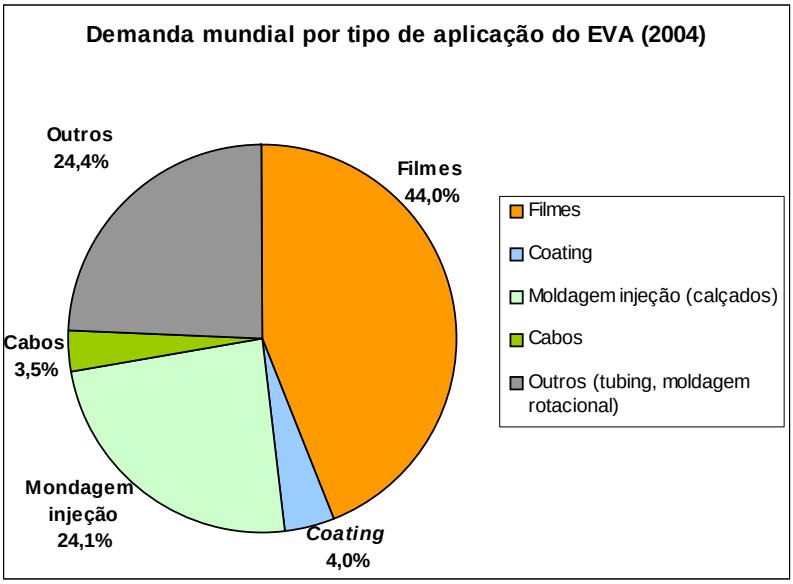


Figura 8: Demanda mundial em 2004 de EVA por tipo de aplicação.

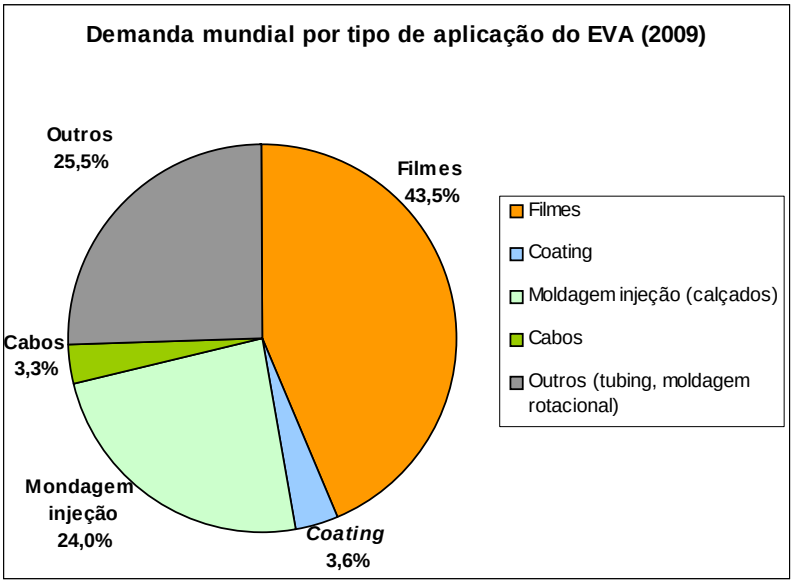


Figura 9: Perspectiva de demanda mundial de EVA em 2009, por tipo de aplicação.

Em função do crescimento apontado para o mercado calçadista e a perspectiva de demanda mundial para os próximos anos, pode-se dizer que todo e qualquer tipo de estudo em busca de melhorias e novidades para este setor serão bem-vindos.

A unidade "12" da Petroquímica Triunfo S.A. está equipada para a produção sob alta pressão, em sistema de mono injeção de gás, e com iniciação por oxigênio e/ou peróxidos, de copolímero etileno-acetato de vinila com até 19 mol% de acetato de vinila. Sendo as condições de partida e de funcionamento da unidade as mesmas da homopolimerização. Em 1987, quando houve a primeira campanha de EVA, o iniciador utilizado era somente o oxigênio, o que resultava em baixa produção, principalmente em relação à homopolimerização. A partir de dezembro de 1989 a unidade "12" passou a contar também com um sistema de injeção de peróxido para iniciação da reação em conjunto com o oxigênio. O projeto desenvolvido na própria Petroquímica Triunfo S.A., resultou hoje, além do aumento da produção, principalmente nos produtos com maior concentração de acetato de vinila, em maior estabilidade e flexibilidade tanto durante operação normal quanto nas partidas de reação[31].

Dentro desta realidade, a Petroquímica Triunfo S.A. sendo uma das três empresas produtoras de EVA do Brasil e, principalmente, tendo como objetivo estreitar relações com seus clientes, tem buscado continuamente o desenvolvimento em soluções na confecção de solados, entressolas e palmilhas com o objetivo de manter a competitividade no mercado.

3.3. ALTERAÇÕES NA ESTRUTURA DO POLÍMERO

3.3.1 ADIÇÃO DE CARGAS A POLÍMEROS

Cargas, segundo definição hoje obsoleta, são produtos usados em larga escala e que apresentam o mais baixo custo dos produtos de uma formulação, tendo como função apenas dar volume, para fazer um enchimento, e desta forma reduzir custos[32]. No entanto, cargas, se adequadamente selecionadas, são responsáveis por inúmeras propriedades do produto final, e que possibilitam a otimização e a modernização de produtos e processos. O conceito moderno da importância destes produtos leva a uma nova denominação destes materiais que passam a ser enfocados como aditivos minerais. Como aditivos é preciso que a escolha seja feita com maior embasamento e apoio técnico para adequar o produto às necessidades a que se destina[33].

Cargas são sólidos que são misturados a um material base, sem solubilizar ou reagir, mas que permaneceram difundidos uniformemente no mesmo. É muito comum o uso de cargas em praticamente todos os termoplásticos. O balanço do volume de carga aplicado varia conforme o equilíbrio entre variação de propriedades finais e custo. Com um grande excesso de carga poderá até haver perda de performance em relação ao inicialmente proposto.

Características desejáveis e de seleção de uma carga incluem: preço, densidade, estabilidade ao calor, neutralidade ou capacidade de não reagir com o

polímero substrato, reduzida capacidade de absorção de água, reduzida capacidade de absorção de óleo, não impedir o fluxo do polímero, e preferencialmente conferir vantagens tais como: o aumento da resistência ao calor, ao impacto, à tração, à ação de solventes, entre outras[25]. Existem cargas inorgânicas e orgânicas, sendo que sob certo sentido as duas se complementam.

A associação de cargas, como por exemplo: talco, fibra de vidro, micro esferas de vidro, entre outras, a um polímero ou a uma blenda, para melhorar algumas de suas propriedades físico-químicas, resulta em produtos denominados "plásticos reforçados"[34].

Fibras naturais também têm sido utilizadas como reforçadores para termoplásticos, devido ao baixo custo da matéria-prima, à sua biodegrabilidade e pelas boas propriedades mecânicas conferidas ao compósito[35]. Compósitos são materiais de moldagem estrutural, formados por uma fase contínua polimérica (matriz) e reforçada por uma fase descontínua (como por exemplo fibras) que se agregam físico-quimicamente após um processo de "*crosslinking*" polimérico (cura). Atualmente as fibras naturais mais utilizadas na produção de compósitos são: juta, rami, linho e sisal[36], sob a forma de serragem ou pó de madeira[37]. Estudos mostraram que a fibra de sisal pode ser usada como reforço em matrizes poliméricas apresentando elevada resistência ao impacto e propriedades em tração e em flexão moderadas[38].

O uso de cargas inorgânicas em materiais poliméricos é uma prática altamente difundida nas empresas de transformação de polímeros. Entre as cargas mais utilizadas estão: a alumina, o carbonato de cálcio, o negro de fumo e o talco.[39-45]. Propriedades como impacto são melhoradas através da incorporação de não-elastômeros, isto é, plásticos reforçados com cargas inorgânicas[46].

A morfologia é um fator chave que determina a eficiência do agente reforçante. Outros fatores que influenciam as propriedades mecânicas, porém em menor intensidade, são: estrutura do polímero, reticulação e presença de plastificantes. A compreensão dos efeitos de parâmetros morfológicos nas propriedades mecânicas não só é muito importante para a otimização, visando atingir misturas mais resistentes, mas

também para a investigação adicional dos efeitos de outros fatores como a adesão interfacial. [46]

A carga mais utilizada para aplicação em compósitos de EVA, por ser mais econômica em relação aos outros tipos de cargas, é o carbonato de cálcio. Aumentando-se o teor de carbonato de cálcio, para aplicação em placas expandidas, obtêm-se valores mais elevados de dureza e de resistência à abrasão.

A sílica também é muito utilizada como carga em EVA. É capaz de fornecer à placa de expansão uma textura sedosa e dureza elevada. A utilização da sílica, porém, requer cuidados por afetar a expansão e outras propriedades físicas devido à sua acidez. Em geral é utilizada em menor quantidade quando comparada com carbonato de cálcio. Aumentando-se a concentração de sílica no compósito, observam-se valores mais elevados de dureza, resistência à abrasão e viscosidade do composto.

O negro-de-fumo também é utilizado como carga em compósitos de EVA, principalmente quando se deseja boa resistência à abrasão e dureza elevada. À medida que se aumenta o teor de negro-de-fumo no compósito aumentam a dureza, a resistência à abrasão e a viscosidade do compósito, diminuindo a expansão e o grau de reticulação, em caso de produção de placas expandidas. Ainda em composições de EVA pode ser utilizado o próprio EVA micro pulverizado como carga inerte, obtido de aparas de placas reticuladas e expandidas[4].

A popularidade dos calçados esportivos nas últimas décadas determinou a necessidade do desenvolvimento de vários materiais visando à obtenção de solados cada vez mais leves e que não perdessem a flexibilidade e a elasticidade, características desejáveis na produção de um solado de boa qualidade. O copolímero de acetato de vinila por suas características de leveza, maciez, possibilidade de variar cor e formato, além do baixo custo se comparado com outros materiais, tem sido muito requisitado no mercado calçadista. No entanto, apresenta grandes problemas com relação à deformação, sendo que quanto mais leves os solados, mais grave se torna essa situação. Os calçados esportivos são submetidos a condições mais severas e a sola precisa suportar os rigores das atividades esportivas, sendo então fundamental a ação de cargas reforçadoras, capazes de melhorar estas características.

3.3.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE EVA

A modificação química de polímeros comerciais tem sido citada na literatura científica desde a década de 50. Inúmeros materiais de partida: como o polipropileno, polietileno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, entre outros, têm sido quimicamente modificados pela utilização de moléculas reativas como: ácido acrílico, anidrido maleico, vinilsilanos, tióis, epóxidos e ésteres vinílicos[47-49].

Inúmeras patentes foram depositadas nos últimos anos registrando o emprego do EVA funcionalizado com anidrido maleico, metacrilato de glicidila e outros monômeros acrílicos para diversas finalidades. Segundo Beyer[50], até 1995 mais de 1500 patentes haviam sido depositadas em língua inglesa cobrindo este assunto.

O controle das condições de reação permite a obtenção de materiais com propriedades finais adequadas para aplicações específicas, diversificando e enobrecendo sua utilização. Entre as aplicações finais mais usuais estão a produção de adesivos e a produção de agentes interfaciais compatibilizantes para blendas. Durante as reações de modificação química é freqüente a ocorrência de reações paralelas, que irão determinar as propriedades finais do material obtido. Dependendo do polímero utilizado, poderão ocorrer reticulação e/ou a quebra de cadeia. Portanto, o controle das reações laterais é muito importante para que se obtenham produtos com as propriedades finais desejadas[51].

Os materiais têm sido empregados como modificadores de impacto para o nylon[52], como adesivos "*hot melt*"[53], como adesivos para compatibilização de poliestireno, como polímeros com propriedades de barreira[54], na obtenção de

compósitos semicondutores com "carbon black"[55], e em compósitos com filamentos metálicos ou minerais[56].

O EVA funcionalizado também tem sido empregado na indústria de calçados e equipamentos esportivos que são constituídos por camadas elásticas e não elásticas ligadas quimicamente[57]. Outra grande aplicação tem sido na obtenção de laminados, tubulações e filmes de multicamadas em que são utilizados poliésteres e poliamidas em suas composições. Outra aplicação é na produção de vidros laminados em que a resina funcionalizada é termo enrijecida entre as placas de vidro[58]. Outras aplicações têm sido também como componentes de adesivos para células de cristal líquido ou para filmes eletrocondutores obtidos anisotropicamente por dispersão de partículas condutoras em agentes adesivos à base do EVA funcionalizado[59].

Além das interações fortes resultantes do estabelecimento de ligações químicas, grupamentos polares incorporados às cadeias dos polímeros comerciais podem promover a interação com polímeros polares[53,54], cargas inorgânicas ou mesmo com superfícies metálicas[55], através de interações mais fracas que ligação de hidrogênio, como por exemplo, interações dipolo-dipolo[53].

O anidrido maleico é o agente de funcionalização que mais tem sido utilizado[60], pelo fato de ser uma molécula que apresenta boa reatividade e que resulta em produtos termicamente estáveis. Polímeros funcionalizados com anidrido maleico se caracterizam como bons agentes de compatibilização em misturas poliméricas que contenham poliamidas. A ação compatibilizante, nestes casos, está baseada na reação química entre os grupos anidrido incorporados às cadeias do polímero original e os grupos terminais amínicos das cadeias das poliamidas.

Polímero modificado com metacrilato de glicidila[61] é um excelente agente de adesão interfacial para sistemas poliamida, pois contêm grupamentos epóxi na sua estrutura, que podem reagir tanto com os grupamentos terminais básicos amínicos, quanto com os ácidos carboxílicos terminais das cadeias da poliamida.

Outros grupamentos polares podem promover interações específicas com certos metais, como é o caso dos grupamentos tióis, obtidos na modificação química do

EVA[41,61]. Um exemplo é o EVA modificado com ácido tioglicólico (EVA-GTA), que pode ser utilizado para recobrimento de metais, o que é interessante pelo poder de cobertura do EVA, resultando em uma boa barreira ao oxigênio e à umidade. No caso da modificação do EVA com tióis, o polímero pode ainda ser utilizado como agente de transferência de cadeia em polimerização via radical livre, em que toda a cadeia polimérica do EVA está atuando como um agente de transferência de radical[16,17,62].

O desenvolvimento de reações de modificação química de polímeros nas extrusoras usualmente empregadas no seu processamento, técnica conhecida como extrusão reativa, apresenta características que tornam o processo altamente competitivo. O aproveitamento do espaço físico e a economia de tempo despendido, comparativamente aos processos anteriormente utilizados, resultam em uma significativa redução de custos. Além disso, o processo de extrusão reativa permite a produção contínua do material, após estabelecimento do equilíbrio[63]. A não utilização de solventes em grande quantidade é uma boa razão para se preferir o processo de graftização de poliolefinas por processos de fusão, ou seja, a introdução de grupos reativos, usando câmara de fusão ou processo de extrusão reativa[64].

Os principais problemas que existem na comparação entre o processo de graftização realizado em fase fundida e em reator, em que um solvente é utilizado para misturar as fases, são:

- Eficiência de mistura: A eficiência na capacidade de mistura dos reagentes com a poliolefina é um fator crítico do experimento. A eficiência da mistura irá determinar a concentração dos reagentes em cada ponto da mistura, e esta eficiência é dependente da configuração do parafuso. Em um processo em solução, este problema inexiste porque a concentração é igual em cada ponto da reação.

