

PABLO ANDRÉS RIVEROS MUÑOZ

**GRAFTIZAÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO EM POLIPROPILENO, POR
PROCESSAMENTO REATIVO, NA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS**

Dissertação de mestrado, apresentada ao Centro
Universitário da Fundação Educacional Inaciana
“Padre Sabóia de Medeiros” (FEI), como parte
dos requisitos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Mecânica de Materiais e
Processos, orientado pela Prof.^a Dr.^a Sílvia
Helena Prado Bettini.

São Bernardo do Campo

2010

Pablo Andrés Riveros Muñoz

Graftização de anidrido maleico em polipropileno, por processamento reativo, na presença de nanopartículas

Dissertação de Mestrado – Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros”

Dr.^a Sílvia Helena Prado Bettini

Orientadora

Professora do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – DEMa UFSCar

Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior

Examinador Externo

Professor do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – DEMa UFSCar

Dr. Baltus Cornélio Bonsé

Examinador Interno

Professor do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da Fundação Educacional “Padre Sabóia de Medeiros”

São Bernardo do Campo

30 de Março de 2010

À minha família, amigos e todos
aqueles que apoiaram esta pesquisa
e se dedicam ao desenvolvimento
do conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, irmãos, familiares e amigos que me apoiaram e tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço as empresas Archema, Chemtura e Quattor, por fornecer o material necessário para o desenvolvimento do trabalho. Em especial agradeço a Fábio Nascimento e todos os técnicos do laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa Quattor, que me deram total apoio, permitindo a utilização das instalações da empresa.

Agradeço ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa – UFSCar), em especial à Pof.^a Dr^a Rosário Bretas e seu aluno César Beatrice, por permitir e auxiliar na utilização do reômetro.

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, por ser sempre um apoio desde a graduação, bem como a suas orientadas Daniella Caluscio e Evelin Barbosa, por serem sempre tão amigas e companheiras.

Não posso deixar de agradecer ao centro de laboratórios mecânicos da FEI (CLM) e seus técnicos, assim como ao centro de laboratórios químicos (CLQ – FEI), sem os quais este trabalho jamais poderia ter sido desenvolvido.

Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio a este trabalho por meio do projeto 2008/04334-2, pelo qual compramos parte dos reagentes necessários, bem como a prensa e o espectrômetro infravermelho.

Deixo meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Franciso Ambrózio Filho, então professor do programa de mestrado e chefe do departamento de Engenharia de Materiais da FEI, por seu apoio à nosso trabalho em todos os momentos, principalmente na etapa final de seu desenvolvimento.

Por fim, agradeço a minha orientadora Dr.^a Sílvia Helena Prado Bettini, que mais que uma professora foi uma amiga, com quem passei todas as dificuldades deste mestrado e com quem espero trabalhar por longa data. Deixo aqui meus sinceros agradecimentos por todos os conselhos, críticas e auxílios nestes dois árduos anos de mestrado que minha orientadora me deu.

RESUMO

Neste trabalho explorou-se a viabilidade da utilização de nanorreatores de montmorilonita e peróxido, para aumentar a seletividade das reações de graftização com relação às reações de quebra de cadeia, durante o processo de graftização de anidrido maleico em polipropileno, por processamento reativo. Foram testados diversos tipos de nanorreatores, variando-se o tipo de argila montmorilonita utilizada e o tipo de peróxido incorporado. Destes, os nanorreatores de montmorilonita Cloisite 20A[®] e peróxido de dicumila foram escolhidos como sistema de estudo. As reações de graftização foram realizadas em reômetro de torque Haake, seguindo um planejamento experimental, onde foram variadas as concentrações de peróxido, concentração de anidrido maleico e o tempo de reação. Analisou-se o nível de anidrido maleico graftizado (%AM) e a viscosidade do polipropileno graftizado com anidrido maleico. Os níveis de %AM obtidos foram próximos a 1%, contra 0,5% atingidos com métodos tradicionais. Os resultados mostraram que para este sistema a concentração de anidrido maleico praticamente não interfere na %AM, porém tem influência sobre a viscosidade, provocando um aumento desta. O aumento na concentração de peróxido elevou os valores de %AM, porém não teve influência na viscosidade do produto. O aumento no tempo de reação, ao contrário do esperado, diminuiu os valores de %AM e elevou a viscosidade, sugerindo alterações nos mecanismos de graftização no sistema, principalmente pelo fato da reação de graftização não ser reversível. Com base nos dados obtidos foi sugerida a possibilidade de existência de alguma reação paralela entre o anidrido maleico graftizado com polipropileno e o agente modificador da argila montmorilonita. O presente trabalho exhibe também dados sobre a validade da utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na determinação da %AM.

Palavras-chave: Graftização; Nanorreatores; Polipropileno graftizado com anidrido maleico.

ABSTRACT

In this research the use of montmorillonite clay and peroxide nanoreactors was investigated to improve the selectivity of grafting reaction in relation to chain scission reaction. Different systems of montmorillonite clays and peroxide were tested and Cloisite 20A[®] and dicumyl peroxide was selected. The grafting reaction was performed in a Haake rheometer, according to an experimental design, where the maleic anhydride and peroxide concentration, and time reactions were varied. The percentage of grafted maleic anhydride (%AM) and the viscosity of the polypropylene grafted with maleic anhydride were analyzed. The results showed a 1% of maleic anhydride grafted against 0.5% reported in the literature using traditional grafting reaction, without nanoreactors. That the increase in maleic anhydride concentration did not affected %AM, but increase viscosity. The peroxide concentration showed to affect just the %AM, increasing the %AM. Increasing in reaction time strongly affected the %AM and viscosity; the %AM reduces whereas viscosity increase. This influence is contradictory with this system, because the grafting reaction is not reversible. Is possible the existence of a new parallel reaction in the system, between the polypropylene grafted with maleic anhydride and the organic cation used in the modification of montmorillonite clay. This work show some information about the use of Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) to the determine %AM.

Keywords: Grafting; Nanoreactors; Polypropylene grafted with maleic anhydride.

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade da utilização de nanorreatores de argila montmorilonita e peróxidos orgânicos, para a graftização de anidrido maleico em polipropileno, por processamento reativo, utilizando ferramentas estatísticas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1. (a) Estrutura da cadeia de polietileno. (b) Estrutura da cadeia de polipropileno. Destacam-se em vermelho os carbonos terciários.	22
Figura 2-2. Estrutura de um carbono quiral, advindo da polimerização de monômero vinílico monosubstituído.	23
Figura 2-3. Tipos de taticidade: (a) Estrutura isotática. (b) Estrutura sindiotática. (c) Estrutura atática.	23
Figura 3-1. Esquema simplificado de funcionamento de um agente compatibilizante ..	26
Figura 3-2. Fórmulas estruturais planas de alguns monômeros utilizados para graftização de polipropileno.	29
Figura 3-3. Mecanismo proposto para a reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno. Fonte: Autor “adaptado de” Shi et al., 2006b, p. 1448.....	29
Figura 3-4. Reação de transferência de hidrogênio intramolecular. Fonte: Autor “adaptado de” Russel, 1995, p. 555.	31
Figura 3-5. Mecanismos de terminação de cadeias por meio de reação com radicais peroxil.	32
Figura 3-6. Variação do tempo de meia-vida para o peróxido de dicumila (DCP) e o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano (DHPB), em função da temperatura. Fonte: Autor “adaptado de” Kamath; Palys (1990) e Aceox.	34
Figura 4-1. (a) Influências da concentração de peróxido e anidrido maleico no nível de graftização (%AM). (b) Redução da massa molar numérica média (MM_n) observada durante o processo de graftização em função da %AM. Fonte: Autor “adaptado de” Shi et al., 2001, p. 5554 e 5555.	36
Figura 4-2. Influências da concentração de peróxido e anidrido maleico na graftização de anidrido maleico em polipropileno. (a) Influência no nível de graftização (%AM). (b) Influência das variáveis no índice de fluidez (IF). Fonte: Autor “adaptado de” Hoght, 1988, p. 1479 e 1480.....	36
Figura 4-3. Estruturas químicas dos peróxidos, do lado esquerdo a estrutura química do DHPB, rica em grupos metila, assim como polipropileno. À direita a estrutura do DCP, que apresenta dois anéis benzênicos na cadeia.....	37
Figura 4-4. Alteração do índice de fluidez do polipropileno durante o processamento reativo. Condições de processamento: rotação de 30 rpm e tempo de reação de 8 min.	

As retas servem para ilustrar a influência da presença de anidrido maleico (AM) não representando as tendências reais. Fonte: Autor “adaptado de” Bettini e Agnelli, 1999a e b.	38
Figura 4-5. Reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno na presença de estireno. Fonte: Autor “adaptado de” Hu et al. (apud BETTINI; FILHO-RUVOLO, 2008), 1993 e 1994.	39
Figura 4-6. Influência da adição de estireno na porcentagem de anidrido maleico graftizado ($\%AM_r$) e no índice de fluidez do produto final (IF) no sistema de graftização de anidrido maleico em polipropileno na presença de estireno. Material processado a 55rpm, 180°C e 10min. Fonte: Autor “adaptado de” Bettini e Filho-Ruvolo, 2008.	40
Figura 4-7. Massa molar para o polipropileno processado com 10 pcr de TMI na presença de estireno. Amostras processadas a 175°C, 65 rpm (rotores tipo sigma). Fonte: Autor “adaptado de” Hu et al. (2003).	41
Figura 4-8. Estrutura da montmorilonita natural, também denominada montmorilonita sódica ($MMTNa^+$). Fonte: Autor “adaptado de” Sperling, 2006, p. 728.	43
Figura 4-9. Proposição de Shi et al (2006a e b) sobre o funcionamento dos nanorreatores de montmorilonita/peróxido na graftização de anidrido maleico em polipropileno.....	44
Figura 5-1. Esquema de curva típica do logaritmo da viscosidade ($\log\eta$) em função do logaritmo da taxa de cisalhamento ($\log\gamma$). (1) Região de comportamento newtoniano (platô newtoniano). (2) Região de lei das potências (comportamento pseudoplástico).	46
Figura 6-1. Reação de hidrólise do grupo anidrido.	49
Figura 6-2. Curvas de índice de carbonila (IC) em função da porcentagem de anidrido maleico graftizado ($\%AM$) de acordo com as equações (14) e (15). Curvas construídas com base nos dados de Hoght (1988).	54
Figura 7-1. Esquema de difração de raios-x em planos cristalinos paralelos. Fonte: Autor “adaptado de” Barsoum, 2003, p. 78.	55
Figura 8-1. Representação geométrica de um planejamento fatorial 2^2 Fonte: Autor “adaptado de” MONTGOMERY; RUNGER, 2003, p. 524.	57
Figura 8-2. Representação gráfica de um planejamento de composto central com dois fatores.....	59
Figura 8-3. Representação gráfica do erro em uma regressão linear.....	61
Figura 9-1. (a) Estrutura química do anidrido maleico. (b) Estrutura química do anidrido dodecenil succínico.	68

Figura 9-2. Visão externa da câmara de mistura acoplada ao reômetro de torque Haake.	71
Figura 9-3. Campos utilizados para identificação das amostras.	77
Figura 9-4. Fluxograma do procedimento de titulação para determinação da porcentagem de anidrido maleico graftizado em polipropileno.	79
Figura 10-1. Espectros de difração de raios-x para estudo da argila montmorilonita e nanorretores. (a) Espectros das diferentes argilas utilizadas no trabalho. (b) Espectro de difração para montmorilonita sódica (Cloisite Na ⁺) e os nanorretores preparados a partir desta. (c) Espectro de difração para montmorilonita modificadas organicamente (Cloisite 20A) e os nanorretores preparados utilizando-a. (d) Espectro de difração de raios-x para os nanorretores de montmorilonita organicamente modificada (Cloisite 15A).	81
Figura 10-2. Espectros de difração de raios-x para amostras de nanorretores de montmorilonita organicamente modificada e DHPB (DHPB/MMT20). O espectro DHPB/MMT20 – 1 é referente a amostra preparada sem o uso de nitrogênio líquido. Na amostra DHPM/MMT20 – 2 utilizou-se nitrogênio líquido para redução do tamanho de partículas.	83
Figura 10-3. Espectro de difração de raios-x para amostra Controle e MMT20, tratada com acetona na ausência de peróxidos.	84
Figura 10-4. (a) Espectro de difração de raios-x para o DCP puro e DCP incorporado em argila MMT20. (b) Espectros de difração de raios-x para o carbonato de cálcio e o DHPB incorporado em carbonato de cálcio (Luperox 101 XL).	85
Figura 10-5. Comparação gráfica dos IF em função da utilização de N ₂ durante o processamento de polipropileno.	86
Figura 10-6. Variação do índice de fluidez em função da quantidade de agentes dispersantes adicionadas ao sistema.	88
Figura 10-7. Variação do IF _R em função da quantidade mássica de peróxido adicionada.	89
Figura 10-8. Comparação do aumento do índice de fluidez relativo para diferentes sistemas dispersivos utilizando-se 0,10 pcr de peróxido e tempo de reação de 7 min. .	91
Figura 10-9. Evolução do desvio padrão para o índice de fluidez e o índice fluidez relativo.	93
Figura 10-10. Espectro FTIR para amostras controles 0,10 pcr anidrido dodecenil succínico puro (ADS) e 0,10 pcr ADS + 0,10 pcr MMT20.	94

Figura 10-11. Espectros de FTIR para amostras BNa(0,50/2,0)t7 e B20(0,50/2,0)t7.	95
Figura 10-12. Fotografia da amostra C15(1,00/2,0)t7, após purificação. Em (a) a amostra que antes da precipitação em acetona foi filtrada, em (b) amostra precipitada em acetona sem filtragem.....	97
Figura 10-13. Espectros de FTIR para a amostra controle C15(1,00/2,0)t7, com e sem filtragem.	98
Figura 10-14. Espectros para amostra C15(1,00/2,0)t7, purificada em balão e em extrator sohxlet.	99
Figura 10-15. Ajuste de curvas para região de carbonila (amostra: C20(0,10/4,0)t7). Observa-se a presença de duas bandas sobrepostas na região.....	100
Figura 10-16. Curva de relação entre %AM e o IC de acordo com a Lei de Lambert-Beer.	101
Figura 10-17. Curva de correlação entre IC e %AM obtida por Bettini e Agnelli (2000) e a curva de IC e %AM para amostras tituladas.	102
Figura 10-18. %AM na primeira série de graftizações. Condições: 0,1 pcr de peróxido, 4,0 pcr de anidrido maleico, tempo de reação de 7 min, rotação de 50 rpm nos rotores, atmosfera de nitrogênio e temperatura de 180°C.	103
Figura 10-19. Variação do índice de fluidez relativo em função do número de radicais gerados.	105
Figura 10-20. Porcentagem de anidrido maleico graftizados em polipropileno (%AM) para diferentes sistemas de nanorreatores. Resultados obtidos por meio de titulação de grupos ácidos.	107
Figura 10-21. Comparação entre as %AM para as formulações utilizando-se DCP como agente iniciador.....	108
Figura 10-22. Comparação entre as %AM para as formulações utilizando-se DHPB como agente iniciador.	109
Figura 10-23. Relação entre %AM e torque no final (T) do processamento para os sistemas de nanorreatores estudados.....	110
Figura 10-24. Gráfico dos valores estimados para a variável nível de graftização (%AM), pela curva de superfície de resposta, em função dos valores experimentais obtidos.	114
Figura 10-25. Gráfico de resíduos em função dos valores estimados para a variável nível de graftização (%AM).	115

Figura 10-26. Superfície de resposta para %AM em função da concentração de anidrido maleico e concentração de peróxido, para o nível central (0) de tempo de reação (11min). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de %AM.	117
Figura 10-27. Superfície de resposta para %AM em função do tempo de reação e concentração de peróxido, para o nível central (0) de concentração de anidrido maleico (3,5 pcr). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de %AM.	117
Figura 10-28. Superfície de resposta para %AM em função da concentração de anidrido maleico e tempo de reação, para o nível central (0) de concentração de peróxido (1,00 pcr). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de %AM.	118
Figura 10-29. Curvas do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência de deformação (ω), para amostra C2(1,50/0,0)T15.....	121
Figura 10-30. Curvas reológicas para algumas das amostras graftizadas do planejamento experimental.	122
Figura 10-31. Curva de viscosidade recíproca aparente em função da tensão de cisalhamento, para a amostra C20(0,50/2,0)t7. A faixa intermediária pode pertencer a qualquer uma das regiões, linear ou lei das potências.	123
Figura 10-32. Viscosidade recíproca aparente em função da taxa de cisalhamento para a amostra C20(0,50/2,0)t7, na região de comportamento newtoniano.....	124
Figura 10-33. Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para amostra C20(0,50/2,0)t7, exibindo a região de comportamento pseudoplástico.....	125
Figura 10-34. Curvas reológicas para os padrões C20(1,59/0,0)t7 e C20(1,50/0,0)t15, que apresentaram dois platôs newtonianos.	126
Figura 10-35. Viscosidade no tempo para diversas amostras.....	126
Figura 10-36. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras referências, do estudo da influência do anidrido maleico na redução da massa molar durante o processamento reativo.....	128
Figura 10-37. Superfície de resposta para η_0 em função da concentração de peróxido e tempo de reação para amostras controle processadas sem anidrido maleico.	129
Figura 10-38. Gráfico de resíduos em função dos valores estimados para o modelo de superfície de resposta das amostras referência.	130
Figura 10-39. Curvas reológicas para algumas das amostras graftizadas do planejamento experimental.	130

Figura 10-40. Gráfico dos resíduos em função dos valores estimados para a variável η_0	131
Figura 10-41. Gráfico de correlação entre os valores previstos pelo modelo e o valores experimentais da viscosidade em taxa de cisalhamento zero.....	132
Figura 10-42. Superfície de resposta para η_0 em função da concentração de peróxido e tempo de reação e, para o nível central (0) de concentração de anidrido maleico (3,5 pcr). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de η_0	133
Figura 10-43. Superfície de resposta para η_0 em função da concentração de anidrido maleico e concentração de peróxido e, para o nível central (0) de tempo de reação (11min). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de η_0	134
Figura 10-44. Superfície de resposta para η_0 em função da concentração de anidrido maleico e tempo de reação e, para o nível central (0) de concentração de peróxido (1,00 pcr). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de η_0	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Propriedades mecânicas do polipropileno, homopolímero e copolímero, com relação ao índice de fluidez	24
Tabela 8-1. Tabela de contrastes para planejamento fatorial 2 ²	58
Tabela 9-1. Características das argilas montmorilonitas utilizadas.	66
Tabela 9-2. Propriedades químicas e físicas dos peróxidos utilizados	67
Tabela 9-3. Formulações de nanorreatores preparadas.	70
Tabela 9-4. Formulações estudadas para avaliação da capacidade de redução de massa molar para os diferentes peróxidos e meios dispersivos.	71
Tabela 9-5. Formulações para graftização de anidrido maleico na presença de nanorreatores.	72
Tabela 9-6. Formulações para estudo da melhor combinação peróxido/argila para a reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno.	73
Tabela 9-7. Planejamento de composto central para estudo do processo de graftização do anidrido maleico na presença de nano partículas. Planejamento gerado por meio do software Statistica®	74
Tabela 9-8. Planejamento experimental em dois níveis com ponto central para as variáveis de tempo e concentração de peróxido, sem utilização de anidrido maleico....	76
Tabela 9-9. Formulações de padrão de anidrido dodecenil succínico reproduzidas para construção de curva de calibração para determinação de nível de graftização.	80
Tabela 10-1. Espaçamento intercamada estimado por meio da Lei de Bragg e dados de difração de raios-x. Toma-se como referência o pico de difração da <i>MMTNa</i> + <i>d0</i> na razão <i>dd0</i>	82
Tabela 10-2. Valores de índice de fluidez para ensaio de influência de atmosfera e teste estatísticos de comparação de médias por t-test realizado no software Statistica.	87
Tabela 10-3. Dados de índice de fluidez para degradação controlada de polipropileno na presença de diferentes peróxidos. A tabela apresenta também os dados corrigidos <i>IFR</i>	90
Tabela 10-4. Apresentação e comparação de médias dos índices de fluidez relativo para amostras de degradação controlada de polipropileno com 0,10 pcr de peróxido.	92
Tabela 10-5. Porcentagem de acidez nos brancos e influência da presença de argila montmorilonita organicamente modificada (MMT15).	95

Tabela 10-6. Resultados para as titulações dos grupos ácidos, utilizando-se 0,5g de amostra e 0,2mL excesso de álcali.....	97
Tabela 10-7. Tabela de apresentação e comparação dos resultados dos índices de carbonila para as formulações estudadas para comparação da eficiência dos peróxidos na graftização de anidrido maleico em polipropileno.....	104
Tabela 10-8. Comparação das médias de IF_R para as amostras processadas com 0,10 pcr de DCP e 0,05 pcr de DHPB (~260 μ mol de sítios reativos).	106
Tabela 10-9. Apresentação e comparação de médias para %AM nos sistemas utilizando-se DCP como agente iniciador.....	107
Tabela 10-10. Apresentação e comparação de médias para %AM nos sistemas utilizando-se DHPB como agente iniciador.	108
Tabela 10-11. Dados de índice de carbonila (IC) e porcentagem de anidrido maleico graftizado(%AM), para as formulações do planejamento experimental.....	113
Tabela 10-12. Coeficientes de regressão para %AM em função das variáveis de concentração de peróxido, concentração de anidrido maleico e tempo de reação.	114
Tabela 10-14. Comportamento reológico para as amostras de referência. Amostras processadas sem anidrido maleico.	127
Tabela 10-15. Valores de viscosidade em cisalhamento nulo e taxa de cisalhamento final, para o platô newtoniano, das amostras graftizadas do planejamento experimental.	131
Tabela 10-16. Tabela de comparação de viscosidade. As amostras estão separadas por quantidade de peróxido, adicionada para o processamento, e tempos de reação.	136

SUMÁRIO

1	Introdução.....	19
2	Polipropileno.....	21
2.1	Estrutura	22
2.1.1	Taticidade	22
2.2	Propriedades	24
3	Graftização.....	25
3.1.1	Extrusão reativa.....	27
3.1.2	Graftização de anidrido maleico em polipropileno	28
3.1.3	Variáveis do processo de graftização	33
4	Avanços	35
4.1	Graftização de anidrido maleico em polipropileno na presença de nanopartículas 42	
5	Determinação de massa molar	45
5.1	Reometria de placas paralelas	45
5.2	Índice de fluidez	47
6	Quantificação do anidrido maleico graftizado em polipropileno	47
6.1	Titulações de grupos funcionais	48
6.2	Espectrometria no infravermelho por transformadas de Fourier	50
7	Difração de raios-x.....	54
8	Planejamento experimental	56
8.1	Planejamento fatorial 2 ²	56
8.2	Planejamento composto central.....	58
8.3	Modelos de regressão.....	59
8.3.1	Modelo de regressão linear	60
8.4	Estimativa dos parâmetros nos modelos de regressão linear	61
8.5	Análise residual	63

8.6	Comparação de médias por t-test.....	64
8.7	Teste de hipóteses: valor-p	65
9	Materiais e métodos	66
9.1	Materiais.....	66
9.1.1	Polipropileno.....	66
9.1.2	Montmorilonita	66
9.1.3	Peróxidos	67
9.1.4	Anidrido maleico.....	68
9.1.5	Anidrido dodecenil succínico	68
9.2	Métodos.....	69
9.2.1	Estudo da influência do oxigênio atmosférico na redução de massa molar do polipropileno.....	69
9.2.2	Produção de nanorreatores de montmorilonita e peróxidos	69
9.2.3	Difração de raios-X	70
9.2.4	Processamento reativo	70
9.2.4.1	Planejamento experimental.....	73
9.2.4.2	Codificação das amostras	76
9.2.5	Determinação de massa molar	77
9.2.5.1	Índice de Fluidez.....	77
9.2.5.2	Reometria placa-placa	77
9.2.6	Purificação das amostras	78
9.2.7	Quantificação da porcentagem de anidrido maleico graftizado.....	78
9.2.7.1	Titulação dos grupos ácidos.....	78
9.2.7.2	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	79
9.2.8	Curva de calibração para determinação de porcentagem de graftização por FTIR	80
10	Resultados.....	81
10.1	Produção de nanorreatores de montmorilonita com peróxido orgânico	81

10.2 Avaliação da influência do oxigênio atmosférico na degradação do polipropileno durante o processamento	86
10.3 Avaliação da influência do tipo de peróxido na degradação controlada e graftização de anidrido maleico em polipropileno	87
10.4 Quantificação do nível de anidrido maleico graftizado em polipropileno	93
10.5 Estudo da graftização de anidrido maleico em polipropileno na presença de nanopartículas	102
10.6 Planejamento experimental	112
10.6.1 Análise do nível de graftização de anidrido maleico na presença de nanopartículas	112
10.6.2 Análise da influência da concentração de peróxido na porcentagem de graftização	115
10.6.2.1 Análise da influência da concentração de anidrido maleico no nível de graftização	116
10.6.3 Análise da influência do tempo de reação no nível de graftização	118
10.6.4 Acompanhamento de redução de massa molar	120
10.6.4.1 Análise reológica dos brancos	124
10.6.5 Análise reológica do polipropileno graftizado com anidrido maleico	129
10.6.5.1 Influência da concentração de peróxido na viscosidade.....	132
10.6.5.2 Influência da concentração de anidrido maleico na viscosidade	133
10.6.5.3 Influência do tempo de processamento na viscosidade.....	134
10.6.5.4 Influência da presença de anidrido maleico na viscosidade	136
11 Conclusões.....	138
12 Sugestões para trabalhos futuros.....	139
13 Publicações	140
14 Referências	141

1 INTRODUÇÃO

Uma técnica bastante estudada, e utilizada, para a modificação química de polímeros nas últimas décadas é graftização de monômeros funcionais por meio de processamento reativo. A graftização consiste na inserção de pequenas ramificações de um monômero funcional à cadeia de um polímero. Particularmente, para o polipropileno, um monômero muito utilizado é anidrido maleico.

A graftização confere ao polímero algumas propriedades físicas e/ou químicas distintas das iniciais, que são de interesse à indústria de materiais. A alteração da polaridade da cadeia em alguns sítios, pela graftização de monômeros polares, dá origem aos agentes compatibilizantes, que são agentes importantes para o desenvolvimento, e produção, de blendas e compósitos poliméricos. O desenvolvimento de blendas e compósitos é uma alternativa mais econômica para a indústria, com relação o desenvolvimento de novos materiais. O sucesso para o desenvolvimento destes materiais está intimamente ligado aos agentes compatibilizantes, pois é a adesão entre fases que promove a transferência de cargas nos compósitos e a interação adequada dos polímeros envolvidos em uma blenda.

A incorporação dos agentes compatibilizantes em sistemas incompatíveis pode chegar a níveis de até 15% do total, para sistemas como os nanocompósitos, apresentando, portanto, grande influência nas propriedades mecânicas finais. A capacidade destes de promover a adequada adesão entre fases está relacionada à quantidade de sítios polares reagidos na cadeia principal do polímero. Portanto, torna-se de grande importância o desenvolvimento de técnicas que promovam uma maior eficácia das reações de graftização.

Por outro lado, os agentes compatibilizantes possuem reduzida massa molar, como consequência do processamento e da ação dos peróxidos utilizados para promover a graftização dos monômeros na cadeia. A baixa massa molar dos polímeros graftizados pode reduzir algumas propriedades mecânicas de interesse.

Em vista da necessidade de obtenção de polímeros graftizados com maior massa molar e maior nível de graftização, os estudos nesta área focam em avaliar a influência de diversas variáveis do sistema a fim de aperfeiçoá-lo, incluindo substâncias que promovam a graftização e evitem, ou reduzam ao máximo, as quebras de cadeia. Seguindo esta linha, o presente trabalho, explora a técnica de graftização de anidrido

maleico, por processamento reativo, na presença de nanopartículas, pois este sistema, proposto por Shi et al. (2006a e b), apresentaria uma relação entre graftização e redução de massa molar mais interessante que os sistemas atuais.

Os autores desenvolveram os nanorreatores, a partir de nanopartículas de montmorilonita, incorporando peróxido no interior da estrutura da argila organicamente modificada. Segundo Shi et al. (2006a e b), o agente modificador orgânico utilizado nas argilas montmorilonita é capaz de estabelecer interações com o anidrido maleico, mantendo as moléculas destes próximos a superfície da argila. Ainda segundo os autores, ocorre, durante o processamento, uma liberação gradativa de radicais peroxil, formados pela decomposição térmica do peróxido, que migram por mecanismo difusivo à superfície da argila. A grande quantidade de radicais peroxil, na superfície da argila, leva a formação de macrorradicais de polipropileno na região, que também se encontra povoada de moléculas de anidrido maleico. Como a concentração de anidrido maleico é alta na região rica em macrorradicais de polipropileno, aumenta-se a probabilidade de reação entre os macrorradicais e o anidrido maleico, e por consequência existe um aumento das reações de graftização de anidrido maleico, com relação às reações de cisão de cadeia, que ocorrem para estabilização dos macrorradicais de polipropileno que não reagiram.

O trabalho aqui apresentado explorou o uso de diversos tipos de nanopartículas, como nanorreatores, avaliando as diferenças entre os sistemas e sua viabilidade para aumentar a seletividade das reações de graftização com relação às reações de quebra de cadeia. O estudo foi realizado com ferramentas estatísticas, que permitem, dentro do universo em estudo, obter respostas confiáveis. O sistema escolhido foi explorado por meio de planejamento experimental de dois fatores em dois níveis com ponto central, sendo que as variáveis estudadas foram: a concentração de peróxido, a concentração de anidrido maleico e o tempo de reação.

2 POLIPROPILENO

Até meados dos anos 50, as únicas poliolefinas (polialcanos) com importância comercial eram o polietileno, poliisobutileno e os copolímeros isobutileno-isopreno (borrachas butílicas) (BRYDSON, 1999). O cenário da indústria de materiais poliméricos foi alterado depois dos estudos de G. Natta em 1954, que produziu polímeros de alta massa molar com base no catalisador à base de cloreto de titânio e etil alumínio, descoberto por K. Ziegler (BRYDSON, 1999). Dentre os polímeros obtidos, por meio da reação utilizando-se o catalisador, denominado catalisador Ziegler-Natta, está o polipropileno (PHILIPS; WOLKOWICZ, 1996 apud BICUDO et al., 2007).

Especificamente, foram obtidos diferentes polipropilenos, dentre os quais o polipropileno isotático e o polipropileno atático, sendo que a diferença entre estes é que o polipropileno isotático é um material semicristalino, que apresenta maior temperatura de amolecimento, maior rigidez e dureza; e o polipropileno atático, que é amorfo e possui baixa resistência à tração (BRYDSON, 1999).

Já em 1957 a exploração comercial do polipropileno foi iniciada por Montecatini, sob o nome de Moplen, sendo utilizado para a produção de fibras, filmes e moldagem por injeção. A taxa de crescimento no consumo de polipropileno sempre foi alta, sendo que na década de 70, com a queda das patentes, o preço deste caiu, o que alavancou ainda mais o seu consumo (BRYDSON, 1999).

Em 1996 e 1997 a Exxon e a Targor, respectivamente, iniciaram a produção de polipropileno por meio de uma nova rota sintética, utilizando catalisadores metalocenos. Entretanto este material correspondia, em 2005, apenas a 3% do polipropileno total produzido (BRYDSON, 1999).

As principais classes de polipropileno, listadas por Brydson (1999), são:

- a. homopolímero produzido por catalisador do tipo Ziegler-Natta;
- b. copolímeros em bloco produzidos por catalisadores do tipo Ziegler-Natta;
- c. copolímeros aleatórios produzidos por catalisadores do tipo Ziegler-Natta;
- d. borrachas modificadas com os polímeros supracitados;
- e. homopolímeros e copolímeros, produzidos por catalisador do tipo metaloceno.

Além destas classes de polipropileno, Brydson (1999) chama a atenção para produção de polipropileno sindiotático por meio de catalisadores metalloceno e as versões graftizadas com estireno e/ou anidrido maleico.

2.1 Estrutura

O polipropileno é um hidrocarboneto linear que contém poucas, ou nenhuma insaturação, sua cadeia é similar à cadeia do polietileno, porém apresenta grupos metila adicionados de forma alternada na cadeia (Figura 2-1). A presença do grupo metila provoca uma série de alterações nas propriedades físicas e químicas no polímero com relação ao polietileno (BRYDSON, 1999).

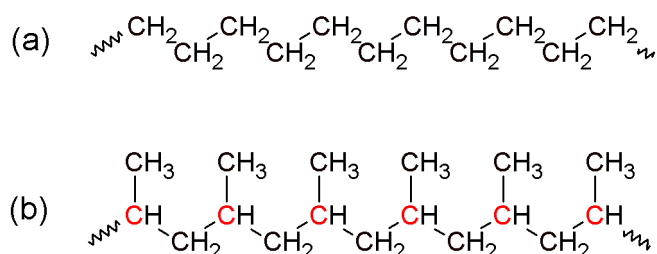


Figura 2-1. (a) Estrutura da cadeia de polietileno. (b) Estrutura da cadeia de polipropileno. Destacam-se em vermelho os carbonos terciários.

O grupo metila altera a reatividade química, pois sua presença gera um carbono terciário (Figura 2-1b), que é mais susceptível à oxidação, auxilia na promoção de cisões de cadeia e desfavorece as reações de reticulação (BRYDSON, 1999).

2.1.1 Taticidade

Definem-se como carbonos quirais (C*) todos aqueles carbonos de uma cadeia orgânica que estejam ligados a quatro grupos distintos. Quando um monômero de etileno ou composto vinílico monosubstituído sofre polimerização, há o surgimento de uma série de carbonos quirais (SPERLING, 2006).

Estes carbonos quirais, de fato, não apresentam atividade óptica, pois estão ligados a dois grupos que diferem apenas no comprimento de cadeia. Como apenas alguns poucos átomos, próximos ao carbono quiral, são capazes de influenciar na atividade óptica, esta não é observada devido à similaridade dos grupos. Na Figura 2-2 é exibido o carbono quiral presente nas estruturas poliméricas, advindas da polimerização

de compostos vinílicos monosubstituídos, onde R_1 e R_2 são os segmentos de cadeia polimérica, que diferem apenas no comprimento e R é o radical monosubstituído (SPERLING, 2006).

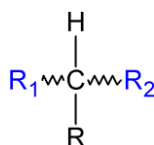


Figura 2-2. Estrutura de um carbono quiral, advindo da polimerização de monômero vinílico monosubstituído.

Embora os carbonos quirais dos polímeros não apresentem atividade óptica, a distribuição dos grupos monosubstituídos, ao redor do plano, onde estes estão contidos, é capaz de influenciar as propriedades do material.

Se todos os grupos R se encontram projetados para o mesmo lado com relação ao plano que contém os carbonos quirais, diz-se que o polímero é isotático, caso haja uma alternância na projeção destes grupos o polímero é denominado sindiotático. Existe ainda a possibilidade de uma distribuição estatística, aleatória, dos grupos que torna o material atático (Figura 2-3).

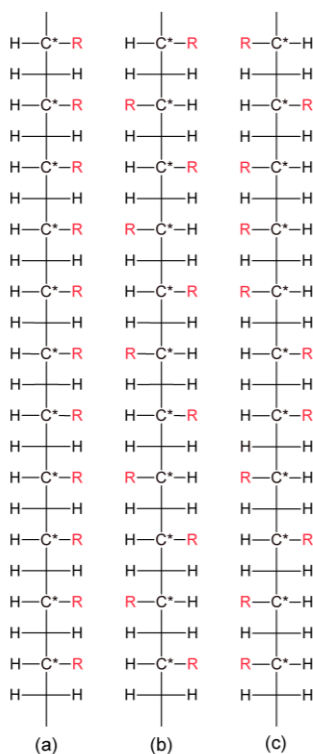


Figura 2-3. Tipos de taticidade: (a) Estrutura isotática. (b) Estrutura sindiotática. (c) Estrutura atática.

Em linhas gerais, os materiais isotáticos e sindiotáticos são semicristalinos devido à regularidade da cadeia e os materiais atáticos são amorfos, embora a presença de grupos R , de pequeno comprimento ou de alta polaridade, possa contribuir para que

o material atático apresente alguma cristalinidade. Apesar de tanto os materiais isotáticos como os sindiotáticos apresentarem cristalinidade, as células unitárias formadas e as suas temperaturas de fusão são distintas (SPERLING, 2006).

O polipropileno isotático é o polipropileno vendido comercialmente. Este material apresenta de 90% a 95% de polímero isotático, sendo que o restante corresponde a material atático ou sindiotático, que se apresentam na mistura como cadeias separadas ou blocos de diferentes tamanhos no final das cadeias do polímero isotático (BRYDSON, 1999).

2.2 Propriedades

O polipropileno destaca-se entre os polímeros devido à sua baixa densidade, em torno de (0,90 – 0,91 g/cm³) (BRYDSON, 1999; ODIAN, 2004); elevado ponto de amolecimento (120°C) e fusão (165 – 175°C) (ODIAN, 2004), o que eleva a temperatura máxima de serviço, podendo inclusive ser utilizado em utensílios hospitalares que passam por esterilizações até 135°C (BRYDSON, 1999). Excetuando soluções de ácido sulfúrico concentrado, ácidos crômicos e água régia, o polipropileno não sofre ataque do ambiente; entretanto, é susceptível à oxidação (BRYDSON, 1999).

Tabela 2-1. Propriedades mecânicas do polipropileno, homopolímero e copolímero, com relação ao índice de fluidez

Propriedade	Método de teste	Homopolímero			Copolímeros	
Índice de fluidez (g/10min)	(a)	3,0	0,7	0,2	3,0	0,2
Limite de resistência (MPa)	(b)	34	30	29	29	25
Deformação na ruptura (%)	(b)	350	115	175	40	240
Módulo de Young (Flexão) (MPa)	–	1310	1170	1100	1290	1030
Temperatura de flexão Vicat (°C)	BS 2782	145 – 150	148	148	148	147
Dureza Rockwell (R-escala)	–	95	90	90	95	88,5
Resistência ao impacto (J)	(c)	34	46	46	57,5	-

(a) Metodologia para polietileno: carga de 2,16kg a 230°C.

(b) Taxa de deformação de 18in/min (8 mm/s).

(c) Queda de dardo em moldes de 14in (35,6cm) de diâmetro a 20°C.

Fonte: Brydson, 1999, p. 253.

Assim como os demais polímeros, o polipropileno apresenta um aumento de sua viscosidade no estado fundido com o aumento de sua massa molar. A elevação da massa molar acarreta em um aumento na resistência ao impacto e diminuições do módulo de Young, da dureza e fragilidade. Associam-se estas alterações nas propriedades a uma dificuldade de cristalização que as cadeias longas apresentam (BRYDSON, 1999). Deve-se, entretanto, lembrar que as características de cristalização estão associadas também as condições de processo, que podem alterar taxas de nucleação e crescimento dos cristais.

Na Tabela 2-1 são exibidos alguns dados de propriedades mecânicas para o polipropileno em função de seu índice de fluidez, que é uma medida indireta de viscosidade para polímeros.

3 GRAFTIZAÇÃO

Denomina-se copolímero graftizado, aquele polímero que possui uma cadeia principal de um determinado mero, polímero A, e cadeias laterais de outro mero, polímero B, sendo que as duas fases poliméricas em questão se encontram ligadas quimicamente (SPERLING, 2006).

A produção de polímeros graftizados tem como objetivo alterar as propriedades adesivas e reacionais dos polímeros de forma a produzir agentes compatibilizantes (CHA; WHITE, 2001). Ainda podem ser graftizados na cadeia outros aditivos funcionais, tais como: antioxidantes, retardadores de chama, pigmentos etc., para aumentar estas propriedades no material polimérico que está sendo modificado (HAMIELEC; GLOOR; ZHU, 1991), não restringindo a graftização apenas à alteração da polaridade das cadeias.

Segundo Lambla (1991), o polímero graftizado apresenta propriedades físicas similares ao homopolímero, ou copolímero, original, diferenciando-se nas propriedades químicas induzidas pela adição do monômero.

Os agentes compatibilizantes permitem uma maior adesão entre fases, seja de um sistema compósito ou uma blenda polimérica, de forma que ocorra a transferência de carga entre as fases, isto porque, dependendo do monômero adicionado, ocorre uma alteração na polaridade da cadeia polimérica em alguns sítios, permitindo a interação,

ou reação, de polímeros apolares, como polipropileno e polietileno, com materiais polares tais como metais, fibra de vidro ou outros polímeros (HAMIELEC; GLOOR; ZHU, 1991), um esquema de funcionamento da interação induzida pelos agentes compatibilizantes é apresentado na Figura 3-1.

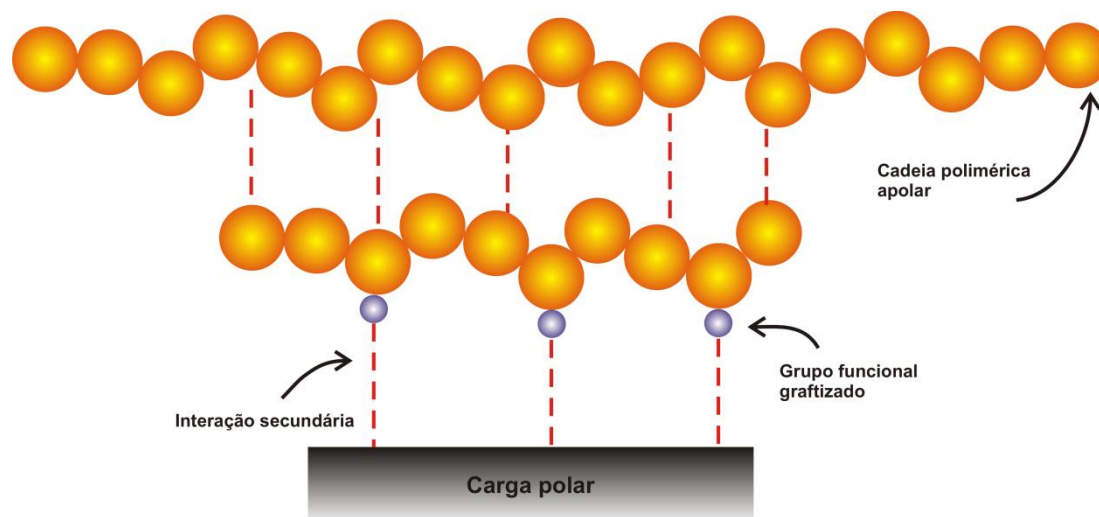


Figura 3-1. Esquema simplificado de funcionamento de um agente compatibilizante

Os processos de graftização podem ser classificados de acordo com duas características do processo: a iniciação e o meio reacional.

A iniciação é a etapa da graftização onde ocorre a formação de macrorradicais de polímero, que devem reagir com o monômero que se deseja graftizar. As formas de iniciação, que podem ser utilizadas, são: por meio de aplicação de força mecânica, que rompe as cadeias gerando macrorradicais; a utilização de radiações capazes de induzir a formação dos macrorradicais ou excitar a estrutura permitindo que ocorram as reações e; por meio de peróxidos orgânicos, que geram radicais peroxil, capazes de abstrair hidrogênios da cadeia polimérica. A última técnica é mais utilizada atualmente, sendo o foco do presente trabalho.

Outro fator importante na graftização é o meio no qual a reação deverá ocorrer. A reação pode ser feita em estado vapor, onde monômero vaporizado é aplicado sobre a superfície de um filme irradiado. É possível, também, a realização da graftização em estado sólido, onde o polímero é inchado com solvente adequado e processado junto aos monômeros, podendo ser utilizada qualquer uma das técnicas de iniciação citadas.

As reações em meios líquidos são importantes. Existem duas técnicas que utilizam a fase líquida para realização da graftização: a graftização em solução e a graftização no estado fundido.

A técnica de graftização em solução consiste em solubilizar o polímero em solvente adequado, junto com o monômero, na presença de um agente iniciador (GÜLDOĞAN et al., 2003). Desta forma a reação de graftização se dá dentro da solução. Após a graftização o material é precipitado por meio de um precipitante (RENGARAJAN; VICIC; LEE, 1990).

A graftização no estado fundido é feita com o polímero fundido, ou amolecido no caso daqueles que não apresentem ponto de fusão, na presença de um agente iniciador e do monômero. A reação pode ser realizada tanto em misturadores como em extrusoras. O fato de esta última técnica poder ser utilizada em extrusoras, a torna interessante à indústria de materiais poliméricos, já que permite a reação e o processamento simultaneamente.

3.1.1 Extrusão reativa

Denomina-se processamento por extrusão reativa, a modificação química de polímeros utilizando uma extrusora como reator. Embora não seja uma técnica nova seus avanços são notáveis na última década (VERGNES; BERZIN, 2006).

Os principais processamentos realizados por extrusão reativa são: a degradação controlada de polímeros, a halogenação de poliolefinas a baixas temperaturas e a graftização de polímeros (XANTHOS, 1992). O processamento reativo, por extrusão, pode tanto ser realizado em extrusoras de rosca simples como em extrusoras de rosca dupla, sendo que as extrusoras de dupla rosca são mais amplamente utilizadas (VERGNES; BERZIN, 2006).

A preferência das extrusoras de rosca dupla com relação às extrusoras de rosca simples recai em alguns aspectos associados à própria natureza dos equipamentos. Em suma, as extrusoras de rosca dupla são mais versáteis, pois permitem a criação de diferentes perfis de roscas que produzem, dentro do barril, uma série de zonas com características distintas de transporte de massa e de mistura. Quanto às zonas de misturas, afirma-se que, devido aos elementos de misturas, as extrusoras de rosca dupla apresentam um melhor desempenho quanto à mistura dos reagentes na massa polimérica fundida. Além do mais, as extrusoras deste tipo não operam completamente preenchidas, o que permite criar zonas de alimentação para os reagentes ou aditivos ao longo do barril, bem como criar áreas de degasagem (VERGNES; BERZIN, 2006).

Um fator determinante em favor do processamento por extrusão reativa, para sua utilização na modificação estrutural de um polímero, advém de sua similaridade com um reator químico contínuo (VERGNES; BERZIN, 2006), que é mais eficiente que um reator do tipo mistura, que opera em regime de bateladas. Além do mais, o processamento em extrusoras, se comparado ao processamento realizado em misturadores na presença de solvente, apresenta as seguintes vantagens (VERGNES; BERZIN, 2006):

a. a reação ocorre em meio fundido, o que elimina a necessidade do uso de solventes e conseqüentemente reduz os custos relacionados a seu consumo e recuperação, se assim for o caso;

b. as extrusoras são capazes de operar com materiais de alta viscosidade. Em detrimento a este item, KOWALSKI (1992) afirma que a alta viscosidade do meio diminui a capacidade de mistura da extrusora;

c. há uma ampla possibilidade de alterações nas condições de operação, já que a extrusora é um equipamento de geometria modular que permite o ajuste das condições de transporte de massa, mistura e perfis de temperatura.

Apesar das vantagens apresentadas pela extrusão reativa de polímeros, esta técnica fica restrita àquelas reações de cinética rápida, pois o tempo de residência nas extrusoras é baixo (VERGNES; BERZIN, 2006). Além do mais, Kowalski (1992) e Vergnes e Berzin (2006) apontam para a dificuldade de troca térmica entre o barril e o meio externo, o que não permite que sejam realizadas dentro das extrusoras reações altamente exotérmicas. Shi et al. (2006b) alegam que outra desvantagem da extrusão reativa é a grande redução da massa molar do polímero.

3.1.2 Graftização de anidrido maleico em polipropileno

Dentre os monômeros utilizados na modificação de polímeros, o anidrido maleico e substâncias similares a ele, como o ácido fumárico, ácido itacônico ou o ácido citacônico são os mais comumente utilizados (CHA; WHITE, 2001). A Figura 3-2 apresenta as estruturas químicas de alguns destes monômeros. Os estudos referentes à graftização existem desde a década de sessenta, sendo que, em 1968, Ide et al.(1968 apud CHA; WHITE, 2001) iniciaram o estudo da graftização de anidrido maleico com polipropileno na presença de peróxido orgânico.

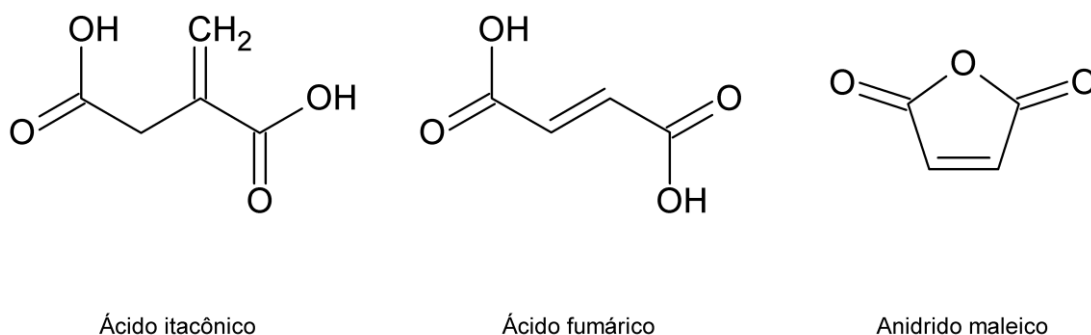


Figura 3-2. Fórmulas estruturais planas de alguns monômeros utilizados para graftização de polipropileno.

O mecanismo de graftização de anidrido maleico em polipropileno, proposto na literatura (Shi et al., 2006b), é exibido na Figura 3-3. De acordo com o mecanismo proposto, a primeira reação é a decomposição térmica do peróxido, gerando radicais peroxil (Figura 3-3 a). Os radicais peroxil podem reagir tanto com o anidrido maleico presente no meio como com o polipropileno. Estas reações são representadas na figura como sendo, respectivamente, as reações (b.1) e (c.1).

