

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**GRAFTIZAÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO EM POLIPROPILENO, POR  
EXTRUSÃO REATIVA, NA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS:  
ESTUDO DA REAÇÃO E MONITORAMENTO *IN-LINE***

Pablo Andrés Riveros Muñoz

São Carlos  
2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**GRAFTIZAÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO EM POLIPROPILENO, POR  
EXTRUSÃO REATIVA, NA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS:  
ESTUDO DE REAÇÃO E MONITORAMENTO *IN-LINE***

Pablo Andrés Riveros Muñoz

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção  
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr.  
Co-orientador: Dr.<sup>a</sup> Sílvia Helena Prado Bettini  
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M967ga

Muñoz, Pablo Andrés Riveros.

Graftização de anidrido maleico em polipropileno, por extrusão reativa, na presença de nanopartículas : estudo de reação e monitoramento *in-line* / Pablo Andrés Riveros Muñoz. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

127 p.

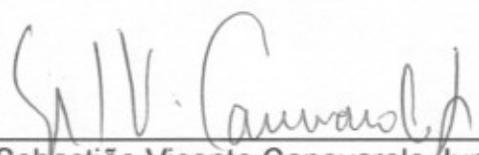
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Materiais. 2. Extrusão reativa. 3. Montmorilonita. 4. Cromatografia. I. Título.

CDD: 620.11 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
PABLO ANDRÉS RIVEROS MUÑOZ  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 17 DE ABRIL DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior  
Orientador  
UFSCar



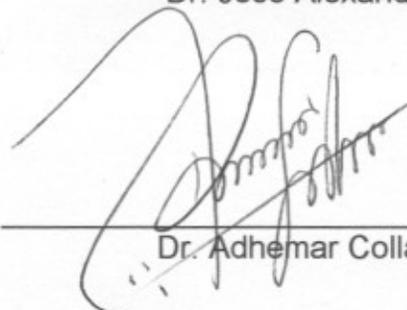
Dr. Reinaldo Giudici  
USP



Dr. Baltus Cornelius Bonse  
FEI



Dr. José Alexandrino de Sousa  
UFSCar



Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho  
UFSCar

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar devo agradecer meus pais, Liliana e Juan, pelo apoio nesta jornada através da pós-graduação. Agradeço, também, aos meus irmãos e meus avós, pelo apoio.

Agradeço meus inúmeros amigos, cuja lista aqui não cabe, por estarem nos momentos bons e ruins. Agradeço em especial a Tiago P. Bartolomeu, pelo apoio e paciência. Deixo também registrado meu agradecimento às duas repúblicas onde morei e aprendi muito sobre a vida e as pessoas. “Tudo Torto” e “Granja do Torto” sempre estarão e minhas lembranças, assim como seus eternos moradores.

Ao Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr., meu orientador, agradeço pelo voto de confiança no desenvolvimento do presente trabalho. Tivemos altos e baixos, mas não posso negar o quanto aprendi nestes quatro anos de trabalho, sem dúvida algo para toda uma vida.

À Dr.<sup>a</sup> Sílvia Helena Prado Bettini, minha sempre orientadora, agradeço nossos seis anos de trabalho conjunto. Não existem palavras que possam descrever tudo que aprendi com ela nestes anos, tanto profissional, como pessoalmente. Obrigado!

Agradeço a todos meus colegas do DEMa, de todas as áreas, pelas inúmeras trocas de conhecimentos. Em principal agradeço ao grupo de pesquisa do Prof. Canevarolo, onde as discussões foram árduas, mas no fim sempre a calma. Ao grupo de pesquisa da Prof.<sup>a</sup> Sílvia, deixo meus sinceros agradecimentos, embora novo e pequeno, é um grupo de grande futuro ao qual tive a sorte de me juntar.

Ao Dr. Agnelli, não posso agradecer, pois só palavras não podem dizer o quão grato sou por nos receber com “mala e cuia” em seu laboratório. Sem seu apoio, provavelmente, tudo teria sido muito mais difícil. Fica também meu

agradecimento a todos que trabalham junto ao Prof. Agnelli na Biocycle, foi divertido!

Aos técnicos do laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos e ao PPGCEM pelo auxílio e infraestrutura.

Também, gostaria de deixar meus agradecimentos aos professores do Laboratório de Pesquisa em Eletroquímica (LAPE) da UFSCar, pelo empréstimo do espectrômetro UV-Vis.

Agradeço à CNPq pelo auxílio fornecido, durante o desenvolvimento da tese. E por fim, agradeço à FAPESP, cujo cromatógrafo, adquirido pelo processo 2011/21313-1, foi de fundamental importância para o desenvolvimento do presente trabalho.

#### VITAE

Mestre em Engenharia Mecânica, com ênfase em Materiais e Processos. Título adquirido em 2010 pelo Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros”.

Bacharel em Engenharia Química. Título adquirido em 2008 pelo Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros”.

“[...] A  
satisfação que os ideais oferecem aos  
membros da cultura é, portanto, de natureza  
narcísica; ela repousa sobre o orgulho da  
realização que já foi bem-sucedida. [...]”

Sigmund Freud, 1921 — O futuro de uma ilusão

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno, por extrusão reativa, na presença de nanopartículas argila montmorilonita. A argila montmorilonita organicamente modificada (Cloisite 20A) foi utilizada como suporte para o peróxido de dicumila (DCP), e foi testada em diferentes proporções. Este estudo mostrou que a argila é capaz de absorver parcialmente o peróxido, e que a quantidade de peróxido absorvida interfere no rendimento das reações. As alterações no mecanismo de reação, induzidas pela presença de argila, foram inicialmente estudadas em câmara de mistura Haake, sendo que a reação, na presença e ausência da argila, foi realizada entre 1 e 7min. Os resultados indicam alterações no tamanho e número de enxertias, além de alterações na degradação das cadeias poliméricas, estudadas através de SEC. Já a extrusão reativa do polipropileno com anidrido maleico, foi estudada com base em um planejamento experimental tipo composto central, onde os fatores estudados foram as concentrações de anidrido maleico e peróxido. A análise do planejamento experimental, realizada por ANOVA, mostra que a presença da argila, utilizada como suporte para o peróxido, tende a diminuir a quantidade de enxertias succínicas curtas, favorecendo a inserção de enxertias succínicas longas, devido à maior incidência das reações de homopolimerização do anidrido maleico. De maneira análoga o aumento nas concentrações de anidrido maleico, diminui o nível de reação, pois há maior concorrência entre as reações de graftização e homopolimerização do monômero. O monitoramento em tempo real das extrusões, mostrou a possibilidade de quantificação da modificação química por meio de colorimetria *in-line*, através do monitoramento da formação de produtos secundários, identificados como poli(anidrido maleico).

Palavras-chave: extrusão reativa; monitoramento *in-line*; polipropileno; montmorilonita;

## ABSTRACT

The grafting reaction of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion, in presence of nanoclay, was studied. The organoclay (Cloisite 20A) was used as support for dicumyl peroxide (DCP), and different amounts of clay were used. The increment in the clay amount leads to reduction in the reaction rates, because it hinders the peroxide release, once organoclay absorbs partially the peroxide. Changes in the reaction mechanisms, in presence and absence of clay, were performed in a Haake internal mixing chamber, between 1 and 7 min of reaction. The results showed changes in the number, and length of maleic anhydride grafting, and in the molar mass. The reactive extrusion of polypropylene with maleic anhydride was studied based in central composite experimental design, using as factors the maleic anhydride and dicumyl peroxide concentrations. The experimental design was analyzed by ANOVA and shows that the increment in clay, used as peroxide support, leads to decrease in the grafting reaction of short succinic groups, by the introduction of long succinic groups, because its concentration increases the maleic anhydride homopolymerization. In the same way the increase in maleic anhydride concentration leads to decrease in the PP grafting level, because the maleic anhydride homopolimerization is increased, decreasing the reaction between polymer and monomer. The in-line monitoring of the reactive extrusion showed a good correlation between the light absorption measured and the formation of secondary reaction products, lately identified off-line as poli(maleic anhydride).

Key-words: reactive extrusion; in-line monitoring; polypropylene; montmorillonite

## PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DA TESE

**MUÑOZ, PABLO ANDRES RIVEROS;** BETTINI, S.H.P.; CANEVAROLO, S. V. Finalizadores de radicais para processamento reativo de polipropileno. In: 12 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis.

**MUÑOZ, P.A.R.;** CANEVAROLO, S. V.; BETTINI, S.H.P. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene: melt state kinetic. In: Polymer Processing Society 29th Annual Meeting, 2012, Nuremberg.

**MUÑOZ, P.A.R.;** CANEVAROLO, S. V.; BETTINI, S.H.P. Influence of nanoclay during graftization of maleic anhydride onto polypropylene in melt state. In: Polymer Processing Society Americas Conference, 2012, Niagara Falls.

SANTOS, A. M. C.; **MUÑOZ, P. A. R.;** HAMESTER, L. S.; CANEVAROLO, S. V. Real time optical methods to monitor the polymer melt flow during extrusion. In: Polymer Processing Society 28th Annual Meeting, 2012, Pattaya.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. (a) Estrutura da cadeia de polietileno. (b) Estrutura da cadeia de polipropileno. Destacam-se em vermelho os carbonos terciários. ....	3
Figura 2-2. Reação de polimerização do propeno, gerando 3,5,7,9-tetrametildodecano. Marca-se com asterisco o carbono quiral (C*).....	5
Figura 2-3. Reação de hidrólise dos enxertos de anidrido succínico no PP-g-MA. ....	10
Figura 2-4. Esquema simplificado de funcionamento de um agente compatibilizante .....	10
Figura 2-5. Mecanismo proposto para a reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno. Adaptado de Shi et al., 2006b, p. 1448 [1].....	12
Figura 2-6. Reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno, através de macrorradical secundário, oriundo da estabilização por desproporcionamento de macrorradical terciário. Mecanismo proposto por Roover e colaboradores [23]. ....	14
Figura 2-7. Reação de transferência de hidrogênio intramolecular. Fonte: “adaptado de” Russel, 1995, p. 555 [18]. ....	14
Figura 2-8. Proposição de Shi colaboradores [1,2] sobre o funcionamento dos nanorreatores de montmorilonita/peróxido na graftização de anidrido maleico em polipropileno. ....	17
Figura 2-9. Relação entre a quantidade de monômero residual de anidrido maleico em função da temperatura de homopolimerização segundo a relação da equação (2-5), utilizando-se os parâmetros levantados por Kellou e Jenner em 1976. ....	30
Figura 3-1 Distribuição de massa molar para o HP502H, medido via SEC a 150°C, utilizando-se 1,2,4-triclorobenzeno como fase móvel. ....	33
Figura 3-2 Homólise do peróxido de dicumila (DCP). ....	34
Figura 3-3 Estruturas químicas do (a) anidrido maleico e (b) anidrido dodecen-1-enil-succínico (b). ....	35
Figura 3-4 Estruturas químicas: (a) hidroquinona e (b) TEMPO. ....	35

Figura 4-1 Espectro de difração de raios-X para argila montmorilonita organicamente modificada, Cloisite 20A, recristalizada na presença de peróxido de dicumila, utilizando-se solvente orgânico e solvente orgânico hidratado. ...	52
Figura 4-2 Espectros de infravermelho e fotografias para monômero de anidrido maleico; poli(anidrido maleico) de baixa massa molar, obtido por polimerização em solução e poli(anidrido maleico) de alta massa molar, obtido por polimerização no estado fundido.....	55
Figura 4-3 Cromatogramas para as amostras de poli(anidrido maleico) produzido por diferentes rotas. Legenda: BMM – poli(anidrido maleico) obtido por via úmida e AMM – poli(anidrido maleico) obtido em estado fundido. ....	56
Figura 4-4 Curva de calibração para a concentração de grupos curtos (%AM <sub>GC</sub> ) grafitizados em PP-g-MA em função do índice de carbonila em 1792 cm <sup>-1</sup> (IC <sup>1792</sup> ).....	58
Figura 4-5 Estrutura química do anidrido dodecenil succínico (anidrido dodecen-1-enil succínico) .....	59
Figura 4-6 Espectros de difração de raios-X para as diferentes razões mássicas de argila/peróxido.....	60
Figura 4-7 Relação entre intensidade de sinal no DRX para o DCP em função da concentração porcentual de montmorilonita utilizada na mistura argila/peróxido (C <sub>MMT</sub> <sup>A/P</sup> ), para medidas de 2θ em 15,3° e 17,5°.....	62
Figura 4-8 Espectros de infravermelho para as amostras de PP-g-MA grafitizadas utilizando-se diferentes razões argila/peróxido.....	63
Figura 4-9 Variação dos índices de carbonila em função da quantidade de MMT utilizada como suporte para o DCP.....	64
Figura 4-10 Variação da viscosidade no platô newtoniano para formulações com diferentes razões argila/peróxido. ....	65
Figura 4-11 Viscosidade para referências de PP + MMT (η <sub>0</sub> <sup>r</sup> ) e viscosidade corrigida (η <sub>0</sub> <sup>c</sup> ) para os PP-g-MA produzido com diferentes razões de argila/peróxido (convertida em porcentagem mássica de MMT na mistura). ...	67
Figura 4-12 Variação das massas molares médias M <sub>n</sub> e M <sub>w</sub> e índice de polidispersividade PD do PP-g-MA em função da quantidade de MMT utilizada. ....	68

Figura 4-13 Relação de Mark-Houwink para os PP-g-MA produzidos com diferentes razões mássicas de argila/peróxido, exibidas nos rótulos dos dados. ....	70
Figura 4-14 Reação de oxidação da hidroquinona para 4-hidroxiclohexan-2,5-dien-1-ona, na presença de oxigênio. Adaptado de Odian [8]. ....	72
Figura 4-15. Viscosidade em função do tempo para amostras de PP degradadas com DCP (1 pcr por 1 min, a 180 °C e 50 rpm). Os tempos indicados na legenda do gráfico são os tempos de mistura com o finalizador após o tempo de reação estipulado. ....	73
Figura 4-16 Estrutura química do TEMPO. ....	74
Figura 4-17 Comparação da variação de viscosidade no tempo para amostras de PP degradado controladamente, finalizado com TEMPO e Hidroquinona. Os tempos indicados na legenda do gráfico são os tempos de mistura com o finalizador após o tempo de reação estipulado. ....	75
Figura 4-18 Curvas de distribuição de massa molar (SEC) para PP's graftizados, utilizando-se como finalizador TEMPO. ....	76
Figura 4-19 Avanço da graftização de grupos curtos (IC <sup>1792</sup> ) e grupos longos (IC <sup>1775</sup> ), na presença e ausência de MMT. ....	77
Figura 4-20 Reação de estabilização por desproporcionamento de macrorradical terciário de PP. A ocorrência desta reação leva à diminuição dos tamanhos de cadeia, reduzindo a massa molar. Esta reação é, também, denominada reação de cisão- $\beta$ . ....	79
Figura 4-21 Variação das massas molares em função do tempo de reação para os PP-g-MA, produzidos na ausência e presença de MMT. ....	80
Figura 4-22 Mecanismo proposto para a graftização de grupos succínicos longos no PP (IC <sup>1775</sup> ). ....	81
Figura 4-23 Relação de Mark-Houwink para os PP-g-MA produzidos no estudo cinético. ....	82
Figura 4-24 Reação de decomposição térmica do DCP no interior da argila. A alta concentração local de radicais, favorece a reversão da homólise. ....	83
Figura 4-25 Curvas CSDF para as amostras modificadas na ausência de MMT, calculadas utilizando a massa molar inicial do PP HP502H como referência. .	84

Figura 4-26 Curvas CSDF para o sistema com MMT. Como referência utilizou-se a massa molar inicial do HP502H como referência.....	85
Figura 4-27 Variação da massa molar do PP em função da quantidade de peróxido utilizada. Peróxido adicionado junto a argila MMT, na proporção 1:1 (Branco).....	89
Figura 4-28 Variação da massa molar do PP-g-MA extrudados em função da concentração de AM utilizada, para concentrações fixas de DCP.....	91
Figura 4-29 Variação da massa molar do PP-g-MA extrudados em função da concentração de DCP utilizada, para concentrações fixas de AM e curvas de redução de massa molar dos brancos (símbolo + linha).....	93
Figura 4-30 Relação de Mark-Houwink para os PP-g-MA produzidos no planejamento experimental. ....	94
Figura 4-31 Conjunto de boxplots para avaliação de outliers para os IC. Em (a) e (b) exibem-se as influências lineares dos fatores; (c) e (d) a influência quadrática e em (e) a interação entre os fatores.....	95
Figura 4-32 Gráficos de resíduos para os diversos modelos de superfície de resposta, obtidos por ANOVA. ....	97
Figura 4-33 Superfície de resposta para $IC^{1792}$ (grupos succínicos curtos) em função da variação das concentrações de AM e DCP. ....	99
Figura 4-34 Projeção da superfície de respostas para $IC^{1792}$ e gráfico de resíduos para o modelo estatístico gerado. ....	100
Figura 4-35 Superfície de resposta para $IC^{1775}$ (grupos succínicos longos) em função da variação das concentrações de AM e DCP. ....	102
Figura 4-36 Projeção da superfície de respostas para $IC^{1775}$ e gráfico de resíduos para o modelo estatístico gerado. ....	103
Figura 4-37 Fotos do colorímetro instalado em matriz de bancada. Matriz de Teflon® recoberta com filme de alumínio. ....	105
Figura 4-38 Comparação entre a variação na absorvância medida pelo colorímetro in-line nas várias cores e por espectroscopia UV-Vis na região de 470 nm em função da concentração de ácido amarelo 49.....	106
Figura 4-39 Curvas de distribuição de comprimento de onda para os diferentes LEDs utilizados. ....	106

Figura 4-40 Comparação entre as respostas do colorímetro para o ácido amarelo 49 em meio polar (água) e meio apolar (polipropileno) .....	107
Figura 4-41 Comparação entre os resultados do monitoramento in-line da absorção no azul e os da reometria off-line das múltiplas extrusões de PP. Em pontos estrelados têm-se a absorbância medida na cor azul ( $A_B$ ) e em pontos circulares são apresentados os valores de viscosidade em cisalhamento nulo, medidas por reologia de placas paralelas.....	108
Figura 4-42 Resultados de FTIR para o PP extrudado. O número após o termo “EXT” indica o número de vezes que amostra foi extrudada. ....	109
Figura 4-43 Espectros de absorção na região de 240 a 300 nm, do espectro UV-VIS, para amostras de PP extrudado múltiplas vezes. ....	110
Figura 4-44 Curva de Distribuição de Tempo de Residência para as condições de extrusão do planejamento experimental. ....	111
Figura 4-45 Dados de monitoramento in-line para o nível central e as formulações com maior e menor nível de modificação em $1792\text{ cm}^{-1}$ . ....	113
Figura 4-46 Relação entre $AM_{res}$ e as absorbâncias nos LED's de diferentes cores utilizados no monitoramento in-line.....	114
Figura A-1 Curva de calibração para o $IC^{1775}$ .....	126
Figura A-2 Curva de calibração corrigida para o $IC^{1775}$ .....	127

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1. Algumas propriedades mecânicas do polipropileno em função de seu índice de fluidez. ....	7
Tabela 3-1 Razões argila/peróxido ( $R_{A/P}$ ) estudadas. Concentrações fixadas de DCP em AM em 1 pcr e 2 pcr, respectivamente. CMMTA/P é a porcentagem em massa de argila considerando-se apenas o sistema DCP/MMT.....	39
Tabela 3-2. Formulações estudadas para determinação do finalizador de cadeia mais adequado. ....	40
Tabela 3-3 Formulações do estudo cinético da reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno, na presença e ausência de argila MMT. Concentração fixa de DCP em 1 pcr e AM em 2 pcr. Razão mássica de argila/peróxido utilizada de 1:1.....	42
Tabela 3-4. Perfil de rosca utilizado para extrusão reativa de anidrido maleico em polipropileno.....	44
Tabela 3-5 Formulações do planejamento experimental tipo composto central, para as variáveis concentração de anidrido maleico ( $C_{AM}$ ) e peróxido de dicumila ( $C_{DCP}$ ).....	45
Tabela 3-6 Formulações estudadas para as amostras referências, denominadas brancos. A codificação apresentada é apenas uma referência ao planejamento experimental. ....	45
Tabela 4-1. Alturas relativas dos picos de DCP, a 15,3° e 17,5°, do espectro de difração de raios-x, para misturas de argila montmorilonita (Cloisite 20A) e DCP, em diferentes proporções. ....	61
Tabela 4-2 Dados de FTIR e reologia de placas paralelas para as formulações de PP-g-MA produzidas com diferentes quantidades de argila montmorilonita. Quantidade de peróxido fixada em 1 pcr por formulação.....	64
Tabela 4-3 Dados de viscosidade corrigida para os PP-g-MA. Apresentam-se, também, as viscosidades das amostras de referência.....	66
Tabela 4-4 Dados de viscosidade e massas molares médias para o PP-g-MA produzido com diferentes razões de argila/peróxido. ....	69

Tabela 4-5 Dados de massa molar obtidos por SEC para o estudo de avanço da reação de graftização de AM em PP, na presença e ausência de MMT.....	78
Tabela 4-6 Planejamento experimental tipo composto central, para extrusão reativa. Variáveis estudadas: concentração de anidrido maleico ( $C_{AM}$ ) e peróxido de dicumila ( $C_{DCP}$ ). .....	87
Tabela 4-7 Formulações estudadas para as amostras referências, denominadas brancos. A codificação apresentada é apenas uma referência ao planejamento experimental. ....	88
Tabela 4-8 Resultados de massa molar para os brancos. ....	89
Tabela 4-9 Valores de massas molares para as formulações extrudadas. ....	91
Tabela 4-10 Comparação de médias dos pontos centrais por F-test.....	96
Tabela 4-11 Dados da ANOVA para a variável $IC^{1792}$ (graftização curta). Número total de pontos: 30. ....	99
Tabela 4-12 Dados da ANOVA para a variável $IC^{1775}$ (graftização longa). Número total de pontos: 30. ....	102
Tabela A-1 Dados de titulação e FTIR para PP-g-MA, produzido na presença de MMT. ....	125

## SÍMBOLOS E ABREVIações

$\%AM_{GC}$ , porcentagem mássica de AM graftizado curto

$\%AM_{GL}$ , porcentagem mássica de AM graftizado longo

$\%AM_{GT}$ , porcentagem mássica de AM graftizado total

$\%AM_{res}$ , porcentagem mássica de AM residual

$\epsilon$ , coeficiente de absorção molar

$\eta_0$ , viscosidade no plato newtoniano

$C_{MMT}^{A/P}$ , concentração de MMT na mistura argila/peróxido.

