

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

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 160°C 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 °C, 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 amins (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 (ETHYLENE-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 160°C 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 °C, 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 grafitação 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/cm²: 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 casca¹. 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 biodegradabilidade destes compostos². 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 testado³.

A obtenção dos óleos essenciais extraídos a partir do subproduto da indústria de fabricação de suco é normalmente por destilação⁴. A indústria brasileira de suco é a maior do mundo. O processo de destilação utiliza passagem de vapor, pressurizado ou não, pelo material vegetal⁵. 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 alcoólicas⁴.

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 elevada⁵.

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 de laranja e o dextrógiro, de limão⁶. Na figura 1 é mostrada a estrutura dos dois isômeros existentes na natureza.

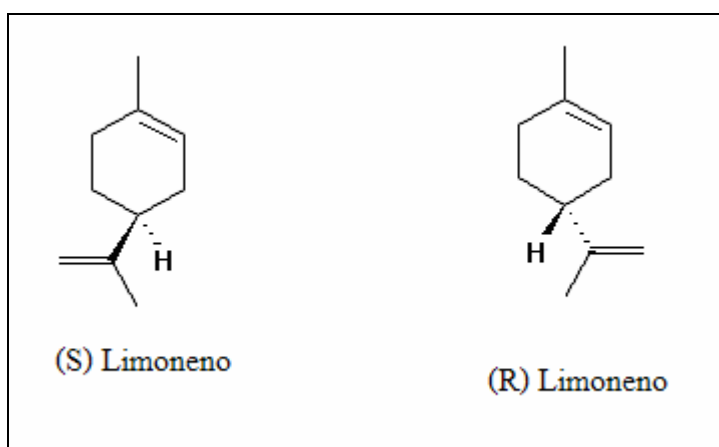


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura química dos isômeros óticos do limoneno.

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 presente⁷.

Um dos usos mais nobres e interessantes do limoneno é o uso como facilitador na absorção de medicamentos via cutânea⁸.

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 (CO₂)

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

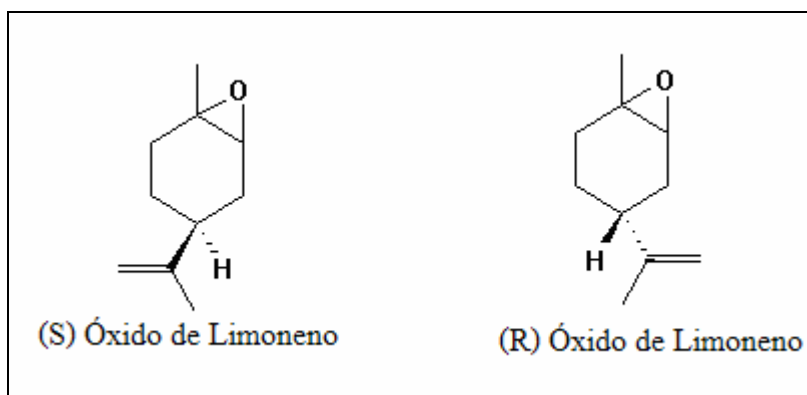


Figura 2 – Representação das estruturas química dos isômeros óticos do óxido de limoneno.

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 éster¹¹.

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.

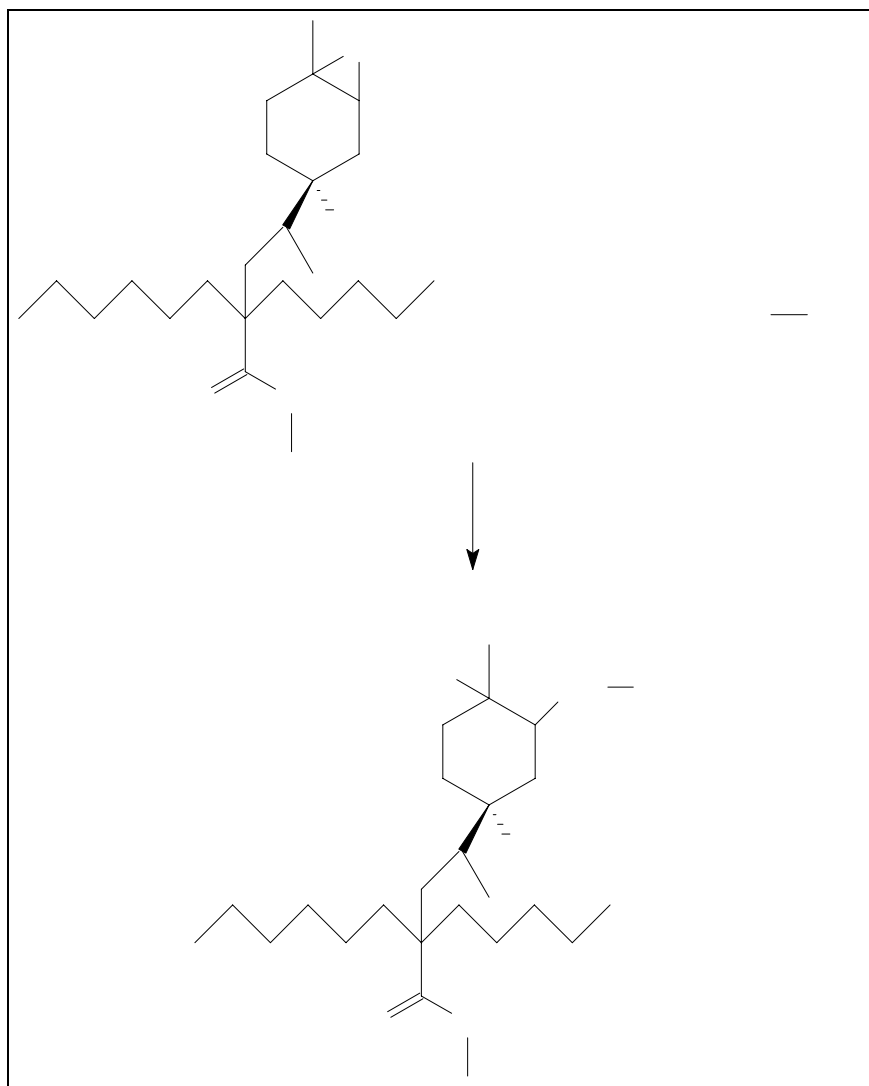


Figura 3 – Esquema da reação entre o EVA-OL e a poliamida.

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 delaminação¹². O resultado de um teste de delaminação pode ser afetado por seis diferentes características do substrato ou do modo de realização do teste de delaminação¹³.

- 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 ligação¹³.

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 ionômeros³. 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.

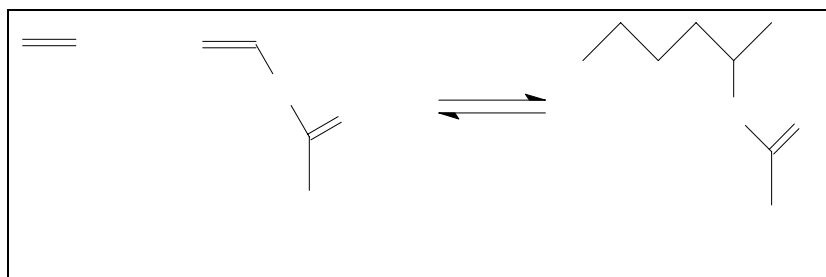


Figura 4: Preparo copolímero de etileno acetato de vinila, onde x e y representam ao percentual molar de cada um dos monômeros presentes no copolímero.

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 final¹³. 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 alongação 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 oxidação⁸ 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 frequentes.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 grafitizados²³⁻²⁸. Um esquema da reação de grafitização usando a técnica de transferência de cadeia é mostrado na Figura 5.

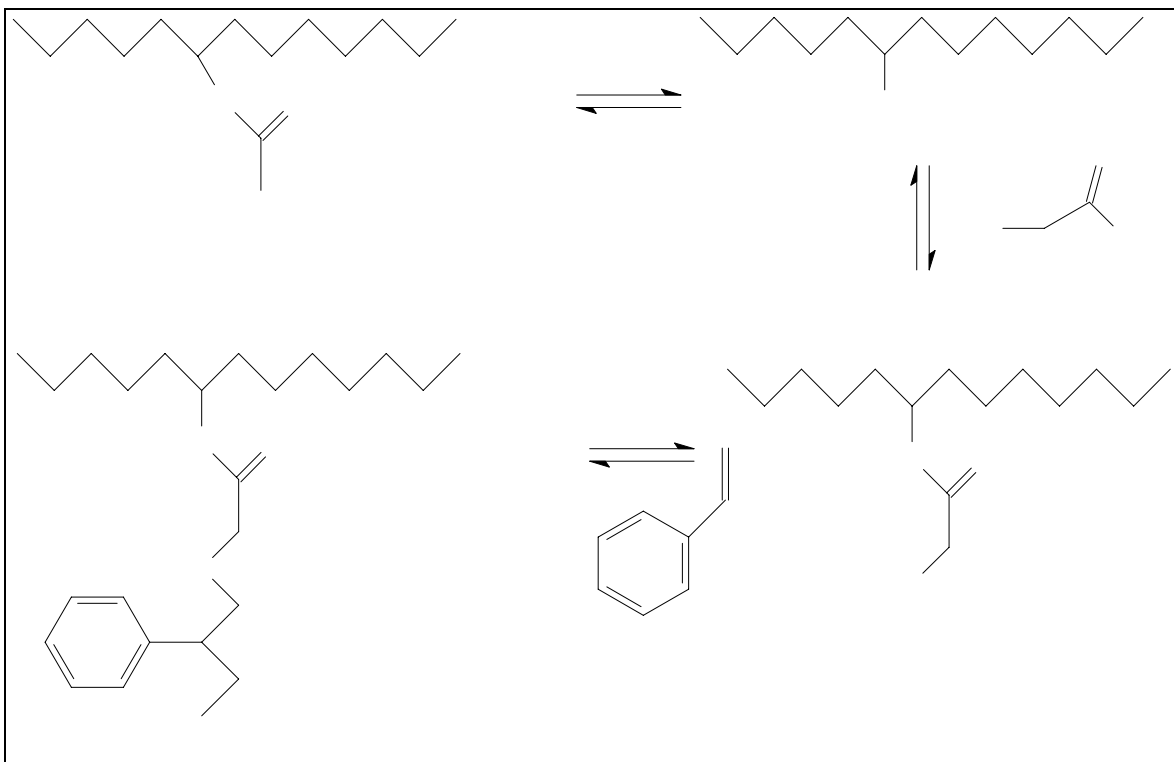


Figura 5: Esquema da reação de grafitação usando a técnica de transferência de cadeia.

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 científica²⁹. 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/a³⁰.

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 empresas³⁰.

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 7³⁰.

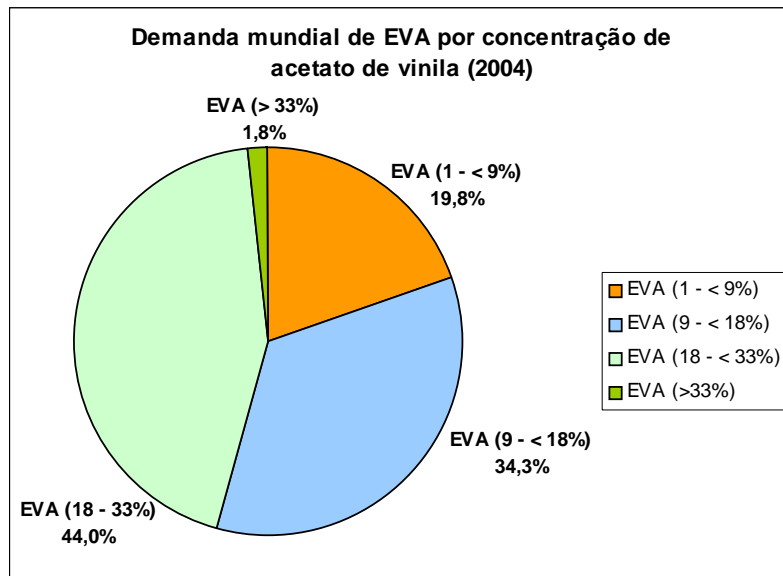


Figura 6: Demanda mundial em 2004 de EVA por concentração de acetato de vinila.

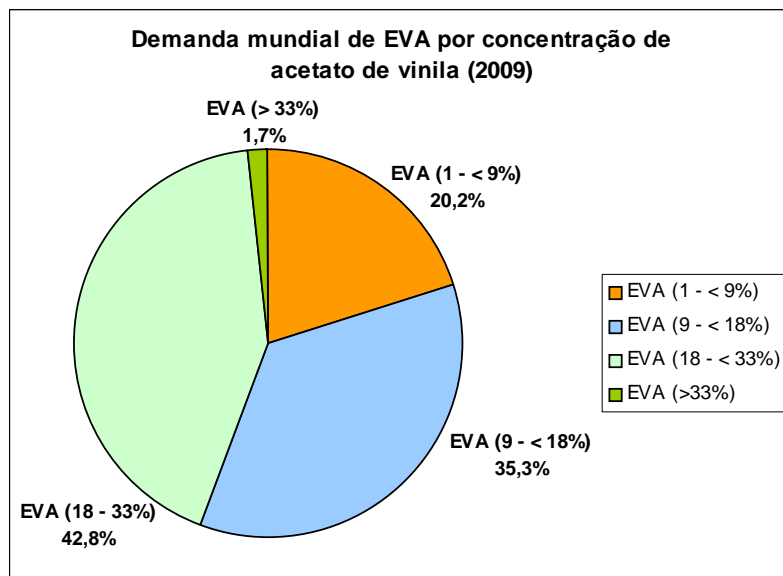


Figura 7: Perspectiva de demanda mundial de EVA em 2009, por concentração de acetato de vinila.

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 outros³⁰. As Figuras 8 e 9 mostram uma relação de consumo de EVA em relação à utilização em 2004 e uma previsão para 2009 respectivamente.

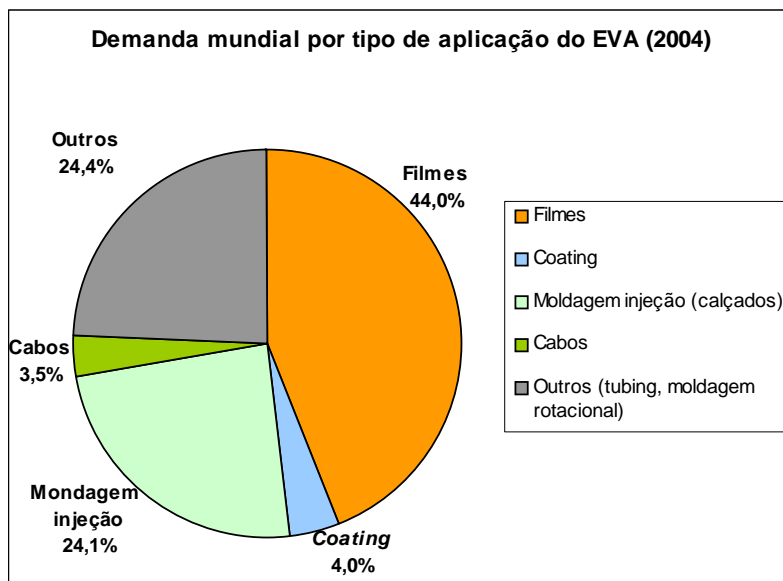


Figura 8: Demanda mundial em 2004 de EVA por tipo de aplicação.

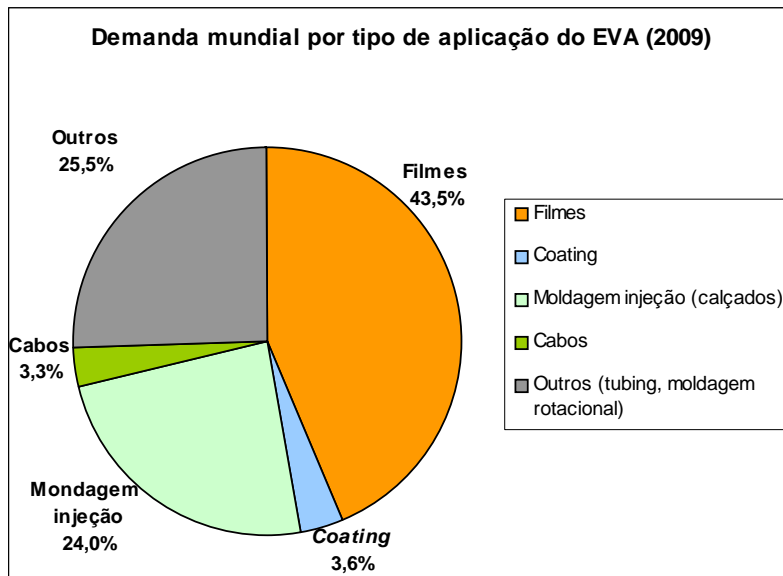


Figura 9: Perspectiva de demanda mundial de EVA em 2009, por tipo de aplicação.

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 reação³¹.

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 custos³². 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 destina³³.

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 outras²⁵. 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 biodegradabilidade e pelas boas propriedades mecânicas conferidas ao compósito³⁵. 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 sisal³⁶, sob a forma de serragem ou pó de madeira³⁷. 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 moderadas³⁸.

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 inorgânicas⁴⁶.

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 expandidas⁴.

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 vinílicos⁴⁷⁻⁴⁹.