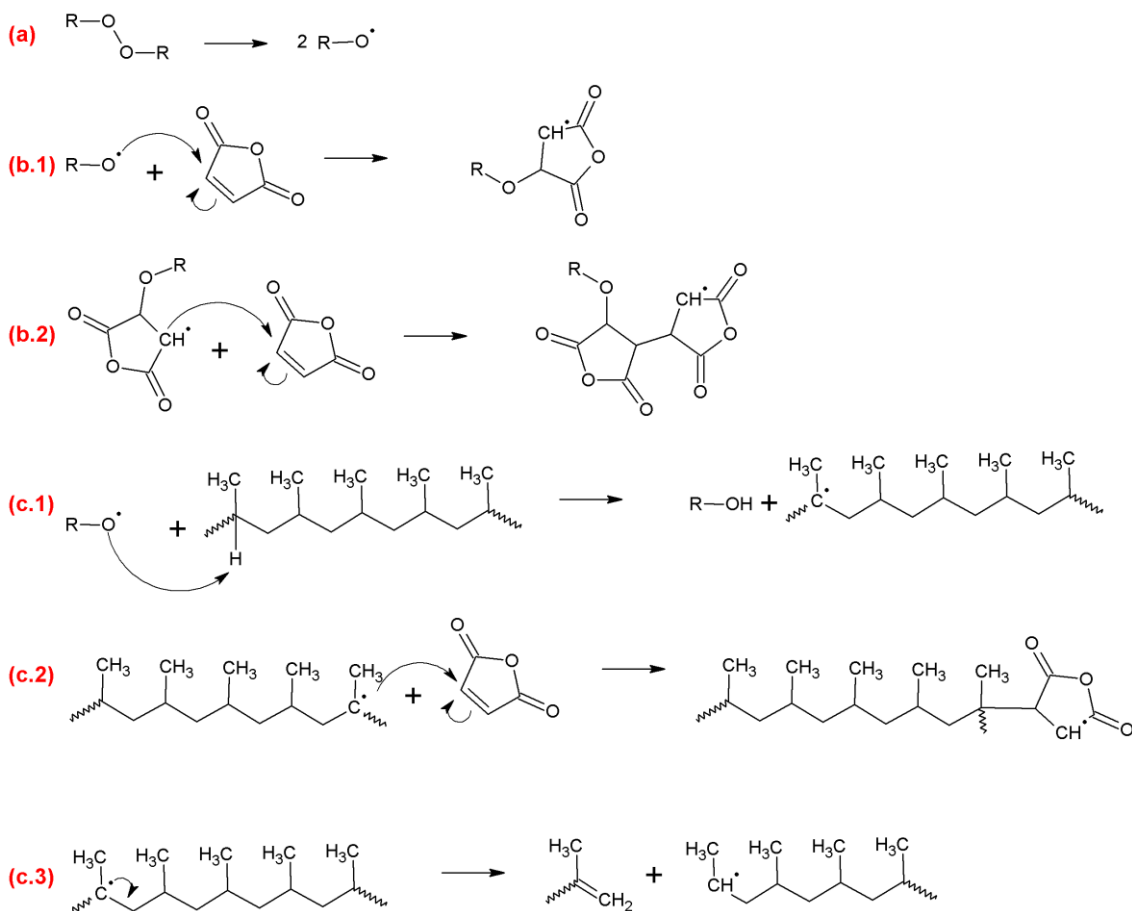


Figura 3-3. Mecanismo proposto para a reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno.
Fonte: Autor “adaptado de” Shi et al., 2006b, p. 1448.

A reação (b.1) é uma reação indesejada, já que promove a homopolimerização do anidrido maleico (b.2). Esta reação dificilmente ocorre, pois o anidrido maleico não apresenta tendência a reagir por mecanismo radicalar, assim sendo, sua reação de homopolimerização é dificultada (ODIAN, 2004). Roover, Devaux e Legras (1996) mostram em seu trabalho que, embora a homopolimerização do anidrido maleico seja dificultada, a reação ocorre durante a graftização de anidrido maleico em polipropileno.

A reação (c.1) representa a reação entre o radical peroxil e o polipropileno. Segundo Shi et al. (2006b), a reação entre o radical peroxil e o polipropileno ocorre preferencialmente junto aos carbonos terciários deste. Nesta reação, um hidrogênio terciário é abstraído do polipropileno, gerando um macrorradical de polipropileno.

O macrorradical de polipropileno por sua vez pode seguir dois caminhos reacionais:

a. reagir com o anidrido maleico, dando origem ao polipropileno graftizado com anidrido maleico (reação c.2), ou

b. o radical pode sofrer terminação por desproporcionamento (reação c.3), onde ocorre a cisão da cadeia, promovendo a redução da massa molar por meio das cisões- β . Desta reação, resulta uma cadeia insaturada e um novo macrorradical, com menor tamanho de cadeia que o anterior. Este macrorradical pode tanto reagir com o anidrido maleico, como reagir por meio de transferência de carga e gerar um novo macrorradical de polipropileno.

É interessante notar que embora este mecanismo seja aceito, há discussões sobre como ocorreria a reação de graftização (c.2), já que segundo Roover (1995 apud SHI et al., 2006b) a adição do anidrido maleico à estrutura se daria no final de cadeia. A suposição de Roover (1995 apud SHI et al., 2006b) parte da observação da ocorrência simultânea das reações de cisão- β e a graftização. O autor afirma em seu trabalho que a seletividade é maior para a reação de cisão de cadeia e, portanto, a reação de graftização deve ocorrer com os radicais advindos da reação de cisão de cadeias (c.3) que seriam mais abundantes no meio reacional

Gaylord (1992 apud RUSSEL, 1995) e Russel (1995) mostram que a reação de graftização de hidrocarbonetos com anidrido maleico é preferencial às reações de homopolimerização deste. Como consequência, a inserção do anidrido maleico na cadeia do polipropileno seria predominantemente de um único monômero. A afirmação dos autores é que, uma vez que a reação de graftização (c.2) ocorre, pode ocorrer uma reação de transferência de hidrogênio intramolecular, como exibido na Figura 3-4.

Embora esta reação seja apresentada como dominante, não se descartam as possibilidades de formação de graftizados maiores com dois, três ou mais meros de anidrido maleico. Os estudos de Russel (1995) foram baseados na existência de uma teórica temperatura máxima de homopolimerização, acima da qual não ocorreria a homopolimerização dos monômeros, entretanto Roover; Devaux e Legras (1996) mostram que tal teoria não tem validade para o polipropileno, já que em seu estudo encontraram poli(anidrido maleico) junto ao material graftizado, acima da suposta temperatura máxima de homopolimerização. Em vista das observações de Roover, Devaux e Legras (1995) parece lógico assumir a reação de transferência de hidrogênio intramolecular, já que os estudos de Russel (1995) provaram por análise de espectros de $^1\text{H-NMR}$ a predominância das estruturas contendo graftizações com apenas um monômero de anidrido maleico.

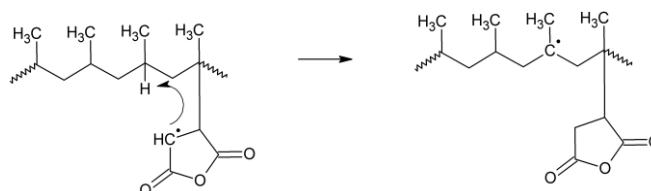
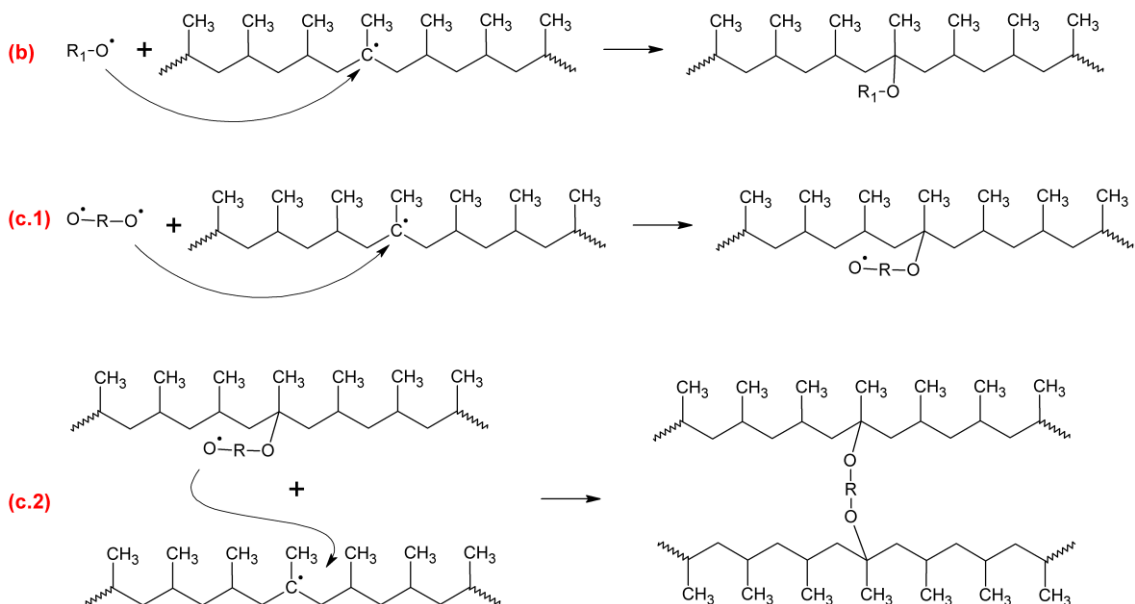


Figura 3-4. Reação de transferência de hidrogênio intramolecular. Fonte: Autor “adaptado de” Russel, 1995, p. 555.

No mesmo estudo, Russel (1995) mostra que, apesar do pequeno comprimento das ramificações de anidrido maleico graftizadas nos hidrocarbonetos, estas não se restringem quanto ao número de graftizações ao longo da cadeia, sendo este valor função do agente iniciador utilizado.

Outras reações observadas durante a graftização do anidrido maleico em polipropileno são a reação de terminação por recombinação de radicais peroxil e a reação de ramificação das cadeias. Sabe-se que uma reação de terminação possível para os macrorradicais de polipropileno é a combinação destes com radicais peroxil. Quando isto ocorre e tem-se um iniciador bifuncional, ocorre a terminação da cadeia por combinação de radicais (Figura 3-5b).

Quando peróxidos multifuncionais são utilizados, a reação entre os macrorradicais de polipropileno e os radicais peroxil pode gerar ramificações ou até mesmo a reticulação da cadeia (Figura 3-5c.1 e c.2). Scoriah et al. (2009) avaliaram a formação de ramificações durante a degradação controlada de polipropileno na presença de iniciador multifuncional. Por meio das medidas de viscosidade em taxa de cisalhamento zero (η_0), Scoriah et al. (2009) avaliaram o grau de ramificação induzido

$$(a) \quad \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{R} \cdot \text{O} \\ \text{R}_1 \cdot \text{O} \quad \text{O} \cdot \text{R}_1 \end{array} \longrightarrow \text{O} \cdot \text{R} \cdot \text{O} \cdot + 2 \text{R}_1 \cdot \text{O} \cdot$$


Scorah et al. (2009) observaram uma redução na eficiência do peróxido tetrafuncional com relação ao peróxido bifuncional, provavelmente devido a reações de ramificações como a apresentada na Figura 3-5-c.2. Levando-se em conta esta possibilidade de reação, torna-se necessária uma avaliação do nível de ramificação induzido pelo uso de diferentes peróxidos, já que as reações de terminação que ocorrem com os radicais peroxil multirradicais podem levar a alterações de massa molar, ou mesmo, reduções nos níveis de graftização, já que estas reações de terminação são concorrentes com a reação de graftização.

32

3.1.3 Variáveis do processo de graftização

As reações de graftização ocorrem sob determinadas condições de processamento. De forma geral, as alterações nas condições de processamento buscam maximizar a reação de graftização por meio de alteração da cinética da reação e de sua seletividade com relação às reações paralelas.

Um fator chave para que a reação de graftização ocorra é a capacidade de mistura, seja de um misturador ou de uma extrusora. Uma boa capacidade mistura garante a dispersão dos reagentes, e afeta a concentração local destes (MOAD, 1999). Como a cinética de uma reação, de forma geral, é função da concentração dos reagentes, a capacidade mistura do sistema pode alterar a cinética e, conseqüentemente, o rendimento da reação.

A temperatura de processamento também influi nas velocidades das reações, sejam elas as reações principais ou as reações secundárias. Russel (1995), mostra em seu trabalho, por exemplo, que no processo de graftização de anidrido maleico em hidrocarbonetos existe uma temperatura, a partir da qual a reação de graftização passa a ser preferencial com relação às reações de homopolimerização deste.

A escolha do peróxido a ser utilizado no processamento reativo também é importante. O peróxido escolhido deve sofrer a cisão de sua ligação RO–OR para que haja a formação dos radicais peroxil ($RO\bullet$), na temperatura de processamento do material. Além disso, o peróxido deve ter suficiente reatividade para abstrair os hidrogênios da cadeia polimérica (HAMIELEC; GLOOR; ZHU, 1991). O coeficiente de partição do peróxido nas fases presentes também altera a eficiência da graftização (MOAD, 1999). Lambla (1991) afirma que a polaridade da molécula de peróxido determina a afinidade com o meio, sendo assim um peróxido de baixa polaridade se alocaria preferencialmente na fase apolar, no caso o polipropileno, favorecendo as reações de cisão de cadeia (caso o polímero fosse polietileno, ter-se-ia o favorecimento das reações de reticulação), já um peróxido polar teria preferência pelo anidrido maleico levando à homopolimerização deste. A volatilidade do peróxido também é um fator importante, já que a volatilidade excessiva deste pode tornar a operação insalubre (HAMIELEC; GLOOR; ZHU, 1991).

Outro fator importante na escolha do peróxido é o tempo de meia vida, que é o tempo necessário para que a concentração deste caia pela metade, por meio de decomposição térmica. Kamath e Palys (1990) recomendam que os tempos de residência nos processamentos reativos sejam de, no mínimo, seis vezes o tempo de

meia vida do peróxido utilizado, para garantir a decomposição total deste. No gráfico da Figura 3-6, apresentam-se as curvas de tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para os dois peróxidos a serem utilizados neste trabalho, peróxido de dicumila (DCP) e 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano (DHPB), em função da temperatura.

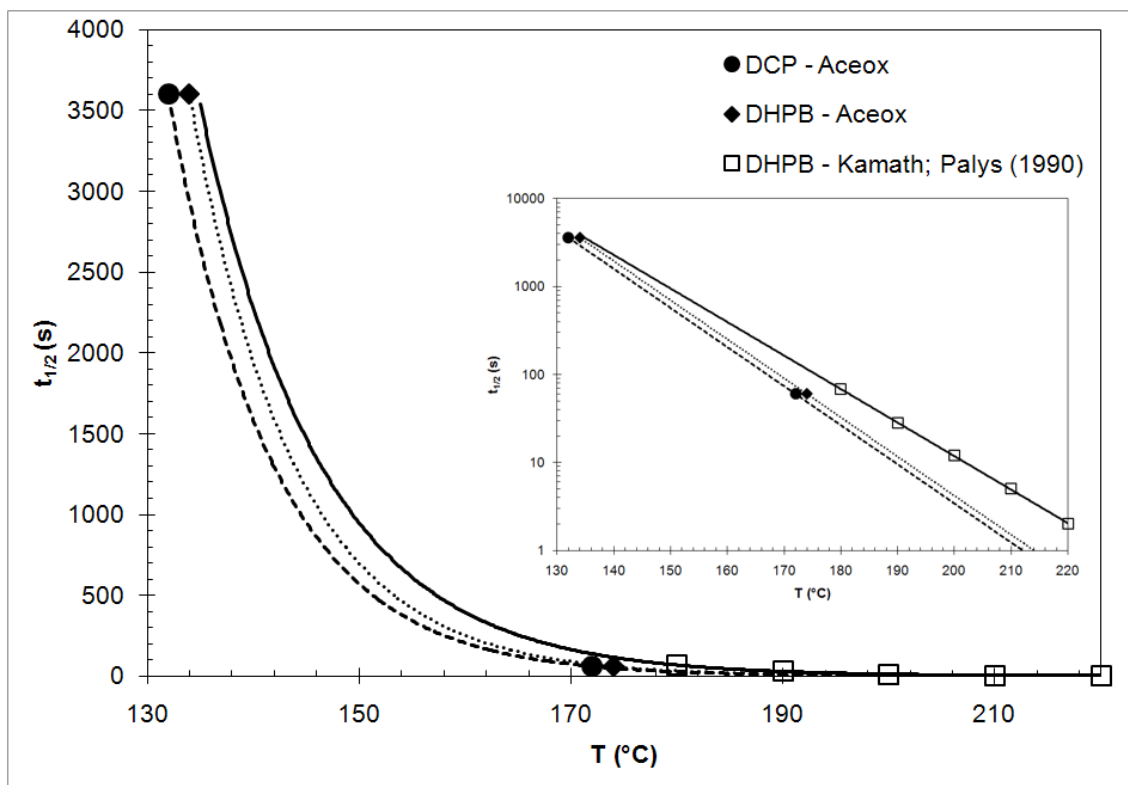


Figura 3-6. Variação do tempo de meia-vida para o peróxido de dicumila (DCP) e o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano (DHPB), em função da temperatura. Fonte: Autor “adaptado de” Kamath; Palys (1990) e Aceox.

O monômero por sua vez deve atender os seguintes requisitos: (a) apresentar capacidade de reagir por meio de radicais; (b) ter pouca ou nenhuma tendência à homopolimerização e (c) atender os critérios de segurança e salubridade vigentes. Dentre os requisitos, a baixa tendência à homopolimerização funciona como um fator contra o mecanismo de graftização, já que acarreta numa menor reatividade do monômero por via radicalar. Uma forma de contornar este problema é aumentar a probabilidade de ataque dos monômeros inserindo, no meio, um maior número de radicais iniciadores. O aumento no número de radicais no meio leva a um maior nível de graftização, pois permite que os monômeros reajam e, em contrapartida, aumenta também o número de cisões- β (HU et al., 2003).

4 AVANÇOS

Os estudos atuais na área de graftização de polímeros buscam aliar altos níveis de graftização com baixa redução na massa molar (SHI et al., 2006b), de forma a alterar o menos possível as propriedades mecânicas do material. Na literatura os níveis de graftização ficam em torno 0,5% de anidrido maleico graftizado no polipropileno, sendo que, para a obtenção de valores superiores, são utilizadas grandes quantidades de peróxido, acima de 1,0 pcr¹, que levam a uma grande redução da massa molar do material.

Shi et al. (2001) apresentam um trabalho interessante, onde atingem níveis de graftização bastante elevados, acima de 1% (Figura 4-1-a). Em contrapartida, o sistema com maior nível de graftização exibe uma redução de 70% na massa molar do polímero durante a graftização (Figura 4-1-b). Estes sistemas com alto nível de graftização e baixa massa molar foram obtidos pelo processamento do material com níveis elevados tanto de peróxido, como de anidrido maleico, respectivamente, de 2,0 pcr e 8,0 pcr.

Nos gráficos apresentados na Figura 4-2, são exibidos os resultados obtidos por Hoght (1988) para graftização de anidrido maleico em polipropileno. Observa-se que o autor atingiu níveis próximos a 0,5% de graftização utilizando 1,0 pcr de peróxido, porém elevou o índice de fluidez do material para em torno de 1800 g/10min, o que indica uma grande redução de massa molar do material, que inicialmente apresentava índice de fluidez de 15 g/10min.

Ambos os trabalhos mostram que, a elevação do nível de graftização (%AM) com o aumento da quantidade de peróxidos utilizada, conduz a diminuições nas massas molares dos polipropilenos. O trabalho de Hoght (1998) ainda exibe outro dado interessante, que é a redução do IF com aumento da quantidade de anidrido maleico no sistema (Figura 4-2-b). Este fenômeno ocorre porque com maior quantidade de anidrido maleico, aumenta-se a probabilidade de reação entre os macrorradicais de polipropileno e o anidrido maleico. Porém deve ficar claro, que a reação predominante é a reação de cisão de cadeia.

¹ Unidade referente a partes por cem de resina, equivale a quantidade de material, em gramas, adicionada, ou presente, em 100g de polímero.

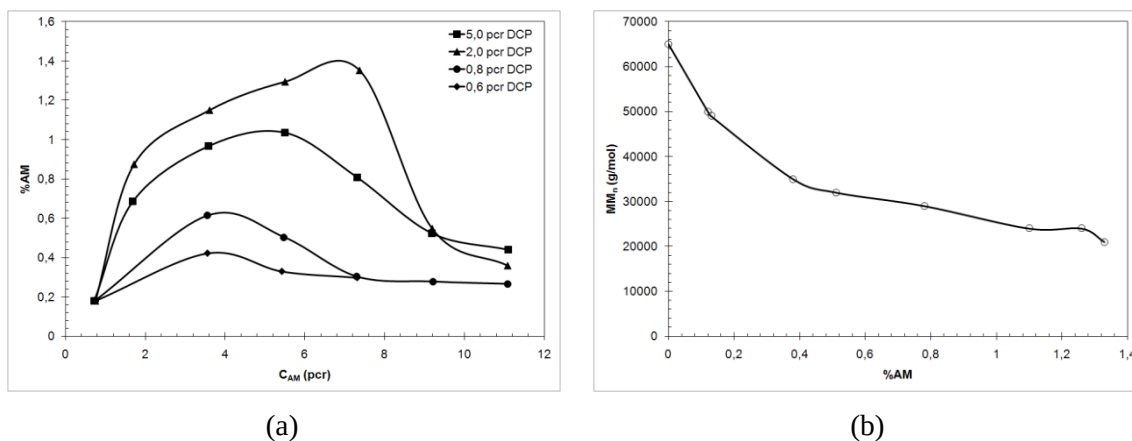


Figura 4-1. (a) Influências da concentração de peróxido e anidrido maleico no nível de graftização (%AM). (b) Redução da massa molar numérica média (MM_n) observada durante o processo de graftização em função da %AM. Fonte: Autor “adaptado de” Shi et al., 2001, p. 5554 e 5555.

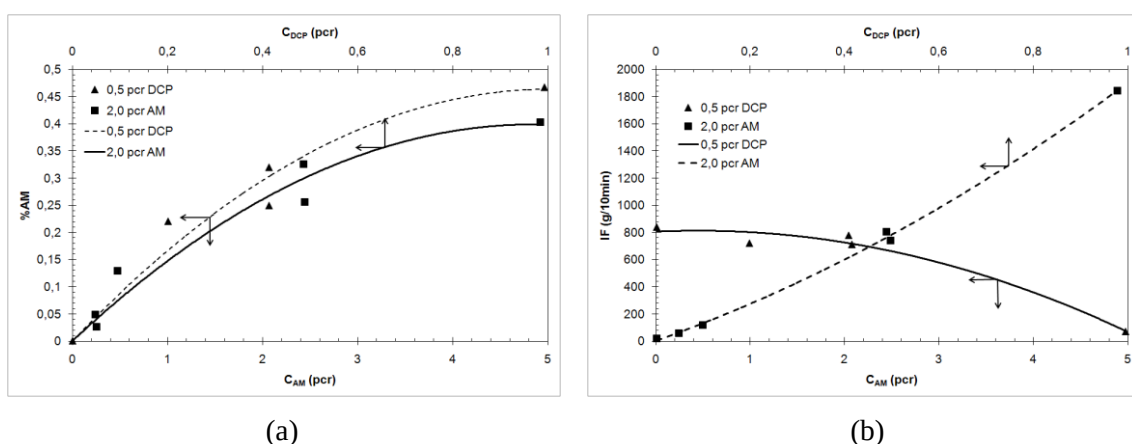


Figura 4-2. Influências da concentração de peróxido e anidrido maleico na graftização de anidrido maleico em polipropileno. (a) Influência no nível de graftização (%AM). (b) Influência das variáveis no índice de fluidez (IF). Fonte: Autor “adaptado de” Hoght, 1988, p. 1479 e 1480.

Uma forma de tentar aliar altos níveis de graftização com baixa queda na massa molar é utilizar peróxidos que tenham maior seletividade para a reação de graftização. Na literatura são recorrentes trabalhos que utilizam o peróxido de dicumila (DCP) como peróxido iniciador. Entretanto, os trabalhos de Bettini e Agnelli (1999a e b) mostram um aumento significativo no nível de graftização de anidrido maleico em polipropileno utilizando 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano (DHPB) incorporado em carbonato de cálcio. Este peróxido é sugerido por Callais e Kazmierczak (1990) para graftização de anidrido maleico em polipropileno, por extrusão reativa, devido a um adequado balanceamento entre o grau de graftização e a redução de massa molar do polímero, e atende os requisitos de saúde e segurança. Além do mais, o DHPB apresenta uma estrutura química mais similar ao polipropileno, com relação ao DCP, o que lhe garantiria uma melhor dispersão no meio reacional. A Figura 4-3 apresenta as estruturas químicas dos peróxidos a serem estudados.

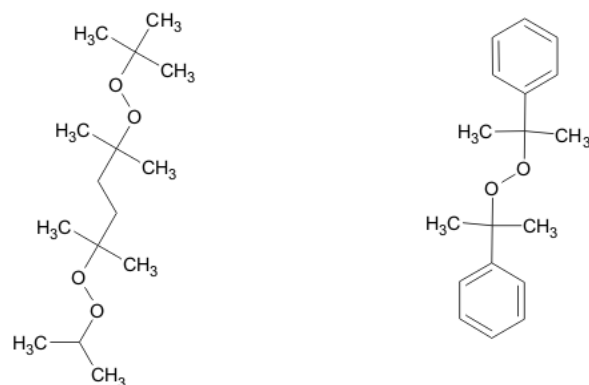


Figura 4-3. Estruturas químicas dos peróxidos, do lado esquerdo a estrutura química do DHPB, rica em grupos metila, assim como polipropileno. À direita a estrutura do DCP, que apresenta dois anéis benzênicos na cadeia.

A utilização do peróxido incorporado em carbonato de cálcio por Bettini e Agnelli (1999a e b) pode ter influenciado, de alguma forma, na eficiência da reação de graftização, já que o uso de peróxido, em carbonatos e argilas, contribui para uma melhor dispersão dos agentes iniciadores na massa polimérica durante o processamento (KAMATH; PALYS, 1990). Os estudos de Bettini e Agnelli (1999a e b) foram realizados com planejamento experimental tipo composto central, no qual se avaliou a influência de quatro variáveis no processo de graftização de anidrido maleico em polipropileno: a concentração de anidrido maleico, a concentração de peróxido, a velocidade dos rotores e o tempo de processamento.

Bettini e Agnelli (1999a e b) mostram que existe um valor limite de anidrido maleico, a partir do qual, o processo de graftização é prejudicado devido à formação de duas fases no sistema, o que prejudica o contato entre o polipropileno e o anidrido maleico, diminuindo o rendimento da reação de graftização. Além do mais, os estudos apontam para a elevação do nível de graftização pelo aumento de tempo reacional e taxa de cisalhamento (rotação), pela geração de radicais por mecanismo mecano-químico. Observou-se ainda um aumento do rendimento da reação com o aumento da concentração de peróxido, devido à formação de um maior número de radicais. Uma observação de grande impacto apresentado no trabalho é o aumento das cisões- β pela presença de anidrido maleico (Figura 4-4).

O aumento no número de cisões foi associado, segundo os autores, à alteração no número de radicais disponíveis no meio que promovem as terminações por recombinação. Uma forma de terminação dos macrorradicais terciários de polipropileno é a transferência de cadeia, que gera um macrorradical secundário. Este macrorradical secundário pode tanto sofrer graftização, como proposto por Roover (1995 apud Shi et

al., 2006b) como uma reação de terminação por recombinação de radicais. Quando ocorre a reação de graftização do anidrido maleico em polipropileno, gera-se um macrorradical do tipo $PM\bullet$ succínico, que possui baixa reatividade se comparado aos macrorradicais secundários e terciários do polipropileno (BETTINI; RUVOLO, 2008) e, por consequência não reage por recombinação de radicais, sofrendo estabilização por transferência intramolecular de hidrogênio (Figura 3-4, p.31), que leva a cisões de cadeia por desproporcionamento.

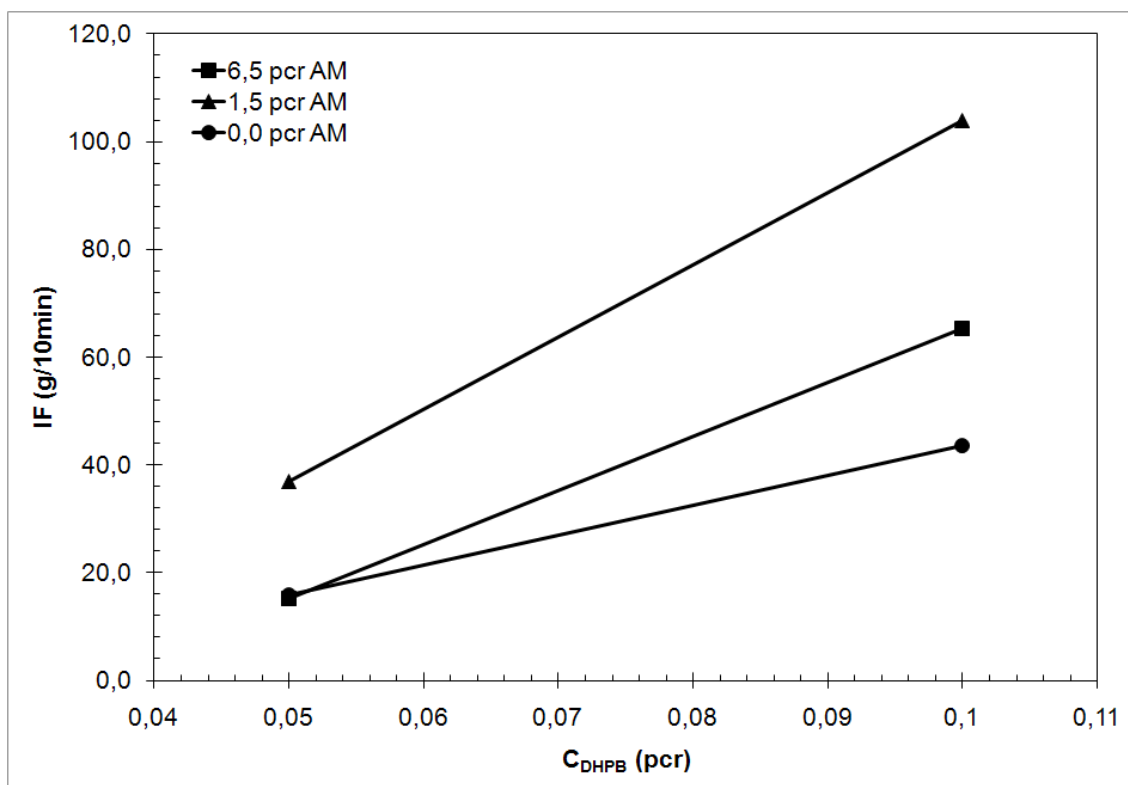


Figura 4-4. Alteração do índice de fluidez do polipropileno durante o processamento reativo. Condições de processamento: rotação de 30 rpm e tempo de reação de 8 min. As retas servem para ilustrar a influência da presença de anidrido maleico (AM) não representando as tendências reais. Fonte: Autor “adaptado de” Bettini e Agnelli, 1999a e b.

Os trabalhos de Bettini e Agnelli (1999a e b) fornecem informações quanto às variáveis que devem ser analisadas. De acordo com a análise feita pelos autores, é importante que haja um balanceamento entre o número de radicais gerados pelo peróxido e a quantidade de anidrido maleico disponível para a reação. Ho et al. (1993) observaram o mesmo comportamento que Bettini e Agnelli (1999a e b) com relação à concentração de anidrido maleico no sistema. Ho et al. (1993) utilizaram como agente iniciador o peróxido de dicumila (DCP) puro, variando as concentrações de peróxido de 0,10 pcr até 2,0 pcr e as concentrações de anidrido maleico de 0,2 pcr à 20 pcr. A partir

destes estudos, conclui-se que a análise da variável concentração de anidrido maleico é imprescindível para a melhoria dos sistemas atuais de graftização.

Outra forma de aumentar a seletividade da reação de graftização é a utilização de um comonômero doador de elétrons, que seja capaz de ativar a dupla ligação do monômero que se deseja adicionar à cadeia (HU; FLAT; LAMBLA, 1993 e 1994). A reação entre os dois monômeros gera um complexo de transferência de carga (BETTINI; FILHO-RUVOLLO, 2008). O complexo de transferência de carga deve ter alta reatividade com os macrorradicais do polímero de tal forma que este gere prontamente um polímero graftizado (HU et al., 2003).

O mecanismo para geração do agente de transferência de carga proposto para o monômero de anidrido maleico utilizando-se como comonômero estireno é apresentado na Figura 4-5.

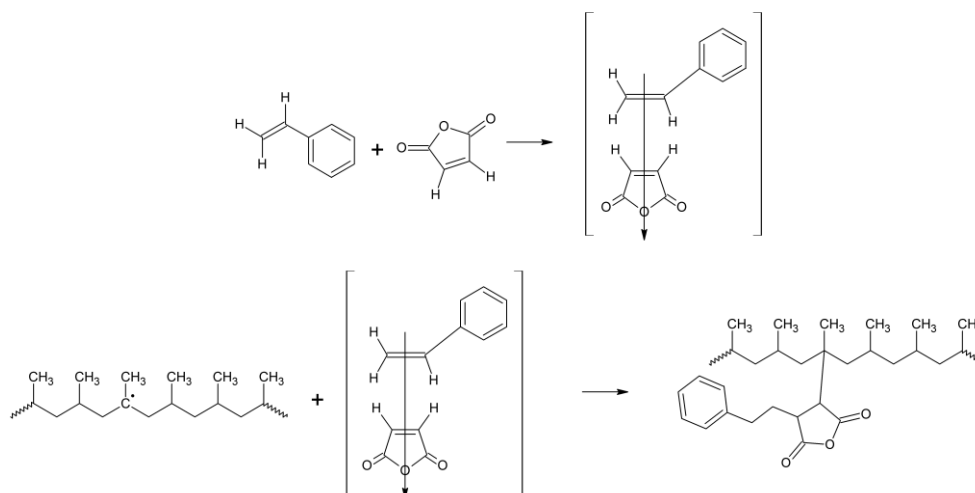


Figura 4-5. Reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno na presença de estireno. Fonte: Autor “adaptado de” Hu et al. (apud BETTINI; FILHO-RUVOLLO, 2008), 1993 e 1994.

Bettini e Filho-Ruvolo (2008) estudaram a graftização de anidrido maleico em polipropileno, na presença de estireno e observaram um aumento no nível de graftização de anidrido maleico em polipropileno, quando o estireno está presente. O aumento foi observado apenas em concentrações altas de ambos monômeros, acima de 10 pcr, ou quando estes foram alimentados de forma equimolar (BETTINI; FILHO-RUVOLLO, 2008). A relação equimolar dos reagentes favorece a graftização, pois o anidrido maleico tende a sofrer copolimerização alternada com o estireno, assim sendo, a alimentação equimolar favorece a formação do complexo de transferência de carga. A alta concentração de monômeros também favorece a formação destes complexos e, portanto, também favorece o processo de graftização do anidrido maleico em polipropileno (BETTINI; FILHO-RUVOLLO, 2008). Os autores apontam para a

possibilidade de alteração no tamanho das ramificações graftizadas, uma vez que há tendência do anidrido maleico e o estireno reagirem formando um copolímero alternado.

Bettini e Filho-Ruvolo (2008) observaram que, assim como no sistema sem adição de estireno, o sistema com anidrido maleico e estireno apresenta um máximo de concentração de anidrido maleico que pode ser adicionado sem que ocorra a formação de uma segunda fase no sistema reacional, quando há baixos níveis de estireno, o que acarreta na diminuição da graftização do anidrido maleico na estrutura do polipropileno. Na Figura 4-6-a e b são exibidas, respectivamente, as superfícies de resposta para as porcentagens de graftização de anidrido maleico e o índice de fluidez, para o processamento utilizando-se estireno, como agente ativador do monômero.

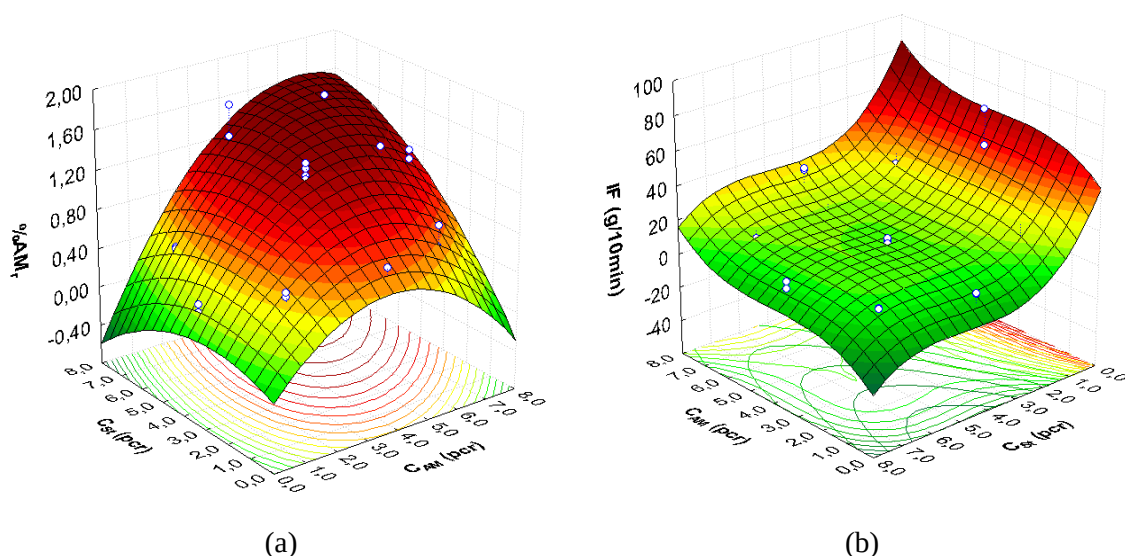


Figura 4-6. Influência da adição de estireno na porcentagem de anidrido maleico graftizado (%AM_r) e no índice de fluidez do produto final (IF) no sistema de graftização de anidrido maleico em polipropileno na presença de estireno. Material processado a 55rpm, 180°C e 10min. Fonte: Autor “adaptado de” Bettini e Filho-Ruvolo, 2008.

O trabalho de Bettini e Ruvolo (2008) mostra que a presença de estireno altera o índice de fluidez do material processado (Figura 4-6-b). Devido à maior reatividade do agente de transferência de carga gerado, tem-se um consumo destes e, por consequência, há uma diminuição nas cisões de cadeia geradas, pelas reações por desproporcionamento. Existe também a possibilidade da reação entre o estireno e os macrorradicais, diminuindo, desta forma, as cisões de cadeias e, originando graftizações de copolímero estireno-anidrido maleico na cadeia de polipropileno.

Hu et al. (2003) fizeram um estudo da graftização de 3-isopropenil- α,α -dimetilbenzeno isocianato (TMI) em polietileno, em meio fundido, utilizando adição fracionada de reagentes em um experimento, e o uso de um comonômero doador de elétrons em outro. Ambas as técnicas levaram a um aumento do nível de graftização,

sendo que a utilização das duas técnicas juntas acarretou em aumentos mais significativos do nível de graftização.

Hu et al. (2003) avaliaram a relação de TMI graftizado e TMI inicialmente incorporado, razão denominada de eficiência de graftização do TMI. Os dados dos autores mostraram que o aumento na adição de TMI levou a um aumento no nível de graftização, mas em contrapartida a eficiência de graftização sofre uma queda. A utilização da alimentação fracionada acarretou um aumento na eficiência de graftização, ou seja, a reatividade do TMI foi aumentada. Verificou-se um incremento de aproximadamente 16% na eficiência de graftização do TMI pela adição fracionada de reagentes, que passou de 34,4% para aproximadamente 50%. A técnica de alimentação fracionada mostrou-se bastante promissora, já que permite um melhor aproveitamento dos reagentes utilizados, com relação às técnicas com alimentação de reagentes em etapa única.

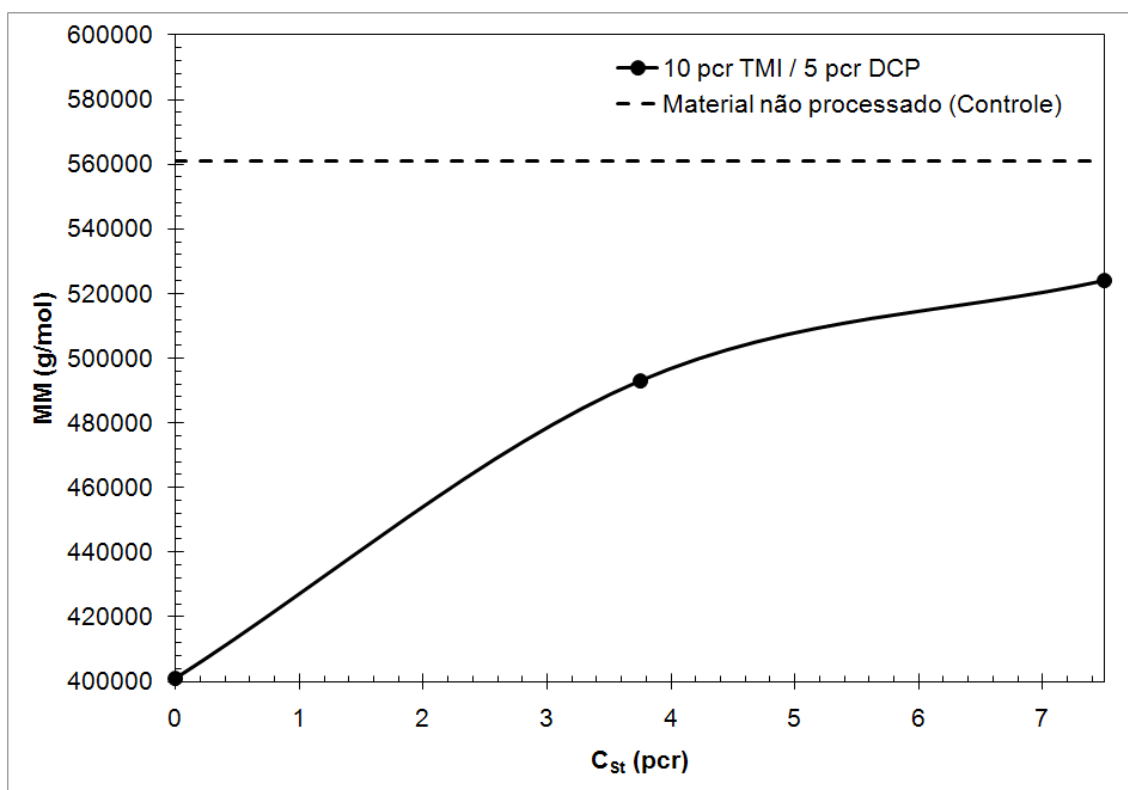


Figura 4-7. Massa molar para o polipropileno processado com 10 pcr de TMI na presença de estireno. Amostras processadas a 175°C, 65 rpm (rotores tipo sigma). Fonte: Autor “adaptado de” Hu et al. (2003).

Para o estudo da adição de estireno, como comonômero doador de elétrons, Hu et al. (2003) observaram um aumento de 1,16 pcr para 2,16 pcr de TMI incorporado com a adição de 5 pcr de estireno no meio reacional. Devido à maior reatividade induzida pelo comonômero doador de elétrons ao monômero que se desejava graftizar, esperava-se que ocorresse uma diminuição nas cisões- β . A eficácia da utilização do

agente doador de elétrons na diminuição das cisões- β foi verificadas através dos resultados de massa molar obtidos após o processamento, Figura 4-7.

A diminuição na redução de massa molar foi associada a um aumento na reatividade dos monômeros de TMI induzida pelo estireno, que reagem prontamente com os macrorradicais de polímero, dando origem ao material graftizado. Uma vez que os monômeros estão mais reativos, a possibilidade de reação entre estes e os macrorradicais de polipropileno é maior.

A utilização da combinação das técnicas de adição de comonômero doador de carga e adição fracionada de reagente mostrou uma menor eficiência de graftização do TMI, porém um maior nível de graftização. A eficiência de graftização do TMI observada foi em torno de 30%, porém observou-se, para uma adição de 21 pcr de TMI, um nível de graftização de aproximadamente 7 pcr. Hu et al. (2003) utilizaram, para este experimento, a alimentação de reagentes em três frações iguais, sendo que o melhor nível de graftização recebeu adições fracionadas de uma solução contendo 10 pcr de TMI, 5,0 pcr de peróxido e 2,50 pcr de estireno.

A técnica da adição fracionada de reagentes foi muito bem explorada por Shi et al. (2006a e b), que propuseram a utilização de argilas como agentes controladores de adição de reagentes, na graftização de anidrido maleico em polipropileno. Este estudo será mais detalhado na seção 4.1.

4.1 Graftização de anidrido maleico em polipropileno na presença de nanopartículas

Shi et al. (2006a e b) realizaram o estudo da utilização de argila montmorilonita como agente dispersante de peróxido para aumento da seletividade da reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno. Neste trabalho, similarmente ao apresentado por Hu et al. (2003), o peróxido foi adicionado ao meio reacional de forma fracionada, sendo que, segundo os autores, a adição gradativa do peróxido foi controlada pela difusão dos radicais de peróxido desde o interior da argila até a massa polimérica fundida.

A argila utilizada por Shi et al. (2006b) foi a montmorilonita (MMT), que é uma argila constituída de centenas de lâminas (camadas) com dimensão aproximada de $1\ \mu m \times 1\ \mu m \times 1\ nm$, e que se encontram unidas por forças eletroestáticas,

mantendo um espaçamento intercamadas de aproximadamente 0,3 nm (SPERLING, 2006).

A montmorilonita natural, também denominada sódica, é um hidróxido de silício, magnésio, alumínio, cálcio, sódio hidratado com fórmula química, aproximada: $(Na, Ca)(Al, Mg)_6(Si_4O_{10})_3(OH)_6 \cdot nH_2O$ (KAMENA, 2005).

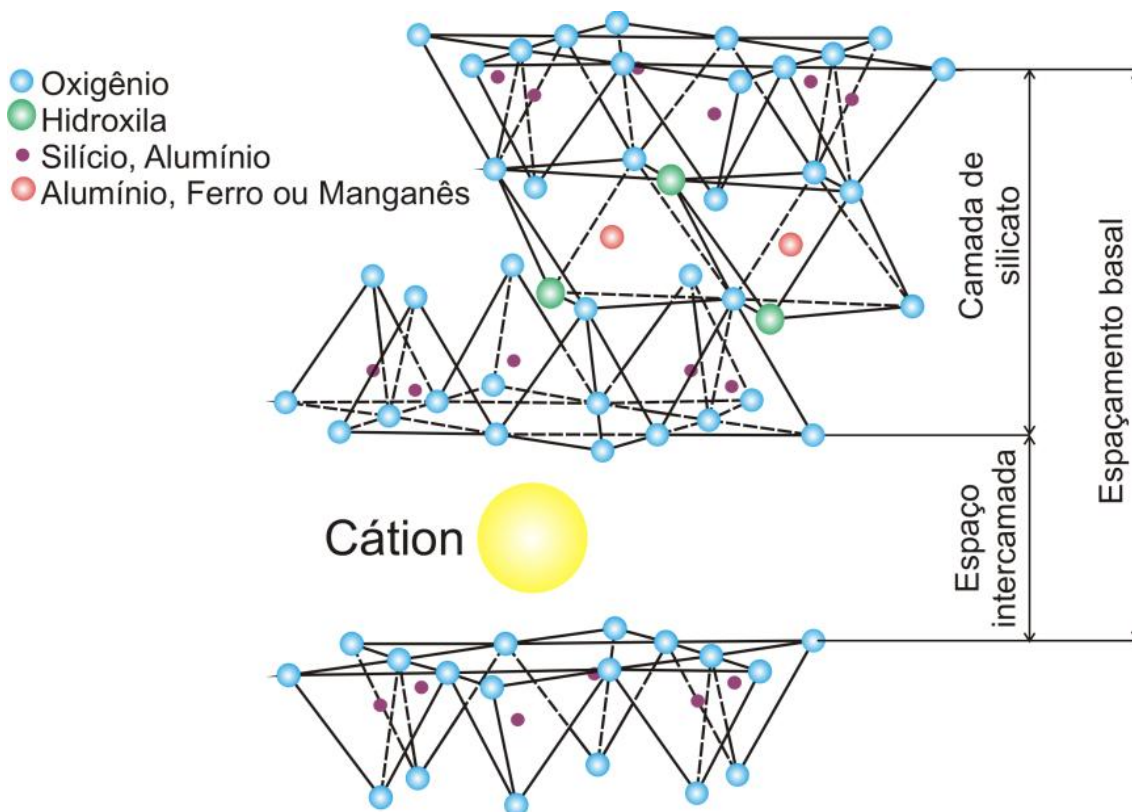


Figura 4-8. Estrutura da montmorilonita natural, também denominada montmorilonita sódica (MMTNa⁺).
Fonte: Autor “adaptado de” Sperling, 2006, p. 728.

A estrutura das lâminas da montmorilonita natural é cristalina e apresenta um átomo de alumínio envolto entre duas lâminas tetraédricas de sílica. Entre cada lâmina, na chamada galeria, ou espaçamento intercamada, encontram-se átomos de sódio (Figura 4-8) (SPERLING, 2006). Estes átomos de sódio costumam ser substituído por cátions orgânicos, isto porque a montmorilonita sódica é inorgânica e de característica polar e, portanto, não possui afinidade com moléculas orgânicas e polares. A adição destes cátions orgânicos aumenta a afinidade da montmorilonita com monômeros e polímeros (SPERLING, 2006).

No trabalho de Shi et al. (2006a e b), a argila, modificada organicamente, foi utilizada para a dispersão do peróxido de forma gradativa no polímero fundido. Sendo que, para tal fim, o peróxido foi confinado no espaçamento intercamada da argila.

Segundo os autores, uma vez inserido o peróxido, este migraria para o exterior, durante o processamento reativo, por meio de difusão (Figura 4-9). Pelo fato da decomposição térmica do peróxido ocorrer no interior da argila, Shi et al. (2006a e b) denominam o sistema peróxido/montmorilonita de nanorreatores de montmorilonita.

Segundo Shi et al. (2006b), o uso da argila organicamente modificada não apenas permite a introdução do peróxido em seu interior, como garante uma interação entre a argila e as moléculas de anidrido maleico, que se alocam em sua parte externa, provavelmente devido a interações secundárias com as camadas de silicato. A proposta dos autores é que, além da superfície da argila estar povoada de anidrido maleico, esta também seria rica em radicais peroxil, e por consequência em macrorradicais de polipropileno. Um esquema da proposta dos autores é exibido na Figura 4-9.