$\dot{\gamma}$ , taxa de cisalhamento

$\eta_0^c$ , viscosidade corrigida

$\eta_0^r$ , viscosidade relativa

$[M]_c$ , concentração de monomero residual na  $T_c$

A, absorbância

AM, anidrido maleico

ANOVA, análise de variância

ASTM, American Society for Testing in Materials

b, caminho ótico

BPO, peróxido de benzoíla

CSDf, chain scission distribution function

d, espaçamento interplanar

DCP, peróxido de dicumila (*dicumyl peroxide*)

DTR, distribuição de tempos de residência

Enxertia, graftização

Graftização, enxertia

HDPE, polietileno de alta densidade

HPLC, cromatografia líquida de alta desempenho

I, intensidade de radiação transmitida

$I_0$ , intensidade de radiação da fonte

IC, índice de carbonila

MM, massa molar

MMT, montmorilonita orgânicamente modificada Cloisite 20A

$M_{n(0)}$ , massa molar numérica média antes do processo degradativo

$M_{n(D)}$ , massa molar numérica média após do processo degradativo

$M_n$ , massa molar média numérica

$MWD_{(0)}$ , massa molar média antes do processo degradativo por fração da curva de distribuição de massa molar

$MWD_{(D)}$ , massa molar média após processo degradativo por fração da curva de distribuição de massa molar  $M_w$ , massa molar média ponderal

$M_z$ , massa molar média “z”

$n_R$ , número de cisões de cadeia

$N_R$ , número de cisões de cadeia por fração da curva de distribuição de massa molar

PA, poliamida

PC, ponto central do planejamento experimental

pcr, partes por cem de resina

PP, polipropileno

PP-g-MA, polipropileno grafitizado com anidrido maleico

$R_{A/P}$ , razão mássica argila/peróxido

SEC, cromatografia por exclusão de tamanho

ST, estireno

T, transmitância

$t_m$ , tempo de mistura do finalizador

V, voltagem instantânea

$V_0$ , voltagem da linha de base

$V_n$ , voltagem normalizada

$V_s$ , voltagem de saturação

X, grau de conversão

$\theta$ , ângulo de difração

$\lambda$ , comprimento de onda

## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xv
1. MOTIVAÇÕES .....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
1.1 Polipropileno: características gerais .....	3
1.1.1 Estereoquímica da molécula .....	4
1.2 Propriedades físico-químicas .....	6
1.3 Polipropileno graftizado com anidrido maleico .....	8
1.3.1 Arquitetura molecular .....	9
1.4 O mecanismo de graftização.....	11
1.5 Processamento reativo de polímeros .....	15
1.6 Graftização como função das variáveis de processo .....	17
1.6.1 Tipo e concentração de peróxido .....	18
1.6.2 Concentração de anidrido maleico .....	20
1.6.3 Condições de processamento .....	21
1.7 Monitoramento in-line .....	24
1.7.1 Colorimetria in-line .....	25
1.8 Homopolimerização do anidrido maleico.....	27
1.9 Função distribuição de quebra de cadeias .....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
1.10 Materiais .....	33
1.10.1 Polipropileno .....	33
1.10.2 Peróxido de dicumila .....	33

1.10.3	Montmorilonita .....	34
1.10.4	Anidrido maleico .....	34
1.10.5	Anidrido dodecenil succínico .....	34
1.10.6	Finalizadores de radicais .....	35
1.10.7	Solventes .....	36
1.11	Métodos .....	37
1.11.1	Recristalização de argila na presença de peróxido .....	37
1.11.2	Produção de poli(anidrido maleico) .....	37
1.11.2.1	Poli(anidrido maleico) sintetizado em solução .....	37
1.11.2.2	Poli(anidrido maleico) sintetizado em estado fundido .....	38
1.11.3	Estudo da razão argila/peróxido .....	38
1.11.4	Estudo cinético .....	39
1.11.4.1	Finalizadores de radicais .....	40
1.11.4.2	Hidroquinona .....	40
1.11.4.3	TEMPO .....	41
1.11.5	Cinética de reação .....	41
1.11.6	Colorimetria em tempo real .....	42
1.11.7	Extrusão reativa .....	43
1.11.8	Purificação .....	46
1.11.9	Preparação e padronização de soluções .....	46
1.11.10	Titulação .....	46
1.11.11	Prensagem .....	47
1.11.12	Análise por FTIR .....	47
1.11.12.1	Curvas de calibração para FTIR .....	48
1.11.13	Cromatografia de Exclusão por tamanho (SEC) .....	48
1.11.14	Reometria de placas paralelas .....	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
1.12	Inserção do peróxido em argila montmorilonita organicamente modificada .....	51
1.13	Identificação dos grupos funcionais e curva de calibração .....	53
1.14	Razão argila peróxido .....	59
1.15	Cinética comparativa .....	71

1.15.1	Finalizadores de cadeia .....	71
1.15.2	Cinética comparativa .....	77
1.16	Planejamento Experimental e Monitoramento in-line.....	87
1.16.1.1	Polipropileno degradado controladamente.....	88
1.16.1.2	Análise da massa molar .....	90
1.16.1.3	Polímeros Graftizados.....	94
1.16.2	Monitoramento em tempo real .....	104
1.16.2.1	Validação do colorímetro in-line .....	104
1.16.2.2	Monitoramento in-line do planejamento experimental.....	111
5.	CONCLUSÕES.....	117
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	119
7.	REFERÊNCIAS .....	121
A.	APÊNDICE.....	125

## 1. MOTIVAÇÕES

A modificação química de polímeros, por extrusão reativa, é uma prática comum na indústria devido ao seu relativo baixo custo e alta capacidade de produção. Entretanto, durante o processamento reativo o polímero sofre uma série de alterações estruturais não desejadas, provocadas por reações paralelas. No caso da graftização de anidrido maleico (AM) em polipropileno (PP), observa-se elevada redução da massa molar do polímero após seu processamento, induzido pela presença do peróxido iniciador e pelas taxas de cisalhamento às quais o material é submetido. Dentre os diversos estudos sobre modificação ou adequação de rota de modificação química de PP, está o estudo da utilização dos chamados nanorreatores, proposto em 2006 por Shi e seus colaboradores [1,2].

A rota, proposta pelos autores, foi apresentada como mais eficaz na obtenção de produtos com maior porcentagem de graftização de grupos succínicos e menor redução da massa molar, do que as rotas tradicionais. Nesta rota, o peróxido iniciador é confinado no interior da MMT, através de um processo de recristalização. Segundo os autores, durante o processamento reativo, os radicais alcóxi, oriundos da decomposição térmica do peróxido, migrariam do interior da argila até a massa polimérica fundida, sendo esta migração controlada pelo processo de difusão dos radicais desde o interior da argila. Esta adição controlada diminuiria o número de cisões de cadeia, permitindo a obtenção de materiais com maior massa molar.

Associado ao processo de adição controlada dos radicais alcóxi encontra-se a tendência de migração do AM para superfície da argila, devido à polaridade desta. A adsorção do monômero na superfície da argila é apresentada como ponto crucial para o aumento no nível de enxertia dos grupos succínicos, pois permitiria um maior contato entre os macrorradicais de PP e o monômero.

Os autores, no entanto, não avaliaram a real quantidade de peróxido introduzida na argila, deixando dúvidas quanto a real contribuição do processo

difusivo dos radicais alcóxi nos mecanismos, tanto de graftização do PP como no mecanismo de redução de sua massa molar. Além disso, nenhuma caracterização estrutural dos produtos foi apresentada e observou-se que, a presença de argila gera produtos, avaliados por infravermelho, com bandas vibracionais tanto na região esperada, em  $1792\text{ cm}^{-1}$ , como na região de  $1775\text{ cm}^{-1}$ , não explorada na literatura [3]. No mesmo trabalho, observou-se que a redução na degradação do PP pode estar associada a reações de extensão de cadeia, induzidas pela presença da argila [4].

Partindo-se dessas observações propôs-se um estudo de mecanismo da reação em estado fundido. Foram avaliados os efeitos da difusão dos radicais alcóxi, através da variação nas razões de argila/peróxido utilizadas, o avanço da reação e os efeitos da variação das concentrações de reagentes, durante o processo de extrusão. Adicionalmente realizou-se um estudo sobre a possibilidade do monitoramento em tempo real da modificação química, de forma obter-se respostas mais rápidas quando da realização do processamento em escala industrial.

Portanto, o presente trabalho é uma análise exploratória da reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno na presença de argila montmorilonita, que tem como objetivo elucidar, dentro das limitações, o mecanismo envolvido na reação proposta por Shi e seus colaboradores em 2006. A compreensão deste mecanismo pode auxiliar no desenvolvimento de novas rotas mais eficazes para a modificação química de PP, ou polímeros que apresentem comportamentos similares durante seu processamento reativo.



reticulação [7]. Além disso, a presença do grupo metila altera a taticidade da cadeia, assunto que é abordado na seção a seguir.

#### 1.1.1 Estereoquímica da molécula

Uma consequência da presença do grupo metila no polipropileno é a possibilidade de alteração da taticidade das cadeias. A taticidade influi diretamente na capacidade de empacotamento dos cristais do polímero tendo, portanto, forte efeito nas propriedades físico-químicas finais do material.

A taticidade surge nos polímeros que apresentam centros quirais, ou estereocentros, como adotado por Odian [8]. Os centros quirais, por sua vez, surgem da polimerização de alcenos monossustituídos<sup>1</sup>. Define-se o carbono quiral como sendo um carbono saturado ligado a quatro grupos distintos.

A posição relativa dos grupos ligados ao estereocentro afeta tanto propriedades físicas, como químicas, da molécula. Quando da existência de um estereocentro, observa-se uma interação entre as moléculas e a luz polarizada; cada disposição dos grupos laterais tem a capacidade de desviar a luz polarizada em um determinado ângulo. Entretanto, este efeito de desvio da luz polarizada, pelos diferentes isômeros, é um efeito de curto alcance, ou seja, apenas aqueles átomos mais próximos ao estereocentro afetam as propriedades ópticas da molécula. O efeito de desvio da luz polarizada pelas diferentes estruturas isômeras é chamado de isomeria óptica e é uma ferramenta utilizada na separação de compostos isoméricos opticamente ativos.

Quando um alceno monossustituído é polimerizado são gerados diversos centros quirais, porém nenhum efeito óptico é observado. Observando-se o esquema de polimerização do propeno, apresentado na Figura 2-2, nota-se que há dois grupos ligados ao estereocentro que diferenciam apenas no comprimento de cadeia. Como apenas os primeiros átomos têm impacto sobre

---

<sup>1</sup> Também denominados monômeros vinílicos monossustituídos.

as propriedades ópticas da molécula pode-se assumir que os efeitos do comprimento das cadeias são negligenciáveis, já que os carbonos mais afastados do estereocentro não afetam a atividade óptica da molécula. Existe, no entanto, o efeito óptico advindo dos centros quirais próximos aos finais de cadeia, onde podem haver grupos distintos, advindos do processo de polimerização, entretanto, o efeito destes grupos não tem significância uma vez que são pouco representativos em número se comparados ao restante da macromolécula [8].

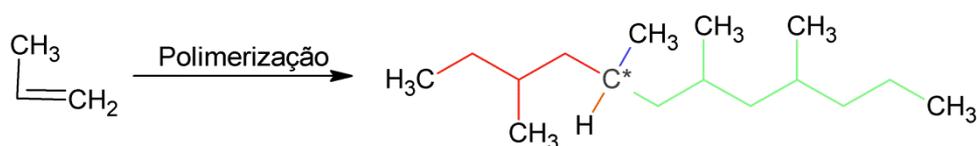


Figura 2-2. Reação de polimerização do propeno, gerando 3,5,7,9-tetrametildodecano. Marca-se com asterisco o carbono quiral (C\*).

A importância da presença destes estereocentro recai, portanto, em outra propriedade que não a interação com a luz polarizada. Esta propriedade é a taticidade. Tomando-se como referência a cadeia principal, que contém os estereocentros, define-se a taticidade como sendo a forma como os grupos laterais são distribuídos ao redor do plano que contém os estereocentros. Quando todos os grupos laterais se encontram aleatoriamente distribuídos ao redor do plano da cadeia principal diz-se que o polímero não apresenta taticidade, em outras palavras, o polímero é atático. Define-se como isotático aquele polímero cujos grupos laterais estão orientados todos do mesmo lado do plano. Caso os grupos laterais estejam em posições intercaladas, um acima e outro abaixo no plano, o polímero é dito sindiotático.

Como já explicado, a taticidade influi na cristalinidade do polímero, já que permite o maior ou menor empacotamento das cadeias no estado sólido. O polipropileno isotático, por exemplo, é um material semicristalino, o que lhe confere maior rigidez e dureza, se comparado ao polipropileno atático, que é um material amorfo com baixa resistência à tração [7]. A Figura 2- apresenta a

influência da porcentagem de material atático nas taxas de cristalização do polipropileno isotático e sua temperatura de fusão.

Observa-se, pela Figura 2-2a, que o incremento na porcentagem de polipropileno atático diminui a taxa de crescimento radial dos esferulitos, indicando que ocorre uma dificuldade durante o processo de cristalização do polipropileno. O efeito do polipropileno atático na temperatura de fusão é observado na Figura 2-3b, onde as maiores porcentagens deste diminuem a temperatura de fusão em aproximadamente 10°C, o que significa que as lamelas formadas são mais finas.

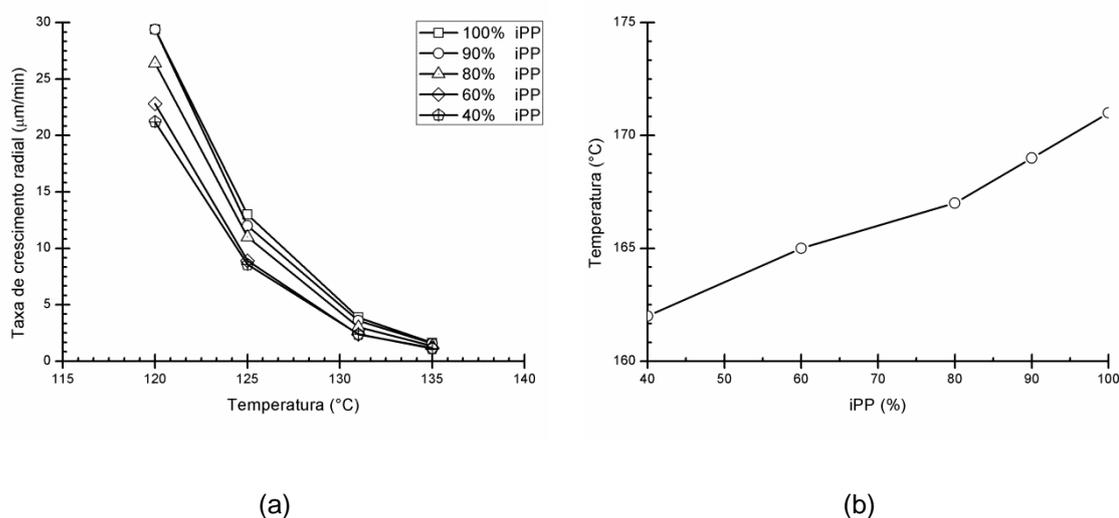


Figura 2-3. (a) Alterações na taxa de crescimento radial de esferulitos e (b) na temperatura de fusão do polipropileno isotático (iPP) em função da adição de polipropileno atático (aPP). Autor, Fonte: SPERLING, 2006, p. 273, Tabela 6.3[9].

## 1.2 Propriedades físico-químicas

O polipropileno destaca-se entre os polímeros devido à sua baixa densidade, em torno de 0,90 – 0,91 g/cm<sup>3</sup> [7,8]; elevado ponto de amolecimento (120°C) e fusão (165 – 175°C), com relação ao polietileno [8], o que eleva sua temperatura máxima de serviço, podendo inclusive ser utilizado em utensílios hospitalares que passam por esterilizações até 135°C [7]. Excetuando soluções

de ácido sulfúrico concentrado, ácidos crômicos e água régia, o polipropileno não sofre ataque do ambiente; entretanto, é susceptível à oxidação [7].

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 reduz a porcentagem de cristalinidade, acarretando em um aumento na resistência ao impacto e diminuições do módulo de Young<sup>2</sup>, da dureza e fragilidade. Associam-se estas alterações nas propriedades a uma dificuldade de cristalização que as cadeias longas apresentam [7]. Deve-se, entretanto, lembrar que as características de cristalização estão associadas também as condições de processamento, que podem alterar taxas de nucleação e crescimento dos cristais.

Na Tabela 2-1 são exibidos dados de propriedades mecânicas para polipropilenos com diferentes índices de fluidez. O índice de fluidez é uma medida de viscosidade do polímero em condições pré-estabelecidas pela norma ASTM D 1238 - 04c, e seu valor está inversamente relacionado à massa molar do polímero.

Tabela 2-1. Algumas propriedades mecânicas do polipropileno em função de seu índice de fluidez.

Propriedade	Método de teste	Homopolímero		
Índice de fluidez (g/10min)	(a)	3,0	0,7	0,2
Tensão de escoamento (MPa)	(b)	34	30	29
Deformação na ruptura (%)	(b)	350	115	175
Módulo de flexão – (MPa)	-	1310	1170	1100
Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	BS 2782	145-150	148	148
Dureza Rockwell (escala-R)	-	95	90	90
Resistência ao impacto (J)	(c)	34	46	46

(a) Condições: carga de 2,16 kg a 230°C.