- Temperatura do processamento: A difusão da temperatura na massa polimérica é dificultada pela viscosidade e pela baixa capacidade calorífica em geral dos polímeros. A dificuldade no resfriamento da massa polimérica poderá acarretar em processos de degradação do material, com reticulação ou quebra da cadeia.

- Pressão: O uso de alta pressão pode aumentar a solubilidade dos reagentes na poliolefina e também levar a processos de degradação da cadeia polimérica principal.

- Tempo de residência: Este é o principal parâmetro a ser investigado nos processos de graftização de poliolefinas, seja usando extrusão reativa ou câmara de mistura. A funcionalização em câmara de mistura tem o tempo de residência do material em seu interior determinado pelo operador. Já no caso da extrusão reativa, o tempo de residência está correlacionado ao tempo de reação, o que é função da velocidade do parafuso e do comprimento do barril.

O processo de graftização de poliolefinas por processo de extrusão, conforme citado anteriormente, pode levar a reações laterais devido à alta temperatura e alta pressão (geralmente superior a 180°C e pressão de 500 N). Estas reações laterais envolvem a indução de reticulação ou da cisão do substrato poliolefínico por radicais livres, e a degradação pelo alto cisalhamento. Na figura 10 é mostrado um esquema da possível reação envolvendo a combinação de cadeias poliméricas devido a presença de radicais livres.

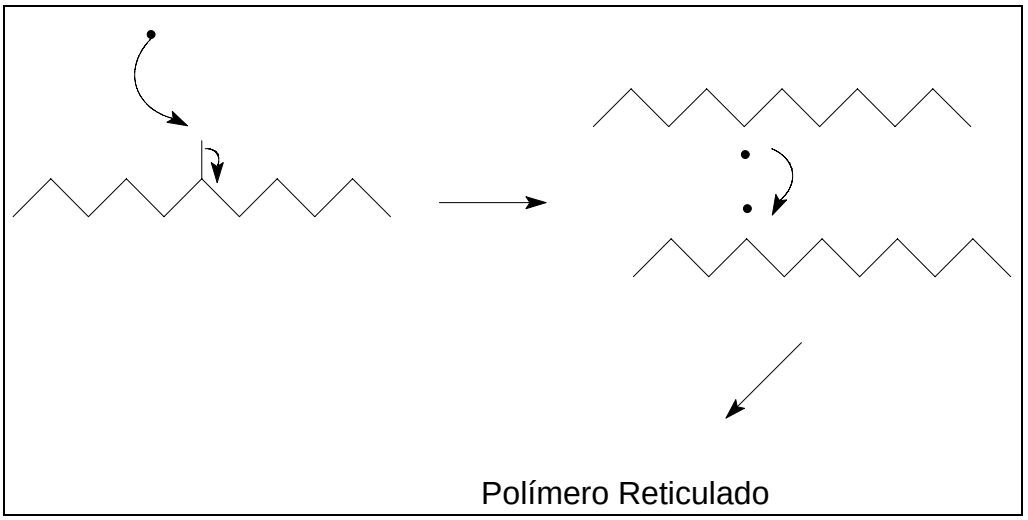


Figura 10: Esquema da reação entre cadeias poliméricas via radical livre em polietileno.

O grau de reticulação ou da cisão macromolecular vai depender das características da macromolécula e das condições a que foram submetidas as macromoléculas[65]. Por exemplo, o polipropileno está sujeito a apresentar reações de cisão molecular, ao invés de reação de reticulação, como pode ser visto na figura 11.

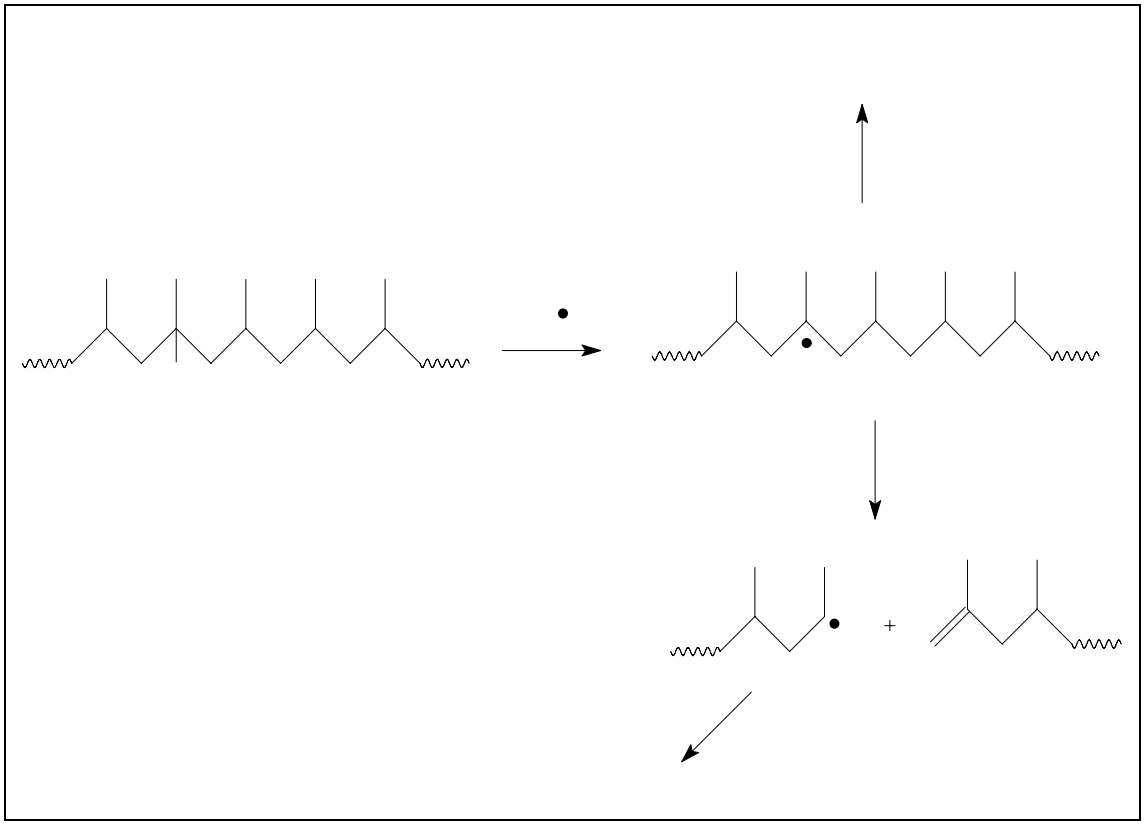


Figura 11: Reação de degradação induzida por radicais livres em polipropileno.

Uma grande quantidade de monômeros pode ser usada para a obtenção de poliolefinas graftizadas. Os monômeros mais comuns incluem os vinil silanos (1), os compostos 1,1-dissubstituídos (2) e os monômeros 1,2-dissubstituídos (3). Exemplo da estruturas químicas dos compostos citados é mostrado na figura 12.

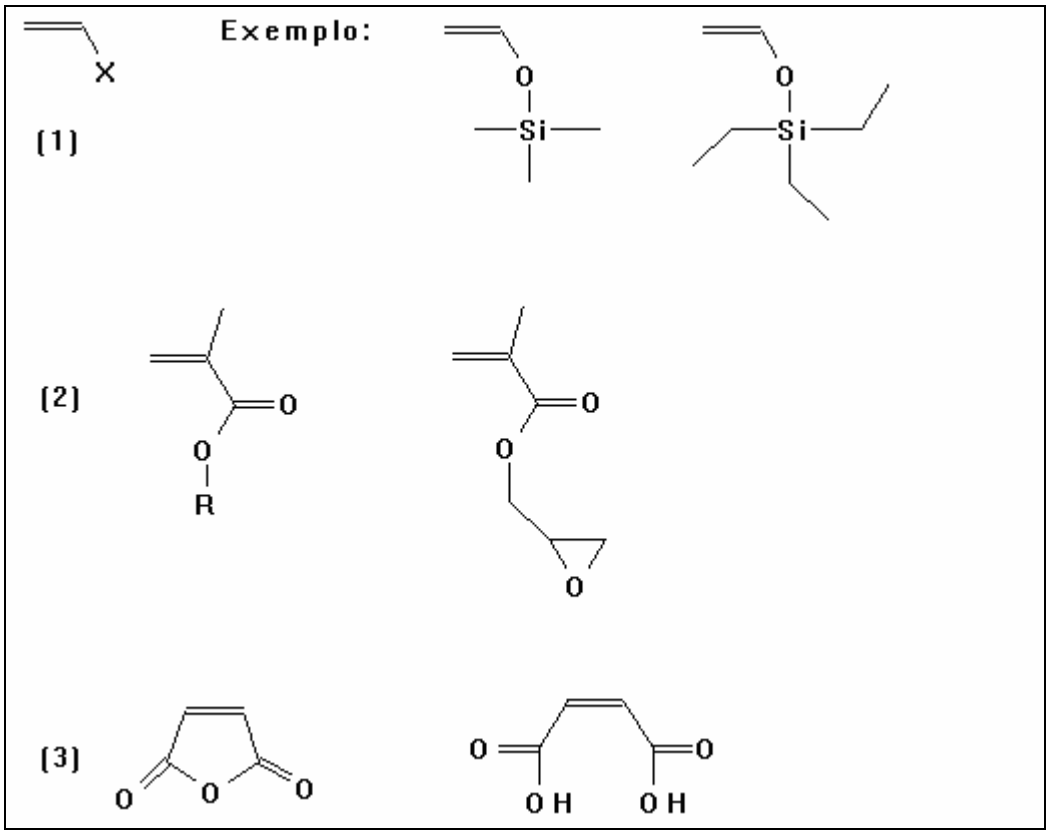


Figura 12 – Estruturas químicas de compostos químicos usados como monômeros em processo de polimerização de poliolefinas.

Vários fatores são importantes para escolha de um monômero adequado para a reação de graftização. Estes fatores incluem: a concentração do monômero, a solubilidade do monômero na poliolefina fundida, a volatilidade do monômero, o método de introdução do monômero, a reatividade do monômero em relação ao iniciador e o substrato derivado do radical, além da susceptibilidade do monômero em homopolimerizar.

A inerente susceptibilidade do monômero em sofrer homopolimerização em processo de extrusão é um importante fator na determinação de geração de subprodutos durante o processo de graftização. A susceptibilidade a homopolimerização depende tanto da constante de polimerização como da constante de equilíbrio do processo de propagação/despolimerização, como mostrado na figura 13.

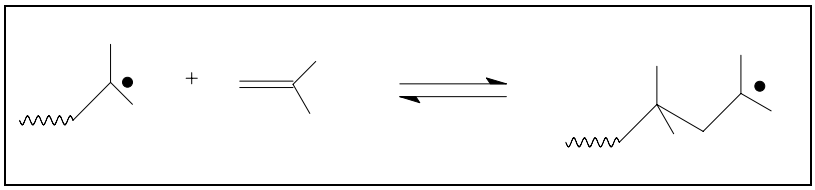


Figura 13 – Esquema do processo de polimerização e de despolimerização de uma reação típica de polimerização via radical livre.

A temperatura teto de polimerização é a temperatura na qual a velocidade do processo de polimerização é igual à velocidade do processo de despolimerização. A temperatura teto para vários monômeros pode ser encontrada facilmente na literatura[66] A temperatura teto, por exemplo, é de 150°C para o anidrido maleico e de 200°C para metacrilatos. Em processos de graftização por extrusão reativa com anidrido maleico[67], homopolimerização é percebida a 170°C.

Os monômeros reagem com o radical gerado no processo de graftização, evitando que a cadeia principal sofra cisão ou reticulação. Assim, a concentração do monômero afeta o grau de reticulação ou degradação da cadeia polimérica, já que o monômero atua interagindo, ou mesmo reagindo, com a macromolécula radicalar. Quanto maior a concentração de monômero na massa e mais homogênea sua distribuição, a reação é facilitada e não a combinação de dois radicais entre si. Porém, se a concentração do monômero for elevada, separação de fases pode ocorrer, o que facilitaria o processo de homopolimerização caso a temperatura teto seja atingida[68].

Os iniciadores devem ser escolhidos baseados nos fatores que possam afetar o seu comportamento durante o processamento: natureza do iniciador e seu respectivo tempo de meia vida, a reatividade e a especificidade deste iniciador em relação à macromolécula, o monômero utilizado, a temperatura para reação e a concentração do iniciador necessária. Todas estas características acabam por afetar as propriedades finais do polímero graftizado. O mecanismo para a geração de radicais livres, a partir de peróxidos, baseia-se na homólise da ligação "O-O" para gerar o correspondente alcóxido radical, como mostrado na figura 14 para o peróxido de dicumila[66]. Na tabela II são apresentados alguns tipos de iniciadores usados em processos de graftização de

poliolefinas por extrusão reativa, com o tempo de meia-vida para várias temperaturas (temperatura de processamento).

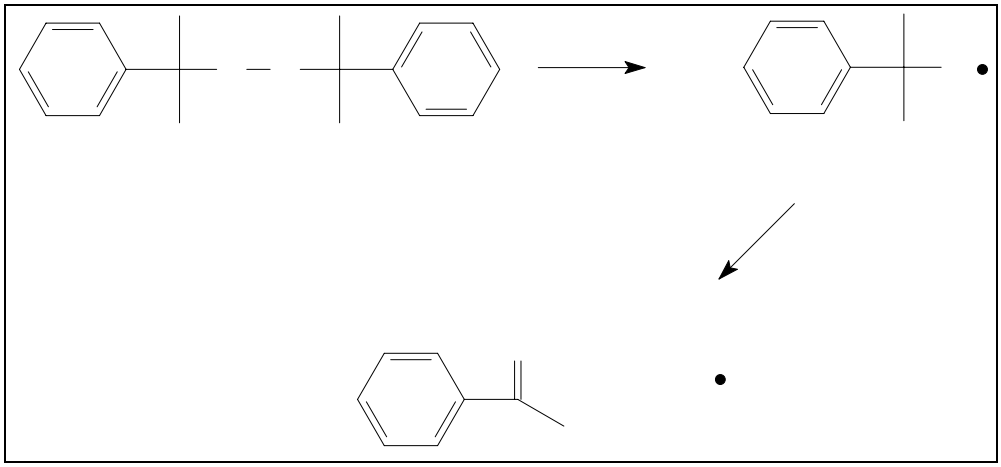
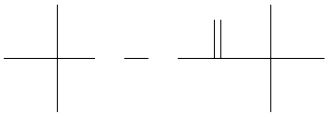
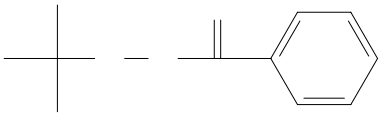
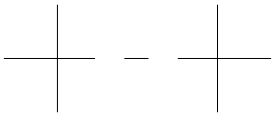
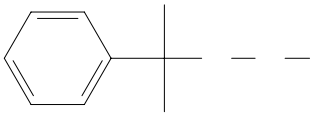


Figura 14 – Esquema de decomposição térmica do peróxido de cumila.

Tabela II - Exemplos de iniciadores mais usados em processos de grafitização de poliolefinas por extrusão reativa, com o tempo de meia-vida [69].