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 Beyer⁵⁰, 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 desejadas⁵¹.

Os materiais têm sido empregados como modificadores de impacto para o nylon⁵², como adesivos “*hot melt*”⁵³, como adesivos para compatibilização de poliestireno, como polímeros com propriedades de barreira⁵⁴, na obtenção de

compósitos semicondutores com “carbon black”⁵⁵, e em compósitos com filamentos metálicos ou minerais⁵⁶.

O EVA funcionalizado também tem sido empregado na indústria de calçados e equipamentos esportivos que são constituídos por camadas elásticas e não elásticas ligadas quimicamente⁵⁷. 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 vidro⁵⁸. 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 funcionalizado⁵⁹.

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 metálicas⁵⁵, através de interações mais fracas que ligação de hidrogênio, como por exemplo, interações dipolo-dipolo⁵³.

O anidrido maleico é o agente de funcionalização que mais tem sido utilizado⁶⁰, 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 glicidila⁶¹ é um excelente agente de adesão interfacial para sistemas poliamida, pois contém 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 equilíbrio⁶³. 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 reativa⁶⁴.

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 inexistente 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.

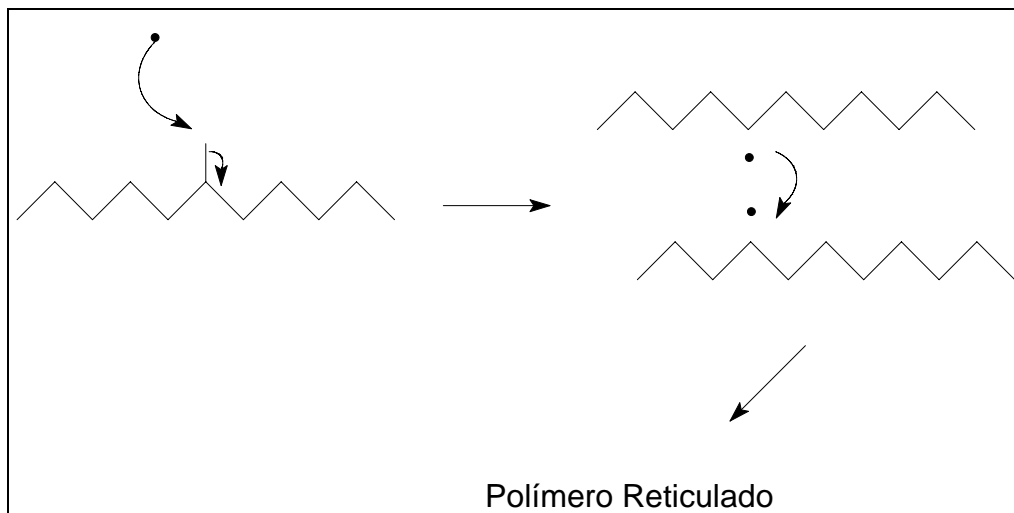


Figura 10: Esquema da reação entre cadeias poliméricas via radical livre em polietileno.

O grau de reticulação ou da cisão macromolecular vai depender das características da macromolécula e das condições a que foram submetidas as macromoléculas⁶⁵. 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.

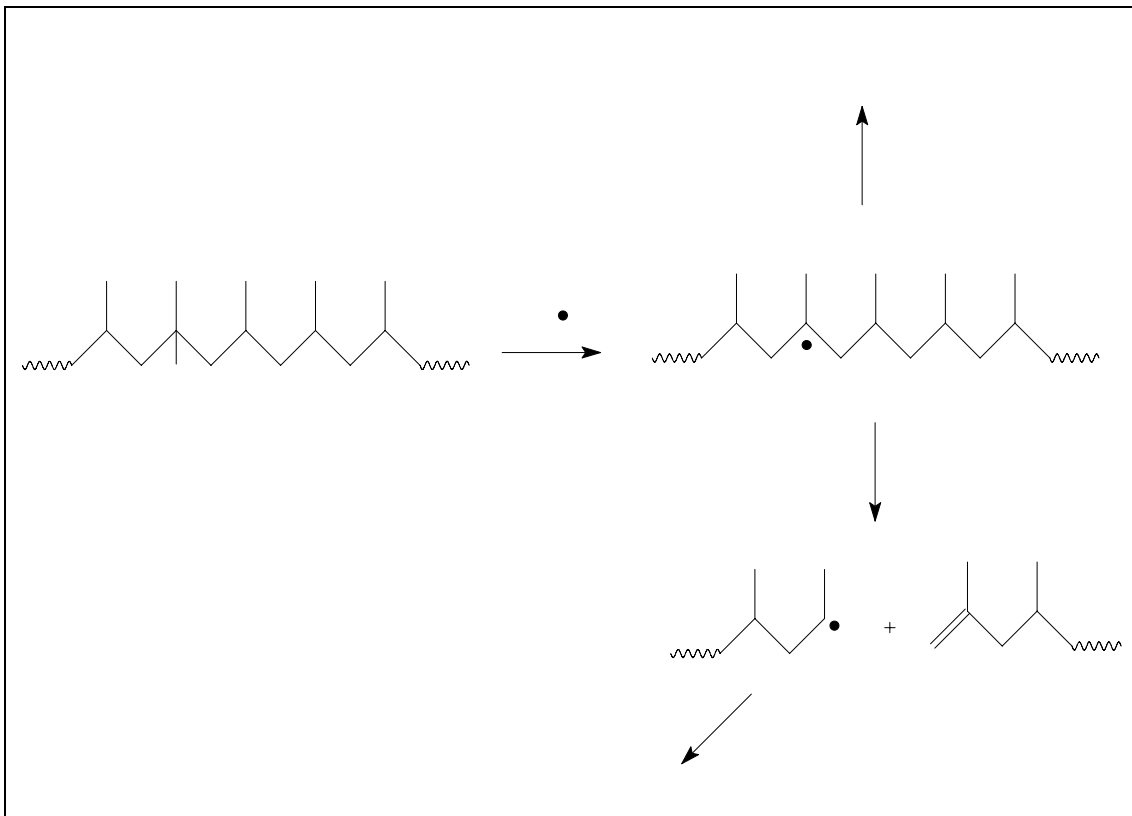


Figura 11: Reação de degradação induzida por radicais livres em polipropileno.

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.

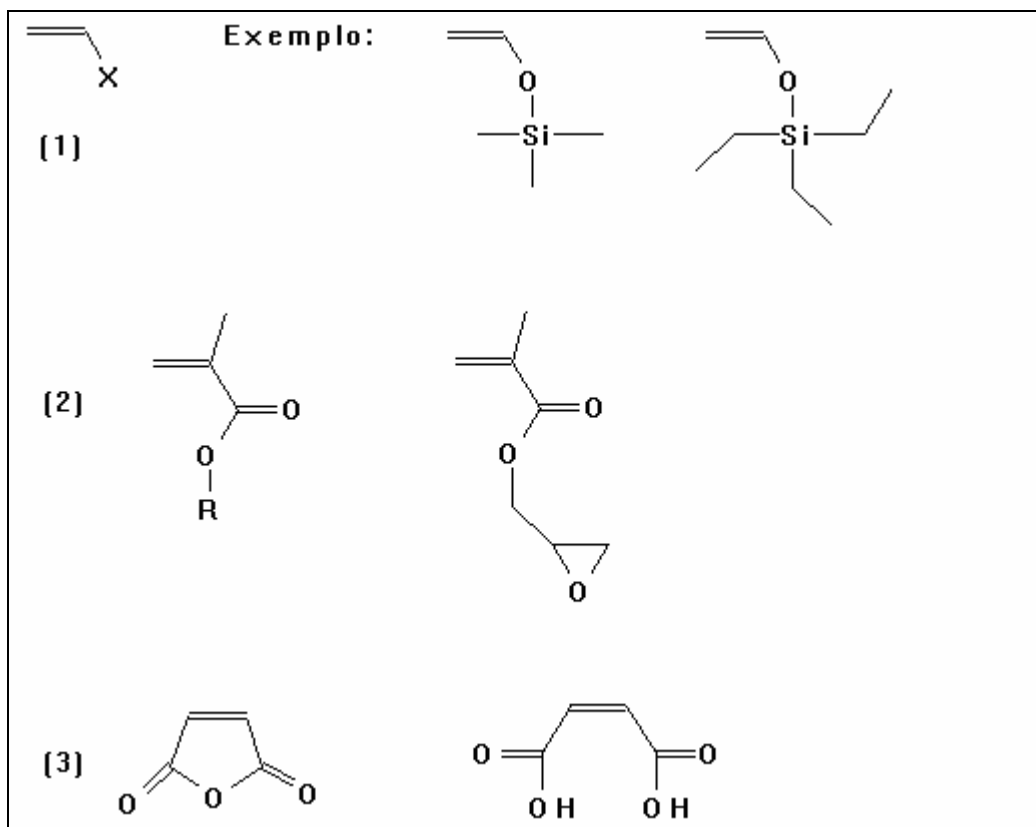


Figura 12 – Estruturas químicas de compostos químicos usados como monômeros em processo de polimerização de poliolefinas.

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.

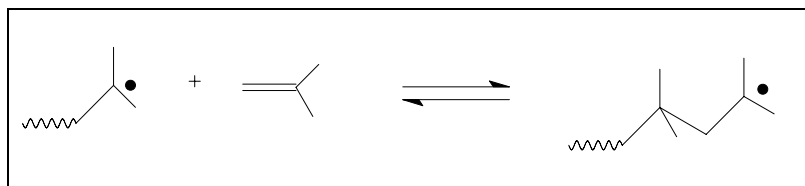


Figura 13 – Esquema do processo de polimerização e de despolimerização de uma reação típica de polimerização via radical livre.

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 literatura⁶⁶. 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 maleico⁶⁷, 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 atingida⁶⁸.

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 dicumila⁶⁶. 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).

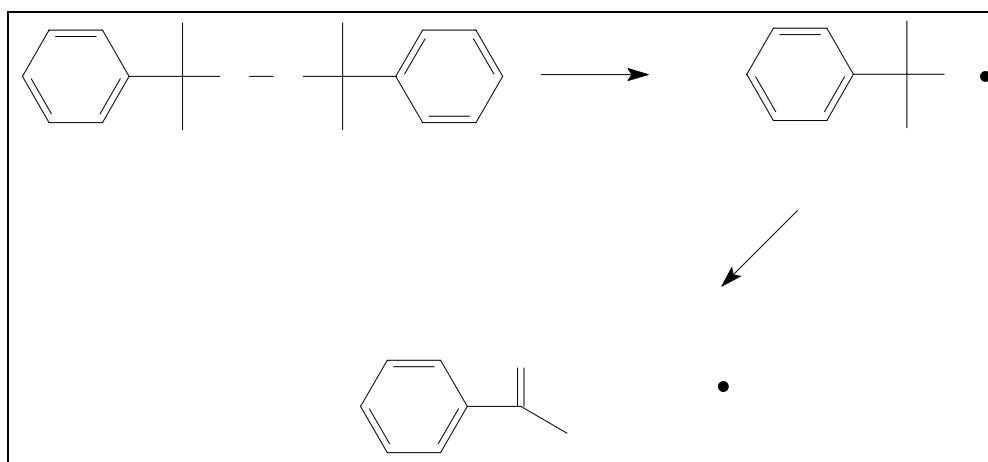
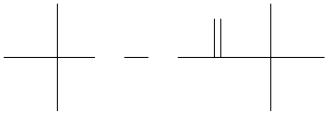
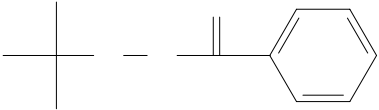

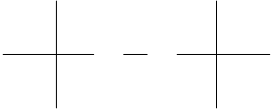
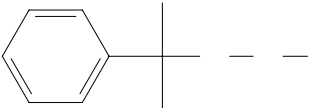


Figura 14 – Esquema de decomposição térmica do peróxido de cumila.

Tabela II - Exemplos de iniciadores mais usados em processos de grafitação 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
		3,6	0,064	0,0027
		700	4,3	0,076
		29	0,38	0,013
		2600	18	0,35
		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 efeito⁶⁹.

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 farmacêuticos⁶⁹

3.3.3. MODIFICAÇÃO DE EVA COM ANIDRIDO MALEICO

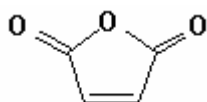


Figura 15: Anidrido Maleico

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°C⁷⁰. A especificidade do hidrogênio abstraído da cadeia principal pelo iniciador depende do complexo polar formado e dos fatores estereoeletrônicos⁷¹. 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 grafitação 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.

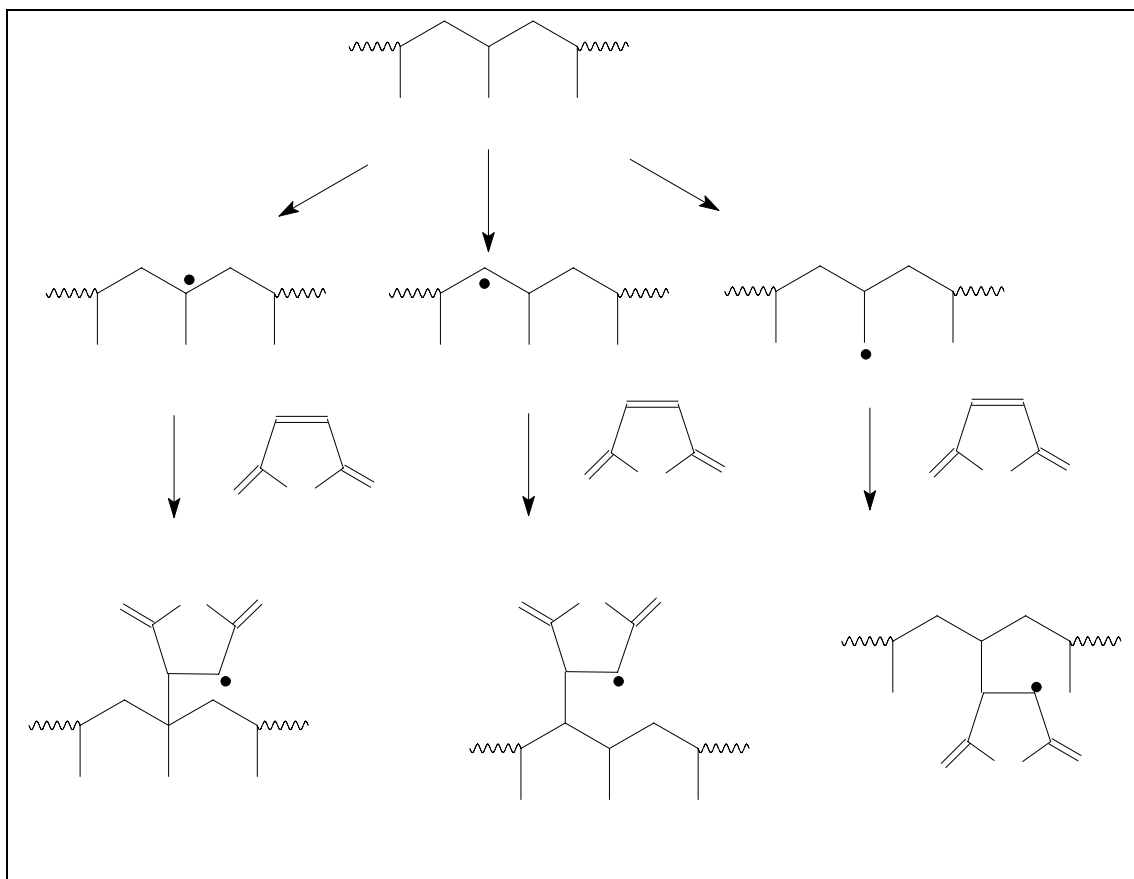


Figura 16 – Possíveis posições de grafitação de polipropileno com anidrido maleico.

Com um histórico de mais de 20 anos, a introdução do anidrido maleico em polímeros é um dos processos de grafitação mais estudados^{72,73}. A grafitação em fase fundida tem sido feita em polietileno⁷³, em polipropileno⁷⁴, 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 grafitação 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 III⁶¹.

Os ensaios foram feitos a temperaturas pré-estabelecidas (170°C e 190°). 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-AM⁶¹.

Anidrido Maleico (%)	Peróxido (%)	Temperatura (°C)	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 estudo⁶¹, para verificar o efeito de adesão dos EVA-AM, filmes do material não purificado foram prensados a 190°C por cinco minutos. Estes filmes foram colocados entre filmes de poliamida e prensados a 200°C 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 grafitizado 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 170°C. 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- 101⁶¹

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)

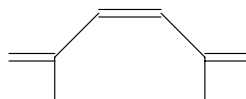


Figura 17: Ácido Fumárico

Vários trabalhos envolvendo a graftização de dialquil maleatos e fumaratos podem ser encontrados na literatura. A graftização em polipropileno foi estudado por Benedetti e colaboradores⁷⁸ e por Ruggeri e colaboradores⁷⁹. 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 graftização usando extrusão reativa^{82, 83}.

Estudando a graftização de ácido fumárico em polietileno, Aglietto e colaboradores⁸⁴, 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 introduzido⁸⁴, como mostrado na figura 18.

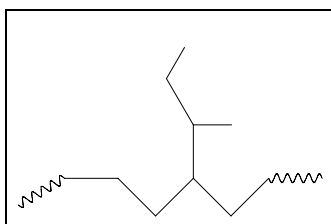


Figura 18 – Graftização de Ácido Fumárico na cadeia principal do polietileno usando extrusão reativa.