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

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

Fonte: Brydson, 1999, p. 253 [7].

<sup>2</sup> O módulo elástico será tratado no decorrer do texto por módulo de Young ou simplesmente módulo.

### 1.3 Polipropileno graftizado com anidrido maleico

Embora o polipropileno seja um material de custo relativamente baixo e considerado leve, suas propriedades mecânicas, principalmente sua resistência à tração, não atendem todos os tipos de solicitação, às quais peças produzidas com ele poderiam ser submetidas. Em busca do desenvolvimento de carros mais leves e buscando a redução de custos, a indústria automobilística, por exemplo, vem nos últimos anos explorando a utilização de polímeros no máximo de peças possíveis [10,11]. Entretanto, o desenvolvimento de novos materiais é oneroso, tornando mais viável o desenvolvimento de compostos poliméricos<sup>3</sup>, quer sejam compósitos ou blendas. Em tese, tais compostos apresentam propriedades intermediárias àquelas dos materiais individuais, entretanto, a sinergia entre as propriedades apenas é observada caso a interface, ou interfase, dependendo do sistema, apresente uma adequada interação.

Obter interfaces/interfases com interação adequada é um grande desafio tecnológico, principalmente quando existem diferenças de polaridade entre os materiais constituintes do composto. Para transpor as dificuldades oriundas da fraca interação entres os constituintes, técnicas como a modificação química de superfícies, a utilização de agentes de acoplagem e agentes compatibilizantes são largamente utilizadas. No presente trabalho foca-se a melhoria do processo de produção do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), um agente compatibilizante largamente utilizado para compostos de polipropileno.

Embora a molécula de polipropileno graftizado com anidrido maleico seja conhecida desde a década de 1960, quando se iniciam os estudos de modificação química de polímeros [12], os mecanismos envolvidos passaram a ser elucidados apenas no começo da década de 1980 e, desde então, alguns trabalhos vem sendo desenvolvidos para melhor compreensão dos

---

<sup>3</sup> O termo “composto” é utilizado de forma generalista, para evitar-se a repetição dos termos compósitos, blendas e afins.

mecanismos, bem como para melhoria do processo. Os estudos na área, apesar de não serem numerosos, são de grande importância, pois não são repetições de estudos anteriores, desde que, de forma geral, buscam alterar a cinética da reação e/ou a arquitetura molecular. No decorrer das próximas seções um breve histórico sobre o desenvolvimento científico na área de processamento reativo será apresentado, bem como as motivações que levam ao estudo tão detalhado da produção da molécula em questão e a motivação para os estudos na área de processamento reativo como um todo.

### 1.3.1 Arquitetura molecular

A graftização de monômeros em polímeros consiste na inserção de alguns meros, com características de interesse, ao longo da cadeia. A graftização, tratada como enxertia por alguns autores, é uma forma de inserir sítios com características físicas e/ou químicas distintas da cadeia para que possam ser estabelecidas interações com outros componentes similares, ou compatíveis, com os meros adicionados. Segundo Lambla [13], as propriedades físicas dos agentes compatibilizantes devem ser similares ao polímero puro. Esta similaridade nas propriedades físicas advém do fato de que, nas moléculas graftizadas, o enxerto deve ser curto e sua quantidade é pequena<sup>4</sup>, sendo pouco influente nas propriedades finais.

No caso do polipropileno graftizado com anidrido maleico são inseridos grupos succínicos, advindos do anidrido maleico. Estes grupos podem estar localizados ao longo da cadeia e/ou nos finais de cadeia, dependendo das condições de processamento. A presença dos grupos succínicos, que podem estar na forma de anidrido ou ácido (Figura 2-3), altera localmente a polaridade das cadeias permitindo a interação com cargas reforçantes polares como, por exemplo, fibras naturais. Como, essencialmente, o polipropileno graftizado com

---

<sup>4</sup> Os níveis de graftização de anidrido maleico reportados não costumam ultrapassar 1,5 %wt, sendo comum a comercialização de produtos com menos de 1 %wt.

anidrido maleico é constituído de polipropileno, a interação do polímero graftizado com a matriz de polipropileno também existe; assim sendo, o polipropileno graftizado com anidrido maleico interage tanto com a fase polar, como com o polipropileno, que forma a fase apolar, criando uma ponte entre as fases que permite uma melhor transferência de carga, além da redução da tensão superficial, que é uma variável importante na dispersão e distribuição de cargas nanométricas e fases de polímero, no caso de blendas. Na Figura 2-4 é exibido um esquema de funcionamento de um agente compatibilizante.

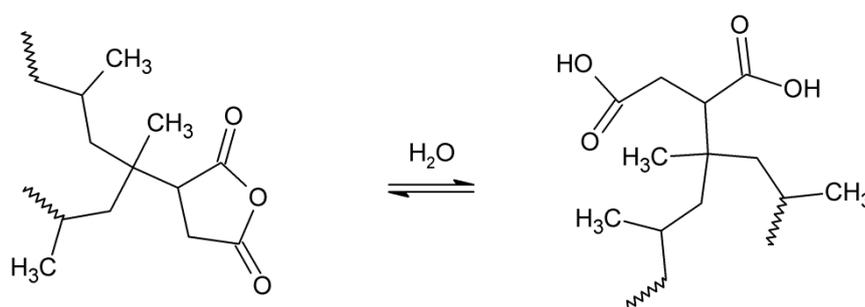


Figura 2-3. Reação de hidrólise dos enxertos de anidrido succínico no PP-g-MA.

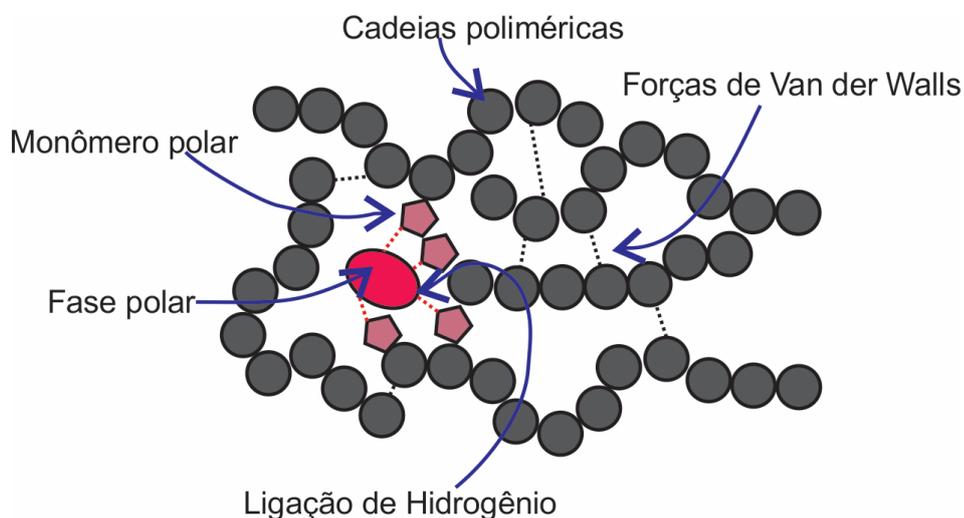


Figura 2-4. Esquema simplificado de funcionamento de um agente compatibilizante

Apesar da produção de polipropileno graftizado com anidrido maleico ser explorada comercialmente, existem alguns empecilhos que tornam necessários os estudos da reação envolvida. Dentre os problemas encontrados, está o baixo grau de conversão obtido e, o principal, a baixa massa molar do produto final. Embora muitos estudos tenham sido feitos para melhoria dos rendimentos

reacionais e controle das reações paralelas, ainda não foram desenvolvidas rotas que permitam a obtenção de níveis mais elevados de graftização associados a massas molares mais elevadas. Bettini e Agnelli [14], por exemplo, reportam reduções da massa molar ponderal de 330.000 g/mol para 120.000 g/mol durante o processamento reativo. Assim sendo, a compreensão dos mecanismos para alterações das condições de processamento reativo, e consequente alterações nos mecanismos e/ou cinética das reações que ocorrem são fundamentais.

#### 1.4 O mecanismo de graftização

Nas décadas de 1980 e 1990, foi publicada uma série de trabalhos focados no mecanismo de graftização de anidrido maleico em polipropileno [10,11,14–24]. Nestes trabalhos, foram estabelecidas técnicas para a caracterização e quantificação das modificações impostas às moléculas e, principalmente, estabeleceram-se alguns dos mecanismos reacionais envolvidos no sistema e, modificações possíveis para sua melhoria. Deu-se importância devida não apenas à reação principal, mas também aquelas reações paralelas, focando, na maioria das vezes, os mecanismos envolvidos nas reações em estado fundido.

Diversas hipóteses foram propostas nas décadas subsequentes, sendo algumas delas, valorosas no desenvolvimento de novas técnicas de processamento. Outras, no entanto, caíram em desuso, pois eram aplicadas apenas em determinadas condições, como o caso da temperatura máxima de homopolimerização do anidrido maleico proposta por Russel em 1995 [22], que apesar de adequada apenas é aplicável em sistemas contendo hidrocarbonetos [23]. Hoje em dia os mecanismos propostos naquela década ainda são aceitos e, a partir destes mecanismos, as simulações levam em conta as reações previstas, porém ainda existem algumas aproximações que, apesar de facilitarem as análises, não correspondem à realidade dos fatos,

como mostram alguns resultados que serão apresentados no decorrer do desenvolvimento da presente tese.

Mas indubitavelmente os mecanismos propostos, mesmo simplificados, são importantes, sendo utilizados por diversos autores. Estes mecanismos, baseados em conceitos de química orgânica, são apresentados na Figura 2-5 e discutidos a seguir.

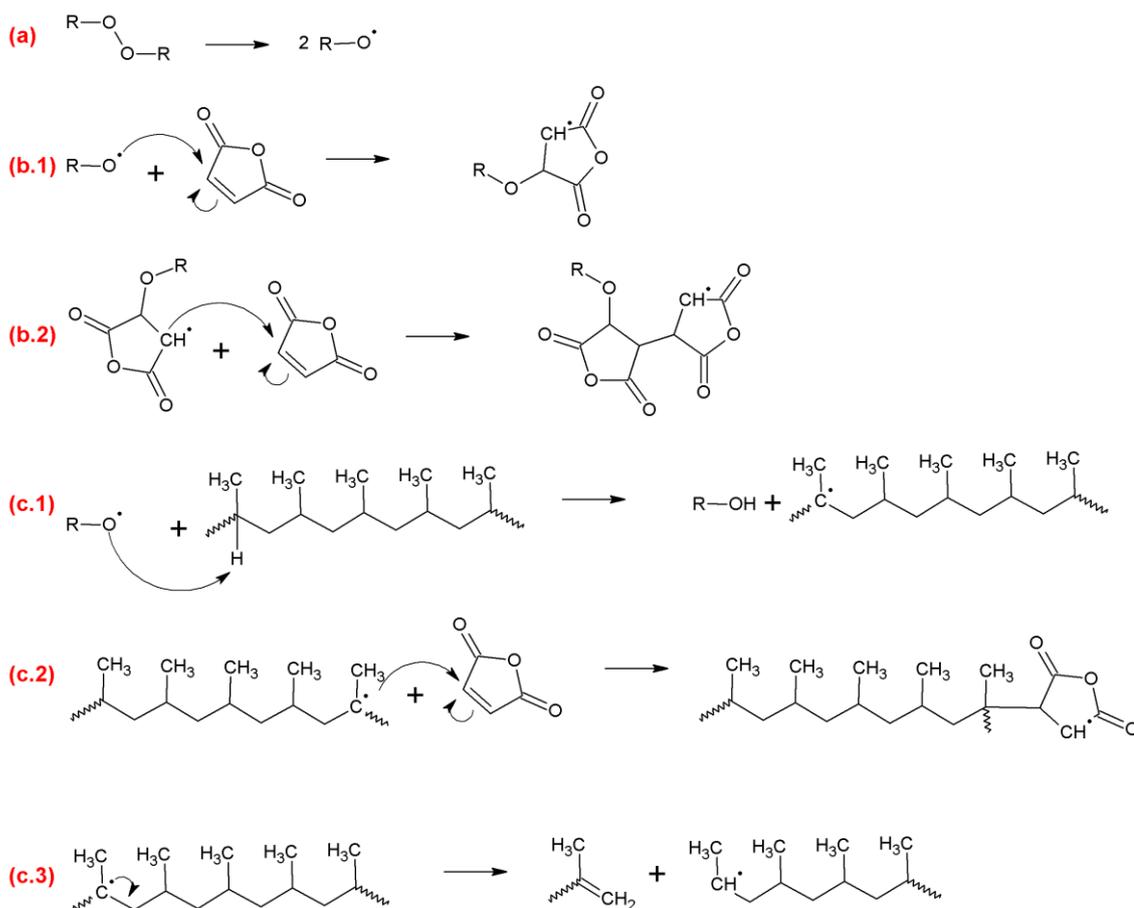


Figura 2-5. Mecanismo proposto para a reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno. Adaptado de Shi et al., 2006b, p. 1448 [1].

A reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno no estado fundido, foco da presente discussão, tem como primeira etapa a cisão homolítica das ligações do peróxido iniciador, gerando radicais alcóxi (Figura 2-5-a). Os radicais alcóxi são altamente reativos, devido a seu elétron desemparelhado. Como o meio se encontra rico em polipropileno e anidrido

maleico, este último em menor proporção, os radicais gerados tendem a atacar ambas as estruturas em seus pontos mais reativos, sendo a probabilidade de ataque maior para o polipropileno.

No caso do anidrido maleico, o ataque radicalar se dá principalmente na região mais rica em elétrons, ou seja, na insaturação; gerando radicais de succínicos. Estes radicais, por sua vez, podem atacar outras moléculas de anidrido maleico, levando à formação de homopolímeros de anidrido maleico (Figura 2-5-b). Segundo os mecanismos propostos e aceitos, esta reação tem curta extensão, sendo por vezes ignorada durante as análises do processamento<sup>5</sup>. Esta reação é considerada como indesejada, pois sua ocorrência diminui a possibilidade de graftização do anidrido maleico no polipropileno.

A reação dos radicais alcóxi com o polipropileno resulta na formação de macrorradicais de polipropileno. A formação do macrorradical ocorre, principalmente, pela abstração do hidrogênio localizado no carbono terciário [1,2], sendo a formação de macrorradicais advindos de carbonos secundários negligenciada (Figura 2-5-c.1), devido a maior energia necessária à sua formação e sua menor estabilidade com relação às estruturas radicalares terciárias. Os macrorradicais terciários de polipropileno são altamente reativos, e conseqüentemente, susceptíveis a reações. Entretanto, podem ocorrer tanto as reações de graftização (Figura 2-5-c.2), como as reações de cisão de cadeia (Figura 2-5-c.3), também conhecidas como cisões- $\beta$ . Esta última reação, que leva à diminuição da massa molar do polipropileno, é uma das reações que ocorre em maior extensão. Ainda há a possibilidade da reação entre o macrorradical secundário, gerado após a cisão- $\beta$ , com os monômeros de anidrido maleico [1], como exibido na Figura 2-6. Segundo Roover e colaboradores [25], a reação entre estes macrorradicais secundários e o anidrido maleico é a rota preferencial para a graftização do anidrido maleico no polipropileno, porém devido aos baixos níveis de graftização obtidos, a

---

<sup>5</sup> Na seção 1.6 serão exploradas algumas das variáveis a serem consideradas para reação incluindo o tipo de monômero a ser graftizado e o tipo de peróxido utilizado.

confirmação da localização dos grupos succínicos ao longo da cadeia de polipropileno graftizado com anidrido maleico é bastante difícil, não havendo, na literatura, informações definitivas com relação a qual rota é predominante durante as reações. Tais suposições de Roover e seus colaboradores [25] baseiam-se em dados de redução de massa molar, não sendo apresentados dados de ressonância magnética nuclear ou qualquer outra análise que identifique os grupos vicinais aos grupos succínicos.

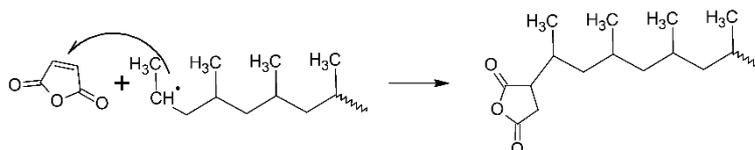


Figura 2-6. Reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno, através de macrorradical secundário, oriundo da estabilização por desproporcionamento de macrorradical terciário. Mecanismo proposto por Roover e colaboradores [23].

Além das reações apresentadas, ocorre uma série de reações de recombinação e estabilização de radicais. Apesar de não preferenciais, é possível observar, por exemplo, reações de recombinação entre os macrorradicais de polipropileno ou mesmo reações de homopolimerização do anidrido maleico após sua introdução na cadeia de polipropileno. Esta última reação é considerada rara e, segundo Russel [22], quando ocorre gera ramificações com no máximo três meros succínicos, sendo a reação preferencial de estabilização dos radicais graftizados resultado de uma reação de transferência de hidrogênio intramolecular, como exibido na Figura 2-7.

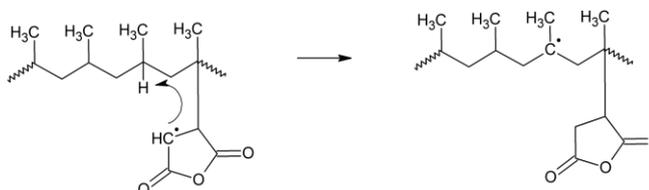


Figura 2-7. Reação de transferência de hidrogênio intramolecular. Fonte: “adaptado de” Russel, 1995, p. 555 [18].

Como pode ser observado, esta reação consiste na abstração de um hidrogênio terciário da cadeia de polipropileno que sustenta o grupo succínico.

Uma vez abstraído este hidrogênio gera-se um macrorradical de polipropileno graftizado com anidrido maleico, que pode: i) atacar uma molécula de anidrido maleico, ou; ii) estabilizar-se por meio de transferência de carga, abstraindo um hidrogênio de outra cadeia; ou iii) estabilizar-se por desproporcionamento, gerando uma cisão- $\beta$ .

### 1.5 Processamento reativo de polímeros

Entende-se como processamento reativo de polímeros o processamento destes materiais concomitante com reações químicas que alterem suas propriedades físicas e químicas. O processamento reativo pode ser realizado de diversas formas e meios, sendo o mais usual a extrusão reativa. O desenvolvimento do processamento reativo nasce da necessidade de adequar os materiais poliméricos a suas aplicações finais. Toma-se, como exemplo, a produção de polipropileno com reologia controlada, processo também conhecido como degradação controlada de polipropileno, onde o polipropileno é degradado na presença de oxigênio ou peróxidos orgânicos para promover as cisões de cadeia. Este processo tem origem nos anos 1970, devido à necessidade de diminuir a elasticidade do polipropileno, para que este pudesse ser fiado com maior facilidade. Hoje em dia, este processo é comum, pois permite diminuir a massa molar do polipropileno e diminuir seu índice de polidispersividade, melhorando sua processabilidade [6].

Embora mais comum, a extrusão reativa não é o único meio de realizar a modificação química, podendo ser utilizados outros métodos como a irradiação e modificação no estado sólido. Devido a maior área de contato entre os reagentes, técnicas em estado líquido são preferidas às reações em estado sólido. Em meio líquido destaca-se a extrusão reativa, devido a uma série de vantagens, porém reações em solução são possíveis também. Abaixo são citadas as vantagens do processo de extrusão reativa:

- 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 [26] 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 [27]. Além do mais, Kowalski [26] e Vergnes e Berzin [27] 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 e seus colaboradores [1] alegam que outra desvantagem da extrusão reativa é a grande redução da massa molar do polímero, provocada pela cisão mecânica das cadeias.

Buscando aumentar a eficiência dos processamentos reativos, uma série de modificações foram propostas nas últimas três décadas [1,2,16,17,28,29]. No caso da graftização de anidrido maleico em polipropileno, Shi e seus colaboradores [1,2] propuseram a utilização de peróxidos confinados em argila montmorilonita, organicamente modificada, para melhoria da seleção da reação de graftização com relação às cisões de cadeia. Um esquema simplificado do sistema é apresentado na Figura 2-8, onde se visualiza as interações entre o anidrido maleico e a superfície de silicato da argila, circundada de polipropileno. Teoricamente os radicais alcóxi, gerados pela decomposição térmica do peróxido no interior da argila, difundem-se até a superfície, reagindo com o polipropileno e o anidrido maleico.