Nome	Estrutura	Tempo de Meia-Vida (min)		
		100°C	150°C	200°C
	Pivolato de tert-butil peróxido	3,6	0,064	0,0027
	Benzoato de tert-butil peróxido	700	4,3	0,076
	Peróxido de Benzoíla	29	0,38	0,013
	Peróxido de Tert-butila	2600	18	0,35
	Hidroperóxido de Cumila	172000	1455	33,56

O tempo de meia vida é definido como o tempo necessário para metade da quantidade inicial se decompor a uma dada temperatura. Como se trata de uma taxa de decomposição, quanto maior a temperatura, menor o tempo de meia vida. Normalmente, em solventes inertes, a reação de decomposição ocorre segundo uma cinética de Arrhenius de primeira ordem.

Há uma temperatura mínima para início da reação de decomposição, e esta é dependente diretamente da energia de ativação. O consumo do peróxido, após fornecida a energia necessária, será determinada pela constante de velocidade máxima. Tanto a energia de ativação, quanto a constante de velocidade dependem da natureza química do peróxido. Hidroperóxidos, como visto na tabela 2, tendem a ser mais estáveis que seus similares com dois radicais orgânicos.

A pressão também influencia no tempo de meia vida. A ligação O-O do peróxido alonga-se no estado de transição, antes da cisão, sendo dificultada com o aumento da pressão do sistema. Porém o efeito da pressão é em menor intensidade quando comparado com a temperatura. Por exemplo, aumentando-se a pressão da

atmosférica para 3000 bar, aproximadamente se duplica o tempo de meia vida, em comparação, uma redução de 5 a 10 graus na temperatura tem o mesmo efeito[69].

Desta forma, a escolha do iniciador vai depender principalmente da temperatura da reação. Deve-se garantir que, a uma temperatura em que não ocorra a decomposição do polímero base e nem a homopolimerização do agente modificante, o iniciador tenha um tempo de meia vida curto, para que seja capaz de formar os radicais livres necessários, sem comprometer o tempo total do processo,.

Importante ressaltar que durante a reação de decomposição alguns peróxidos podem gerar subprodutos, impossibilitando o seu uso para determinados fins como, por exemplo, alimentícios e farmacêuticos[69]

3.3.3. MODIFICAÇÃO DE EVA COM ANIDRIDO MALEICO

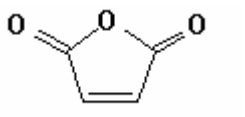


Figura 15: Anidrido Maleico

O conhecimento sobre a modificação via radical livre de anidrido maleico em diferentes polímeros tem sido obtido através de experimentos realizados em solução a temperaturas inferiores a 100°C [70]. A especificidade do hidrogênio abstraído da cadeia principal pelo iniciador depende do complexo polar formado e dos fatores estereoeletrônicos[71]. Contudo, para substratos simples de hidrocarbonetos, o produto pode ser previsto baseado simplesmente na energia relativa de dissociação da ligação "C-H". No caso do polipropileno, a reação de grafitização na presença do anidrido

maleico se dá preferencialmente pela abstração do hidrogênio formando um radical em um carbono terciário mais estável, conforme pode ser visto na figura 16-a, ao invés da formação de um radical sobre um carbono secundário ou primário, conforme figuras 16 b e c.

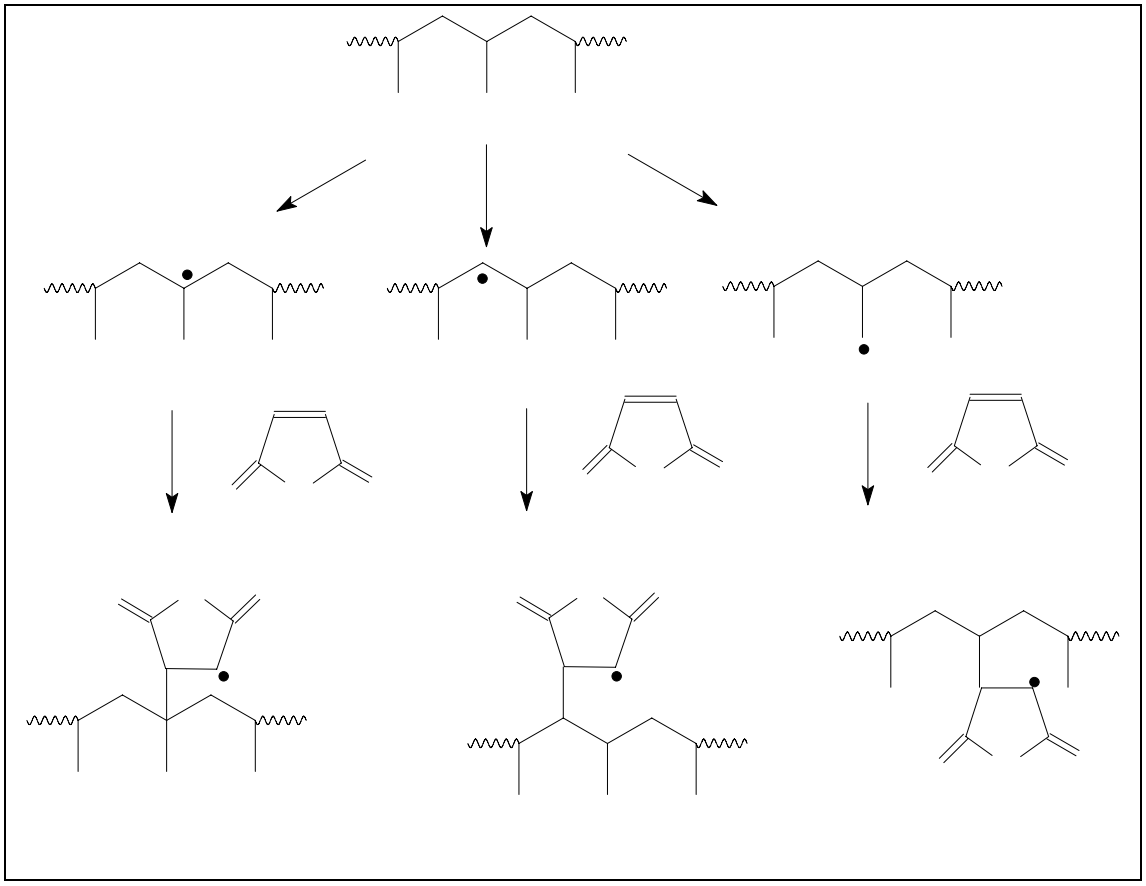


Figura 16 – Possíveis posições de grafitização de polipropileno com anidrido maleico.

Com um histórico de mais de 20 anos, a introdução do anidrido maleico em polímeros é um dos processos de grafitização mais estudados [72,73] . A graftização em fase fundida tem sido feita em polietileno[73], em polipropileno[74], poli(etileno-propileno)[75] e polipropileno atático[76,77].

No estudo de *Modificação química do EVA para utilização como agente interfacial*[61] foi realizada a reação de grafitização de EVA-8mol% com AM sem peróxido, de modo a avaliar o efeito do cisalhamento na capacidade de incorporação do AM. Assim foi possível ter uma visão da capacidade de reticulação do sistema e da

incorporação de anidrido maleico no EVA. Os resultados das reações são mostradas na Tabela III[61].

Os ensaios foram feitos a temperaturas pré-estabelecidas (170ºC e 190º). O tempo de reação foi de 10 minutos. Não foi utilizada atmosfera inerte na câmara de mistura.

A determinação do grau de incorporação de anidrido maleico não pode ser feita através do cálculo do índice de carbonilas (Ic) porque as bandas de absorção no infravermelho correspondentes ao grupo anidrido apresentam-se sobrepostas às bandas de absorção dos grupos acetato do EVA. Assim, os valores de incorporação foram obtidos por titulação dos produtos modificados na câmara de mistura, após purificação por extração do excesso de anidrido maleico com acetona, em sistema sob refluxo, por três horas.

Considerando-se os valores de incorporação determinados, pode-se observar que o aumento da concentração de anidrido maleico produz um aumento no grau de incorporação, e este efeito é maior se temperatura do sistema é elevada.

A diminuição do índice de fluidez mesmo sem a utilização de peróxido pode ser devida à ocorrência de um certo grau de entrecruzamento entre as cadeias.

Tabela III Reação do anidrido maleico com EVA-8 mol% em câmara de mistura na ausência de peróxido. Obtenção do EVA-AM[61].

Anidrido Maleico (%)	**Peróxido (%)**	**Temperatura (ºC)**	**Teor de Incorporação (%)**	**Adesão Força (N)**	**Índice de fluidez (g/10min)**
Adesivo B-EVA	-	-	0,06	17	2,13
EVA-8 mol%	-	-	0,00	4	1,90
0,5	-	170	0,02	6	1,07
1,0	-	170	0,07	7	-
2,0	-	170	0,09	10	-
0,5	-	190	0,06	5	-
1,0	-	190	0,07	-	-

2,0	-	190	0,12	-	-

Ainda no mesmo estudo[61], para verificar o efeito de adesão dos EVA-AM, filmes do material não purificado foram prensados a 190ºC por cinco minutos. Estes filmes foram colocados entre filmes de poliamida e prensados a 200ºC por dois minutos. As estruturas multicamadas foram, então, ensaiados quanto à sua adesão.

Os resultados de adesão parecem mostrar que um alto teor de anidrido maleico livre no EVA-AM induz uma perda na capacidade de adesão do sistema. Pode-se sugerir que o anidrido maleico livre interage com os pontos passíveis de reação, enquanto o anidrido grafitzado no EVA, devido à sua restrição de movimento, tem seu processo de adesão dificultado.

Foi realizado, ainda, um conjunto de reações utilizando como iniciador o peróxido LUPEROX 101, a 170ºC. A tabela IV mostra as composições dos sistemas.

Os valores dos torques finais dos sistemas mostram que um aumento do teor de peróxido presente aumenta o grau de reticulação, fato que é confirmado pelos valores dos índices de fluidez.

Tabela IV Reações de modificação do EVA com AM utilizando o LUPEROX- 101[61]

AM (% p/p)	**Luperox (%)**	**Torque final (N.m)**	**Grau de incorporação (%)**	**Grau de reticulação (%)**	**Índice de fluidez (g/10min)**
2	-	-	0,09	0	1,05
2	0,02	6,5	0,2	0	0,5
2	0,04	8,2	-	-	-
2	0,2	11,3	0,9	76	Muito pequeno

3.3.4 MODIFICAÇÃO DE EVA COM ÁCIDO FUMÁRICO (AF)

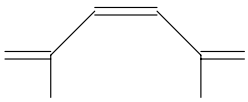


Figura 17: Ácido Fumárico

Vários trabalhos envolvendo a graftização de dialquil maleatos e fumaratos podem ser encontrados na literatura. A graftização em polipropileno foi estudado por Benedetti e colaboradores[78] e por Ruggeri e colaboradores[79] . Na literatura especializada pode ser também encontrado a graftização do PE e do EP com ácido fumárico[80,81].

O ácido fumárico é menos volátil do que o anidrido maleico, menos tóxico, porém menos reativo também. Muitos estudos têm utilizado sistemas de reação por solução e poucos têm feito esta grafitização usando extrusão reativa[82, 83].

Estudando a grafitização de ácido fumárico em polietileno, Aglietto e colaboradores[84], usando técnica de análise por RMN, determinaram que a introdução do ácido fumárico se dá com o radical se formando no carbono secundário, onde o ácido é introduzido[84], como mostrado na figura 18.

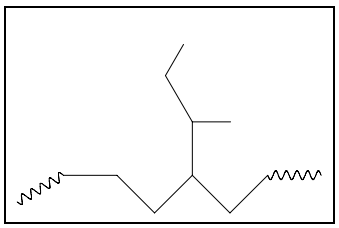


Figura 18 – Graftização de Ácido Fumárico na cadeia principal do polietileno usando extrusão reativa.

No estudo de *Modificação Química do EVA*[61], a utilização do ácido fumárico como agente promotor de adesão foi feita visando avaliar o comportamento de uma série de compostos carbonilados e a necessidade de se produzir adesivos iônicos (sais de sódio e zinco).

Na tabela V podem ser observados os teores de incorporação de ácido fumárico em relação a concentrações de peróxido e de ácido fumárico nas reações de grafitização em câmara de mistura.

Tabela V Reação do ácido fumárico com EVA-8mol% em câmara de mistura na ausência de peróxido. Obtenção do EVA-AF[61]

Ácido Fumárico (% p/p)	**Peróxido (% p/p)**	**Temperatura (ºC)**	**Teor de Incorporação (%)**	**Adesão Força (N)**	**Índice de fluidez (g/10min)**
EVA-8 mol%	-	-	0,00	4	1,90
1,0	0,1	170	0,33	5,0	-
2,0	0,1	170	0,53	8,77	-
1,0	0,2	170	0,55	-	-
2,0	0,2	170	0,80	19	-

A análise dos produtos por cromatografia de permeação em gel (GPC) mostrou uma distribuição bimodal do peso molecular, sugerindo a formação de poli(ácido fumárico). Assim, para determinação do índice de incorporação, os produtos foram inicialmente dissolvidos em tolueno e precipitados em etanol, com o objetivo de eliminar o poli(ácido fumárico) presente. Após análise por GPC do produto precipitado observou-se o desaparecimento de um dos picos no cromatograma, comprovando tratar-se do poli (ácido fumárico).

Após a purificação, os polímeros foram novamente dissolvidos em tolueno e titulados com solução padrão de KOH etanólica para determinação do grau de incorporação de ácido fumárico.

No caso da reação de ácido fumárico e polietileno, não se observa formação de homopolímero do ácido. Possivelmente isto esteja associado à menor polaridade do polietileno em relação ao EVA.

Nos testes de delaminação verificou-se a ocorrência de picos de maior resistência mecânica em alguns sistemas. A adesão foi boa, entretanto, este adesivo não se qualifica como um adesivo de boa performance para filmes de poliamida, sendo utilizado para outras finalidades (adesão polímero-metal, por exemplo).

3.3.5.MODIFICAÇÃO DE EVA COM ANIDRIDO MALEICO (AM) E ÁCIDO FUMÁRICO (AF)

O passo seguinte dentro do estudo de *modificação química do EVA*[61] , foi avaliar a relação entre ácido fumárico e anidrido maleico. Considerando que o ácido fumárico apresentou um maior grau de incorporação que o anidrido maleico, foi feita uma reação utilizando uma mistura de ácido fumárico e anidrido maleico, visando avaliar se o AF poderia atuar como promotor da incorporação do AM. Os resultados são apresentados na tabela VI a seguir

Tabela VI. Reação do ácido fumárico; anidrido maleico com EVA 8mol% em câmara de mistura [61]**.**

AM (% p/p)	AF (% p/p)	DCP (% p/p)	Teor de incorporação (%)	Força de adesão (N)	IF (g/10 min)
-	-	-	0,00	4	1,90
1,0	-	0,0	0,07	-	-
1,0	1,0	0,0	0,21	-	-
1,0	1,0	0,2	-	-	-

Na reação sem peróxido observou-se uma diminuição no torque do sistema com o tempo, indicando que as reações de entrecruzamento de cadeias diminuem à medida que o material é processado. Entretanto, na reação em que foi adicionado 0,2% de peróxido observou-se o aumento do torque com o decorrer do experimento, sugerindo uma reticulação do produto de reação.

Verificou-se que a presença de ácido fumárico aumentou a incorporação de anidrido maleico em cerca de três vezes. Entretanto, a capacidade adesiva do material mostrou-se muito pequena.