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 grafatização em câmara de mistura.

Tabela V Reação do ácido fumárico com EVA-8mol% em câmara de mistura na ausência de peróxido. Obtenção do EVA-AF⁶¹

Ácido Fumárico (% p/p)	Peróxido (% p/p)	Temperatura (°C)	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 mistura⁶¹.

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)

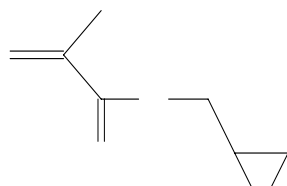


Figura 19: Metacrilato de glicidila

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.

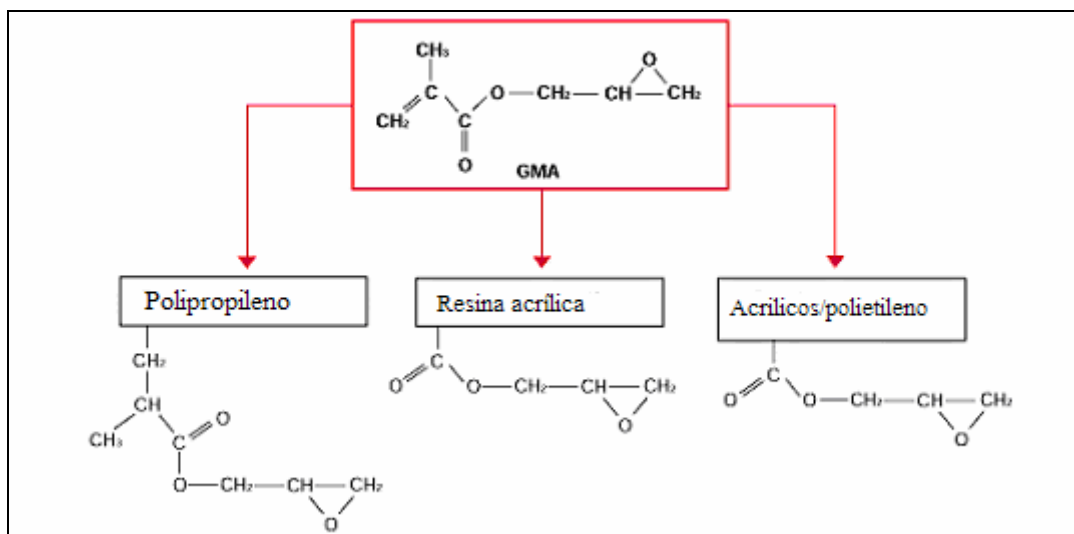


Figura 20: Representação de algumas reações comuns para metacrilato de glicidila e alguns polímeros como polipropileno, polímeros acrílicos e polietileno

Ainda no estudo de modificantes⁶¹, 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 delaminação¹². 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 T¹².

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 equilíbrio⁸⁶.

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.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES

Neste trabalho foi utilizado EVA com 8 mol% de acetato de vinila (AV) na sua composição, fornecido pela Petroquímica Triunfo com a seguinte especificação: TN2020 Lote especial 06796 (8 mol% de acetato de Vinila, IF = 5,6 g/10 min). Alguns dos reagentes como óxido de limoneno (s), Metacrilato de glicidila e o peróxido de benzoíla foram Aldrich. O solvente metil-etil-cetona (PA) foi Merck.

4.2. REAÇÕES DE FUNCIONALIZAÇÃO:

4.2.1 EM CÂMARA DE MISTURA

As reações de funcionalização do EVA com óxido de limoneno e com metacrilato de glicidila foram realizadas em câmara de mistura, em um reômetro de torque Haake, Modelo Rheomix 600p. Inicialmente a câmara de mistura foi aquecida até a temperatura desejada, 160°C. A velocidade dos rotores foi ajustada em 40 rpm e o polímero foi introduzido na forma de grãos. E m seguida à adição dos grãos, com a completa fusão, foram adicionados os demais reagentes previamente manualmente misturados. Após o tempo de processamento programado, de 15 minutos, o sistema foi resfriado e os produtos removidos.

4.2.2 MODIFICAÇÃO EM EXTRUSORA REATIVA

As reações de funcionalização do EVA com óxido de limoneno também foram realizadas em extrusora reativa duplo parafuso operando em modo co-rotatório Haake modelo Rheomex, com seis zonas de temperaturas.

As condições utilizadas foram 35 rpm de velocidade de rotação dos parafusos. As temperaturas das diferentes zonas foram:

Zona de alimentação: Refrigerada a água

Zona 1: 155 °C

Zona 2: 160 °C

Zona 3: 165 °C

Zona 4: 170 °C

Zona 5: 175 °C

Zona 6: 180 °C

Tanto a velocidade dos parafusos, quanto o perfil de temperatura utilizado, foram limitados de forma que a pressão máxima na matriz não chegasse a 500 bar e para que também não houvesse degradação do polímero base. A dosadora de sólidos foi utilizada na velocidade correspondente a 0,30.

Foram preparadas amostras com e sem a utilização de metil-etil-cetona como solvente. Na primeira reação, a amostra de EVA-8 mol% foi misturada manualmente com óxido de limoneno e peróxido de benzoíla, sem utilização de solvente para diluição. Na segunda reação, o óxido de limoneno e o peróxido de benzoíla foram diluídos em metil-etil-cetona e a dosagem da solução foi realizada gradativamente com auxílio de um frasco dosador e uma bomba dosadora. Foi acoplado, à extrusora, um sistema de degasagem com o auxílio de uma bomba na última zona do canhão da extrusora para retirada de solvente.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.3.1 - ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF)

O método aplicado para a determinação do índice de fluidez foi baseado na norma ASTM-D-1238/99. Foi utilizado o fluidímetro Davenport modelo 10/97, no qual, se mede o tempo em que a amostra é escoada por um pistão que percorre uma distância pré-selecionada. Ao término da análise o resultado é convertido automaticamente para g/10min. Foi feito o aquecimento prévio do equipamento a 190° C, durante 360 segundos. Foram empregados cerca de 3g do polímero utilizando-se uma carga de 2,16Kg. O tempo de corte foi de 120 segundos.

4.3.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

As análises foram feitas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bomem MB-102. As amostras dos polímeros foram prensadas (descrito a item “4.3.5”) e os filmes obtidos foram analisados no intervalo de comprimento de onda 400 a 4000 cm^{-1} .

4.3.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As curvas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) foram obtidas no equipamento Star SW 8.01 com o método Screen DSC N2, D10. A primeira curva de aquecimento foi de 10-140°C com incremento de temperatura de 10°C/min. O corpo de prova foi mantido a 140°C por 5 min com o intuito de eliminar a história térmica das

amostras. Em seguida foi realizado o resfriamento de 140-10°C a 10°C/min e finalmente aquecido de 10 até 140°C a 10°C/min para a realização da avaliação. Todas as corridas foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio numa vazão de 50mL/min. O método aplicado para o cálculo do grau de cristalinidade segue a norma ASTM D 3417-99 (Determinação de entalpia de fusão e cristalização de polímeros por DSC) e a norma ASTM E 794-01 (Determinação da temperatura de fusão e de cristalização por análise térmica). Foi utilizado, como valor de entalpia para fins de cálculo, 293,6 J/g, conhecido para polietileno de baixa densidade. As temperaturas de fusão foram normalizadas e retiradas do pico das curvas.

4.3.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades de tensão versus deformação foram obtidas à temperatura ambiente de acordo com a norma ASTM D-882(02), utilizando o equipamento Emic DL2000, com uma velocidade de afastamento entre as garras de 50mm/minuto.

O corpo de prova normalizado teve suas extremidades presas entre duas garras. Estas se afastam uma da outra com uma velocidade constante e bem definida, impondo ao corpo-de-prova uma deformação contínua. Uma célula de carga, ligada à extremidade fixa, permite conhecer a tensão à qual é submetido o corpo-de-prova. O conhecimento da tensão e da deformação permite a análise para a caracterização qualitativa e de pesquisa e desenvolvimento.

As propriedades de tração dependem do tipo de material (tipo de plástico, grade da resina, aditivação), das condições de extrusão do filme e, no caso do ensaio, das dimensões do corpo-de-prova, da velocidade de tração, da forma de fixação dos corpos-de-prova e da maneira de medir a deformação. Logo, na comparação de resultados ou no confronto inspeção/especificação é necessário que todas as variáveis do ensaio sejam mantidas constantes.

A metodologia aplicada nos ensaios é baseada na norma ASTM D-882(02) que emprega uma máquina universal de ensaios operando à velocidade de tração constante. Este método se aplica à determinação das propriedades de tração de filmes e chapas com espessura inferior a 1mm⁴³. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada amostra.

4.3.5. GRAU DE RETICULAÇÃO

O grau de reticulação foi determinado por extração da fase solúvel em tolueno a 110°C por 5 horas em aparelho extrator, partindo-se de uma massa de aproximadamente de 5,0 gramas, pesado ao décimo de miligrama. A técnica se baseia na solubilização da parte solúvel e filtração por uma tela de arame. A parte insolúvel que contém a fração que apresenta material reticulado fica retida na tela de arame. A determinação da percentagem de material reticulado se dá pelo cálculo da quantidade de material retido na tela de arame em função da quantidade de material colocado para ser analisado. O mesmo foi calculado por diferença de peso entre a parte insolúvel e a parte que foi extraída com tolueno. Utilizou-se cerca de 5,0 gramas de EVA 8% que foi processado em cabeça de mistura com peróxido de benzoíla.

4.3.6 PREPARAÇÃO DE FILMES

Os filmes utilizados nas análises de espectroscopia no infravermelho e na preparação dos corpos de prova para os testes de delaminação, foram obtidos em uma prensa hidráulica Hidrotec manual de 600 Kgf/cm².

Os filmes para análise no infravermelho e para preparação dos corpos de prova para os testes de delaminação foram preparados a 150°C tendo sido submetidos

inicialmente a pressão de 100 Kgf/cm² durante 10 minutos e depois, sob pressão de 300 Kgf/cm², mantidos até resfriamento da amostra a temperatura ambiente.

Para preparação de filmes com espessura menor, por sopro, uma extrusora Gerst modelo EG 25, com rosca de diâmetro 25 mm e comprimento 24D, foi utilizada. Os parâmetros utilizados foram 120°C de temperatura na alimentação, 125°C no canhão, 130°C no suporte da matriz e na matriz. A temperatura média da massa foi de 136°C. A altura da linha de névoa foi 90 mm e a razão de sopro foi de 2,4 (190 mm de largura de filme e 25 mm de raio de matriz). Esta proporção foi utilizada para obtenção da menor espessura possível no filme.

A amostra proveniente de reação em extrusora reativa com a utilização de solvente foi submetida à secagem em estufa a vácuo (Fanem 099EV), em 400 mmHg, a 75°C durante 24h para retirada de resquícios de MEK que pudessem comprometer o resultado do ensaio.

Para moagem do produto de câmara de mistura, foi utilizado moinho Pallmann PS1F2, com motor WEG modelo 112M481 a 1740 rpm e 60hz durante 12 minutos

4.3.7 RMN

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C foram realizadas em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 300 MHz e temperatura de 80°C. As condições utilizadas durante a análise foram: tempo de aquisição de 1,5 segundos, tempo de relaxamento de 4 segundos e ângulo de pulso de 70°. As soluções poliméricas foram preparadas em o-diclorobenzeno e benzeno deuterado-d₆ (20 % v/v) em um tubo de 5 mm de diâmetro.

4.3.8 TESTES DE DELAMINAÇÃO

Os testes de delaminação foram realizados em Máquina Universal de ensaios EMIC DL 2000, com célula de carga de 50 N Tord 18, segundo a norma técnica ASTM D 1876-00 de 2001 (T-peel Test).

Os filmes multicamadas do tipo ABA, para os testes de delaminação, foram preparados intercalando filmes de poliamida (camada A) com filme de material cuja propriedade adesiva desejava se determinar (camada B). Estes filmes ABA foram preparados na prensa Hidrotec manual primeiramente pré-aquecendo-se as amostras por dois minutos na temperatura do ensaio, sem aplicação de pressão, para saída de gases do interior da amostra. Depois de decorrido o tempo pré-estabelecido, as amostras foram prensadas por 3 minutos a 200 Kgf/cm², e retiradas para resfriamento até temperatura ambiente.

Cada corpo de prova deve ter comprimento mínimo de 150 mm para delaminação e 50 mm de comprimento livre de adesivo para fixação nas pinças do equipamento. A largura de cada amostra deve ser de 25 mm. Antes do teste de delaminação, as amostras foram condicionadas por 48 horas em ambiente controlado com no máximo 23°C de temperatura e 50% de umidade relativa

Para o ensaio, o corpo de prova é delaminado por cerca de 75 mm para o adequado posicionamento do corpo de prova no equipamento. A velocidade média aplicada é constante de 280 mm/min \pm 10%, e a resistência à delaminação média é determinada durante 50 mm, desprezando-se o primeiro pico e a porção final. Os resultados são apresentados sob forma de gráfico de tensão aplicada versus deformação.

4.3.9 POLARIMETRIA

A introdução do óxido de limoneno a cadeia do EVA poderia ser evidenciada por desvio de luz polarizada devido a presença de um carbono quiral na cadeia. Amostras de EVA modificado foram solubilizadas em tolueno à quente, sendo então acondicionadas em células do polarímetro, e determinado o desvio de luz proporcional à concentração de OL na amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações de modificação química do EVA-8 mol% com óxido de limoneno, em uma primeira etapa, foram realizadas em câmara de mistura para avaliar a relevância dos fatores envolvidos como teor de óxido de limoneno e de iniciador, bem como o efeito na estrutura do EVA-8mol% . Em uma segunda fase, procurou-se funcionalizar o EVA-8mol% com óxido de limoneno, em extrusora reativa operando em modo co-rotatório, e com sistema de degasagem capaz de extrair o excesso de reagentes e os solventes adicionados para facilitar a grafitização.

O trabalho tem como meta a obtenção de materiais que apresentem boas propriedades de adesão para sistemas multi-camadas EVA-8/Poliamida.

Foi testado o óxido de limoneno como agente de modificação, levando-se em conta que a estrutura do óxido de limoneno possui, assim como o metacrilato de glicidila, um anel epóxido reativo, conforme é possível verificar na Figura 21. Embora o grupamento epóxido do GMA seja externo à estrutura, enquanto que no óxido de limoneno pertença a um anel cíclico ambos devem ser capazes de reagir com substratos em situações relativamente extremas de temperatura. Os resultados obtidos serão comparados aos de literatura anteriormente citados.

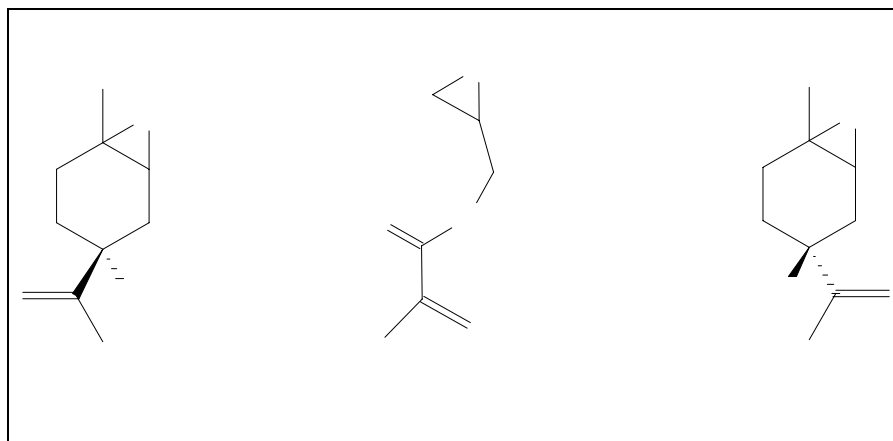


Figura 21 – Estrutura química do metacrilato de glicidila e do óxido de limoneno.

O metacrilato de glicidila apresenta um grupamento epóxi e uma dupla ligação como existente no óxido de limoneno. O grupamento epóxi pode se ligar à terminação amina ou carboxila de poliamidas, tornando as interações entre o polímero graftizado com o óxido de limoneno ou metacrilato de glicidila e substrato, fortes o suficiente para permitir uma adesão eficiente entre os dois polímeros, já que se trata da formação de uma ligação covalente. A reação entre o grupamento ácido carboxílico e epóxi é facilmente demonstrado na figura 22, sugerida por Hu e colaboradores⁸⁷ e Phan e colaboradores⁸⁸, que demonstraram a reação entre o grupo terminal e o grupamento epóxi, através da reação entre o α - ω -diamino-polióxido de propileno e o grupamento epóxi.