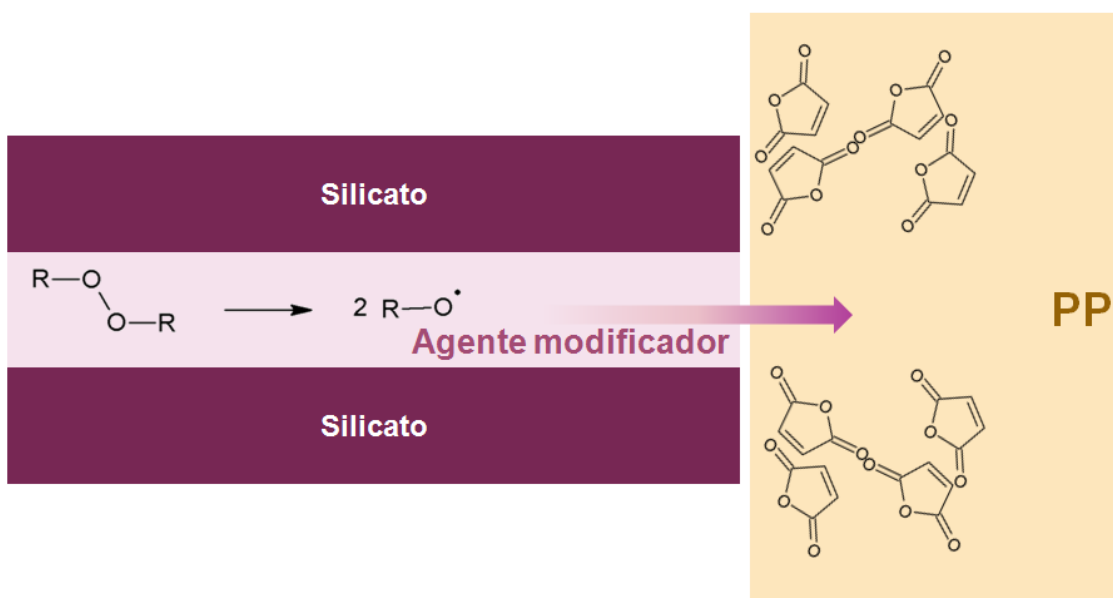


Figura 4-9. Proposição de Shi et al (2006a e b) sobre o funcionamento dos nanorreatores de montmorilonita/peróxido na graftização de anidrido maleico em polipropileno.

A interação entre o anidrido maleico e argila é garantida pela forma como as cadeias orgânicas do modificador se arranjam na estrutura da argila. Segundo Paiva et al. (2008), as cadeias parafínicas do modificador podem arranjar-se em camadas no interior da argila, aumentando o espaçamento intercamada, porém existe um limite. O limite de formação destas camadas, resultado dos dobramentos das cadeias orgânicas do modificador, está associado à repulsão entre as cadeias, que tornam o sistema termodinamicamente instável. Desta forma, as cadeias parafínicas dos modificadores tendem a se alocar em monocamadas ou bicamadas, que se estendem para fora das camadas de silicato (PAIVA et al., 2008).

O posicionamento das moléculas de anidrido maleico próximo as regiões ricas em macrorradicais de polipropileno, favoreceria a reação de graftização de anidrido maleico no polipropileno. Isto, segundo Shi et al. (2006b), explicaria o maior nível de graftização e menor redução de massa molar com relação aos sistemas que não utilizam montmorilonita. A análise dos resultados e as proposições dos autores sugerem que a argila montmorilonita age como um catalisador para a reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno, aumentando a seletividade desta reação com relação à reação de cisão de cadeias.

5 DETERMINAÇÃO DE MASSA MOLAR

Uma das propriedades físicas que permite determinar a massa molar de um polímero é a viscosidade deste no estado fundido. Segundo Han (2007) a relação entre a massa molar ponderal (M_w) e a viscosidade (η_0) é dada pelas seguintes relações:

$$M_w < M_c: \quad \eta \propto M_w^{1,0} \quad (1)$$

$$M_w > M_c: \quad \eta \propto M_w^{3,4} \quad (2)$$

O valor do expoente depende da massa molar crítica (M_c), característica de cada polímero, a partir da qual os efeitos de emaranhamento das cadeias se tornam pronunciáveis. Estas relações são válidas para polímeros sem ramificações (HAN, 2007), pois descrevem os efeitos do número de átomos na cadeia principal e não das ramificações.

Como as ramificações de anidrido maleico ramificado em polipropileno são curtas devem afetar pouco, ou sequer afetar, a viscosidade do material fundido. Em vista disso podem ser utilizadas medidas de índice de fluidez, que é uma medida do inverso da viscosidade em condições específicas, como indicativo de alterações na massa molar deste.

5.1 Reometria de placas paralelas

Trata-se de uma análise realizada a baixas taxas de cisalhamento, menores que 100s^{-1} , que permite a caracterização reológica completa do material sob deformação de

cisalhamento, permitindo a correlação dos resultados com a estrutura molecular do material (BRETAS; D'AVILA, 2000).

Um dos ensaios possíveis de ser realizado é o ensaio de medida de viscosidade em fluxo, analisando-se a viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Na prática são usadas as curvas de $\log \eta$ em função do $\log \dot{\gamma}$, onde são observadas três regiões, como exibido na Figura 5-1.

A região marcada com (1) é conhecida como platô newtoniano, sendo caracterizada por uma independência de η com relação à $\dot{\gamma}$. A região (2) é caracterizada pela queda no valor da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, o material apresenta um comportamento pseudoplástico. Sabe-se que na região pseudoplástica a viscosidade obedece a Lei de potências, com relação à taxa de cisalhamento.

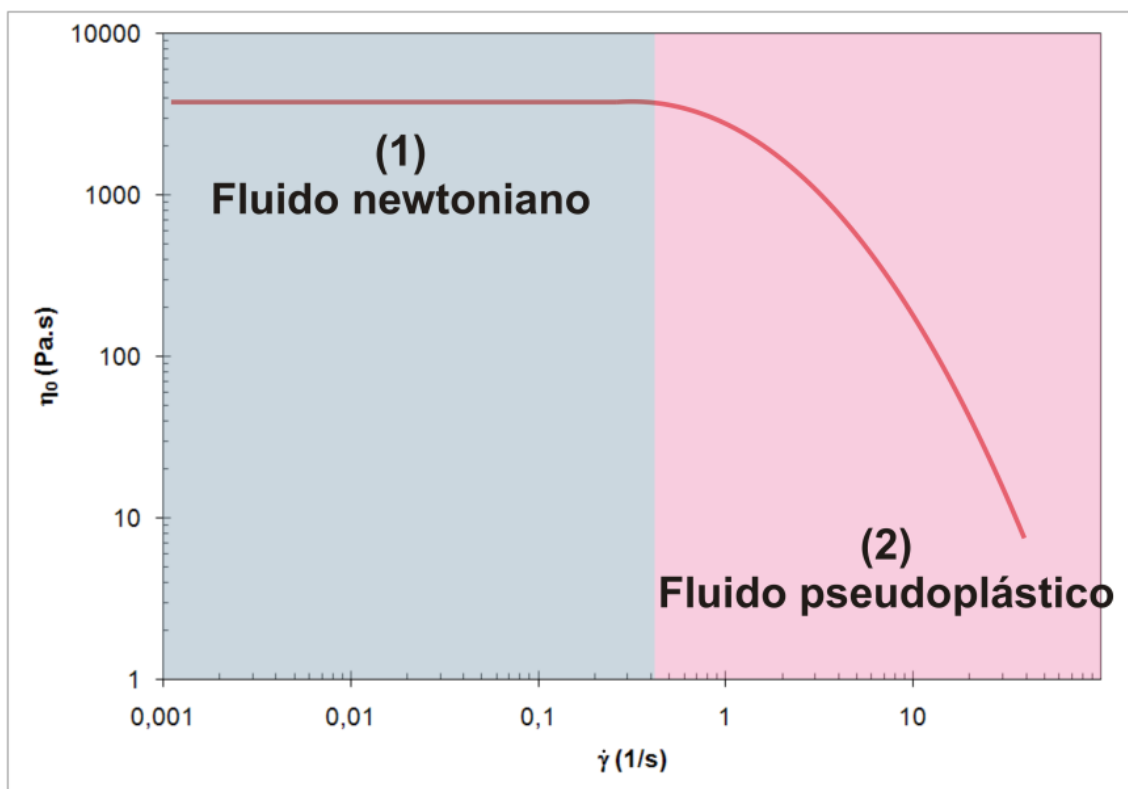


Figura 5-1. Esquema de curva típica do logaritmo da viscosidade ($\log \eta$) em função do logaritmo da taxa de cisalhamento ($\log \dot{\gamma}$). (1) Região de comportamento newtoniano (platô newtoniano). (2) Região de lei das potências (comportamento pseudoplástico).

Segundo Bretas e D'Avila (2000), a região do platô sofre interferência tanto da massa molar como da distribuição de massa molar. Segundo os autores, o aumento na distribuição de massa molar faz com que a transição do platô newtoniano para região pseudoplástica ocorra em valores de $\dot{\gamma}$ menores. Já um aumento na massa molar eleva os valores de viscosidade na região do platô.

Desta forma é possível comparar a massa molar de uma série de amostras com base na viscosidade destas no platô, e sua polidispersividade de acordo com a extensão deste.

5.2 Índice de fluidez

Denomina-se índice de fluidez do fundido (IF) a quantidade de massa polimérica fundida, ou amolecida, que escoar sob aplicação de uma força através de uma matriz circular no intervalo de dez minutos, em condições pré-especificadas (CHUI et al., 2007). Trata-se de uma das medidas reológicas mais utilizadas na indústria (BARRERA et al., 2006 e CHUI et al., 2007).

O equipamento onde se realizam os ensaios de índice de fluidez chama-se plastômetro, e é constituído basicamente de um barril, um pistão para impulsionar o polímero fundido através do barril, aquecedores, uma matriz de orifício circular e algum sistema de aplicação de força. Atualmente utilizam-se as recomendações da prática ASTM D 1238, onde se estabelecem as dimensões e características de todos os itens, bem como as condições de temperatura e carga (força) a serem utilizados para cada polímero.

A medida do índice de fluidez é uma medida relativa do inverso da viscosidade do polímero no estado fundido², e está relacionada com sua massa molar deste (CHUI et al., 2007).

6 QUANTIFICAÇÃO DO ANIDRIDO MALEICO GRAFTIZADO EM POLIPROPILENO

A quantificação do anidrido maleico graftizado em polipropileno é feita principalmente, por meio de três técnicas: cromatografia³ (CALLAIS; KAZMIERCZAK, 1989), titulação de grupos funcionais (CALLAIS; KAZMIERCZAK, 1990; KOZEL; KAZMIERCZAK, 1991; SHI et al., 2001 e SCLAVONS et al., 2005) e quantificação de grupos funcionais por espectroscopia no

² Ou plastificado, dependendo se o polímero é ou não semicristalino.

³ Medida indireta: o material graftizado é solubilizado em xileno e reagido com quantidade conhecida, em excesso, de morfolina. Na técnica mede-se, por cromatografia, a quantidade de morfolina não reagida.

infravermelho por transformada de Fourier (LAGUNA et al., 1988; KOZEL; KAZMIERCZAK, 1991, BETTINI; AGNELLI, 2000, KRUMP; ALEXU; LUYT, 2005 e SCLAVONS; et al., 2005), sendo que as técnicas de quantificação de grupos funcionais por meio de titulação e por espectroscopia no infravermelho com transformada por Fourier (FTIR) são as mais presentes na literatura.

Ambas as técnicas exigem a purificação prévia do material para retirada do anidrido maleico não reagido, que pode estar incorporado no polímero. A não purificação das amostras leva a determinação, equivocada, de um maior nível de graftização.

A purificação das amostras foi apresentada por Callais e Kazmierczak (1990) e consiste na dissolução do material em xileno⁴ quente, com posterior precipitação em acetona e filtragem a vácuo. Esta técnica é eficiente na remoção do anidrido maleico não reagido da amostra, como mostrado por Kozel e Kazmierczak (1991), que encontraram uma quantidade menor que 0,005% de anidrido maleico residual nas amostras purificadas, por meio de cromatografia líquida das amostras purificadas.

Bettini e Agnelli (2000) exploraram diversas técnicas de purificação de amostras, dentre as quais, além da precipitação em acetona, destacam-se a sublimação do anidrido maleico de filmes finos de polímero e extração do anidrido maleico em sohxlet. Dentre as técnicas, a precipitação das amostras em xileno destaca-se pelo curto tempo exigido, se comparado as demais.

Uma alteração proposta por Sclavons et al. (2005) é a secagem das amostras após a purificação em temperatura de 110°C, sob vácuo, para conversão de todos os grupos ácidos em anidridos. No trabalho e Bettini e Agnelli (2000) a secagem é feita a 80°C apenas para evaporação dos solventes, e a conversão dos grupos ácidos em anidridos é feita em etapa posterior, se necessária, em estufa à vácuo a 130°C.

6.1 Titulações de grupos funcionais

A técnica de titulação de grupos funcionais, também denominada técnica de titimetria, é sem dúvida uma das técnicas de quantificação de substâncias mais difundidas na química. É uma técnica relativamente simples, que pode ser realizada em qualquer laboratório.

⁴ Mistura de o-dimetil-benzeno e p-dimetil-benzeno

A determinação da porcentagem de anidrido maleico graftizado (%AM) por meio desta técnica é feita através de uma reação de neutralização ácido-base. A %AM é feita com base na determinação da quantidade de grupos succínicos na amostra, que diferem do anidrido maleico pela ausência da dupla ligação. Os grupos succínicos podem ser titulados tanto na forma ácida como na forma anidra, porém deve-se garantir que, na amostra titulada, todos os grupos estejam sob a mesma forma. A necessidade de que todos os grupos estejam na forma ácida ou anidra, se deve a diferenças estequiométricas que ocorrem nas reações de neutralização destes em meio alcoólico (KOZEL; KAZMIERCZAK, 1991), que é o meio utilizado para diluição dos álcalis, utilizadas como titulantes.

A técnica de titulação exige a solubilização das amostras em xileno a quente. Quando se deseja determinar os grupos ácidos, adicionam-se ao meio algumas gotas de água para que ocorra a hidrólise dos grupos ácidos (BETTINI; AGNELLI, 2000 e SHI et al. 2001). Quando se deseja determinar os grupos anidridos, antes da solubilização, a amostra deve ser seca em estufa à vácuo entre 102°C e 105°C, por períodos de três a quatro dias (KOZEL; KAZMIERCZAK, 1991). A Figura 6-1 exibe a reação de hidrólise dos grupos anidros, bem como a reação reversa.

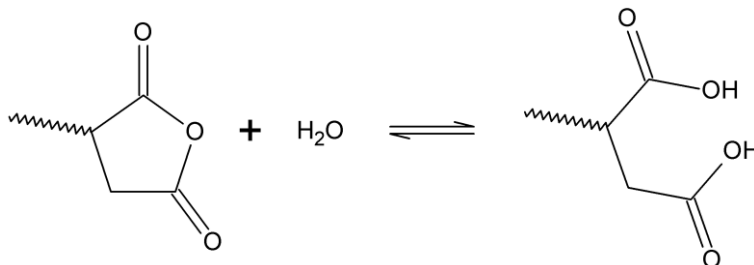


Figura 6-1. Reação de hidrólise do grupo anidrido.

Uma vez solubilizada a amostra e todos os grupos convenientemente convertidos, a temperatura da amostra é abaixada de tal forma que fique abaixo das temperaturas de ebulição dos solventes dos álcalis que serão utilizadas.

O tipo de álcali utilizado, bem como, o indicador, variam de autor para autor. Callais e Kazmierczak (1990) e Kozel e Kazmierczak (1991) utilizam solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,05N e, como indicador, o azul de timol. Sclavons et al. (2005) utilizam hidróxido de tetrabutyl amônio em tolueno-metanol (0,1N) e indicador azul de bromotimol.

Bettini e Agnelli (2000) alteraram a técnica para melhorar sua precisão inserindo uma contratitulação. Como as %AM são baixas, em geral menores que 1%, e as

amostras tituladas contém massa próxima a 0,5g, os volumes de álcali que são gastos são baixos, o que dificulta a visualização do ponto de viragem do indicador. A idéia dos autores foi adicionar um excesso de álcali e titulá-lo, de forma a obter um valor mais preciso da quantidade de álcali que neutralizou os grupos succínicos. O uso de excesso de álcali, e sua contratitulação, diminuem o erro na visualização do ponto de viragem do indicador, pois a titulação dos grupos succínicos é uma titulação do tipo ácido fraco-base forte, que apresenta pH de viragem abaixo do pH de viragem da fenolftaleína, já a contratitulação com ácido clorídrico é uma titulação ácido forte-base forte, para as quais, o indicador fenolftaleína é recomendado (KOLTOFF et al., 1969).

As soluções utilizadas por Bettini e Agnelli (2000) foram hidróxido de potássio em etanol e ácido clorídrico em álcool isopropílico, ambas com concentração de 0,05N. Os autores utilizaram como indicador fenolftaleína. Shi et al. (2001) também utilizaram a técnica de titulação com contra titulação, porém utilizaram hidróxido de potássio 0,05N em metanol e solução 0,03N de ácido tricloroacético em xileno e o indicador usado foi vermelho cresol.

6.2 Espectrometria no infravermelho por transformadas de Fourier

A espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), como técnica de quantificação da %AM, foi proposta em meados dos anos 80 por alguns autores como Laguna et al. (1988) e Kozel e Kazmierczak (1989). A técnica é um método mais rápido e menos trabalhoso que as titulações, principalmente quando o número de amostras a serem analisadas é elevado.

A espectrometria no infravermelho mede a intensidade de radiação infravermelha que passa por uma amostra fina. Sabe-se que a aplicação de radiação infravermelha sobre um material é capaz de excitar a estrutura molecular deste, provocando estiramentos e contrações das ligações químicas. Cada grupo funcional é excitado em uma determinada frequência, em função dos tamanhos dos átomos presentes, bem como as forças de ligação que atuam na região (CLAYDEN, 2005).

Como cada grupo funcional absorve a radiação em uma região do espectro infravermelho, é possível determinar a presença deste em uma amostra. Conhecendo-se as bandas vibracionais de um grupo funcional e sua absorbância nesta região é possível

determinar sua concentração no material com base na lei Lambert-Beer (Krump; Alexy; Luyt, 2005):

$$A = \varepsilon c \quad (3)$$

Sendo A a absorvância do grupo, ε o coeficiente de absorvância e c a concentração deste grupo no meio.

É comum, para o polipropileno, relacionar sua concentração no meio com base na banda na região de 1167 cm^{-1} . Esta região é característica das vibrações dos grupos metila (SCLAVONS et al., 2005). Assim sendo, a relação entre absorvância e concentração do polipropileno pode ser escrita como:

$$A_{1167} = \varepsilon_{PP} c_{PP} \quad (4)$$

Para o grupo carbonila de anidrido, são encontrados na literatura alguns valores como sendo característicos. Bettini e Agnelli (2000) utilizam a região de 1792 cm^{-1} para medir as vibrações dos grupos succínicos assim como Kozel e Kazmierczak (1991), que utilizam a banda na região de 1790 cm^{-1} . Segundos estes autores a região é característica de grupos anidridos cíclicos com cinco membros no anel.

Sclavons et al. (2005) exploram a técnica propondo a utilização da banda na região de 1785 cm^{-1} , ao invés da banda em 1792 cm^{-1} . Esta banda em 1785 cm^{-1} , seria, em tese, característica de poli(anidrido maleico) formado no meio. Porém, os autores descobriram que, na verdade, tal banda é característica da interação entre grupos succínicos, sejam estes advindos de uma homopolimerização do anidrido maleico ou apenas de interações entre grupos succínicos que estão próximos.

Kozel e Kazmierczak (1991), Bettini e Agnelli (2000) e Sclavons et al. (2005) atentam para a necessidade da secagem dos filmes do material antes das análises por espectrometria. Esta secagem, realizada após a prensagem dos filmes por Kozel e Kazmierczak (1991) e Bettini Agnelli (2000), consiste no acondicionamento dos filmes em estufa à vácuo acima de 105°C , para conversão dos grupos ácidos que por ventura existam no material em grupos anidridos. Bettini e Agnelli (1999) mostraram em seu trabalho que a secagem a 130°C por 24h é suficiente para conversão de todos os grupos. Sclavons et al. (2005) alteram a técnica secando o material a 110°C logo após a etapa de precipitação do material em acetona, desta forma em uma única etapa extraem os solventes do material e convertem os grupos ácidos em anidrido. Os autores realizam a prensagem do material após esta secagem.

Caso a etapa de secagem não seja feita, o espectro de FTIR apresentará uma banda na região de 1710 cm^{-1} , característica dos grupos ácidos (KOZEL;

KAZMIERCZAK, 1991 e BETTINI; AGNELLI, 1999). A presença desta banda altera a intensidade da banda de 1792 cm^{-1} , levando a conclusões equivocadas sobre as quantidades de anidrido maleico graftizado.

Neste trabalho, a banda para o anidrido a região de 1792 cm^{-1} , será adotada como característica para o grupo succínico, podendo a relação de absorbância e concentração escrita como:

$$A_{1792} = \varepsilon_{AM} c_{AM} \quad (5)$$

Bettini e Agnelli (1999) utilizam a relação entre as absorbâncias para determinar a %AM, definido o índice de carbonila (IC), como segue:

$$IC = \frac{A_{1792}}{A_{1167}} \quad (6)$$

De acordo com a Lei de Lambert-Beer o IC pode ser expresso da seguinte forma:

$$IC = \frac{A_{1792}}{A_{1168}} = \frac{\varepsilon_{AM} c_{AM}}{\varepsilon_{PP} c_{PP}} = \varepsilon \frac{c_{AM}}{c_{PP}} \quad (7)$$

Onde ε é absorbância complexa (KRUMP; ALEXY; LUYT, 2005). Trabalhando-se matematicamente a expressão:

$$\varepsilon \frac{c_{AM}}{c_{PP}} = \frac{\frac{m_{AM}}{m}}{\frac{m_{PP}}{m}} = \frac{m_{AM}}{m_{PP}} \quad (8)$$

Onde m é a massa total do sistema e os subíndices AM e PP representam, respectivamente, anidrido maleico graftizado e polipropileno.

A fração de anidrido maleico (x_{AM}), supondo-se que, na mistura há apenas polipropileno e anidrido maleico graftizado, pode ser escrita como:

$$x_{AM} = \frac{m_{AM}}{m_{AM} + m_{PP}} \quad (9)$$

A fração de polipropileno (x_{PP}) fica:

$$x_{PP} = \frac{m_{PP}}{m_{AM} + m_{PP}} \Rightarrow m_{AM} + m_{PP} = \frac{m_{PP}}{x_{PP}} \quad (10)$$

Sendo a relação verdadeira:

$$x_{AM} + x_{PP} = 1 \quad (11)$$

Escreve-se:

$$x_{AM} = \frac{m_{AM}}{\frac{m_{PP}}{x_{PP}}} = \frac{m_{AM}(1 - x_{AM})}{m_{PP}}$$

$$\therefore \frac{m_{AM}}{m_{PP}} = \frac{x_{AM}}{1 - x_{AM}} \quad (12)$$

Se o lado direito for multiplicado, na parte superior e inferior da razão, por 100, tem-se a %AM:

$$\frac{m_{AM}}{m_{PP}} = \frac{\%AM}{100 - \%AM} \quad (13)$$

Logo a relação do IC e a %AM é:

$$IC = \varepsilon \frac{\%AM}{100 - \%AM} \quad (14)$$

Esta relação é uma curva que passa pela origem. Esta dedução é baseada na lei de Lambert-Beer, da mesma forma que Krump, Alexy e Luyt (2005) fizeram. Na literatura, entretanto, é comum encontrar um relação do seguinte tipo (HOGTH, 1988 e BETTINI; AGNELLI, 1999):

$$IC \propto \%AM \quad (15)$$

De fato, o uso desta equação não acarreta em desvios significativos, pois os valores de %AM são baixos, o que permite considerar o denominador da equação (14) igual a 100 e, portanto, o IC proporcional a fração de anidrido maleico, que por sua vez é diretamente proporcional a %AM. Na Figura 6-2 é apresentado um gráfico com as diferenças de valores entre as equações (14) e (15), em função da %AM.

Uma vez que existe uma relação entre o IC e a %AM é possível construir uma curva de calibração. Basta, para tanto, conhecer a %AM na amostra e medir suas absorbâncias relativas (IC).

Os métodos de construção das curvas de calibração variam na literatura. Kozel e Kazmierczak (1992), Bettini e Agnelli (2000) e Bettini e Ruvolo-Filho (2008), por exemplo, utilizam misturas físicas de substâncias padrão na construção das curvas. Bettini e Agnelli (1999) utilizam o anidrido dodecenil succínico como padrão, já Kozel e Kazmierczak (1991) utilizam anidrido hexadecenil succínico e ácido succínico como padrões. No trabalho de Bettini e Ruvolo-Filho (2008) utilizou-se como padrão um copolímero anidrido maleico-estireno (1:1), pois, neste trabalho, a graftização foi realizada na presença de estireno.

Outro método apresentado é o processamento do material em diferentes condições de concentração de reagentes, para obtenção de diferentes níveis de graftizações (KRUMP; ALEXY; LUYT, 2005). Neste caso cada formulação deve ser titulada para se obter o valor correto de %AM, para então construir-se a curva de calibração.

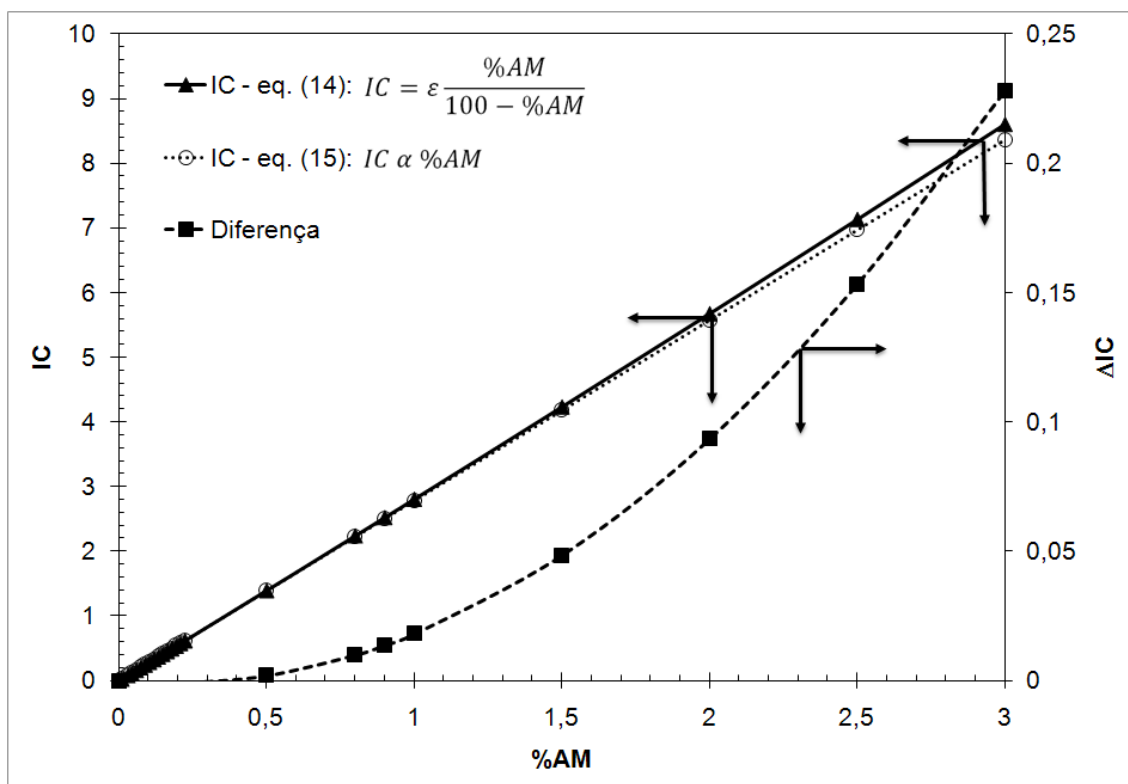


Figura 6-2. Curvas de índice de carbonila (IC) em função da porcentagem de anidrido maleico grafitizado (%AM) de acordo com as equações (14) e (15). Curvas construídas com base nos dados de Hoght (1988).

Apesar dos métodos que utilizam padrões sugerirem a criação de padrões com concentrações absolutas, é importante que sejam realizadas as titulações destes padrões de concentração, já que parte do material pode ser perdido na transferência para os misturadores, ou por evaporação durante o processamento, ou na prensagem deste.

7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Considerada uma das técnicas mais eficientes para determinar a estrutura de cristais, junto à difração de elétrons, a difração de raios-x fornece informações tanto sobre a distância entre planos cristalinos, como sobre o tipo de retículo cristalino (BARSOUM, 2003).

A técnica baseia-se no fato de que quando um feixe colimado de raios-x sobre uma estrutura cristalina, este é espalhado ao se chocar com os elétrons dos átomos constituintes da rede cristalina (Figura 7-1). O espalhamento da radiação se dá em diversos ângulos e provoca uma série de interações construtivas e destrutivas entre as ondas espalhadas (BARSOUM, 2003). Este tipo de espalhamento apenas ocorre quando

a dimensão da estrutura que difrata e o comprimento de onda são de mesma ordem (CULLITY, 1978).

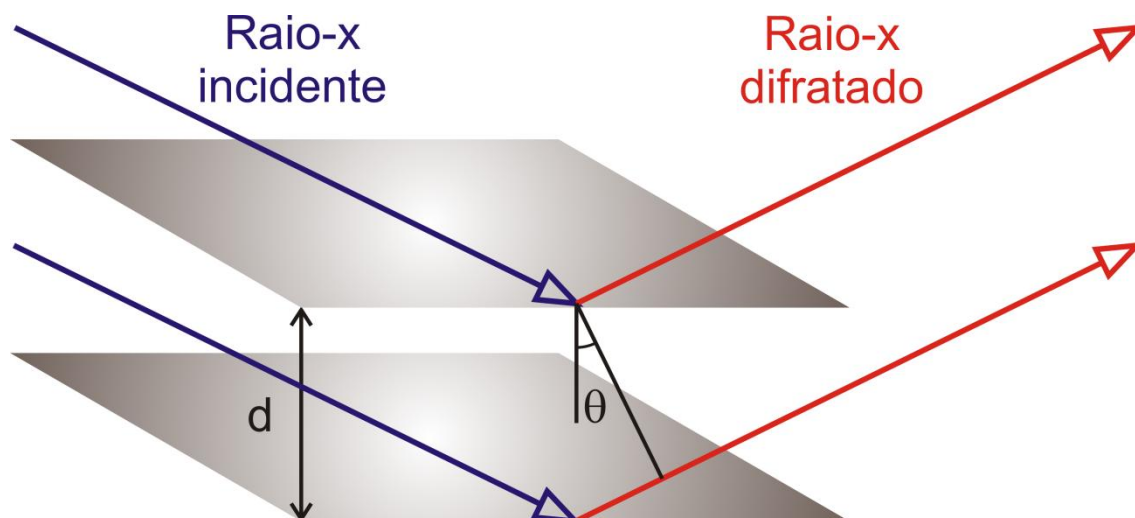


Figura 7-1. Esquema de difração de raios-x em planos cristalinos paralelos. Fonte: Autor “adaptado de” Barsoum, 2003, p. 78.

Observa-se que as interações ocorrem apenas em distâncias múltiplas do comprimento de onda aplicado, obedecendo a Lei de Bragg (BARSOUM, 2003):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (16)$$

Onde λ é o comprimento de onda, n o número de multiplicidade, d a distância entre os planos que apresentam difração com interação construtiva e θ o ângulo de difração.

A técnica de difração de raios-x pode ser utilizada para verificar alterações nos espaços entre as camadas de silicato de argilas (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). Segundo os autores a intercalação de substâncias entre as camadas de silicato das argilas podem ser detectada. Esta técnica foi utilizada por Shi et al.(2006a e b) na determinação da introdução dos peróxidos na estrutura da argila montmorilonita.

8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os planejamentos experimentais são técnicas estatísticas que permitem o estudo da influência de diversos fatores em um determinado processo. Dentre os planejamentos experimentais, alguns, como os planejamentos fatoriais, recebem uma atenção especial, pois são grandemente utilizados em pesquisas por conduzirem a resultados de grande valor prático (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

8.1 Planejamento fatorial 2^2

Dentre os planejamentos fatoriais, o planejamento fatorial de dois fatores em dois níveis, também chamado de planejamento 2^2 , é o mais simples de todos (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

Este planejamento permite estudar de que maneira dois fatores distintos, variáveis independentes, são capazes de alterar uma determinada variável medida do sistema, variável dependente. Para tanto, os fatores são variados em dois níveis: superior, representado pelo símbolo (+) e; inferior, denotado por (–).

Os valores (+) e (–) para um valor y da variável independente, são obtidos pela seguinte equação:

$$x_i = \frac{\xi - \bar{\xi}}{\Delta\xi/2} \quad (17)$$

Onde ξ é o nível da variável, $\bar{\xi}$ é o nível médio da variável, $\Delta\xi / 2$ é a diferença de níveis da variável dividido por dois e x_i é a codificação da variável (BETTINI, 1997).

De forma generalizada os fatores são representados pelas letras A e B . Qualquer corrida experimental denotada por (1) representa a situação onde todos os fatores estão no nível inferior. Uma letra minúscula significa que o fator referente a tal letra se encontra em nível superior, desta forma a corrida ab é o ponto do planejamento experimental onde os fatores A e B estão no nível superior.

Os planejamentos tipo 2^2 podem ser representados geometricamente por um quadrado (Figura 8-1). Cada corrida, nesta representação, corresponde à um dos vértices do quadrado.

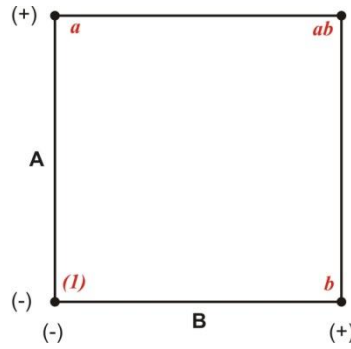


Figura 8-1. Representação geométrica de um planejamento fatorial 2^2 . Fonte: Autor “adaptado de” MONTGOMERY; RUNGER, 2003, p. 524.

As influências de cada fator sobre a variável medida são calculadas por meio das diferenças entre as médias da variável medida, quando os fatores assumem seus diferentes níveis. Mais especificamente, o efeito de um fator é calculado como sendo a diferença entre a média da resposta quando o fator está em nível superior e a média da resposta quando o fator está no nível inferior. Para n réplicas o efeito de A em um planejamento experimental é dado por:

$$\begin{aligned} A &= \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-} = \frac{a + ab}{2n} - \frac{b + (1)}{2n} = \\ &= \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] \end{aligned} \quad (18)$$

O termo entre colchetes é chamado de contraste, e é utilizado para o cálculo das somas dos quadrados (SS):

$$SS_A = \frac{[a + ab - b - (1)]^2}{4n}$$

Similarmente, podem ser calculados os efeitos de B e os efeitos de interação entre A e B :

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] \\ AB &= \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] \end{aligned}$$

Estas diferenças de médias podem ser visualizadas na representação geométrica, respectivamente como sendo:

- Efeito de A : diferença entre a média dos vértices do lado direito do quadrado e lado esquerdo.
- Efeito de B : diferença entre a média dos vértices superiores e inferiores.
- Efeito de interação AB : diferença entre as médias dos vértices das diagonais.

Uma forma simplificada de obter os contrastes é por meio de uma tabela de contrastes, como segue:

Tabela 8-1. Tabela de contrastes para planejamento fatorial 2^2 .

Corrida	Efeito fatorial			
	<i>I</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>AB</i>
(1)	+	–	–	+
<i>a</i>	+	+	–	–
<i>b</i>	+	–	+	–
<i>ab</i>	+	+	+	+

A coluna *I* é uma coluna identidade que representa o total. A coluna *AB* é obtida pelo produto dos símbolos das colunas *A* e *B*, e representa a interação entre estes fatores. As colunas *A* e *B* são as respectivas colunas dos efeitos de *A* e *B* isoladamente no planejamento.

Os contrastes podem ser obtidos multiplicando a coluna “corridas” pela coluna do efeito estudado e depois somando-se os itens da coluna obtida por tal produto. As colunas sombreadas na Tabela 8-1 representam o planejamento experimental.

8.2 Planejamento composto central

O objetivo da utilização de um planejamento experimental é obter a influência de diversos fatores na resposta de um sistema. Para tanto, a resposta é analisada sob a forma de uma superfície de resposta *k*-dimensional, onde *k* representa o número de fatores estudados.

Como os planejamentos 2^k apenas fornecem os pontos laterais, é necessário adicionar ao planejamento um ponto central a fim de verificar se o plano de resposta apresenta curvatura (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

A análise de curvatura de planos permite localizar pontos de máximo ou mínimo, que venham a ter algum interesse ao estudo que está sendo realizado (MONTGOMERY, 2001). O modelo mais utilizado para o estudo de superfície de reposta com curvatura é o modelo quadrático, que será discutido na seção 8.3.1 (p.60), que por sua vez é comumente construído utilizando um planejamento denominado planejamento de composto central (CCD – Central Composite Design).

O CCD consiste em um planejamento 2^k com ponto central e $2k$ corridas axiais. A Figura 8-2 exhibe, esquematicamente, um planejamento de composto central com dois fatores.

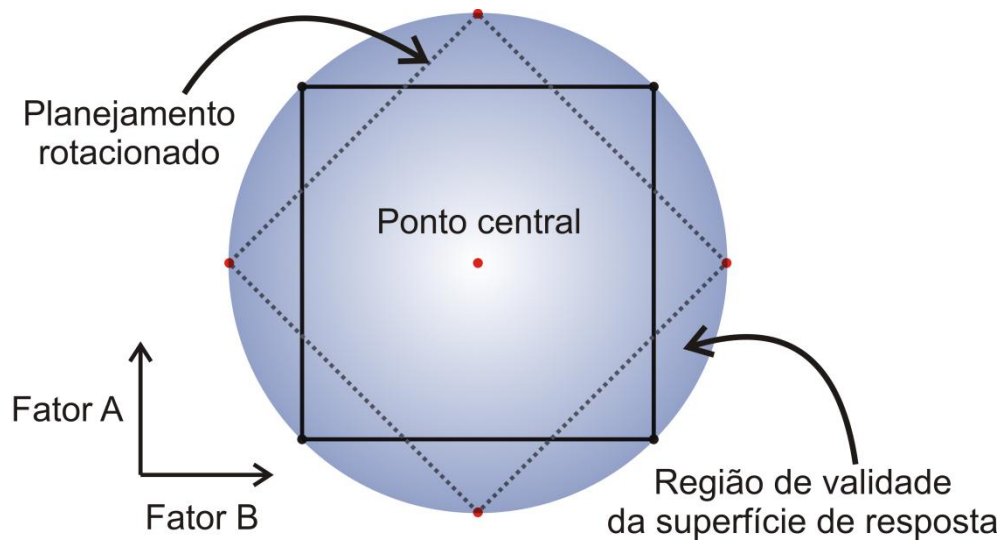


Figura 8-2. Representação gráfica de um planejamento de composto central com dois fatores.

Como o número de experimentos tende a crescer com o uso deste tipo de planejamento, é comum que sejam feitas réplicas apenas do ponto central e se adote que o erro do ponto central é válido para todo o sistema, recomendam-se de três a cinco réplicas do ponto central (MONTGOMERY, 2001).

O uso das corridas axiais no CCD permite aumentar a área de validade da superfície de resposta. Para tanto, deve-se escolher adequadamente o posicionamento destes pontos. A escolha do posicionamento dos pontos deslocados é feita com base no valor de rotatividade (α), que pode ser calculado de diversas formas, sendo a mais recomendada (MONTGOMERY, 2001):

$$\alpha = \sqrt{k} \quad (19)$$

Este tipo de planejamento é adequado para levantamento de superfícies de resposta de até segunda ordem, não permitindo uma estimativa precisa para modelos de superfície de maior ordem (MONTGOMERY, 2001).

8.3 Modelos de regressão

Chamam-se modelos de regressão, as expressões matemáticas capazes de relacionar uma variável resposta, ou dependente, com as variáveis independentes, ou regressores, de um sistema em estudo (MONTGOMERY, 2001).

8.3.1 Modelo de regressão linear

São chamados de modelos de regressão linear aqueles modelos que relacionam a variável resposta aos diversos regressores por meio de funções lineares do tipo:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \epsilon \quad (20)$$

Onde β_0 é a intercepção da superfície descrita pela equação no eixo y , e os coeficientes β_1 e β_2 são os coeficientes parciais de regressão, que indicam qual a tendência de alteração do valor de y com relação à alteração das variáveis x_1 e x_2 . O parâmetro ϵ é o erro associado ao ajuste da curva.

Os modelos com mais de um regressor costumam ser chamados de modelos de regressão linear múltipla (MONTGOMERY, 2001). Estes modelos descrevem o que Montgomery (2001) denomina por hiperplano k -dimensional, pois podem existir k fatores (regressores) envolvidos no estudo. Desta forma escreve-se a seguinte equação generalizada:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (21)$$

Onde cada parâmetro β_j , $j = 0, 1, \dots, k$, representa a expectativa de alteração de y com relação a x_j quando todos os demais regressores são mantidos constantes (MONTGOMERY, 2001).

O modelo de regressão linear múltipla pode ser utilizado para descrever algumas funções mais complexas, como no caso de estudo de interação entre dois fatores:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \epsilon \quad (22)$$

Basta para tanto escrever que $x_3 = x_1 x_2$ e que $\beta_{12} = \beta_3$ (MONTGOMERY, 2001):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \epsilon \quad (23)$$

Fica desta forma estabelecida uma equação de regressão linear múltipla com três fatores, que descreve muito bem os modelos de regressão obtidos em planejamentos experimentais em dois níveis (MONTGOMERY, 2001).

Da mesma forma que a interação foi convertida em um regressor para adaptar o modelo de regressão linear múltipla, podem ser feitas adaptações para modelos de segunda ordem ou superior. Deve-se atentar, no entanto, que a superfície de resposta deixará de ser um plano, e passará a descrever a função correspondente (MONTGOMERY, 2001).

8.4 Estimativa dos parâmetros nos modelos de regressão linear

É importante notar que, a curva que passa entre os pontos, deve apresentar o melhor ajuste possível, ou seja, deve descrever os dados experimentais com o menor erro possível. Para tanto, utilizam-se um método desenvolvido por Karl Gauss chamado de método dos mínimos quadrados (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Por este método estimam-se os valores para β_0 e β_j de tal forma que, a soma dos quadrados dos desvios verticais (ϵ_i) seja minimizada. Para um modelo linear simples, com um único regressor, os erros podem ser visualizados na Figura 8-3.

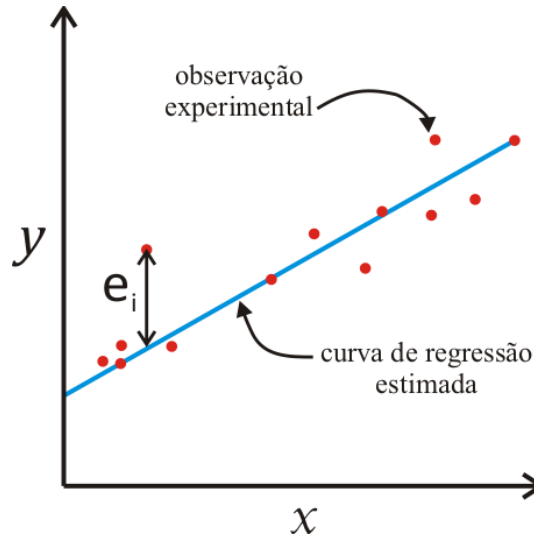


Figura 8-3. Representação gráfica do erro em uma regressão linear.

Dado um experimento com i observações, pode-se escrever:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \cdots + \beta_k x_{ik} + \epsilon_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} + \epsilon_i \quad (24)$$

Onde $i = 1, 2, 3, \dots, n$

A soma dos quadrados dos erros verticais é dada por:

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right)^2 \quad (25)$$

Os valores estimados para β_0 e β_1 , chamados de $\hat{\beta}_0$ e $\hat{\beta}_1$, devem atender os seguintes requisitos para que se obtenha a menor soma dos quadrados:

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta_0} \right|_{\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \dots, \hat{\beta}_k} = -2 \sum_{i=1}^n \left(y_i - \hat{\beta}_0 - \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij} \right) = 0 \quad (26)$$

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta_j} \right|_{\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \dots, \hat{\beta}_k} = -2 \sum_{i=1}^n \left(y_i - \hat{\beta}_0 - \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij} \right) x_i = 0 \quad (27)$$

A expansão destas equações leva as equações dos mínimos quadrados normais (MONTGOMERY, 2001 e MONTGOMERY; RUNGER2003):

$$\begin{array}{cccccc} n\hat{\beta}_0 & +\hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} & +\hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} & +\dots & +\hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{ik} & = \sum_{i=1}^n y_i \\ \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{i1} & +\hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 & +\hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{i2} & +\dots & +\hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} & = \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} & +\hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i2} & +\hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{i2} & +\dots & +\hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} & = \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \end{array} \quad (28)$$

Quando se trata de modelos com muitos regressores a utilização de matrizes se torna muito mais conveniente e costuma-se descrever o modelo de regressão linear da seguinte forma:

$$y = X\beta + \epsilon \quad (29)$$

Onde,

$$\begin{aligned} y &= \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \\ \beta &= \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \\ X &= \begin{bmatrix} 1 & x_{12} & x_{13} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{22} & x_{23} & \dots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \\ \epsilon &= \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \vdots \\ \epsilon_n \end{bmatrix} \end{aligned}$$

De forma geral, y é um vetor $(n \times 1)$ das observações, X é a matriz $(n \times p)$ dos níveis das variáveis independentes, β é o vetor $(p \times 1)$ dos coeficientes de regressão, ϵ é um vetor $(n \times p)$ dos erros aleatórios e $p = k + 1$ (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). A equação (25) na forma matricial fica (MONTGOMERY, 2001 e MONTGOMERY; RUNGER, 2003):

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \epsilon' \epsilon = (y - X\beta)'(y - X\beta) \quad (30)$$

A derivada $\partial L / \partial \beta = 0$ é escrita como:

$$X'X\hat{\beta} = X'y \quad (31)$$

Desta forma, os coeficientes de regressão são descritos por:

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y \quad (32)$$

E o ajuste linear final é dado por:

$$\hat{y} = X\hat{\beta} \quad (33)$$

Define-se como valor residual, a diferença entre os valores observados e os previstos pelo modelo, para modelo apresentado o vetor de resíduos é o seguinte:

$$e = y - \hat{y} \quad (34)$$

Onde cada elemento do vetor é descrito por:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (35)$$

É comum que o ajuste de modelo seja apresentado pelos softwares acompanhado de um valor de R quadrático (R^2), que é tido como a porcentagem dos pontos experimentais “explicados” pela regressão. Define-se o valor de R^2 , como (MONTGOMERY, 2001):

$$R^2 = \frac{SS_{modelo}}{SS_{total}}$$

Onde SS é a soma dos quadrados.

8.5 Análise residual

Quando um ajuste para o modelo de regressão é obtido, são feitas algumas suposições, que podem não corresponder idealmente ao fenômeno estudado. Por isso, realiza-se uma análise de resíduos. Define-se como resíduo a diferença entre o valor observado e aquele previsto pela regressão:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (36)$$

Uma premissa utilizada para elaboração dos modelos de regressão é que o erro se encontra normalmente distribuído e com variância constante. A análise residual é utilizada na validação desta hipótese. Outra utilidade da análise residual é determinar se os termos adicionados à regressão são úteis, ou não interferem na análise.

A verificação da normalidade da regressão pode ser feita pela construção de histogramas de frequência residual ou gráfico de probabilidade normal dos resíduos (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Devido ao baixo número de observações, utilizados nas análises de regressão, os histogramas de frequência não se tornam tão significativos (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

Uma forma de análise residual é o uso de gráficos de resíduos normalizados. Para tanto, se calculam os valores de d_i . Em uma distribuição normal, 95% dos pontos devem estar entre -2 e $+2$ (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). A grandeza d_i é definida como:

$$d_i = \frac{e_i}{\sqrt{\sigma^2}} \quad (37)$$

Quaisquer valores fora do intervalo supracitado são chamados de *outlier* e são dados que não seguem o mesmo tipo de tendência das demais observações. Embora sejam anomalias, o descarte destes dados deve ser cuidadoso, já que estes desvios podem representar alguma singularidade do sistema (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

Uma representação comumente utilizada é a de residuais em função da sequência temporal, versus $\hat{y}_i$ e versus a variável independente x . Os dados obtidos são observados como um conjunto e verifica-se visualmente qual sua tendência com relação a tendência esperada para o ajuste realizado. Caso o desvio dos pontos seja muito grande, pode-se admitir que há uma falha no modelo de regressão utilizado.

8.6 Comparação de médias por t-test

O software Statistica, utilizado para análise de dados do presente trabalho, utiliza como modelo de comparação de média o chamada t-test, ou seja, admite-se que as amostras apresentam uma distribuição do tipo t.

Para comparar as médias por este método é necessário assumir que as variâncias das médias, das amostras comparadas, são iguais e que a distribuição dos erros é aleatória. Calcula-se então o valor de t_0 , como segue (MONTGOMERY, 2006):

$$t_0 = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (38)$$

Onde y_1 e y_2 são as médias das amostras, n_1 e n_2 são os tamanhos das amostras, S_p é a variância estimada comum às amostras, calculada como (MONTGOMEY, 2006):

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (39)$$

Onde S_1 e S_2 são as variâncias individuais das amostras.

Para visualizar se há ou não diferenças entre as médias das amostras compara-se o valor de t_0 com o valor de t na distribuição para um grau de liberdade de $n_1 + n_2 - 2$, no nível de significância (α) desejado. Parte-se da seguinte hipótese nula:

$$H_1: \mu_1 = \mu_2 \quad (40)$$

Se $t_0 > t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$, a hipótese nula é rejeitada e existe diferença entre as médias. O valor de $t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$ representa o maior valor onde as médias podem ser iguais dentro do nível de significância estabelecido.

8.7 Teste de hipóteses: valor-p

Define-se como valor-p, ou apenas p , a probabilidade de um teste estatístico assumir um valor próximo aos extremos de validade da medida (MONTGOMERY, 2001), ou seja, a probabilidade de erro que se assume quando a hipótese é aceita.