3.3.6 MODIFICAÇÃO DE EVA COM METACRILATO DE GLICIDILA (GMA)

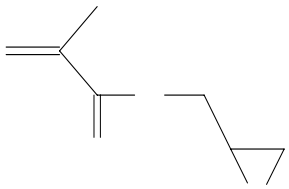


Figura 19: Metacrilato de glicidila

O grupamento epóxi presente no metacrilato de glicidila torna este um monômero muito utilizado para modificação de resinas devido a sua boa reatividade.

A figura 20 representa algumas reações comuns para sistemas modificados por GMA.

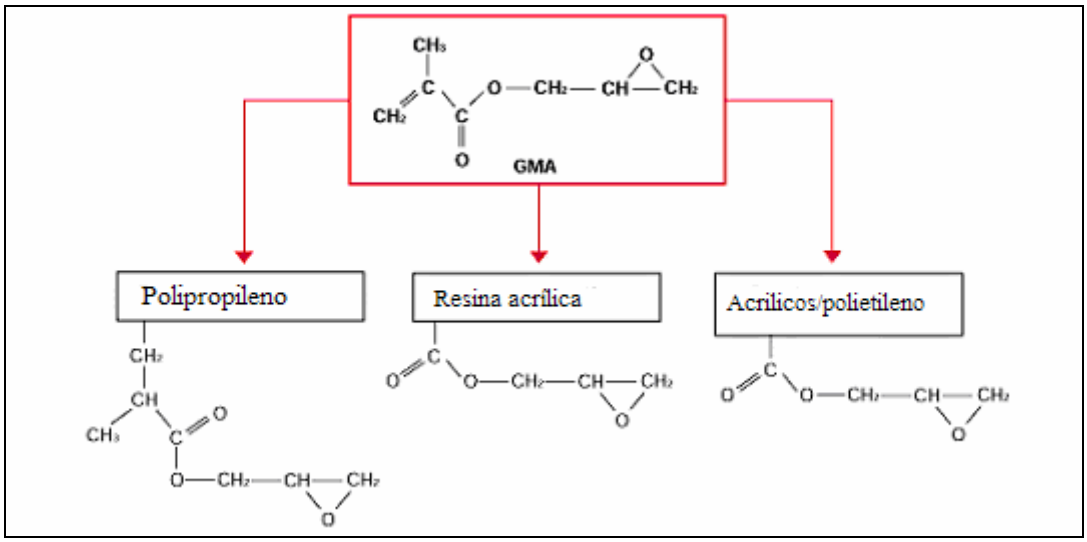


Figura 20: Representação de algumas reações comuns para metacrilato de glicidila e alguns polímeros como polipropileno, polímeros acrílicos e polietileno

Ainda no estudo de modificantes[61], o metacrilato de glicidila foi o monômero que apresentou a melhor resposta, entre os três testados anteriormente, em termos de adesão para sistemas com poliamida. A tabela 7 apresenta a relação entre o monômero, teor de peróxido e adesão dos sistemas testados.

Tabela 7 – Reação do metacrilato de glicidila com EVA – 8mol % em câmara de mistura [61]

Metacrilato de glicidila (%)	DCP (% p/p)	Teor de Incorporação (%)	Adesão Força (N)	Índice de fluidez (g/ 10 min)
-	-	0,00	4	1,90
1,0	0,1	0,24	32	-
2,0	0,1	0,23	45	-
1,0	0,2	0,31	31	-
2,0	0,2	0,20	21	-

Na reação em que foi adicionado 0,2 % (p/p) de peróxido observou-se o aumento do torque com o decorrer do experimento, sugerindo uma reticulação do produto da reação.

Os resultado dos testes e delaminação mostram que a funcionalização do EVA com metacrilato de glicidila produziu materiais com boas características adesivas para filmes de poliamida. Todavia o GMA é um produto importado e de custo relativamente elevado.

3.4 ADESIVIDADE:

A adesão entre dois substratos é baseada em duas forças: a força adesiva, entre o substrato e o adesivo, e a força coesiva, interna do adesivo. O melhor adesivo será aquele que apresentar o melhor balanço entre estas duas forças. Isto significa que o rompimento da interface ocorre no mesmo momento do colapso do polímero. Para obtenção deste equilíbrio muitas vezes a estrutura do adesivo pode ser modificada. Em outros casos, o próprio substrato pode ser modificado.[85]

A superfície do substrato pode ser adequadamente preparada pela modificação das características de aspereza superficial, seja por meios mecânicos, tratamento térmico para oxidação da superfície ou oxidação química. Um outro método é a utilização dos chamados "*primes*", que são resinas intermediárias com uma boa interação com o substrato e com o adesivo, funcionando como agentes intermediários de promoção da adesão. Quanto maior a área superficial do substrato, maior a possibilidade de interações e a ancoragem do adesivo.

Não existe um método padrão universal para determinação da adesividade, um dos mais comuns é o de delaminação[12]. Neste teste, duas tiras do substrato que foram unidas são submetidas a um ensaio de tração. O formato da amostra remete a uma letra "T", sendo então o método conhecido por delaminação T[12].

Neste tipo de ensaio é importante que o ângulo de delaminação seja sempre o mesmo entre os diferentes corpos de prova. Outro parâmetro importante é a temperatura. Quanto maior a temperatura, menor a força de tração necessária para

delaminação, podendo levar a um colapso coesivo. Por último, a velocidade em que o teste é aplicado também é importante. Quanto maior a taxa, mais facilmente o rompimento da amostra pode ser observado. Este tipo de falha é mais comum em adesivos de altíssima viscosidade. Por estes motivos, os testes para serem representativos, devem ser realizados sob a mesma taxa constante de velocidade e em ambiente climatizado.

Normalmente, nos gráficos de tensão obtidos um ruído randômico é observado. Isto é devido a irregularidades na espessura da película adesiva e/ou contaminações locais como, por exemplo, digitais. Este tipo de situação é enfrentado na prática e pode comprometer a performance do produto.

Um aumento do índice de fluidez da resina reduz o efeito das forças coesivas. Um mesmo adesivo pode ser avaliado em várias viscosidades até encontrar-se o ponto onde há mudança de colapso coesivo para adesivo e vice-versa. Provavelmente este será o ponto de melhor performance e equilíbrio[86].

Especificamente em relação ao EVA, a influência da viscosidade é muito maior que o conteúdo de acetato de vinila no copolímero, como se poderia supor. Mudanças radicais no conteúdo de VA, mas de resinas de índice de fluidez idêntico, têm desempenhos similares.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. López, B.; Arizaga, B.; Peña, F. – Obtención de Aditivos Alimentarios por Oxidación de Limoneno www.uam.es /departamentos /ciências /qorg /docência /qo/I3/pral.html

2. Kalemba D.; Kunicka A.; Current Medicinal Chemistry, Volume 10, Number 10, 2003, pp. 813-829(17) (2003).

3. Caner, C. Hernandez R.J., Pascall, V.M; Packing Technology and Science; 17; 139-153 (2004)

4 Gamarra, F.M.C.; Sanakanaka, L.S.; Tambourgi, E.B.; Cabral, F.A. – *Brazilian Journal of Chemical Engineering* Vol 23 pp 147 – (Jan 2006)

5 Mattoso, E.; Estudo de fragrâncias amadeiradas da Amazônia, Dissertação de defesa de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas . Campinas, SP, sn, (2005)

6. Yamanaka, H. T., Relatório sobre sucos cítricos, CETESB , (2005)

7. http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/agosto2004/ju263pag4a. html <17/04/2006> (anexo 8.25)

8 Krishnaiah, Y.S.R..; Satyanarayana, V.; Bhaskar, P. *International Journal of Pharmaceutics* Vol 247 pp 91-102 (2002)

9. http://www.news.cornell.edu/ releases/ Jan05/ Orangeplastic.deb. html <17/04/2006> (anexo 8.25)

10. Coates, Geoffrey; Byrne, C.; Allen, S. Journal of the American Chemical Society (setembro -2004)

11 Spector, R.J.; McCarthy, S.P. "Interfacial agents for blends of polystyrene and ethylene-vinyl alcohol copolymer" - Polymer Preprints, 560 (1990)

12. E.I. Du Pont de Nemous and Company http:// www. dupont. com/ packing /products /resin / H-29107.html

13 Cognard, P.; Bonding of Composite materials Part I: General understanding and rules, Special chem.,(March 2006)

14 Koopmans, R. J.; Van Der Linden, R.; Vansant, E.F.; Quantitativa Determination of the Vinylacetate Content in Ethylene in Ethylene Vynil Acetate Copolymers- A Critical Review Polymer Engineering and science, , vol 22 , (October 1982)

15 Sakai, R. H. Revista Tecnicouro, vol. 82 ago/set, p. 39-42 (1991).

16 Bianchi, A.Z.; Zeni, M.; Ferreira, C.A.; Caracterização de Resíduos de Copolímeros de etileno Acetato de Vinila – EVA . Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 15, p73-78,(2005).

17. Barbosa, R.V.; Soares, B.G.; Moraes M.A.R., Moreira, A.C.F. Macromolecules, 29, 416 (1996).

18. Katz, H.S., Milewski, J. V.; Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics. Van Nastrand Reinhold Company, London (1978).

19. Boletim Técnico do Produto – Tritheva TN 2020. Copolímero de EVA. Petroquímica Triunfo, dezembro (2004).

20. González, O.; Monõz, M. E.; Santamaria, M.; Garcia-Morales, F.J.; Partal, P. Europeu Polymer Journal, vol. 40, p. 2365-2372 (2004).

21. Duntov, R.A.; Krundel, V.; Chinavea, G.M; Copolymers of ethylene with vinyl acetate. Addition Plastics (1998)

22. Barbosa, R.V.; Soares, B.G.; Gomes, A.S. Journal of Applied Polymer Science, vol. 47, p. 1411 (1993).

23. Barbosa, R.V.; Baumhardt Neto, R.; Mauler, R. S., Gorga, C.J.P.; Journal Applied Polymer Science, vol. 84, p. 1555 (2002).

24. Barbosa, R.V.; Soares, B.G.; Covas, J.C. Journal of Applied Polymer Science, **65**, 2141(1997)

25. Nascimento, R. S. V.; *The potential of Brazilian oil shale as a filler for thermoplastics – Ph.D. Thesis*, Cranfield Institute of Technology School of Industrial Sciences. 1987.

26 Barbosa, R.V. e Colaboradores, Macromolecular Reports **A32**, 663 (1995).

27. Moraes, M. A.; Moreira, A. C.; Barbosa, R. V.; Soares, B. G.; Gomes, A. S. Macromolecules, vol. 29, no. 1, p. 416-422 (1996).

28. Jansen, P.; Gomes, A. S.; Soares, B. G. Journal of Applied Polymer Science, vol. 61, p. 591-598 (1996).

29. Soares, B.G; Colombaretti, R.S.C. *J. Applied Polymer Science,* **72**(14),1799 (1999).

30. World Speciality PE Copolymer Resins Types, Producers and Consumption Trends. Townsend Polymer Services & Information. Houston (2004).

31. Manual de Operação de EVA. Petroquímica Triunfo S/A. Rev.5. Triunfo (2003).

32. Rabello, M. Aditivação de Polímeros, Artliber –SP- Brasil (1997)

33. Kapfer,K; Sämann, J 4º Curso de Extrusão Dupla Rosca, São Paulo (2003).

34. Borschiver, S.; Guimarães, M. J. O. C.; Santos, T. N.; Silva, F. C., Brum, P. R. C. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, no. 4, p. 245-248 (2005).

35. Mano, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia, Edgard Blucher, São Paulo (1991).

36. Benatti, R. Natural polymers and agrofibers based composites, E., Frollini, A. L. Leão e L. H. C. Mattoso (ed.), São Carlos (2000).

37. Coutinho, F. M. B. ; Costa, T. H. S.; Suarez, J. C. M. & Melo, D. P. Polymer Testing, vol. 19, p. 625 (2000).

38. Joseph, K.; Thomas, S.; Pavithran, C.; Brahmakumar, M. Journal of Applied Polymer and Science, vol. 47, p. 1731 (1993).

39. Liu, Z.H.; Zhu, X.G.;Li, Q.; Qi, Z.N.; Wang, F.S.; Polymer; vol. 39, no.10, p. 1863-1868 (1998).

40. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. ; Polymer Handbook; 4a Edition; John Wiley & Sons, Inc. (1999).

41 Lee, S. Y.; Kim, S. C.; Journal of Applied Polymer Science, vol. 68, p. 1245-1256 (1998).

42. Hummel, D.O.; Atlas of polymer and Plastics Analysis, vol. 2; New York (1988).

43. Badawy. M. Polymer Testing, vol. 19, p. 341-348 (2000).

44. Hutley, J.T.; Darlington, M.W. Polymer Commun, vol. 26, p. 264-267 (1985).

45. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Vol. 17; Jonh Wiley & Sons; New York, (1989).

46. Fu, Q.; Wang, G.; Shen, J.; Journal of Applied Polymer Science, 1993, 49 - Li, D. M.; Zheng, W. G.;Qi, Z. N.; Journal Material Science, vol. 29, p. 3754 (1994).

47. Barbosa, R.V., Baumhardt Neto, R., Mauler, R. S., Gorga, C.J.P.; *Polymer Testing*; 2001, **20**, 357 (2001).

48. Natchigall, S.M.B.; Felix, A.H.O.; Ojeda, T.;Mauler, R.S., *Polímeros – Ciência e Tecnologia*,**VIII (4),69** (1998).

49. Natchigall, S.M.B.; Stedile, F.C.; Felix, A.H.O.; Mauler, R.S., *Journal of Appplied Polymer Science*, **72**, 1313 (1999).

50 Beyer, G; *International Polymer science and Technology*, 22(8), T/39 (1995)

51. Carey, A. F.; Sunberg, R. J.; Advanced Organic Chemistry; Plenum Press; New York; 2a Ed; (1984)

52. Epstein, B.N. *US Patent 4174358*(1979)

53. Heucher, R.; Wichelhaus, J.; Schueller, K.; Sieggfried, K.; Rossini, A. *US Patent 5548027* (1996).

54. Hwa, I. *US Patent 4861676* (1989).

55. Whitehouse, R.S.; Reed T.F. *US Patent 5747559* (1998).

56. Galichon, J.P. *US Patent 4743413* (1998).

57. Lyden, R.M.;Mclaughlin, R.A.; Chriss, H.T.;Buck; C.M; Potter, D.R.; Vicent, S. M. *US Patent 5843268* (1998).

58 Mueller, W.B.; Schirmer, H.G.; Schoenberg, J.H., Weinberg, A.S. *US Patent 4188443* (1980).

59. Sakurai, R.; Saito; T.; Kotsubo, H. *US Patent 5932339*(1999).

60. Natchigall, S.M.B.; Baumhardt Neto, R., Mauler, R.S., *Polymer Engineering & Science*, **39**(4), 630 (1999).

61. Barbosa, R.V, Natchigall, S.M.B. *Modificação química de EVA para utilização como agente interfacial*, UFRGS- Petroquímica Triunfo, Porto Alegre, (2001).