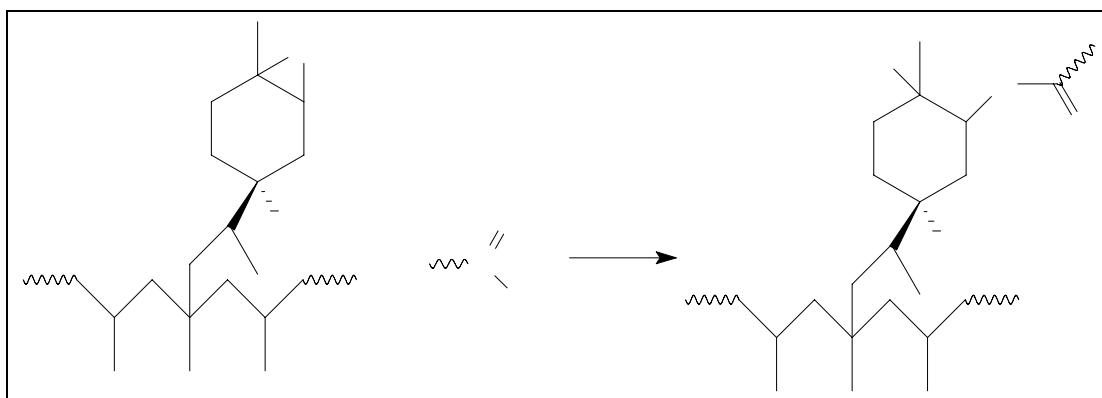


Figura 22 – Reação entre a carboxila e o grupo epóxi.

5.1. OBTENÇÃO DE ADESIVOS EM CÂMARA DE MISTURA.

Nesta etapa o objetivo foi o de obter dados sobre as propriedades de materiais sintetizados a partir do poli(etileno-co-acetato de vinila) com 8 mol% de acetato de vinila (EVA-8), com óxido de limoneno, usando peróxido de benzoíla como iniciador.

Com o objetivo de se obter informações referentes ao processamento do polímero em câmara de mistura durante a grafitação e, para verificar a ocorrência de processos degradativos durante a reação, devido à decomposição ou reticulação dos compósitos estudados, na temperatura pré-estabelecida e na presença de um iniciador peróxido, foram avaliados o índice de fluidez e o teor de gel do material inicial e final. Também foi realizada a avaliação das curvas de torque obtidas durante o processo de mistura para cada um dos sistemas estudados.

O EVA apresenta uma estrutura polimérica (figura 1) em que a carbonila ligada ao carbono da cadeia principal do polímero torna o hidrogênio ligado a este mesmo carbono mais ácido, facilitando a sua saída com: ou a fragmentação da cadeia neste ponto, processo de degradação que acarretaria uma redução do peso molecular, ou um processo de cruzamento de cadeias, processo de reticulação, em que o peso molecular aumentaria. Em ambos casos as propriedades mecânicas do polímero seriam alteradas, principalmente com mudança na propriedade de deformação no ponto de ruptura. Os processos de degradação além de alterarem as propriedades mecânicas, alteram também o comportamento visual do material. Peças extrusadas ou injetadas de polímeros que sofreram degradação durante o processamento podem apresentar a formação dos chamados de “olho de gato”, que são pequenos nódulos formados na superfície final das peças.

Em um primeiro teste de comportamento do processamento do EVA-8 mol% em câmara de mistura, foi realizado estudo sobre a estabilidade do EVA-8 mol%,

quando processado a temperatura de 160°C, durante 15 minutos e com rotação dos parafusos de 50 rpm, de modo a excluir a possibilidade de processos degradativos e reticulação. Estas condições foram as mesmas pré-estabelecidas para o preparo dos compósitos.

A determinação do material insolúvel retido na tela através de pesagem do polímero solúvel em tolueno, e de parte insolúvel no cartucho de solubilização, é uma técnica adequada para determinação de degradação por reticulação. Foi constatado que o EVA-8 mol% processado não apresentou resíduos ou géis insolúveis retidos na tela de filtração, indicando que o processamento não induziu a degradação por reticulação.

É importante ressaltar que os processos de reticulação em geral ocorrem com um aumento de torque com o decorrer do processamento em função do tempo, o que não foi observado na curva de torque para EVA-8 mol% (figura 23). Já os processos de degradação por fragmentação da cadeia polimérica principal também foram acompanhados pela curva de torque, e pode-se observar que não houve diminuição significativa do torque em função do tempo. Assim, afirma-se que, se houve processo de degradação, este não foi significativo.

Acredita-se que o processamento do EVA-8mol%, nas condições estabelecidas, não causou processo degradativos ou de reticulação dos compósitos formados, confirmados por três indícios:

(1) o EVA-8 mol% se manteve estável durante o processamento como pode ser observado nas curvas de torque, na figura 23;

(2) o índice de fluidez do EVA-8 mol% puro antes e depois do processamento se manteve constante (5,70 g/10min e 5,68 g/10 min, respectivamente);

(3) quando aplicada a técnica de determinação do grau de reticulação, não houve resíduo na tela, o que permite dizer que a amostra não sofreu reticulação.

É importante salientar que o processo de degradação por fragmentação da cadeia principal poderia ser melhor acompanhado por determinação da variação do peso

molecular do EVA-8 mol%, determinado antes e depois do processamento. Infelizmente para tal caracterização, que exige a solubilização do polímero em tolueno à alta temperatura, não houve a disponibilidade do equipamento. Porém a não variação do índice de fluidez e a estabilidade na curva de torque corroboram para se supor que os processos degradativos se ocorreram, foram desprezíveis.

A figura 23 mostra as curvas de torque do EVA-8 mol% puro e do EVA-OL, respectivamente, obtidas durante as misturas no equipamento Haake (câmara de mistura). Fazendo uma primeira análise, constata-se que com a adição de óxido de limoneno e peróxido de benzoíla, praticamente não houve um aumento de torque, evidenciado pelo comportamento das curvas. O EVA-8 mol% modificado com 0,1% de OL e 0,01% de PB apresenta valores de torque pouco maiores que o apresentado pelo EVA-8 mol% puro.

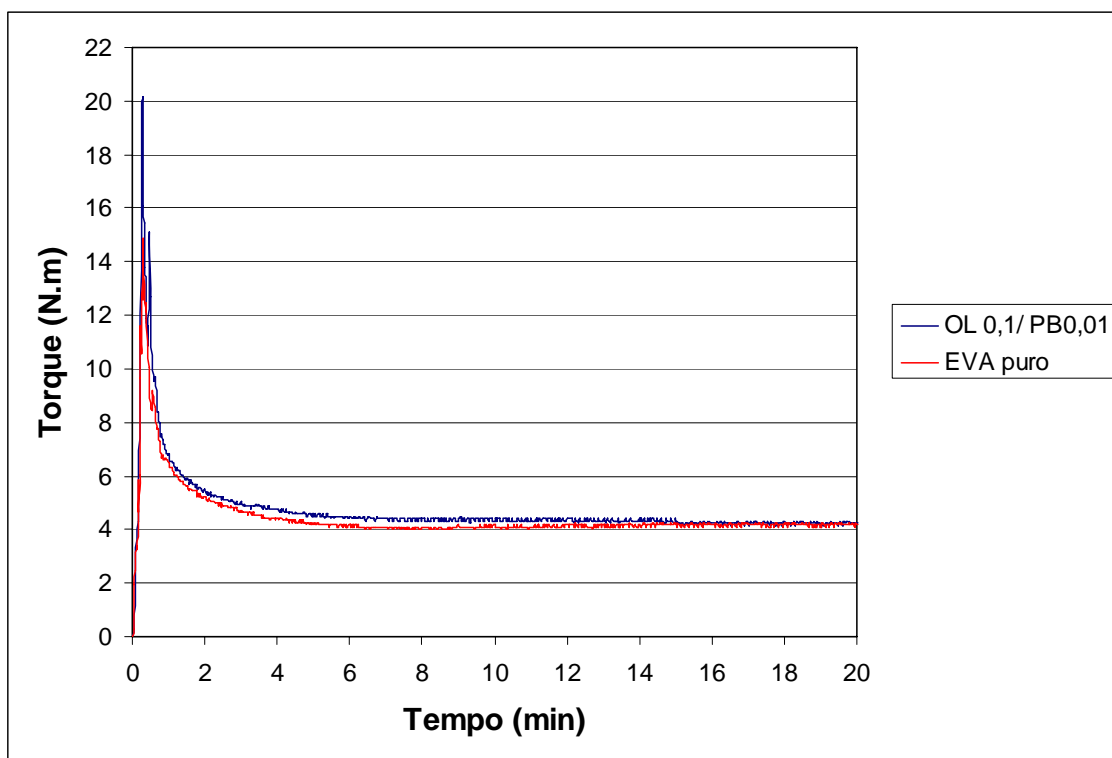


Figura 23 Curvas de torque em câmara de mistura para reação com EVA-8 mol%, em presença de óxido de limoneno (OL) 0,1% e peróxido de benzoíla(PB) 0,01% comparativamente com o EVA-8 mol% puro processado sob mesmas condições.

5.1.1. REAÇÕES COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA

Além das análises do teor de gel, da determinação do índice de fluidez e da comparação das curvas de torque do processamento do Eva-8 mol% puro, resolveu-se verificar se o peróxido de benzoíla poderia provocar alguma mudança nas características químicas do EVA-8 mol% na câmara de mistura, sem a adição do óxido de limoneno. A câmara de mistura foi usada como uma câmara de reação, visando estudar o comportamento do EVA-8 mol%, na presença de diferentes concentrações de peróxido e com tempo de reação de 15 minutos.

Foi realizado espectro no infravermelho das amostras, porém o índice de carbonilas não pode ser determinado desta forma. A banda de absorção resultante da abstração de hidrogênio e possível oxidação deste oxigênio produzido pelo peróxido, caso ocorra, seria sobreposta aos grupamentos carbonila existentes no EVA, na região de 1700 a 1790 cm^{-1} , conforme pode ser visto nas figuras 24 e 25 a seguir, onde o primeiro espectro corresponde ao EVA sem peróxido, e o segundo após reação do EVA com 0,01% de peróxido de benzoíla.

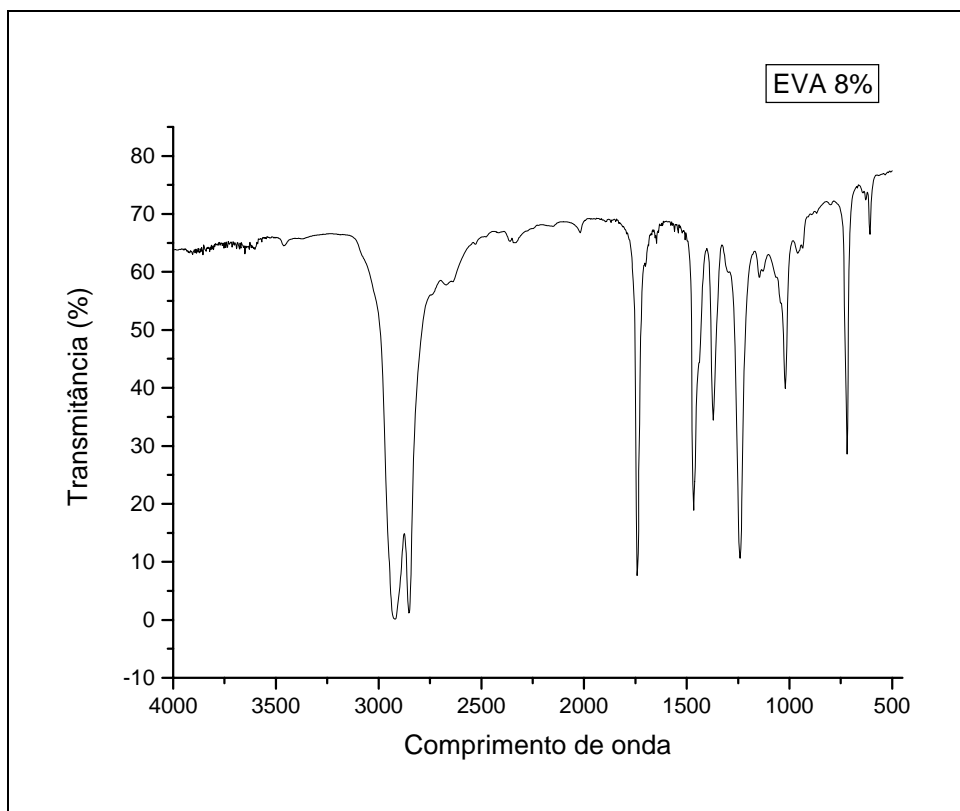


Figura 24: Espectro Infravermelho do EVA 8mol% depois de processado em câmara de mistura a 160°C, 15 minutos com 40 rpm.

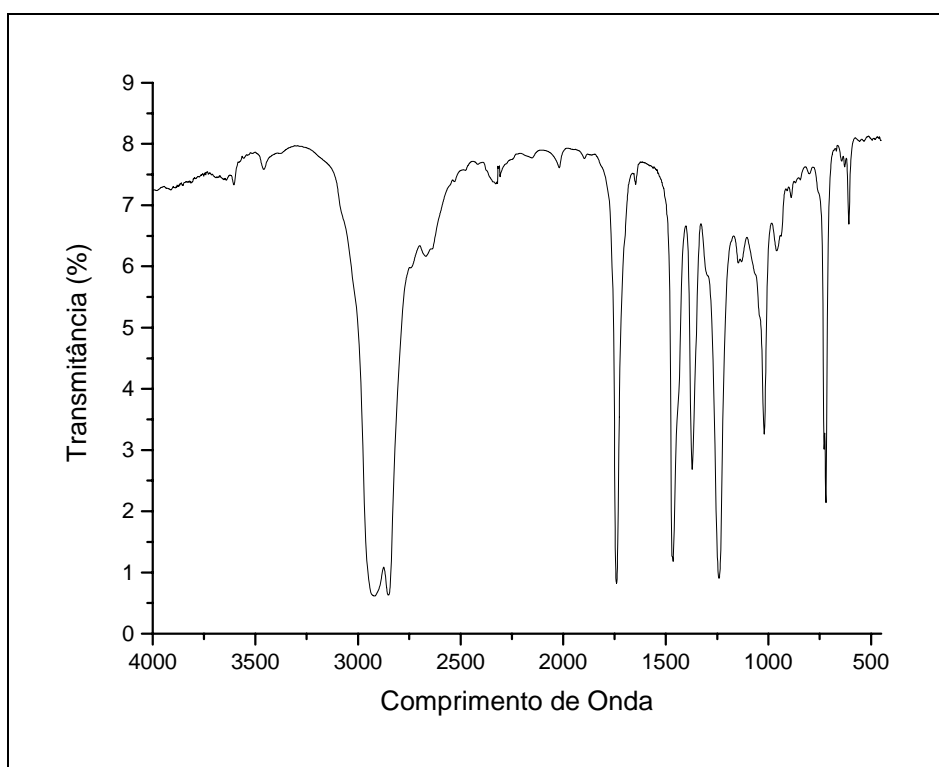


Figura 25: Espectro Infravermelho do EVA 8mol% e 0,01% de peróxido de benzoíla após de processados em câmara de mistura a 160°C, 15 minutos com 40rpm.

Nenhum pico de absorção diferente foi observado entre a amostra com e sem peróxido. Sendo assim, não foram preparados filmes de menor espessura, e percebe-se que o cálculo da incorporação de carbonilas por este método não seria possível.

Um indicativo da reação do EVA com o peróxido por processos oxidativos pode ser a avaliação do índice de fluidez do sistema durante a reação de incorporação. O valor do índice de fluidez do sistema, determinado em fluidímetros, pode ser relacionado com a viscosidade do meio, ou seja, com os processos de degradação e/ou reticulação do polímero na presença do peróxido de benzoíla, ocorreriam reações que poderiam ser acompanhadas ou ela variação de IF, ou pelo acompanhamento da viscosidade, sendo possível correlacioná-las.

A tabela VIII apresentada a seguir mostra os valores de índice de fluidez de uma série de experimentos em que o teor de peróxido de benzoíla varia entre 0 a 0,2 % (m/m).

Tabela VIII: Reação do EVA com peróxido de benzoíla (PB) em câmara de mistura. Resultados de índice de fluidez.

PB (%)	IF (g/10min)
0	5,68
0,01	4,59
0,02	4,61
0,03	4,54
0,04	4,44
0,05	4,36
0,1	3,29
0,2	3,21

Os resultados mostram que a viscosidade final dos produtos tem uma tendência de aumentar com o aumento da concentração de peróxido presente, indicando que a viscosidade dos mesmos também aumenta. Estes resultados são verificados através do índice de fluidez e são um indicativo da ocorrência de reações de entrecruzamento (reticulação) das cadeias de EVA na presença de radicais livres. A variação do índice de fluidez é inversamente proporcional à variação da viscosidade do meio.

A impossibilidade de determinar índice de carbonila dificulta a escolha da melhor concentração para formação de radicais livres, porém pelo índice de fluidez percebe-se praticamente a formação de um patamar entre 0,01% (m/m) e 0,05%(m/m) de peróxido na reação. Para avaliação das propriedades adesivas, o teor de peróxido escolhido para promover a formação de radicais livres e em consequência a fixação do óxido de limoneno, foi de 0,01% (p/p).

O ensaio para avaliar formação de parcela insolúvel foi realizado, porém nenhum gel foi determinado. É importante ressaltar que mesmo sem verificação da variação no teor de gel e sem confirmação de mudanças no espectro de infravermelho, a introdução de peróxido de benzoíla trouxe mudanças na viscosidade do polímero, como pode ser observado nos valores de índice de fluidez. Nos casos estudados, o baixo teor de peróxido de benzoíla, estes efeitos foram minimizados.