Para as rotinas de comparação de médias o software Statistica a hipótese nula é dada por:

$$H_0: \mu_1 \neq \mu_2 \quad (41)$$

Ou seja, assume-se que as médias comparadas são diferentes. Como padrão adota-se um nível de significância de 0,05, ou seja, assume-se como máxima probabilidade de erro 5%. Se o valor de p for igual ou menor que 0,05 se aceita a hipótese nula, caso contrário esta é rejeitada e assume-se a hipótese alternativa (H_1), dada por:

$$H_1: \mu_1 = \mu_2 \quad (42)$$

O valor-p é um fator de difícil estimativa segundo Montgomery (2001), motivo pelo qual recomenda-se a utilização de softwares para sua estimativa. Mesmo quando a comparação de médias é feita por meio de t-teste, o software Statistica devolve como resultado não $t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$, e sim um valor de p , baseado na hipótese nula programada para o software.

9 MATERIAIS E MÉTODOS

9.1 Materiais

9.1.1 Polipropileno

As amostras foram preparadas com homopolímero polipropileno com índice de fluidez 2,50 g/10min, fornecido pela empresa Quattor, sob o nome comercial de HP502H[®].

9.1.2 Montmorilonita

No presente trabalho, foram estudadas três argilas como sistemas de dispersão para os peróxidos. A montmorilonita sódica e duas montmorilonitas organicamente modificadas, utilizadas neste trabalho, foram fornecidas pela empresa Southern Inc..

As argilas organicamente modificadas estudadas foram as argilas Cloisite 15A[®], denominada posteriormente de MMT15 e, a argila Cloisite 20A[®], denominada MMT20. Ambas as argilas apresentam como agente modificador um sal de amônio quaternário, cujas características são apresentadas na Tabela 9-1.

Tabela 9-1. Características das argilas montmorilonitas utilizadas.

Argila	Denominação	Agente modificador	Concentração de modificador (meq/100g argila)
Cloisite Na ⁺	MMTNa	Nenhum	0
Cloisite 15A	MMT15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	125
Cloisite 20A	MMT20		95

Fonte: Southern Inc.

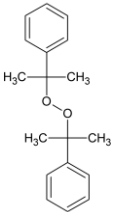
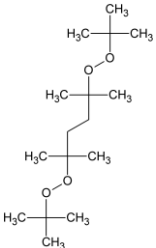
Na Tabela 9-1, R representa uma cadeia orgânica constituída aproximadamente de 65%C14, 30%C16 e 5%C18 (dados fornecidos pelo fabricante).

Antes da utilização, as argilas foram secas em estufa a 110°C por 24h, para retirada de umidade absorvida e, posteriormente, armazenadas em embalagens de polietileno em dessecador.

9.1.3 Peróxidos

Utilizaram-se como agentes promotores de degradação e iniciadores da graftização o peróxido de dicumila (DCP) e o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano (DHPB). Como este último peróxido se encontra em estado líquido, à temperatura ambiente, estudou-se, também, sua utilização sob a forma de uma suspensão de carbonato de cálcio com aproximadamente 47% em massa de peróxido. Os peróxidos foram fornecidos pela empresa Archema sob os nomes comerciais de Luperox DC/SC[®] (DCP), Luperox 101[®] (DHPB) e Luperox 101 XL[®] (DHPB/CaCO₃). A Tabela 9-2 exhibe algumas propriedades dos peróxidos.

Tabela 9-2. Propriedades químicas e físicas dos peróxidos utilizados

Peróxido	Estrutura	Temperatura de meia-vida (°C)		Tempo de meia vida a 180°C (s)	Massa molar g/mol	Número de ligações O – O	Estado físico a 25°C
		1min	1h				
Peróxido de dicumila (DCP)		172	132	28	270	2	Sólido
2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano (DHPB)		174	134	35	290	4	Líquido

Fonte: Catálogos Aceox Chemical Corp. 2009 e certificados Archema Inc.

Como as quantidades de peróxido utilizadas inicialmente foram pequenas, houve certa dificuldade na manipulação do DHPB, que à temperatura ambiente está no estado

líquido. Para contornar os problemas com a manipulação do DHPB, este foi solubilizado em nujol a uma concentração de 10% em massa de peróxido. O DCP, por estar no estado sólido, à temperatura ambiente, foi utilizado puro sem passar por nenhum pré-tratamento.

Os peróxidos foram todos pesados em balança analítica, independentemente do estado físico, a fim de se evitarem erros por imprecisão de pipetas ou qualquer outro instrumento para medição de volume.

9.1.4 Anidrido maleico

Para o processamento reativo, graftização de anidrido maleico em polipropileno, utilizou-se anidrido maleico (AM) com pureza superior a 99%, marca Fluka. O material apresenta-se em estado sólido, sob a forma de escamas e foi utilizado como recebido, sem passar por nenhum processo de purificação ou diminuição de tamanho de partícula.

9.1.5 Anidrido dodecenil succínico

Como padrão para determinação do índice de carbonila (IC) utilizou-se anidrido dodecenil succínico (ADS)⁵, seguindo as recomendações de Bettini (1997). Adquiriu-se anidrido dodecenil succínico, da marca Aldrich com 95% de pureza. O material foi seco em estufa à vácuo por 24h a 40°C para eliminação de umidade e conversão dos grupos ácidos em anidrido. As estruturas químicas do anidrido maleico e do anidrido dodecenil succínico são exibidas na Figura 9-1.

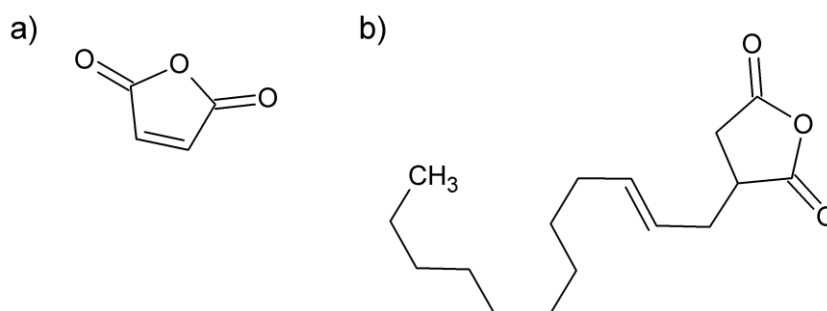


Figura 9-1. (a) Estrutura química do anidrido maleico. (b) Estrutura química do anidrido dodecenil succínico.

⁵ Anidrido 2-dodecen-1-il succínico.

9.2 Métodos

9.2.1 Estudo da influência do oxigênio atmosférico na redução de massa molar do polipropileno

Os processamentos de material polimérico foram realizados em reômetro de torque marca Haake, modelo Reomix 600, com câmara de mistura acoplada e rotores modelo roller 600 para termoplásticos.

As condições de processamento utilizadas foram: temperatura de 180°C, 50 rpm de rotação de rotores e tempo de processamento de 10min. Uma amostra foi processada em atmosfera ambiente e outra de nitrogênio corrente. O nitrogênio foi alimentado à vazão aproximada de 0,5 L/min através do funil do equipamento. No primeiro minuto e meio, o pistão do equipamento foi mantido abaixado, aplicando-se uma carga de 5kg.

9.2.2 Produção de nanorreatores de montmorilonita e peróxidos

Para este estudo, foram produzidos nanorreatores de montmorilonita com peróxido, que consistem em estruturas de argila com peróxido incorporado entre as camadas de silicato. Estes sistemas são propostos por Shi e et al. (2006a e b) e são denominados nanorreatores de montmorilonita, pois a decomposição térmica do peróxido deverá ter lugar em seu interior.

Para preparação dos nanorreatores de montmorilonita adicionaram-se, 4g de montmorilonita em 100 mL de acetona e deixou-se o sistema em equipamento de ultrassom, por 1h, com tampa, para evitar a evaporação excessiva de solvente. Após este período, adicionaram-se, sob agitação, 4g de peróxido dissolvidos em 10 mL de acetona e manteve-se a agitação por 1h40min. O material foi, então, acondicionado em recipientes de teflon e seco em estufa à vácuo a 40°C e, posteriormente, condicionado em dessecador.

Foram preparados seis tipos de nanorreatores, onde foram variados os tipos de argila e peróxido. Os comportamentos dos sistemas foram distintos devido às diferenças nas quantidades de agente modificador nas argilas, e as diferenças entre os peróxidos. Uma das diferenças entre os sistemas encontrada foi o tempo para evaporação da acetona, manteve-se por padrão a agitação para mistura do peróxido como sendo

1h40min, entretanto, para as amostras contendo MMTNa este período não se mostrou suficiente para evaporação total da acetona.

A Tabela 9-3 mostra as formulações de nanorreatores que foram preparadas.

Tabela 9-3. Formulações de nanorreatores preparadas.

Argila	Peróxido	Argila	Peróxido
MMTNa+	DCP	MMTNa+	DHPB
MMT15	DCP	MMT15	DHPB
MMT20	DCP	MMT20	DHPB

9.2.3 Difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados em equipamento Philips modelo X'PERT, equipado com tubo de cobre 40 kV/mA, comprimento de onda de 1,54 nm. A análise foi realizada por varredura simples, contínua com passo de 0,02° e tempo de 80 s/°.

Os ensaios com montmorilonita foram realizados com varreduras de 2° a 20°. Os ensaios com carbonato de cálcio foram realizados com varredura de 2° a 40°, a fim de verificar se houve alteração dos picos característicos do carbonato de cálcio, quando este foi acrescido de DHPB.

9.2.4 Processamento reativo

Amostras de 35g de polipropileno foram processadas junto aos reagentes em reômetro de torque Haake, modelo Reomix 600, com câmara de mistura acoplada, rotores tipo roller 600 e atmosfera corrente de nitrogênio. As condições estabelecidas para o procedimento foram: temperatura de 180°C, 50 rpm de rotação de rotores, tempo de fusão do polímero de 3min e tempo de reação⁶ de 7min.

Na primeira etapa do trabalho avaliou-se a capacidade de redução de massa molar dos peróxidos disponíveis, bem como, a influência dos meios dispersivos utilizados para cada peróxido. As formulações estudadas são apresentadas na Tabela 9-4.

⁶ O tempo total de processamento é de 10min.

Tabela 9-4. Formulações estudadas para avaliação da capacidade de redução de massa molar para os diferentes peróxidos e meios dispersivos.

Peróxido	Meio dispersivo	C _{per} (pcr)
DCP	-	0,05
		0,10
		0,15
DHPB	NUJOL	0,05
		0,10
		0,15
DHPB	CaCO ₃	0,05
		0,10
		0,15
DHPB	MMT20	0,10
DCP	MMT20	0,10

O nitrogênio gasoso foi alimentado no sistema por meio do funil de alimentação, onde se acoplou uma tampa com uma saída que permitisse a passagem dos gases. Antes de cada ensaio manteve-se a corrente de nitrogênio por pelo menos cinco minutos, para garantir atmosfera inerte no interior da câmara de mistura. Durante a fusão do PP abaixou-se o pistão, mantendo-se pressão constante com a carga de 5kg. O pistão foi mantido abaixado por 1,5min e depois levantado e a corrente de nitrogênio restabelecida.

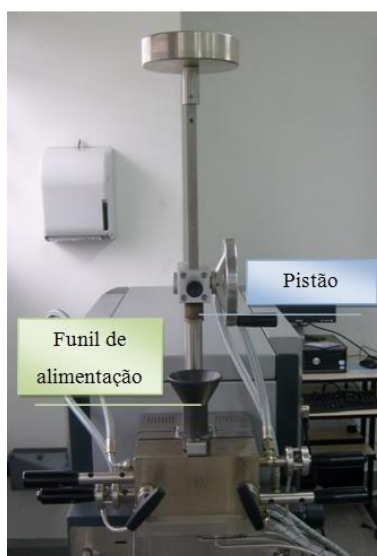


Figura 9-2. Visão externa da câmara de mistura acoplada ao reômetro de torque Haake.

Os reagentes foram adicionados à câmara de mistura após a fusão do PP, estipulada em 3min, e então, o pistão foi abaixado, novamente por 30s, para garantir a mistura dos reagentes na massa polimérica fundida. Após a mistura o nitrogênio passou a ser alimentado novamente até o final da reação. Utilizou-se uma vazão aproximada de 0,5 L/min de nitrogênio.

Para evitar perdas dos reagentes adicionados à câmara de mistura, estes foram acondicionados em saquinhos de polipropileno. Os saquinhos foram selados, e o abaixamento do pistão foi realizado lentamente, para evitar o rompimento dos saquinhos.

Com o objetivo de estudar a influência da presença das nanopartículas na graftização de anidrido maleico em polipropileno, foram realizados dois processamentos iniciais: um na presença das nanopartículas e outro na ausência destas. As condições de processamento foram: 180°C, 50 rpm, 7min de reação e atmosfera de nitrogênio corrente. A adição dos reagentes foi feita utilizando-se saquinhos de polipropileno lacrados em seladora, onde estavam tanto o anidrido maleico como o agente iniciador.

As formulações estudadas para graftização foram divididas em dois ensaios, o primeiro de caráter comparativo visou comprovar a possibilidade da utilização dos nanorreatores como agentes para melhoria da seletividade da reação de graftização do anidrido maleico em polipropileno, cujas formulações são apresentadas na Tabela 9-5.

Tabela 9-5. Formulações para graftização de anidrido maleico na presença de nanorreatores.

Amostra	Iniciador	C_{per} (pcr)	C_{AM} (pcr)	C_{MMT} (pcr)
B00(0,10/4,0)t7	DHPB	0,10	4,00	0,00
CNu(0,10/4,0)t7	DCP	0,10	4,00	0,00
C20(0,10/4,0)t7	DCP/MMT20	0,10	4,00	0,10
B20(0,10/4,0)t7	DHPB/MMT20	0,10	4,00	0,10

A segunda etapa das graftizações teve como objetivo determinar qual a melhor combinação entre peróxido e argila, para melhoria da reação de graftização do anidrido maleico no polipropileno. A Tabela 9-6 exibe as formulações estudadas na segunda etapa de graftizações.

Tabela 9-6. Formulações para estudo da melhor combinação peróxido/argila para a reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno.

Sistema	Peróxido	Dispersante	C _{per} ⁷ (pcr)	C _{AM} (pcr)
BNa(0,50/2,0)t7	DHPB	MMTNa	0,50	2,00
B15(0,50/2,0)t7	DHPB	MMT15	0,50	2,00
B20(0,50/2,0)t7	DHPB	MMT20	0,50	2,00
CNa(1,00/2,0)t7	DCP	MMTNa	1,00	2,00
C15(1,00/2,0)t7	DCP	MMT15	1,00	2,00
C20(1,00/2,0)t7	DCP	MMT20	1,00	2,00
C00(1,00/2,0)t7	DCP	—	1,00	2,00
B00(0,50/2,0)t7⁸	DHPB	—	0,50	2,00

Observa-se nas Tabela 9-5 e Tabela 9-6, diferenças nos níveis de peróxido e argila, entre as etapas de estudo da graftização. Na primeira etapa de graftizações, que corresponde às formulações da Tabela 9-5, utilizaram-se como base os níveis de peróxido utilizados por Bettini e Agnelli (1999a e b). Com base nos resultados obtidos nesta primeira etapa, decidiu-se utilizar níveis de peróxido compatíveis com os utilizados por Shi et al. (2006a e b). O nível de anidrido maleico utilizado foi alterado devido a possibilidade de formação de uma segunda fase pela utilização de grandes quantidade de anidrido maleico. Desta forma, decidiu-se diminuir a quantidade alterada de 4,0 pcr para 2,0 pcr, como sugerido por Bettini e Agnelli (1999a e b).

9.2.4.1 Planejamento experimental

Com base nos resultados das duas primeiras etapas de graftização, elaborou-se um planejamento experimental com ponto central. Avaliaram-se, por meio deste planejamento, três variáveis: concentração de anidrido maleico, concentração de peróxido e tempo de reação.

O planejamento experimental foi elaborado com auxílio do software Statistica[®]. Realizou-se, no presente trabalho, apenas parte do planejamento composto central, que

⁷ O teor correto de DCP a ser utilizado é de 0,93 pcr. Nas condições utilizadas nos ensaio têm-se C_{rad/DHPB} ~ 24,1·10⁻⁴ mol e C_{rad/DCP} ~ 25,9·10⁻⁴ mol.

⁸ O DHPB foi utilizado puro sem nujol, já que a quantidade de líquido era apreciável.

corresponde a um planejamento fatorial em dois níveis com ponto central. A rotação dos pontos poderá ser realizada em trabalhos futuros.

Tabela 9-7. Planejamento de composto central para estudo do processo de graftização do anidrido maleico na presença de nano partículas. Planejamento gerado por meio do software Statistica®.

Corrida	Codificação			Variáveis		
	t_r (min)	C_{per} (pcr)	C_{AM} (pcr)	t_r (min)	C_{per} (pcr)	C_{AM} (pcr)
1	-	-	-	7,0	0,50	2,00
2	-	-	+	7,0	0,50	5,00
3	-	+	-	7,0	1,50	2,00
4	-	+	+	7,0	1,50	5,00
5	+	-	-	15,0	0,50	2,00
6	+	-	+	15,0	0,50	5,00
7	+	+	-	15,0	1,50	2,00
8	+	+	+	15,0	1,50	5,00
9	-1,68179	0	0	4,3	1,00	3,50
10	1,68179	0	0	17,7	1,00	3,50
11	0	-1,68179	0	11,0	0,16	3,50
12	0	1,68179	0	11,0	1,84	3,50
13	0	0	-1,68179	11,0	1,00	0,98
14	0	0	1,68179	11,0	1,00	6,02
15(C)	0	0	0	11,0	1,00	3,50
16 (C)	0	0	0	11,0	1,00	3,50
17 (C)	0	0	0	11,0	1,00	3,50

O planejamento realizado é exibido na Tabela 9-7 destacado em cor cinza. O valor de rotatividade (α) utilizado pelo software é dado pela seguinte equação:

$$\alpha = (n_c)^{1/4} \quad (43)$$

Onde n_c é o número de corridas existentes no planejamento experimental inicial sem a rotação. Chama-se de planejamento experimental inicial o planejamento fatorial em dois níveis com pontos centrais.

A decisão quanto às variáveis a serem estudadas foi feita com auxílio da literatura consultada, que mostra que tanto a concentração de anidrido maleico, como a concentração de peróxido, são capazes de alterar as porcentagens de anidrido maleico graftizado, bem como a massa molar final do copolímero obtido.

O peróxido utilizado nesta etapa foi o DCP incorporado em argila montmorilonita Cloisite 20 (MMT20). A escolha do sistema foi feita com base nos resultados obtidos nas etapas anteriores de graftização. Segundo Shi et al. (2006a e b) a utilização dos nanorreatores (peróxido incorporado em argila), altera o mecanismo de adição dos radicais peroxil no meio reacional, que passa a ser controlado por um processo difusivo. Em vista do processo de difusão dos radicais, desde o interior da argila até a massa polimérica, duas variáveis tornam-se importantes: o tempo e a velocidade dos rotores.

A velocidade dos rotores pode alterar as concentrações locais alterando os gradientes de concentração dos radicais, acelerando ou reduzindo o fluxo difusivo dos radicais. Alterações nos fluxo difusivos, por sua vez, alteram o tempo para que ocorra a decomposição térmica total do peróxido no meio. Como o nível de graftização (%AM) está relacionado com a quantidade de radicais peroxil no meio, o tempo dado para que a reação ocorra pode alterar o nível de graftização.

Como o uso de quatro variáveis torna o planejamento experimental demasiadamente longo, decidiu-se manter a velocidade dos rotores fixa em 50rpm, assim como a temperatura de processamento fixa em 180°C.

A temperatura de processamento foi mantida fixa no presente trabalho, não apenas para evitar um número elevado de experimentos, mas também porque residem algumas dúvidas quanto à estabilidade térmica dos agentes modificadores utilizados na argila, e estes agentes podem ter alguma influência sobre o sistema. Porém, a avaliação da temperatura de processamento é importante, pois assim como a velocidade dos rotores, a elevação da temperatura pode alterar os coeficientes de difusão aumentando as taxas de difusão, diminuindo os tempos de reação.

Apesar da fixação das variáveis de velocidade dos rotores e a temperatura, é importante que estas sejam avaliadas em trabalhos futuros já que podem interferir no processo difusivo proposto por Shi et al. (2006a e b).

Além do planejamento experimental apresentado na Tabela 9-7, foi realizado um planejamento experimental em dois níveis com duas variáveis e ponto central para auxiliar no estudo da influência da presença de anidrido maleico na redução da massa molar.

Este novo planejamento consiste em variar o tempo e a quantidade de peróxido, mantendo-se nula a concentração de anidrido maleico. O planejamento é apresentado na Tabela 9-8.

Tabela 9-8. Planejamento experimental em dois níveis com ponto central para as variáveis de tempo e concentração de peróxido, sem utilização de anidrido maleico.

Codificação		Variável	
t_r (min)	C_{per} (pcr)	t_r (min)	C_{per} (pcr)
-	-	7,0	0,50
-	+	7,0	1,50
+	-	15,0	0,50
+	+	15,0	1,50
0	0	11,0	1,00
0	0	11,0	1,00
0	0	11,0	1,00

Este estudo foi realizado devido às observações de Ho et al.(1993) e Bettini e Agnelli (1999a e b), que mostram em seus trabalhos que a presença de anidrido maleico pode levar a uma maior redução da massa molar durante o processamento.

9.2.4.2 Codificação das amostras

As codificações das formulações dão as informações necessárias à identificação das amostras estudadas. A codificação é constituída de cinco campos:

- 1º. Tipo de peróxido utilizado.
- 2º. Tipo de dispersante utilizado para o peróxido.
- 3º. Concentração, em pcr, do peróxido.
- 4º. Concentração de anidrido maleico, em pcr.
- 5º. Tempo de reação.

A Figura 9-3 apresenta a ordem de como são apresentados os campos e quais são os caracteres que podem ser utilizados. Seguindo esta tabela, uma amostra denominada por C20(1,00/2,0)t7 é uma amostra que foi processada com DCP em MMT20 na concentração de peróxido de 1,00 pcr, 2,0 pcr de anidrido maleico por 7min.

Observa-se que a concentração do meio dispersivo não aparece na codificação, porém é possível calculá-lo, já que as relações de peróxido e meio dispersivos foram mantidos constantes. Para as misturas de peróxidos e argila a relação de massas é 1:1, para o DHPB utilizam-se solução 10% em massa de DHPB em nujol e suspensão 47% em massa de DHPB em carbonato de cálcio.

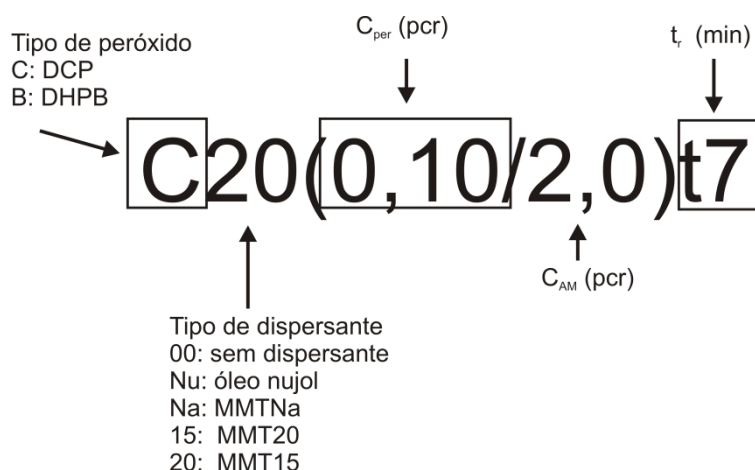


Figura 9-3. Campos utilizados para identificação das amostras.

9.2.5 Determinação de massa molar

9.2.5.1 Índice de Fluidiez

Os ensaios de índice de fluidez (IF) foram realizados, segundo a norma ASTM D1238, em plastômetro MeltFlow Tester, marca CEAST. Utilizou-se o método de medida de vazão automática, com quatro medições, temperatura de operação de 230° e carga de 2,16kg.

9.2.5.2 Reometria placa-placa

Foram realizados ensaios de reometria placa-placa em regime oscilatório e de fluxo em regime permanente, em reômetro Ares, modelo AGR2. Utilizou-se temperatura de ensaio de 180°C e deformação oscilatória de cisalhamento desde 0,01rad até 1 rad.

Nos ensaios de fluxo em regime permanente foram medidos os valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. As condições de ensaio utilizadas foram: temperatura de operação de 180°C, idêntica à temperatura de processamento; taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}(s^{-1})$, variando de 0,01 a 1,00; conjunto de placas paralelas; tempo de coleta de dados de 10 segundos por ponto e 10 pontos por década.

Os ensaios de regime oscilatório foram feitos para avaliar a estabilidade das amostras durante o ensaio. Utilizou-se uma frequência de oscilação de 1 rad/s, deformação controlada de 1,5% e tempo de ensaio de 5min.

9.2.6 Purificação das amostras

As amostras graftizadas foram purificadas, para retirada do anidrido maleico não reagido, por meio de extração em fase líquida. Amostras de 8g de material foram solubilizadas em 1L de xileno, sob refluxo por 1h a 120°C, aproximadamente. O material foi resfriado até aproximadamente 80°C e acrescido de 900 mL de acetona pura. A adição da acetona provoca a precipitação do polipropileno e mantém o anidrido maleico em solução. O material precipitado foi filtrado à vácuo e lavado com pequenas porções de acetona para remoção do anidrido maleico retido. Posteriormente o material foi seco em estufa à vácuo em temperatura próxima a 75°C por 24h, para evaporação dos solventes retidos.

9.2.7 Quantificação da porcentagem de anidrido maleico graftizado

Foram utilizadas duas técnicas para quantificação da porcentagem de anidrido maleico graftizado em polipropileno (%AM). As técnicas utilizadas são expostas a seguir.

9.2.7.1 Titulação dos grupos ácidos

A titulação foi feita com auxílio de uma bureta automática modelo Dosimate 3600, marca Metrhom, utilizando-se soluções de hidróxido de potássio 0,05M em álcool etílico e solução 0,05M de ácido clorídrico em álcool isopropílico. Utilizou-se como indicado fenolftaleína 1% em solução 80% de etanol/20% água.

Para titulação dos grupos ácidos, massas de amostra com aproximadamente 0,5g de amostra, pesadas em balança analítica, foram solubilizadas em 100 mL de xileno sob refluxo por pelo menos 1h na presença de 200 µL de água desmineralizada. Após a solubilização, a solução foi resfriada até aproximadamente 85°C e rapidamente titulada,

para evitar a precipitação do polímero. Utilizaram-se 3 gotas de indicador e amostra foi titulada com a solução de hidróxido de potássio até a solução adquirir um tom violeta e então, adicionaram-se aproximadamente 0,2mL de excesso. Contra titulou-se o excesso de base com a solução de ácido clorídrico e estimou-se a porcentagem de anidrido maleico pela seguinte equação:

$$\%AM = \frac{0,2450 \cdot (V_{KOH} \cdot C_{KOH} - V_{HCl} \cdot C_{HCl})}{m_{amostra}}$$

Onde V é o volume total gasto de titulante e C é a concentração padronizada das soluções titulantes utilizadas. Na Figura 9-4 exibe-se um fluxograma simplificado, do procedimento de titulação utilizado.

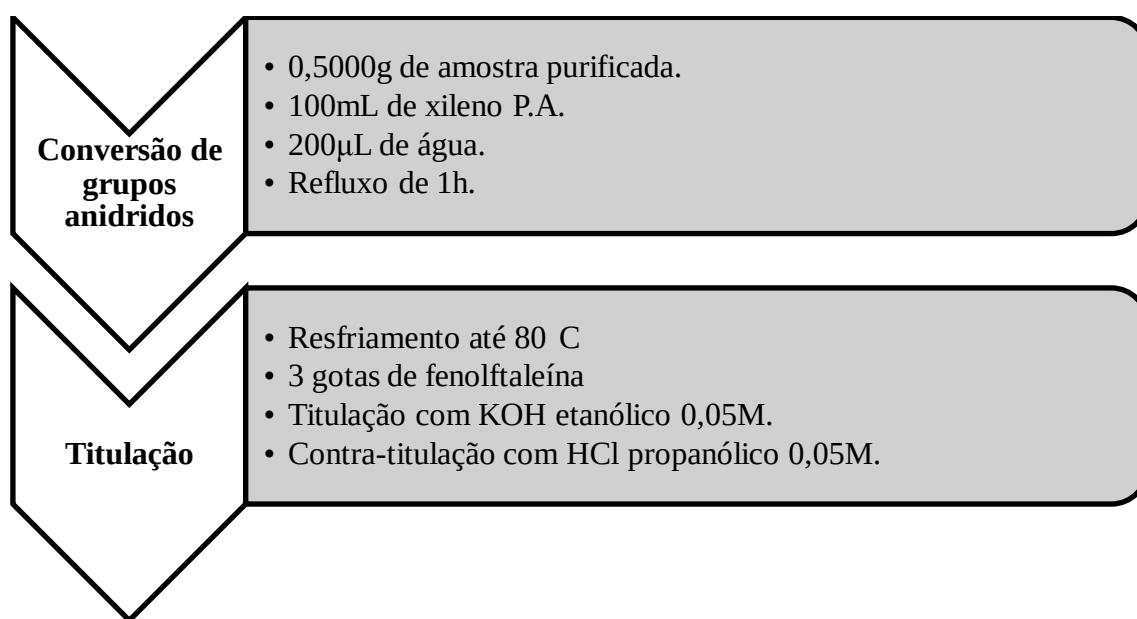


Figura 9-4. Fluxograma do procedimento de titulação para determinação da porcentagem de anidrido maleico graftizado em polipropileno.

9.2.7.2 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de infravermelho foram realizadas em equipamento marca Thermo, modelo Nicolet 6700. As medidas foram realizadas com 128 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} , em filmes produzidos por prensagem a 180°C , pressão de $1,3 \text{ kgf/cm}^2$ e resfriamento ao ar. As amostras foram tratadas termicamente a 130°C sob vácuo, para conversão de quaisquer grupos ácidos existentes em grupos anidridos.

Os filmes com padrão de anidrido dodecenil succínico (ADS) não passaram pela etapa de tratamento térmico, devido à possibilidade de degradação térmica do material. Por este motivo o ADS foi seco previamente, como descrito no item 9.1.5, p. 68.

9.2.8 Curva de calibração para determinação de porcentagem de graftização por FTIR

Levantou-se uma curva de padronização para determinação do grau de graftização por meio de FTIR. Padrões de anidrido dodecenil succínico (ADS) foram produzidos no reômetro de torque Haake de acordo com a metodologia de processamento apresentada, com a diferença que o pistão foi mantido abaixado durante o processamento, como o objetivo de evitar a evaporação excessiva do padrão. As formulações processadas estão na Tabela 9-9.

As amostras foram prensadas e, do filme termoprensado, foram extraídas amostras para titulação e análises por espectroscopia de infravermelho.

Tabela 9-9. Formulações de padrão de anidrido dodecenil succínico reproduzidas para construção de curva de calibração para determinação de nível de graftização.

Amostra (%Acidez)	Massa ADS (g)	Amostra (%Acidez)	Massa ADS (g)
0,00	0,0000	0,50	0,1750
0,05	0,0175	1,00	0,3500
0,10	0,0350	1,50	0,5250
0,20	0,0700	2,00	0,7000
0,30	0,1050	2,50	0,8750

10 RESULTADOS

10.1 Produção de nanorreatores de montmorilonita com peróxido orgânico

Avaliou-se o sucesso na introdução do peróxido na estrutura da montmorilonita por meio de ensaios de difração de raios-x (DRX). Esta técnica foi utilizada, pois a introdução de peróxido deve ocorrer no espaço intercamada da estrutura levando a um deslocamento do pico de difração deste (SHI et al., 2006a e b).

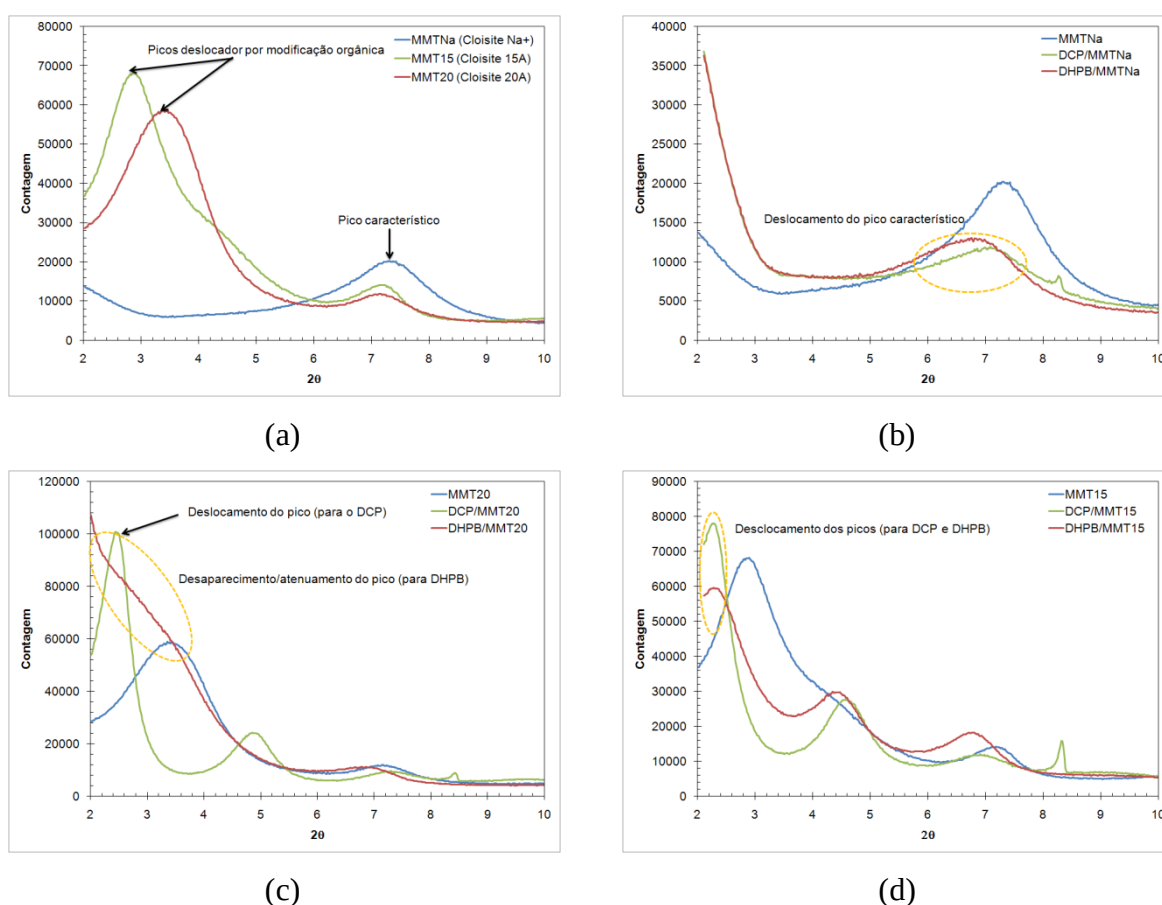


Figura 10-1. Espectros de difração de raios-x para estudo da argila montmorilonita e nanorreatores. (a) Espectros das diferentes argilas utilizadas no trabalho. (b) Espectro de difração para montmorilonita sódica (Cloisite Na⁺) e os nanorreatores preparados a partir desta. (c) Espectro de difração para montmorilonita modificadas organicamente (Cloisite 20A) e os nanorreatores preparados utilizando-a. (d) Espectro de difração de raios-x para os nanorreatores de montmorilonita organicamente modificada (Cloisite 15A).

Na Figura 10-1-a exibem-se os espectros de difração de raios-x de para as montmorilonitas utilizadas. A montmorilonita sódica (MMTNa) é a argila no estado natural sem modificação do cátion, as montmorilonitas denominas MMT15 e MMT20, são argilas modificadas organicamente. Estas argilas sofreram substituição do cátion sódio (Na⁺) da

estrutura original por um cátion de amônio quaternário, que apresentam duas cadeias orgânicas ligadas. Devido à diferença de volume entre o cátion sódio e o cátion orgânico, observa-se uma diferença no espaçamento intercamada entre a argila natural e as modificadas. Essa diferença pode ser observada no espectro de difração de raios-x através do deslocamento do pico característico da argila, que ocorre naturalmente em aproximadamente $2\theta = 7,3^\circ$, como exibido na Figura 10-1a.

O deslocamento no pico característico na argila é função não apenas do tipo de cátion permutado na argila, mas também da quantidade deste. Isso pode ser comprovado pela diferença no deslocamento dos picos característicos nas argilas MMT20 e MMT15. A argila com maior concentração de agente modificador (MMT15) é a que apresenta maior deslocamento do pico (Figura 10-1a). Na Tabela 10-1 são exibidos os valores dos espaçamentos basais (d) para as argilas utilizadas neste trabalho, estimados pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (44)$$

Onde o número de franjas n é igual à unidade, λ é o comprimento de onda utilizado de 15,4 nm e θ o ângulo de difração.

Tabela 10-1. Espaçamento intercamada estimado por meio da Lei de Bragg e dados de difração de raios-x. Toma-se como referência o pico de difração da $MMTNa^+$ (d_0) na razão d/d_0 .

Amostra	2θ	d (nm)	$100 \left(\frac{d}{d_0} \right)$ (%)
MMTNa	7,3	1,2	-
MMT20	3,4	2,6	220
MMT15	2,9	3,1	260

Observa-se na Figura 10-1 (b, c e d) que a introdução dos peróxidos nas argilas na região intercamada foi bem sucedida, já que houve deslocamento dos picos característicos das argilas. Em todos os sistemas estudados foram observados deslocamentos nos picos de difração de raios-x.

Observa-se pela Figura 10-1c que para o sistema DHPB/MMT20, houve o desaparecimento do pico de difração, provavelmente devido a dificuldades de recristalização da argila, induzida pela presença do DHPB que é líquido na temperatura ambiente, não apresentado, portanto, estrutura cristalina; ou ocorreu a abertura do espaçamento basal, para um valor fora do intervalo de medida do equipamento ($2\theta \geq 2^\circ$). Sugeriu-se também a possibilidade de orientação da estrutura durante o processo de diminuição de partículas para

realização do ensaio, esta possibilidade foi levantada devido à existência de um “ombro” na região do pico.

Com base na possibilidade de orientação cristalográfica, a amostra foi preparada novamente. Para isso, realizou-se a etapa de diminuição de partículas, em almofariz de ágata, utilizando-se nitrogênio líquido, para fragilizar o material. Na Figura 10-2 exibem-se os espectros de difração das amostras de nanorreatores de DHPB com a argila MMT20. Nestes espectros observa-se que o “ombro” presente na região onde deveria haver o pico de difração permaneceu, mesmo preparando-se a amostra com auxílio de nitrogênio líquido. Em vista desta observação, pode-se admitir que o desaparecimento do pico característico não foi induzido pela orientação preferencial dos planos cristalinos na etapa de redução de tamanho de partícula.

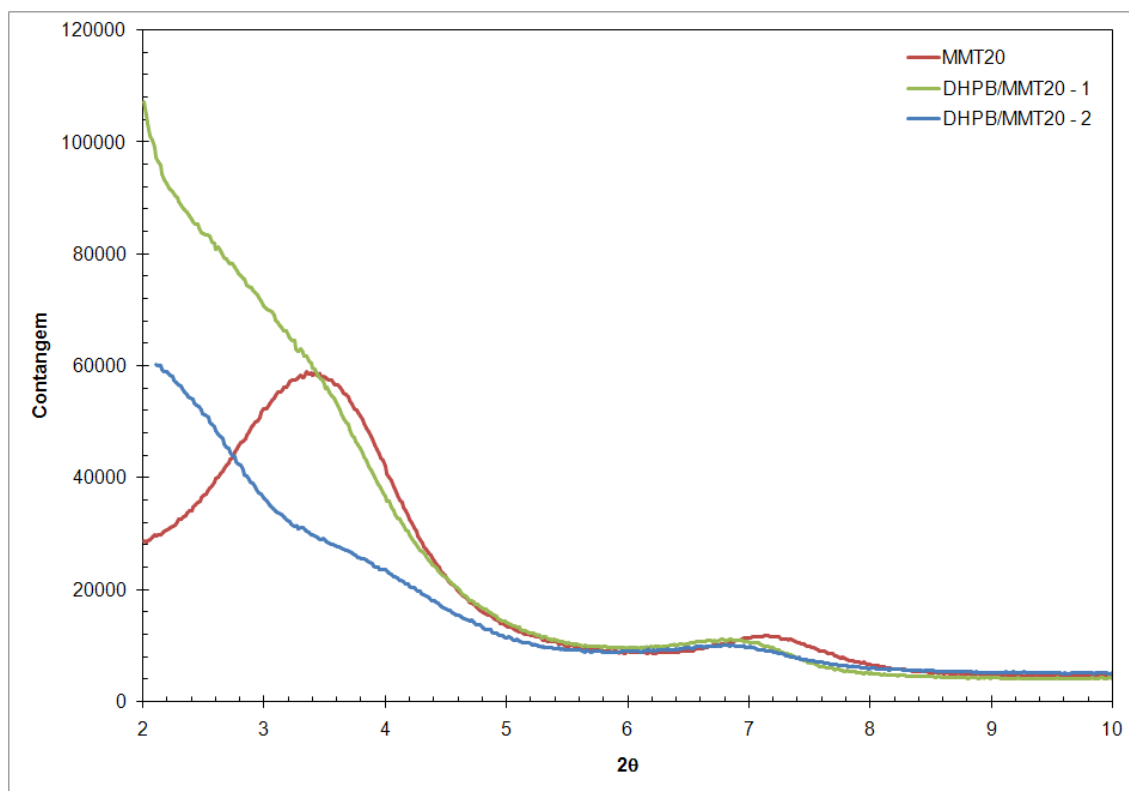


Figura 10-2. Espectros de difração de raios-x para amostras de nanorreatores de montmorilonita organicamente modificada e DHPB (DHPB/MMT20). O espectro DHPB/MMT20 – 1 é referente a amostra preparada sem o uso de nitrogênio líquido. Na amostra DHPM/MMT20 – 2 utilizou-se nitrogênio líquido para redução do tamanho de partículas.

Analisando-se o comportamento das argilas MMTNa e MMT15 na presença de DHPB (Figura 10-1-b e d) nota-se que não houve o desaparecimento dos picos característicos da argila. Para a amostra DHPB/MMTNa há um maior deslocamento do pico característico, com relação a amostra DCP/MMTNa (Figura 10-1b). Já na amostra com argila MMT15 (Figura 10-1-d), o pico característico é deslocado pela presença dos peróxidos, aparentemente para o

mesmo valor de 2θ , observando-se apenas uma alteração no número de contagens, que guarda relação com o grau de cristalinidade. O número de contagens é sempre maior para as amostras preparadas com DCP, provavelmente porque este material, por ser cristalino, interfere menos durante o processo de recristalização das argilas durante o processo de evaporação do solvente.

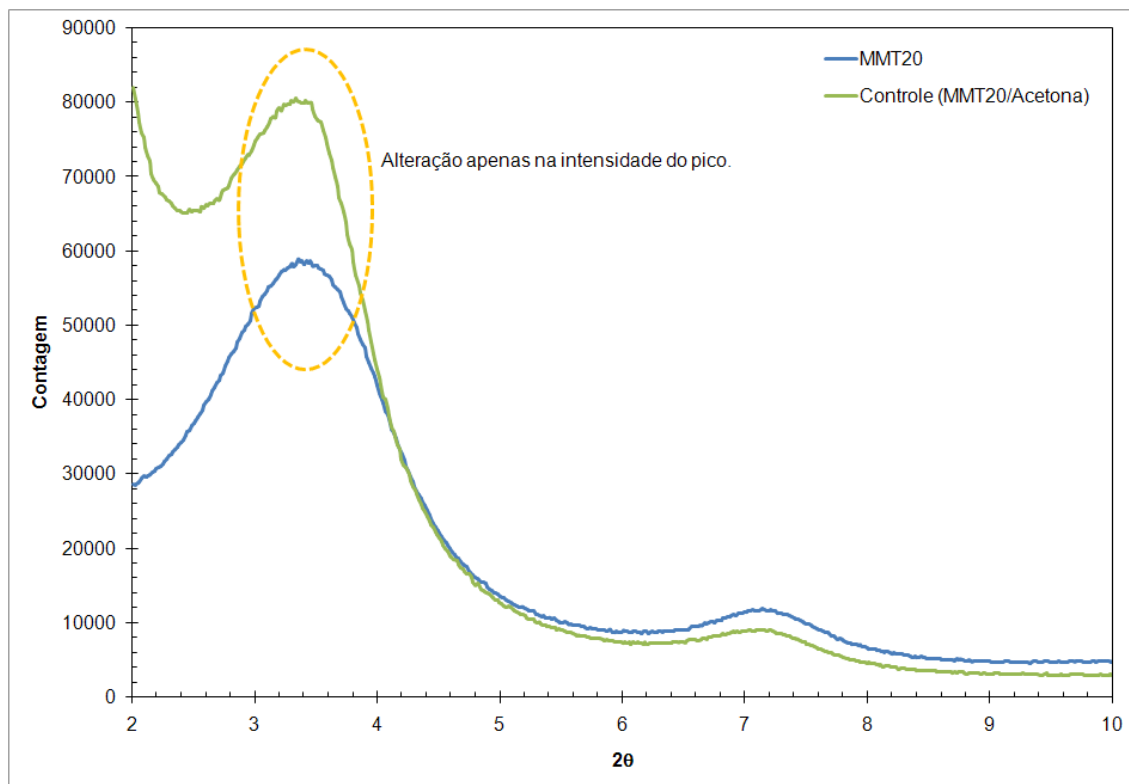


Figura 10-3. Espectro de difração de raios-x para amostra Controle e MMT20, tratada com acetona na ausência de peróxidos.

Com base nas observações, há indícios de que o desaparecimento do pico característico da argila na amostra DHPB/MMT20 seja resultado de uma abertura do espaçamento basal além do nível de detecção do equipamento, além de uma possível diminuição no grau de cristalinidade induzida pela presença do DHPB. Entretanto, não há informações suficientes para especular o porquê das diferenças nas aberturas basais, com as diferentes combinações argila e peróxido.

Apesar das afirmações na literatura (SHI et al., 2006a e b) sobre o deslocamento do pico característico da argila montmorilonita ser provocado pela introdução do peróxido, preparou-se uma amostra controle com a finalidade de verificar se o deslocamento do pico característico não poderia ser causado pela introdução de acetona no espaçamento intercamada. A amostra em questão foi preparada de forma idêntica as demais, porém não foi utilizado nenhum peróxido. Na Figura 10-3 observa-se que não há alteração do pico

característico, ocorrendo apenas uma alteração no número de contagens deste, sendo superior na amostra Controle. O maior número de contagens significa que amostra Controle apresentou maior grau de cristalinidade, provavelmente associada ao processo de cristalização forçada que ocorre durante o procedimento de produção dos nanorreatores.

Além da difração de raios-x dos nanorreatores, foram realizados, também, ensaios de difração no DCP e no sistema DHPB/CaCO₃. A obtenção do espectro do DCP fez-se necessária a fim de provar que, o pico deslocado corresponde à argila e não ao peróxido. A Figura 10-4-a exibe o espectro de difração de raios-x para o DCP. No intervalo onde é analisado o pico característico da argila não há nenhum pico para o DCP, assim sendo pode-se admitir que os picos da região estudada são característicos da argila.

Analisou-se, também, a possibilidade de que o sistema DHPB/CaCO₃ fosse um sistema de nanorreatores. Esta possibilidade foi levantada diante dos resultados de Bettini e Agnelli (1999a e b), que apresentam níveis de graftização similares aos de Shi et al. (2006a e b), utilizando o sistema DHPB/CaCO₃, em concentrações de peróxido dez vezes inferiores. Para que o sistema fosse caracterizado como sendo nanorreator, este devia apresentar alterações nos picos característicos do carbonato de cálcio, devido a uma alocação do peróxido dentro da estrutura cristalina do material. Como o sistema não apresentou alteração dos picos característicos (Figura 10-4b), conclui-se que o peróxido provavelmente se encontra absorvido e/ou adsorvido no carbonato, não caracterizando um sistema de nanorreatores. A hipótese da existência de uma segunda fase de peróxido é reforçada pela presença de um “pico” largo de baixa intensidade na amostra DHPB/CaCO₃, típica de materiais amorfos.

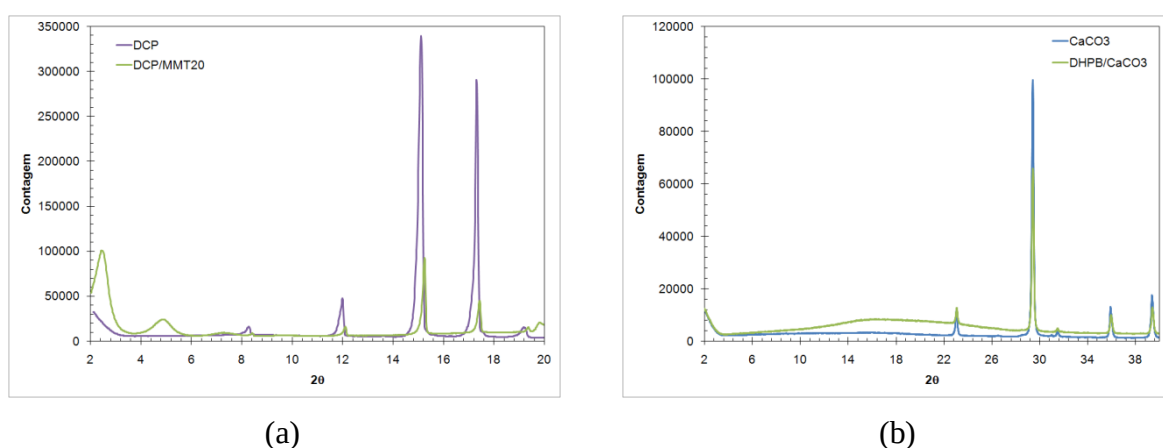


Figura 10-4. (a) Espectro de difração de raios-x para o DCP puro e DCP incorporado em argila MMT20. (b) Espectros de difração de raios-x para o carbonato de cálcio e o DHPB incorporado em carbonato de cálcio (Luperon 101 XL).