Esta modificação levou, segundo os autores, a uma maior manutenção da massa molar, com relação a sistemas sem a presença de argila. Entretanto, o

mecanismo originalmente proposto não é completamente válido, como mostra um estudo de nosso grupo [30], pois se verificou que existe uma parcela significativa de peróxido que fica apenas adsorvida na superfície.

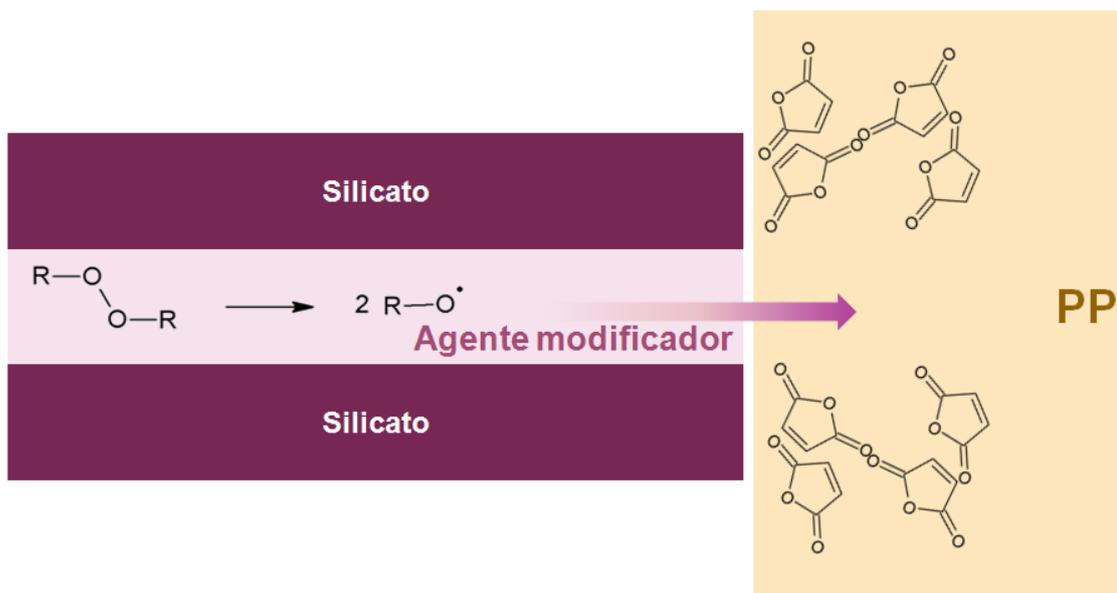


Figura 2-8. Proposição de Shi colaboradores [1,2] sobre o funcionamento dos nanorreatores de montmorilonita/peróxido na graftização de anidrido maleico em polipropileno.

### 1.6 Graftização como função das variáveis de processo

Como toda reação química, a reação de graftização, é influenciada por fatores externos, como: temperatura, pressão, concentração de reagentes, áreas de superfície de contato entre os reagentes, tempos de residência nos reatores etc. Estas inúmeras variáveis são estudadas com o intuito de modificar o rendimento das diversas reações que ocorrem no sistema, de forma que, no futuro, com base no conhecimento adquirido, sejam construídas rotas que levem à produção de um material mais adequado às aplicações finais.

As alterações no sistema reativo além de terem influência na cinética da reação de graftização, e as reações laterais, podem alterar a arquitetura final das moléculas, aumentando, por exemplo, a extensão do enxerto, ou diminuindo as

cisões- $\beta$  ou, simplesmente, elevando o nível de graftização em níveis ainda não atingidos. Dentre as variáveis mais importantes podemos citar: o tipo e concentração do peróxido e do monômero utilizados, a taxa de cisalhamento imposta durante o processamento e o tempo de reação<sup>6</sup>. As duas primeiras variáveis serão foco da presente tese, juntamente ao estudo da utilização de argilas que alteram a forma de contato entre os reagentes no meio fundido. Cada variável será discutida nos textos que seguem.

### 1.6.1 Tipo e concentração de peróxido

De forma geral, a reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno é realizada na presença de peróxidos orgânicos. Estes peróxidos são substâncias orgânicas que apresenta uma ligação covalente entre oxigênios do tipo RO-OR', onde R e R' podem ou não ser diferentes. Em função dos grupos R e R' as propriedades do peróxido podem ser alteradas, já que o tipo de indução eletrônica fornecida por cada grupo afeta a estabilidade da ligação entre os oxigênios. É importante, durante o processamento reativo, que ocorra a cisão homolítica da ligação RO-OR', liberando os radicais alcóxi (RO• e R'O•), responsáveis pela geração dos macrorradicais de polipropileno, após a abstração do hidrogênio do carbono terciário. A reação de abstração dos hidrogênios, no entanto, também está associada ao tipo de peróxido, já que os radicais alcóxi liberados devem ser suficientemente reativos para realizar esta abstração [31].

A estabilidade da ligação dos oxigênios do peróxido interfere diretamente em seu tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ). O tempo de meia vida é definido como o tempo necessário para que a concentração de uma determinada substância caia pela

---

<sup>6</sup> Uma variável importante é o tempo reacional, porém no caso da extrusão o tempo de reação será igual ao tempo de residência, que é afetado por vários fatores, entre eles, a rotação da rosca, que também determina a taxa de cisalhamento imposta. Desta forma ao alterar a taxa de cisalhamento com base na velocidade das roscas, varia-se também, o tempo de reação, ou seja, no presente trabalho o tempo de reação será uma variável dependente das condições de processo estipuladas e não uma variável independente aplicada ao sistema.

metade, por meio de sua decomposição. Recomenda-se que, nos casos de processamento reativo, o tempo de residência durante o processamento seja de, pelo menos, seis vezes o tempo de meia vida do peróxido [32], para garantir que as quantidades residuais de peróxido não sejam significativas e afetem os processamentos posteriores.

Outra característica importante do peróxido, afetada por sua estrutura molecular, é seu coeficiente de partição no meio reacional [31]. Segundo Lambla [13], a polaridade da estrutura do peróxido determina em qual fase do sistema ele se aloca; caso o peróxido seja apolar tende a ficar na fase de polipropileno levando a cisão de suas cadeias, já no caso de um peróxido de estrutura mais polar sua tendência é se concentrar na fase rica em anidrido maleico, levando à formação de poli(anidrido maleico); em ambos os casos o rendimento da reação de graftização é reduzida.

Callais e Kazmierczak [17], apresentaram um estudo quanto à eficiência dos peróxidos diante as reações de cisão de cadeia e de graftização. Neste estudo os autores avaliaram as melhores relações entre o nível de graftização e a redução da massa molar. Dentre os peróxidos estudados, o peróxido de dicumila (DCP) foi um dos que apresentou melhor relação entre degradação da cadeia e nível de graftização. Este é o mesmo peróxido que será estudado na presente tese. Scoriah e seus colaboradores [33] avaliaram como a estrutura de peróxidos que liberam radicais monofuncionais e bifuncionais interferem na redução de massa molar, durante a obtenção de polipropileno com reologia controlada, e concluíram que a utilização de peróxidos que liberam radicais bifuncionais, como o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano (DHBP), tem menor eficiência na redução de massa molar devido à possibilidade de reações de extensão de cadeia. Entretanto, este peróxido apresenta uma boa relação entre o nível de graftização e a quebra de cadeias de polipropileno, durante o processamento reativo [12, 13]. Porém, o DHPB não será estudado no presente trabalho, pois representa mais um mecanismo a ser avaliado.

Muñoz e Bettini [31] avaliaram as eficiências do peróxido de dicumila e do 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, na produção de polipropileno com reologia

controlada, e concluíram que a avaliação da eficiência dos peróxidos deve ser realizada em função do número de radicais alcóxi liberados e não em função da massa adicionada, como realizado comumente, já que o número de radicais liberado pode variar de acordo com a estrutura do peróxido utilizado.

Além da estrutura do peróxido deve-se levar em consideração a concentração deste no meio reacional. Como o peróxido libera os radicais responsáveis pela geração dos macrorradicais de polipropileno, sua concentração interfere diretamente em todas as reações que ocorrem a partir da formação destes macrorradicais. Quanto maior o número de radicais alcóxi liberados, maior será a formação dos macrorradicais de polipropileno, o que aumenta a probabilidade de ocorrência das reações de graftização. Em contrapartida o maior número de radicais alcóxi aumenta a probabilidade de ocorrência de cisões de cadeia, como observado por diversos autores [10,15,24]. Portanto, a quantidade de peróxido adicionada ao meio reacional deve ser cuidadosamente estudada, pois pode levar à redução excessiva da massa molar do polímero.

### 1.6.2 Concentração de anidrido maleico

Para que o processamento reativo seja eficiente é necessário que os monômeros utilizados apresentem uma funcionalidade favorável ao tipo de ataque iniciador, além de uma funcionalidade interesse. A presença destas funcionalidades, de forma geral, torna os monômeros a serem graftizados mais polares que o polipropileno, desta forma justifica-se a utilização do anidrido maleico<sup>7</sup>, apesar da possibilidade de segregação de uma segunda fase, em função das condições de processamento. Na década de 1960 quando se iniciaram os estudos da modificação química de poliolefinas houve uma grande preocupação na escolha dos monômeros a serem enxertados e, de forma

---

<sup>7</sup> O anidrido maleico apresenta dois tipos de funcionalidade: uma insaturação, que permite a iniciação das reações por via radicalar e; um grupo anidro, que lhe confere polaridade e será responsável pelas interações com as fases polares a serem adicionadas na matriz.

geral, passaram a ser utilizados ácidos ou anidridos insaturados, como o ácido itatônico [12], pois a insaturação é um local favorável ao ataque radicalar.

Embora susceptíveis ao ataque radicalar os monômeros escolhidos para graftização não devem apresentar fortes tendências a reagir por meio destes mecanismos, pois poderiam gerar graftizações longas [31]. A existência de enxertos longos, ou em grande quantidade, altera demasiadamente as propriedades físicas do polímero graftizado, o que de acordo com a definição de Lamba [13], descaracteriza os polímeros graftizados. Assim sendo, os monômeros utilizados para graftização de poliolefinas devem ter baixa tendência a reagir por mecanismo radicalares, nas condições de processo, pois devem sofrer baixa homopolimerização. Estas condições são atendidas, em tese, pelo anidrido maleico.

Além da estrutura química do monômero, deve-se ter em mente que a concentração deste, afeta o processamento reativo. Devido às diferenças de polaridade entre o anidrido maleico e o polipropileno, o sistema estudado é imiscível, o que limita a concentração de anidrido maleico. Utilizando-se quantidades elevadas de anidrido maleico observa-se uma redução no nível de graftização e um aumento no número de cisões de cadeias [10,24]. A formação da segunda fase limita a troca de massa entre as fases, pois indica a saturação da fase matriz, diminuindo as taxas da reação de graftização, mas não a taxa de cisões. Observa-se que a formação desta segunda fase ocorre em concentrações próximas a 4 pcr [10,24]

### 1.6.3 Condições de processamento

As condições nas quais se realizam o processamento tem grande efeito sobre as características finais do produto obtido. A discussão inicial será referente à temperatura de processamento.

Tratando-se de uma reação química, sabe-se que a adição de energia térmica altera o grau de agitação das moléculas bem como a viscosidade do meio,

alterando as condições de transferência de massa, incrementando, desta forma, a possibilidade de ocorrência das reações químicas. Em linhas gerais, assume-se que a cada incremento de 10° C, a velocidade da reação tende a dobrar, porém, para algumas reações, isso pode não ser aplicado, e podem ocorrer aumentos em sua velocidade, ou mesmo uma queda, devido ao favorecimento de reações paralelas que são mais seletivas em temperaturas mais elevadas. Assim sendo, a temperatura ou o perfil de temperatura, devem ser cuidadosamente avaliados, pois podem favorecer reações indesejadas. No caso do processamento reativo de polipropileno com anidrido maleico, deve-se tomar cuidado para que as temperaturas não sejam demasiadamente elevadas a ponto de levar à evaporação do anidrido maleico, que apresenta ponto de ebulição de 202°C [24], ou temperaturas que favoreçam em demasia as reações de cisão de cadeia no polipropileno, tanto por ação dos peróxidos utilizados, como por ação do oxigênio atmosférico.

A taxa de cisalhamento aplicada é outra variável que afeta diretamente as propriedades finais do produto graftizado. Assim como o aumento da temperatura, taxas de cisalhamento elevadas favorecem os processos de transferência de massa, aumentando a possibilidade de reações, já que taxas de cisalhamento altas tendem a favorecer a dispersão dos reagentes no meio, aumentando áreas de contato devido à quebra das gotas de segunda fase. Além do efeito de mistura provocado pelo aumento de taxa de cisalhamento, materiais poliméricos apresentam a elevação da temperatura do fundido devido à geração de calor viscoso, que pode chegar a um incremento de 20°C.

A determinação da taxa de cisalhamento aplicada em uma extrusora dupla rosca, no entanto, não é uma medida facilmente mensurada, pois depende de uma série de fatores como as características e velocidade das roscas utilizadas, queda de pressão no interior do barril, geometria da matriz etc. Embora o equacionamento das taxas de cisalhamento seja possível para geometrias simples, as alterações contínuas na viscosidade do meio tornam difícil a determinação das taxas de cisalhamento ao longo do processo. Em extrusoras de rosca dupla a determinação da taxa de cisalhamento é

impraticável no nível de desenvolvimento técnico-científico atual, pois exige o conhecimento da extensão de cada uma das reações em cada ponto da extrusora, bem como as determinações das propriedades reológicas de cada um dos componentes presentes na mistura. A forma mais viável de controle das taxas de cisalhamento é através do controle da rotação das roscas, pois se sabe que quanto maior a velocidade de rotação destas, maior será a taxa de cisalhamento imposta. Porém, no caso de extrusora, quer sejam dupla rosca ou de rosca simples, o aumento da velocidade de rotação dos elementos reduz o tempo de residência do material no interior do equipamento.

Como toda reação química, a graftização de anidrido maleico em polipropileno obedece a uma cinética. Portanto, para cada intervalo de tempo  $\Delta t$ , haverá um grau de conversão,  $X$ , associado à cinética de reação. Se os tempos de reação forem curtos, o grau de conversão máximo não será atingido e, portanto, a máxima eficiência da reação não será atingida. Define-se como tempo de residência no reator como o tempo gasto por um elemento ao passar no interior do reator [32]. Devido aos fluxos de retorno, existentes ao longo das roscas das extrusoras, provocados pela passagem do fluido através do canal entre o barril e o filete da rosca, o tempo de residência no interior da extrusora não é um valor fixo e, sim uma distribuição de tempos de residência. Desta forma, a reação se desenvolve de forma probabilística, sendo que algumas moléculas terão tempo suficiente para reagir e outras não. O tempo de residência em extrusoras está ligado a diferentes fatores como a contrapressão no cabeçote, tipos de elementos utilizados na configuração do perfil de rosca e viscosidade do fundido.

Como a mudança da viscosidade é função do grau de conversão das reações, que por sua vez são afetadas pelo tempo de residência e taxa de cisalhamento, observa-se uma grande complexidade na análise dos processos de extrusão reativa, motivo pelo qual, muitas vezes, as avaliações são realizadas em reatores batelada, onde se fixa o tempo de residência. As variáveis entrelaçadas são inúmeras e exigem conhecimentos de grandes áreas como matemática e matemática computacional, aliadas a conhecimentos científicos

sobre as alterações nas propriedades físicas e química dos materiais envolvidas no decorrer do processamento, reforçando, mais uma vez, a importância do desenvolvimento de trabalhos que explicitem os mecanismos envolvidos no processamento reativo de polímeros.

### 1.7 Monitoramento *in-line*

O monitoramento *in-line* consiste em acompanhar alguma variável de processo em tempo real, sem a necessidade de criação de fluxo paralelo, ou seja, a medida é realizada na linha de produção. No caso do monitoramento *in-line* dos processos de extrusão analisam-se alguma propriedade do fundido, enquanto este passa pelo cabeçote. Técnicas de medição em tempo real, quer sejam *in-line* ou *on-line* – feitas através de *by-pass* –, tem como proposta permitir um controle mais preciso do processo, obtendo-se assim produtos mais homogêneos e dentro das características esperadas.

O monitoramento *in-line* para melhoria das condições de processo estende-se por toda a indústria química, desde a produção de químicos finos até alimentos. Valadez-Blanco e colaboradores [34], por exemplo, utilizaram a técnica de medição *in-line* de coloração para controle de cor de produtos alimentícios, já que existe uma exigência de mercado quanto à cor dos alimentos. Pinheiro e colaboradores [35] desenvolveram um sistema óptico capaz de auxiliar na determinação de tamanhos de partícula de segunda fase em blendas PP/PA (polipropileno/poliamida) – a determinação do tamanho da segunda fase nas blendas é primordial para compreensão de suas propriedades físicas finais. No presente projeto, propõem o acompanhamento *in-line* da coloração dos extrudados, para estimativa dos graus de reação do anidrido maleico.

### 1.7.1 Colorimetria in-line

As técnicas de colorimetria consistem em medir as variações de cores provocadas pela inserção, ou alteração de concentração, de substâncias em um meio. O tipo de resposta obtido, por meio de colorimetria, depende da técnica utilizada, porém de forma geral são obtidas cores referentes a um sistema de cores. Para quantificação de substância, no entanto, faz-se necessário a discretização dos diferentes comprimentos de onda absorvidos, já que a absorção de radiação luminosa por parte dos grupos cromóforos é proporcional a sua concentração e ocorre em comprimentos de onda específicos, para cada grupo.

Na presente tese propõem-se a utilização de luz monocromática, oriunda de três diferentes LEDs (Red, Green e Blue), para determinação das interações entre os compostos produzidos por extrusão reativa e a luz visível. As diferentes cores incidirão de forma sequencial no material através de uma abertura na matriz, e o sinal transmitido, através do fluxo, será coletado em um receptor (fotocélula), e o sinal obtido por efeito fotorresistivo será analisado em software desenvolvido para tal fim. Assume-se, no presente trabalho, que a maior interação luz/matéria ocorrerá pela presença do poli(anidrido maleico) formado no meio reacional, que servirá de indicativo para estimativa da concentração desta espécie no meio. Embora muitos autores assumam que a formação de poli(anidrido maleico) praticamente não ocorra, e haja apenas a formação de oligômeros com no máximo três unidades succínicas, observou-se em teste de homopolimerização de anidrido maleico, em bancada, que, a coloração amarela intensa ocorre apenas quando da formação de materiais com massa molar mais elevada e, portanto, esta deverá ser a variável a ser analisada durante o processamento reativo.

Partindo-se das proposições expostas, admite-se que a luz emitida pelos LEDs será adequada ao monitoramento *in-line*, apesar da distribuição de comprimentos de onda gerada ser relativamente larga, que segundo Cavalcante e colaboradores [36], é da ordem de 30 nm na região da luz visível.