5.1.2 MODIFICAÇÃO DE EVA COM ÓXIDO DE LIMONENO

Inicialmente foram feitas reações entre o EVA-8 mol% com óxido de limoneno (OL) sem peróxido, de modo a avaliar o efeito do cisalhamento na capacidade de incorporação de OL no EVA. As reações são apresentadas na tabela 8. Um esquema

da reação é mostrado na figura 26 caso houvesse a formação de uma ligação entre o óxido de limoneno no EVA-8 mol%, com conseqüente formação do polímero graftizado. A outra possibilidade é que a incorporação do OL ocorra através da extração de um dos hidrogênios do carbono ligado diretamente ao grupo carbonila.

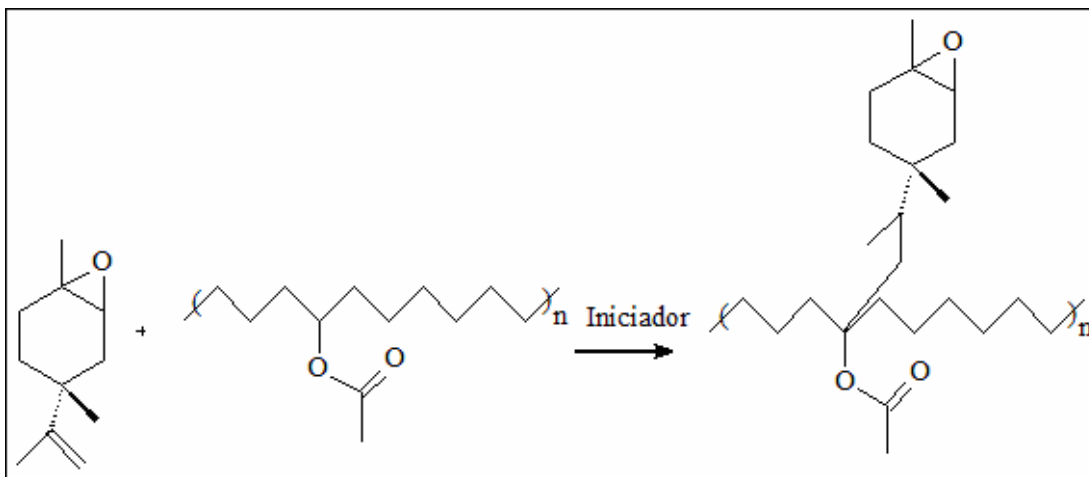


Figura 26: Representação esquemática da provável reação entre EVA e Óxido de Limoneno

A determinação do grau de incorporação de óxido de limoneno também não pode ser feita através do cálculo do índice de carbonilas (I_c) porque as bandas de absorção no infravermelho correspondentes ao óxido de limoneno apresentam-se sobrepostas às bandas de absorção dos grupos acetato do EVA, conforme pode ser observado nas figuras 27, 28 e 29 a seguir, que apresentam espectros do EVA-8 mol%, do óxido de limoneno e do produto de reação do EVA-8/OL(0,1% p/p).

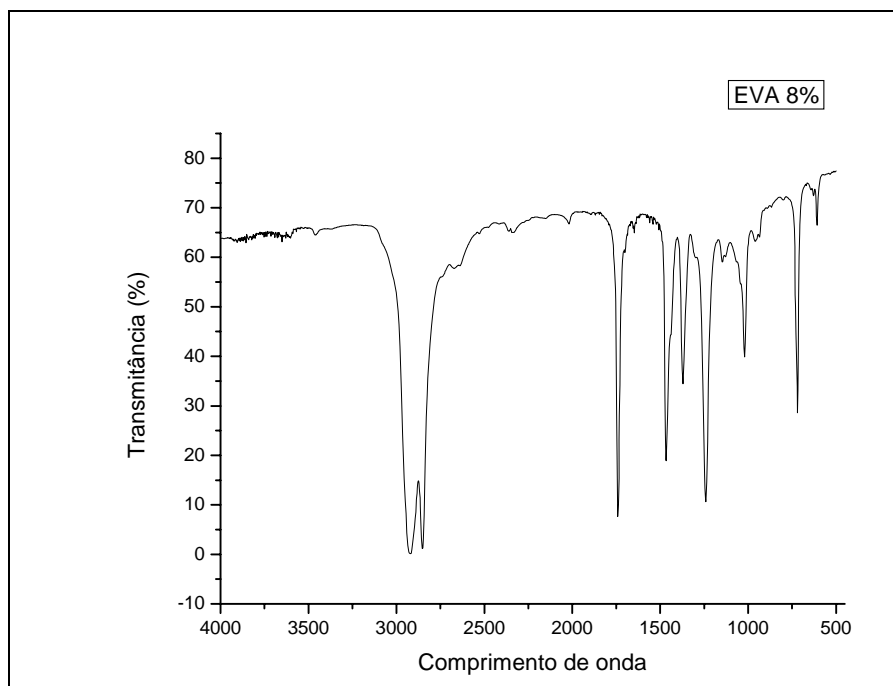


Figura 27: Espectro infravermelho do EVA- 8mol% após processado em câmara de mistura a 160°C, 15 minutos com 40rpm.

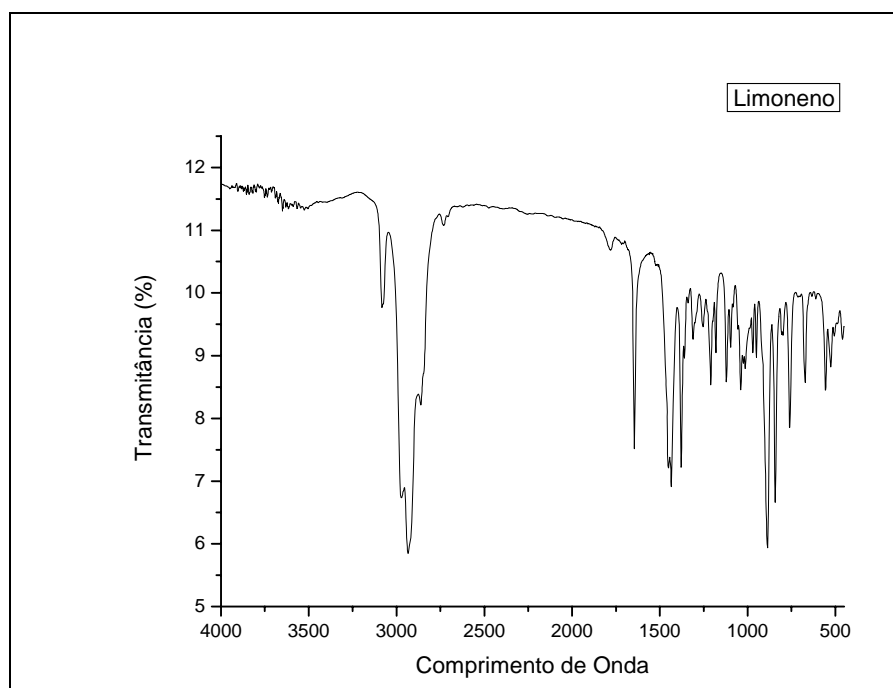


Figura 28: Espectro Infravermelho do óxido de limoneno.

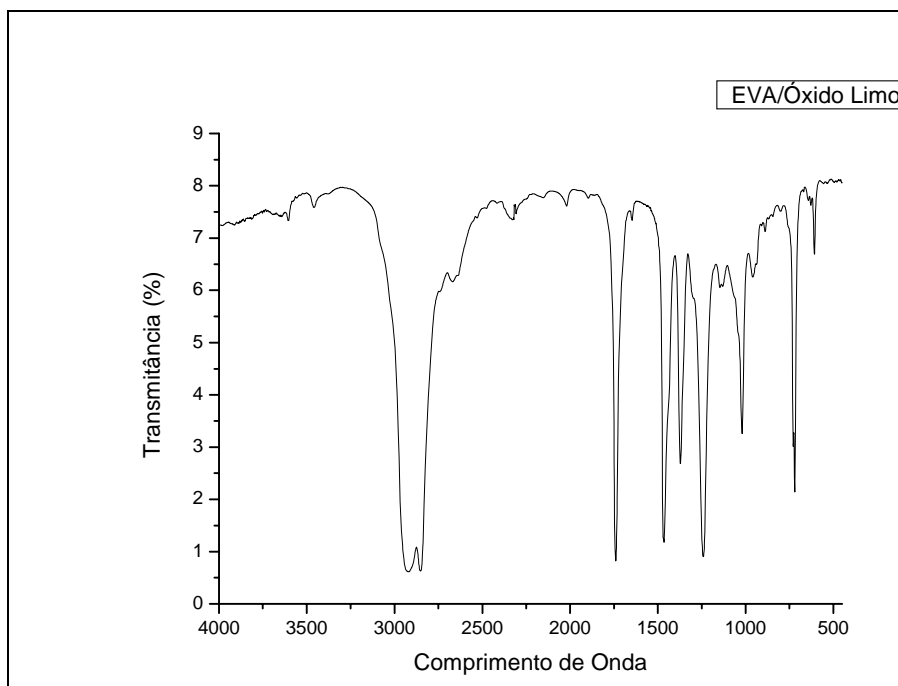


Figura 29: Espectro Infravermelho do EVA 8mol% e óxido de limoneno após processado em câmara de mistura a 160°C, 15 minutos com 40rpm.

Tabela IX: EVA-8 mol% puro com óxido de limoneno (OL). Reações em câmara de mistura. Determinação do índice de fluidez das misturas obtidas sem a utilização de peróxido de benzoíla.

OL (%)	IF (g/10min)
0	5,68
0,01	5,68
0,02	5,61
0,03	5,40
0,04	5,60
0,05	5,69
0,1	5,73
0,2	5,73

O resultado praticamente constante de índice de fluidez para as reações com óxido de limoneno com EVA-8 mol%, apesar do gradativo aumento do teor de OL, indica que provavelmente não há incorporação química deste nas cadeias do polímero

sem a presença de iniciadores. Pequenas variações podem ser creditadas a um efeito plastificante do óxido.

5.1.3 MODIFICAÇÃO DE EVA COM ÓXIDO DE LIMONENO NA PRESENÇA DE PERÓXIDO DE BENZOÍLA.

Com base nos resultados acima, para avaliação da adesão, foi preparada uma mistura de EVA-8 mol% com 0,1% de óxido de limoneno e 0,01% de peróxido de benzoíla. Para caracterizar a incorporação, foi realizado RMN da amostra purificada por solubilização em tolueno e precipitação em etanol, seguida de secagem a 70°C em estufa por 24 horas. Os picos característicos não foram observados, mesmo após 24 horas de concentração da amostra. É possível que a concentração de OL incorporado no EVA-8 mol% seja tão baixo, que os sinais não puderam ser captados.

Uma segunda reação usando uma concentração de 3% (p/p) de OL e 0,1% (p/p) de PB em EVA-8 mol% foi realizada, para avaliar se com um teor maior poderia haver uma incorporação possível de ser detectada por RMN. Procedimento idêntico de purificação da amostra foi aplicado, porém mesmo assim, nenhum pico característico da incorporação foi percebido.

Outro ensaio para procurar identificar a incorporação do óxido de limoneno em EVA-8 mol% foi através da análise de polarimetria. Com a adição do OL deve ocorrer a incorporação de um carbono quiral, proveniente do óxido de limoneno, que poderia ser identificado pelo desvio de luz polarizada. Conseqüentemente, uma curva de concentrações poderia ser construída e o grau de incorporação determinado.

Tanto a amostra com 0,1% de OL (p/p) e 0,01% (p/p) de PB como a amostra com 3% (p/p) de OL e 0,1%(p/p) de PB purificadas não apresentaram desvio de luz polarizada.

A tabela X apresenta os resultados da análise de DSC das amostras, comparativas ao EVA-8 mol % puro (branco). As curvas de DSC são apresentadas em anexo.

Tabela X: Análise de DSC. Reações de EVA-8 mol% com óxido de limoneno (OL) e peróxido de benzoíla. Reações em câmara de mistura.

Ensaio	OL (%)(p/p)	PB (%)(p/p)	Cristalinidade (%)	Ponto Fusão (°C)
1	0	0	25,22	99,62
2	0	0,01	25,17	99,57
3	0,1	0	24,80	99,58
4	0,1	0,01	25,29	99,27
5	3	0,1	25,28	100,14

A incorporação do óxido de limoneno não modifica a estrutura do polímero quanto à cristalinidade e não afeta o ponto de fusão. Pode-se verificar que não há variação considerável entre as amostras “1” e “5” que possa ser considerada como alteração de estrutura.

Conforme citado no item 5.1.2, a análise por infravermelho é de difícil interpretação para se perceber a incorporação do óxido de limoneno, devido a sobreposição de bandas. Com ampliação da faixa entre 600 e 800 cm^{-1} das amostras de EVA-8 mol% puro e do produto de reação entre EVA-8 mol%, OL 3% (p/p) e PB 0,1% (p/p) pode-se perceber uma sobreposição parcial de duas bandas, sendo visualizada como um “ombro” no segundo espectro. Os resultados são apresentados na figura 30.

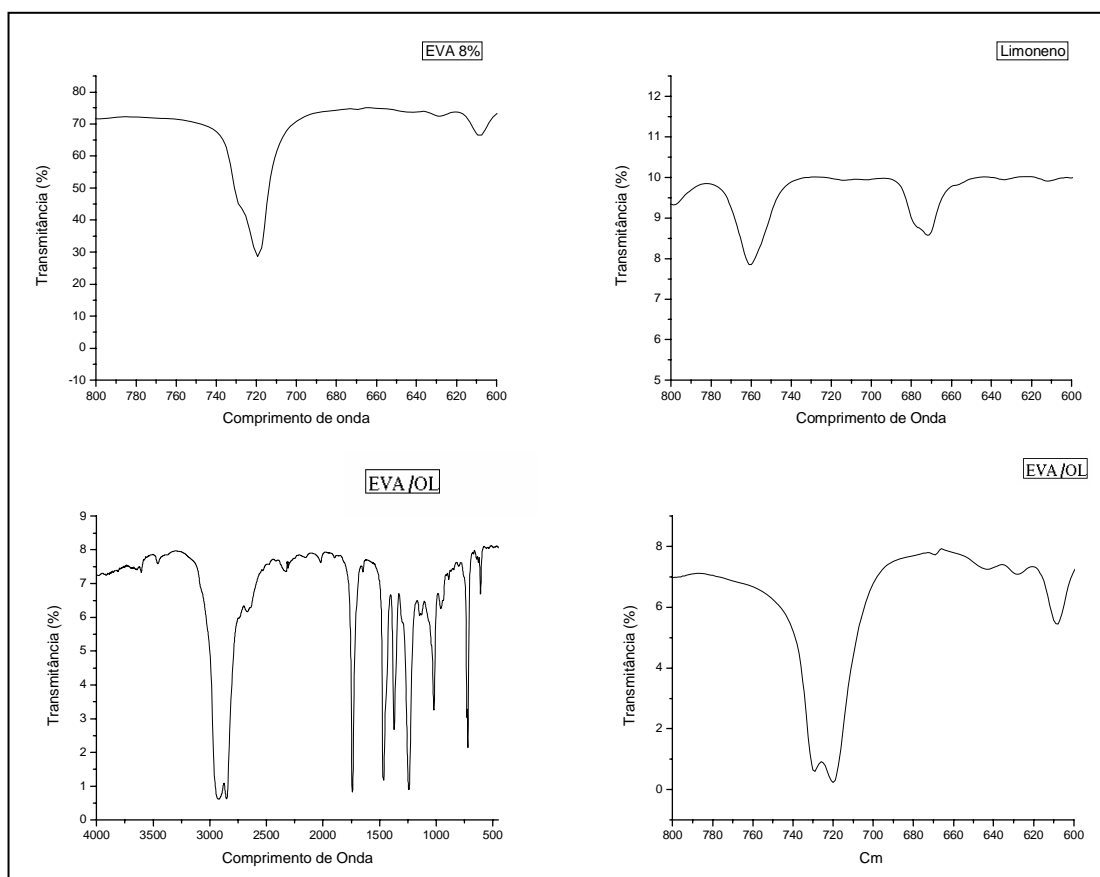


Figura 30 Em sentido horário: Espectro EVA- 8 mol%, ampliação da faixa entre 600 e 800 cm^{-1} , Espectro Óxido de Limoneno para mesma região, Espectro do produto de reação entre EVA-8 mol%, OL 3% (p/p) e PB 0,1% (p/p) para mesma região e Espectro do produto de reação entre EVA-8 mol% , OL 3% (p/p) e PB 0,1% (p/p) sem ampliação da faixa.

A banda de absorção evidenciada no comprimento de 720 - 740 cm^{-1} é característica de resinas de EVA., porém é possível perceber, pela ampliação do espectro, um pequeno deslocamento (ombro na faixa), e que pode ter origem pela sobreposição de uma das bandas características do óxido de limoneno em um comprimento de onda muito próximo (740-760 cm^{-1}).

Para verificar o efeito da adesão do EVA-OL, filmes do tipo ABA do material não purificado foram preparados conforme descrito anteriormente. Para avaliar o efeito da temperatura no preparo da amostra, os filmes de EVA-OL foram prensados entre dois filmes de poliamida a 200°C e a 210°C por três minutos.

A temperatura do ensaio foi definida segundo lógica de aplicação de um adesivo do tipo *hot melt*, onde deveria ocorrer a fusão do EVA modificado, o *hot melt* em potencial, porém não poderia haver fusão do filme de poliamida ou substrato. Temperaturas inferiores como 170°C e 190°C também foram testadas, porém como não houve fusão do filme de EVA modificado e conseqüente nenhuma adesão foi percebida, estas foram descartadas pois não houve a formação do filme multicamadas.