10.2 Avaliação da influência do oxigênio atmosférico na degradação do polipropileno durante o processamento

Realizou-se um estudo da influência da atmosfera na degradação da atmosfera com a finalidade de avaliar a necessidade da utilização de atmosfera de nitrogênio corrente na câmara de mistura durante o processamento do material. A degradação do material foi acompanhada por meio de medida de índice de fluidez (IF). Os processamentos nesta etapa foram realizados sem a presença de peróxido e/ou anidrido maleico.

Observa-se, pela Figura 10-5, que há um aumento no IF do polipropileno após o processamento do material. A elevação no IF dá indícios que o material sofreu redução de sua massa molar, uma vez que o IF é uma medida relativa do inverso da viscosidade do material, que por sua vez se encontra ligada à massa molar deste.

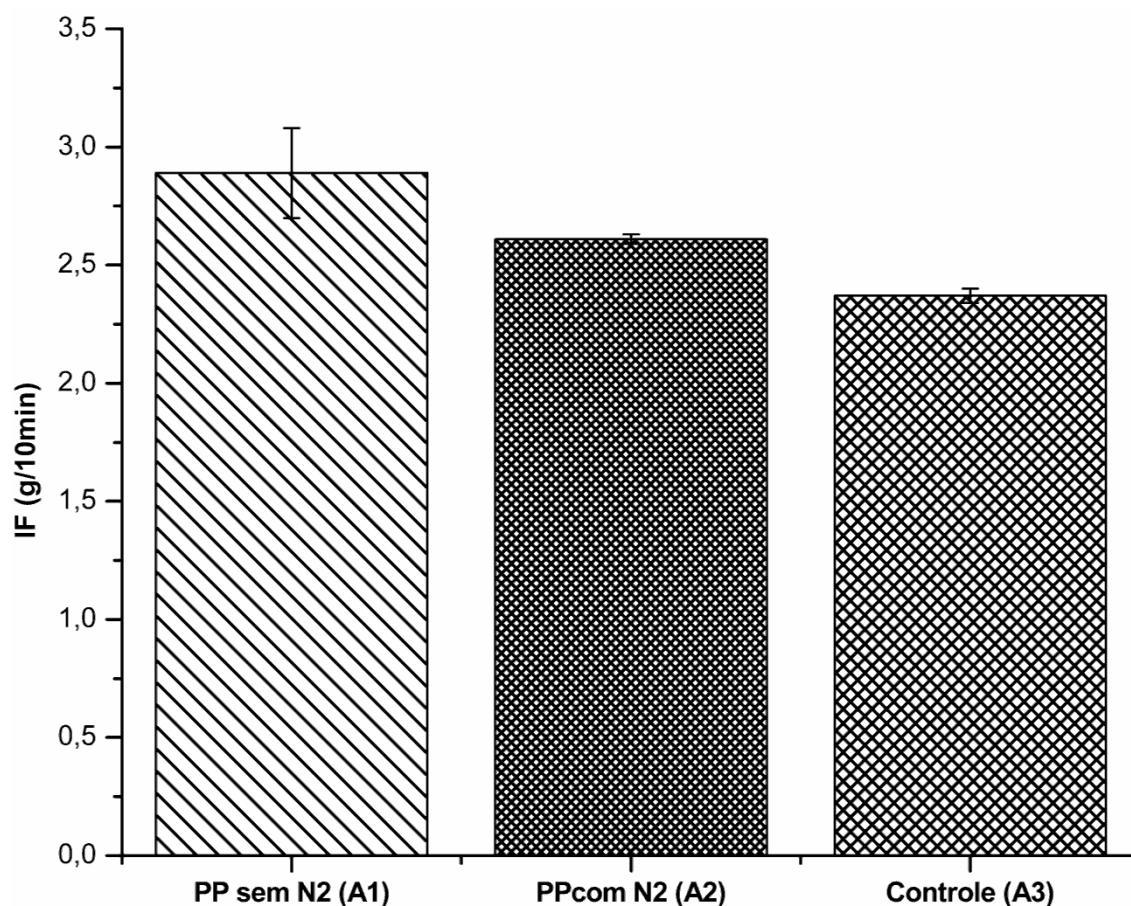


Figura 10-5. Comparação gráfica dos IF em função da utilização de N_2 durante o processamento de polipropileno.

Comparando-se as médias dos IF das amostras processadas, observou-se haver diferenças estatísticas significativas entre a amostra processada na presença de nitrogênio gasoso e na ausência deste, para um intervalo de 95% de confiança, como pode ser visto na Tabela

10-2. Os testes estatísticos foram realizados no software Statistica por meio de t-test, utilizando-se, como parâmetro de comparação, o valor de p. Assume-se que se o valor de p for menor que 0,05 há diferença entre as médias comparadas.

Tabela 10-2. Valores de índice de fluidez para ensaio de influência de atmosfera e teste estatísticos de comparação de médias por t-test realizado no software Statistica.

Corrida	Amostra	IF (g/10min)	Desvio Padrão (g/10min)	Confronto de médias	p
A1	PP sem N ₂	2,89	0,19	A1 vs. A2	0,02
A2	PP com N ₂	2,61	0,02	A1 vs. A3	0,00
A3	PP não processado	2,37	0,03	A2 vs. A3	0,04

Como a não utilização de nitrogênio levou a um aumento do índice de fluidez, sugerindo uma diminuição da massa molar do polipropileno, decidiu-se realizar todos os processamento sob atmosfera de nitrogênio, para evitar a influência do oxigênio atmosférica durante o processamento.

10.3 Avaliação da influência do tipo de peróxido na degradação controlada e graftização de anidrido maleico em polipropileno

Para definição do peróxido a ser utilizado no decorrer deste trabalho, decidiu-se realizar uma série de formulações que fornecem informações sobre a eficiência dos peróxidos disponíveis, DHPB e DCP. Em primeira instância, avaliou-se a capacidade que os peróxidos apresentam de reduzir a massa molar do polipropileno. A capacidade de redução de massa molar foi acompanhada por meio de medida de índice de fluidez (IF).

Para o DHPB foram estudados três meios dispersivos: nujol, carbonato de cálcio e montmorilonita. O nujol foi inicialmente utilizado sob a forma de uma solução a 10% em massa de DHPB, devido à dificuldade de manipulação do peróxido, que se encontra em estado líquido, à temperatura ambiente. O DHPB retido em carbonato de cálcio foi utilizado, pois se encontra em estado sólido, o que facilita a manipulação, além de ser uma opção existente comercialmente.

Como os agentes dispersantes poderiam influenciar na viscosidade do material fundido, fez-se necessário avaliar o quão significativa seria tal alteração, já que mudanças na viscosidade do fundido alteram os valores do IF, que foi a medida que foi utilizada nesta

primeira etapa, para o acompanhamento da redução de massa molar. A Figura 10-6 apresenta os dados da variação do IF em função da concentração equivalente de peróxido.

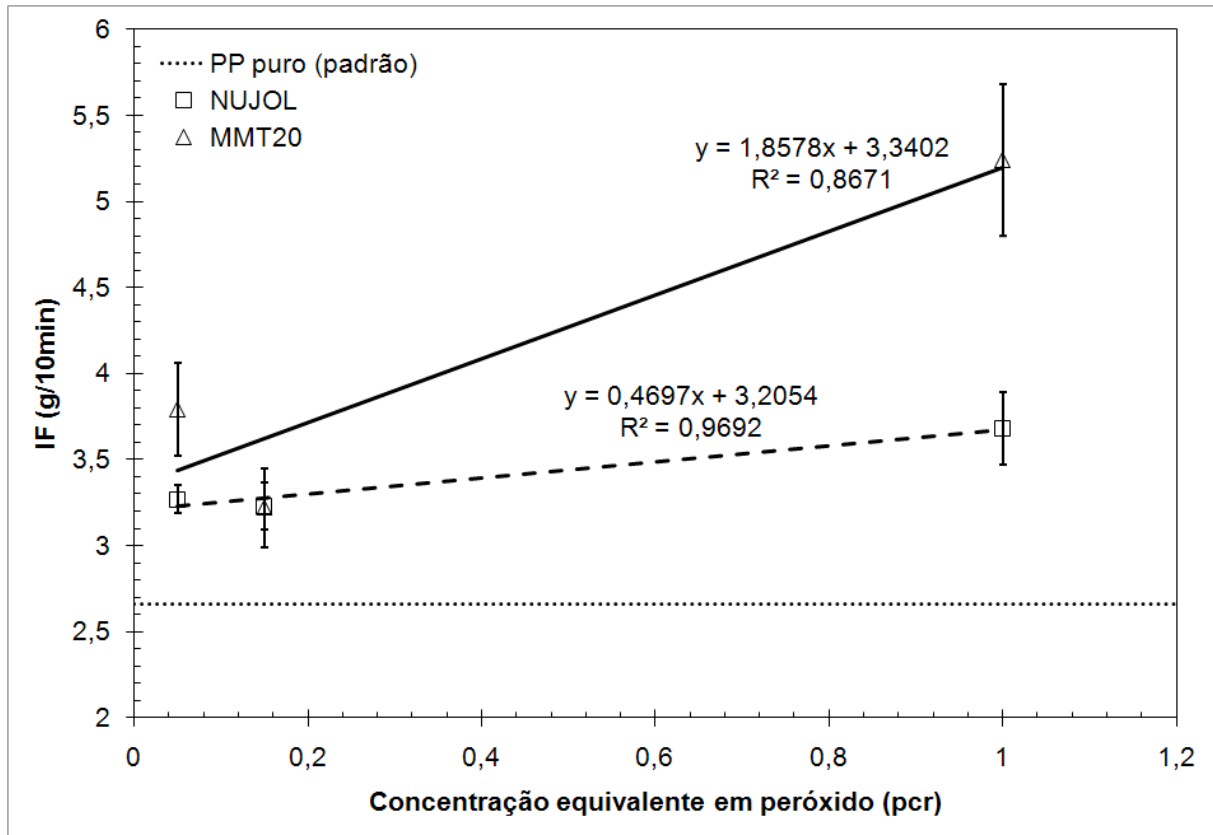


Figura 10-6. Variação do índice de fluidez em função da quantidade de agentes dispersantes adicionadas ao sistema.

Observa-se, pela Figura 10-6, que tanto a presença do nujol, como da montmorilonita, aumentam o índice de fluidez do material, logo, qualquer medida do índice de fluidez de materiais que os contenham devem ser corrigidos de forma a não levarem a conclusões equivocadas, quanto a uma possível redução de massa molar. O aumento do índice de fluidez pela presença dos dispersantes foi aproximado por funções lineares, como pode ser observado na Figura 10-6.

Com base nas funções de aumento do índice de fluidez os dados serão apresentados como índice de fluidez relativo (IF_R), que será definido como:

$$IF_R = \frac{IF_{amostra}}{IF_{função}} \quad (45)$$

Onde $IF_{amostra}$ é o índice de fluidez medido para a amostra de acordo com a ASTM D 1238 e $IF_{função}$ é o índice de fluidez calculado, de acordo com os ajustes (Figura 10-6), supondo-se uma amostra com a mesma concentração de agente dispersante, porém sem adição de peróxido e anidrido maleico.

O desvio padrão para multiplicação, ou divisão, de duas grandezas pode ser estimado por (LAVARDA, 1997):

$$\sigma_L = \bar{x} \left[\frac{\sigma_A^2}{x_A^2} + \frac{\sigma_B^2}{x_B^2} \right]^{1/2} \quad (46)$$

Onde os sub-índices A e B , representam as grandezas a serem relacionadas; x é a média das grandezas e $\bar{x}$ é o resultado da multiplicação, ou divisão das médias das grandezas. O desvio padrão das funções apresentadas na Figura 10-6, para o nujol e a montmorilonita são respectivamente de 0,10 g/10min e 0,11 g/10min.

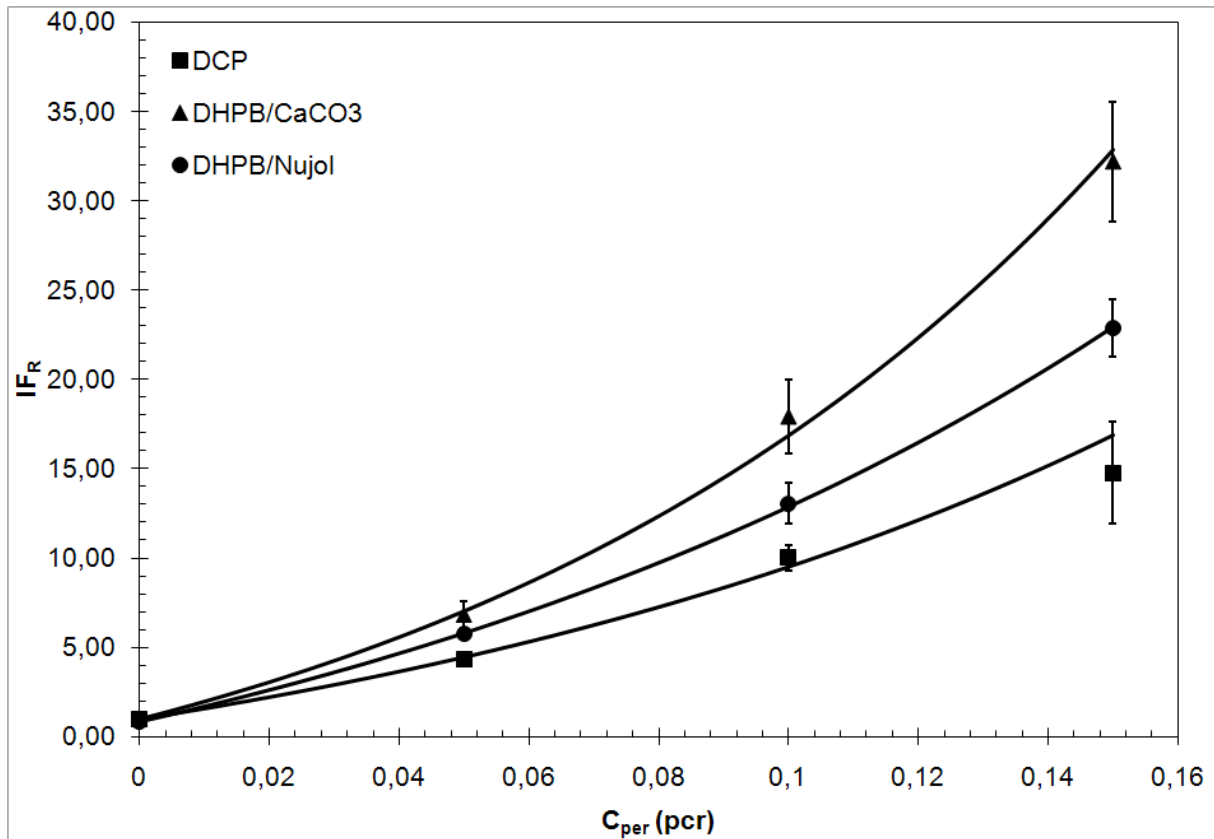


Figura 10-7. Variação do IF_R em função da quantidade mássica de peróxido adicionada.

A alteração do IF pela presença do nujol era esperada uma vez que se trata de um óleo, capaz de lubrificar as cadeias poliméricas, aumentando a capacidade de fluxo. A montmorilonita por outro lado é uma partícula inorgânica que poderia ter dificultado o fluxo, porém provavelmente devido ao agente modificador adicionado, a montmorilonita aumentou o índice de fluidez do material. Fornes et al. (2003 apud RAY; OKAMOTO, 2003) observaram um aumento do comportamento pseudoplástico de nanocompósitos de poliamida-6, e associaram a queda de viscosidade do material a interações entre o polímero e a argila, segundo os autores a viscosidade é alterada com o esfoliamento que ocorre com a argila. Não foi feito o mesmo ensaio para o carbonato de cálcio, pois segundo Mélo e Canevarolo (2005),

este material não é capaz de alterar a capacidade fluxo, podendo inclusive ser usado como agente traçador para determinação de tempos de residência em extrusoras.

As curvas de IF_R e os dados são apresentados na Figura 10-7 e na Tabela 10-3.

Observa-se na curvas da Figura 10-7 que, para os três sistemas estudados, as tendências são exponenciais, para o aumento do índice de fluidez relativo (IF_R). Para o DHPB, testes estatísticos realizados no software Origin, mostram não haver diferenças significativas entre as curvas para um nível de significância de 5%, ou seja, independentemente se o meio dispersivo utilizado for nujol ou carbonato de cálcio a diminuição da viscosidade do fundido será equivalente, o que dá indícios de que em ambos meios dispersivos, o DHPB provoca redução de massa molar na mesma intensidade, uma vez que existe uma relação entre a viscosidade do polímero fundido e sua massa molar. A equivalência dos sistemas é válida apenas no intervalo estudado, pois se observa, também, que como aumento no nível de peróxido adicionado ocorre um afastamento das curvas de IF_R , bem como um aumento nos desvios padrões das medidas.

Tabela 10-3. Dados de índice de fluidez para degradação controlada de polipropileno na presença de diferentes peróxidos. A tabela apresenta também os dados corrigidos (IF_R).

Peróxido	Quantidade (<i>pcr</i>)	IF $\left(\frac{g}{10min}\right)$	Desvio Padrão $\left(\frac{g}{10min}\right)$	$IF_{função}$ $\left(\frac{g}{10min}\right)$	Desvio Padrão $\left(\frac{g}{10min}\right)$	IF_R	Desvio Padrão
DCP	0,00	2,66	0,18	2,66	0,18	1,00	0,10
	0,05	11,51	0,40	2,66	0,18	4,33	0,33
	0,10	26,67	0,51	2,66	0,18	10,03	0,70
	0,15	39,31	7,14	2,66	0,18	14,78	2,87
DHPB/CaCO ₃	0,00	2,66	0,18	2,66	0,18	1,00	0,10
	0,05	18,21	1,59	2,66	0,18	6,85	0,75
	0,10	47,69	4,49	2,66	0,18	17,93	2,08
	0,15	85,64	6,72	2,66	0,18	32,20	3,34
DHPB/NUJOL	0,00	2,66	0,18	2,66	0,18	1,00	0,10
	0,05	18,68	0,54	3,23	0,10	5,79	0,24
	0,10	42,46	3,40	3,25	0,10	13,06	1,12
	0,15	74,88	4,72	3,28	0,10	22,86	1,60
DCP/MMT20	0,10	27,53	1,82	2,93	0,11	9,39	0,71
DHPB/MMT20	0,10	38,45	2,55	2,93	0,11	13,11	0,99

Os dados exibidos na Tabela 10-3, apontam para uma menor eficiência do DCP com relação ao DHPB, na redução de massa molar, para a mesma concentração de peróxido utilizada (aumento do IF_R). A curva de aumento relativo do índice de fluidez para o DCP apresenta menores valores em todo o intervalo estudado. Desta forma, pode-se dizer que o DHPB é mais eficiente para os processos de degradação controlada do polipropileno do que o DCP.

Avaliou-se também, neste trabalho, a possibilidade de utilização dos nanorreatores de montmorilonita e peróxidos como agentes iniciadores para o processo de degradação controlada do polipropileno. Para esta avaliação escolheu-se a quantidade de 0,10 pcr de peróxido como sendo padrão, sendo que os resultados são exibidos na Figura 10-8.

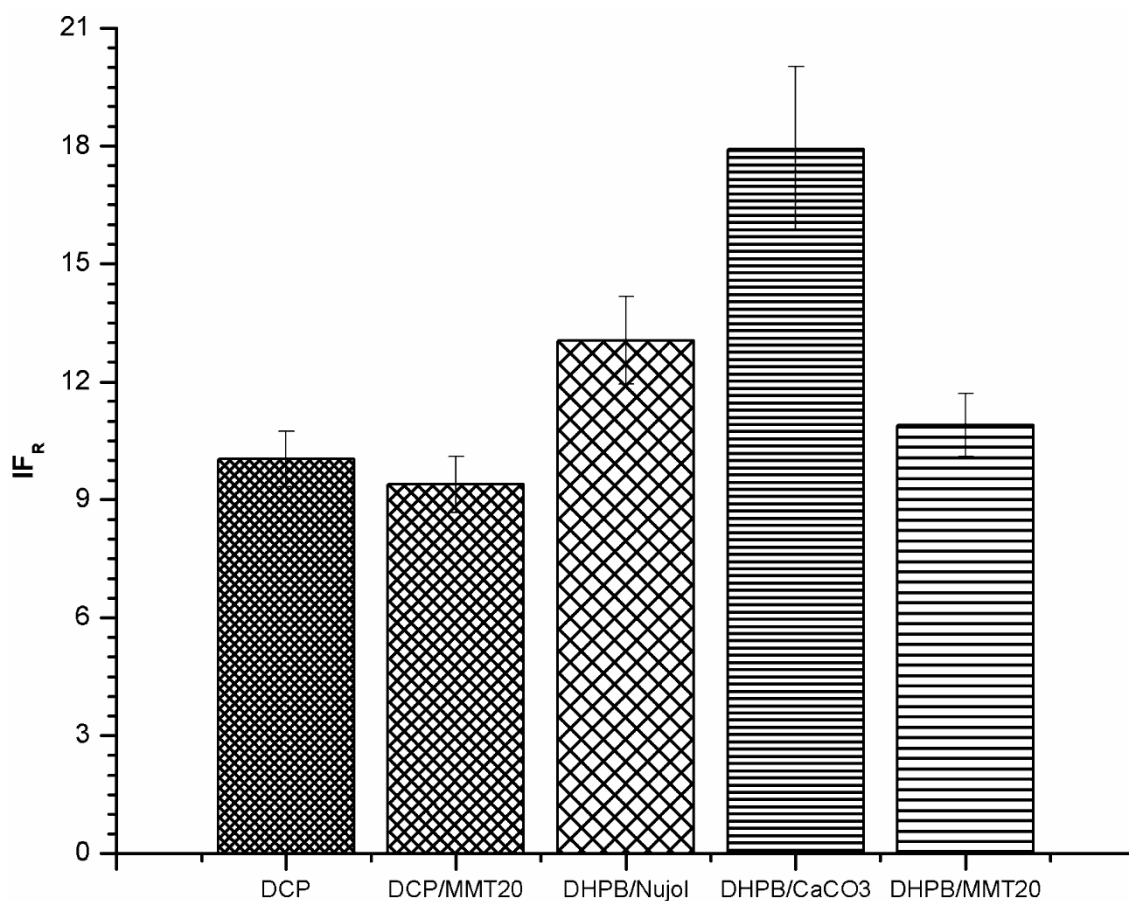


Figura 10-8. Comparação do aumento do índice de fluidez relativo para diferentes sistemas dispersivos utilizando-se 0,10 pcr de peróxido e tempo de reação de 7 min.

Nota-se, na Figura 10-8, que o DHPB apresenta uma maior capacidade de aumento do índice de fluidez se comparado ao DCP, como já havia sido observado. Analisando-se o DCP sob a forma de nanorreatores, dispersão em montmorilonita, nota-se uma diminuição na capacidade deste em aumentar o índice de fluidez do polímero, o que dá indícios de que

quando o DCP é disperso no meio sob a forma de nanorreatores, perde parte de sua capacidade de reduzir a massa molar.

Para o DHPB observa-se o mesmo comportamento, ou seja, quando é utilizada a montmorilonita como meio de dispersão há perda na capacidade redução de massa molar. Acredita-se que esta diminuição na capacidade de redução da massa molar esteja associada ou a uma menor quantidade de radicais peróxil no meio, devido a alguma dificuldade de difusão destes para a massa polimérica desde o interior da argila; ou alguma reação paralela entre os peróxidos e o agente modificador da argila, que compete com a reação de degradação do polipropileno. A comprovação das diferenças nas médias dos IF_R é exibida na Tabela 10-4.

É interessante notar que o uso do carbonato de cálcio, como estrutura suporte para o peróxido DHPB, atua de forma positiva, no sentido de aumentar o índice de fluidez. Kamath e Palys (1990), inclusive, recomendam o uso de peróxidos suspensos em carbonatos e argilas para garantir sua melhor dispersão na massa polimérica fundida e melhorar sua eficiência.

Todas as médias deste estudo comparativo foram analisadas por meio de t-test com auxílio do software Statistica, com um nível de significância de 5%. Todos os dados dos valores de p encontrados neste estudo são exibidos na Tabela 10-4.

Comparando-se os resultados de IF_R nas amostras com 0,10 pcr de DCP, observa-se que a amostra cujo dispersante do peróxido foi o nujol, apresentou um índice de fluidez maior, indicando uma maior eficiência deste meio da na dispersão do peróxido, levando a uma maior degradação do polipropileno.

É possível comparar diretamente apenas as médias do DCP e DHPB nas formulações de nanorreatores, pois os meios dispersivos são os mesmos. Nesta comparação fica evidente a maior eficiência mássica do DHPB na redução da massa molar do polipropileno, com relação ao DCP.

Tabela 10-4. Apresentação e comparação de médias dos índices de fluidez relativo para amostras de degradação controlada de polipropileno com 0,10 pcr de peróxido.

Sistema	IF_R	Desvio Padrão	Confronto de médias	p
DCP	10,03	0,71	DCP vs. DCP/MMT20	0,04
DCP/MMT20	9,39	0,71	DHPB/CaCO₃ vs. DHPB/Nujol	0,00
DHPB/CaCO₃	17,93	2,08	DHPB/CaCO₃ vs. DHPB/MMT20	0,00
DHPB/Nujol	13,06	1,12	DHPB/Nujol vs. DHPB/MMT20	0,00
DHPB/MMT20	10,90	0,80	DCP/MMT20 vs. DHPB/MMT20	0,00

A Figura 10-9 apresenta a evolução do desvio padrão das medidas de índice de fluidez e índice de fluidez relativo. Estes dados são apresentados, pois se observou uma tendência de aumento do desvio padrão com o aumento índice de fluidez. O gráfico mostra que, apesar do aumento do desvio com o aumento da medida, não existe uma tendência para o erro, sendo assim o erro pode ser considerado como aleatório e advindo da precisão do equipamento.

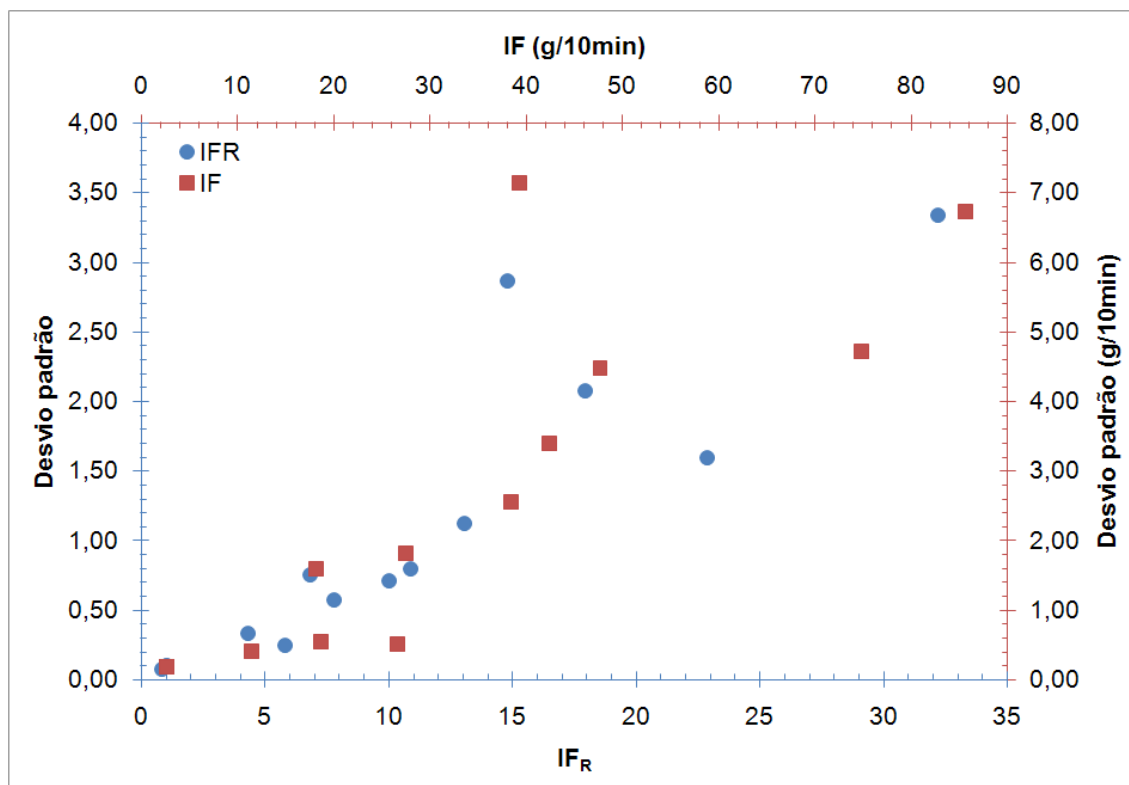


Figura 10-9. Evolução do desvio padrão para o índice de fluidez e o índice fluidez relativo.

10.4 Quantificação do nível de anidrido maleico graftizado em polipropileno

A proposta inicial do trabalho foi utilizar espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para quantificação do nível de graftização, ou anidrido maleico graftizado, (%AM), por meio de curva de calibração. No entanto, a análise dos espectros exibiu uma dificuldade: o deslocamento da banda de carbonila a valores inferiores a 1792 cm^{-1} .

Antes de iniciar o estudo de graftização foi produzido um padrão contendo 0,10 pcr de anidrido dodecenil succínico e 0,10 pcr de MMT20. O espectro FTIR deste padrão é apresentado na Figura 10-10 e mostra que não há alteração significativa na banda absorção de

carbonila para os grupos anidrido. Por consequência, admitiu-se que a técnica de FTIR seria adequada para a determinação da %AM.

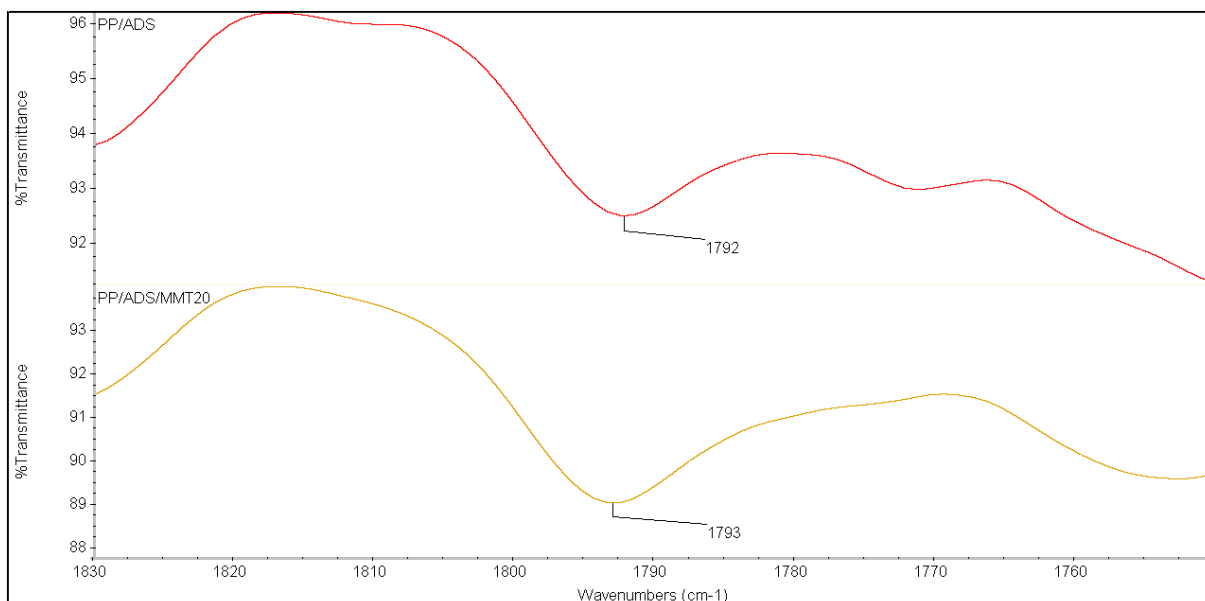


Figura 10-10. Espectro FTIR para amostras controles 0,10 pcr anidrido dodecenil succínico puro (ADS) e 0,10 pcr ADS + 0,10 pcr MMT20.

Entretanto, quando os primeiros espectros das formulações apresentadas na Tabela 9-6 (p. 73) foram analisados, observou-se uma tendência de redução do número de onda da banda de carbonila de anidrido, para diferentes valores. Tomando-se em conta que a amostra de controle possuía apenas 0,10 pcr de argila e as formulações da segunda etapa do trabalho possuíam entre 0,50 pcr e 1,00 pcr, levantou-se a possibilidade de alguma reação paralela entre o peróxido iniciador e o agente modificador das argilas.

Partindo-se desta hipótese, os espectros das composições contendo argila, sem modificador orgânico (BNa(0,50/2,0)T7), a alteração da banda não deveria ocorrer, porém, como exibido na Figura 10-11, houve deslocamento da banda do grupo carbonila, eliminando desta forma, a hipótese de que a alteração desta banda fosse consequência de uma reação paralela entre o peróxido e o agente modificador.

Uma vez que não se tinha informação sobre a alteração da banda decidiu-se que a melhor forma de quantificar a %AM era o método de titulação de grupos funcionais. Neste trabalho foram titulados os grupos ácidos e utilizou-se a técnica de contratitulação proposta por Bettini e Agnelli (1999).

Notou-se, durante a purificação das amostras, que as formulações nas quais não se utilizaram os nanorreatores (C0(1,00/2,0)T7 e B0(0,50/2,0)T7) apresentaram coloração branca, enquanto que os materiais purificados, dos demais sistemas, apresentavam uma coloração amarelada. Esta diferença nas colorações das amostras foi tomada como um

indicativo da presença de argila, mesmo após as purificações. Nos trabalhos de Shi et al. (2006a e b) não são citadas técnicas de remoção da argila, motivo pelo qual talvez os autores tenham optado pela titulação das amostras e não análise por meio de FTIR para quantificação de %AM, já que, aparentemente, a argila interfere em algum grau nos espectros obtidos.

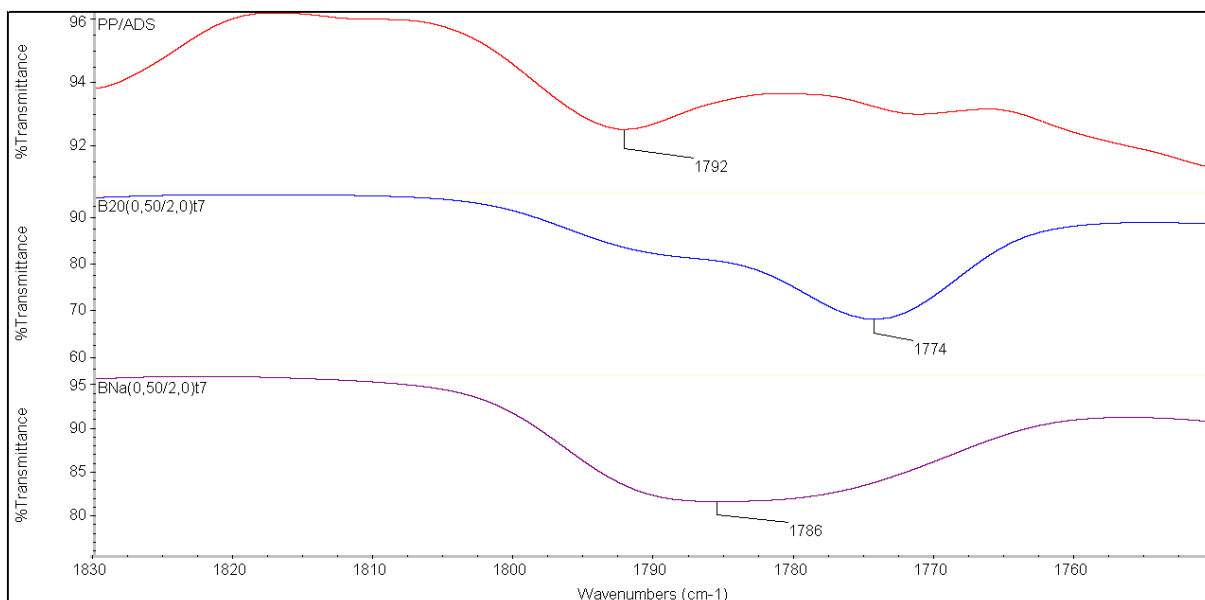


Figura 10-11. Espectros de FTIR para amostras BNa(0,50/2,0)t7 e B20(0,50/2,0)t7.

Desta forma, todas as formulações que foram apresentadas na Tabela 9-6 (p. 73) foram tituladas. Em vista da presença da argila, antes de se realizarem as titulações, foram titulados uma série de brancos com argila montmorilonita MMT15. Estes brancos foram preparados no misturador do Haake sob as mesmas condições de processamento das demais amostras. Elegeu-se esta última devido a maior quantidade de agente modificador contido. Foram tituladas três amostras contendo argila e uma livre de argila, para determinação da acidez induzida pelo processo e pela presença da argila. As formulações e os resultados são apresentados na Tabela 10-5.

Tabela 10-5. Porcentagem de acidez nos brancos e influência da presença de argila montmorilonita organicamente modificada (MMT15).

Amostra	C _{MMT15} (phr)	%Acidez	Desvio Padrão	Confronto de média	p
B0	0,00	0,07	0,008	B0 vs. B1	0,30
B1	0,05	0,08	0,010	B0 vs. B2	1,00
B2	0,50	0,07	0,012	B0 vs. B3	1,00
B3	1,00	0,07	0,016	B1 vs. B2	0,46
—	-	-	-	B1 vs. B3	0,53
—	-	-	-	B2 vs. B3	1,00

Observou-se, pelas titulações, que a presença da argila montmorilonita organicamente modificada não altera os resultados das titulações, sendo assim a técnica pode ser utilizada sem restrições. Desta forma, os valores de %AM não são afetados pela presença da argila, bastando subtrair dos valores determinados de %AM o valor de acidez do polipropileno puro. Os valores de %AM apresentados neste trabalho já apresentam a subtração da acidez do polipropileno.

Inicialmente foram solubilizadas amostras contendo 0,1g de material graftizado em 100 mL de xileno, por 1h na presença de 200 µL de água deionizada. Os resultados obtidos para um padrão com 0,10 pcr de ADS foram discrepantes. Não foi verificada reprodutibilidade nos resultados que apontaram para uma porcentagem de acidez de 10%, quando os valores corretos eram em torno de 1%.

Foi realizada então uma alteração no procedimento. A massa de amostra foi elevada para em torno de 0,5g/100mL xileno. Verificou-se, a partir deste ponto, reprodutibilidade dos resultados e coerência destes. Para a mesma amostra foi determinada uma acidez de 1,09% com desvio de 0,13%.

Outro problema encontrado foi o excesso de álcali adicionado. Excessos de álcali de aproximadamente 0,5 mL foram adicionados inicialmente para realização da contratitulação, porém levaram a erros na análise. Verificou-se, que com a adição desse volume de álcali em excesso, após a viragem da fenolftaleína, esta passava de violeta, coloração adquirida após a viragem, para incolor. Não será proposto nenhum mecanismo que explique o motivo das alterações nas colorações do indicador, mas está provavelmente ligado ao deslocamento do equilíbrio de alguma substância que se formou de forma paralela no meio. A partir desta observação decidiu-se pela redução do volume excesso de álcali para em torno de 0,2 mL, e não foi mais observado o fenômeno da segunda viragem do indicador. A Tabela 10-6, exibe os resultados das titulações para este grupo de amostras.

Outro fator que interferiu nas titulações foi a quantidade de indicador, estabelecida arbitrariamente como 3gotas. O uso de maior quantidade de fenolftaleína levou a formação de uma segunda fase, já que a fenolftaleína é preparada em solução etanol-água. Uma vez formada a segunda fase com indicador, não era observado o ponto de viragem deste. Ainda sobre o indicador, notou-se que este devia ser adicionado ao meio em temperaturas próximas a 80°C ou menores, pois se adicionado antes perdia sua capacidade de indicador não apresentando ponto de viragem, ou devido a evaporação de seu solvente ou devido a decomposição térmica deste.

Tabela 10-6. Resultados para as titulações dos grupos ácidos, utilizando-se 0,5g de amostra e 0,2mL excesso de álcali.

Sistema	Peróxido	Dispersante	C _{per} (pcr)	%AM	Desvio Padrão
BNa(0,50/2,0)t7	DHPB	MMTNa	0,50	0,61	0,029
B15(0,50/2,0)t7	DHPB	MMT15	0,50	0,64	0,010
B20(0,50/2,0)t7	DHPB	MMT20	0,50	0,54	0,028
CNa(1,00/2,0)t7	DCP	MMTNa	1,00	0,12	0,002
C15(1,00/2,0)t7	DCP	MMT15	1,00	0,11	0,014
C20(1,00/2,0)t7	DCP	MMT20	1,00	0,12	0,005
C00(1,00/2,0)t7	DCP	-	1,00	0,69	0,016
B00(0,50/2,0)t7	DHPB	-	0,50	0,69	0,014

Mesmo a técnica de titulação dos grupos sendo efetiva, e acarretando em pequenos desvios na medida, a técnica de FTIR não foi completamente abandonada e foram realizados os primeiros esforços na tentativa de extrair a argila residual do material.



(a)



(b)

Figura 10-12. Fotografia da amostra C15(1,00/2,0)t7, após purificação. Em (a) a amostra que antes da precipitação em acetona foi filtrada, em (b) amostra precipitada em acetona sem filtragem

A primeira tentativa foi a extração por meio de filtragem a quente. Nesta tentativa o material solubilizado foi filtrado à vácuo. A grande dificuldade desta técnica é o resfriamento da solução, que leva à precipitação do material polimérico e bloqueia os poros do filtro. Para diminuir a troca térmica, o funil de Büchner utilizado foi aquecido a 130°C e o material filtrado rapidamente. Não foi possível filtrar toda a solução (5g PP/L xileno), e fez-se necessária a troca dos papéis de filtro a cada 100mL, aproximadamente, de solução filtrada, pois estes ficavam saturados. A solução filtrada foi então resfriada e precipitou-se o material em acetona. O material resultante tinha coloração branca, dando indícios da eliminação da

argila (Figura 10-12). O material foi então prensado e submetido a ensaio de FTIR, seguindo os padrões estabelecidos para este trabalho. O espectro obtido é exibido na Figura 10-13.

Como pode ser observado não houve praticamente deslocamento da banda. Associou-se o não deslocamento a uma possível passagem da argila durante as trocas de filtro, por isso realizou-se mais uma tentativa de extrair a argila de forma física.

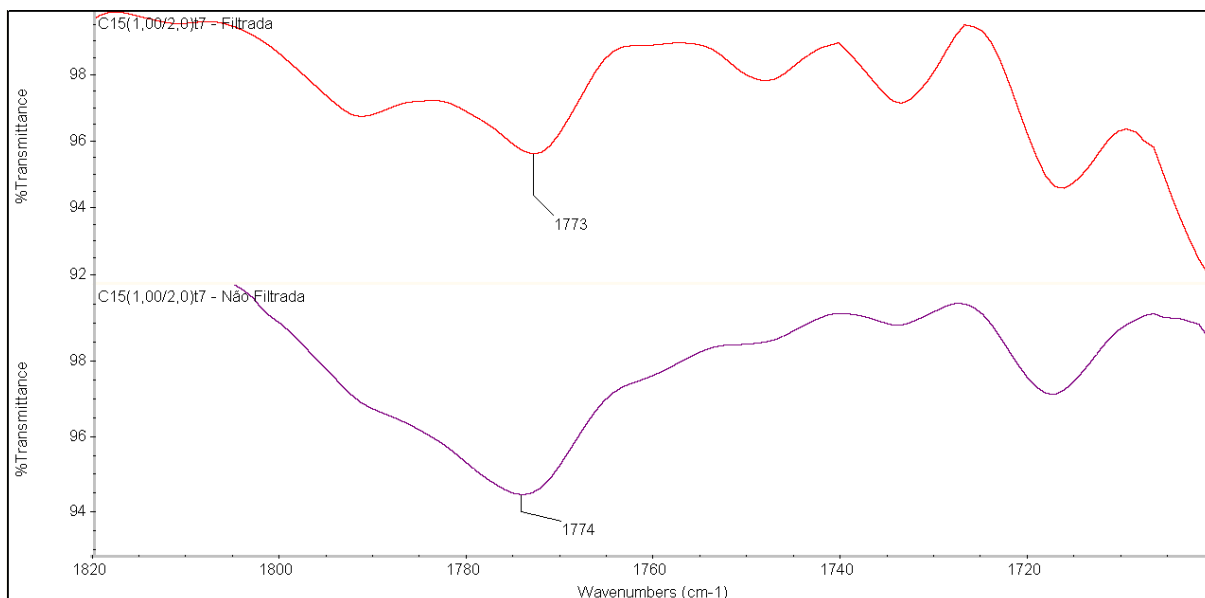


Figura 10-13. Espectros de FTIR para a amostra controle C15(1,00/2,0)t7, com e sem filtragem.

A nova tentativa consistiu em solubilizar as amostras graftizadas utilizando um sistema de cartucho de celulose com sohxlet. Os cartuchos utilizados são de celulose e permitem a passagem do solvente, porém a argila deve ficar retida em suas tramas, uma vez que não é solúvel em xileno, apenas é arrastada. Com base no tamanho da argila, que apresenta apenas uma dimensão nanométrica, esperava-se que esta ficasse retida no cartucho.

Observaram-se dois fatos com a extração em sohxlet: a solubilização do polipropileno é mais lenta, o que exige que a extração leve mais tempo, o que por consequência pode levar a uma maior degradação do material; além disso, não houve alteração na banda. Na Figura 10-14, estão os espectros da amostra solubilizada normalmente, e a solubilizada com o uso do cartucho de celulose.

Com base nos espectros, conclui-se que a alteração da banda não é, então provocada pela presença da argila no sistema, uma vez que a possibilidade de que esta tenha percolado 5mm da parede de celulose, durante a extração, seja remota.

Sendo a argila o único diferencial do sistema, com relação aos sistemas já estudados por outros autores, não há outro fator que possa ser associado ao deslocamento da banda de carbonila.

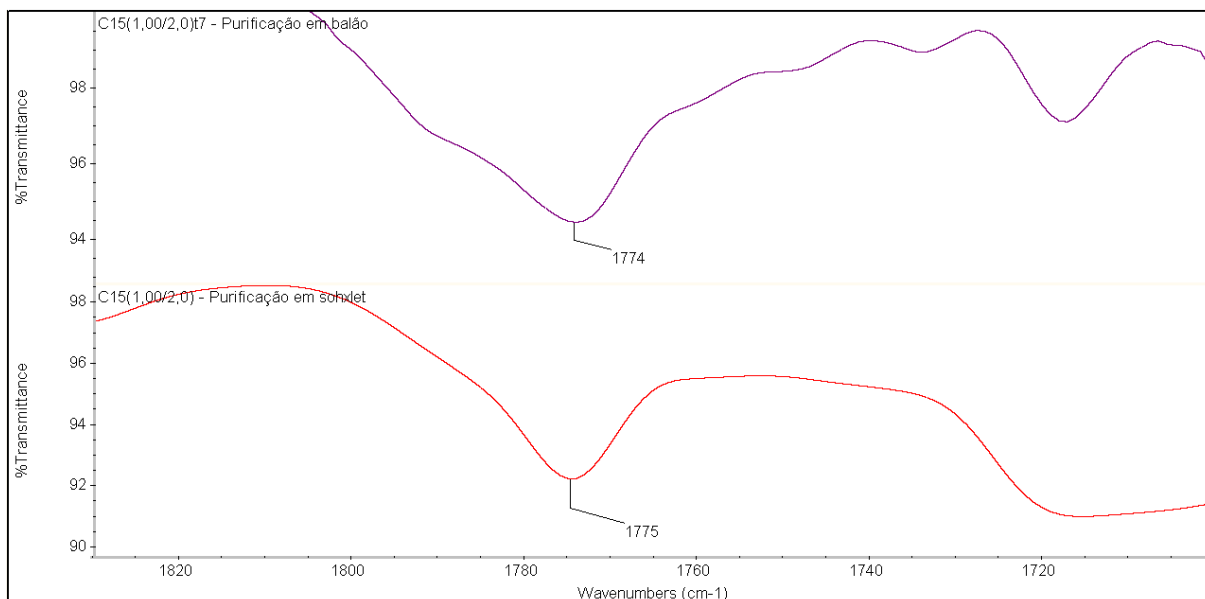


Figura 10-14. Espectros para amostra C15(1,00/2,0)t7, purificada em balão e em extrator sohxlet.

Decidiu-se, então, por uma análise na região da banda alterada. Os espectros analisados exibem uma banda bastante larga, na região de interesse, que possui certa irregularidade, motivo pelo qual o espectro infravermelho da amostra controle foi submetido a um processo de deconvolução na região. Como resultado observou-se que a banda presente nos espectros era na verdade a sobreposição de outras bandas.

A partir desta observação realizou-se em todas as amostras deste trabalho um processo de ajuste de curvas. O processo consiste em decompor a banda presente no material nas diversas bandas que a compõem. Este processo foi utilizado por Sclavons et al. (2005) para análise dos espectros de forma quantitativa. Assumiu-se que as bandas poderiam ser representadas por uma função Gaussiana, o parâmetro de ajuste controlado foi o erro residual, que é diferença das diversas curvas de ajuste e banda original do espectro. Após o processo de ajuste, cada banda teve a linha de base corrigida por uma função linear e mediram-se sua altura e localizou-se seu pico.

O ajuste de curva também foi realizado para a banda de 1167 cm^{-1} , já que esta se apresenta associada a outra banda, o que compromete a leitura correta de sua altura. Os índices de carbonila (IC) foram estimados de acordo com a equação de Bettini e Agnelli (2000):

$$IC = \frac{A_{1792}}{A_{1167}} \quad (47)$$

O processo de ajustes de curvas é feito automaticamente pelo software Ominic, e exige apenas o estabelecimento dos parâmetros e acompanhamento do espectro residual. A primeira

etapa para o ajuste de curvas é a deconvolução destas na região de interesse para determinação do número de bandas combinadas. A deconvolução não pode ser utilizada de forma quantitativa, pois distorce o espectro, sendo utilizada apenas na determinação do número de bandas que devem ser ajustadas.