62 March, J.; *Advanced Organic Chemistry*, Jonh Wiley & Sons; 3ª Ed; New York; (1985)

63. Carroll, F. A.; *Perspectives on Structuture and Mechanism in Organic Chemistry*; Brooks/Cole Publishing Company; New York; (1998)

64 Moad, G.; Prog. Polymer Science 24 81-142. (1999)

65. Bremner T, Rudin A. Journal of. Applied Polymer Science 1993 (49) 785-798

66. Moad G, Solomon DH. The Chemistry of Free Radical Polymerization. Oxford, (1995).

67. Roover B. Devaux J. Legras R;. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemestry: 34 – 1195-1202 (1996).

68. Bray T, Damiris S, Grace A, Moad G, O'Shea M, Rizzardo E, Van Diepen G. Macromolecular Symposium : 129- 109-118. (1998)

69 Catálogo de Informações Técnicas sobre Peróxidos Orgânicos- ArChema Chemicals (2006)

70. Zytowski T, Fischer H. Journal of American. Chemistry. Society 119: 12869-12878. (1997)

71. Tedder J.M., Angew. Chem., Int Ed Engl 1982. 21: 401 (1982).

72 Gaylord, N.G.. In: Xanthos M, editor, Reactive Extrusion, Munich: Hanser, p 55 (1992).

73. Samay, G.; Nagy T.; White, J.L;. Journal of. Applied Polymer Science, 56, 1423-1433. (1995)

74. Watanable Y.; Hatakeyama T.; Journal of Applied Polymer Science, 37: 1141-1145. (1989)

75. Gaylord, N.G.; Mehta, N., Mehta, R.; Journal of Applied Polymer Science. 33: 2549-2558. (1987)

76. Garcia-Martinez J.M., Laguna O., Collo E.P., Journal of Applied Polymer Science 65: 1333-1347. (1997)

77. Garcia-Martinez J.M., Laguna O., Collo E.P., Journal of Applied Polymer Science 68: 483-495 (1997)

78. Benedetti E., Aldo D.A., Aglietto M., Ruggeri G., Vergamini P., Ciadeffi F.; Polymer Engineer Science 26:9-14. (1986)

79. Ruggeri G., Agietto M., Petragnani A., Ciardelli F., European Polymer Journal.19: 863-866 (1983)

80. Konar J., Sem A.K., Bhowmick A.K.; Journal of Applied Polymer Science. 48: 1579-1585 (1993).

81. Greco R.,Riva F.,. Musto P.V.,. Maglio G.;. Journal of Applied Polymer Science. 37 789-801 (1989).

82 Rosales C., Perera R, Ichazo M., Gonzalez J., Rojas H., Sanches A., Barrios A.D.; Journal of Applied Polymer Science: 70: 161-176 . (1998)

83. Rosales C., Marques L., Gonzalez J., Perera R., Rojas B., Vivas M., Polymer Engineering Science. 36: 2247-2252. (1996)

84 Aglietto M., Bertani R., Ruggeri G, Segre A.L.; Macromolecules. 23: 1928-1933 (1990)

85. Rossignoli, Paul; *Adhesion of Thermoplastic Coatings to Non-Porous Substrates,* Polymers, Laminations & Coatings conference – Canadá (1996)

86. Berejka, A., "Reengineering PSA Manufacture for VOC Reduction and Energy Savings," *Adhesives Age*, (1997)

87. Hu G.H., Sum Y., Lambla, M., Polymer Engineering Society. 36:676-684 (1996)

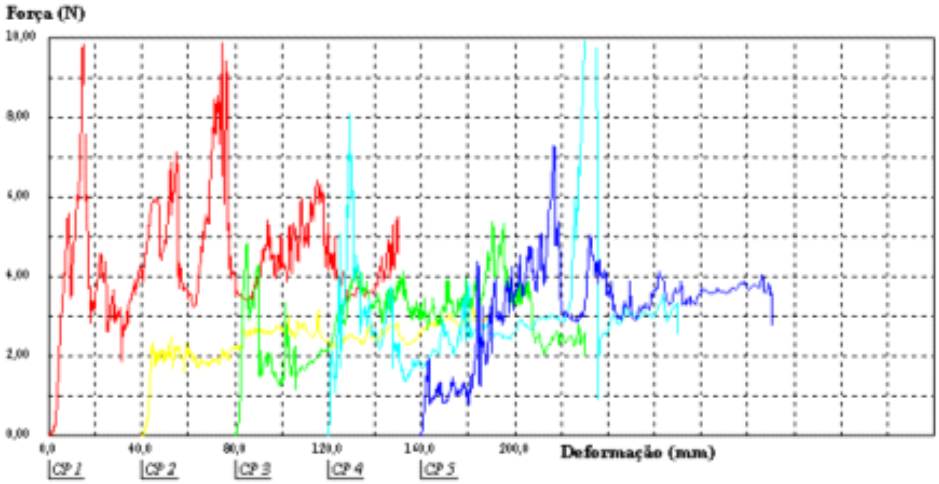
88. Phan T.T.M., Denicola A.J.J., Schadler L.S. ;Journal of. Applied. Polymer. Science. 68: 1451-1472 (1998)

8-ANEXOS

8.1 - Ensaio de delaminação para reação de EVA-8 mol%, PB 0,01% (p/p) e OL 3% (p/p), com prensa a 200ºC.

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **10/03/2005** Hora: **10:28:23** Trabalho n° **1136**
Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**
Ident. Amostra: >>STA Nº: Amostra: **DCP 0,1% OL 3%** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	10,21	1,88	4,69
CP 2	3,18	1,73	2,46
CP 3	5,39	1,19	3,22
CP 4	12,88	0,93	3,24
CP 5	7,33	1,29	3,60
Número CPs	5	5	5
Média	7,797	1,401	3,442
Mediana	7,326	1,289	3,241
Desv.Padrão	3,839	0,3925	0,8098
Coef.Var.(%)	49,24	28,02	23,53
Mínimo	3,185	0,9265	2,464
Máximo	12,88	1,876	4,687



8.2 - Ensaio de delaminação para reação de EVA 8mol%, PB 0,01% (p/p) e OL 3% (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

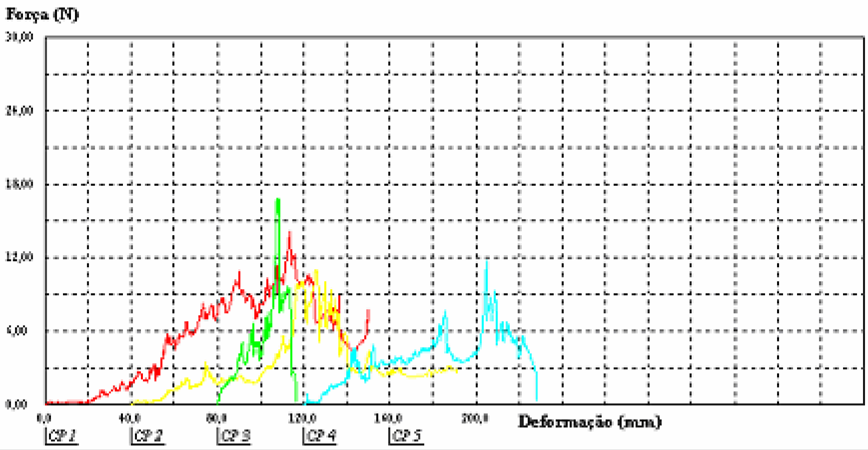
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **10/03/2005** Hora: **13:30:23** Trabalho nº **1143**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>> STA Nº: Amostra: **OL 3% (210°C)** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	14,26	0,51	6,33
CP 2	11,09	1,50	3,99
CP 3	16,90	-0,27	0,94
CP 4	11,78	-0,23	3,71
Número CPs	4	4	4
Média	13,50	0,3778	3,744
Mediana	13,02	0,1412	3,852
Desv.Padrão	2,640	0,8294	2,209
Coef.Var.(%)	19,55	219,5	59,00
Mínimo	11,09	-0,2689	0,9389
Máximo	16,90	1,498	6,333



8.3 Ensaio de delaminação para reação de EVA 8mol% e PB 0,01% Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

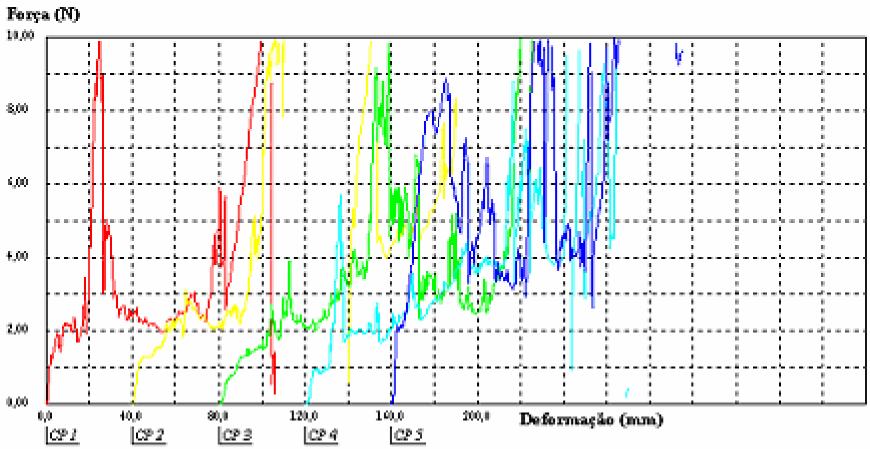
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **10/03/2005** Hora: **10:47:57** Trabalho nº **1137**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >> STA Nº. Amostra: **DCP 0,01%** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	12,59	-0,22	3,32
CP 2	31,72	0,58	9,93
CP 3	10,07	1,75	3,66
CP 4	17,66	-0,04	3,88
CP 5	33,93	2,64	8,56
Número CPs	5	5	5
Média	21,19	0,9431	5,869
Mediana	17,66	0,5845	3,875
Desv.Padrão	10,99	1,222	3,130
Coef.Var.(%)	51,87	129,6	53,32
Mínimo	10,07	-0,2158	3,316
Máximo	33,93	2,640	9,935



8.4 Ensaio de delaminação para reação de EVA 8mol%, PB 0,01% (p/p) e óxido de limoneno 0,1% (p/p). Prensa a 200ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

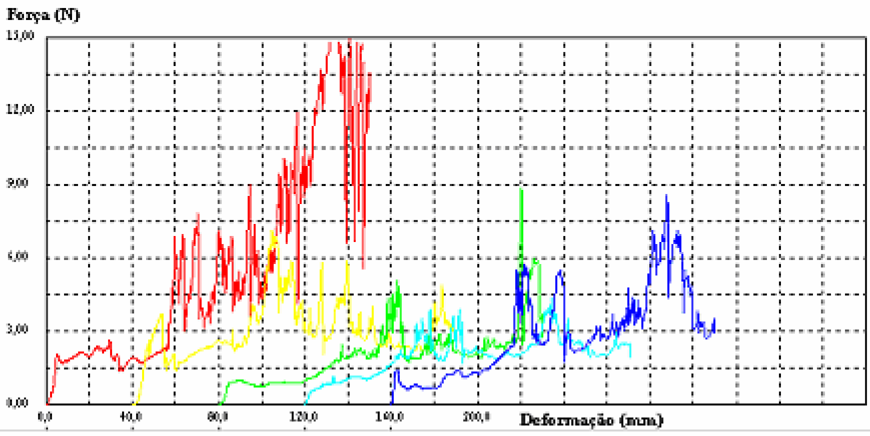
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **10/03/2005** Hora: **11:02:32** Trabalho nº **1138**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>> STA Nº: Amostra: **DCP 0,01% OL 0,1%** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	13,70	1,40	5,07
CP 2	7,17	1,73	3,30
CP 3	5,08	0,84	2,00
CP 4	4,42	1,05	2,26
CP 5	7,41	0,81	2,98
Número CPs	5	5	5
Média	7,556	1,168	3,121
Mediana	7,166	1,053	2,983
Desv.Padrão	3,667	0,3928	1,209
Coef.Var.(%)	48,53	33,64	38,75
Mínimo	4,423	0,8103	1,997
Máximo	13,70	1,730	5,069



8.5 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8 mol%, PB 0,01% (p/p) e OL 0,1 (p/p)%. Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

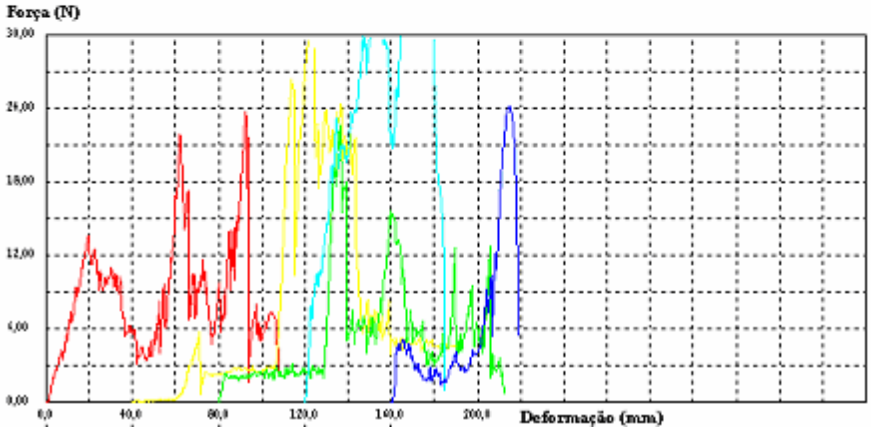
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **10/03/2005** Hora: **11:40:36** Trabalho nº **1139**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>> STA Nº: Amostra: **DCP 0,01% OL 0,1% (210°C)** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	23,76	-0,11	7,53
CP 2	31,30	0,67	10,02
CP 3	22,61	1,95	6,59
CP 4	48,88	-0,59	12,52
CP 5	24,20	-0,84	2,81
Número CPs	5	5	5
Média	30,15	0,2166	7,892
Mediana	24,20	-0,1062	7,528
Desv.Padrão	11,01	1,127	3,661
Coef.Var.(%)	36,53	520,3	46,39
Mínimo	22,61	-0,8366	2,808
Máximo	48,88	1,949	12,52



8.6 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8 mol%. Amostra em branco. Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

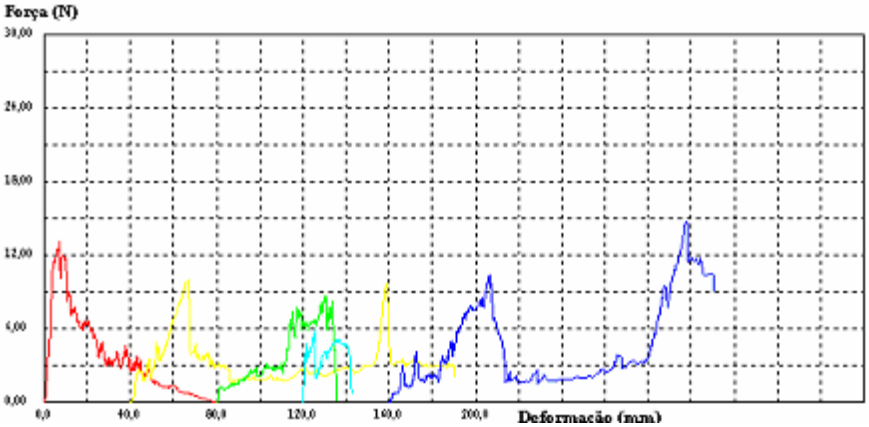
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **10/03/2005** Hora: **12:31:53** Trabalho n° **1140**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>STA Nº: Amostra: **D CP 0% (210°C)** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	5,92	-0,39	0,97
CP 2	10,01	1,63	3,18
CP 3	8,70	-0,15	1,68
CP 4	0,65	-0,49	-0,39
CP 5	10,40	1,48	3,80
Número CPs	5	5	5
Média	7,137	0,4158	1,847
Mediana	8,697	-0,1494	1,680
Desv.Padrão	4,027	1,048	1,689
Coef.Var.(%)	56,43	252,0	91,47
Mínimo	0,6509	-0,4947	-0,3940
Máximo	10,40	1,627	3,803