Com base nas hipóteses simplificadoras o sinal medido será associado apenas a um dos componentes da mistura, inicialmente proposta a concentração de poli(anidrido maleico), e tomar-se-á como válida a equação de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon bc \quad (2-1)$$

Sendo A a absorvância da espécie química na região de emissão dos LEDs utilizados,  $\epsilon$  a absorvância molar do grupo e b a espessura da amostra, no caso da matriz será igual a  $t_1$ , a espessura do espaçador utilizado. A absorvância do material será obtida indiretamente através de medidas de transmitância (T), que pode ser calcula pela seguinte relação:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Ou

$$\%T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (2-2)$$

Sendo I a intensidade de luz transmitida através da amostra e  $I_0$  a intensidade do feixe incidente, que deve ser corrigida a cada ensaio levantando-se um background das condições da matriz. A relação entre absorvância (A) e transmitância (T) é dada por:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (2-3)$$

Por sua vez, as intensidades incidentes e transmitidas serão mensuradas através da diferença de potencial, gerado por efeito fotorresistivo na fotocélula. Como os valores de T variam de 0 a 1, é conveniente normalizar os sinais coletados. Desta forma, se a transmitância for considerada diretamente proporcional à voltagem normalizada medida, pode-se escrever:

$$T = 1 - V_n \quad (2-4)$$

Onde a diferença de potencial normalizado ( $V_n$ ), gerado pela diminuição da transmitância é calculado, pela Eq. (2-5):

$$V_n = \frac{V - V_s}{V_0 - V_s} \quad (2-5)$$

Onde  $V$  é a voltagem medida no detector durante o monitoramento;  $V_s$  é a voltagem de saturação, medida na ausência de luz (transmitância nula);  $V_0$  é a voltagem de linha de base, que é a voltagem medida para o polímero puro. A diferença de potencial entre a  $V_0$  e  $V_s$ , permite obter valores de transmitância normalizados entre 0 e 1.

Em termos de diferenças de potencial, a transmitância medida no sistema é dada substituindo-se (2-5) em (2-4)

$$T = 1 - \left( \frac{V - V_0}{V_s - V_0} \right) \therefore T = \frac{V - V_s}{V_0 - V_s} \quad (2-6)$$

### 1.8 Homopolimerização do anidrido maleico

Um ponto de discussão na literatura científica é sobre a homopolimerização do anidrido maleico. Considerada uma molécula estericamente impedida e com alta estabilidade de sua insaturação, devido às forças dipolares que atuam de forma simétrica, o anidrido maleico foi considerado um exemplo dos efeitos negativos dos fatores citados, dentre outros, sobre a homopolimerização de monômeros vinílicos dissubstituídos [37]. Embora Bartlett e Nozaki [37] tenham, em 1946, provado a possibilidade de iniciação da homopolimerização do anidrido maleico por via-radicalar, obtendo polímeros com graus de polimerização de 29 e 25 à 55°C e 79,5°C, respectivamente, utilizando 4,8%wt de peróxido de benzoíla (BPO); somente em 1961 foram obtidos polímeros de anidrido maleico com massa molar mais significativa, por Lang e seus colaboradores [38,39]. O polímero obtido por Lang e seus colaboradores apresentou viscosidade intrínseca de 0,1211 dL/g, sendo que para um polímero com massa molar de 23100 g/mol, medido por espalhamento de luz, a viscosidade intrínseca foi de 0,146 dL/g. Os autores utilizaram 5%wt de BPO e a reação foi conduzida por 48 h a 70°C.

Diversos trabalhos foram publicados nos anos seguintes variando-se o tipo de peróxido e sua forma de adição, além da variação do meio reacional, utilizando-se diversos solventes. Outras técnicas de iniciação para homopolimerização do anidrido maleico também foram exploradas, dentre as quais estão a iniciação com radiação  $\gamma$ , elevação da pressão e catálise iônica [37].

Tendo em vista as diversas rotas que levam à homopolimerização do anidrido maleico, incluindo a possibilidade de ocorrência desta no estado fundido, a hipótese da não homopolimerização do anidrido maleico torna-se dúbia. Em 1976, Kellou e Jenner [40] estudaram a reação de homopolimerização de anidrido maleico, por via-radicalar. Este trabalho é um marco, pois os autores determinam a temperatura máxima de homopolimerização para o anidrido maleico (*ceiling temperature*). Após esta publicação, diversos pesquisadores assumiram que durante a extrusão reativa do polipropileno com anidrido maleico, conduzida acima de 150°C, não ocorreria a homopolimerização do anidrido maleico. A discussão quanto a ocorrência desta reação foi tema de alguns trabalhos, como o de Roover e colaboradores [23] que mostrou que a temperatura máxima de homopolimerização não era válida, já que encontrou evidência da formação de poli(anidrido maleico), tanto livre na massa polimérica, como graftizado nas cadeias, utilizando como iniciador 1,3-di-tert-butilperoxiisopropil benzeno a 190°C por 4 min.

A temperatura máxima de homopolimerização está relacionada com um equilíbrio cinético entre as reações de polimerização e despolimerização, e há uma tendência de aumento das taxas de despolimerização com o aumento da temperatura até uma temperatura onde as taxas de polimerização e despolimerização são equivalentes e atinge-se um equilíbrio dinâmico, no qual a concentração de produtos e reagentes é constante, esta é a temperatura máxima de homopolimerização [8]. Por se tratar de um equilíbrio químico existe uma relação entre a temperatura máxima de homopolimerização e a concentração de monômero e polímero no meio. Para uma reação de polimerização exotérmica, conduzida isotermicamente, com entalpia de

formação do polímero,  $\Delta H^\circ$ , mostra-se que a relação entre a quantidade de monômero residual,  $[M]_c$ , e a temperatura máxima de homopolimerização,  $T_c$ , é dada pela equação (2-7) [8].

$$\ln[M]_c = \frac{\Delta H^\circ}{RT_c} \quad (2-7)$$

Observa-se pela equação (2-7), que é possível a existência de diversas temperaturas máximas de homopolimerização e que para cada uma destas existirá uma quantidade de monômero residual. Assim sendo, os dados apresentados por Kellou e Jenner são válidos apenas na concentração por eles utilizada, não sendo possível a generalização deste conceito.

Com base na discussão apresentada, pode ser suposto que, a homopolimerização do anidrido maleico seja possível durante a extrusão reativa. Com base na equação (2-5), considerando-se como temperatura de processamento  $180^\circ\text{C}$  e  $\Delta H^\circ$  igual a  $-14 \text{ kcal/mol}$ , valor obtido por Kellou e Jenner [40], pode-se escrever:

$$\ln[M]_c = \frac{-14000 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}}{1,987 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 453,15 \text{ K}} \sim -15,55$$

$$\therefore [M]_c = e^{-15,55} \sim 1,559 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Ou seja, nas condições de extrusão se uma concentração maior que  $1,559 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  de anidrido maleico for utilizada existe a possibilidade de homopolimerização. Em termos de partes por cem de resina (pccr) isso significa, considerando a densidade do polipropileno no estado fundido igual a  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , que a homopolimerização do anidrido maleico pode ocorrer em qualquer situação onde haja mais de  $1,732 \cdot 10^{-8} \text{ pccr}$  de anidrido maleico. Na Figura 2-9, exibe-se uma simulação do valor de monômero residual em função da temperatura de processamento, baseada na equação (2-5), utilizando-se os dados de entalpia de reação de Kellou e Jenner. Observa-se que, o aumento da temperatura de processamento leva a um incremento na quantidade de monômero residual, ou seja, quanto maior for a temperatura de

processamento, menor será a probabilidade de homopolimerização do anidrido maleico.

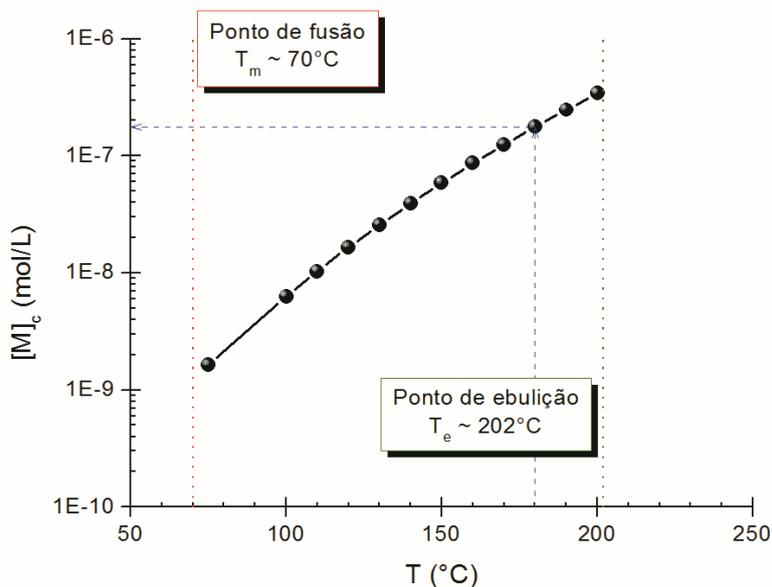


Figura 2-9. Relação entre a quantidade de monômero residual de anidrido maleico em função da temperatura de homopolimerização segundo a relação da equação (2-5), utilizando-se os parâmetros levantados por Kellou e Jenner em 1976.

Embora provável a formação de poli(anidrido maleico) durante a extrusão reativa de polipropileno com anidrido maleico, pode ocorrer uma variação do grau de homopolimerização do anidrido maleico. De forma geral, o polímero produzido por via-radicalar apresenta baixa massa molar, sendo um material pastoso solúvel em água, álcalis diluídas, cetonas, acetonitrila, álcoois de baixa alcalinidade, ésteres e nitroalcanos, sendo insolúvel em alguns hidrocarbonetos aromáticos e a maior parte dos compostos clorados [37]. Por outro lado, quando massas molares elevadas são obtidas, observa-se a formação de um produto de coloração intensa. Em patente apresentada por General Aniline Film em 1968 foram obtidos materiais com massa molar entre 30000 e 94000 g/mol, através da adição fracionada de BPO em temperaturas acima de  $85^\circ\text{C}$  [37]. Apesar das diferenças na solubilidade, o poli(anidrido maleico) apresenta espectro no infravermelho similar ao seu monômero, sendo diferenciado deste pela largura das bandas, que tendem a aumentar após a homopolimerização.

Dependendo da rota pode ser possível observar algumas outras diferenças nos espectros resultantes da interação entre os grupos succínicos vizinhos e a descarboxilação do poli(anidrido maleico) durante sua produção.

O interesse na reação de homopolimerização do anidrido maleico nasce da observação dos materiais obtidos durante a graftização do anidrido maleico em polipropileno por meio de processamento reativo, iniciada por meio radicalar. Desde a década de 1980 adotou-se na literatura o processo de purificação do PP-g-MA antes da quantificação dos grupos funcionais com o objetivo de eliminar o anidrido maleico não graftizado. Observa-se que, de forma geral, o PP-g-MA não purificado apresenta uma coloração amarelada e, por vezes, próxima ao marrom, perdendo esta coloração após o processo de purificação. É provável que a coloração inicial do material seja proveniente da formação de poli(anidrido maleico) e mais, devido à forte coloração adquirida pelo material torna-se provável que a reação de homopolimerização do anidrido maleico ocorra em grande extensão, já que o produto formado apresenta forte coloração. Por este motivo um dos focos do presente trabalho é determinar se realmente existe a formação de poli(anidrido maleico) e tentar determinar qual o tamanho médio das cadeias formadas de acordo com as variações nas condições de processamento.

### 1.9 Função distribuição de quebra de cadeias

A função distribuição de quebra de cadeias (*Chain Scission Distribution Function*, CSDF) é uma ferramenta matemática, que permite analisar a aleatoriedade dos processos de quebra e/ou extensão de cadeias de um polímero. Através das inclinações e valores obtidos para a CSDF é possível verificar se o processo degradativo se dá por meio de cisões de cadeia, ou extensão destas.

O cálculo da CSDF é realizado a partir do número de cisões de cadeia ocorridas após o processo degradativo. O número de cisões de cadeia ( $n_R$ ) é dado pela relação entre a massa molar média numérica antes do processo

degradativo ( $M_{n(0)}$ ) e a massa molar numérica média após do processo degradativo ( $M_{n(D)}$ ), descrito pela Eq.(2-8) [41]:

$$n_R = \frac{M_{n(0)}}{M_{n(D)}} - 1 \quad (2-8)$$

De forma análoga escreve-se o número de cisões por fração da curva de distribuição de massa molar ( $N_R$ ):

$$N_R = \frac{MWD_0}{MWD_D} - 1 \quad (2-9)$$

A partir da Eq. (2-9), define-se a curva de distribuição de cisão de cadeia, CSDF, como [41]:

$$CSDF = \log(N_R + 1) \quad (2-10)$$

De acordo com os valores de CSDF e as inclinações que a função descreve com relação ao logaritmo da massa molar, é possível analisar a aleatoriedade do processo de degradação. Processos degradativos aleatórios fornecem inclinações nulas na curva de CSDF, já processo de degradação que apresentem algum tipo de ataque preferencial apresentaram uma inclinação positiva. Valores positivos na curva representam diminuição no tamanho das cadeias, enquanto que valores negativos são obtidos quando há processo de extensão de cadeias. Esta metodologia tem sido explorada por Canevarolo e seu grupo de pesquisa [41–44], sendo aplicada ao estudo de degradação de PP e HDPE.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 1.10 Materiais

##### 1.10.1 Polipropileno

Para o presente trabalho utilizou-se polipropileno homopolímero, HP502H, doado pela empresa Braskem. As massas molares medidas, por meio de SEC em alta temperatura, para o material foram:  $M_n = 160.000$  g/mol;  $M_w = 900.000$  g/mol (polidispersividade de 5,7). A curva de distribuição de massa molar do polímero é exibida na Figura 3-1.

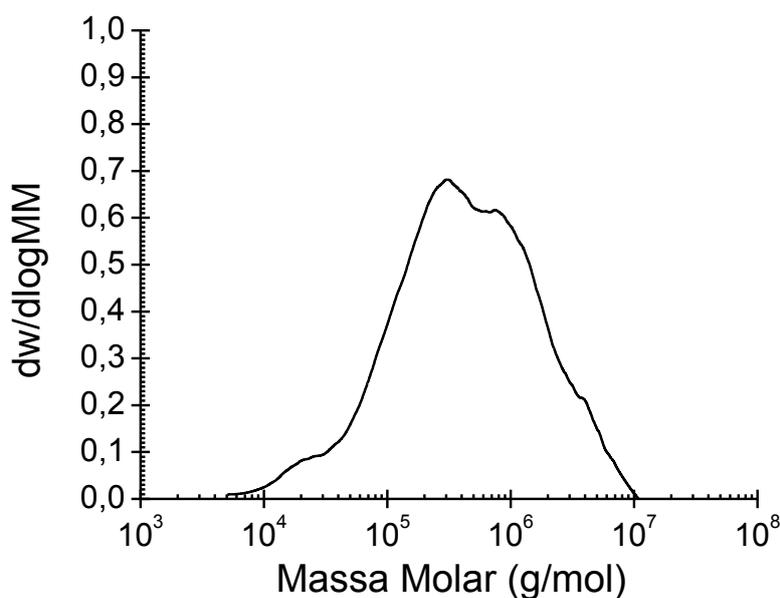


Figura 3-1 Distribuição de massa molar para o HP502H, medido via SEC a 150°C, utilizando-se 1,2,4-triclorobenzeno como fase móvel.

##### 1.10.2 Peróxido de dicumila

O iniciador utilizado foi o peróxido de dicumila (DCP), Perkadox BFCC, doado pela Akzonobel Inc. O peróxido apresenta tempo de meia-vida de 28 s a 180°C

[16], que foi a temperatura utilizada nos equipamentos, fornecendo dois radicais alcóxi pós sua homólise, como mostrado na Figura 3-2.

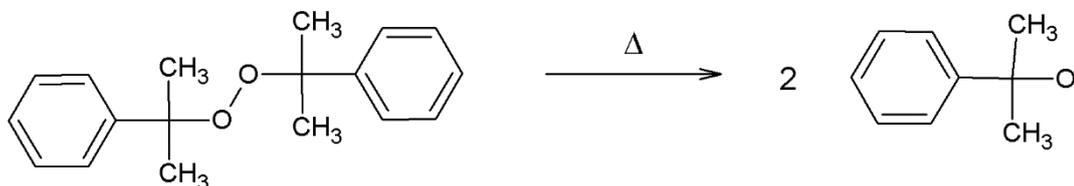


Figura 3-2 Homólise do peróxido de dicumila (DCP).

### 1.10.3 Montmorilonita

Como suporte para o peróxido utilizou-se argila montmorilonita organicamente modificada com sal quaternário de amônio, Cloisite 20A, adquirida da empresa Southern Inc. A argila foi utilizada como recebida.

### 1.10.4 Anidrido maleico

Escolheu-se como monômero para graftização o anidrido maleico, Figura 3-3a, com pureza maior que 99%, utilizado sem prévia purificação, da empresa Fluka (grupo Sigma-Aldrich).

### 1.10.5 Anidrido dodecenil succínico

Para construção da curva de calibração por FTIR utilizou-se padrão físico de anidrido 2-dodecen-1-enil succínico, marca Sigma-Aldrich, sem prévia purificação. O padrão foi escolhido pelo seu elevado ponto de ebulição, 180-182°C, e por apresentar estrutura similar ao PP-g-MA, como exibido na Figura 3-3b.

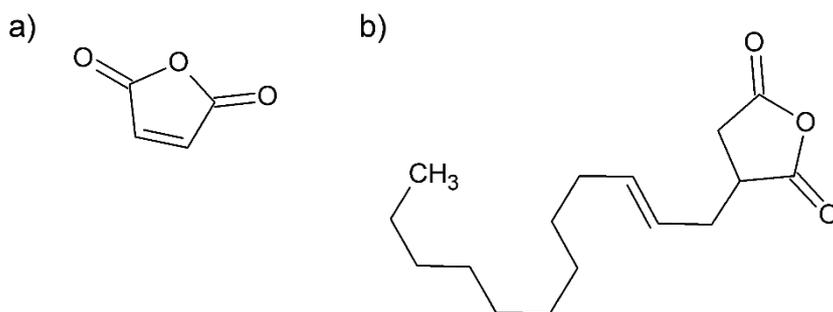


Figura 3-3 Estruturas químicas do (a) anidrido maleico e (b) anidrido dodecen-1-enil-succínico (b).

#### 1.10.6 Finalizadores de radicais

Os finalizadores de radicais testados para o estudo cinético foram a hidroquinona e o TEMPO.

A hidroquinona, cujo nome IUPAC é 1,4-benzenodiol, foi utilizada sem prévia purificação. O material utilizado tem pureza de 98% e foi adquirido da empresa Dinâmica.

O TEMPO, ou 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxila, é um radical livre, e foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com pureza de 99%. Assim como a hidroquinona, este material foi utilizado como recebido e foi armazenado em geladeira ( $T < 8^{\circ} \text{C}$ ). Estas substâncias foram escolhidas por não apresentarem grupos ácidos ou anidridos, não interferindo nos espectros de FTIR. As estruturas de ambos finalizadores são apresentadas na Figura 3-4.



Figura 3-4 Estruturas químicas: (a) hidroquinona e (b) TEMPO.

### 1.10.7 Solventes

Diversos solventes foram utilizados no presente trabalho e, em sua maioria, foram utilizados como recebidos. Para recristalização da argila, na presença de peróxido, utilizou-se acetona, marca Synth, grau ACS e água desmineralizada. Nas etapas de purificação, além da acetona, utilizou-se xileno, também marca Synth, grau ACS.

Na síntese do poli(anidrido maleico), em solução, utilizou-se orto-diclorobenzeno anidro, pureza de 99%, Sigma-Aldrich, como recebidos. O tetrahidrofurano (THF), utilizado na recuperação do poli(anidrido maleico), foi saturado com sulfato de sódio anidro antes de sua utilização, para remoção da umidade residual, e diminuir a quantidade de peróxido formado.

O 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), utilizado nas análises por SEC, foi adquirido da empresa Tedia, grau HPLC. O TCB foi estabilizado com 1%wt de BHT (2,6-di-tert-butil-4metil-fenol, 99%, Fluka), filtrado em membranas de teflon de 0,2  $\mu\text{m}$  e sonificado por 30 min, para eliminação dos gases.

## 1.11 Métodos

### 1.11.1 Recristalização de argila na presença de peróxido

Com o objetivo de inserir o peróxido de dicumila na região interlamelar da argila montmorilonita, duas metodologias de recristalização foram testadas. Ambas metodologias consistiram na suspensão inicial da argila em solvente, com posterior adição do DCP. Uma vez misturados o DCP e argila, em solução, o sistema foi mantido sob agitação até evaporação do solvente. As amostras foram então secas em estufa sob vácuo por 24h, a 40°C para eliminação do solvente residual.