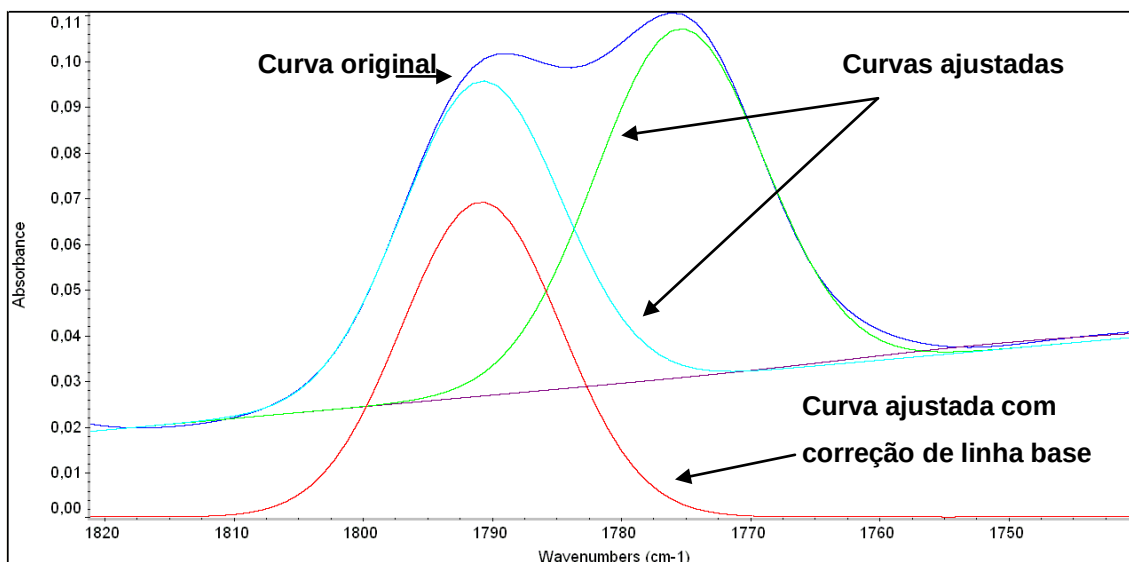


Figura 10-15. Ajuste de curvas para região de carbonila (amostra: C20(0,10/4,0)t7). Observa-se a presença de duas bandas sobrepostas na região.

Após a determinação do número de bandas utiliza-se a opção “peak resolve” do software e estabelecem-se os parâmetros, que para este trabalho foram: ajuste gaussiano das bandas e alta sensibilidade do ajuste (ajuste polinomial de 6º ordem), as demais configurações não foram alteradas.

Uma vez feito o ajuste obtém-se um conjunto de curvas, sendo que a soma destas é igual à banda original, que foi decomposta no ajuste, como pode ser visualizado na Figura 10-15. Uma vez que a banda de interesse foi encontrada, fez-se a correção automática da linha base e mediram-se sua altura e área.

Para validar o processo de ajustes de curva utilizou-se a lei de Lambert-Beer, que garante que a relação das absorvâncias é linearmente dependente da relação entre as concentrações dos grupos funcionais. Em %AM a relação do IC pode ser escrita como:

$$IC = \varepsilon \frac{\%AM}{100 - \%AM} \quad (48)$$

Na Figura 10-16 é exibida a curva ajustada para os dados coletados neste trabalho. Observa-se que os ajustes de curva foram satisfatórios, já que conduziram a uma curva com coeficiente de relação (R^2) de 0,9324 e desvio padrão associado para o valor de ε de 0,006.

Assim sendo, a metodologia de ajustes de curva pôde ser adotada para a determinação dos IC, permitindo, desta forma, o uso de FTIR na determinação da %AM.

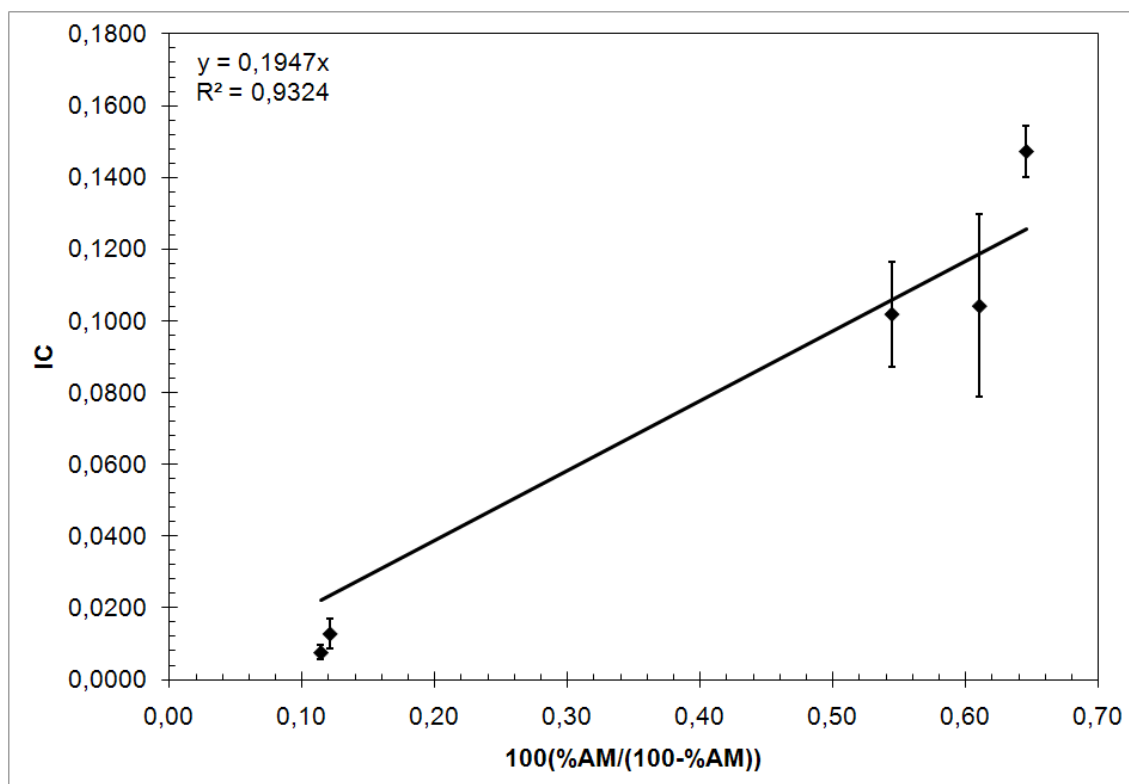


Figura 10-16. Curva de relação entre %AM e o IC de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

A superposição das bandas é provável fruto dos processos de suavização das curvas (smooth), que são realizados para diminuir o ruído no espectro. Adotou-se como padrão, logo no início do trabalho utilizar tanto a correção de linha base, como a suavização, com os padrões do software Omnic, usando as funções automáticas deste.

A curva de calibração utilizada para determinação da %AM é apresentada na Figura 10-17. Será utilizada a curva de calibração obtida por Bettini e Agnelli (1999), pois houve uma série de contratemplos que prejudicaram a obtenção da curva de calibração. A curva de Bettini e Agnelli (1999) será utilizada, pois os resultados de IC em função da %AM das amostras graftizadas tituladas apresentam-se próximos a curva de calibração dos autores.

Os padrões, foram processados para este trabalho, foram preparados na ausência de nitrogênio, o que pode ter alterado os valores de acidez determinados por titulação, devido ao surgimento de grupos carbonílicos oriundos da oxidação do material.

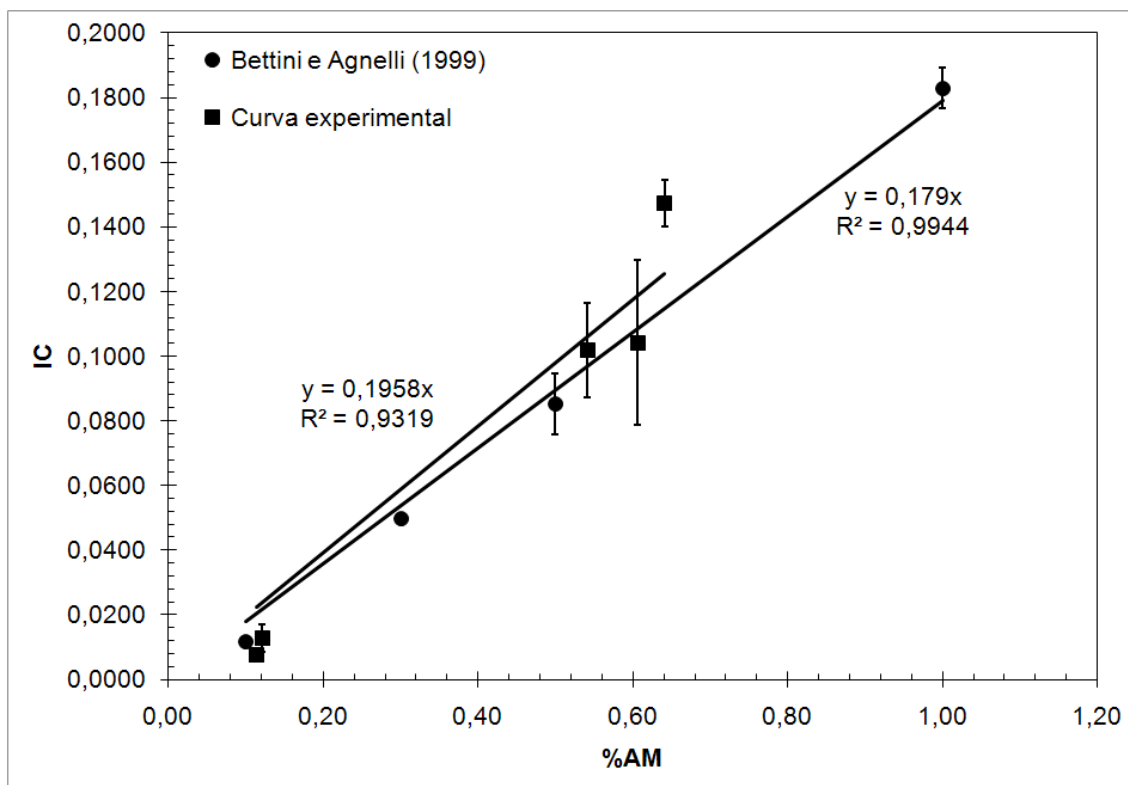


Figura 10-17. Curva de correlação entre IC e %AM obtida por Bettini e Agnelli (2000) e a curva de IC e %AM para amostras tituladas.

Houve também a quebra da bureta automática, o que acarretou em uma série equívocos na determinação de %AM, pois fez-se necessária a adição de volumes fixos de álcali com pipeta. Em algumas amostras o volume de álcali excesso foi muito elevado levando a erros na determinação dos pontos de viragem na titulação.

Quando as amostras foram submetidas à análise de espectrometria por infravermelho observou-se que o sistema do dessecador apresentava algum ponto aberto, pois todas as amostras apresentaram bandas intensas em 1710 cm^{-1} , resultado de absorção de umidade. Acredita-se que parte da umidade absorvida possa ter se incorporado as amostras durante o processamento, sendo oriunda da umidade do ar.

10.5 Estudo da graftização de anidrido maleico em polipropileno na presença de nanopartículas

Foram realizadas duas séries, preliminares, de experimentos de graftização de anidrido maleico na presença dos nanorreatores. A primeira série teve como objetivo verificar a real capacidade dos nanorreatores de montmorilonita e peróxido de aumentarem o rendimento da reação de graftização. A segunda série estudou o tipo de nanorreator mais adequado à

graftização do anidrido maleico em polipropileno. As formulações estudadas, para a primeira série de graftizações, são apresentadas na Tabela 9-5 (p. 72).

As duas primeiras formulações apresentadas são formulações de controle, contendo peróxido puro, ou no caso do DHPB em solução líquida. As condições de processamento foram: temperatura de 180°C, tempo de reação de 7 min, atmosfera de nitrogênio corrente e rotação de 50 rpm nos rotores.

Os resultados das porcentagens de anidrido maleico graftizado no polipropileno (%AM) são exibidos na Figura 10-18. Observa-se, pelos resultados obtidos, que o DHPB é, nas condições estudadas, o melhor agente iniciador para a graftização de anidrido maleico no polipropileno, já que os sistemas onde foi utilizado apresentaram níveis de graftização superiores aos sistemas utilizando DCP.

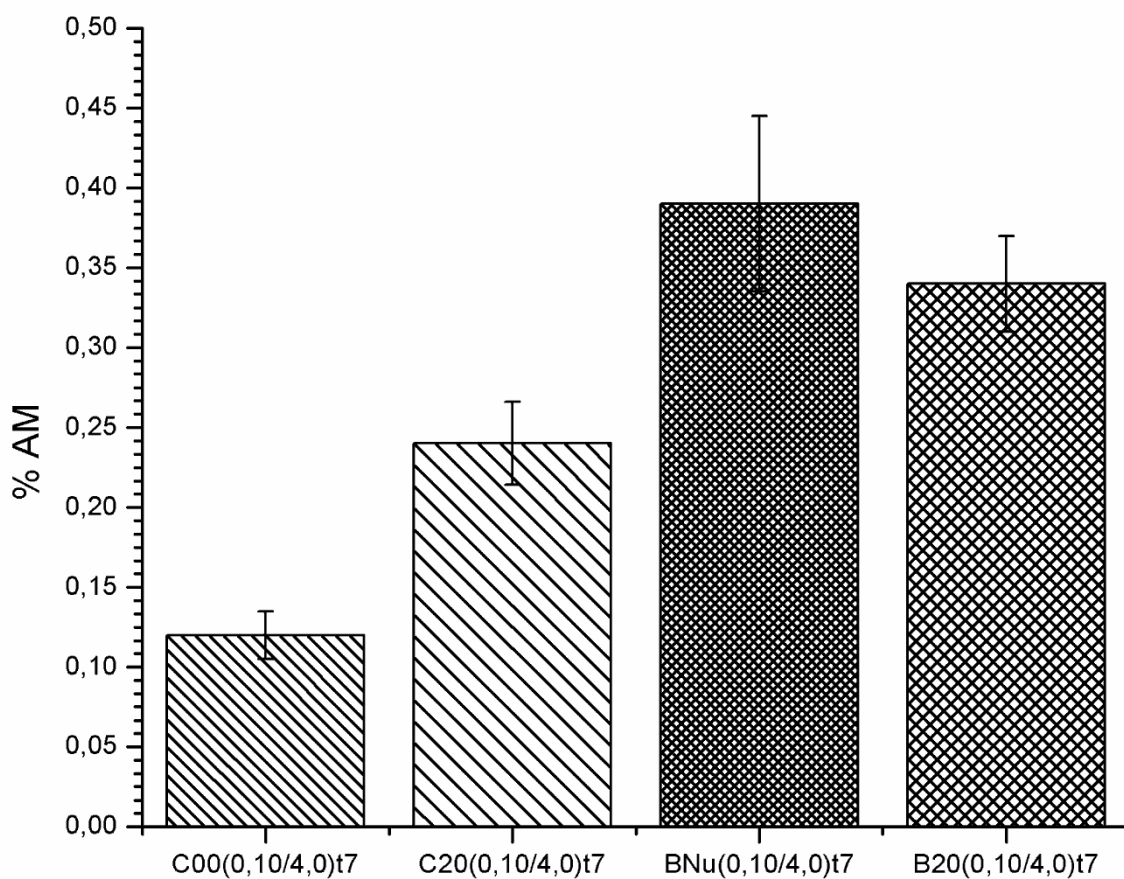
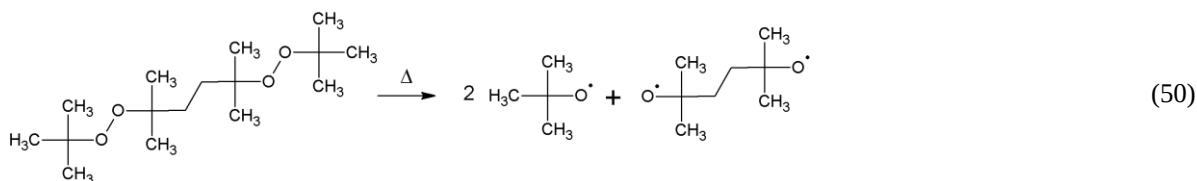


Figura 10-18. %AM na primeira série de graftizações. Condições: 0,1 pcr de peróxido, 4,0 pcr de anidrido maleico, tempo de reação de 7 min, rotação de 50 rpm nos rotores, atmosfera de nitrogênio e temperatura de 180°C.

A análise estatística dos resultados, apresentada na Tabela 10-7, revela que apenas as amostras BNu(0,10/4,0)t7 e B20(0,10/4,0)t7 possuem médias sem diferença significativa, ou seja, o uso da montmorilonita como agente dispersante para o DHPB não apresentou alteração nas %AM.

Amostra	%AM	Desvio Padrão	Confronto de médias	p
BNu(0,10/4,0)t7	0,39	0,055	BNu(0,10/4,0)t7 vs. C00(0,10/4,0)t7	0,01
C00(0,10/4,0)t7	0,12	0,015	BNu(0,10/4,0)t7 vs. C20(0,10/4,0)t7	0,01
C20(0,10/4,0)t7	0,24	0,026	BNu(0,10/4,0)t7 vs. B20(0,10/4,0)t7	0,24
B20(0,10/4,0)t7	0,34	0,030	C00(0,10/4,0)t7 vs. C20(0,10/4,0)t7	0,00
-	-	-	C00(0,10/4,0)t7 vs. B20(0,10/4,0)t7	0,00
-	-	-	C20(0,10/4,0)t7 vs. B20(0,10/4,0)t7	0,01

Por outro lado a %AM obtida com a utilização do DCP é inferior a %AM obtida quando é utilizado o DHPB. Acredita-se que esta diferença esteja na estequiometria da decomposição térmica dos peróxidos:



104

$$C_{rad_{DCP}} = \frac{2m_{DCP}}{MM_{DCP}} \quad (51)$$

$$C_{rad_{DHPB}} = \frac{4m_{DHPB}}{MM_{DHPB}} \quad (52)$$

Onde m é a massa de peróxido utilizado e MM é a massa molar deste. As massas molares⁹ para o DCP e DHPB são, respectivamente, 270,40 g/mol e 290,44 g/mol.

Analisando-se a Figura 10-19, observa-se uma tendência similar para o IF_R para o DHPB e o DCP. Os testes estatísticos (Tabela 10-8) mostram que existem diferenças significativas nos valores de IF_R . De acordo com os testes estatísticos¹⁰ realizados, o DCP apresenta uma maior eficiência em base molar com relação ao DHPB, independentemente do meio no qual este último esteja dispersos. Esta maior eficiência do DHPB, com relação ao DCP, está provavelmente ligada ao maior número de radicais peroxil liberados por este peróxido.

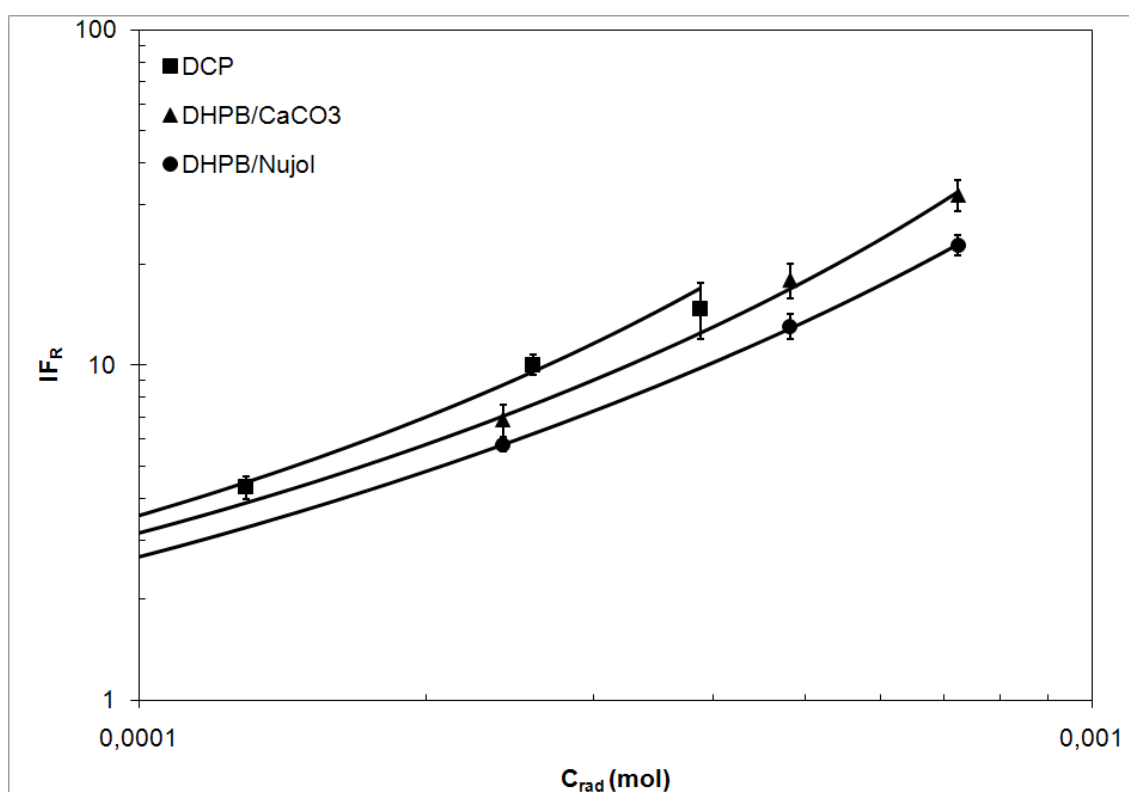


Figura 10-19. Variação do índice de fluidez relativo em função do número de radicais gerados.

Com base nesta conclusão alterou-se a forma como os peróxidos passaram a ser comparados. Em vez de realizar-se a comparação de eficiência adicionando-se quantidades iguais de peróxido em massa, decidiu-se manter uma equivalência molar.

⁹ Dados fornecidos pelo fabricante.

¹⁰ F-test de comparação de diferença de médias com distribuição normal bilateral. Testes realizados com o software Statística.

Tabela 10-8. Comparação das médias de IF_R para as amostras processadas com 0,10 pcr de DCP e 0,05 pcr de DHPB (~260μmol de sítios reativos).

Sistema	IF _R	Desvio Padrão	Confronto de médias	p
DCP	10,03	0,70	DCP vs. DHPB/CaCO ₃	0,00
DHPB/CaCO ₃	6,85	0,75	DCP vs. DHPB/Nujol	0,00
DHPB/Nujol	5,79	0,24	DHPB/CaCO ₃ vs. DHPB/Nujol	0,00

A segunda série de graftizações foi feita sob as mesmas condições de processamento que a primeira, porém foram alterados os níveis de peróxido e de anidrido maleico. Devido a possibilidade de formação de segunda fase, durante o processamento pelo excesso de anidrido maleico, a quantidade deste foi diminuída. Esta hipótese havia sido sugerida nos trabalhos de Bettini e Agnelli (1999a e b). O nível de peróxido foi aumentado a fim de obter valores mais expressivos no nível de graftização e para se trabalhar nos níveis de peróxido utilizados na literatura para o DCP (Ho, 1999 e Shi et al, 2001, 2006a e 2006b). Formulações estudadas são apresentadas na Tabela 9-6 (p. 73).

As formulações estudadas, nesta etapa do trabalho, tiveram como objetivo auxiliar na determinação do tipo de nanorreator mais adequado à graftização de anidrido maleico em polipropileno. Cada tipo de nanorreator é composto de um tipo de peróxido e um tipo de argila montmorilonita. Foram estudadas três argilas montmorilonitas: montmorilonita sódica e duas argilas montmorilonita organicamente modificadas, que diferem nas quantidades de agente modificador adicionado. Supõem-se que, as argilas modificadas organicamente, por serem mais compatíveis com o polímero, resultarão em melhor dispersão dos agentes iniciadores, peróxidos e, portanto, levarão a maiores níveis de graftização.

As amostras desta série também foram utilizadas para a validação da técnica de determinação da %AM por meio de FTIR.

As %AM para os diversos tipos de nanorreatores são exibidas na Figura 10-20. De acordo com os dados obtidos, os nanorreatores contendo DCP apresentaram menor %AM se comparados aos sistemas contendo DHPB.

Uma análise comparativa entre as formulações onde se utilizou DCP como agente iniciador é feita na Figura 10-21 e na Tabela 10-9. Observa-se que, para um nível de significância de 5%, que as formulações CNa(1,00/2,0)t7, C15(1,00/2,0)t7 e C20(1,00/2,0)t7 não apresentam diferenças significativas na %AM, ou seja, para o DCP, não há interferência no grau de modificação da argila, no que se diz respeito ao aumento no nível de graftização.

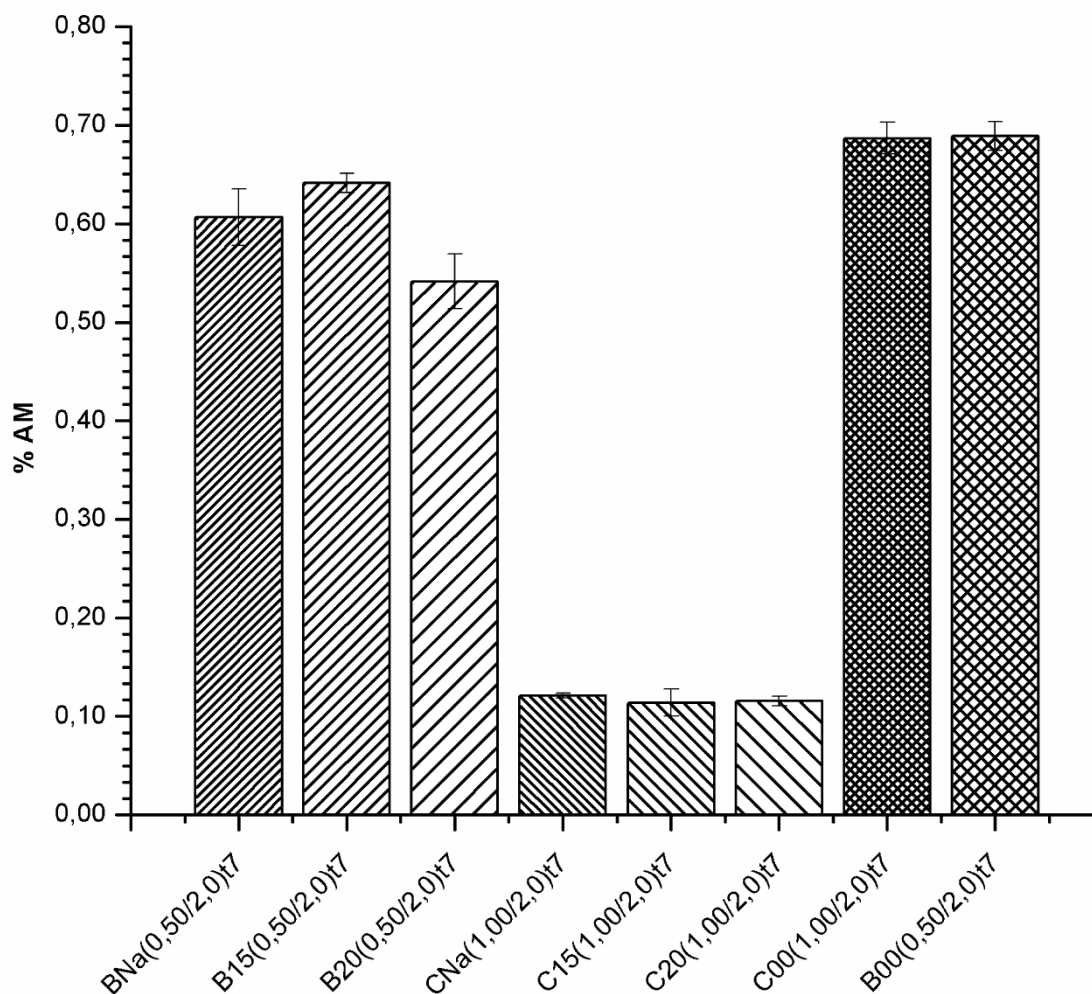


Figura 10-20. Porcentagem de anidrido maleico graftizados em polipropileno (%AM) para diferentes sistemas de nanorreatores. Resultados obtidos por meio de titulação de grupos ácidos.

Observou-se, entretanto, ao contrário do esperado, uma redução estatisticamente significativa na %AM com a utilização dos nanorreatores. Observa-se uma queda de 0,57% no valor de %AM nas formulações com nanorreatores, se comparados a formulação C00(1,00/2,0)t7, onde se utilizou DCP puro.

Tabela 10-9. Apresentação e comparação de médias para %AM nos sistemas utilizando-se DCP como agente iniciador.

Sistema	%AM	Desvio Padrão	Confronto de média	p
CNa(1,00/2,0)t7	0,12	0,002	CNa(1,00/2,0)t7 vs. C15(1,00/2,0)t7	0,87
C15(1,00/2,0)t7	0,11	0,014	CNa(1,00/2,0)t7 vs. C20(1,00/2,0)t7	1,00
C20(1,00/2,0)t7	0,12	0,005	CNa(1,00/2,0)t7 vs. C00(1,00/2,0)t7	0,00
C00(1,00/2,0)t7	0,69	0,016	C15(1,00/2,0)t7 vs. C20(1,00/2,0)t7	0,31
—	-	-	C15(1,00/2,0)t7 vs. C00(1,00/2,0)t7	0,00
—	-	-	C20(1,00/2,0)t7 vs. C00(1,00/2,0)t7	0,00

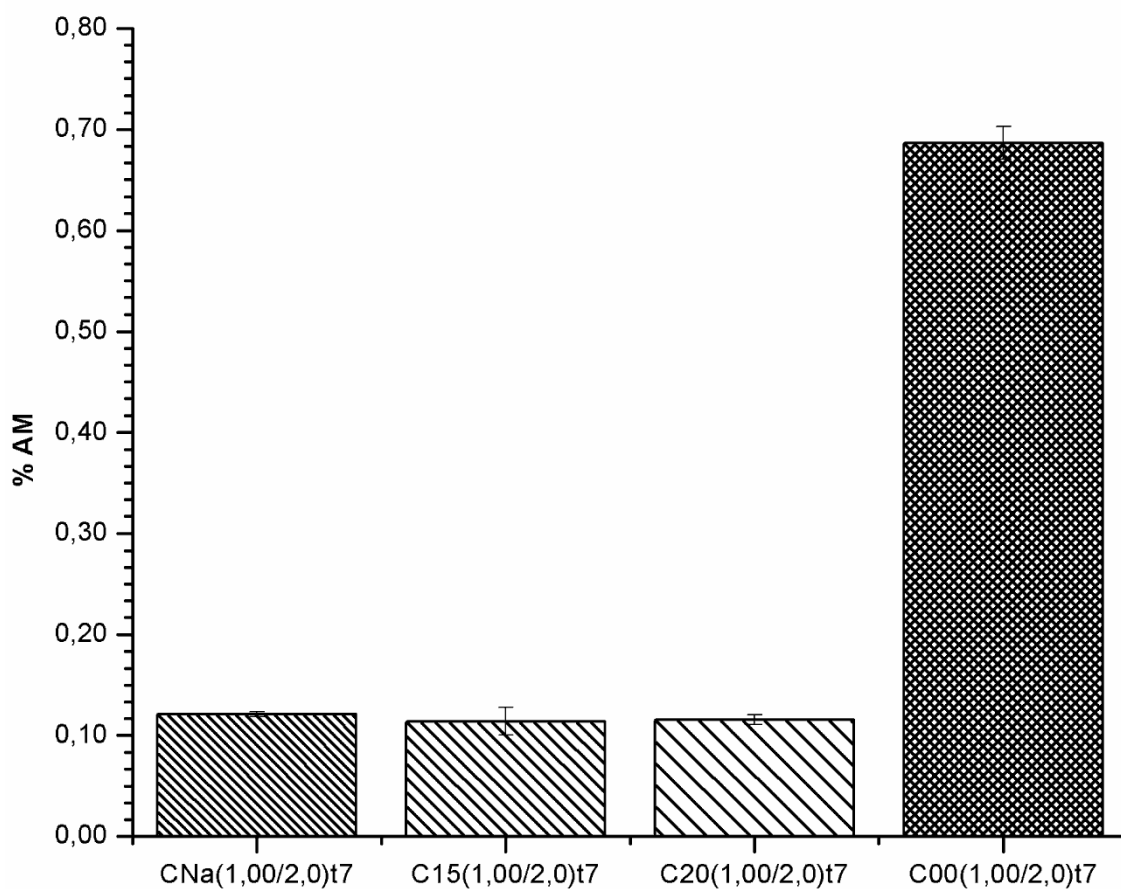


Figura 10-21. Comparação entre as %AM para as formulações utilizando-se DCP como agente iniciador.

Tabela 10-10. Apresentação e comparação de médias para %AM nos sistemas utilizando-se DHPB como agente iniciador.

Sistema	%AM	Desvio Padrão	Confronto de média	p
BNa(0,50/2,0)t7	0,61	0,029	BNa(0,50/2,0)t7 vs. B15(0,50/2,0)t7	0,17
B15(0,50/2,0)t7	0,64	0,010	BNa(0,50/2,0)t7 vs. B20(0,50/2,0)t7	0,04
B20(0,50/2,0)t7	0,54	0,028	BNa(0,50/2,0)t7 vs. B00(0,50/2,0)t7	0,01
B00(0,50/2,0)t7	0,69	0,014	B15(0,50/2,0)t7 vs. B20(0,50/2,0)t7	0,00
-	-	-	B15(0,50/2,0)t7 vs. B00(0,50/2,0)t7	0,01
-	-	-	B20(0,50/2,0)t7 vs. B00(0,50/2,0)t7	0,00

Analisando-se as formulações com DHPB (Figura 10-22 e Tabela 10-10), observa-se que apenas as formulações BNa(0,50/2,0)t7 e B15(0,50/2,0)t7, onde utilizaram-se, respectivamente, as argilas MMTNa e MMT15 apresentam a mesma %AM. A amostra B20(0,50/2,0)t7, que apresentou uma queda de aproximadamente 0,15% no valor de %AM, com relação a amostra B00(0,50/2,0)t7, usada como referência. Sendo assim, para o DHPB,

aparentemente há alguma influência do tipo de argila utilizada na preparação dos nanorretores, porém tal influência não é clara, já que a maior eficiência dos nanorretores se deu nos extremos estudados, ou seja, com a argila sem modificação e a argila com maior nível de modificação.

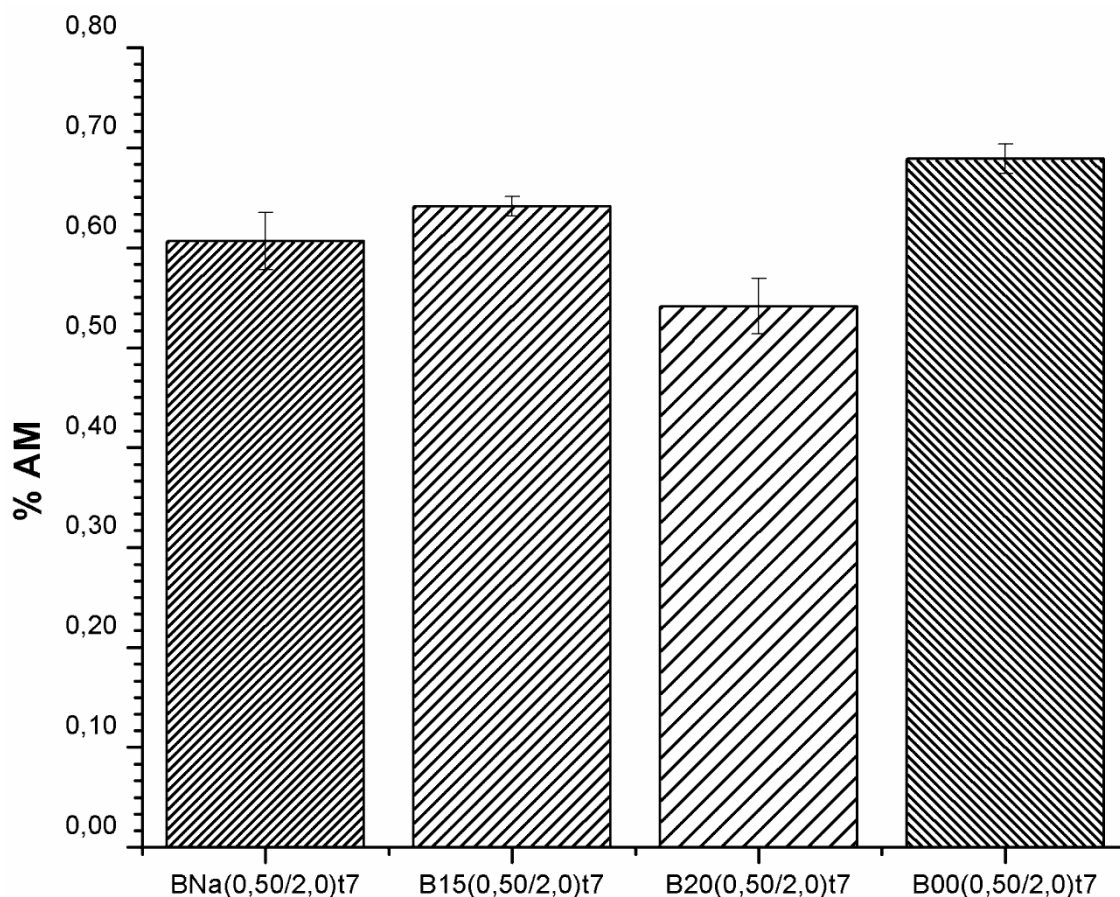


Figura 10-22. Comparação entre as %AM para as formulações utilizando-se DHPB como agente iniciador.

Além da análise do nível de graftização, é importante o acompanhamento da redução da massa molar durante o processamento, pois se acredita que a redução da massa molar do polipropileno, durante a graftização, seja responsável por não se atingir os níveis de reforços esperados em compósitos.

Uma maneira de acompanhar a redução da massa molar é por meio de medidas de viscosidade. Assim como as medidas de índice de fluidez, as medidas do torque final durante o processamento são uma medida indireta da viscosidade do material no estado fundido. Quanto maior o torque final durante o processamento, maior é a viscosidade do fundido, e provavelmente maior a massa molar do polímero.

Realizou-se uma análise dos torques no final do processamento para cada formulação, e fez-se uma comparação com os níveis de graftização. Os resultados são apresentados na

Figura 10-23 e, mostram que o torque no final do processamento é menor para os maiores níveis de graftização.

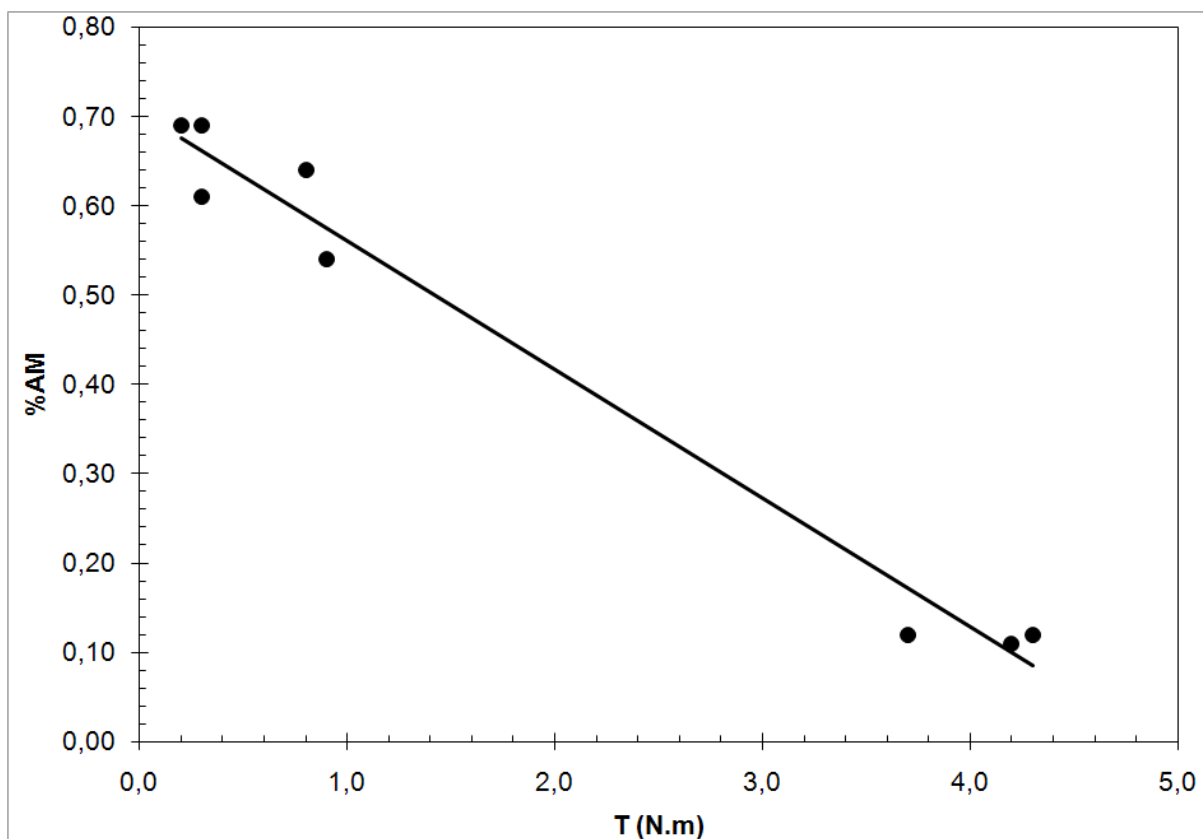
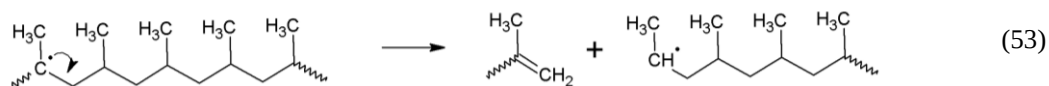


Figura 10-23. Relação entre %AM e torque no final (T) do processamento para os sistemas de nanorreatores estudados.

A relação entre os baixos torques finais e o maior grau de graftização pode ser um indicativo sobre onde os monômeros de anidrido maleico se adicionam nas cadeias. Um menor torque final é indicio de degradação do polímero. A degradação do polipropileno, por ação de um peróxido gera, segundo os mecanismos sugeridos na literatura (SHI et al., 2006a e b), um macrorradical secundário de polipropileno com exibido na equação (53) e uma cadeia com insaturação.



Tanto o macrorradical secundário, como a insaturação, são regiões suscetíveis a reagirem com os radicais de anidrido maleico. Desta forma, se o material apresentar-se muito degradado, é possível que uma quantidade significativa de anidrido maleico tenha se adicionado aos finais de cadeia, após as reações de quebra desta. Outra hipótese é a reação de transferência interna de hidrogênio para terminação do radical succínico, do anidrido maleico que se adicionou a cadeia, levando à formação de uma macrorradical de polipropileno, que

pode se estabilizar por meio de uma reação de terminação por desproporcionamento (BETTINI; AGNELLI, 1999a e b).

Com relação aos peróxidos puros concluiu-se que ambos são adequados à graftização do anidrido maleico no polipropileno, já que apresentaram torque no final do processamento próximos e níveis de graftização estatisticamente iguais ($p=0,00$).

Com os dados coletados conclui-se que os nanorreatores de DHPB são mais eficientes que os nanorreatores de DCP para graftização de anidrido maleico no polipropileno, porém, com relação ao DHPB puro não houve ganhos na %AM com a utilização dos nanorreatores de DHPB.

Um fato que chamou a atenção durante o desenvolvimento deste trabalho foi a diminuição expressiva da %AM quando o DCP foi disperso no meio sob a forma de nanorreatores, o que contradiz a literatura a respeito. Além disso, obteve-se uma %AM maior na formulação onde se utilizou 0,2 pcr de DCP/MMT20 e 4 pcr de anidrido maleico (C20(0,10/4,0)t7), com relação a formulação utilizando-se 2 pcr de DCP/MMT20 e 2 pcr de anidrido maleico (C20(1,00/2,0)t7), os valores de %AM para as amostras foram, respectivamente, de 0,24% e 0,12%. Em vista disto, o sistema MMT20 foi tomado como foco de estudo, com o objetivo de elucidar de que forma a concentração de nanorreatores e de anidrido maleico influem na %AM. Além das variáveis de concentração, avaliou-se também a influência do tempo de reação.

Uma análise comparativa entre as duas séries de graftização mostram não apenas diferenças no nível de graftização, como também, diferenças nos torques finais obtidos. As amostras processadas na segunda série de graftizações apresentaram um torque no final do processamento mais elevado, com relação às amostras da primeira série, o que indica uma menor redução de massa molar. O menor nível de graftização e menor redução de massa molar indicam que o peróxido perdeu sua reatividade, isso apenas foi observado para as amostras com DCP. Associou-se este fato à estocagem do material, pois o tempo decorrido entre a produção dos nanorreatores e sua utilização foi de quase dois meses. Conseqüentemente, adotou-se como padrão a utilização imediata dos nanorreatores, a partir deste ponto, de forma evitar-se a influência do tempo de armazenagem dos nanorreatores no processo.

De acordo com a regressão obtida para o sistema nas condições da amostra¹¹ C20(1,00/20)t7 o valor de %AM a ser obtido deveria ser próximo a 0,80%. Não é possível utilizar a regressão para a estimativa do valor de %AM para a amostra C20(0,10/4,0)t7, pois a quantidade de peróxido utilizada para esta amostra não se encontra no intervalo de validade da regressão.

A decomposição acelerada do peróxido, sob a forma de nanorreatores, durante a armazenagem do material foi uma variável não esperada, que deve ser levada em conta, já que isso compromete a utilização dos nanorreatores. Como padrão, o tempo entre a preparação e a utilização dos nanorreatores foi de seis a sete dias, para garantir a mesma eficiência do peróxido nas formulações. Os nanorreatores foram estocados em dessecadores, sob vácuo, a temperatura ambiente em armários sem incidência de luz.

10.6 Planejamento experimental

Nesta parte do trabalho se encontra o estudo da influência das variáveis de concentração de peróxido, concentração de anidrido maleico e tempo de reação, na %AM e na viscosidade do copolímero obtido.

10.6.1 Análise do nível de graftização de anidrido maleico na presença de nanopartículas

A porcentagem de anidrido maleico graftizado em polipropileno (%AM), também denominada nível de graftização, foi analisada por espectrometria de infravermelho, através do índice de carbonila (IC). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10-11.

As análises das influências da concentração de peróxido, da concentração de anidrido maleico e do tempo de reação, foram realizadas por meio de um planejamento fatorial em dois níveis com ponto central, que pode ser estendido para um planejamento de composto central.

O modelo inicial foi analisado como “composto central”, com auxílio do software Statistica. O software automaticamente identifica as variáveis e, por rotinas pré-programadas, estima um primeiro ajuste. O ajuste inicial, para a superfície de resposta, utilizado foi um modelo com efeitos de segunda ordem e interações dois a dois entre os fatores.

¹¹ A análise de superfície de resposta é apresentada a na seção 10.6, a equação de regressão para o cálculo de %AM é exibida na equação (54).

Tabela 10-11. Dados de índice de carbonila (IC) e porcentagem de anidrido maleico graftizado(%AM), para as formulações do planejamento experimental

Amostra		IC	%AM	Amostra		IC	%AM
C20(0,50/2,0)t7	a	0,1026	0,5731	C20(1,50/2,0)t15	a	0,0803	0,4487
	b	0,1067	0,5962		b	0,0768	0,4289
	c	0,1061	0,5930		c	0,0817	0,4565
C20(0,50/5,0)t7	a	0,0820	0,4582	C20(1,50/5,0)t15	a	0,0913	0,5101
	b	0,0888	0,4962		b	0,0835	0,4665
	c	0,0801	0,4473		c	0,0839	0,4686
C20(1,50/2,0)t7	a	0,1797	1,0037	C20(1,00/3,5)t11	a	0,1151	0,6429
	b	0,1787	0,9982		b	0,1176	0,6570
	c	0,1835	1,0250		c	0,1105	0,6173
C20(1,50/5,0)t7	a	0,1602	0,8948	C20(1,00/3,5)t11*	a	0,1196	0,6680
	b	0,1773	0,9905		b	0,1158	0,6472
	c	0,1543	0,8622		c	0,1275	0,7124
C20(0,50/2,0)t15	a			C20(1,00/3,5)t11**	a	0,1004	0,5608
	b	0,0649	0,3626		b	0,1085	0,6061
	c	0,0681	0,3805		c	0,0938	0,5238
C20(0,50/5,0)t15	a	0,0528	0,2952				
	b	0,0579	0,3236				
	c	0,0508	0,2836				

O software utiliza análise de variância (ANOVA) para determinação dos níveis de significância dos fatores. O primeiro ajuste realizado mostrou não haver contribuições de segunda ordem para as variáveis concentração de peróxido (C_{per}) e concentração de anidrido maleico (C_{AM}). As interações entre estas duas variáveis, também, não se mostraram significativas. O modelo de regressão obtido é apresentado na equação (54). Este modelo de superfície apresenta um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9654, ou seja, mais de 96% dos pontos experimentais estão descritos pela equação que descreve a superfície de resposta do modelo. A Figura 10-24 exhibe o gráfico da correlação entre os valores de %AM estimados pelo modelo de regressão e os valores obtidos experimentalmente. A equação obtida pela análise de regressão linear múltipla para a %AM em função das variáveis estudadas é exibida na equação (54), a Tabela 10-12 exhibe os coeficientes de regressão do modelo.

A análise de resíduo do modelo é exibida na Figura 10-25, onde se observa que não existe uma tendência de erro, ou seja, o modelo de superfície de resposta é válido, já que este é estimado assumindo-se distribuição aleatória dos erros.

$$\begin{aligned} \%AM = & 0,20883 + 0,05643t_r - 0,00346t_r^2 + 0,69933C_{per} - 0,03775tC_{per} \\ & + 0,00399tC_{AM} - 0,06348C_{AM} \end{aligned} \quad (54)$$

Tabela 10-12. Coeficientes de regressão para %AM em função das variáveis de concentração de peróxido, concentração de anidrido maleico e tempo de reação.

