



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

UTILIZAÇÃO DO POLI(ETILENO-CO- ÁLCOOL VINÍLICO) EM MISTURA COM XISTO RETORTADO.



Ronilson V. Barbosa^{1*} e Claudia G. Schneider², Raquel Santos Mauler³, Ricardo Boumrhad Neto⁴

¹Instituto de Química da UFRGS – Ronilson@if.ufrgs.br; ²Instituto de Química da UFRGS – Av. Bento Gonçalves, 9500 CEP 91501-970 Porto Alegre – Rio Grande do Sul; ³Instituto de Química da UFRGS – Mauler@if.ufrgs.br;

⁴Instituto de Química da UFRGS – Ricardo@ufrgs.br.

Use of Pyrolysed Oil Shale as Filler in Poly(ethylene-co-vinyl alcohol).

The pyrolysed oil shale originating from the pyrolysis of the bituminous rock was used as filler in mixture with poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVAL). The effects of this addition were studied using different vinyl alcohol content and size of pyrolysed oil shale particle. The compounds were prepared in a Haake mixer Rheomix600, at 190° C. Samples were compression-molded and stress/strain curves were performed using a crosshead speed of 10 mm/min. These curves showed that is possible to apply the pyrolysed oil shale without loss of the mechanical properties of the compounds, at low concentration of pyrolysed oil shale (1-5 wt%) and particle size smaller than 270 mesh. Besides of this behavior it was observed that the vinyl content of polymer is important to enhance the mechanical properties in the compound.

Introdução

O xisto retortado (XR) é um material inorgânico originado do processo de extração de óleo e gás do xisto betuminoso. O processo de extração se baseia na pirólise da rocha na ausência de oxigênio a 450°C. O XR com baixo teor de óleo retorna a mina, após o processo de extração, causando um aumento do custo de processamento e a necessidade de um acompanhamento do material que retorna a mina, para evitar problemas ambientais. Durante o processo de pirólise, o material orgânico contido na rocha é decomposto em óleo e gás, e outra parte é transformada em coque que fica retido na matrix mineral.

Em trabalhos anteriores, foi relatada a capacidade do XR ser usado como carga em mistura com polietileno de alta densidade (HDPE) [1] e com Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) [2]. No caso da adição do XR em EVA, foi observado que as propriedades mecânicas das misturas apresentam um excelente desempenho se o tamanho da partícula é menor do que 0,0445 mm e a concentração menor do que 5% (p/p), quando a adição é feito em EVA com

conteúdo de acetato de vinila maior do que 18%. Baseado nesses trabalhos, ficou evidenciado que o aumento da polaridade (teor de acetato de vinila)0 melhor a compatibilidade entre o XR e a matriz polimérica.

O uso de XR como carga é importante para a Companhia Brasileira de Petróleo (PETROBRAS), uma vez que a utilização deste material, evitará que seja necessário o retorno do material a mina, além de viabilizar um bom destino para o XR. No processo de pirólise do xisto betuminoso, um resíduo orgânico, denominado de coque, permanece fixado a matriz inorgânica, e este coque pode ser usado como um sistema compatibilizante ou agente interfacial entre a matriz inorgânica e a matriz polimérica. Este agente interfacial poderia realçar as propriedades mecânicas da mistura devido ao processo de miscibilidade entre as fases.

O uso de cargas inorgânicas em materiais poliméricos é uma prática altamente difundida nas empresas de transformação de polímeros. As cargas em geral são utilizadas com o objetivo de diminuir o preço do produto final. Entre as cargas inorgânicas mais utilizadas estão a alumina, carbonato de cálcio,

talco e cera. O uso de XR como carga em materiais poliméricos é uma possibilidade interessante de utilização deste material, e na literatura especializada, poucas referências sobre o assunto esta disponibilizada [3].

Com o objetivo de investigar a possibilidade de uso do XR em poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL), e entender o efeito desta carga nas propriedades mecânicas da mistura XR/EVAL, o EVA foi hidrolisado e mistura de XR/EVAL foram obtidas, tendo o EVAL um teor de álcool vinílico variando de 18 a 8 %mol.

Experimental

O XR foi doado pela TECPOL e PETROBRAS S.A. O material foi seco a 100°C, moído e classificado com o seguinte tamanho de partícula:

1. Partículas com diâmetro de 0,1016-0,125 mm (120-270 mesh).
2. Partículas com diâmetro menor que 0,0445 mm (325 mesh).

O EVA com 8 e 18mol% de acetato de vinila, foi cedido pela Petroquímica Triunfo S.A.. O hidróxido de sódio, tolueno e ácido clorídrico da Carlos Erba foram usados como recebido.

O EVAL foi obtido através de hidrólise do EVA, através de reação de hidrólise, usando hidróxido de sódio e neutralizando seu excesso com ácido clorídrico. A reação foi feita sobre nitrogênio e temperatura de refluxo do tolueno. O produto foi caracterizado por espectrometria na região do infravermelho [4].A mistura EVAL/XR foi obtida em Câmara de mistura do equipamento Haake Rheomix 600 a 160° C. A velocidade dos rotores foi fixado em 20 rotações por minuto e a mistura foi conduzida por um tempo de 15 minutos. A mistura foi moldada por compressão a 160°C, 1 minuto na pressão de 300 lbs.force e 15 minutos na pressão de 5 ton.force, em

uma prensa Caver modelo Monarch. As propriedades de tensão *versus* deformação foram medidas a temperatura ambiente de acordo com a norma ASTM D882-83, usando um máquina de ensaio EMIC DL 10000 com célula de carga Trd 21.