As metodologias testadas foram em meio orgânico, baseada no trabalho de Shi e seus colaboradores [1,2] e uma nova metodologia em meio hidratado. No meio orgânico utilizou-se como solvente acetona pura, na proporção de 100 mL para cada 4g de MMT. No meio hidratado utilizou-se no lugar de acetona, uma mistura acetona/água (95%wt de acetona), em uma proporção de 12 mL de solução para cada 4g de MMT. A adição de 5%wt de água na acetona aumenta a constante dielétrica do sistema, permitindo melhor exfoliação da argila na etapa inicial, facilitando a introdução do peróxido.

### 1.11.2 Produção de poli(anidrido maleico)

Foram produzidos dois lotes de poli(anidrido maleico). O primeiro lote produzido foi sintetizado em solução e o segundo em estado fundido. O objetivo foi obter polímeros de anidrido maleico com massas molares distintas, de acordo com trabalho presentes na literatura [37].

#### 1.11.2.1 Poli(anidrido maleico) sintetizado em solução

Para produção do poli(anidrido maleico) por meio de solução, inicialmente dissolveram-se 14g de anidrido maleico em 100 mL de o-diclorobenzeno livre de oxigênio — borbulhou-se N<sub>2</sub> por 7min —, a 70°C sob agitação. Como iniciador utilizou-se o DCP em duas frações de 0,92 g uma logo no início da

reação e outra 24 h depois. A reação foi conduzida por 48 h e o poli(anidrido maleico) produzido precipitou-se no reator.

O sólido produzido foi então filtrado e recristalizado em THF por 2 dias. O material recristalizado, foi armazenado em dessecador até o momento das análises de FTIR e SEC.

#### 1.11.2.2 Poli(anidrido maleico) sintetizado em estado fundido

Segundo Trivedi e Curberlston [37], é possível obter polímeros de anidrido maleico com elevada massa molar através da polimerização em estado fundido. Ainda segundo estes mesmos autores, este material apresenta coloração escura, similar aos produtos do processamento reativo de PP com AM, e, portanto, a rota foi realizada para comparação dos produtos obtidos por meio do processamento reativo.

Nesta rota 30 g de AM foram adicionadas em um balão de fundo redondo a 100°C, com temperatura estabilizada através de banho de silicone. Após a fusão do material adicionaram seis frações de 0,3 g de DCP a cada 30 min por 3 h. o material obtido, foi recristalizado em THF e armazenado em dessecador até sua análise.

Os aspectos visuais dos polímeros obtidos, pelas diferentes rotas, foram distintos. Sendo o polímero obtido por solução de um amarelo claro e o obtido no estado fundido de coloração marrom escura.

#### 1.11.3 Estudo da razão argila/peróxido

De forma a avaliar o efeito da difusão do peróxido confinado na argila, na reação de graftização de AM em PP, conduziu-se um estudo em câmara de mistura Haake. Neste estudo diferentes proporções de argila/peróxido foram testadas, como exibido na Tabela 3-1, na reação de graftização. As reações foram conduzidas por 3 min em câmara de mistura de um reômetro de torque,

marca Haake, modelo Rheomix 600. Para promover as reações utilizaram-se 1 pcr de DCP e 2 pcr de AM. O equipamento foi operado com rotores tipo roller 3600 a 50 rpm, atmosfera inerte, temperatura da câmara de 180° C e tempo de fusão do PP de 3 min, antes da adição dos reagentes.

Tabela 3-1 Razões argila/peróxido ( $R_{A/P}$ ) estudadas. Concentrações fixadas de DCP em AM em 1 pcr e 2 pcr, respectivamente.  $C_{MMT}^{A/P}$  é a percentagem em massa de argila considerando-se apenas o sistema DCP/MMT.

$R_{A/P}$ (wt/wt)	$C_{MMT}$ (pcr)	$C_{MMT}^{A/P}$ (%wt)*
0	0	0,0
1:2	0,5	33,3
1:1	1,0	50,0
2:1	2,0	66,7
5:1	5,0	83,3

\* percentagem mássica de argila na mistura argila/peróxido.

As formulações foram purificadas e analisadas por meio de FTIR, reometria de placas paralelas e SEC. Para correção dos dados de reologia, amostras contendo PP e MMT foram processadas, para servirem como padrões de viscosidade. Foram processadas amostras com 1 pcr, 2 pcr e 5 pcr de MMT. A correção das viscosidades ( $\eta_0^c$ ) foi realizada de acordo com a equação (3-1).

$$\eta_0^c = \frac{\eta_0^{PP-g-MA}}{\eta_0^{PP+MMT}} \quad (3-1)$$

Onde  $\eta_0^{PP-g-MA}$  é a viscosidade no platô newtoniano do PP-g-MA produzido e,  $\eta_0^{PP+MMT}$  é a viscosidade no platô newtoniano para a amostra referência, com mesma concentração de MMT.

#### 1.11.4 Estudo cinético

O estudo cinético das reações de graftização foi realizado com o objetivo de verificar as diferenças de mecanismo entre as reações de graftização de anidro

maleico, na presença e ausência da argila. O estudo foi segmentado em duas partes: o estudo de finalizadores de radicais e a cinética em si.

#### 1.11.4.1 Finalizadores de radicais

Devido à alta reatividade dos radicais presentes no meio, que podem continuar reagindo durante a etapa de purificação das amostras, fez-se necessário um estudo sobre o tipo de finalização mais adequada para estas espécies. Dois tipos e finalizadores foram testados: a hidroquinona, que age por meio de doação de hidrogênios, e o TEMPO, capaz de finalizar radicais por meio de recombinação.

#### 1.11.4.2 Hidroquinona

A hidroquinona (HQN) foi testada para finalização de radicais nas reações de degradação controlada de polipropileno. As reações de degradação controlada de polipropileno foram realizadas em câmara de mistura Haake, Rheomix 600, equipada com rotores tipo roller 3600, sob fluxo de N<sub>2</sub>. As condições de processamento utilizadas foram: temperatura de processamento de 180°C e velocidade dos rotores de 50 rpm. O tempo de fusão do PP foi de 3 min e o de tempo de reação de 1 min. Na Tabela 3-2, apresentam-se as formulações estudadas. Deve-se notar que foram utilizados diferentes tempos de mistura ( $t_m$ ) pós-processamento.

Tabela 3-2. Formulações estudadas para determinação do finalizador de cadeia mais adequado.

Finalizador	Formulação	$t_m$ (s)	DCP
NADA	PP	N.A.	NADA
	DCP	N.A.	
HIDROQUINONA	DCP+HQN	SIMULTÂNEO	1 pcr
	DCP+HQN+30s	30	
	DCP+HQN+60s	60	
	DCP+HQN+90s	90	

Finalizador	Formulação	t <sub>m</sub> (s)	DCP
TEMPO	DCP+TEMPO	SIMULTÂNEO	
	DCP+TEMPO+30s	30	
	DCP/MMT+TEMPO	30	

N.A.: não se aplica.

Após o processamento as amostras foram coletadas em banho de gelo e armazenadas abaixo de 10°C. A caracterização das amostras foi realizada por meio de reometria de placas paralelas, em reômetro ARG2, ThermoScientific, a 180°C, sob atmosfera inerte, utilizando-se uma taxa de cisalhamento de 0,02 s<sup>-1</sup>. A viscosidade dos materiais foi monitorada por 30 min.

#### 1.11.4.3 TEMPO

Após os ensaios com a hidroquinona testou-se o TEMPO como finalizador de reações. Diferentemente do experimento anterior, testou-se apenas o tempo de mistura pós-reação de 30 s, devido a interferências observadas. A Tabela 3-2 exhibe as formulações estudadas. As condições de processamento utilizadas para o TEMPO foram idênticas às utilizadas com a hidroquinona, assim como os ensaios reológicos.

#### 1.11.5 Cinética de reação

A evolução da reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno, na presença e ausência de argila, ao longo do tempo foi acompanhada através de processamento reativo em câmara de mistura Haake. A reação foi realizada em diferentes tempos, de 1 min a 7 min, como exibido na Tabela 3-3. Neste estudo utilizaram-se 35g de PP e mantiveram-se fixas as quantidades de AM e DCP em 2 pcr e 1 pcr, respectivamente.

A reação foi conduzida em câmara de mistura Haake, Rheomix 600, com rotores tipo roller 3600 a 50 rpm, temperatura da câmara de 180° C e atmosfera inerte. Após a reação adicionou-se 0,40 g de TEMPO, misturado por 30 s na massa polimérica. As amostras foram então coletadas em banho de

água com gelo, e armazenadas até sua caracterização por FTIR, SEC e reologia de placas paralelas.

Tabela 3-3 Formulações do estudo cinético da reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno, na presença e ausência de argila MMT. Concentração fixa de DCP em 1 pcr e AM em 2 pcr. Razão mássica de argila/peróxido utilizada de 1:1.

PP+AM+DCP			PP+AM+DCP/MMT		
Formulação	t (min)	N° de réplicas	Formulação	t (min)	N° de réplicas
S1	1	3	M1	1	3
S2	2	2	M2	2	2
S3	3	1	M3	3	1
S4	4	2	M4	4	2
S5	5	1	M5	5	1
S6	6	2	M6	6	2
S7	7	2	M7	7	2

#### 1.11.6 Colorimetria em tempo real

Para o presente trabalho utilizou-se um dispositivo para medição de cor em linha. Este dispositivo faz parte de uma série de ferramentas que vem sendo desenvolvidas nos últimos anos pelo grupo de pesquisa para o monitoramento em tempo real do processamento de polímeros. Assim como os demais dispositivos estudados, o colorímetro foi acoplado junto à matriz da extrusora de forma a fazer as medidas na linha produtiva, sem a necessidade de desvios de fluxos.

Entretanto, por se tratar de um novo dispositivo fez-se necessária sua validação para posterior aplicação no processo. O trabalho de validação do colorímetro foi realizado juntamente com MSc. Letícia Sausen Hamester, e faz parte de sua Dissertação de Mestrado [45]. O dispositivo utilizado consiste em um sistema de 4 LEDs, vermelho (R), verde (G), azul (B) e branco (W); e uma fotocélula como dispositivo detector. Os LEDs coloridos foram utilizados para as medidas de cor e o LED branco na medida da turbidez do meio. O

funcionamento e a aquisição de dados do dispositivo foram realizados através de programa desenvolvido pelo grupo, na ferramenta LabView.

Como os LEDs se encontram dispostos em posição transversal com relação ao fluxo polimérico, a luz passa através do material que preenche a fenda, permitindo assim a medida da intensidade de luz transmitida.

As medidas foram realizadas medindo-se a transmitância para cada cor individualmente por 1 s. A frequência de leitura de resposta utilizada foi de 1 kHz, porém apenas as três últimas medidas foram utilizadas no cálculo de transmitância, isto porque a fotocélula apresenta um tempo para estabilização de sua resistência elétrica após a incidência da luz.

A validação do colorímetro foi realizada em duas etapas:

- i. **Validação em bancada** utilizando-se corantes orgânicos: em matriz de bancada, passaram-se fluxos contínuos de solução contendo corante orgânicos em concentrações conhecidas.
- ii. **Validação na extrusora:** após a verificação do funcionamento do conjunto de fontes e detector em bancada, estes foram testados na matriz de extrusão. O ensaio de validação consistiu na extrusão de um concentrado de PP e corante amarelo (ácido amarelo 49, AA49) e sua subsequente diluição nas concentrações de: 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 g AA49/g PP. A passagem do PP com as diferentes concentrações de AA49 na matriz da extrusora foram monitoradas em tempo real. Adicionalmente testou-se a capacidade do equipamento de acompanhar o processo degradativo de PP durante múltiplas extrusões.

#### 1.11.7 Extrusão reativa

A extrusão reativa do PP e AM foi realizada com base em um planejamento experimental tipo composto central, utilizando-se como variáveis as concentrações de MA e DCP. O material foi alimentado em dosador volumétrico em taxa constante de 4 kg/h, velocidade das roscas de 100 rpm,

perfil de temperatura da alimentação até o cabeçote de 170/180/180/180/180/200°C<sup>8</sup>, em extrusora dupla rosca corrotacional Werner&Pfleiderer ZSK30. O perfil de rosca utilizado foi baseado no perfil de Machado e Covas [46], e sua descrição é apresentada na Tabela 3-4.

Tabela 3-4. Perfil de rosca utilizado para extrusão reativa de anidrido maleico em polipropileno.

<b>Tipo de zona</b>	<b>Elementos</b>
Condução	PKR10/ 3x42/42/ 5x28/28
Mistura 1	2x45/ 10/42
Condução	42/42/ 28/28
Mistura 2	90/5/28/ 45/5/28
Condução	3x42/42/ 2x28/28/ 4x42/42/ 42/20
Mistura 3	20/10L
Degasagem	2x6/60
Condução	2x28/8/ 20/10 /3x20/20

O material produzido foi puxado manualmente, devido à baixa viscosidade, resfriado em água, seco e posteriormente cortado em moinho de facas. Ao total, foram processadas 11 amostras, sendo que o ponto central foi realizado em triplicata, como pode ser observado na tabela de composições (Tabela 3-5).

A escolha das concentrações de reagentes como variáveis foi realizada pois são os fatores que mais interferem no rendimento da reação. Optou-se por níveis baixos de peróxido (< 2,5%), devido à contribuição deste na degradação da cadeia polimérica. De forma a avaliar a diferença entre o funcionamento do sistema na ausência de MMT, como já estudado por outros autores [1,2,10,11,14–16,42], decidiu-se estudar níveis de AM acima de 4 pcr, de forma a verificar se a argila permite um melhor contato entre os reagentes.

<sup>8</sup> Devido à perda de calor causada pela adição da matriz para monitoramento *in-line* foi necessário utilizar uma maior temperatura na última zona de aquecimento, referente à matriz.

Tabela 3-5 Formulações do planejamento experimental tipo composto central, para as variáveis concentração de anidrido maleico ( $C_{AM}$ ) e peróxido de dicumila ( $C_{DCP}$ ).

Formulação	Codificada		Composição	
	$C_{AM}$	$C_{DCP}$	$C_{AM}$ (pcr)	$C_{DCP}$ (pcr)
1	-1	-1	2,00	0,75
2	+1	-1	4,00	0,75
3	-1	+1	2,00	2,00
4	+1	+1	4,00	2,00
5	0	-1,38	3,00	0,50
6	0	+1,38	3,00	2,26
7	-1,38	0	1,59	1,38
8	+1,38	0	4,41	1,38
9 (PC1)	0	0	3,00	1,38
10 (PC2)	0	0	3,00	1,38
11 (PC3)	0	0	3,00	1,38

Como referência, foram produzidos PP degradados controladamente, utilizando-se os mesmos níveis de DCP do planejamento experimental. Este tipo de referência permite verificar quais os efeitos da presença de anidrido maleico na redução da massa molar do PP. As formulações estudadas, 6, foram avaliadas por meio de SEC.

Tabela 3-6 Formulações estudadas para as amostras referências, denominadas brancos. A codificação apresentada é apenas uma referência ao planejamento experimental.

Formulação	Codificação	$C_{DCP}$ (pcr)
B01	-1	0,75
B02	+1	2,00
B03	-1,38	0,50
B04	+1,38	2,26
PC1B	0	1,38
PC2B	0	1,38
PC3B	0	1,38

#### 1.11.8 Purificação

A purificação das amostras contendo anidrido maleico foi realizada de acordo com metodologia pré-estabelecida na literatura [1,2,18,47]. Inicialmente 4 g de amostra foram solubilizadas por 1 h, sob refluxo em 150 mL de xileno. Após a solubilização, a solução foi vertida em erlenmeyer contendo acetona, para precipitação do polipropileno e solubilização do anidrido maleico residual. O precipitado foi então filtrado a vácuo e lavado com acetona, para arraste dos resíduos. Para evaporação dos solventes residuais, as amostras foram dispostas em vidros de relógio e secas em estufa sob vácuo por 24 h a 80°C.

#### 1.11.9 Preparação e padronização de soluções

Foram produzidas soluções de ácido clorídrico em álcool isopropílico a 0,05 M e hidróxido de potássio em etanol, também 0,05 M. A solução de ácido clorídrico foi padronizada utilizando-se 30 mg de ácido benzoico como padrão primário, fenolftaleína como indicador e etanol, como solvente, com acidez controlada. Após a padronização do ácido clorídrico, este foi utilizado como padrão secundário para padronização da solução de KOH [47].

#### 1.11.10 Titulação

A determinação de grupos succínicos quimicamente ligados à estrutura do polipropileno, por meio de titulação, foi realizada de acordo com o procedimento proposto por Bettini e Agnelli [47]. Aproximadamente 0,5 g de amostra, purificada e seca, foi pesada em balança analítica e solubilizada, sob refluxo em xileno por 1 h. Após a solubilização, esperou-se a temperatura da solução atingir 85-90°C e adicionaram-se 3 gotas de solução de fenolftaleína 1 mg/mL, sob agitação, utilizando-se sistema de agitação magnética. A titulação foi realizada com solução 0,05 mol/L de KOH em etanol, sendo que após a viragem adicionaram-se 0,2 mL de excesso. O excesso de KOH foi então titulado com solução 0,05 mol/L de HCl em isopropanol até a viragem do

indicador. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada amostra e o nível de graftização foi determinado de acordo com a equação:

$$\%AM_{GT}=9,8 \frac{(V_{KOH}^T C_{KOH}-V_{HCl} C_{HCl})}{m_{amostra}} \quad (3-2)$$

Onde  $V_{KOH}^T$  e  $V_{HCl}$  são os volumes totais de soluções de KOH e HCl gastos, em mL;  $C_{KOH}$  e  $C_{HCl}$ , são as concentrações de KOH e HCl, respectivamente;  $m_{amostra}$  é a massa de amostra em gramas.

#### 1.11.11 Prensagem

Para análise através de FTIR foram produzidos filmes por prensagem a quente. As amostras foram prensadas a 180°C, por 2 min entre folhas de Kapton® a pressão de 6 kgf em prensa hidráulica. Os filmes foram resfriados ao ar.

#### 1.11.12 Análise por FTIR

Seções de filme com espessuras entre 50 e 100 µm foram analisadas por meio de FTIR para determinação do nível de graftização. Antes, porém, todos os filmes, com exceção daqueles utilizadas para construção da curva de calibração, foram secos em estufa a vácuo por 24 h a 130°C para conversão dos grupos ácidos em grupos anidros. Os filmes secos foram então analisados em espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) modelo Nicolet 6700, ThermoScientific, utilizando-se 128 varreduras e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

As medidas relativas aos grupos succínicos foram realizadas, utilizando-se a altura máxima de pico, em duas regiões: 1792 cm<sup>-1</sup>, referente aos grupos succínicos curtos enxertados na cadeia; e 1775 cm<sup>-1</sup>, provavelmente relacionado com a enxertia de grupos succínicos longos. A normalização das absorvâncias – correção de espessura – foi realizada através da razão entre as alturas das bandas de carbonila ( $A_{1792}$  ou  $A_{1775}$ ) e a altura da banda em

1168 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1168</sub>), referente ao grupo metil do polipropileno. Obtiveram-se, desta forma os índices de carbonila a 1775 cm<sup>-1</sup> (3-3) e 1792 cm<sup>-1</sup> (3-4):

$$IC^{1792} = \frac{A_{1792}}{A_{1168}} \quad (3-3)$$

$$IC^{1775} = \frac{A_{1775}}{A_{1168}} \quad (3-4)$$

#### 1.11.12.1 Curvas de calibração para FTIR

Para determinação da fração de anidrido maleico graftizado foi construída uma curva de calibração para o FTIR, utilizando-se anidrido dedec-1-enil succínico como padrão. Padrões com aproximadamente 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 e 1,50%wt de grupos succínicos foram processados com polipropileno em câmara de mistura Haake a 180 °C, por 2 min a 100 rpm, após a fusão do PP. As amostras foram coletadas e armazenadas em dessecador. A concentração real de grupos succínicos foi determinada por meio de titulação.