Coeficientes de regressão; Var.:%AM; R ² =0,96541; 3 fatores, 1 Bloco, 32 Corridas ; MS Residual=0,0019178			
	Coeficiente	Desvio padrão	p
Intersecção dos eixos	0,20883	0,144387	0,16
(1)t_r (min)(L)	0,05643	0,024620	0,03
t (min)(Q)	-0,00346	0,001078	0,00
(2)C_{per} (pcr)(L)	0,69933	0,052833	0,00
(3)C_{AM} (pcr)(L)	-0,06348	0,017611	0,00
1L by 2L	-0,03775	0,004592	0,00
1L by 3L	0,00399	0,001531	0,02

(Q) efeito quadrático

(L) efeito linear

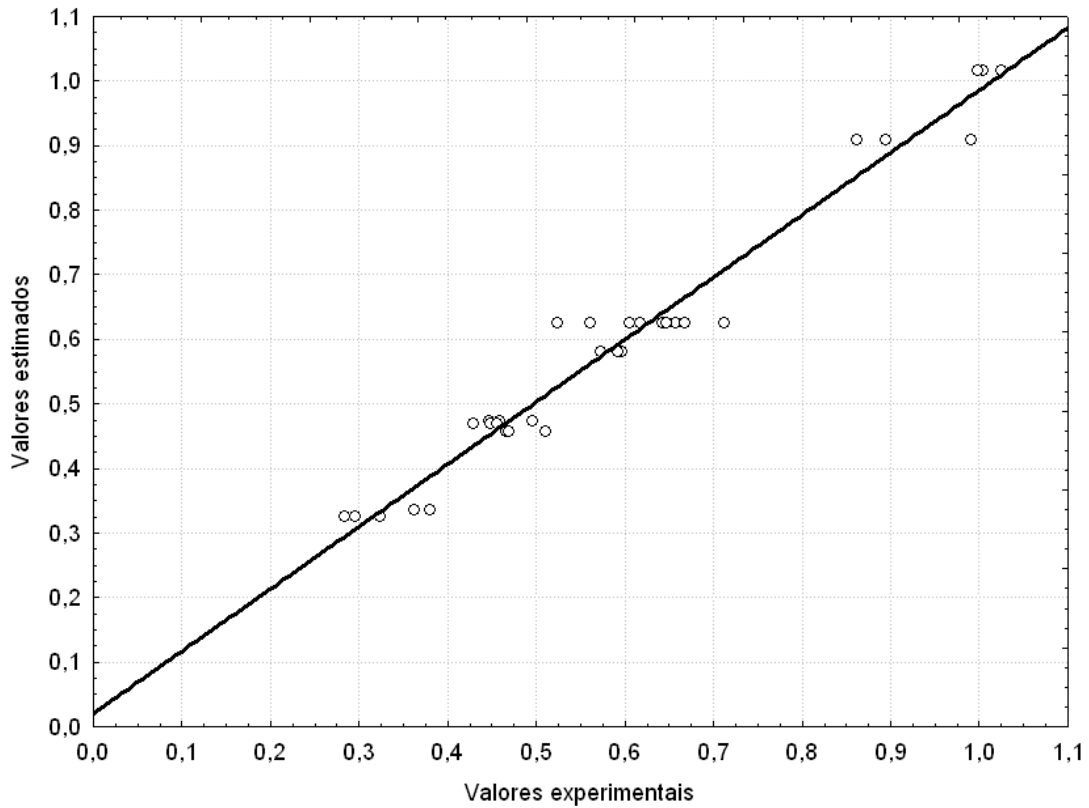


Figura 10-24. Gráfico dos valores estimados para a variável nível de graftização (%AM), pela curva de superfície de resposta, em função dos valores experimentais obtidos.

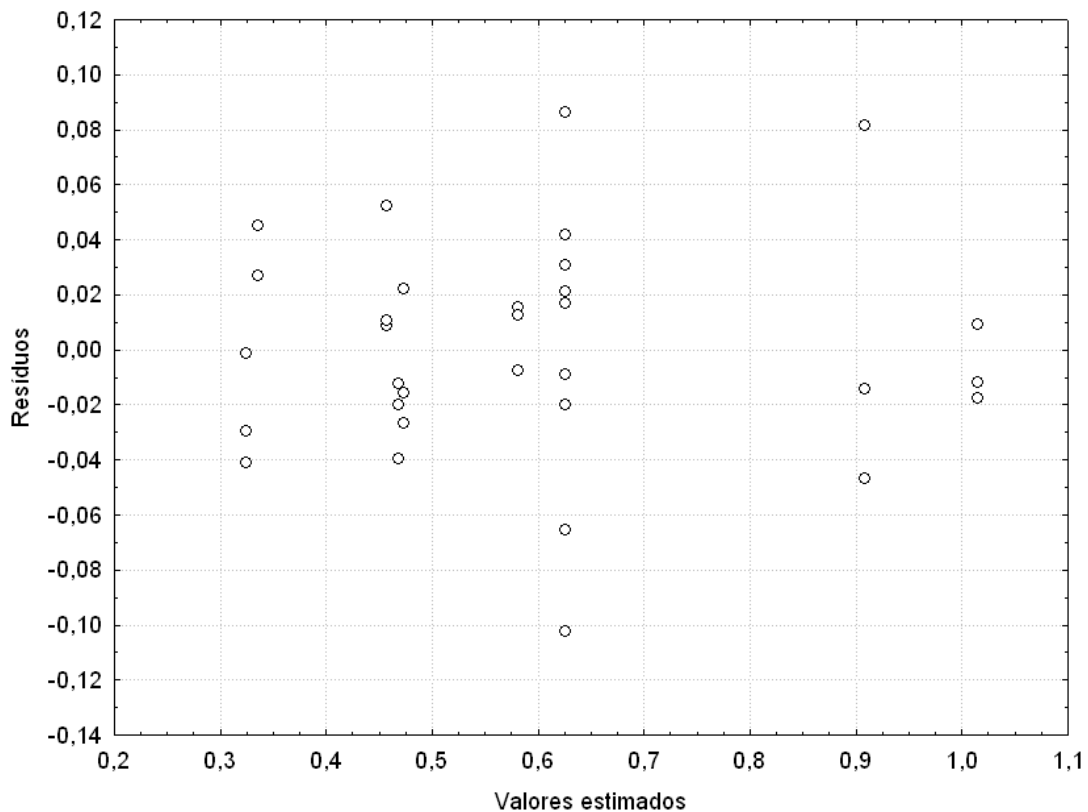


Figura 10-25. Gráfico de resíduos em função dos valores estimados para a variável nível de graftização (%AM).

10.6.2 Análise da influência da concentração de peróxido na porcentagem de graftização

Observa-se, pelas superfícies de resposta apresentadas nas Figura 10-26 a Figura 10-28, que o aumento na concentração de peróxido (C_{per}) eleva o nível de anidrido maleico graftizado (%AM).

O aumento na %AM pelo aumento de C_{per} pode ser explicado pela maior quantidade de radicais peroxil liberados no meio. Quanto maior a quantidade de radicais peroxil no meio reacional, maior o número de macrorradicais de polipropileno formados, o que aumenta a probabilidade de reação entre o polipropileno e o anidrido maleico, por isso observa-se o aumento da %AM com o aumento de C_{per} . Esta variável é a que apresenta maior influência na %AM nos sistemas de graftização, por processamento reativo sem a utilização de montmorilonia. Os resultados obtidos por Shi et al. (2006) mostram a influência da C_{per} na %AM, porém exibem um ponto de máximo próximo a 3,0 pcr, que não foi observado neste estudo.

10.6.2.1 Análise da influência da concentração de anidrido maleico no nível de graftização

De acordo com as superfícies de resposta obtidas, através do ajuste das variáveis independentes, a concentração de anidrido maleico tem influência negativa sobre o valor da %AM. Embora o aumento da concentração de anidrido maleico no meio reacional reduza a % de anidrido maleico reagido, esta influência é pequena, porém significativa, apresentando um coeficiente estimado pela regressão de -0,06348.

Esta contribuição negativa do aumento da concentração de anidrido maleico poderia ser atribuída à formação de uma segunda fase, como mostram os trabalhos de Bettini e Agnelli (2000) e Hoght (1991). Porém, a proposta de Shi et al. (2006a e b) pressupõe que exista uma interação entre o anidrido maleico e o agente modificador da argila utilizada. Se existisse a formação de uma segunda fase seria observada uma queda na %AM, com relação aos sistemas sem a utilização de montmorilonita nas mesmas condições, pela formação de poli(anidrido maleico), já que o peróxido estaria predominantemente na fase constituída de anidrido maleico.

Tomando-se como referência a amostra C00(1,00/2,0)t7, processada nas mesmas condições, porém sem adição de montmorilonita, observa-se um valor de %AM de 0,69%, uma amostra processada com montmorilonita dever apresentar, de acordo com o modelo de regressão, uma %AM de 0,94%. Ou seja, o sistema de nanorreatores apresenta maiores %AM, se comparado aos sistemas sem as nanopartículas. Um fato que deve ser ressaltado é que a amostra C00(1,00/2,0)t7 foi processada cerca de cinco meses antes das amostras do planejamento experimental, e o peróxido apresentava uma maior reatividade, desde que os peróxidos perdem sua reatividade com o tempo, devido a sua decomposição. Assim sendo, a hipótese de formação de uma segunda fase no sistema foi descartada, dentro do universo das variáveis em estudo.

Levando-se em consideração que a disponibilidade de radicais peroxil é pequena, em qualquer instante, devido à difusão, é possível admitir que o anidrido maleico se encontre sempre em excesso. Isso explicaria o fato dele praticamente não interferir no nível de graftização, já que, a qualquer momento do processamento, sua concentração é muito elevada com relação aos radicais peroxil, não apresentando variação significativa durante o processamento, isso explicaria o fato do coeficiente de regressão desta variável ser baixo¹².

¹² Apesar de baixo o coeficiente apresenta significância estatística como pode ser observado na Tabela 10-12.

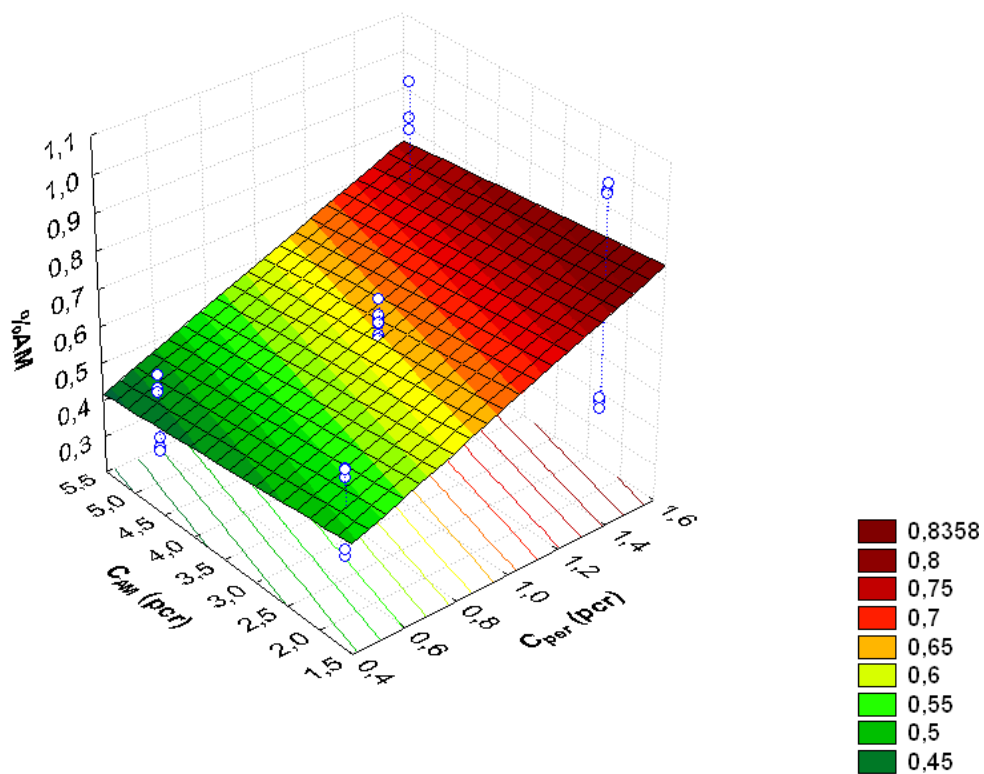


Figura 10-26. Superfície de resposta para %AM em função da concentração de anidrido maleico e concentração de peróxido, para o nível central (0) de tempo de reação (11min). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de %AM.

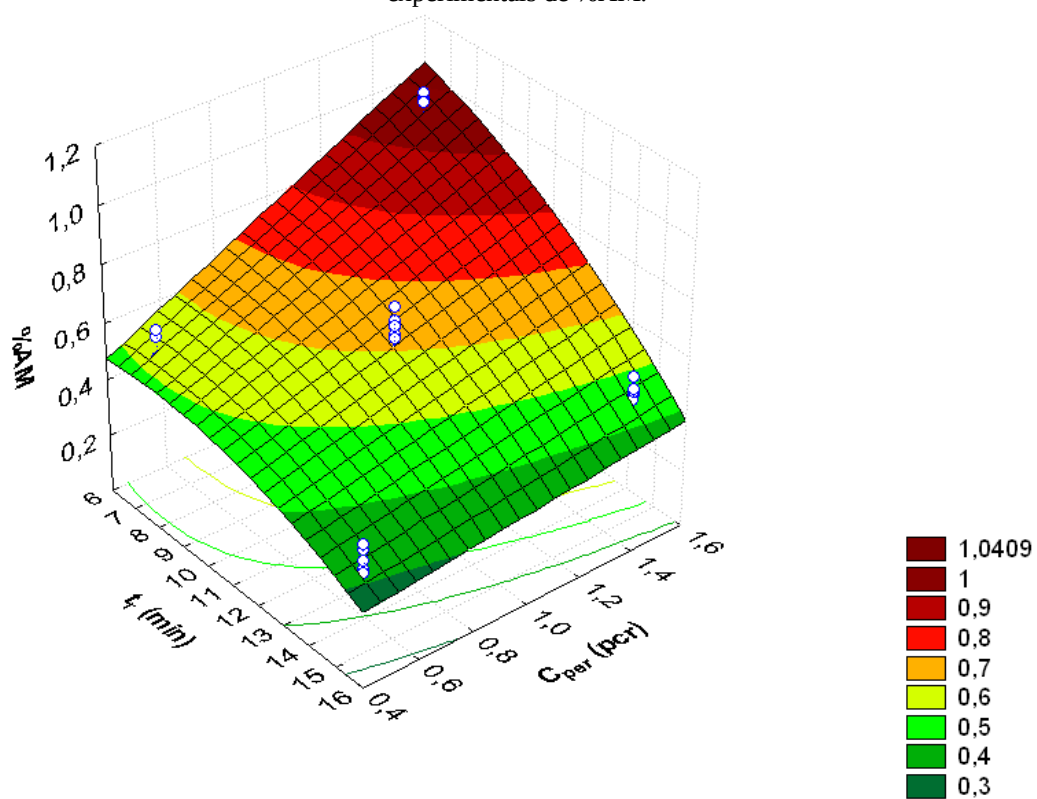


Figura 10-27. Superfície de resposta para %AM em função do tempo de reação e concentração de peróxido, para o nível central (0) de concentração de anidrido maleico (3,5 pcr). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de %AM.

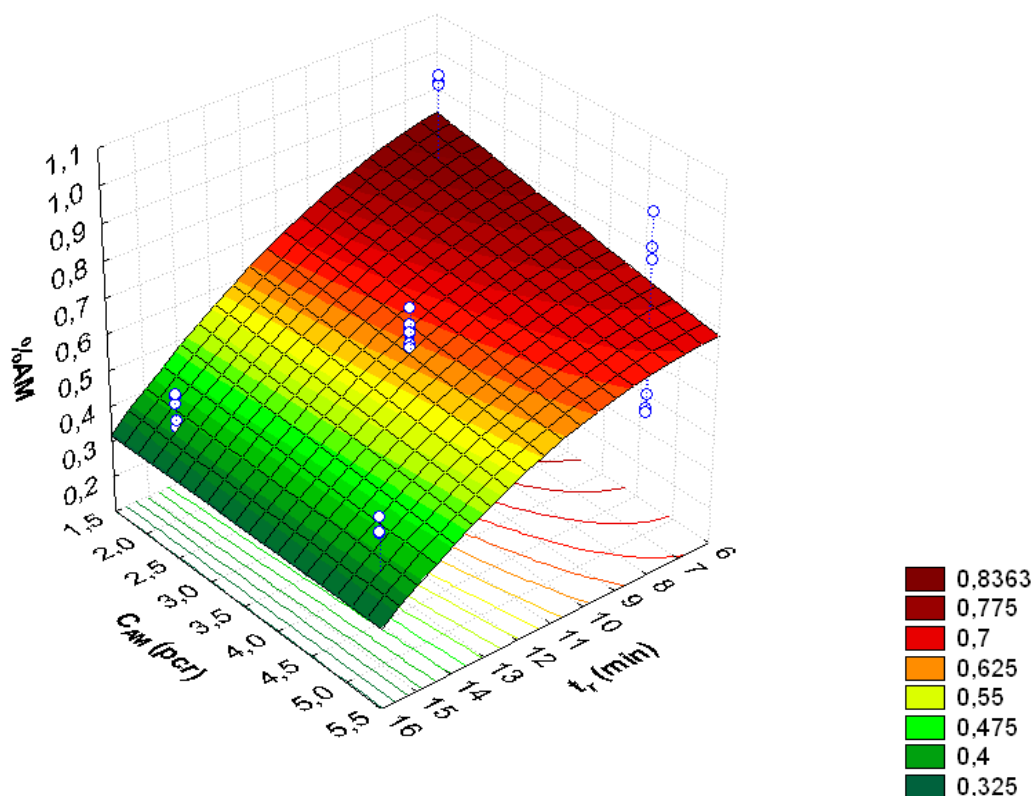


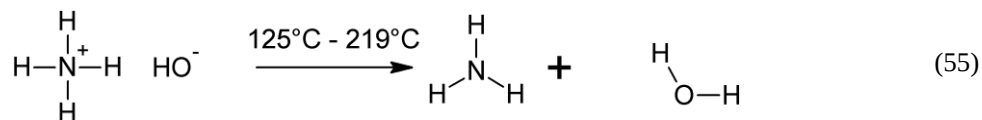
Figura 10-28. Superfície de resposta para %AM em função da concentração de anidrido maleico e tempo de reação, para o nível central (0) de concentração de peróxido (1,00 pcr). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de %AM.

10.6.3 Análise da influência do tempo de reação no nível de graftização

O tempo de reação prejudicou o desempenho da reação de graftização de anidrido maleico no polipropileno. Nota-se pelas superfícies de resposta, que o nível inferior de tempo, de 7 min, é o mais adequado para a efetivação da graftização dentro do espaço experimental em estudo. Este comportamento não era esperado, uma vez que, de forma geral, o aumento dos tempos de processamento leva à formação de macrorradicais, devido ao cisalhamento no interior da câmara de mistura, e por conseqüência observa-se um aumento na %AM (BETTINI; AGNELLI, 2000a e b).

Como a reação de graftização não é uma reação de equilíbrio, não seria esperado que sua reversão com o tempo de reação. Uma possível explicação seria que, a influência negativa poderia estar associada a uma reação paralela no meio reacional. Ao introduzirem os nanorreatores de montmorilonita, não foram adicionados apenas silicatos ao meio, mas também se adicionou ao meio um cátion orgânico. Tal cátion é um cátion de amônio quaternário, que é propício a sofrer reações nas condições do processamento do polipropileno.

Segundo Clayden (2000), em temperaturas altas, entre 140°C e 210°C, os sais de amônio podem sofrer reações de desidratação¹³. Morrison e Boyd (1992) afirmam que esta reação pode ocorrer em qualquer temperatura acima de 125°C:



No caso da argila montmorilonita, os cátions de amônio se encontram associados às estruturas complexas do silicato, por meio de interação com oxigênio e grupos hidroxila da estrutura. Tanto os íons de amônio, como as aminas formadas por sua desidratação, podem reagir com o anidrido maleico, ou seu ácido, formando amidas, ou compostos complexos, que apresentam na cadeia tanto grupo amida como amina.

A reação de formação destas substâncias, a partir do agente modificante da argila e o anidrido maleico, pode ser neste sistema uma reação concorrente com as reações de graftização e de cisão de cadeias, já conhecidas, que ocorrem nos sistemas de graftização por processamento reativo, consumindo o anidrido maleico adicionado para a reação de graftização.

Com relação ao tempo, admitindo-se que a incorporação do peróxido na argila tenha pouca influência sobre o tempo de meia vida do peróxido, e que se tenha passado mais de seis períodos de meia-vida do peróxido, pode-se especular que, a reação de graftização de anidrido maleico, provocada pelos radicais peroxil, ocorreu, provavelmente, em tempos inferiores a 9 min. Assim sendo, as reações de graftização ocorridas acima deste tempo, seriam fortemente influenciadas pela formação de macrorradicais de polipropileno por ação mecânica, no interior da câmara, e não pela presença de radicais peroxil. Este fenômeno pode ser considerado, levando-se em conta que, em situações onde tempo de reação é longo e a concentração de anidrido maleico elevada seria possível observar um leve aumento na %AM, devido à presença de anidrido maleico não reagido, e pela formação de macrorradicais de polipropileno por efeito mecânico, comportamento indicado pelo valor do coeficiente da interação entre as variáveis. Porém, o valor do coeficiente é tão baixo, comparado aos coeficientes das variáveis independentes, que não é possível visualizar tal efeito nas superfícies de resposta.

Os resultados mostram que existe em todo o universo estudado, para a variável tempo de reação, uma queda no valor de %AM, mesmo após a ocorrência das reações de graftização. Esta queda no valor %AM é indicativo da possibilidade de ocorrência de alguma reação

¹³ Reação por mecanismo de Hoffman segundo Morrison e Boyd (1992).

paralela entre o polipropileno graftizado com anidrido maleico e o agente modificador da argila, já que a reação de graftização é irreversível. A formação de uma nova substância no meio pode ter alterado a banda de absorção em 1792 cm^{-1} , levando à quantificação equivocada da %AM. Como Shi et al. (2006a e b) titularam as amostras, os autores não verificaram a interferência da reação paralela, já que muito provavelmente seja formado um grupo amida capaz de reagir com o álcali durante a titulação.

Dadas as condições de processo, e a provável interação entre o agente modificador da argila e o anidrido maleico, a possibilidade de ocorrência da reação de formação de polipropileno graftizado com amida é grande, já que a alta temperatura do processo favorece as reações de desidratação do sal, que levam a formação da amina que pode reagir com o polipropileno graftizado com anidrido maleico.

Deve-se observar que as reações de graftização ocorrem no sistema até o esgotamento do peróxido, e que mesmo depois de passado seis tempos de meia-vida, ainda há no sistema a geração de radicais peroxil. Com o decorrer do tempo de processamento deve ser observada diminuição da taxa de graftização, e não do nível desta. Em sistemas controlados por difusão o mesmo fenômeno deveria ser observado.

Em vista dos resultados torna-se necessária uma investigação mais completa a respeito dos produtos obtidos na graftização de anidrido maleico em polipropileno com o uso de nanorreatores. Estudos sobre a possibilidade de utilização do material, se provada a reação paralela, como agente compatibilizante e um estudo sobre as técnicas de quantificação do nível de modificação química do material.

10.6.4 Acompanhamento de redução de massa molar

A redução de massa molar provocada pelo processamento reativo foi avaliada por meio de ensaio de reologia. Inicialmente uma amostra processada com 1,50 pcr de peróxido por 7 min, na ausência de anidrido maleico, foi utilizada para determinação do regime elástico linear (C20(1,50/0,0)t7).

A primeira tentativa foi realizar reometria placa-placa em regime oscilatório, com deformação oscilatória de cisalhamento desde 0,01rad até 1 rad. O objetivo era acompanhar a redução de massa molar, e sua distribuição, por meio do cruzamento das curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda, G' e G'' . Porém, como pode ser observado na Figura 10-29, o cruzamento das curvas não foi visualizado, motivo pelo qual o tipo de ensaio foi

modificado, já que alterações na massa molar e na distribuição de massa molar são observadas pela alteração do ponto de cruzamento entre G' e G'' .

A não ocorrência do cruzamento dos módulos de armazenamento e de perda está, provavelmente, associada a uma massa molar baixa, que faz com que o cruzamento dos módulos ocorra em frequências maiores. Observou-se através da câmera de vídeo do equipamento que o material começou a fundir em torno de 120°C.

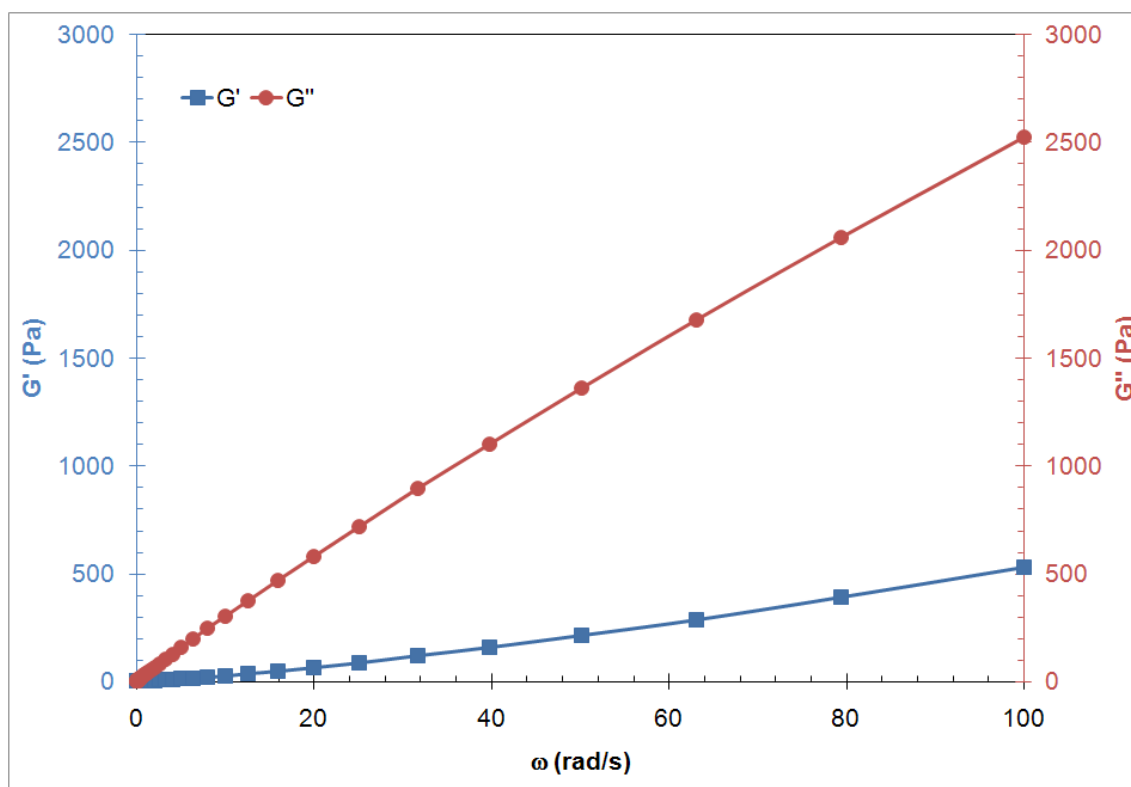


Figura 10-29. Curvas do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência de deformação (ω), para amostra C2(1,50/0,0)T15.

Com base nas observações apresentadas, as alterações na massa molar foram acompanhadas por meio de ensaio de fluxo permanente. Para determinação dos parâmetros do ensaio, analisou-se o tempo de relaxação para amostra C20(1,50/0,0)t7. As condições de ensaio foram: temperatura de operação de 180°C, idêntica à temperatura de processamento; taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}(s^{-1})$, variando de 0,01 a 1,00; conjunto de placas paralelas; tempo de coleta de dados de 10 segundos por ponto e 10 pontos por década. Neste ensaio foram levantadas as curvas do logaritmo da viscosidade em função do logaritmo da taxa de cisalhamento.

As curvas obtidas permitem o acompanhamento comparativo das massas molares e distribuição das massas molares, por meio de alterações no posicionamento e extensão do platô newtoniano, respectivamente. Quanto maior a viscosidade no platô, maior é a massa

molar. No entanto, a extensão do platô dá indícios se a distribuição de massa molar é larga ou estreita, quanto maior o platô mais estreita é a distribuição da massa molar. Na Figura 10-30 são apresentadas algumas das curvas obtidas nos ensaios das amostras graftizadas com anidrido maleico, na presença de nanopartículas.

As curvas obtidas para as amostras graftizadas (Figura 10-30) exibiram o comportamento esperado: uma região de viscosidade constante (platô newtoniano) e uma região com queda da viscosidade em função da taxa de cisalhamento (região de comportamento pseudoplástico).

A maior dificuldade em analisar as curvas é a determinação da viscosidade em taxa de cisalhamento zero (η_0) e a extensão do platô newtoniano. O valor de η_0 é o valor utilizado para determinação da massa molar ponderal. Para diminuir os equívocos na determinação de η_0 , utilizou-se a curva de viscosidade recíproca aparente ($1/\eta$) em função da tensão de cisalhamento aplicado (τ). Os valores da tensão de cisalhamento são coletados pelo equipamento durante o ensaio.

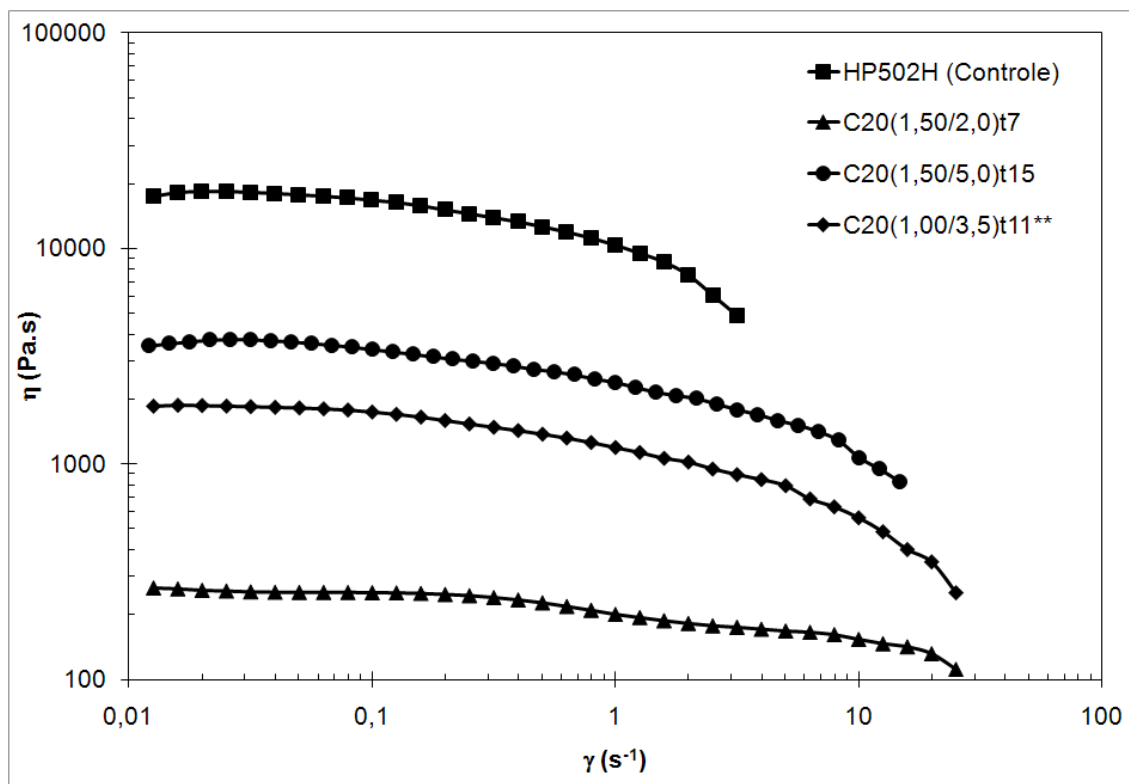


Figura 10-30. Curvas reológicas para algumas das amostras graftizadas do planejamento experimental.

Segundo Frank (1969), o valor de η_0 pode ser obtido pela extrapolação da curva da viscosidade recíproca aparente em função da tensão de cisalhamento aplicada, que deve apresentar uma correlação linear na região do platô newtoniano. A metodologia de análise do

platô newtoniano consistiu em, inicialmente, obter a curva $(1/\eta) \times \tau$ e dividi-la entre as seções lineares e as exponenciais.

Um exemplo é exibido na Figura 10-31, onde foram destacadas três regiões. A região denominada “linear” é correspondente ao platô newtoniano. A região denominada “lei das potências” corresponde à região de comportamento pseudoplástico. A faixa intermediária pode pertencer a qualquer uma das regiões, ou constituir uma região de transição entre os comportamentos de fluido newtoniano e pseudoplástico.

Uma vez localizada a região linear a curva de viscosidade recíproca aparente e tensão de cisalhamento, os dados são selecionados ajustando-se uma função linear. Os pontos que ficaram fora do ajuste são retirados, até se obter um coeficiente de correlação (R^2) maior que 0,92, determinado de forma aleatória. Desta forma, obtém-se a região pela qual se expande o platô newtoniano e o valor de $1/\eta_0$, que é igual ao coeficiente linear da curva ajustada.

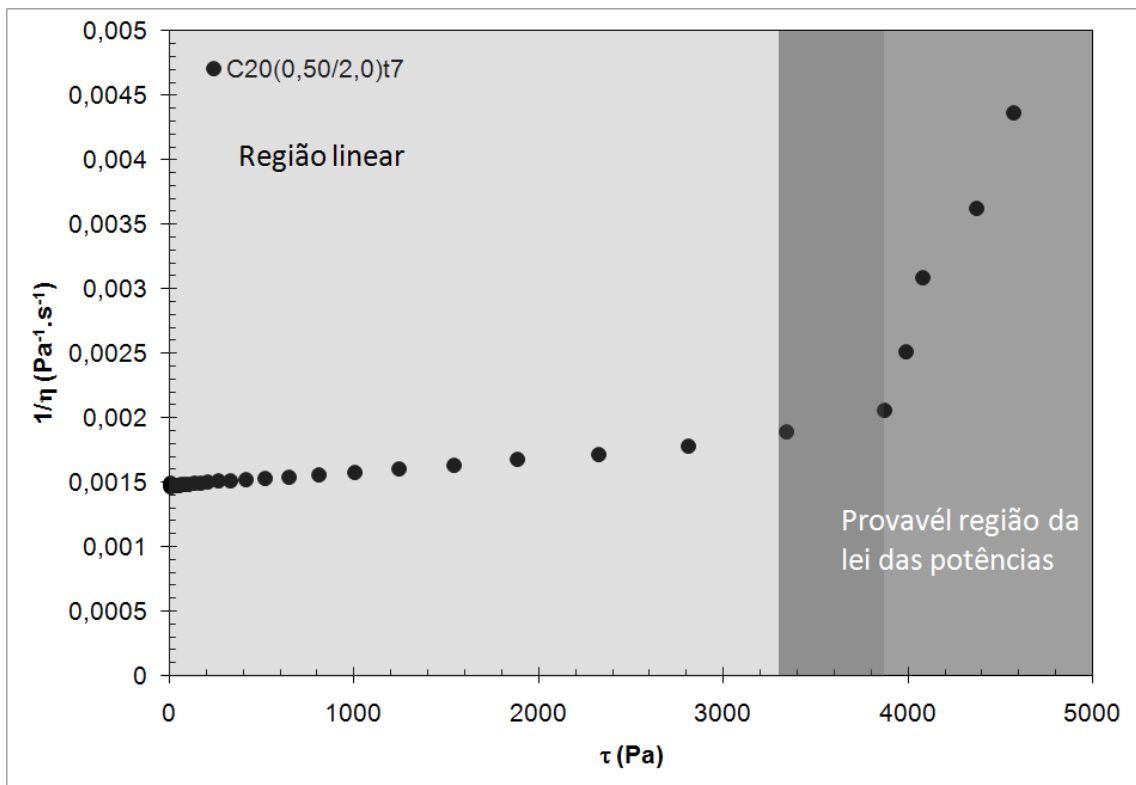


Figura 10-31. Curva de viscosidade recíproca aparente em função da tensão de cisalhamento, para a amostra C20(0,50/2,0)t7. A faixa intermediária pode pertencer a qualquer uma das regiões, linear ou lei das potências.

Para a amostra C20(0,50/2,0)t7, por exemplo, o valor de η_0 localizado foi de 680,27 Pa.s, e o platô newtoniano ocorre na região onde as tensões de cisalhamento estão compreendidas entre de 0 Pa e 3339 Pa, que correspondem a uma taxa de cisalhamento entre 0 s^{-1} e $6,31 \text{ s}^{-1}$. A função utilizada para a localização do platô na curva de viscosidade recíproca aparente em função da tensão cisalhante é exibida na Figura 10-32.

A localização da região de comportamento pseudoplástico foi realizada de forma similar, entretanto, optou-se pela utilização da curva e viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Quando a curva é construída em escala logarítmica a região pseudoplástica aparenta uma reta, como pode ser visto na Figura 10-33.

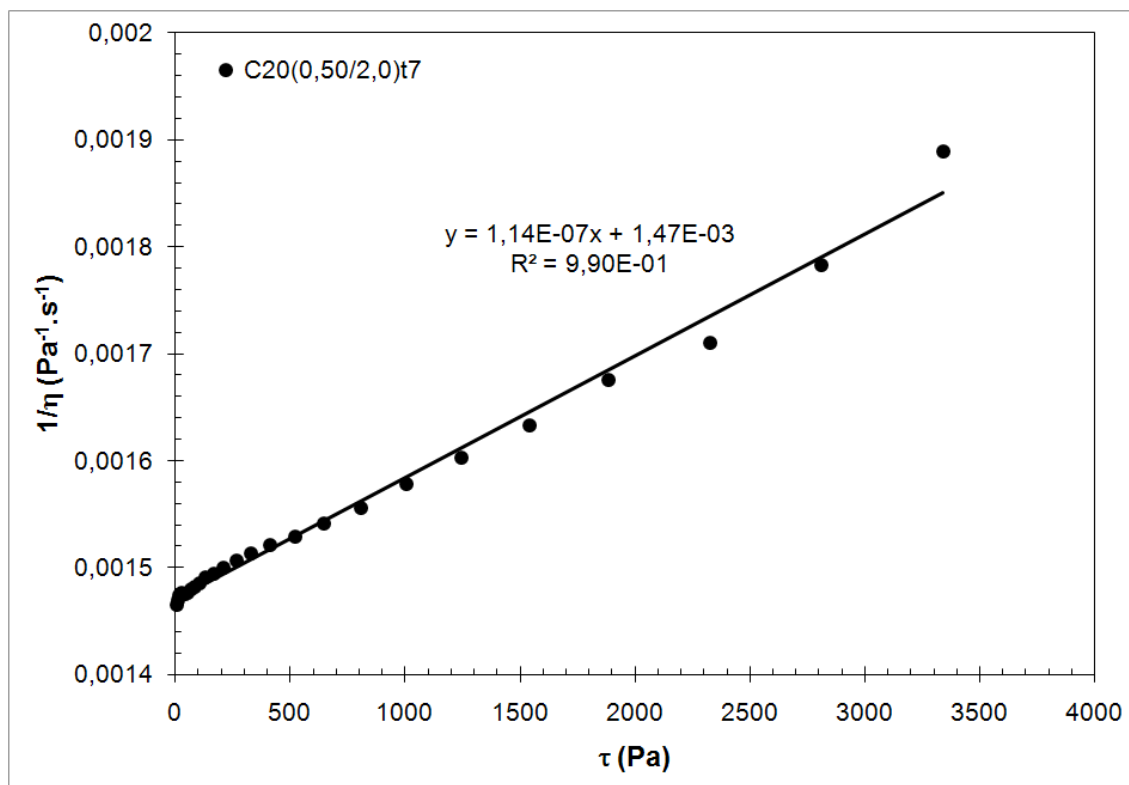


Figura 10-32. Viscosidade recíproca aparente em função da taxa de cisalhamento para a amostra C20(0,50/2,0)t7, na região de comportamento newtoniano.

A região pseudoplástica corresponde, na amostra C20(0,50/2,0)t7, à região com taxa de cisalhamento entre $12,59 \text{ s}^{-1}$ e $19,95 \text{ s}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 10-33. É interessante notar que existe uma região, compreendida entre $6,31 \text{ s}^{-1}$ e $12,59 \text{ s}^{-1}$, que não se adapta nem ao regime de comportamento newtoniano, nem ao comportamento pseudoplástico, admitiu-se que esta é uma região de transição.

10.6.4.1 Análise reológica dos brancos

Para analisar a influência da presença de anidrido maleico na redução de massa molar preparam-se uma série de corridas, variando-se a concentração de peróxido e o tempo de reação, mantendo-se nula a concentração de anidrido maleico.

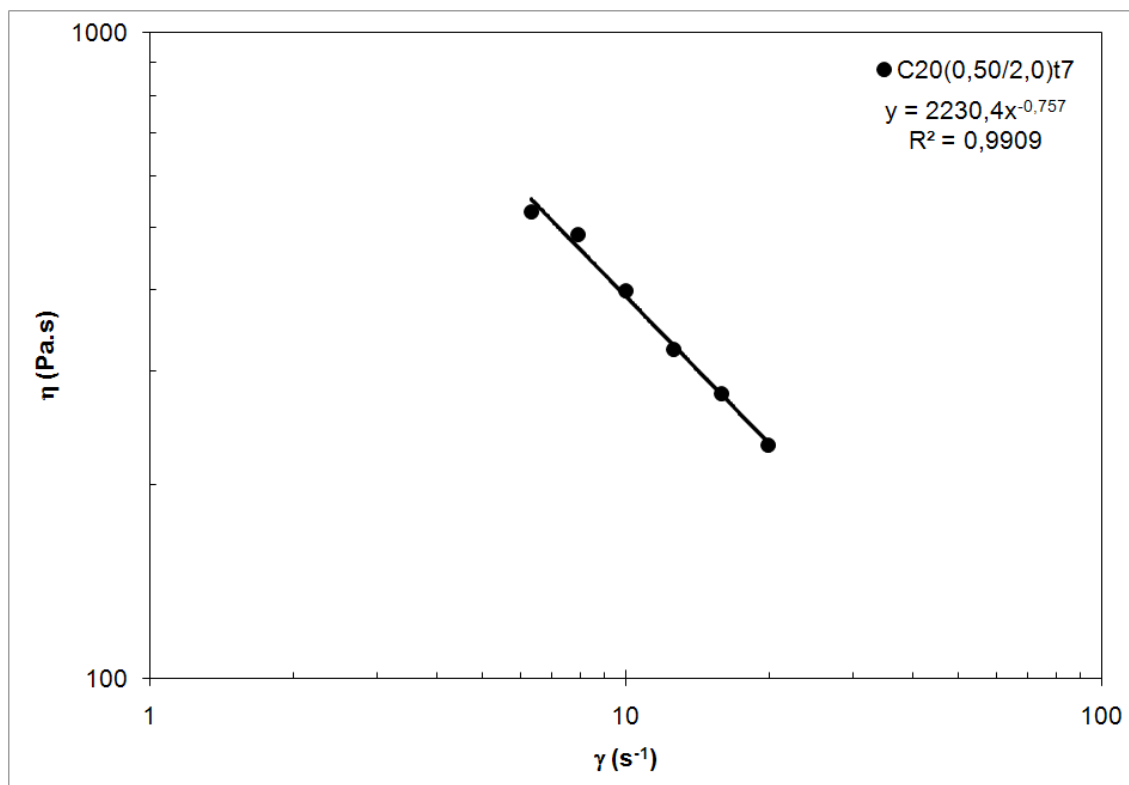


Figura 10-33. Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para amostra C20(0,50/2,0)t7, exibindo a região de comportamento pseudoplástico.

As curvas reológicas obtidas neste ensaio não apresentaram o comportamento típico, exibindo um segundo platô newtoniano. Na Figura 10-34 são exibidas as curvas de três amostras, que exibiram o segundo platô.

O segundo platô newtoniano pode ser associado ao surgimento a uma orientação das lamelas de silicato. É possível que a partir de determinada taxa de cisalhamento tenha início um processo de organização das lamelas de silicato no interior do polipropileno, gerando uma resistência ao fluxo e conseqüentemente um platô de viscosidade constante. Após a orientação das lamelas o polímero entra novamente em regime pseudoplástico.

O ensaio de viscosidade no tempo permite avaliar se a amostra sofre algum processo de degradação durante os ensaios reológicos. A amostra C20(1,00/0,0)t11 foi submetida ao ensaio, por ser uma das que apresenta dois platôs newtonianos e por ser o ponto central das corridas de referência. Analisando-se os dados de viscosidade no tempo, para a amostra C20(1,00/0,0)t11, observa-se um aumento da viscosidade no tempo, sugerindo alterações na estrutura do material. O material de referência, HP502H, que é o polipropileno não processado apresentou estabilidade da viscosidade no tempo, o que reforça a possibilidade da amostra C20(1,00/0,0)t11 estar sofrendo alguma alteração estrutural.

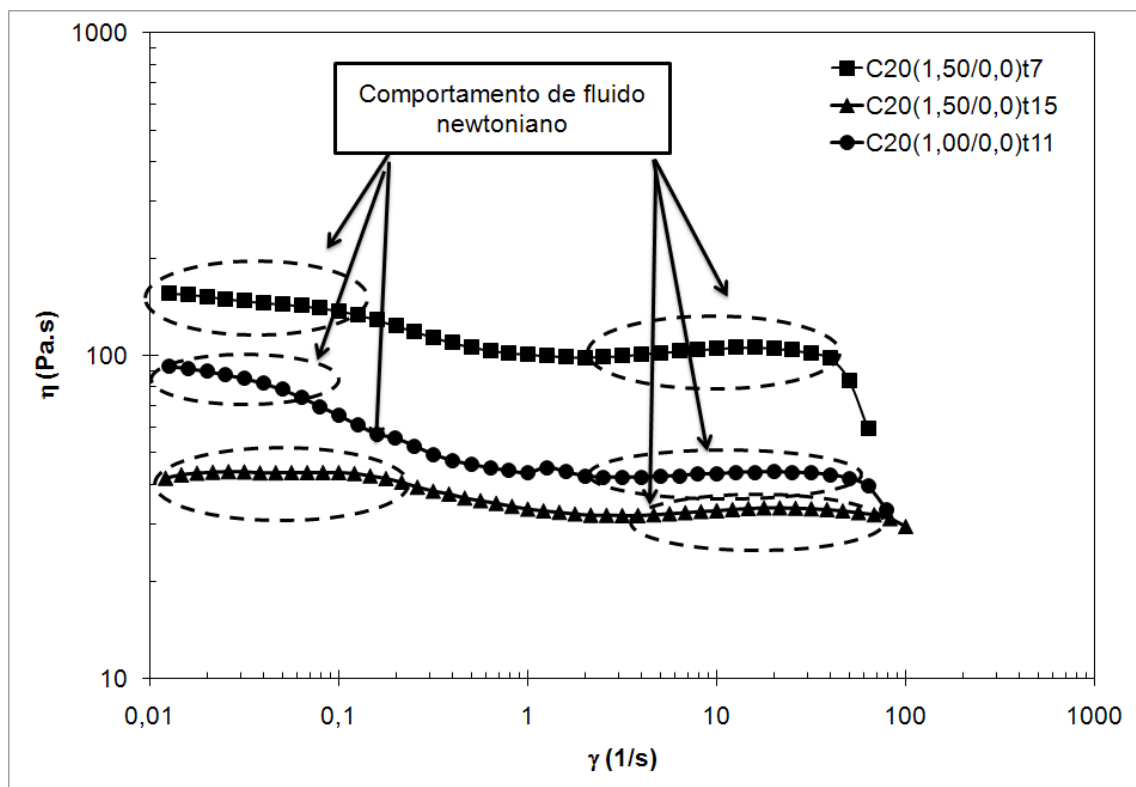


Figura 10-34. Curvas reológicas para os padrões C20(1,59/0,0)t7 e C20(1,50/0,0)t15, que apresentaram dois platôs newtonianos.

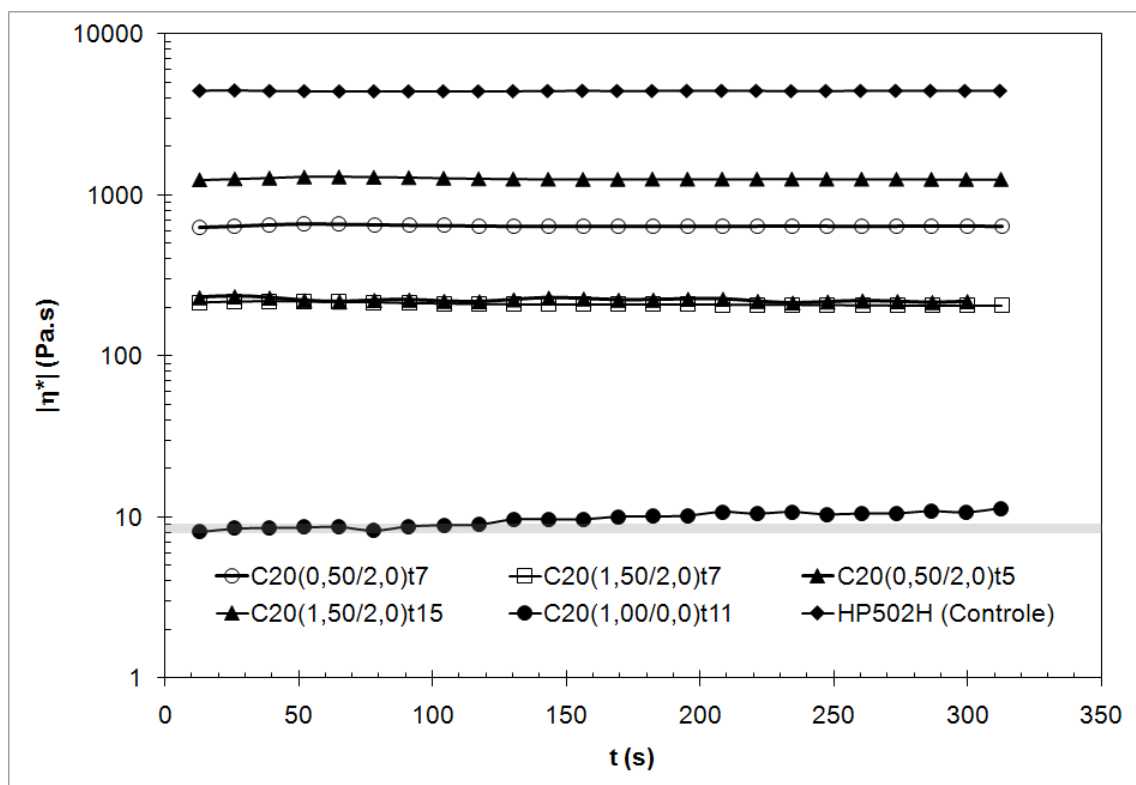


Figura 10-35. Viscosidade no tempo para diversas amostras.