8.7 Ensaio de Delaminação para amostra de EVA-8 mol%. Amostra em branco. Prensa a 200ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

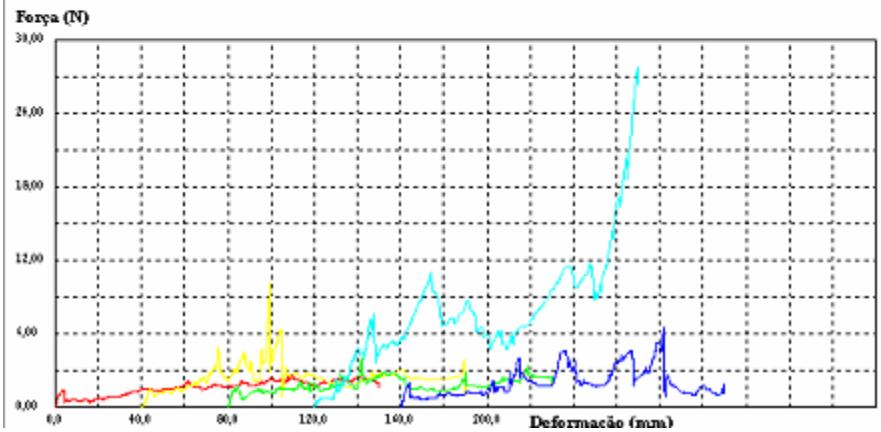
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **10/03/2005** Hora: **12:55:34** Trabalho nº **1141**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>STA Nº: Amostra: **DCP 0%** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	2,62	0,70	1,74
CP 2	10,12	0,94	2,81
CP 3	4,10	1,35	1,90
CP 4	11,65	3,60	7,50
CP 5	6,55	0,97	2,45
Número CPs	5	5	5
Média	7,008	1,514	3,279
Mediana	6,545	0,9730	2,448
Desv.Padrão	3,845	1,191	2,399
Coef.Var.(%)	54,86	78,63	73,18
Mínimo	2,620	0,7007	1,740
Máximo	11,65	3,603	7,502



8.8 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol% e OL 0,1% Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

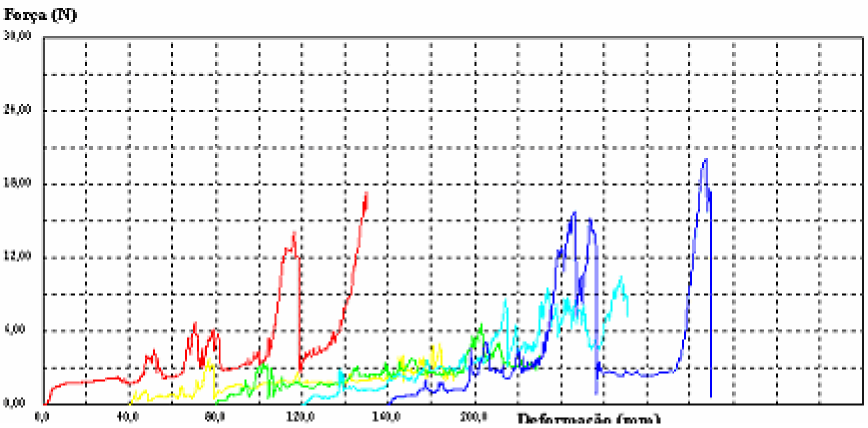
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **10/03/2005** Hora: **13:06:28** Trabalho nº **1142**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >> STA Nº: Amostra: **OL 0,1%** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	14,20	1,73	4,24
CP 2	4,09	0,57	1,85
CP 3	6,64	0,49	2,58
CP 4	9,56	1,15	4,02
CP 5	15,83	0,97	4,64
Número CPs	5	5	5
Média	10,06	0,9810	3,464
Mediana	9,561	0,9664	4,016
Desv.Padrão	4,951	0,5011	1,191
Coef.Var.(%)	49,20	51,08	34,39
Mínimo	4,088	0,4882	1,847
Máximo	15,83	1,730	4,640



8.9 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,01 % (p/p) e GMA 1,0% (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

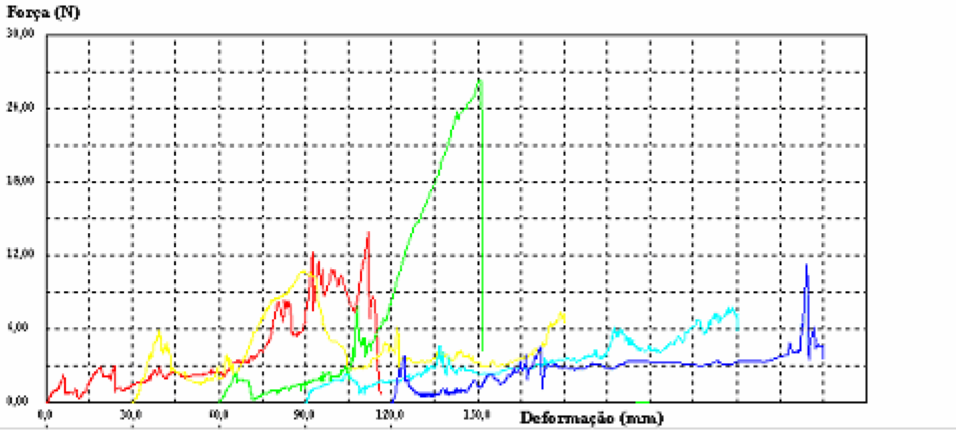
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **14:23:28** Trabalho nº **1432**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **GMA 1,0** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	13,94	-0,10	4,45
CP 2	10,82	1,57	4,76
CP 3	26,41	-1,79	6,78
CP 4	6,16	1,37	3,24
CP 5	4,56	0,89	2,89
Número CPs	5	5	5
Média	12,38	0,3887	4,424
Mediana	10,82	0,8933	4,451
Desv.Padrão	8,683	1,378	1,535
Coef.Var.(%)	70,15	354,5	34,69
Mínimo	4,556	-1,789	2,886
Máximo	26,41	1,571	6,779



8.10 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,01 % (p/p) e GMA 0,5% (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

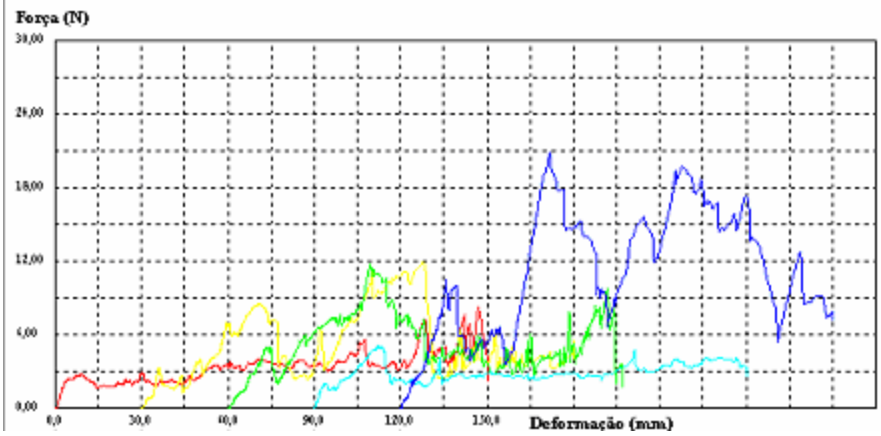
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **14:39:13** Trabalho nº **1433**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **GMA 0,5** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	6,86	1,90	3,34
CP 2	11,99	2,36	6,16
CP 3	11,87	2,59	5,95
CP 4	5,01	1,77	2,83
CP 5	20,95	3,61	13,07
Número CPs	5	5	5
Média	11,34	2,446	6,232
Mediana	11,87	2,361	5,753
Desv.Padrão	6,190	0,7309	4,090
Coef.Var.(%)	54,60	29,89	65,63
Mínimo	5,008	1,770	2,834
Máximo	20,95	3,610	13,07



8.11 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,01 % (p/p) e GMA 0,2% (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

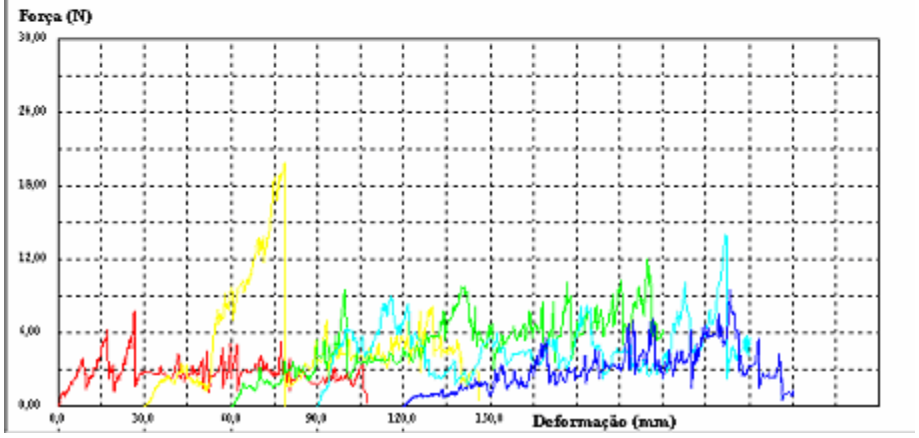
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **14:49:41** Trabalho nº **1434**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **GMA 0,2** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	7,77	-0,42	2,20
CP 2	19,96	-0,40	5,51
CP 3	10,16	2,17	5,39
CP 4	9,27	1,81	4,55
CP 5	9,54	0,92	3,55
Número CPs	5	5	5
Média	11,34	0,8170	4,242
Mediana	9,538	0,9166	4,554
Desv.Padrão	4,900	1,207	1,386
Coef.Var.(%)	43,21	147,7	32,68
Mínimo	7,768	-0,4183	2,199
Máximo	19,96	2,169	5,515



8.12 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,01 % (p/p) e GMA 0,1% (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

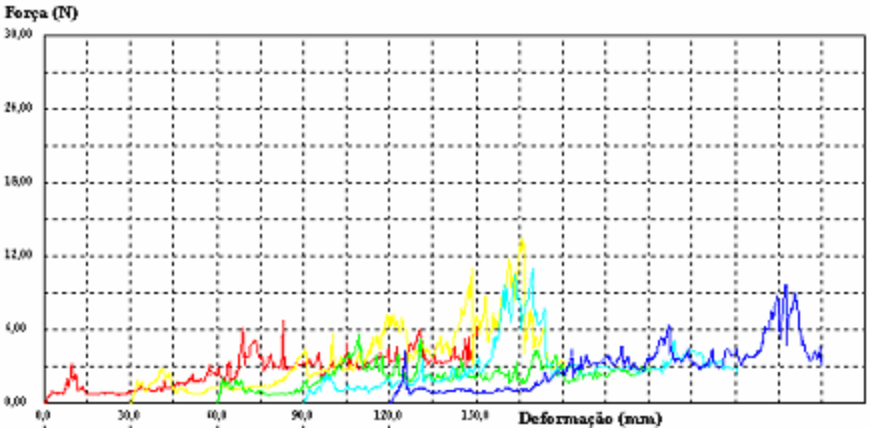
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **15:07:38** Trabalho n° **1436**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **GMA 0,1** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	6,74	0,70	2,69
CP 2	11,01	0,82	3,71
CP 3	5,69	0,74	2,50
CP 4	11,04	0,99	3,40
CP 5	6,40	0,88	2,79
Número CPs	5	5	5
Média	8,175	0,8276	3,017
Mediana	6,738	0,8236	2,790
Desv.Padrão	2,627	0,1139	0,5145
Coef.Var.(%)	32,14	13,76	17,05
Mínimo	5,692	0,7040	2,497
Máximo	11,04	0,9896	3,710



8.13 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,02 % (p/p) e OL 1,0 % (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

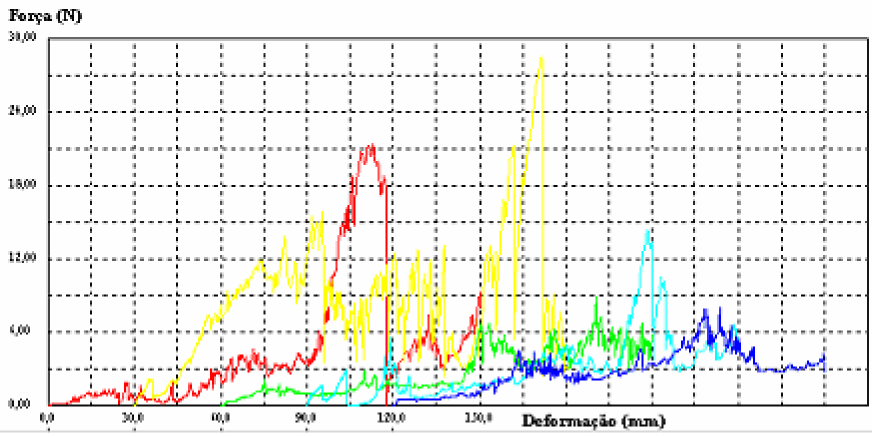
PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **14:58:21** Trabalho nº **1435**
Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**
Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **OL 1,0/0,02** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	21,42	0,04	5,26
CP 2	16,16	2,46	8,93
CP 3	6,82	0,85	2,70
CP 4	14,47	0,49	3,46
CP 5	8,01	0,77	3,33
Número CPs	5	5	5
Média	13,38	0,9252	4,735
Mediana	14,47	0,7704	3,456
Desv.Padrão	6,028	0,9166	2,532
Coef.Var.(%)	45,07	99,07	53,47
Mínimo	6,821	0,04317	2,702
Máximo	21,42	2,464	8,933



8.14 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,02 % (p/p) e OL 0,3 % (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

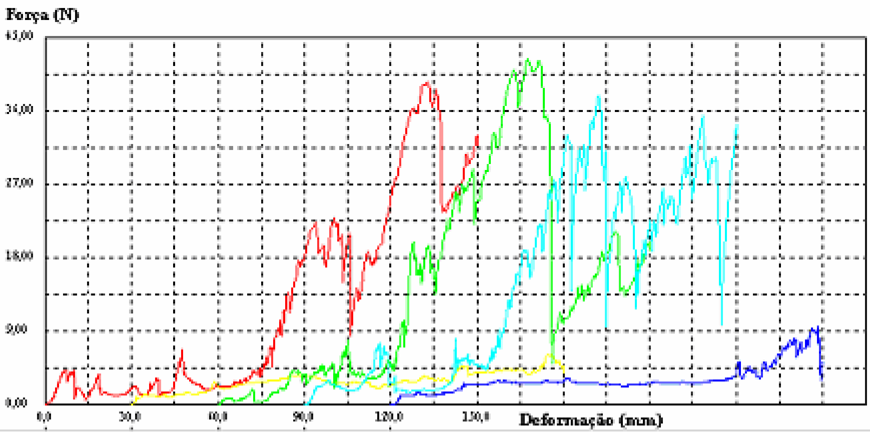
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **15:19:39** Trabalho nº **1437**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **OL 0,3/0,02** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	36,19	1,04	10,39
CP 2	4,86	1,40	3,01
CP 3	42,48	1,89	16,78
CP 4	37,87	1,61	14,80
CP 5	5,39	1,80	2,83
Número CPs	5	5	5
Média	25,36	1,550	9,563
Mediana	36,19	1,614	10,39
Desv.Padrão	18,62	0,3392	6,490
Coef.Var.(%)	73,41	21,88	67,86
Mínimo	4,855	1,043	2,833
Máximo	42,48	1,890	16,78