As estruturas multicamadas formadas a 200°C e 210°C foram então submetidas ao ensaio para verificar a delaminação. As amostras ficaram levemente amareladas, fato creditado à uma leve oxidação pela aplicação de temperatura. Os resultados obtidos e os ensaios realizados são apresentados na tabela XI.

Tabela XI: Resultados do ensaio de delaminação de amostras de EVA com diferentes teores de Óxido de Limoneno (OL) e Peróxido de Benzoíla(PB).

Ensaio	OL (% p/p)	PB (% p/p)	Temperatura ABA (°C)	Adesão média (N)	Adesão máxima (N)
1	0,0	0,0	200	7,00	11,65
2	0,1	0,0	200	10,06	15,83
3	0,0	0,01	200	12,99	17,66
4	0,1	0,01	200	7,55	13,70
5	3,0	0,10	200	7,80	12,88
6	0,0	0,0	210	7,14	10,4
7	0,1	0,01	210	30,15	48,88
8	3,0	0,10	210	13,50	16,90 (rompeu)

Observando os resultados, dentro de um mesmo conjunto de amostras, agrupadas segundo temperatura de formação do filme tipo ABA, percebe-se que, pelos ensaios 6 a 8, realmente foi verificada adesividade do sistema EVA- OL em poliamida. A amostra “6”, sem modificação, praticamente não apresentou adesividade ou interação entre o filme de EVA e o substrato, enquanto que os ensaios “7” e “8” apresentaram boa adesividade, com resultados similares aos de literatura para o EVA modificado por metacrilato de glicidila.

O óxido de limoneno não possui a propriedade de homopolimerizar-se devido à presença de substituintes na dupla ligação, que dificultam a homopolimerização. Desta forma, acredita-se resultado de interação entre as camadas deve-se então unicamente ao efeito da incorporação do óxido de limoneno nas cadeias de EVA, e não a presença de um segundo material..

Os melhores resultados de adesividade observados nos testes de delaminação foram os ensaios “7” e “8” com 0,1% (p/p) e 3% (p/p) de óxido de limoneno e 0,01% e 0,1% (p/p) de peróxido de benzoíla, respectivamente. A tração alcançada no teste “7” foi 4 vezes superior que a obtida pela amostra sem modificação, ensaio “6”. Enquanto que para o ensaio “8” houve ruptura da estrutura do material, comprovando uma alta capacidade de adesão, ou seja, a adesão entre as camadas produzido pelo EVA-8-OL sobrepõem-se a tensão suportada pela matriz polimérica.

O ensaio de delaminação é realizado com no mínimo cinco corpos de prova para ser representativo. No caso do ensaio “8” todas cinco amostras romperam antes que a tração máxima fosse alcançada. O valor da tração aplicada foi muito alta e as amostras romperam antes da determinação da força média. Visualmente pode-se verificar que a tração aplicada para separar as camadas do adesivo é superior que a necessária para romper os filmes de poliamida. Novos ensaios foram realizados com uma camada de menor espessura de EVA modificado.

É possível verificar o efeito da temperatura no resultado da adesividade das amostras comparando-se o resultado dos ensaios “4” e “7” (tabela XI). Pouca adesividade é verificada quando o filme é preparado a 200°C, porém a 210°C o efeito de adesividade é evidente. Em ambas condições não há fusão do filme de poliamida, condição básica para adesivos *hot-melt*.. Sendo assim, foi definida a temperatura de prensagem dos filmes ABA para os demais ensaios em 210°C.

O efeito de adesividade verificado é decorrente apenas da interação do filme de poliamida com a camada de EVA-8-OL, ou mais especificamente, é possível que esteja ocorrendo nesta temperatura uma reação entre o grupo epóxi do óxido de limoneno com o grupo amina da poliamida, melhorando a adesividade do sistema.

Os ensaios de tração são apresentados sob forma de anexo ao final da dissertação (anexos 1 a 10).

Definidas as condições da prensagem dos filmes ABA e comprovação da adesividade pela análise de delaminação, foi realizada uma série de misturas com óxido de limoneno e peróxido de benzoíla para procurar avaliar a influência do teor do modificante sobre o resultado do ensaio. As figuras 31, 32 e 33 a seguir apresentam as curvas de torque durante o ensaio em câmara de mistura. As curvas de torque referentes às reações foram agrupadas em conjuntos de 4 bateladas para facilitar análise de dados.

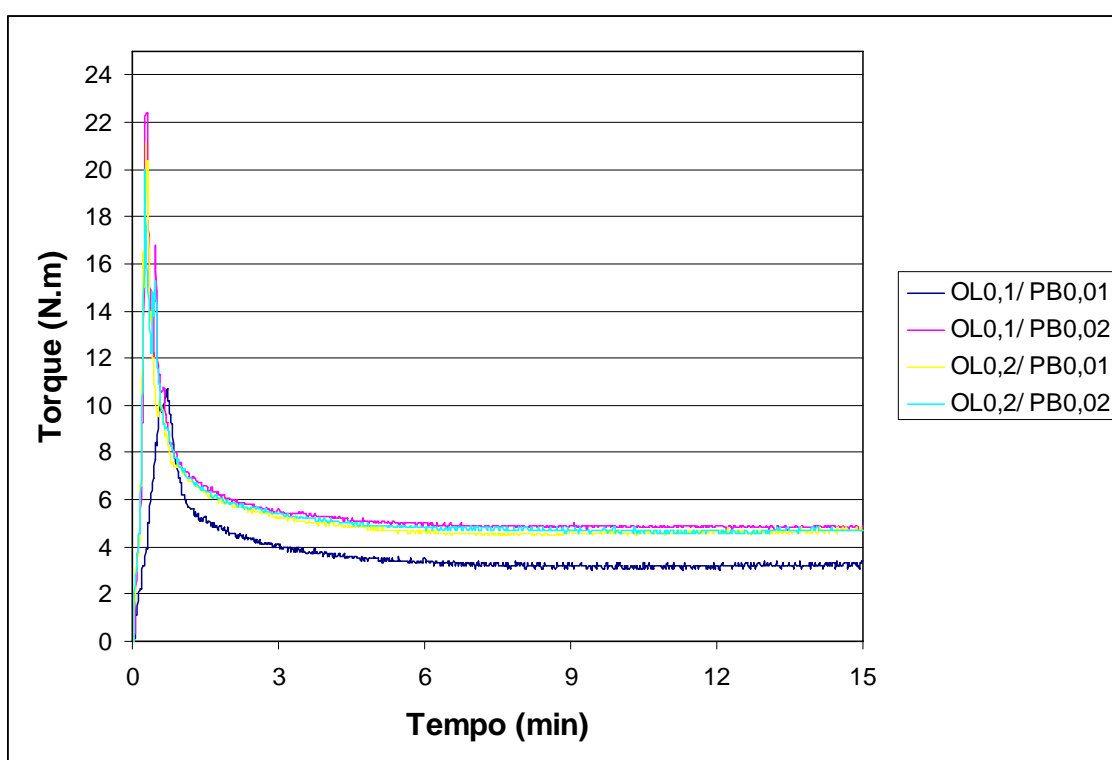


Figura 31 Curvas de torque em câmara de mistura para reações com EVA-8 mol%, em presença de óxido de limoneno (OL) e peróxido de benzoíla (PB). Os percentuais (p/p) do cada agente modificante e do iniciador são apresentados na legenda do gráfico.

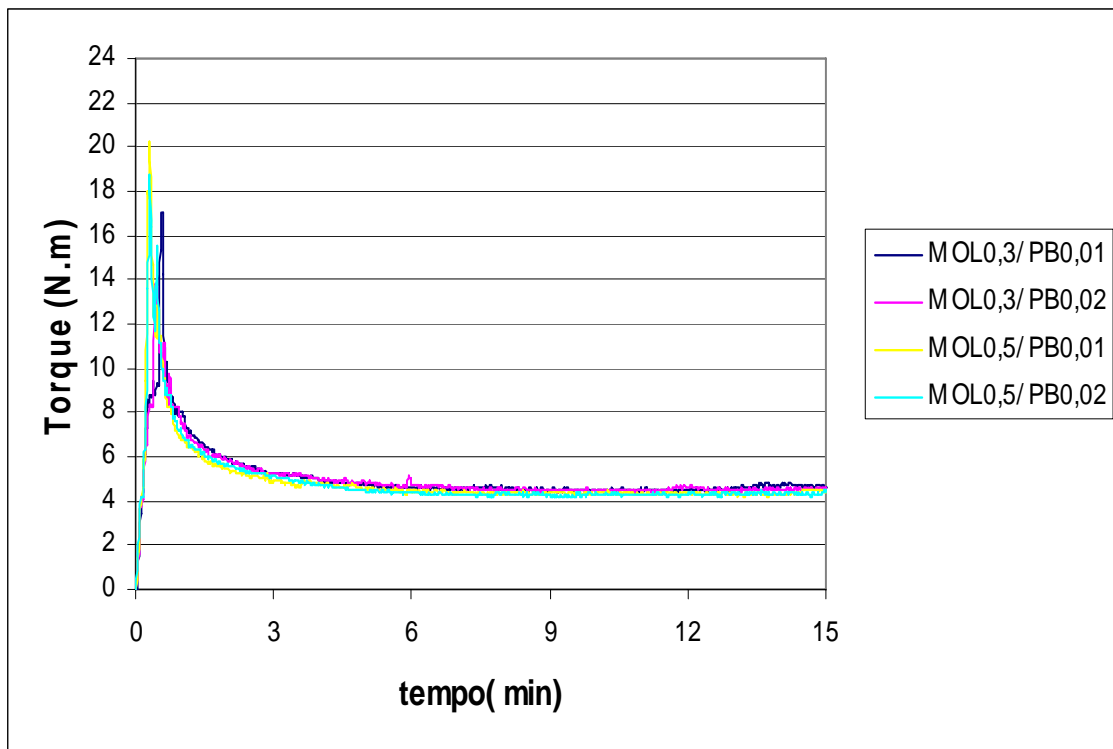


Figura 32 Curvas de torque em câmara de mistura para reações com EVA-8 mol%, em presença de óxido de limoneno (OL) e peróxido de benzoíla (PB). Os percentuais (p/p) do cada agente modificante e do iniciador são apresentados na legenda do gráfico.

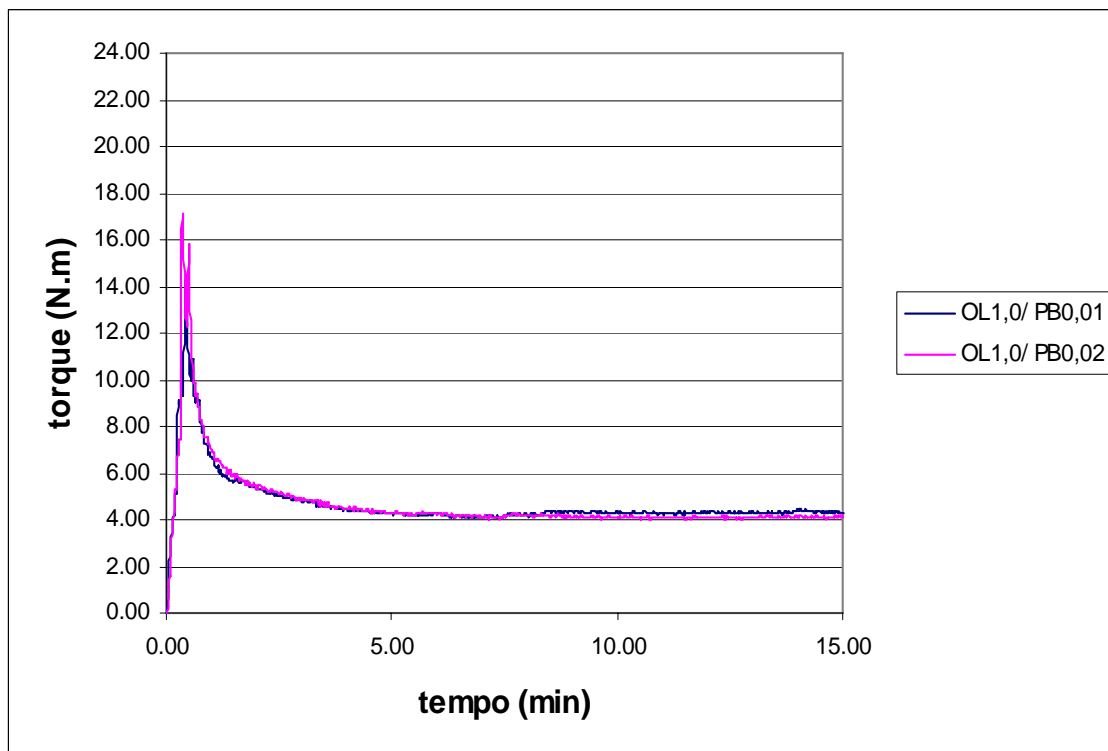


Figura 33 Curvas de torque em câmara de mistura para reações com EVA-8 mol%, em presença de óxido de limoneno (OL) e peróxido de benzoíla (PB). Os percentuais (p/p) do cada agente modificante e do iniciador são apresentados na legenda do gráfico.

No início da reação, há um aumento do torque por consequência do início da fusão do polímero. Exceto para primeira reação, os menor torques finais foram observados nas maiores concentrações de óxido de limoneno, o que é esperado, uma vez que este elemento compete com as reações laterais, inibindo o intercruzamento.

As amostras foram submetidas ao ensaio de índice de fluidez, conforme mostrado na tabela XII.

Tabela XII: Resultados do ensaio de índice de fluidez de amostras de EVA-8% com diferentes teores de óxido de limoneno (OL) e peróxido de Benzoíla (PB).

Ensaio	OL (%) (p/p)	PB (%) (p/p)	IF (g/10 min)
9	0,1	0,01	5,51
10	0,1	0,02	5,27
11	0,2	0,01	5,43
12	0,2	0,02	5,70
13	0,3	0,01	5,13
14	0,3	0,02	5,27
15	0,5	0,01	5,02
16	0,5	0,02	5,28
17	1,0	0,01	5,28
18	1,0	0,02	5,47

Não houve variação significativa do IF em relação à resina base, sugerindo que não houve inter cruzamento das cadeias, e se houve não pode ser identificado por esta técnica, embora a avaliação das curvas de torque indique que o torque final é levemente inferior, em média, para as maiores concentrações de óxido de limoneno na amostra.

Conforme demonstrado anteriormente, vide tabela 8, o peróxido de benzoíla é capaz de agir sobre a cadeia do EVA-8 mol%. A ausência de uma variação significativa do índice de fluidez indica que os radicais livres formados pelo peróxido na cadeia de EVA-8 mol% devem incorporar preferencialmente o óxido de limoneno à cadeia principal.

Nas reações sem o óxido de limoneno, o índice de fluidez diminuiu de 5,68 g/10min para 4,59 g/10min utilizando 0,01% (p/p) de PB e para 4,61 g/10min em reação com 0,02% (p/p) de PB. As reações com PB e OL não apresentaram este patamar de redução do IF, indicando que as reações de inter cruzamento foram preferencialmente substituídas pelas de incorporação do óxido de limoneno.

Os produtos de reação foram prensados em filmes, e depois formadas as estruturas multicamadas contra o substrato de poliamida para o ensaio de delaminação. Apenas a condição de temperatura de prensagem de 210 °C foi utilizada. Os resultados

são apresentados na tabela XIII e as curvas de delaminação são apresentadas ao final do trabalho, sob forma de anexos.

Tabela XIII: Resultados do ensaio de delaminação de amostras de EVA-8 mol% com diferentes teores de óxido de limoneno (OL) e peróxido de benzoila (PB).

Ensaio	OL (%) (p/p)	PB (%) (p/p)	Temperatura ABA (°C)	Adesão média (N)	Adesão máxima (N)
9	0,1	0,01	210	12,73	16,10 (rompeu)
10	0,1	0,02	210	8,22	17,53 (rompeu)
11	0,2	0,01	210	10,56	16,05 (rompeu)
12	0,2	0,02	210	15,40	20,22 (rompeu)
13	0,3	0,01	210	5,91	14,27(rompeu)
14	0,3	0,02	210	25,36	42,48 (rompeu)
15	0,5	0,01	210	9,73	19,86 (rompeu)
16	0,5	0,02	210	6,82	9,24 (rompeu)
17	1,0	0,01	210	11,78	14,91 (rompeu)
18	1,0	0,02	210	13,38	21,42 (rompeu)

Independente do teor de Óxido de Limoneno e do teor de Peróxido de Benzoíla, alguns dos corpos de prova romperam durante o ensaio de delaminação. Falhas de adesividade entre diferentes substratos podem ocorrer por dois princípios: pela ruptura interna do próprio adesivo ou por forças coesivas na interface entre o adesivo e substrato. Porém nos ensaios acima, não houve rompimento do adesivo em si, ou da interface entre o adesivo e o substrato, houve rompimento do filme de poliamida, ou seja, a tensão de ruptura da poliamida utilizada como substrato foi atingida, sendo inferior à necessária para separar as camadas de poliamida unidas pelo EVA modificado.