Supondo a existência de um processo difusivo no sistema de nanorreatores, como proposto por Shi et al. (2006a e b), se a amostra possuir peróxido não reagido, este seria liberado gradativamente no meio, alterando a viscosidade do material no estado fundido. No caso do polipropileno, foco de nosso estudo, as reações com peróxidos levam a quedas na massa molar, e conseqüentemente da viscosidade, devido a cisões- β . Entretanto, os dados exibem um aumento da viscosidade no tempo, sugerindo um aumento na massa molar, fenômeno típico de materiais que sofrem reticulação, como o polietileno, porém esta reação é pouco provável para o polipropileno, devido à presença de carbonos terciários em sua estrutura.

Além da possibilidade de aumento na viscosidade por reticulação, propõem-se o aumento da viscosidade induzida pelo processo de orientação das lamelas com o fluxo, como já descrito. Esta última possibilidade é a mais provável, pois as reações de reticulação não são comuns no polipropileno. A possibilidade de interações entre a argila e o polipropileno, que levem a percolação da argila, foram descartadas em vista do material ensaiado não apresentar grupos polares, e por conseqüência possuir pouca afinidade com a estrutura da argila.

Tabela 10-13. Comportamento reológico para as amostras de referência. Amostras processadas sem anidrido maleico.

Amostra	1° platô	2° platô
	$\eta_0(Pa.s)$	$\eta_0(Pa.s)$
C20(0,50/0,0)t7	156,49	
C20(1,50/0,0)t7	47,85	102,25
C20(0,50/0,0)t15	158,23	102,04
C20(1,50/0,0)t15	45,25	34,97
C20(1,00/0,0)t11	105,15	44,44
C20(1,00/0,0)t11*	91,74	55,87
C20(1,00/0,0)t11**	78,74	

Os resultados de viscosidade em taxa de cisalhamento zero (η_0) para o grupo de amostras referência são exibidos na Tabela 10-13. Na mesma tabela encontram-se os resultados de viscosidade no segundo platô newtoniano, para aquelas amostras que o apresentaram.

As curvas reológicas, de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, de todas as amostras são apresentadas na Figura 10-36.

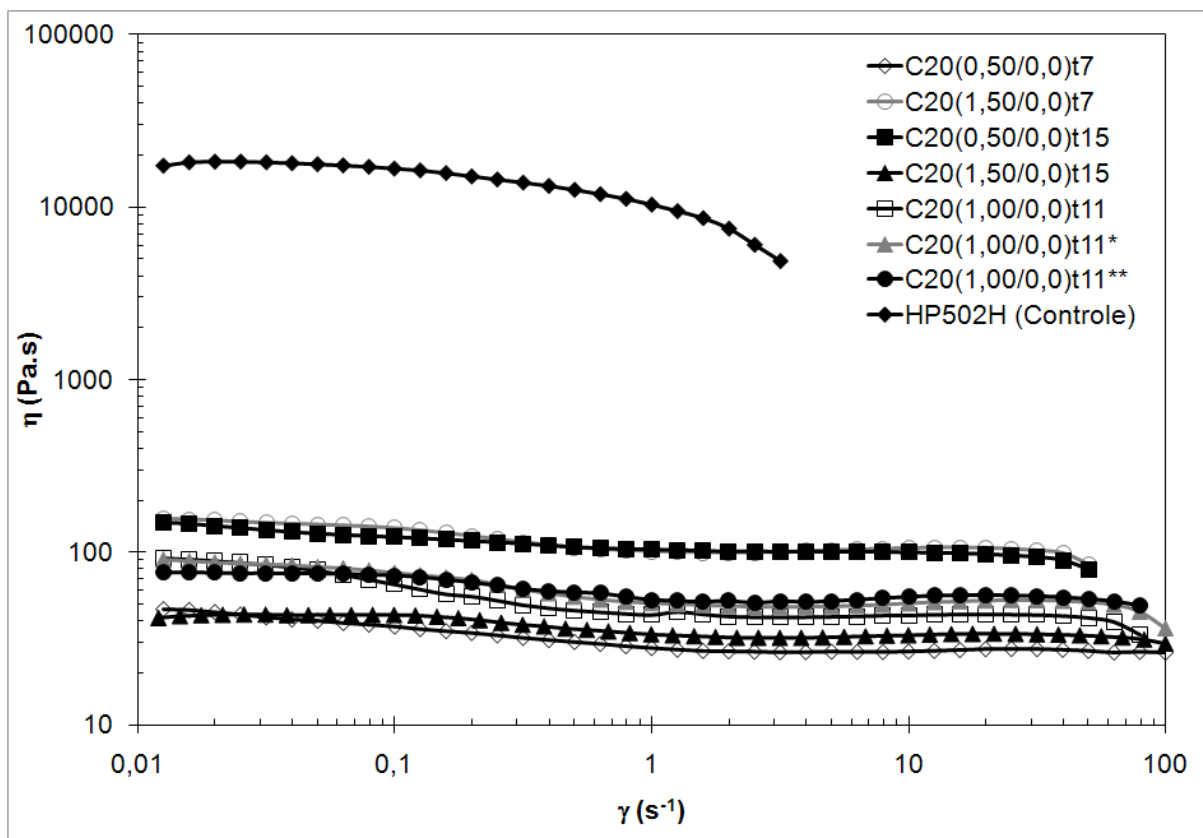


Figura 10-36. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras referências, do estudo da influência do anidrido maleico na redução da massa molar durante o processamento reativo.

Foi obtida uma superfície de resposta para a viscosidade em taxa de cisalhamento zero para os brancos (Figura 10-37). A função que descreve a superfície de resposta é:

$$\eta_0 = 208,45 - 110,81C_{per} \quad (56)$$

A regressão apresenta um valor de R^2 de 0,9588, ou seja, o modelo de superfície descreve aproximadamente 96% dos valores experimentais obtidos. O modelo foi considerado válido em vista da distribuição aleatória dos erros, que é exibida na Figura 10-38 (p. 130).

Nota-se que há influência apenas da variável concentração de peróxido na viscosidade, este fenômeno pode ser associado ao maior número de radicais peroxil liberados no meio, que provocam uma maior redução de massa molar, por meio de reações de formação de macrorradicais de polipropileno que sofrem terminação por desproporcionamento.

O fato do tempo de processamento não influir na viscosidade indica, que a formação de macrorradicais de polipropileno por ação mecano-química é desprezível. Os resultados levantam a possibilidade de que o peróxido contido nas estruturas de montmorilonita sofre decomposição total em tempos inferiores a 7 min, pois se houvesse liberação de radicais peroxil no meio durante o tempo de processamento, seria observada uma queda da

viscosidade em função do tempo. Esta última observação torna indispensável à avaliação de tempos inferiores a 7 min de reação.

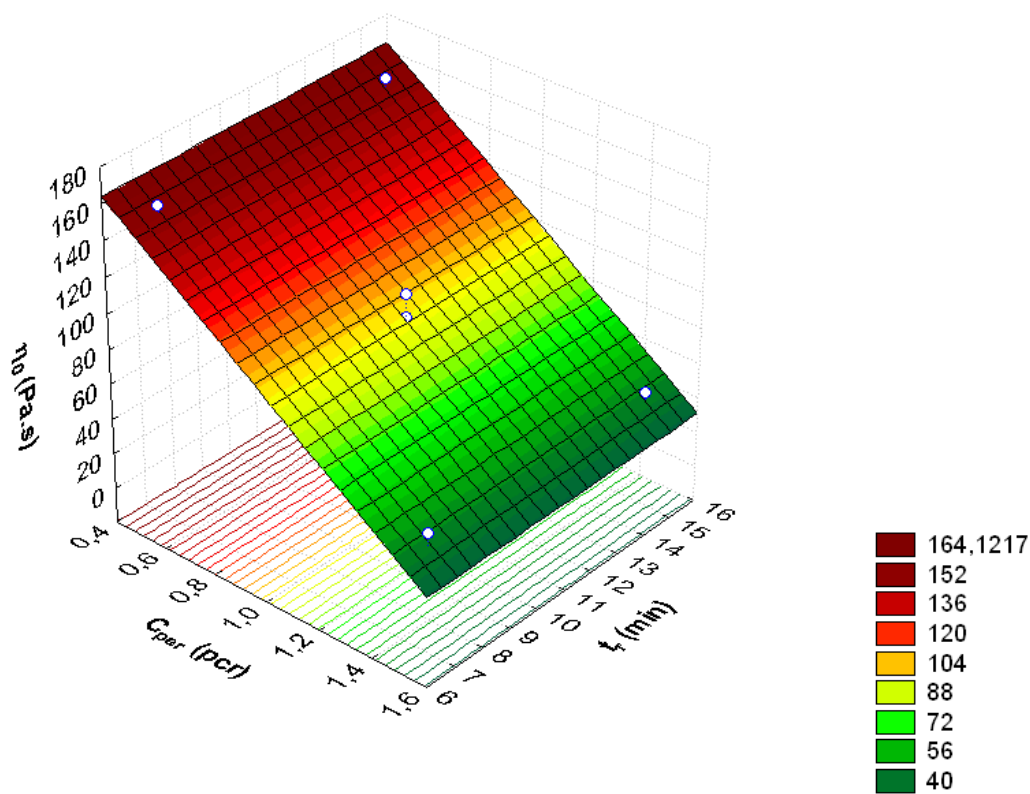


Figura 10-37. Superfície de resposta para η_0 em função da concentração de peróxido e tempo de reação para amostras controle processadas sem anidrido maleico.

10.6.5 Análise reológica do polipropileno graftizado com anidrido maleico

As amostras graftizadas com anidrido maleico também foram analisadas por meio de reometria de fluxo permanente. As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, de algumas das amostras, são exibidas na Figura 10-39 .

As curvas das amostras graftizadas tiveram comportamento distinto das amostras referências, exibindo o comportamento esperado para o polipropileno, ou seja, exibiram apenas um platô newtoniano e uma região de comportamento pseudoplástico.

Os resultados para a viscosidade em taxa de cisalhamento zero (η_0) para cada amostra são exibidos na Tabela 10-14.

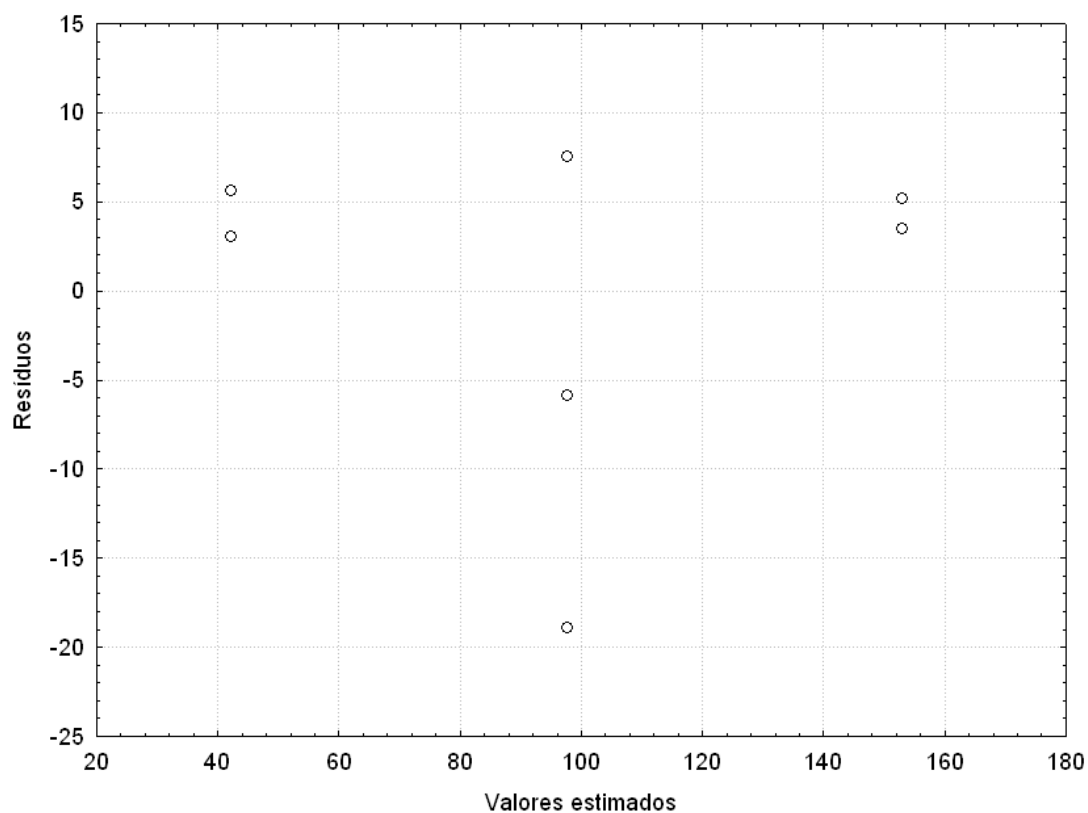


Figura 10-38. Gráfico de resíduos em função dos valores estimados para o modelo de superfície de resposta das amostras referência.

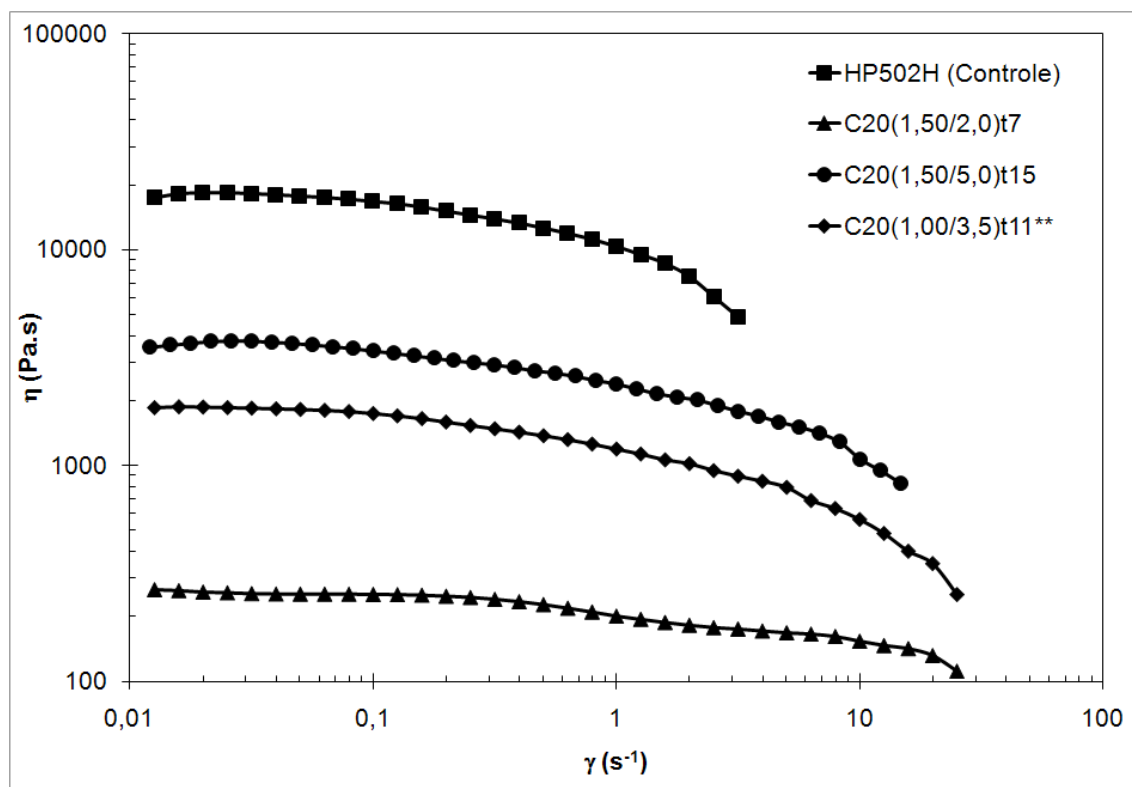


Figura 10-39. Curvas reológicas para algumas das amostras graftizadas do planejamento experimental.

Os dados de viscosidade em taxa de cisalhamento zero foram analisados por meio de superfície de resposta. Os dados coletados apresentaram uma distribuição aleatória dos erros, como pode ser observado na Figura 10-40 e um R^2 de 0,8482, o gráfico de correlação dos dados e o modelo é exibido na Figura 10-41.

Tabela 10-14. Valores de viscosidade em cisalhamento nulo e taxa de cisalhamento final, para o platô newtoniano, das amostras graftizadas do planejamento experimental.

Amostra	η_0 (Pa.s)	Amostra	η_0 (Pa.s)
C2(0,50/2,0)T7	680,27	C2(1,50/2,0)T15	1243,78
C2(0,50/5,0)T7	1736,11	C2(1,50/5,0)T15	3521,13
C2(1,50/2,0)T7	263,16	C2(1,00/3,5)T11	2197,80
C2(1,50/5,0)T7	1011,12	C2(1,00/3,5)T11*	1239,16
C2(0,50/2,0)T15	1587,30	C2(1,00/3,5)T11**	1886,79
C2(0,50/5,0)T15	3115,26		

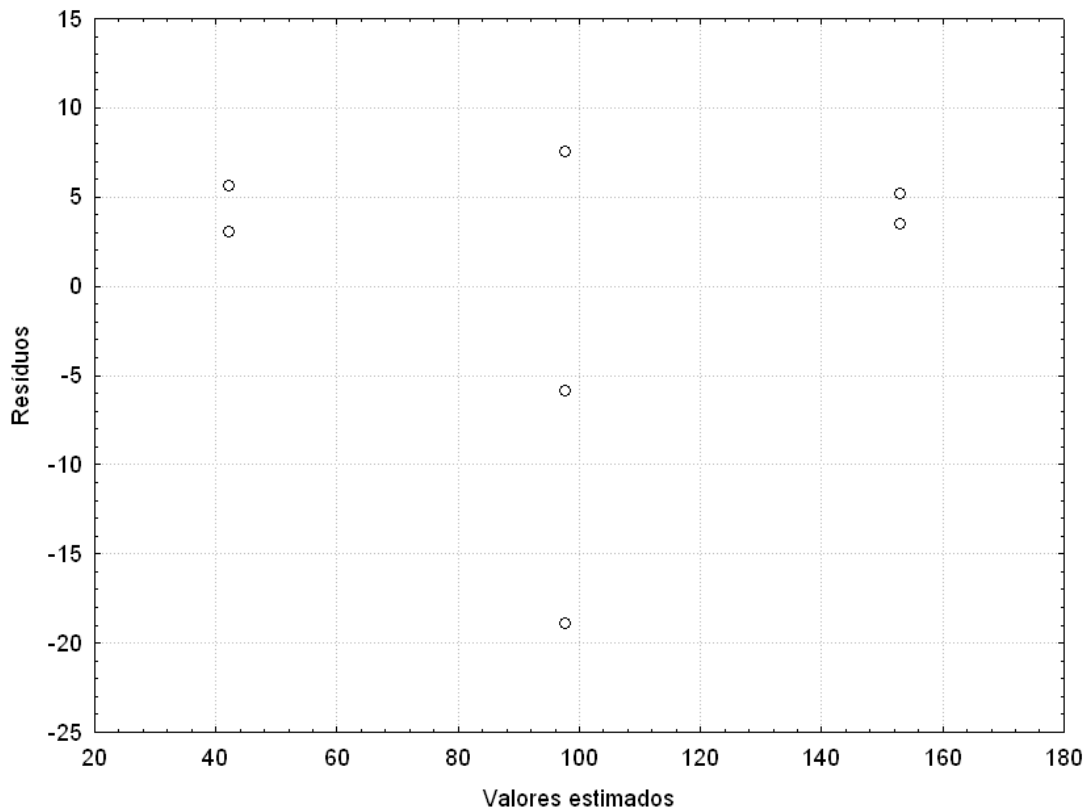


Figura 10-40. Gráfico dos resíduos em função dos valores estimados para a variável η_0 .

Como os dados apresentam distribuição aleatória de erros o modelo obtido foi considerado válido, sendo que o modelo ajustado é descrito pela seguinte equação:

$$\eta_0 = -1941,60 + 180,53t + 467,43C_{AM} \quad (57)$$

A superfície de respostas, obtida por análise estatística das variáveis, é exibida na Figura 10-42 a Figura 10-43 . Nota-se pelas superfícies de resposta e a regressão obtida que, no sistema estudado a viscosidade é função do tempo de processamento e da concentração de anidrido maleico utilizadas, sendo que a correlação com estas variáveis é linear.

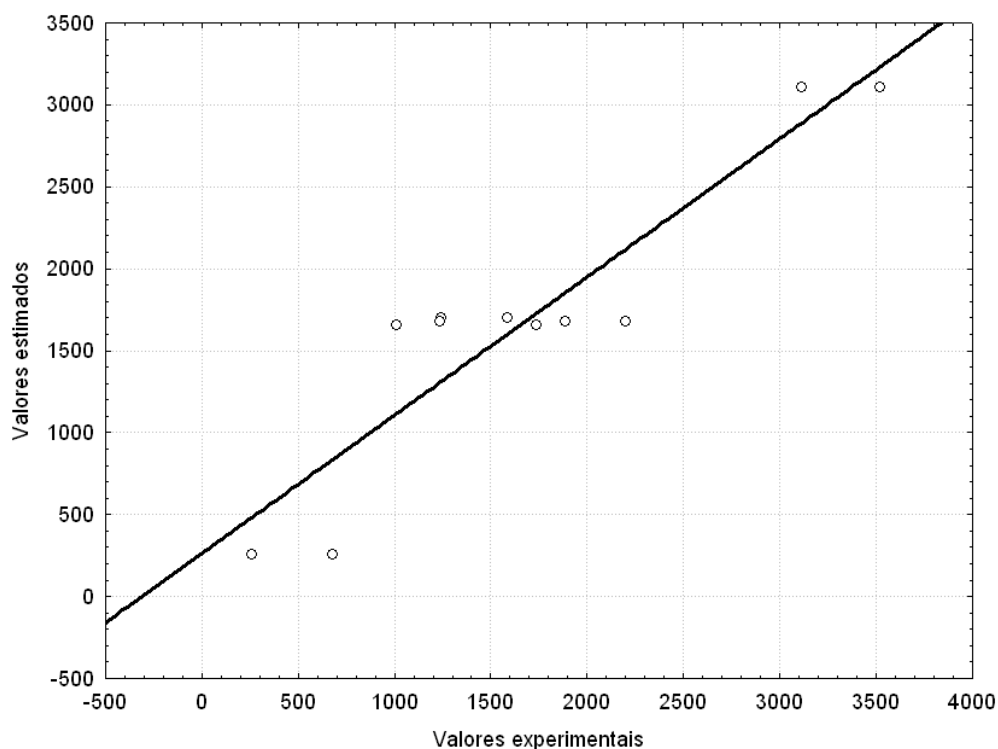


Figura 10-41. Gráfico de correlação entre os valores previstos pelo modelo e o valores experimentais da viscosidade em taxa de cisalhamento zero.

10.6.5.1 Influência da concentração de peróxido na viscosidade

Pelos resultados obtidos não foi observada influência da concentração de peróxido na viscosidade do polipropileno graftizado com anidrido maleico. O fato desta variável não ter tido influência sobre o sistema leva a crer que, devido à difusão dos radicais peroxil, estes se encontravam em pequenas quantidade no meio, gerando um pequeno número de macrorradicais, que reagiriam prontamente com a anidrido maleico presente no meio.

Esta observação é um indício de que ocorra o fenômeno difusivo, pois se houvesse no meio uma elevada concentração de radicais peroxil observar-se-ia uma redução acentuada da viscosidade, provocada pelas cisões de cadeia.

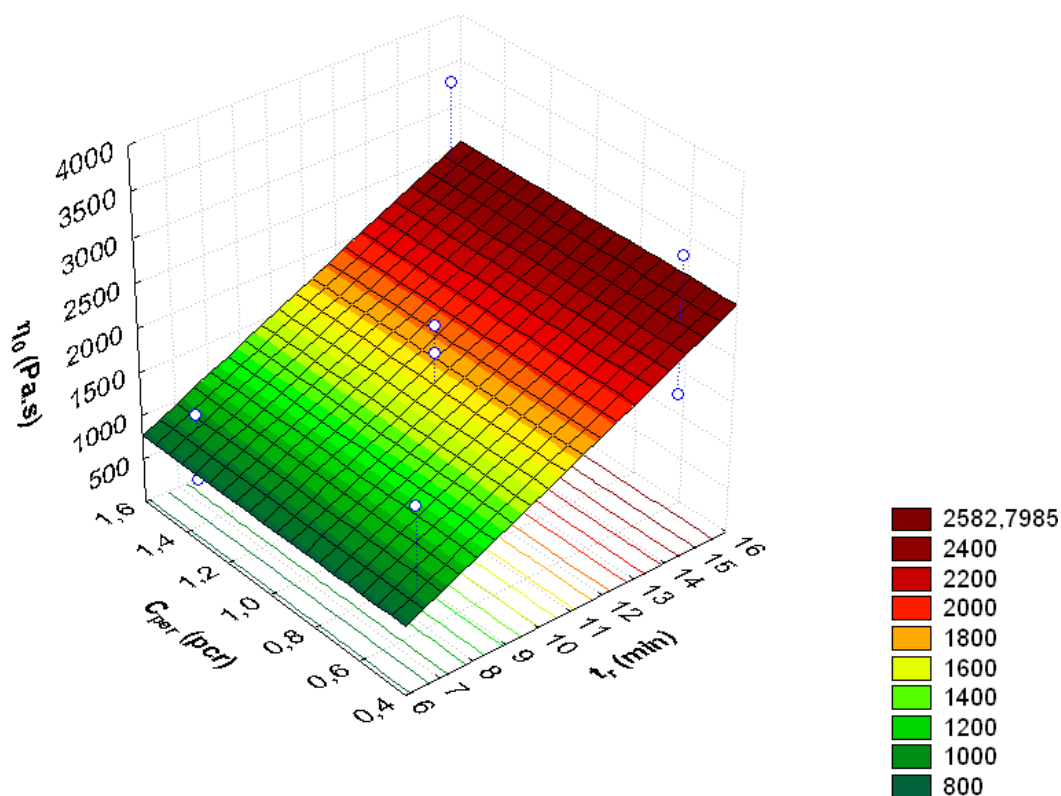


Figura 10-42. Superfície de resposta para η_0 em função da concentração de peróxido e tempo de reação e, para o nível central (0) de concentração de anidrido maleico (3,5 pcr). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de η_0 .

10.6.5.2 Influência da concentração de anidrido maleico na viscosidade

Observa-se, neste trabalho, uma contribuição positiva da concentração de anidrido maleico na viscosidade. De acordo com a análise dos resultados, o aumento na concentração de anidrido maleico faz com que a viscosidade se conserve em valores mais elevados.

A manutenção da viscosidade, e conseqüentemente da massa molar, pelo aumento na concentração de anidrido maleico é provocada provavelmente pela maior disponibilidade de anidrido maleico para reagir com os macrorradicais de polipropileno. Havendo um elevado número de moléculas de anidrido maleico no meio, a probabilidade de reação destas com o polipropileno é maior, diminuindo-se assim a probabilidade das reações de cisão de cadeia.

De certa forma, os resultados de viscosidade exibem uma tendência de reação para o anidrido maleico, porém, como foi visto, os valores de %AM praticamente não são influenciados por esta variável, motivo que ajuda a reforçar a idéia de uma reação paralela, que não permitiu a quantificação de anidrido maleico introduzido na cadeia.

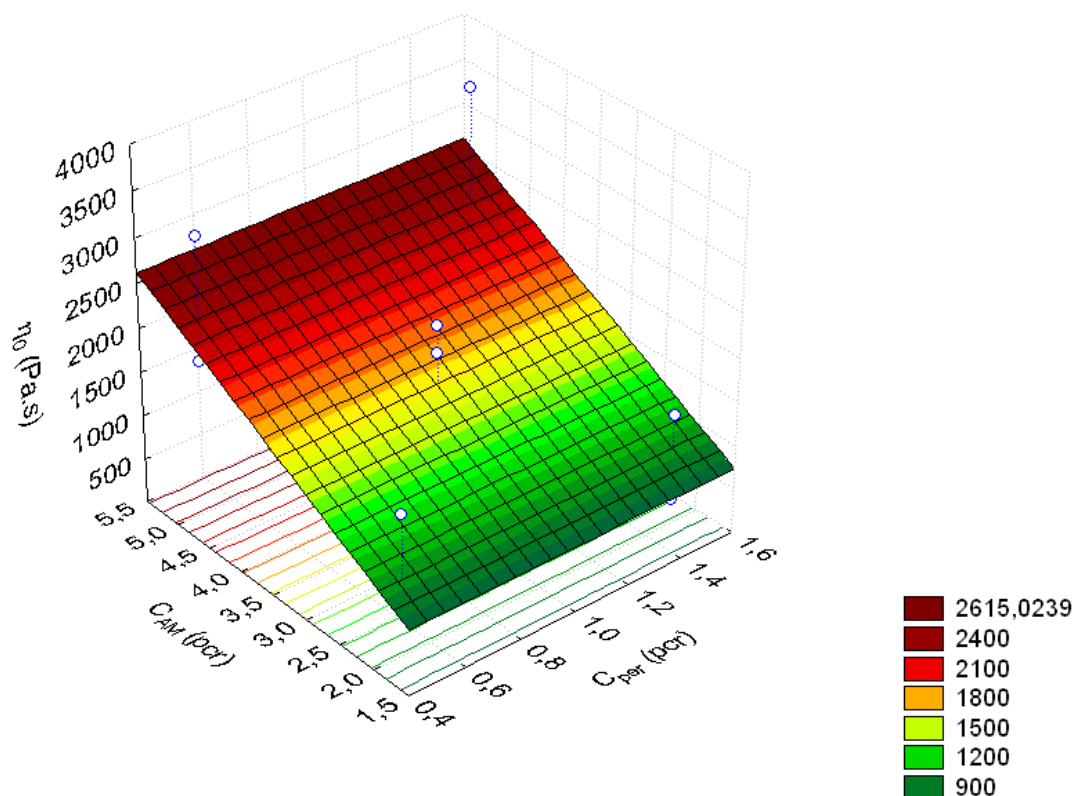


Figura 10-43. Superfície de resposta para η_0 em função da concentração de anidrido maleico e concentração de peróxido e, para o nível central (0) de tempo de reação (11min). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de η_0 .

10.6.5.3 Influência do tempo de processamento na viscosidade

A variável tempo de processamento foi entre as variáveis escolhidas, a mais complexa de ser analisada, tanto para a %AM, como para a viscosidade. Os comportamentos observados são contrários àqueles observados em sistemas de graftização tradicionais. Pela regressão obtida, nota-se claramente, uma contribuição positiva do tempo na viscosidade. Nos sistemas tradicionais há uma tendência à diminuição da viscosidade no tempo, sendo que, em tempo elevados, pode haver um processo de recombinação de radicais, que provoca um leve aumento na viscosidade, como mostrado no trabalho de Bettini e Agnelli (1999a e b).

Acredita-se que existam alguns fatores que possam influenciar no aumento da viscosidade, com o aumento no tempo de processamento. Um deles pode ser uma forte interação entre o polímero e as camadas de silicato, induzidas por algum grau de esfoliação da argila durante o processamento, principalmente porque existem no meio reacional moléculas pequenas, que podem entrar nas galerias da argila e acelerar o processo de esfoliação.

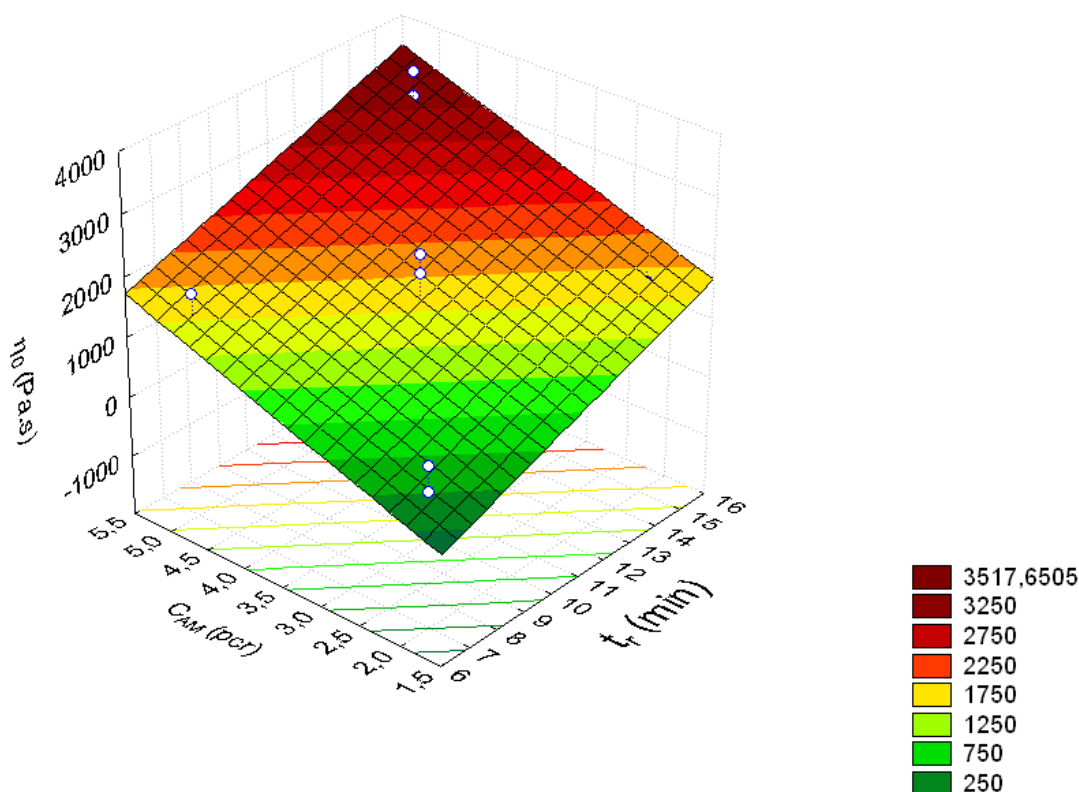


Figura 10-44. Superfície de resposta para η_0 em função da concentração de anidrido maleico e tempo de reação e, para o nível central (0) de concentração de peróxido (1,00 pcr). Os pontos em azul são todos os valores experimentais de η_0 .

Outra hipótese é a ocorrência de um alto nível de graftização, que induz a interações entre os grupos, provocando um aumento de viscosidade pelo surgimento de algo similar a uma reticulação “física”. Esta reticulação seria um fenômeno reversível induzido pelo cisalhamento no sistema, que pode provocar a aproximação dos grupos graftizados, esta proposta é similar a apresentada por Lee, Kontopoulou e Parent (2004). Entretanto, para os tempos elevados de processamento, a quantidade de anidrido maleico graftizado, obtida por espectroscopia de infravermelho por FTIR, diminui. Novamente propõem-se a idéia da reação paralela entre o anidrido maleico e o agente modificador da argila, que pode gerar uma amida. Acredita-se que o aumento na viscosidade é influenciado pelas interações entre as cadeias do material graftizado, mesmo sob a forma de amida.

O aumento da viscosidade é, em algum grau, função, tanto das interações entre as cadeias de polipropileno graftizado, como entre as cadeias do polímero e o silicato, sendo difícil, ou até impossível, estimar qual a contribuição de cada fenômeno, no estágio atual de desenvolvimento do trabalho.

10.6.5.4 Influência da presença de anidrido maleico na viscosidade

Uma observação interessante feita por Bettini e Agnelli (1999a e b) e Ho et al. (1993) é o aumento do índice de fluidez, com o aumento da concentração de anidrido maleico, com relação a sistemas sem anidrido maleico, com o mesmo nível de peróxido. O índice de fluidez é uma medida do inverso da viscosidade, ou seja, aumentos no índice de fluidez significam uma redução da viscosidade.

Nos sistemas graftizados com anidrido maleico, na presença de nanopartículas, foi observado um aumento da viscosidade em função do aumento na concentração de anidrido maleico adicionado, se comparado a sistemas processados sem este, com o mesmo nível de peróxido adicionado sob a forma de nanorreatores.

A diminuição da viscosidade com o aumento da concentração de anidrido maleico foi associada por Bettini e Agnelli (1999a e b) à baixa tendência de terminação por combinação de radicais que o macrorradical succínico, formado pela graftização de anidrido maleico em polipropileno, possui. Segundo os autores estes radicais sofrem terminação por meio de uma reação de transferência de hidrogênio intramolecular, que pode levar a cisão da cadeia de polipropileno por desproporcionamento.

Tabela 10-15. Tabela de comparação de viscosidade. As amostras estão separadas por quantidade de peróxido, adicionada para o processamento, e tempos de reação.

Amostra referência	η_0 (Pa.s)	Amostra graftizada	η_0 (Pa.s)
C2(0,50/0,0)T7	156,49	C2(0,50/2,0)T7	680,27
		C2(0,50/5,0)T7	1736,11
C2(1,50/0,0)T7	47,85	C2(1,50/2,0)T7	263,16
		C2(1,50/5,0)T7	1011,12
C2(0,50/0,0)T15	158,23	C2(0,50/2,0)T15	1587,30
		C2(0,50/5,0)T15	3115,27
C2(1,50/0,0)T15	45,25	C2(1,50/2,0)T15	1243,78
		C2(1,50/5,0)T15	3521,13
C2(1,00/0,0)T11	105,15	C2(1,00/3,5)T11	2197,802
C2(1,00/0,0)T11*	91,74	C2(1,00/3,5)T11*	1239,157
C2(1,00/0,0)T11**	78,74	C2(1,00/3,5)T11**	1886,792

Uma vez que se acredita que a concentração de anidrido maleico na região rica em radicais é elevada, é possível que haja a adição de mais de um mero de anidrido maleico na extensão da cadeia do polipropileno, reduzindo desta forma o número de cisões de cadeia, devido às reações de graftização que competem com as reações de estabilização dos macrorradicais por desproporcionamento, que levam à redução de massa molar.

A Tabela 10-15 exhibe os dados de viscosidade para os sistemas, agrupados pela concentração de peróxido e tempo de reação. Os dados são comparativos e podem estar influenciados pelas forças de interação entre o polipropileno graftizado com anidrido maleico e a argila adicionada, fenômeno que dificilmente deve ocorrer nas amostras não modificadas quimicamente.

CONCLUSÕES

- a. A quantificação da eficiência de peróxido não deve ser feita em base mássica, mas sim em base molar, pois se deve levar em conta as estequiometrias de decomposição térmica.
- b. Tanto a técnica de titulação de grupos ácidos como a técnica de análise de espectros por FTIR se mostram adequadas na determinação dos níveis de graftização (%AM) para o polipropileno graftizado com anidrido maleico, em sistemas onde não são utilizados nanorreatores.
- c. Assim como nos sistemas tradicionais de graftização, o sistema estudado, apresenta maiores níveis de graftização com o aumento da quantidade de peróxido utilizada.
- d. O sistema de graftização de anidrido maleico em polipropileno, por processamento reativo, na presença de nanopartículas não apresenta as influências típicas dos sistemas sem nanopartículas, no que diz respeito a mudanças nos níveis de tempo de reação e concentração de anidrido maleico.
- e. O uso de nanopartículas com agentes modificadores pode levar a reações paralelas indesejadas, que não permitem a avaliação real dos níveis de modificação química, já que estas substâncias formadas podem absorver em outra região do espectro, ainda não identificada.
- f. A análise da superfície de resposta dos processamentos reativos desenvolvidos na presença de montmorilonita, nos deram indícios de um maior nível de graftização que aquela observada em sistemas convencionais, utilizando-se o DCP, como agente iniciador. Porém, este aumento não foi tão expressivo como aqueles apresentados na literatura consultada.
- g. O aumento da concentração de anidrido maleico eleva a viscosidade do polipropileno, com relação a sistemas processados sem anidrido maleico, dando indícios de formação da inserção de mais de um mero de anidrido maleico na extensão da cadeia.
- h. O sistema proposto na literatura não pode ser classificado como sendo um sistema de catálise, pois há indícios da ocorrência de reações paralelas no sistema, que envolvem os nanorreatores adicionados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se para trabalhos futuros as seguintes linhas de investigação:

- a. Estudo sobre as temperaturas de degradação dos agentes modificadores das argilas, bem como a caracterização das substâncias formadas e métodos de quantificação.
- b. Reações de graftização com maiores níveis de argila e comparação destes copolímeros com aqueles obtidos sem a sua presença na compatibilização de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita.
- c. Utilização de outros monômeros para a graftização.
- d. Avaliação do processo difusivo nos nanorreatores de montmorilonita de forma quantitativa, para compreensão e avaliação das vantagens/desvantagens da utilização de sistemas controlados por difusão.

11 PUBLICAÇÕES

“ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE NANO-REATORES NA DEGRADAÇÃO CONTROLADA E GRAFTIZAÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO EM POLIPROPILENO”, apresentado como pôster e publicado nos anais e apresentação no 10º Congresso Brasileiro de Polímero (10º CBPol), Brasil, Outubro de 2009.

Autores: Pablo Andrés Riveros Muñoz; Sílvia Helena Prado Bettini.

“USE OF EXPERIMENTAL DESIGN IN THE GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO POLYPROPYLENE USING NANORREACTOR”, aceito para apresentação de poster e publicação dos anais do PPS-26, Canadá, Julho de 2010.

Autores: Pablo Andrés Riveros Muñoz; Sílvia Helena Prado Bettini.

REFERÊNCIAS

BABETTO, Ana Clélia; CANEVAROLO, Sebastião V. Efeito do tipo de rosca na degradação de polipropileno durante múltiplas extrusões. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n.2, p. 90-99, [20XX].

BARRERA, M.A. et al. Melt flow index on high molecular weight polyethylene: a comparative study of experiments and simulation. **Materials Processing Technology**, n. 174, p. 171-177, 2006.

BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**, [SN], New York, EUA: Taylor & Francis, 2003.

BETTINI, S.H.P.; AGNELLI, J.A.M. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reactions. **Journal of Applied Polymer Science**, USA, v. 74, n. 02, p. 247-255, out. 1999a.

_____. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. II. Effect of the rotor speed and reaction time. **Journal of Applied Polymer Science**, USA, v. 74, n. 02, p. 256-263, out. 1999b.

BETTINI, S.H.P.; RUVOLO FILHO, A.C. Styrene-assisted grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. **Journal of Applied Polymer Science**, USA, v. 107, n. 03, p. 1430-1438, fev. 2008.

BETTINI, Sílvia Helena Prado. **Funcionalização de polipropileno com anidrido maleico por processamento reativo**. 1997. 170f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos.

BETTINI, Sílvia Helna Prado; AGNELLI, José Augusto Marcondes. Evaluation of methods used for analyzing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing, **Polymer Testing**, EUA, v. 19, n. 01, p. 3-15, 2000.

BICUDO, Ana Beatriz Lindenberg de Campos; et al.. **Estudo da utilização da fibra de coco verde como alternativa de agente de reforço numa matriz polimérica de polipropileno**. 2007. 82f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” (FEI), São Bernardo do Campo.

BRETAS, Rosario E.S.; D’AVILA, Marcos A. **Reologia de polímeros fundidos**, [SN], São Carlos, Brasil: Editora da UFSCar, 2000.

BRYDSON, John Andrew. **Plastic materials**, 7 ed. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1999.

CALLAIS, Peter A.; KAZMIERCZAK, Robert T. The maleic anhydride grafting of polypropylene with organic peroxides. In: ANTEC, 1990, Dallas. **Anais...** Philadelphia, EUA: Elf Atochem.

_____. The use of organic peroxides in the graft modification of polyolefins with maleic anhydride. In: ANTEC, 1989, New York.. **Anais...** Philadelphia, EUA: Elf Atochem.

CHA, Jaehyug; WHITE, James L. Maleic anhydride modification of polyolefin in an internal mixer ant twin-screw extruder: experimental and kinect model. **Polymer Engineering and Science**, USA, v. 41, n. 07, p. 1227-1237, jul. 2001.

CHUI, Q.S.H. et al. Na interlaboratory comparison of the melt flow index: relevant aspects for the participant laboratories. **Polymer Testing**, n. 26, p. 576-586, 2007.

CLAYDEN, Jonathan et al. **Organic Chemistry**, [SN], New York, EUA: Oxford University Press, 2001

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray drifraction**, 2 ed., Massachussets, EUA: Addison-Wesley, 1978.

DE ROOVER, B.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotatic polypropylene. **Journal of Polymer Science**, v. 34, p. 1195-1202, 1996.

GÜLDOĞAN, Yilser et al. Comparision of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion. **Journal of Applied POLYmer Science**, USA, v. 92, n. 06, p. 3675-3684, jun. 2003.

HAMIELEC, A.E.; GLOOR, P,E,; ZHU, S. Kinects of free radical modification of polyolefins in extruders: chain scission, crosslinking and grafting. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Canada, v. 69, p. 611-618, jun. 1991.

HAN, Chang Dae. **Rheology and processing of polymeric materials**, v. 1. Oxford, UK: Oxford University Press, 2007.

HO, R.M. et al. Functionalization of polypropylene via melt mixing. **Polymer**, UK, v. 34, n. 15, 1993.

HOGHT, A. Modification of polypropylene with maleic anhydride. In: ANTEC'88, 1988.

HU, G.H.; FLAT, J.J.; LAMBLA, M.. Exchange and free radical grafting reactions on reactive extrusion. In: Makromol. Chem – Macromol. Syp., v. 75, 137-157, 1993.

HU, Guo-Hua et al. Strategies for maximizing free-radical grafting reactions yields. **Journal of Applied Polymer Science**, USA, v. 88, n. 07, ago.2003.

HU, Guo-Hua; FLAT, Jean-Jacques; LAMBLA, Morand. Free radical grafting of chemically activates maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. In: ANTEC'94, 1994.

KAMATH, Vassanth; PALYS, Leonard H. Polyethylene melt flow modification. In: RETEC, 1990, Pacono Mountains. **Anais...** Philadelphia, USA: Elf-Atochem.

KAMENA. Nanoclays and their emerging markets. In: XANTHOS, Marino. **Functional filler for plastic**, Wilwy-VHC: Oxford, 2005. cap. 9, p. 163-174.

KOLTOFF, Izaac Maurits; et al.. Quantitative Chemical Analysis, 4 ed, Londres: MacMillan, 1969.

KOWALKI, Ronald C.. Fit reactors to the chemistry. Case histories of industrial studies of extruders reactions. In: XANTHOS, M.. **Reactive extrusion. Principles and practice**, Hanser Publishers: Munique, 1992. cap.1, p. 7-32.

KOZEL, Thomas H.; KAMIERCZAK, Robert T. A rapid Fourier transform infrared (FTIR) method for the determination of grafted maleate on polyolefins. In: ANTEC, 1991, Montreal. **Anais...** Philadelphia, EUA: Elf Atochem.

KRUMP; H.; ALEXY, P.; LUYT, A.S.. Preparation of maleated Fischer-Tropsch paraffin wax and FTIR analysis of grafted maleic anhydride, **Polymer Testing**, v. 24, p. 129 – 135, 2005.

LAGUNA, O. et al. Reacciones de polipropileno en fundido con anhídrido maleico: estudio y diferenciación de mezclas físicas y cadenas funcionalizada. Morfología, **Revista de Plásticos Modernos**, n. 390, dez- 1988.

LAMBLA, Morand. Reactive processing of thermoplastic polymers and copolymers. In: 1º CBPol , 1991, São Paulo. **Anais...** São Paulo, Brasil: ABPol.

LAVARDA, Francisco Carlos. **Metodologia básica de tratamento de dados experimentais**: medição de grandezas física... Bauru, São Paulo: [s.n.], 1997. Apostila.

LEE, Jennifer A.; KONTOPOULOU, Marianna; PARENT, J. Scott. Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites. **Polymer**, n.45, p. 6595-6600, 2004.

MOAD, G.. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion.

Progress in Polymer Science, n. 24,v.1,p.81-142, abr.1999.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**, 5ed. New York, USA: John Wiley & Sons, 2001.

MONTGOMERY, Douglas C; RUNGER, George C. **Applied statistics probability for engineers**, 3 ed. USA: John Willey & Sons, 2003.

ODIAN, George. **Principles of polymerization**, 4 ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2004.

PAIVA, Luciene Betega de et al. Organoclays: Properties, preparation and application, **Applied Clay Science**, 2006.

RENGARAJAN, R.; VICIC, M.; LEE, S.. Solid phase copolymerization. I. Effect of initiator and calyst. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39,p. 1783-1791, 1990.

ROOVER, B. De; DEVAUX, J.; LEGRAS, R.. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotatic polypropylene. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, p. 1195-1202, 1996.

RUSSEL, K.E.. Grafting of maleic anhydride to hydrocarbons below the ceiling temperature, **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, p. 555-561, 1995.

SCLAVONS, M. et al. Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction, **Polymer**, v. 46, p.8062 – 8067, 2005.

SHI, Dean et al. Concept of nano-reactor for the control of selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt. **Chemical Engineering Science**, USA, v. 61, n. 11, p. 3780-3784, jun. 2006a.

_____. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting, **Polymer**, v. 42, p. 5549-5557, 2001.

_____. Nano-reactors for controlling the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride into polypropylene in the melt. **Polymer Engineering and Science**, USA, v. 46, n. 10, p. 1443-1454, ago. 2006b.

SPERLING, L.H. **Introduction to physical polymer science**, 4ed. News Jersey, USA: John Willey & Sons, 2006.

VERGNES, Bruno; BERZIN, Françoise. Modeling of reactive system in twin-screw extrusion: challenges and applications, **Comptes Rendus Chimie**, França, v. 09, n. 11-12, p. 1409-1418, nov.-dez. 2006.

XANTHOS, M.. Process analysis from reaction fundamentals. Examples of polymerizations and controlled degradation in extruders. In:_____. **Reactive extrusion. Principles and practice**, Hanser Publishers: Munique, 1992. cap.2, p.33-43.