8.15 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,01 % (p/p) e OL 0,3 % (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

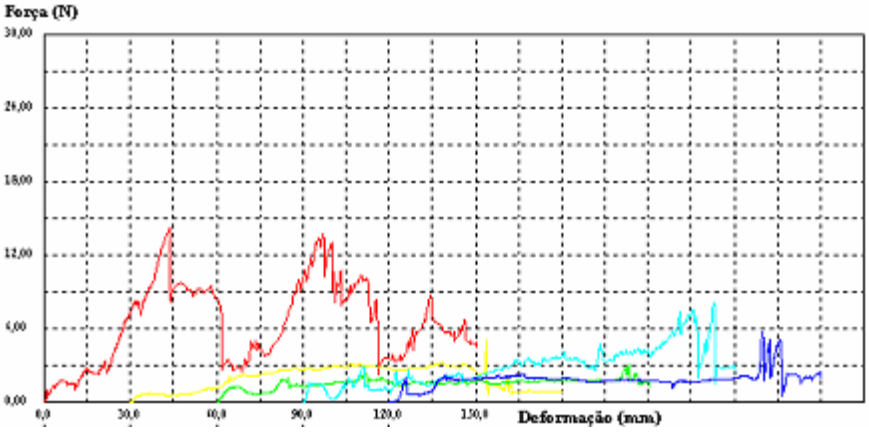
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **15:29:57** Trabalho nº **1438**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **OL 0,3/0,01** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	**14,27**	**2,33**	**7,55**
CP 2	**5,16**	**0,63**	**2,54**
CP 3	**2,40**	**1,14**	**1,65**
CP 4	**5,37**	**0,87**	**2,86**
CP 5	**2,34**	**1,14**	**1,91**
Número CPs	**5**	**5**	**5**
Média	**5,909**	**1,221**	**3,301**
Mediana	**5,164**	**1,136**	**2,537**
Desv.Padrão	**4,893**	**0,6576**	**2,422**
Coef.Var.(%)	**82,81**	**53,87**	**73,35**
Mínimo	**2,338**	**0,6276**	**1,651**
Máximo	**14,27**	**2,335**	**7,547**



8.16 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,02 % (p/p) e OL 0,2 % (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

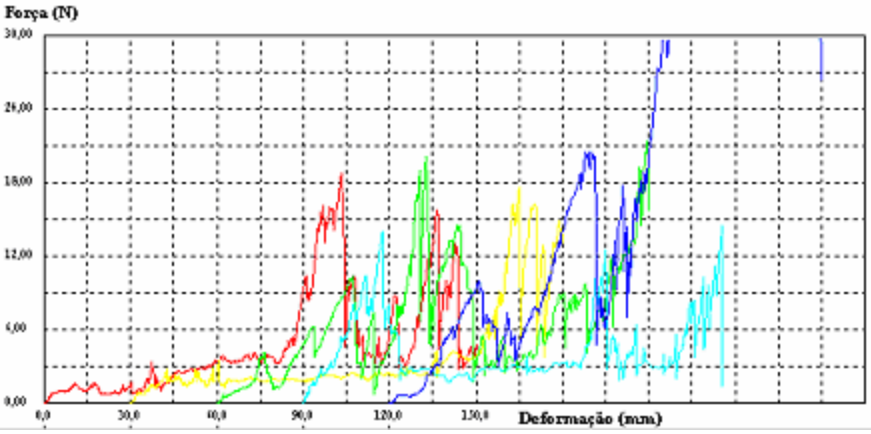
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **15:39:32** Trabalho n° **1439**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>STA N°: **STA058/05** Amostra: **OL 0,2/0,02** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	18,87	0,76	4,98
CP 2	8,48	1,32	2,62
CP 3	20,22	0,81	6,89
CP 4	14,03	1,79	3,88
CP 5	50,39	3,22	21,29
Número CPs	5	5	5
Média	22,40	1,581	7,932
Mediana	18,87	1,322	4,984
Desv.Padrão	16,31	1,010	7,631
Coef.Var.(%)	72,83	63,86	96,21
Mínimo	8,482	0,7638	2,621
Máximo	50,39	3,225	21,29



8.17 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,02 % (p/p) e OL 0,1 % (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

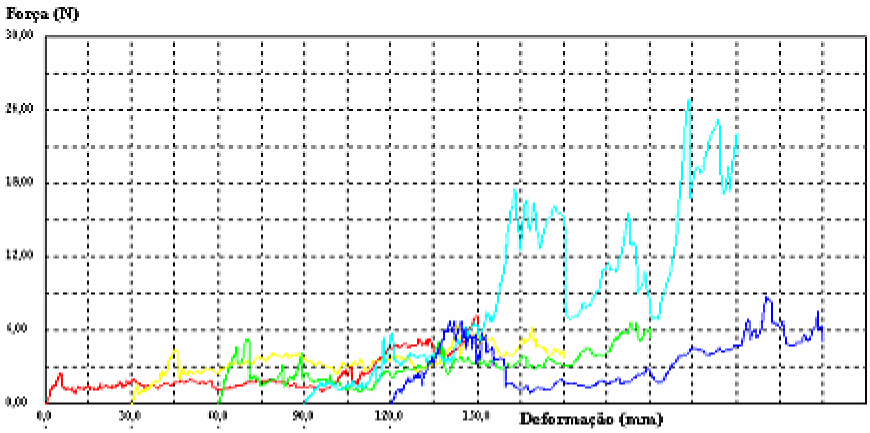
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **15:48:49** Trabalho n° **1440**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>> STA Nº: **STA058/05** Amostra: **OL 0,1/0,02** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	4,98	1,07	2,07
CP 2	6,43	2,45	3,70
CP 3	5,16	1,04	2,80
CP 4	17,53	1,77	8,55
CP 5	6,98	0,92	3,03
Número CPs	5	5	5
Média	8,218	1,451	4,030
Mediana	6,429	1,069	3,033
Desv.Padrão	5,276	0,6520	2,592
Coef.Var.(%)	64,20	44,95	64,32
Mínimo	4,985	0,9199	2,070
Máximo	17,53	2,454	8,549



8.18 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,01 % (p/p) e OL 0,5 % (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

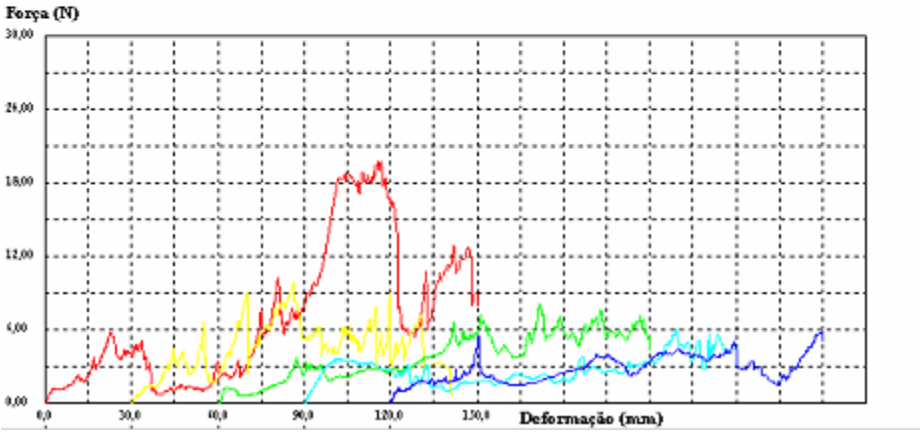
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **02/08/2005** Hora: **08:56:33** Trabalho nº **1443**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **OL 0,5/0,01** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	19,86	0,74	7,57
CP 2	9,92	-0,17	4,34
CP 3	8,16	1,73	4,05
CP 4	5,12	1,02	2,40
CP 5	5,60	1,51	3,04
Número CPs	5	5	5
Média	9,731	0,9657	4,278
Mediana	8,156	1,023	4,045
Desv.Padrão	5,986	0,7472	1,996
Coef.Var.(%)	61,52	77,37	46,66
Mínimo	5,121	-0,1726	2,401
Máximo	19,86	1,730	7,568



8.19 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,02 % (p/p) e OL 0,5 % (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

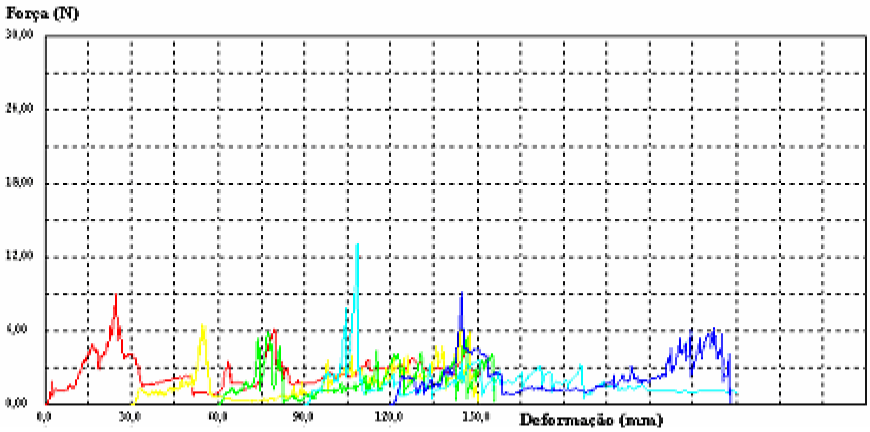
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **02/08/2005** Hora: **09:04:21** Trabalho nº **1444**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **OL 0,5/0,02** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	9,12	0,82	2,59
CP 2	6,53	-0,21	1,78
CP 3	5,53	-0,35	1,32
CP 4	3,68	0,55	1,77
CP 5	9,24	-0,16	2,36
Número CPs	5	5	5
Média	6,818	0,1302	1,965
Mediana	6,526	-0,1627	1,784
Desv.Padrão	2,383	0,5212	0,5098
Coef.Var.(%)	34,96	400,2	25,94
Mínimo	3,683	-0,3519	1,315
Máximo	9,235	0,8236	2,590



8.20 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,01 % (p/p) e OL 1,0 % (p/p). Prensa a 210ºC.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

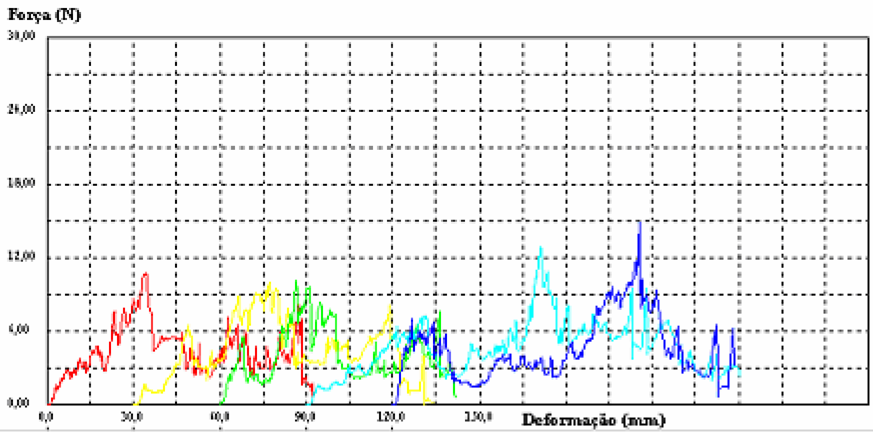
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **02/08/2005** Hora: **09:11:53** Trabalho nº **1445**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **OL 1,0/0,01** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	10,76	-0,22	3,23
CP 2	10,05	-0,09	3,83
CP 3	10,22	-0,17	2,52
CP 4	12,94	2,23	5,59
CP 5	14,91	-0,42	4,32
Número CPs	5	5	5
Média	11,78	0,2677	3,896
Mediana	10,76	-0,1660	3,828
Desv.Padrão	2,100	1,103	1,159
Coef.Var.(%)	17,83	411,9	29,74
Mínimo	10,05	-0,4183	2,522
Máximo	14,91	2,228	5,586



8.21 Ensaio de delaminação para reação de EVA-8mol%, PB 0,01 % (p/p) e OL 0,2 % (p/p). Prensa a 210ºC. Reação em extrusora reativa.

Restaura Tela

PETROQUÍMICA TRIUNFO S.A.

DELAMINAÇÃO EM FILMES

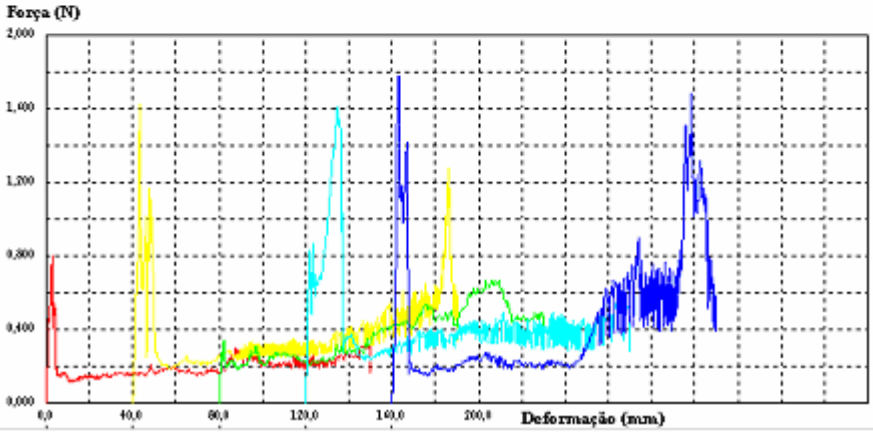
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 19** Extensômetro: **Trd 15** Data: **21/09/2005** Hora: **10:30:58** Trabalho nº **1571**

Programa: **Tesc versão 2.00** Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Delaminação de Filmes**

Ident. Amostra: >>>STA Nº: Amostra: **OL 0,2%** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Força Mínima (N)	Força Média (N)
CP 1	0,30	0,14	0,20
CP 2	0,61	0,22	0,32
CP 3	0,67	0,21	0,39
CP 4	0,50	0,24	0,36
CP 5	0,91	0,18	0,35
Número CPs	5	5	5
Média	0,5978	0,1966	0,3224
Mediana	0,6110	0,2125	0,3459
Desv.Padrão	0,2226	0,03782	0,07476
Coef.Var.(%)	37,24	19,24	23,19
Mínimo	0,3022	0,1395	0,1957
Máximo	0,9066	0,2358	0,3875



8.22 Ensaio de Determinação de Propriedade de Tensão de Ruptura, Alongamento e Módulo de Deformação para EVA-8 mol% puro depois de processado em Câmara de Mistura segundo técnica descrita anteriormente.