Os valores medidos podem ficar difíceis de serem comparados devido o rompimento dos corpos de prova. Alguns corpos romperam logo de início, fornecendo valores baixos, como no ensaio “16”, mas neste ensaio todas cinco amostras romperam, sendo assim, pode-se dizer que esta proporção de modificantes apresentou excelentes resultados. A avaliação do desempenho do adesivo deve ser então, um conjunto entre os valores medidos e a observação visual.

Adesivos que apresentam esta característica de romper o corpo de prova durante o teste de delaminação são considerados satisfatórios para a aplicação ensaiada, uma vez que o substrato não deveria colapsar antes do adesivo. Há muitos fatores que podem influenciar algumas amostras romperem e outras não, como defeitos na estrutura do substrato, contaminações na interface do adesivo e substrato, não homogeneidade na superfície da prensa como distribuição não uniforme de temperatura e não homogeneidade da incorporação do agente modificante no EVA.

De uma forma geral, todas amostras apresentaram comportamento similar e não é possível concluir qual a melhor relação entre OL, PB e EVA-8 mol%. Todavia, é possível afirmar que o sistema EVA-OL apresentou adesividade, uma vez que esta não é verificada em filmes do tipo ABA, de poliamida e EVA-8 mol%, de poliamida e EVA-8 mol% modificado com PB e de poliamida e EVA-8 mol% modificado com OL.

Embora não tenha sido objeto direto deste estudo, foi verificada a variação de algumas propriedades mecânicas do EVA pela modificação com OL e PB. Foi realizada avaliação de tensão de ruptura, alongamento e módulo do EVA-8 mol% puro e do EVA-8mol% modificado por 0,2% p/p de OL e 0,01 % P/P de PB, conforme pode ser visto na tabela XIV. Os gráficos do ensaio estão presentes no final do trabalho, sob a forma de anexos.

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).

Ensaio	OL (%) (p/p)	PB (%) (p/p)	Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
1	0	0	11,5 ± 1,3	782 ± 116	56,7±1,4
11	0,2	0,01	13,2 ± 0,5	902 ± 54,5	58,8±1,2

A introdução do OL na estrutura do EVA aumenta a capacidade de deformação no ponto de ruptura com aumento da tensão necessária em relação ao EVA puro. Este efeito de reforço indicaria uma mudança na estrutura do polímero pela grafitação do EVA. Para aplicação em filmes, a propriedade mais característica é a de tensão e ruptura, para solados o módulo, onde praticamente não houve mudança. Estas características ainda necessitam de maior estudo.

Possivelmente a aplicação final desejada para o EVA modificado com OL será o ramo alimentício. Neste segmento nenhum traço volátil capaz de modificar o aroma e o sabor do produto original deve ser detectado. Como não foi possível determinar o teor de óxido de limoneno incorporado na amostra, não pode-se descartar a possibilidade de que se encontrem traços de OL não reagido. Isto considerando somente a aplicação final do adesivo, porém resíduos de OL não reagido poderiam influenciar também no resultado do teste de delaminação. Com estas considerações, amostras do adesivo purificado foram submetidas ao ensaio de delaminação.

As resinas com 1,0% de óxido de limoneno, com provável maiores quantidade de OL não reagido, foram submetidas a um processo de extração em tolueno a quente, visando retirar qualquer traço de reagente residual. As amostras foram secas em estufa a vácuo, para reduzir a possibilidade de alterar as propriedades finais, e submetidas ao ensaio de delaminação. O resultado é apresentado na tabela XV.

Tabela XI: Resultados do ensaio de delaminação de amostras de EVA-8 mol% modificado com óxido de limoneno (OL) e peróxido de benzoila (PB). Amostras purificadas em tolueno.

Ensaio	OL (%) (p/p)	PB (%) (p/p)	Temperatura ABA (°C)	Adesão média (N)	Adesão máxima (N)
19	1,0	0,01	210	12,79	16,06 (rompeu)
20	1,0	0,02	210	13,11	17,03 (rompeu)

Como é possível perceber, o processo de extração do OL não reagido, com tolueno não altera o comportamento do adesivo em relação a adesividade. Também desta forma é confirmada que realmente houve a incorporação do óxido de limoneno na

forma de graft à cadeia principal do EVA-8 mol%. O Óxido de Limoneno é solúvel em tolueno a quente, e se eventualmente não tivesse reagido com a cadeia principal, teria sido eliminado neste procedimento.

Industrialmente, por uma razão de custos, a adesividade dos sistemas é feita com filmes de menor espessura possível (até 50 microns). Acredita-se que a adesividade possa ser afetada pela espessura do filme do adesivo utilizada para ensaio de delaminação. Um dos métodos para aumentar a vulnerabilidade do adesivo em relação a forças internas seria a redução da espessura da camada aplicada. Para obtenção de uma camada mais fina, uma das opções seria a de produzir filmes de resina modificada por processo de sopro, porém a quantidade de resina modificada produzida em câmara de mistura, cerca de 40 gramas, inviabiliza a produção de filmes por sopro, uma vez que é necessária a utilização de cerca de 1000 g de polímero para produzir o filme no equipamento disponível na Petroquímica Triunfo.

Por isso, procurou-se reproduzir os ensaios de câmara de mistura em extrusora reativa, capaz de produzir resina em quantidades maiores. Além disso, o processo de extrusão reativa é um processo mais próximo à realidade industrial do que câmara de mistura.

O produto da extrusão reativa poderia ser então submetido ao processo de sopro, resultando em filmes de espessura muito inferior aos obtidos na prensa. Em prensa, a espessura média do filme produzido é na ordem de 250 μm . No processo por sopro, a espessura média é de 50 μm .

Optou-se por realizar o teste com apenas uma amostra, utilizando a concentração de óxido e limoneno de 1,0% (p/p) e peróxido de benzoila de 0,02% (p/p) para testar se o método é eficiente, e compará-lo com uma análise da resina pura. A figura 34 apresenta o comportamento do torque durante a reação de extrusão reativa. Nenhum solvente foi adicionado ao sistema para não introduzir mais um componente volátil a mistura, embora este pudesse facilitar a homogeneização do sistema.

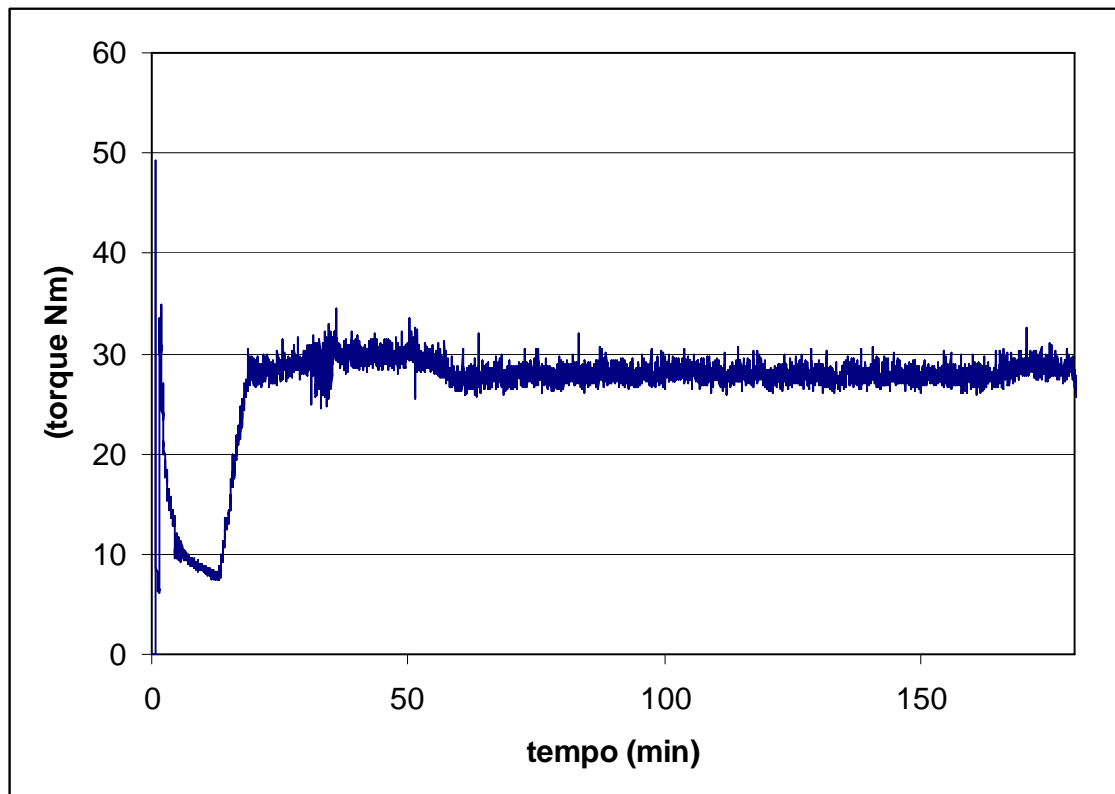


Figura 34 Curva de torque em extrusora reativa para reação de EVA 8mol%, em presença de Óxido de Limoneno (OL – 1,0% p/p) e Peróxido de Benzoíla (PB -0,02% p/p).

A partir do adesivo (EVA-g-OL) obtido por processo de extrusão reativa, um filme por sopro foi preparado conforme descrito anteriormente. A espessura foi de 0,047mm. Para comparação, um filme da resina não processada também foi preparado. A espessura final foi de 0,053mm.

O filme da resina modificada apresentou vários géis, característicos de reticulação por ação de peróxido, sendo um indicativo de uma baixa conversão do óxido de limoneno em material graftizado. O filme gerado pela resina base original apresentou-se límpido sem formação alguma de géis.

A partir destes filmes foram preparados os filmes testes do tipo ABA com poliamida para o ensaio de delaminação. O teste de delaminação evidenciou que não

havia adesividade entre o EVA-8-g-OL modificado em extrusora reativa e a poliamida. O gráfico do ensaio pode ser visto em anexo.

A graftização em extrusão reativa, da forma como foi realizada, não foi eficaz na incorporação do óxido de limoneno no EVA-8 mol%. Possivelmente a adição direta do óxido de limoneno, sem uso de um solvente adequado, comprometeu a homogeneidade do agente na massa total da resina. A ação do peróxido foi limitada devido ao pouco tempo para reação e baixa superfície de contato, não sendo observado o efeito esperado. Possivelmente a adição concomitante de EVA-8 mol% junto com o OL e o peróxido, não permitiu uma homogeneização adequada, favorecendo inclusive a reticulação do EVA, detectada após a formação do filme pela presença de pontos de reticulação visual (géis).

Uma nova reação foi preparada, com a mesma concentração de óxido de limoneno e de peróxido de benzoíla, na extrusora reativa, porém o OL e o peróxido foram adicionados diluídos em metil-etil-cetona, e adicionados através da segunda zona de adição onde o EVA-8 já estaria fundido. Também foi utilizada uma velocidade menor na extrusão para aumentar o tempo de reação. Houve aplicação de vácuo para remover o MEK utilizado na reação. A curva de variação do torque da reação é apresentada na figura 35.

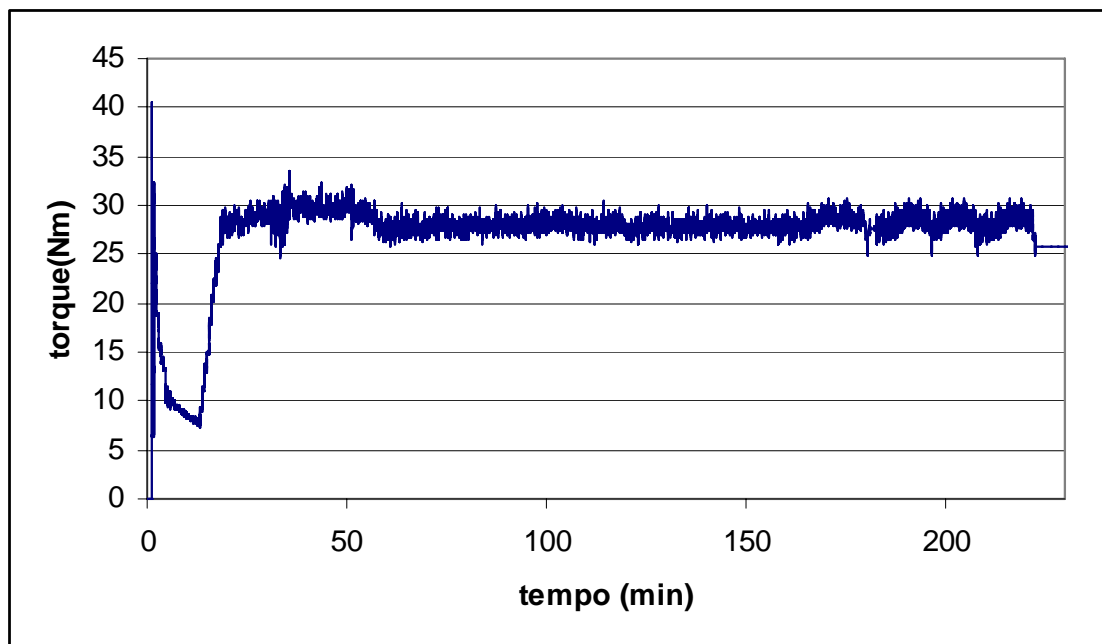


Figura 35 Curva de torque em extrusora reativa para reação de EVA-8 mol%, em presença de óxido de limoneno (OL – 1,0% p/p) peróxido de benzoila (PB -0,02% p/p). Reagentes diluídos em metil-etil-cetona.

Com intuito de verificar se houve variação de incorporação do OL à cadeia do EVA, foram coletadas amostras do produto a cada 30 minutos. As amostras foram analisadas por DSC, e, conforme as curvas apresentadas na figura 36, pode-se confirmar que houve variabilidade durante o processo, e o resultado da incorporação do OL, caso tenha ocorrido, não foi constante ao longo da reação. Mesmo com o uso de um solvente, o resultado em homogeneidade de reação não foi satisfatório.

Os resultados de ponto de fusão e cristalinidade durante a extrusão reativa são apresentados na tabela XVI:

Tabela XVI: Resultados de cristalinidade e ponto de fusão das amostras coletadas durante a reação em extrusora reativa do EVA-8 mol% , OL 1,0% (p/p) e PB 0,1% (p/p)

Tempo de reação (min)	Cristalinidade (%)	Ponto Fusão (°C)
0	25,22	99,62
30	24,93	99,69

60	24,61	99,79
90	25,05	99,70
120	24,76	99,94
150	21,17	100,35
180	21,87	100,03
210	22,34	100,31

Houve pequena variação do ponto de fusão e da cristalinidade do material. A variação de temperatura de fusão entre as amostras foi entre 99,69 °C e 100,35°C. A cristalinidade variou entre 21,17% e 25,05%. A amostra pura apresentou valores de 99,43°C para o ponto de fusão e 25,22% de cristalinidade. O maior valor para cristalinidade, conforme esperado, foi para amostra de EVA puro. A variação tanto da cristalinidade, quanto do ponto de fusão foram superiores às verificadas nas reações em câmara de mistura (tabela X), sendo que as reações em câmara de mistura foram processadas com diferentes proporções de OL e PB.

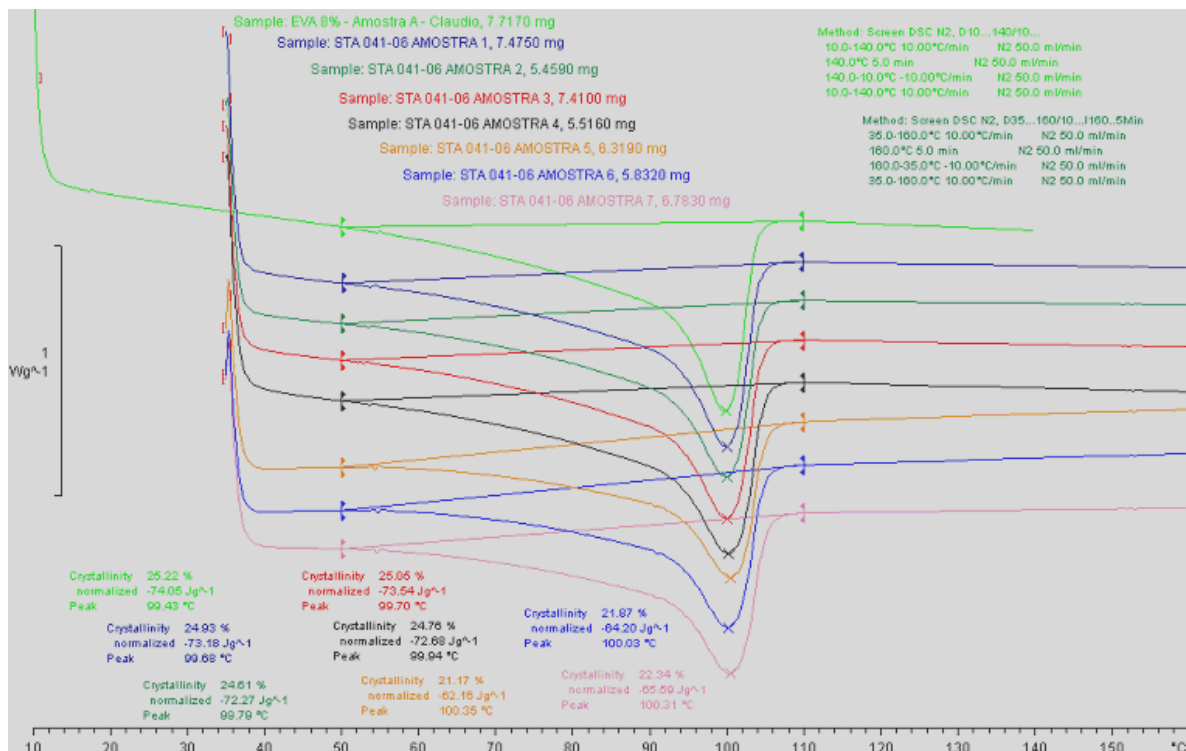


Figura 36 Análise DSC de amostras coletadas ao logo da reação de EVA-8 mol%, óxido de limoneno 1,0% (p/p) e peróxido de benzoíla 0,1% (p/p) em extrusora reativa, com uso de solvente.