#### 1.11.13 Cromatografia de Exclusão por tamanho (SEC)

A análise de massa molar relativa foi realizada em equipamento GPC-HT 350, Malvern, equipado com medidor de índice de refração, pré-coluna e 3 colunas HT-806M. Utilizou-se como fase móvel 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) estabilizado com 1%(wt/v) de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT). As temperaturas de solubilização das amostras e operação do equipamento foram de 150°C e os fluxos utilizados nas bombas foram de 0,50 mL/min e 1,00 mL/min, na célula de análise e colunas, respectivamente. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno de baixo índice de polidispersividade, no intervalo de massa molar entre 1 kg/mol e 2 Mg/mol. O coeficiente de correlação mínimo encontrado nas calibrações foi de 0,9996.

#### 1.11.14 Reometria de placas paralelas

As amostras dos diferentes materiais foram analisadas por reometria de placas paralelas, para determinação da viscosidade no platô newtoniano ( $\eta_0$ ). Os ensaios foram realizados em reômetro ARG2, marca TA Instruments, utilizando-se placas paralelas, gap de 1 mm, temperatura de ensaio de 180°C, atmosfera de N<sub>2</sub>, taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) inicial de 0,01 s<sup>-1</sup> e tempo de coleta de 20 s.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1.12 Inserção do peróxido em argila montmorilonita organicamente modificada

Duas metodologias de inserção do peróxido na argila montmorilonita foram testadas. Uma utilizando-se, como solvente, acetona pura (meio orgânico) [1,2], e outra metodologia utilizando-se acetona com 5%wt de água desmineralizada (meio hidratado). A inserção desta pequena quantidade de água teve como objetivo alterar a constante dielétrica do meio, permitindo uma melhor exfoliação da argila na suspensão devido ao maior isolamento das cargas no sistema, durante o processo de agitação dos componentes.

Em ambos os casos o processo de cristalização foi realizado sob agitação. A agitação no sistema aumenta a probabilidade de choque entre as lamelas da argila e o peróxido, aumentando as taxas de cristalização. O aumento na taxa de cristalização reflete-se como diminuição no tempo de retirada do solvente do meio. A análise dos sistemas de evaporação, com e sem agitação, mostraram um aumento significativo no tempo de evaporação da acetona no sistema sem agitação. O tempo de evaporação do solvente passou de 2 h, no sistema sob agitação, para mais de 6 h no sistema sem agitação, utilizando-se as mesmas quantidades de peróxido, argila e acetona.

A eficiência da inserção do peróxido na argila, por ambos métodos, foi avaliada por meio de difração de raios-X. Tipicamente, a argila montmorilonita Cloisite 20A, utilizada neste estudo, apresenta um pico de difração próximo a 3,4°, no espectro de raios-X, que é correlacionado com o espaçamento interlamelar da argila [1,2]. A ocorrência desse pico em ângulos de difração menores é indicativa do aumento do espaçamento basal, que pode ser estimado por meio da Lei de Bragg:

$$\lambda=2d \cdot \text{sen}\theta \quad (4-1)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado no raio-X;  $d$  a distância ente os planos e  $\theta$  o ângulo de difração.

Pela Figura 4-1 observa-se a redução no ângulo de difração do pico referente ao espaçamento interlamelar da argila. Para o meio orgânico, observa-se o deslocamento do pico de difração de  $3,4^\circ$  para  $2,66^\circ$ , o que significa um aumento de  $0,72$  nm no espaçamento interlamelar. A argila recristalizada em meio hidratado, apresentou um aumento de  $1,05$  nm, com deslocamento do pico para  $2,42^\circ$ . Embora o em meio hidratado tenha produzido um aumento no espaçamento basal, esta diferença não é suficiente para permitir a alocação de mais uma camada de peróxido no interior da argila, pois o diâmetro estimado para a molécula de DCP é de  $0,932$  nm, de acordo com simulação realizada no software ACD/Lab 12.0.

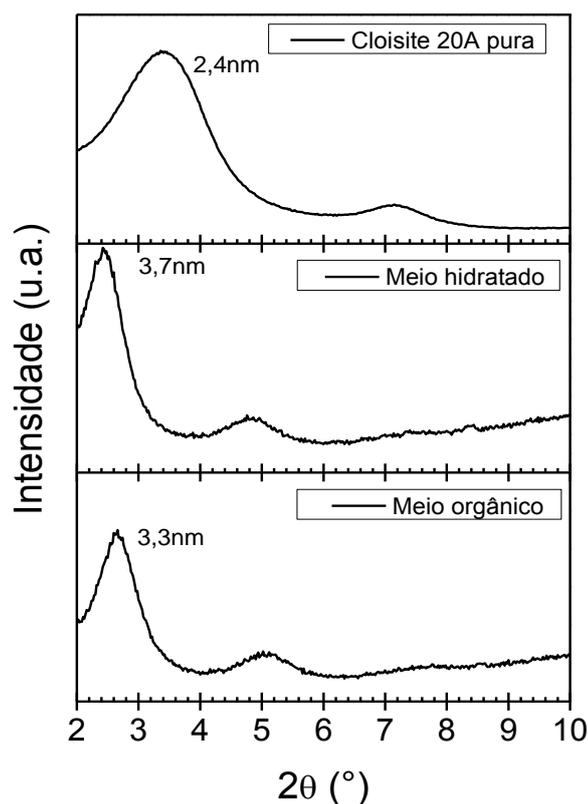


Figura 4-1 Espectro de difração de raios-X para argila montmorilonita organicamente modificada, Cloisite 20A, recristalizada na presença de peróxido de dicumila, utilizando-se solvente orgânico e solvente orgânico hidratado.

Portanto, sendo ambas as rotas similares, escolheu-se a rota por meio hidratado como padrão para inserção do DCP na argila MMT. Como principais

motivos aponta-se a economia na quantidade de solvente e tempo, durante a etapa de recristalização, que foi reduzido de 1h40min para pouco mais de 1 h.

### 1.13 Identificação dos grupos funcionais e curva de calibração

De acordo com a literatura [18,47], a introdução de anidrido maleico em polipropileno gera um modo vibracional próximo a  $1792\text{ cm}^{-1}$ . Este modo vibracional é associado à vibração das carbonilas no anel de cinco membros, sob a forma de anidrido. Entretanto, observou-se, em trabalho anterior [3], que juntamente a esta banda de vibração, ocorre outra na região de  $1775\text{ cm}^{-1}$ . Este último modo vibracional não é citado na literatura, sendo a banda mais próxima reportada em  $1785\text{ cm}^{-1}$  [48] e é relacionada com a interação física entre grupos succínicos vicinais. Bettini e Agnelli [28], observaram que a presença de estireno, em PP graftizado com anidrido maleico (AM) e estireno (ST), conduz, também, à redução do número de onda referente aos grupos succínicos. Os autores assinalam um modo vibracional em  $1780\text{ cm}^{-1}$ , para estes compostos, identificados como enxertos de copolímeros alternados de AM e ST.

Portanto, a banda presente em  $1775\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada a restrições vibracionais, impostas pelo crescimento das cadeias de anidrido maleico. De forma a esclarecer se a origem desse modo vibracional está ligada ao crescimento da cadeia, produziram-se duas amostras de poli(anidrido maleico): uma por via-úmida, utilizando-se solvente para dissolução do AM, e outra rota de polimerização em massa, realizada a  $100^{\circ}\text{C}$ .

A rota por via-úmida é bastante demorada, tendo um tempo total de reação de 48 h. Esta metodologia foi baseada no trabalho de Lang e colaboradores [37], no qual os autores utilizaram como iniciador peróxido de benzoíla, que no presente trabalho foi substituído pelo peróxido de dicumila. A razão de se realizar esta rota foi obter um material de massa molar baixa, da ordem de  $3000\text{ g/mol}$ , com coloração clara [37]. Esta rota permite a obtenção de materiais com baixos níveis de polimerização, apesar do longo tempo de

reação, pois, conforme o poli(anidrido maleico) é formado, tende a precipitar-se no solvente utilizado. A metodologia indica que o peróxido seja adicionado em duas etapas, com adições de 3%wt de DCP, com relação ao AM, uma para o início da reação e outra após 24 h. O material produzido foi analisado por meio de FTIR e SEC, além de ser comparado visualmente com o poli(anidrido maleico) produzido em estado fundido.

Com relação ao poli(anidrido maleico) obtido por polimerização em massa, observou-se que a reação é exotérmica, elevando a temperatura do reator de 100°C até picos de 185°C. Esta reação ocorre em taxa significativamente maior, se comparada à reação conduzida por via-úmida. A reação foi conduzida por 3 h, com seis adições de 1%wt de DCP a cada 30 min, sendo a primeira logo no início da reação. Esta rota foi extraída do trabalho de Ouchi e Oiwa, descrita por Trivedi e Curlbertson [37], e permite, segundo os autores, a obtenção de polímeros de massa molar mais elevada, estimada em 90.000 g/mol. Em nosso estudo substituiu-se o peróxido de benzoíla por DCP, para a condução da reação. O material obtido por esta rota apresentou coloração escura, típica de poli(anidrido maleico) com massa molar elevada. Esta amostra foi analisada por meio de FTIR, SEC e fotografias do estado sólido.

Os resultados das análises de FTIR para os diferentes poli(anidrido maleico), são apresentados na

Figura 4-2. Os espectros do monômero e do poli(anidrido maleico) são similares, havendo diferenças no posicionamento e formato de algumas bandas. Este comportamento também é descrito por Trivedi e Curlbertson [37]. Observa-se, no entanto, que a amostra produzida em estado fundido apresenta uma banda na região de 1776  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda de absorção é próxima à banda encontrada nas amostras analisadas, que ocorre em torno de 1775  $\text{cm}^{-1}$ . A diminuição no número de onda da banda vibracional, é possivelmente resultado das restrições impostas pela presença das cadeias de PP, podendo a banda de 1775  $\text{cm}^{-1}$ , das amostras graftizadas, ser associada diretamente com a banda em 1776  $\text{cm}^{-1}$  do poli(anidrido maleico) de massa molar mais elevada.

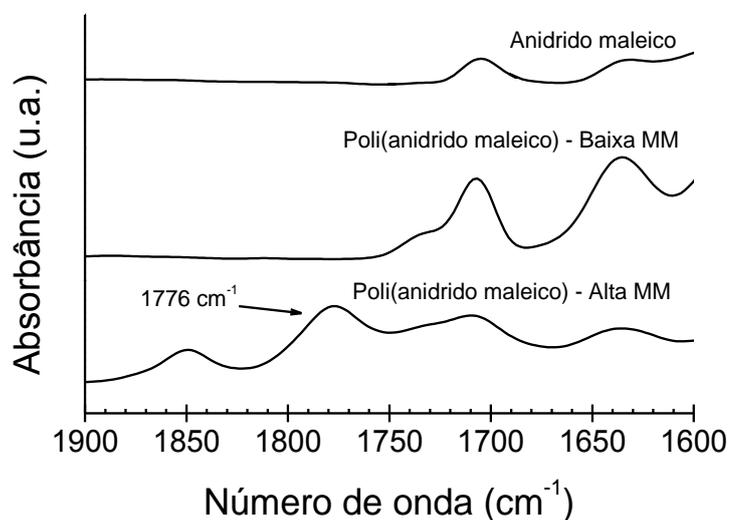


Figura 4-2 Espectros de infravermelho e fotografias para monômero de anidrido maleico; poli(anidrido maleico) de baixa massa molar, obtido por polimerização em solução e poli(anidrido maleico) de alta massa molar, obtido por polimerização no estado fundido.

Roover, Devaux e Legras [23], observaram a formação de enxertias com, em média, até seis grupos succínicos no PP modificado com anidrido maleico, em estado fundido. Assim sendo, associou-se a banda de 1775 cm<sup>-1</sup>, do espectro de FTIR, com a formação de enxertias succínicas com grau de polimerização maior que o tradicionalmente encontrado. Esta observação é contrária à descrita na literatura, onde se assume que a homopolimerização do anidrido maleico não ocorre durante o processo de graftização. Porém como descrito na seção 1.8 (p. 27), a reação pode ocorrer, pelo menos do ponto de vista termodinâmico. A hipótese da não homopolimerização do anidrido maleico e formação de graftizações curtas é fundamentada nos estudos de Kellou e Jenner [40], que avaliaram a temperatura máxima de homopolimerização<sup>9</sup> do anidrido maleico. Eles, no entanto, não afirmam, em nenhuma parte de seu trabalho, que o anidrido maleico não homopolimeriza. De fato, os autores

<sup>9</sup> *Ceiling temperature* ( $T_c$ ): a tradução do termo seguiu a interpretação dada para  $T_c$  por diversos autores ao longo dos trabalhos desenvolvidos sobre o tema.

exploram a reação em diversas condições com o objetivo de levantar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos para construção das relações de concentração de monômero e temperatura de reação.

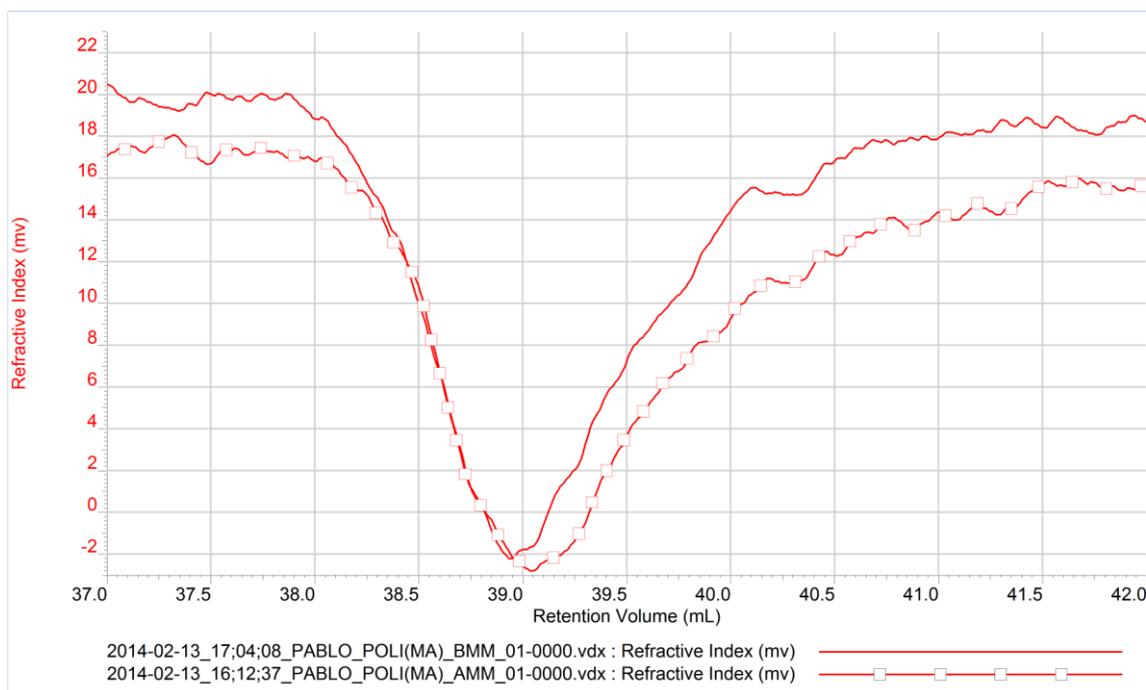


Figura 4-3 Cromatogramas para as amostras de poli(anidrido maleico) produzido por diferentes rotas. Legenda: BMM – poli(anidrido maleico) obtido por via úmida e AMM – poli(anidrido maleico) obtido em estado fundido.

A Figura 4-3 exibe os cromatogramas obtidos para os poli(anidrido maleico) produzidos. Observou-se que ambos polímeros apresentaram massas molares abaixo de 1000 g/mol, valor muito inferior ao indicado na literatura. Além deste fato, deve-se atentar à pequena diferença entre os cromatogramas apresentados, o que é um indício de que as massas molares são, na realidade, próximas. Portanto, pequenas diferenças na massa molar do poli(anidrido maleico) provocam alterações de cor significativas, provavelmente devido a ressonância de suas carbonilas. Desta maneira, o termo “enxertias longas”, utilizada no presente texto, refere-se à inserção de cadeias que variam seu grau de polimerização até aproximadamente dez meros, uma vez que a massa molar aproximada dos meros é em torno de 98 g/mol e todas as cadeias do polímero saíram das colunas abaixo da faixa de 1.000 g/mol. Não foi possível

estimar o comprimento real dos poli(anidrido maleico) formados, pois os cromatogramas obtidos são similares, isto pode ser consequência da saturação das colunas, devido ao pequeno tamanho das cadeias. Como a banda vibracional em  $1775\text{ cm}^{-1}$  no PP-g-MA não é reportada na literatura, a obtenção de curvas de calibração para esta região é difícil. Não existem informações quanto à influência do tamanho de cadeia no modo vibracional, além de não existirem padrões de poli(anidrido maleico) que possam ser utilizados. Por outro lado, a calibração da banda em  $1792\text{ cm}^{-1}$ , associada às graftizações curtas, é bem conhecida e foi aprimorada por Bettini e Agnelli [47], que obtiveram curvas de calibração bastante confiáveis utilizando padrão físico de anidrido dodec-1-enil succínico misturado em PP. Assim sendo, uma estimativa da acidez associada ao grupo em  $1775\text{ cm}^{-1}$  será feita através da subtração da acidez em  $1792\text{ cm}^{-1}$  da acidez titulada, para algumas amostras selecionadas ao longo do trabalho. A priori os resultados serão interpretados em função dos índices de carbonila (IC), pois o erro inferido é menor, uma vez que as amostras apresentam outras fontes de acidez não controladas, como por exemplo, a formação de grupos ácidos oriundos da degradação, catalisada pelos metais de transição na argila montmorilonita, utilizada como suporte ao DCP. A curva de calibração para os grupos graftizados curtos ( $\%AM_{GC}$ ), em  $1792\text{ cm}^{-1}$ , é exibida na Figura 4-4. O índice carbonila (IC) é calculado através da relação de alturas na região dos grupos succínicos,  $1792\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1792}$ ) ou  $1775\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1775}$ ), e a banda referente à vibração dos grupos metila do PP em  $1168\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1168}$ ), como exibido nas equações (4-2) e (4-3), respectivamente.

$$IC^{1792} = \frac{A_{1792}}{A_{1168}} \quad (4-2)$$

$$IC^{1775} = \frac{A_{1775}}{A_{1168}} \quad (4-3)$$

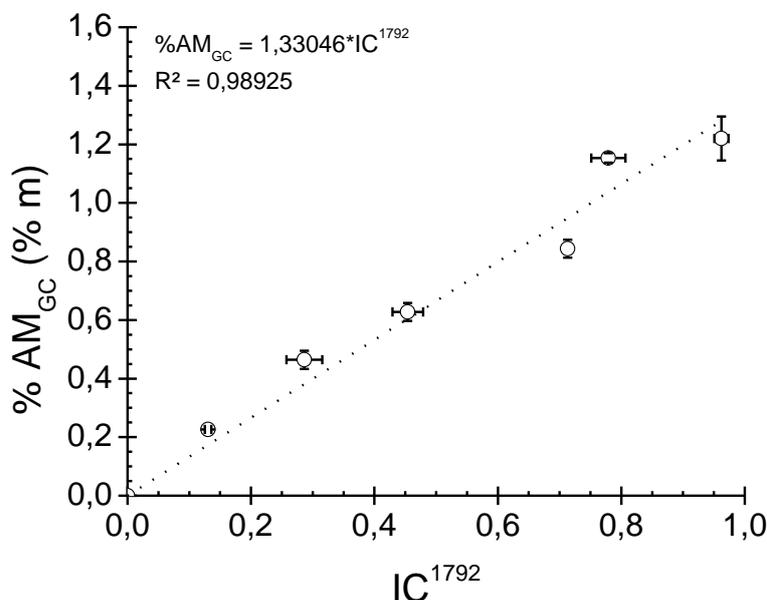


Figura 4-4 Curva de calibração para a concentração de grupos curtos (%AM<sub>GC</sub>) graftizados em PP-g-MA em função do índice de carbonila em 1792 cm<sup>-1</sup> (IC<sup>1792</sup>).