Restaura Tela

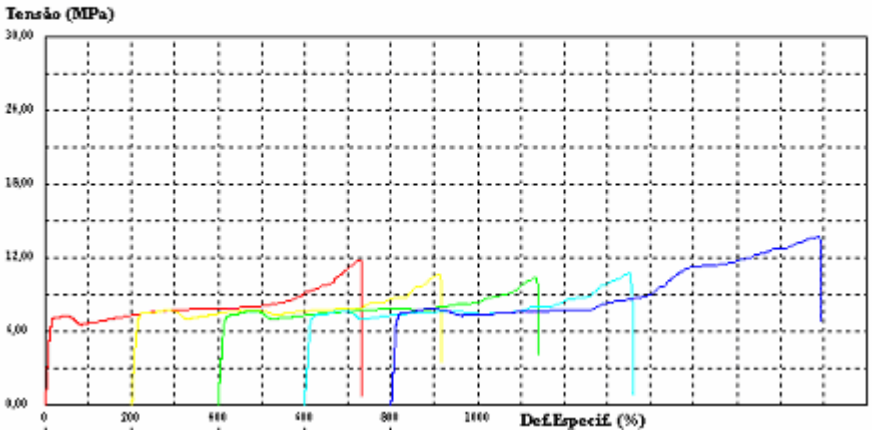
Petroquímica Triunfo S.A.

Tração em Filme Plásticos - Conforme ASTM D-882 (02)

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 21** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **12:34:47** Trabalho n° **1431**
Programa: **Tesc ver**:Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Tração em Filme Plástico com Módulo Secante 5%**
Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **TN2020 LOTE 06796** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo Secante 5% (MPa)
CP 1	119,868	11,83	729,86	57,89
CP 2	138,260	10,72	714,03	57,44
CP 3	149,886	10,46	730,15	54,80
CP 4	153,969	10,86	749,31	55,62
CP 5	164,785	13,77	989,01	57,69
Número CPs	5	5	5	5
Média	145,4	11,53	782,5	56,69
Mediana	149,9	10,86	730,1	57,44
Desv.Padrão	17,12	1,358	116,1	1,389
Coef.Var.(%)	11,78	11,78	14,84	2,449
Mínimo	119,9	10,46	714,0	54,80
Máximo	164,8	13,77	989,0	57,89



8.23 Ensaio de Determinação de Propriedade de Tensão de Ruptura, Alongamento e Módulo de Deformação para EVA-8 mol% modificado em Câmara de Mistura segundo técnica descrita anteriormente, com OL 0,2 % (p/p) e PB 0,01% (p/p).

Restaura Tela

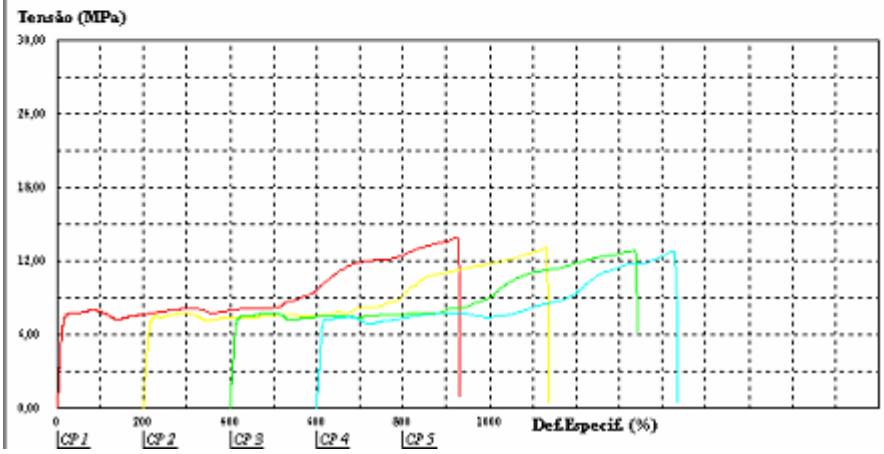
Petroquímica Triunfo S.A.

Tração em Filme Plásticos - Conforme ASTM D-882 (02)

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 21** Extensômetro: **Trd 15** Data: **01/08/2005** Hora: **11:40:06** Trabalho n° **1430**
Programa: **Tesc ver:**Método de Ensaio: **Petroquímica Triunfo_Tração em Filme Plástico com Módulo Secante 5%**
Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>STA Nº: **STA058/05** Amostra: **OL 0,2/0,01** Comentário:

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo Secante 5% (MPa)
CP 1	**135,915**	**13,97**	**919,29**	**60,53**
CP 2	**143,811**	**13,14**	**934,55**	**58,25**
CP 3	**155,454**	**12,91**	**935,41**	**57,90**
CP 4	**111,010**	**12,82**	**821,77**	**58,43**
Número CPs	**4**	**4**	**4**	**4**
Média	**136,5**	**13,21**	**902,8**	**58,78**
Mediana	**139,9**	**13,02**	**926,9**	**58,34**
Desv.Padrão	**18,82**	**0,5255**	**54,50**	**1,191**
Coef.Var.(%)	**13,78**	**3,978**	**6,037**	**2,026**
Mínimo	**111,0**	**12,82**	**821,8**	**57,90**
Máximo	**155,5**	**13,97**	**935,4**	**60,53**



8.24. Espectro RMN para EVA-8 mol% modificado com 0,1% de Ol e 0,01% de PB

8.25 Referência Bibliográfica 7

MANUEL ALVES FILHO

O controle de poluentes industriais por meio de processos biológicos é um dos objetivos de uma linha de pesquisa coordenada pela professora Lucia Regina Durrant, da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp. Recentemente, o esforço ganhou nova contribuição, graças ao estudo desenvolvido para a tese de doutorado de uma de suas orientadas, a farmacêutica Fabiana André Falconi. Ela isolou e posteriormente selecionou microorganismos capazes de degradar altas concentrações de D-limoneno, subproduto gerado pela indústria do suco de laranja e que pode trazer danos ao meio ambiente caso seja descartado juntamente com os efluentes. Os índices de degradação obtidos a partir de ensaios laboratoriais foram de 80% e 50%, em meio sintético com D-limoneno e nos efluentes da indústria cítrica, respectivamente.

Países já fabricam pacotes de microorganismos

A pesquisa de Fabiana, que tem contornos inéditos, partiu de um problema prático, como conta a professora Lucia Durrant. A docente da FEA foi chamada por uma indústria de suco de laranja localizada na região de São José do Rio Preto, interior de São Paulo, para verificar um problema relacionado a sua linha de tratamento de efluentes, da qual exalava um odor forte e desagradável. Naquela ocasião, a empresa chegou a interromper as atividades por mais de uma semana. “Com base em dados da literatura, imaginei que o problema tivesse relação com a alta concentração do D-limoneno. Isso me deu a idéia de propor o desenvolvimento de um estudo voltado à biodegradação desse composto, desafio que foi prontamente abraçado pela Fabiana”.

De maneira simples, o D-limoneno é o principal componente do óleo da casca da laranja. É aquela substância que, em contato com os olhos,

provoca ardor. Embora tenha aplicação nas indústrias química, farmacêutica, e de cosméticos, o D-limoneno também possui uma forte ação antimicrobiana. A sua liberação para a linha de tratamento de efluentes industriais é prejudicial, pois pode destruir a flora microbiana ali presente. O trabalho da autora da tese consistiu, primeiramente, em isolar os microorganismos presentes no próprio efluente gerado pela indústria cítrica. Inicialmente, ela chegou a 570 fungos, bactérias e leveduras. A estes foram somados mais 58 microorganismos pertencentes à coleção do Laboratório de Sistemática e Fisiologia Microbiana da FEA, perfazendo um total de 628.

O passo seguinte foi selecionar aqueles que apresentavam capacidade de degradar altas concentrações de D-limoneno. Do total, apenas cinco microorganismos foram considerados. Destes, três foram identificados e efetivamente empregados nos ensaios laboratoriais: as bactérias Pseudomonas sp e Enterobacter sp e o fungo Fusarium sp. Os índices de degradação obtidos, como já mencionado, foram de 80% e 50% em meio sintético com D-limoneno e nos efluentes da indústria cítrica, respectivamente. A concentração de D-limoneno em que os microrganismos apresentaram melhor crescimento, porcentagem de degradação e atividades enzimáticas foi de 3%.

Os resultados alcançados pelo estudo são animadores, segundo a professora Lucia Durrant. "Temos uma boa indicação de que os microorganismos com os quais a Fabiana trabalhou podem ser devolvidos aos efluentes e, assim, atuar na degradação do D-limoneno. Essa comprovação, porém, dependerá de novos estudos", explica. Fabiana destaca que trabalhou com os microorganismos de forma isolada. "A seqüência a ser dada por numa nova pesquisa é a promoção de um consórcio de microorganismos, para verificar se é possível melhorar ainda mais os índices de degradação", diz. A farmacêutica acrescenta que o objetivo a ser alcançado futuramente é a degradação total do D-limoneno nos efluentes. Já na área da química fina a meta é empregar os microorganismos para transformar a substância em compostos que possam ser utilizados na fabricação de remédios, perfumes etc.

De acordo com a professora Lucia Durrant, o desenvolvimento desse tipo de tecnologia é muito importante para o Brasil. Ela assinala que alguns países já fabricam "pacotes" de microorganismos que cumprem a função de degradar poluentes, conceito

conhecido como biorremediação. Ocorre, entretanto, que esses produtos, cotados normalmente em dólar, são muito caros. Além disso, sempre há o risco de que bactérias, fungos ou leveduras que não sejam naturais do Brasil possam trazer efeitos deletérios para o nosso meio ambiente.

8.26 Referência Bibliográfica 9

CORNELL NEWS

Sweet and environmentally beneficial discovery: Plastics made from orange peel and a greenhouse gas

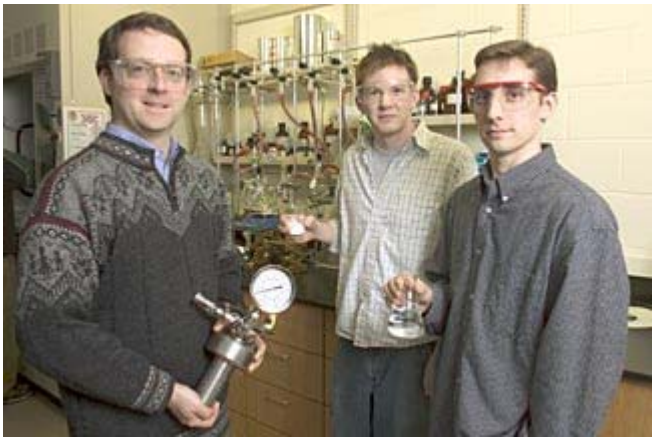
FOR RELEASE: Jan. 17, 2005

Media contact: David Brand

Office: 607/255-3651

E-Mail: deb27@cornell.edu

ITHACA, N.Y. -- A Cornell University research group has made a sweet and environmentally beneficial discovery -- how to make plastics from citrus fruits, such as oranges, and carbon dioxide.



Professor Geoffrey Coates, left, holds the reactor he used to make a polymer using a citrus fruit extract and carbon dioxide, as postdoctoral chemistry associate Scott Allen, center, and chemistry doctoral student Chris Byrne display other ingredients essential to the novel process. Byrne is holding a flask of limonene oxide (oxidized orange peel oil), and Allen holds a beaker containing the polymer they created. *Nicola Kountoupes/Cornell University Photography**Copyright © Cornell University*

In a paper published in a recent issue of the *Journal of the American Chemical Society* (Sept. 2004), Geoffrey Coates, a Cornell professor of chemistry and chemical biology, and his graduate students Chris Byrne and Scott Allen describe a way to make polymers using limonene oxide and carbon dioxide, with the help of a novel "helper molecule" -- a catalyst developed in the researchers' laboratory.

Limonene is a carbon-based compound produced in more than 300 plant species. In oranges it makes up about 95 percent of the oil in the peel.

In industry, Coates explains, the orange peel oil is extracted for various uses, such as giving household cleaners their citrus scent. The oil can be oxidized to create limonene oxide. This is the reactive compound that Coates and his collaborators used as a building block.

The other building block they used was carbon dioxide (CO2), an atmospheric gas that has been rising steadily over the past century and a half -- due largely to the combustion of fossil fuels -- becoming an environmentally harmful greenhouse gas.

By using their catalyst to combine the limonene oxide and CO2, the Coates group produced a novel polymer -- called polylimonene carbonate -- that has many of the characteristics of polystyrene, a petroleum-based plastic currently used to make many disposable plastic products.

"The polymer is a repeating unit, much like a strand of paper dolls. But instead of repeating dolls, the components alternate between limonene oxide and CO2 -- in the polymer," says Coates. Neither limonene oxide nor CO2 form polymers on their own, but when put together, a promising product is created.

"Almost every plastic out there, from the polyester in clothing to the plastics used for food packaging and electronics, goes back to the use of petroleum as a building block," Coates observes. "If you can get away from using oil and instead use readily abundant, renewable and cheap resources, then that's something we need to investigate. What's exciting about this work is that from completely renewable resources, we were able to make a plastic with very nice qualities."

The Coates research team is particularly interested in using CO2 as an alternative building block for polymers. Instead of being pumped into the atmosphere as a waste product, CO2 could be isolated for use in producing plastics, such as polylimonene carbonate.

The Coates laboratory comprises 18 chemists, about half of them striving to make recyclable and biodegradable materials out of cheap, readily available and environmentally friendly building blocks. "Today we use things once and throw them away because plastics are cheap and abundant. It won't be like that in the future," says Coates. "At some point we will look back and say, 'Wow, remember when we would take plastic containers and just throw them away?'"

The research was supported by the Packard Foundation fellowship program, the National Science Foundation, the Cornell Center for Materials Research and the Cornell University Center for Biotechnology.

Reported and written by graduate student Sarah Davidson, a science writer intern with Cornell News Service.

8.26 Referência Bibliográfica 10

Plástico construído de casca de laranja e dióxido de carbono

Da redação

21/01/2005

Um grupo de pesquisadores da Universidade de Cornell, Estados Unidos, fez uma descoberta que não poderia ser mais benéfica para o meio- ambiente: eles descobriram como produzir plásticos a partir de cascas de laranja - e de outros frutos cítricos - e dióxido de carbono.

Num artigo publicado no periódico científico Journal of the American Chemical Society, o professor Geoffrey Coates e seus alunos Chris Byrne e Scott Allen descrevem como produzir polímeros utilizando óxido de limoneno e dióxido de carbono, com o auxílio de uma "molécula ajudante" - um catalisador desenvolvido por eles mesmos.

O limoneno é um composto à base de carbono produzido por mais de 300 espécies de plantas. Na laranja, ele forma cerca de 95% do óleo presente na casca. Esse óleo já é utilizado pela indústria como essência, dando cheiro de citrus a detergentes e sabões.

Se o óleo for oxidado, ele gera o óxido de limoneno. Esse foi o composto utilizado pelos pesquisadores. O outro ingrediente foi o conhecido CO_2 ou dióxido de carbono, famoso por se originar da queima de derivados do petróleo e produzir o efeito estufa.

Utilizando seu catalisador para combinar os dois ingredientes, os pesquisadores produziram um novo polímero, chamado de carbonato de polilimoneno. O novo material tem várias das características do poliestireno, um derivado do petróleo largamente utilizado para a fabricação de embalagens plásticas.

Nem o óxido de limoneno nem o CO_2 isolados formam polímeros. Mas, quando se juntam, eles formam uma cadeia ordenada na qual os componentes se alternam, uma longa molécula polimérica ou plástica.

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