O produto de reação foi soprado em um filme de espessura 0,038 mm. Géis foram verificados no filme, indicando novamente que a reação de incorporação de OL foi preterida pela reação de reticulação. O filme foi prensado com poliamida conforme testes anteriores, e o filme tipo ABA foi submetido ao ensaio de delaminação. O filme não apresentou adesividade em poliamida.

Pela extrusão reativa não foi possível reproduzir os resultados obtidos em câmara de mistura. O tempo de reação seria suficiente para reação de decomposição do peróxido e iniciação da reação de grafitação, porém a incorporação não ocorre. Uma extrusora reativa com maior comprimento do parafuso poderia reproduzir os resultados obtidos em câmara de mistura.

Como não foi possível, através de ensaio por extrusão reativa, obter um filme com propriedades adesivas adequadas, ficou a dúvida em relação da espessura do filme estar alterando a resposta de adesão do sistema. Ou seja um filme de grande espessura poderia potencializar o efeito adesivo do EVA-OL. Uma alternativa encontrada para eliminar esta dúvida, foi usar uma técnica utilizado industrialmente, o uso do “*master-batch*”. Uma amostra concentrada é diluído em uma resina virgem compatível com o master-batch ou concentrado, em proporções conhecidas.

Este princípio é bastante utilizado na indústria de plásticos, onde concentrados de pigmentos são comercializados e posteriormente processados em conjunto com a resina base. Entre as vantagens estão a facilidade de trabalhar com material em forma de polímero (pós e outros materiais estariam na forma de grãos, e não na forma de pó) e a facilidade de homogeneização.

Tomando por base o mesmo princípio, os produtos de reação em câmara de mistura foram moídos e misturados à resina virgem, gerando quantidade suficiente para a produção de um filme usando o processo de extrusão/sopro (quantidade de 1000 gramas). A concentração final de óxido de limoneno no filme foi calculada a partir das

quantidades iniciais e concentrações teóricas. A concentração calculada foi de 0,11% (p/p). A espessura do filme gerado foi de 0,032mm.

A partir deste filme, uma amostra para delaminação com poliamida foi feita conforme ensaios anteriores. As condições do ensaio e o resultado são apresentados na tabela XVII.

Tabela XVII: Resultado do ensaio de delaminação de amostras de EVA-8 mol% modificado com óxido de limoneno (OL 0,11% p/p) e peróxido de benzoila (PB 0,013% p/p).

Ensaio	OL (%) (p/p)	PB (%) (p/p)	Temperatura ABA (°C)	Adesão média (N)	Adesão máxima (N)
21	0,11%	0,013	210	14,32	19,2 (rompeu)

Ao mesmo tempo em que foi confirmada que a adesividade para EVA-8 mol% modificado com óxido de limoneno mesmo com reduzida espessura do filme, foi excelente, encontrou-se uma alternativa viável para o caso específico da Petroquímica Triunfo S.A. para viabilizar o uso comercial do EVA-8 modificado, sem necessidade de grande investimento.

Uma resina concentrada em óxido de limoneno poderia ser produzida em câmara de mistura e posteriormente aplicada como aditivo pela extrusora lateral, resultando em um produto final com as características desejadas e em escala industrial.

Embora não tenha sido possível reproduzir o ensaio em extrusora reativa, a eficácia do sistema modificado por óxido de limoneno foi comprovada, pois o ensaio utilizando apenas o EVA-8 mol% puro demonstrou que não há adesividade entre filmes de EVA-8 e a poliamida.

Se for considerado os dados de literatura para outros agentes modificantes, o óxido de limoneno apresentou resultados similares ou melhores do que o metacrilato de glicidila, com a vantagem do menor custo⁶¹.

A modificação do EVA-8 mol% com óxido de limoneno deve ser ainda explorada para se determinar a melhor relação entre o agente modificante, o peróxido e o polímero base. Industrialmente, uma vez que os resultados com baixa concentração foram satisfatórios, o menor teor de óxido deverá ser aplicado. Outros teores de acetato de vinila também podem ser testados e outros sistemas além da poliamida.

Outro desafio é o desenvolvimento de uma técnica adequada para determinação do teor de incorporação do óxido de limoneno, pois as técnicas usadas para os demais sistemas não são adequadas. O índice de carbonila e a neutralização não se aplicam para este sistema. As técnicas de RMN e de desvio de luz polarizada também não foram eficazes.

5.1.4 MODIFICAÇÃO DE EVA COM METRACRILATO DE GLICIDILA (GMA) E PERÓXIDO DE BENZOÍLA.

Como o metacrilato de glicidila é o agente modificante com os melhores resultados em sistemas multicamadas com poliamida, o objetivo maior seria poder substituí-lo. O metacrilato de glicidila já é utilizado em vários sistemas adesivos comerciais. Para estudar a performance sob as mesmas condições do óxido de limoneno, foram produzidas cinco bateladas de resina modificada, em condições similares às que foram usados o OL. A figura 37 apresenta as curvas de torque destas reações.

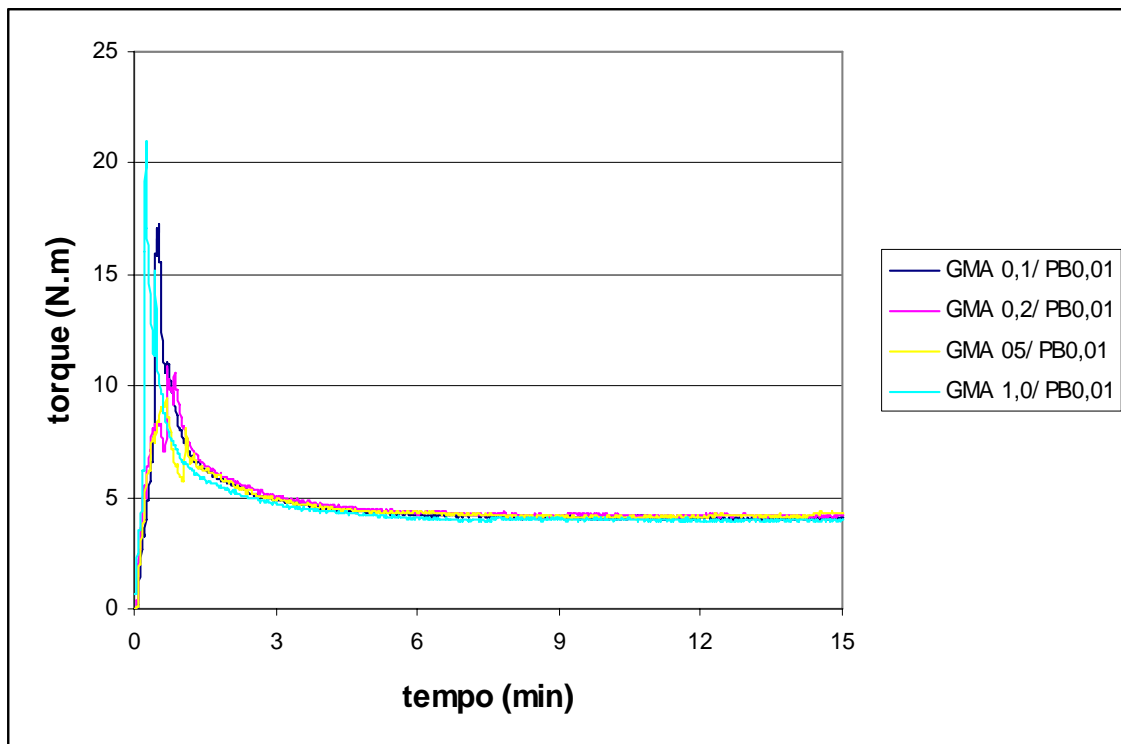


Figura 37 Curvas e torque em câmara de mistura para reações com EVA 8mol%, em presença de metacrilato de glicidila (OL) e peróxido de benzoíla(PB). Os percentuais de cada agente são apresentados na legenda do gráfico.

Pode-se perceber comportamento similar entre as resinas modificadas com OL e com GMA.

A tabela XVIII apresenta os resultados da ação GMA sobre a EVA-8 mol%.

Tabela XVIII: Resultados do ensaio de índice de fluidez de amostras de EVA com diferentes teores de metacrilato de glicidila (GMA) e peróxido de benzoíla (PB).

Ensaio	GMA (% p/p)	PB (% p/p)	IF (g/10 min)
22	0,1	0,01	5,32
23	0,2	0,01	5,37
24	0,3	0,01	5,42
25	0,5	0,01	5,64
26	1,0	0,01	5,43

Em relação ao índice de fluidez, da mesma forma que foi observado com o óxido de limoneno, praticamente não houve alteração da viscosidade da amostra com adição de GMA, sendo o IF final de todas amostras similares ao da resina base. Pequenas flutuações são esperadas pela maior ou menor incorporação, resultando em um teor proporcional, maior ou menor de GMA livre.

Os ensaios para avaliação da adesividade do EVA-8 mol% modificado por GMA foram realizados sob as mesmas condições dos realizados com EVA-OL. Apenas a condição de temperatura de prensagem de 210°C contra sistema poliamida foi considerada. Os resultados são apresentados na tabela XIX a seguir.

Tabela XIX: Resultados do ensaio de delaminação de amostras de EVA-8 mol com diferentes teores de metacrilato de glicidila (GMA) e peróxido de benzoila(PB).

Ensaio	GMA (% p/p)	PB (% p/p)	Temperatura ABA (°C)	Adesão média (N)	Adesão máxima (N)
27	0,1	0,01	210	8,17	11,04 (rompeu)
28	0,2	0,01	210	11,34	19,96 (rompeu)
29	0,3	0,01	210	12,05	19,87 (rompeu)
30	0,5	0,01	210	11,34	20,95 (rompeu)
31	1,0	0,01	210	12,38	26,41 (rompeu)

As amostras de EVA-8 mol% modificado com metacrilato de glicidila também romperam durante o ensaio de delaminação. Não é possível avaliar a variação do comportamento da adesividade com as diferentes concentrações de agente modificante aplicadas. Porém pode-se afirmar que tanto para o óxido de limoneno, quanto para o GMA, nas condições do teste, a força de delaminação necessária para

separação das camadas é superior a necessária para rompimento do filme de poliamida, demonstrando a boa adesividade de ambos sistemas.

Procurando-se repetir a aplicação do tipo “*master-batch*”, o EVA-8 mol% modificado com metacrilato de glicidila foi moído e misturado ao polímero base (EVA 8 mol% puro). Procurou-se repetir a mesma concentração e condições do sistema com óxido de limoneno. O filme gerado por sopro teve espessura de 0,037 mm. O resultado é apresentado na tabela XX.

Tabela XX Resultados do ensaio de delaminação de amostras de EVA-8 mol% com metacrilato de glicidila (GMA) e peróxido de benzoila (PB). Amostras moídas foram diluídas no polímero virgem.

Ensaio	GMA (% p/p)	PB (% p/p)	Temperatura ABA (°C)	Adesão média (N)	Adesão máxima (N)
32	0,12%	0,011	210	13,42	21,91 (rompeu)

De forma idêntica ao EVA-8 modificado com óxido de limoneno, o EVA-8 modificado com GMA, mesmo quando usado como *master batch*, apresentou excelentes resultados em relação a adesividade.

6-CONCLUSÕES

O EVA-8 mol% modificado em câmara de mistura com óxido de limoneno apresentou adesividade similar ao EVA-8 mol% modificado com metacrilato de glicidila para o sistema poliamida, sendo que o metacrilato de glicidila é um dos modificantes comerciais mais utilizados industrialmente e com a melhor aplicabilidade, em sistemas adesivos. A grande vantagem do óxido de limoneno é a abundância do produto de partida, o limoneno e por tratar-se de um produto nacional, seu custo é relativamente baixo. O uso do GMA é protegido por patentes, e a nacionalização deste processo representa um potencial ganho para alguns segmentos da indústria.

Embora o Óxido de Limoneno não seja um produto tóxico, o produto final não deverá apresentar resíduos voláteis deste reagente. Um grande mercado para resinas *hot-melt* é o mercado alimentício, e o odor característico do OL, caso presente na forma livre, poderia facilmente interferir no alimento embalado, reduzindo assim o mercado e a aplicabilidade. Nenhum ensaio de caracterização desta propriedade foi realizado, mas é possível perceber o odor característico no adesivo produzido. Este odor desaparece durante a prensagem, devido a volatilização do excesso. Restaria determinar se haverá, conforme a aplicação, a necessidade de purificação ou não. Resinas EVA-GMA já são aplicadas comercialmente no ramo alimentício.

A concentração do óxido de limoneno e do peróxido de benzoíla ainda podem ser melhor exploradas. Como todos ensaios apresentaram resultado semelhante, a menor proporção, por uma questão de custo, deverá ser a utilizada. Porém ainda não se pode afirmar se este é o limite inferior do processo e conseqüente o menor custo. Também, quanto menor a quantidade de OL utilizada, menor a possibilidade de ser encontrado posteriormente na forma livre, e conferir limitações à sua aplicabilidade.

Embora os resultados em extrusora reativa não tenham reproduzido os resultados encontrados em câmara de mistura, a utilização de uma resina concentrada em agente modificante, e sua posterior utilização para diluição, representam uma boa

alternativa comercial, já usada em indústrias, no sistema conhecido como *master batch*. Especificamente para Petroquímica Triunfo, esta alternativa é particularmente interessante. A empresa já possui uma câmara de mistura industrial, capaz de suprir a necessidade de EVA-OL e sua posterior utilização como aditivo pela extrusora lateral.

Hoje a Petroquímica Triunfo busca algumas alternativas para aumentar sua participação no mercado de EVA. O EVA-OL seria uma especialidade no mercado, com maior valor agregado, sendo necessário ainda explorar outros nuances de aplicabilidade.

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](http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia/qo/I3/pral.html)
2. Kalembe 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](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 Nemours and Company [http:// www. dupont. com/ packing /products /resin / H-29107.html](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. Aditivacão de Polímeros, Artliber –SP- Brasil (1997)
33. Kapfer,K; Sãmãnn, 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; John 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 Applied 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; 3^a Ed; New York; (1985)
63. Carroll, F. A.; *Perspectives on Structure 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 Chemistry*: 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., Ciadefi F.; *Polymer Engineer Science* 26:9-14. (1986)
79. Ruggeri G., Agietto M., Petragani A., Ciardelli F., *European Polymer Journal*.19: 863-866 (1983)

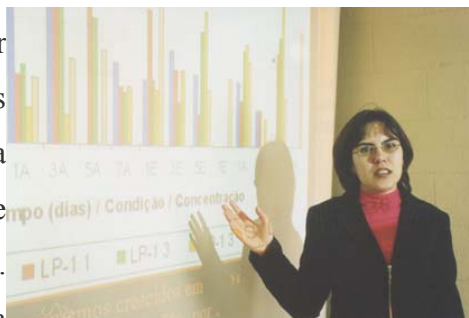
80. Konar J., Sem A.K., Bhowmick A.K.; Journal of Applied Polymer Science. 48: 1579-1585 (1993).
81. Greco R., Riva F., Musto P.V., Maglio G.; Journal of Applied Polymer Science. 37 789-801 (1989).
82. Rosales C., Perera R., Ichazo M., Gonzalez J., Rojas H., Sanches A., Barrios A.D.; Journal of Applied 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)

8.24. Espectro RMN para EVA-8 mol% modificado com 0,1% de OI 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 microorganismos 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



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

FOR RELEASE: Jan. 17, 2005

Media contact: David Brand

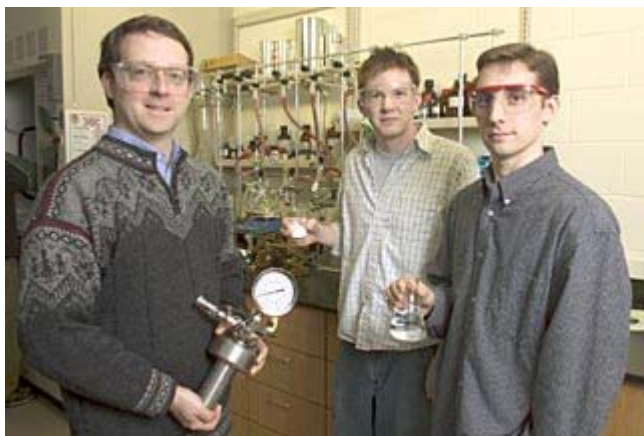
Office:

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.



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

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](#)

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 CO₂ 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 CO₂ isolados formam polímeros. Mas, quando se juntam, eles formam uma cadeia ordenada na qual os componentes se alternam, uma longa molécula polimérica ou plástica.