Resultados e Discussão

O EVAL foi obtido através de hidrólise do EVA conforme reação mostrado na figura 1. A hidrólise total do polímero de partida foi confirmada por espectro na região do infravermelho, que mostrou o desaparecimento da banda na região de 1770 cm⁻¹ (característica de carbonila) e o surgimento de uma banda na região de 3.500 cm⁻¹, característica de hidroxila.

As propriedades mecânicas das misturas EVAL/XR com 8 e 18 mol%, são mostradas na tabela 1.

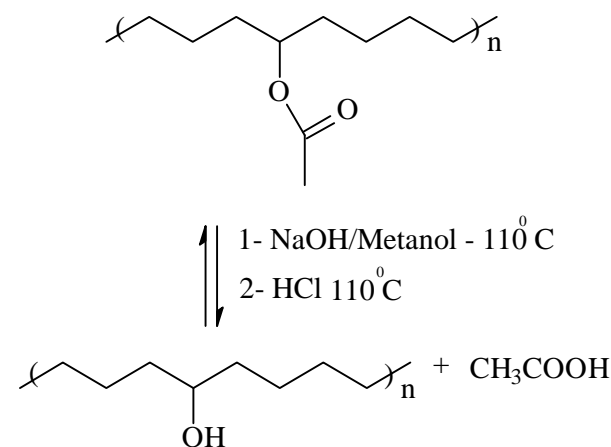


Figura X – Reação esquemática da hidrólise do EVA.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas da mistura EVAL/XR

Amostra	Tensão no Ponto de Ruptura (MPa)	Deformação até o Ponto de Ruptura (%)	Módulo (MPa)	Energia (N.mm)
EVAL 8%	5,6 ± 0,9	26,1 ± 14,3	219,5 ± 49,3	387 ± 234
EVAL 8%/XR (99/01) 120-270 mesh	7,5 ± 0,9	26,4 ± 10,0	336,8 ± 36,4	814 ± 346
EVAL 8%/XR (95/05) 120-270 mesh	7,0 ± 0,4	18,3 ± 5,7	278,3 ± 21,7	492 ± 200
EVAL 8%/XR (99/01) 325 mesh	7,6 ± 0,6	37,8 ± 9,6	329,9 ± 35,1	1048 ± 405
EVAL 8%/XR (95/05) 325 mesh	6,2 ± 0,5	36,8 ± 10,4	247,8 ± 29,8	1146 ± 348
EVAL 18%	8,7 ± 1,6	33,9 ± 15,2	372,8 ± 41,0	693 ± 577
EVAL 18%/XR (99/01) 120-270 mesh	8,8 ± 1,5	28,0 ± 11,5	448,6 ± 78,8	800 ± 457
EVAL 18%/XR (95/05) 120-270 mesh	10,7 ± 0,8	23,6 ± 4,5	417,6 ± 45,4	1063 ± 287
EVAL 18%/XR (99/01) 325 mesh	9,7 ± 1,1	34,4 ± 8,0	572,2 ± 47,1	1356 ± 541
EVAL 18%/XR (95/05) 325 mesh	8,5 ± 1,1	17,5 ± 1,6	440,2 ± 35,4	495 ± 119

Pode-se observar na tabela 1, que a adição de XR, na concentração de 1 e 5 % (p/p), no EVA 8 ou 18% de álcool vinílico, tende a apresentar um certo sinergismo na resposta relativo a tensão no ponto de escoamento. Este sinergismo pode ser confirmado pelo módulo, que apresenta valores relativos maiores do que os mostrados para o material de partida.

O tamanho da partícula utilizada e sua concentração, não mostrou variação significativa. Desta forma pode-se dizer que é possível ainda se utilizar concentrações maiores de XR na mistura, ou mesmo testar partículas de diâmetro maior do que aqueles que foram utilizados.

Conclusões

A adição de XR numa concentração inferior a 5% mostrou que não altera significativamente as propriedades mecânicas da mistura EVAL/XR. O tamanho da partícula utilizada também não tem efeito significativo, podendo-se usar partículas de 120 mesh até 325 mesh.

É possível se aditar o EVAL com xisto retornado, sem comprometimento das propriedades

mecânicas da mistura final, o que significa uma redução de custo substancial no produto final.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a FAPERGS, CNPq, CAPES, PETROBRAS S.A., ANP/CTPETRO e a TECPOL, pelo apoio dado a este trabalho.

Referências Bibliográficas

1. R.V. Barbosa; R. Boumhardt-Neto; R.S. Mauler; C.J.P. Gorga. *Polymer Testing*. 2001, 20, 357.
 2. R.V. Barbosa, R. Boumhardt-Neto; R.S. Mauler; C.J.P. Gorga in *Anais do ANTEC 2001*, Dallas-Texas, 2001, Vol. 3, 3532.
 3. R.S.V. Nascimento, Tese de Doutorado, Cranfield Institute of Technology School of Industrial Sciences, 1987.
 4. R.V. Barbosa; B.G. Soares; A.S. Gomes. *Journal Applied Polymer Science*, 1993, 47, 1411.
-