Esta curva foi obtida no intervalo entre 0,25%wt e 1,5%wt de grupos anidridos em PP. Devido à evaporação do padrão, principalmente, durante a mistura no estado fundido, tanto a quantificação dos grupos ácidos por FTIR como a quantificação de grupos ácidos por titulação, foram realizados em triplicata. Observou-se que em concentrações acima de 0,75%wt, ocorre o deslocamento da banda de 1792 cm<sup>-1</sup>. O deslocamento leva à redução do número de onda referente ao grupo succínico graftizado, portanto, representa uma situação de maior restrição de vibração. A diminuição no número de onda com o aumento sucessivo dos grupos succínicos no meio foi imediatamente associada a interação entre estes. Como já apresentado anteriormente, Sclavons [48] observou uma banda de vibração em 1785 cm<sup>-1</sup> e associou à interação dos grupos succínicos vicinais, formados pela rota de ene-reação (*ene-reaction*). Portanto, é provável que o deslocamento do pico da banda para valores inferiores de número de onda seja causado pela crescente interação entre os grupos anidros. Embora o deslocamento da banda vibracional tenha sido observado, nenhuma das amostras chegou a apresentar alterações na região de 1775 cm<sup>-1</sup>, indicando que o surgimento desta banda está, de alguma forma,

relacionado às ligações entre os grupos succínicos. Na Figura 4-5 exibe-se a estrutura química do padrão de anidrido dodecen-1-enil succínico.

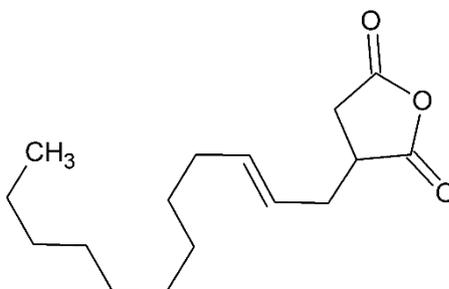


Figura 4-5 Estrutura química do anidrido dodecenil succínico (anidrido dodecen-1-enil succínico)

#### 1.14 Razão argila peróxido

De forma a avaliar qual a importância do processo difusivo do peróxido, contido no interior da argila montmorilonita, durante a graftização de anidrido maleico em polipropileno no estado fundido, realizou-se um estudo variando a concentração de peróxido inserido na argila. As proporções mássicas de argila/peróxido estudadas foram: 0:1, ½:1, 1:1, 2:1 e 5:1. As rotas de obtenção dos materiais foram idênticas, variando-se apenas a relação mássica entre eles.

As diferentes misturas de argila e peróxido foram avaliadas por meio de difração de raios-X, e os espectros são exibidos na Figura 4-6. Destacam-se, no espectro, três picos de difração referente ao peróxido de dicumila, DCP, nas regiões próximas a 15,3°, 17,5° e 22,4°.

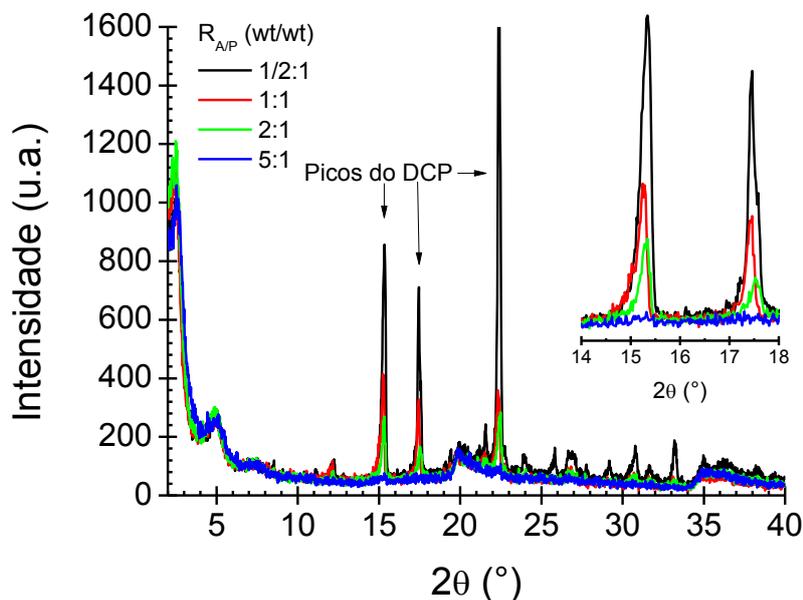


Figura 4-6 Espectros de difração de raios-X para as diferentes razões mássicas de argila/peróxido.

Observa-se nos espectros de raios-X (Figura 4-6) que, o aumento progressivo da quantidade de argila, com relação ao DCP, leva à atenuação dos picos do peróxido, até seu desaparecimento na amostra com razão argila/peróxido de 5:1, ver Tabela 4-1. Como o peróxido pode alocar-se, durante o processo de recristalização, na galeria interlamelar da argila, é possível que ao utilizar a proporção 5:1 de argila com relação ao peróxido, este tenha sido totalmente absorvido pela argila, e que as interações com o feixe de raios-X tenham se limitado ao material mais externo, no caso, a argila. Desta maneira obteve-se uma amostra cuja adição do peróxido, durante o processamento, é predominantemente controlada pelo processo difusivo, proposto como princípio deste sistema por Shi e seus colaboradores [1,2].

Nos sistemas onde a razão argila: peróxido foi menor que 5:1, observaram-se os picos de difração referentes ao cristal do DCP, o que indica que houve formação de cristais do peróxido, provavelmente na parte externa da argila, ou seja, o peróxido foi parcialmente absorvido e o restante se encontra adsorvido na argila. Assim sendo, o consumo do peróxido durante o processamento reativo deve ocorrer em duas etapas: i) consumo do peróxido adsorvido, que

pode migrar mais facilmente na massa polimérica devido às correntes convectivas do material; ii) consumo do peróxido confinado, pela difusão da região interlamelar da argila até sua superfície.

A quantidade de peróxido absorvida e adsorvida pela argila pode ser estimada pelos valores obtidos pela difração de raios-x. Inicialmente, assume-se que as intensidades dos picos de difração referentes ao DCP diminuem proporcionalmente com o aumento da quantidade de MMT. Assim sendo, traçou-se a relação entre a intensidade de difração dos picos em  $15^\circ$  e  $17,5^\circ$  em função da concentração de argila, em porcentagem em massa, obtendo-se relações aproximadamente lineares, exibidas na Figura 4-7. Os dados apontam que, utilizando-se aproximadamente 80%wt ( $R_{A/P} = 4:1$ ) de argila montmorilonita, na mistura argila/peróxido, é possível absorver todo o DCP e, portanto, a amostra com razão argila/peróxido de 5:1 serve como amostra de referência para situação onde a reação é controlada pela difusão dos radicais. Na Tabela 4-1 são exibidos os valores das alturas dos picos de difração das amostras estudadas.

Tabela 4-1. Alturas relativas dos picos de DCP, a  $15,3^\circ$  e  $17,5^\circ$ , do espectro de difração de raios-x, para misturas de argila montmorilonita (Cloisite 20A) e DCP, em diferentes proporções.

$R_{A/P}$	$C_{MMT}^{A/P}(\%wt)$	$h_{15,3}$ (u.a.)	$h_{17,5}$ (u.a.)
$\frac{1}{2}:1$	33,3	848	703
1:1	50,0	408	320
2:1	66,7	255	164
5:1	83,3	0	0

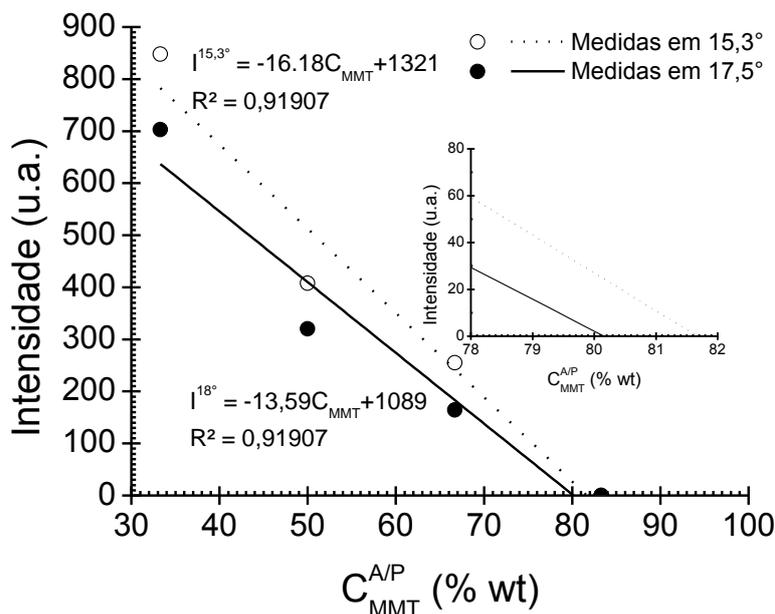


Figura 4-7 Relação entre intensidade de sinal no DRX para o DCP em função da concentração percentual de montmorilonita utilizada na mistura argila/peróxido ( $C_{MMT}^{A/P}$ ), para medidas de  $2\theta$  em  $15,3^\circ$  e  $17,5^\circ$ .

Os sistemas argila/peróxido foram utilizados para promover as reações de graftização de AM em PP, por processamento reativo, mantendo-se constante a quantidade de peróxido (iniciador) utilizada em 1 pcr. As formulações foram analisadas por meio de FTIR, reologia de placas paralelas e SEC. Os espectros de FTIR, exibidos na Figura 4-8, mostram que há diferenças estruturais nos materiais formados. Os PP-g-MA, produzidos na presença de montmorilonita, apresentam vibrações em duas regiões distintas do espectro de infravermelho, uma em  $1792\text{ cm}^{-1}$  relativa a enxertia de grupos succínicos curtos, comumente visualizada em processamentos reativos conduzidos na ausência de argila, e outra banda de vibração em  $1775\text{ cm}^{-1}$ , relativa a enxertia de grupos longos (mais que seis meros). Observa-se, no entanto que, mesmo na ausência de argila (amostra “Zero”), há a formação de uma banda na região de  $1775\text{ cm}^{-1}$ , porém trata-se de grupos formados logo no início da reação. Será visto mais a frente que na ausência da argila a quantidade de grupos com vibração em  $1775\text{ cm}^{-1}$  é praticamente constante, independentemente do tempo de reação.

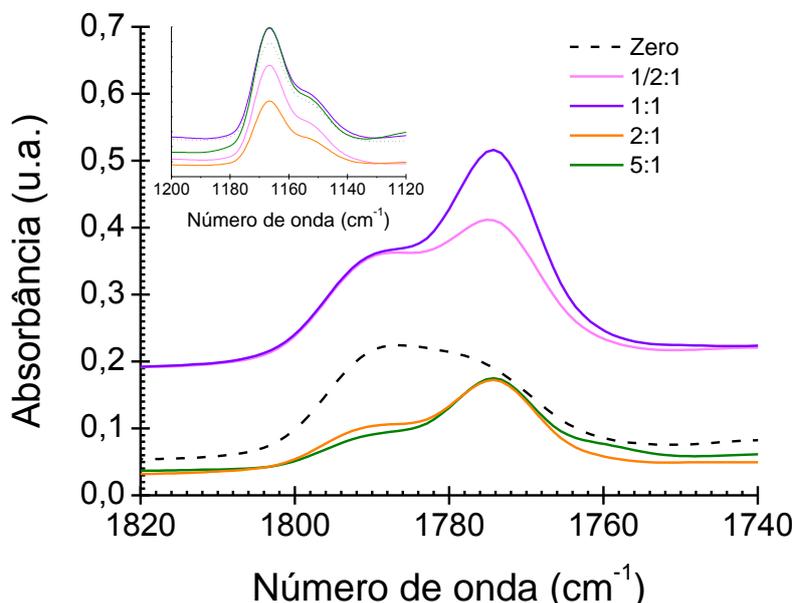


Figura 4-8 Espectros de infravermelho para as amostras de PP-g-MA graftizadas utilizando-se diferentes razões argila/peróxido.

A Tabela 4-2 exibe as informações obtidas por meio de FTIR e reologia de placas paralelas. Observa-se pelos dados da Tabela 4-2, apresentados graficamente nas Figura 4-9 e Figura 4-10, que o aumento da razão argila/peróxido reduz a quantidade de grupos succínicos inseridos na cadeia do PP, tanto curtos ( $IC^{1792}$ ) como longos ( $IC^{1775}$ ). Da mesma forma, observou-se redução nas cisões de cadeia, como indicado pelos dados de reologia em placas paralelas (Tabela 4-2 e Figura 4-10). A queda tanto na redução de massa molar como no nível de inserção de grupos succínicos, é indício da redução da eficiência do peróxido com o aumento na proporção de argila. Devido ao fato de estudos anteriores [3] não mostrarem evidências da reação entre o peróxido e o modificador orgânico, utilizado na argila, associou-se a redução na eficiência do peróxido com a forma como este é adicionado à massa polimérica, durante o processamento.

Tabela 4-2 Dados de FTIR e reologia de placas paralelas para as formulações de PP-g-MA produzidas com diferentes quantidades de argila montmorilonita. Quantidade de peróxido fixada em 1 pcr por formulação.

$R_{A/P}$ (wt/wt)	$C_{MMT}$ (pcr)	$C_{A/P}^{MMT}$ (%wt)	$IC^{1775}$		$IC^{1792}$		$AM_{GC}^{10}$ (%wt)	$\eta_0$ (Pa.s)
0	0	0,0	0,4295	$\pm 0,0061$	0,2149	$\pm 0,0040$	0,29	109
½:1	0,5	33,3	0,3208	$\pm 0,0027$	0,2337	$\pm 0,0059$	0,31	164
1:1	1,0	50,0	0,4365	$\pm 0,0069$	0,2200	$\pm 0,0046$	0,29	185
2:1	2,0	66,7	0,3121	$\pm 0,0066$	0,1550	$\pm 0,0033$	0,21	298
5:1	5,0	83,3	0,1636	$\pm 0,0012$	0,0676	$\pm 0,0013$	0,09	1930
HP502H (Referência)			—	—	—	—	—	20790

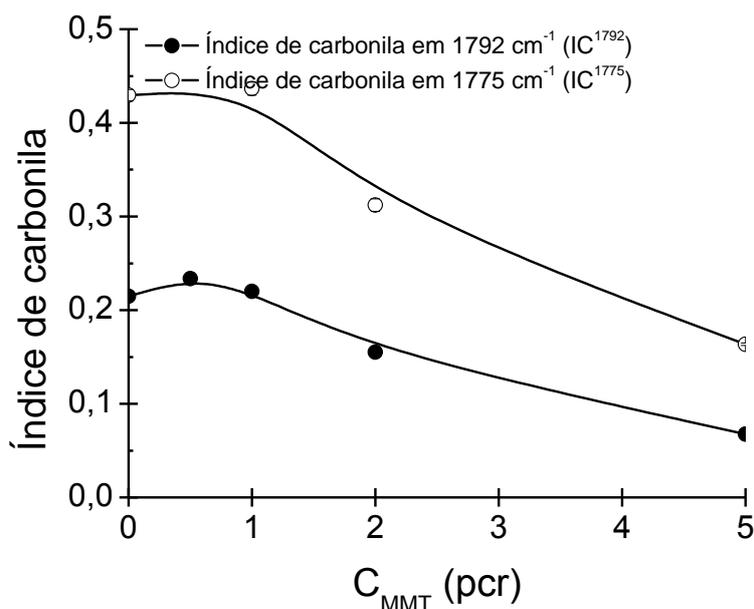


Figura 4-9 Variação dos índices de carbonila em função da quantidade de MMT utilizada como suporte para o DCP.

As amostras produzidas com razões de argila/peróxido 1:2 e 1:1 apresentaram % $AM_{GC}$  similar à amostra de referência, sem montmorilonita. Isto indica que até a proporção 1:1, o peróxido adsorvido, que é estimado em 70%wt do peróxido

<sup>10</sup> Referente à acidez provocada pelos grupos com absorção na região de 1792  $cm^{-1}$  do espectro de infravermelho.

total do sistema, tem efeito majoritário nas reações de modificação, sendo o peróxido confinado responsável por outras reações, que podem ocorrer após o esgotamento deste. Assume-se o mecanismo em duas etapas, pois enquanto houver peróxido e radicais alcóxi na superfície da argila, a difusão das espécies confinadas na galeria é dificultada pela diminuição da força motriz da difusão, que é a diferença de concentrações. Nas amostras contendo razões argila/peróxido maiores que 1:1, a contribuição da parcela confinada se torna maior — a partir da razão 4:1 estimou-se que, 100% do peróxido estaria confinado na região interlamelar da argila —, e devido à baixa taxa na qual ocorre a difusão dos radicais, observa-se a redução tanto nos níveis de modificação química, como nos níveis de cisão de cadeias.

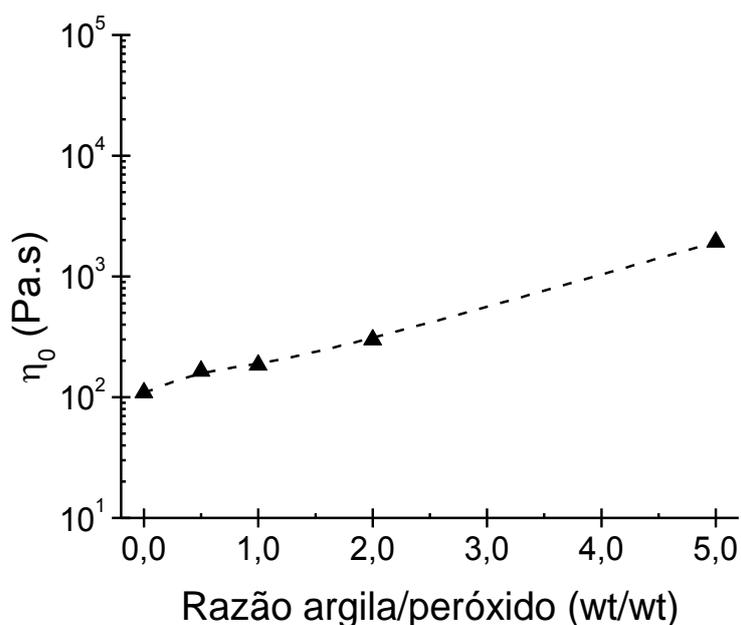


Figura 4-10 Variação da viscosidade no platô newtoniano para formulações com diferentes razões argila/peróxido.

Embora o aumento de  $\eta_0$  seja um indicativo da menor redução de massa molar, amostras de referência contendo 1, 2 e 5 pcr de argila foram processadas, para obtenção das viscosidades relativas ( $\eta_0^r$ ) e cálculo da viscosidade corrigidas ( $\eta_0^c$ ), calculadas como a razão entre viscosidade do PP-

g-MA produzido e da amostra de PP com quantidade equivalente de MMT, de acordo com a equação (4-4).

$$\eta_0^c = \frac{\eta_0^{\text{PP-g-MA}}}{\eta_0^{\text{PP+MMT}}} \quad (4-4)$$

Observou-se, nessas referências, cujo resultado é exibido na Figura 4-11 e Tabela 4-3, que a presença da argila leva ao aumento de  $\eta_0$  até próximo de 2 pcr de argila, seguido pela queda da viscosidade no platô newtoniano para concentrações maiores de argila. As alterações reológicas provocadas pela argila dependem da interação matriz-carga, que influenciam a distribuição e dispersão da carga no meio. Observa-se a elevação da viscosidade dos nanocompósitos quando ocorre uma interação entre matriz e a carga adequada, que permite sua distribuição e dispersão. No caso das amostras de referência, nenhum tipo de compatibilizante foi utilizado, à exceção do modificador presente na argila, ou seja, as interações entre a matriz e a carga são fracas, pois há diferenças significativas na polaridade de ambas. Portanto, neste caso o efeito de queda da viscosidade pode estar relacionado com a formação de aglomerados de MMT maiores quando se ultrapassa uma determinada quantidade de carga no sistema (acima de 2 pcr neste caso).

Tabela 4-3 Dados de viscosidade corrigida para os PP-g-MA. Apresentam-se, também, as viscosidades das amostras de referência.

$R_{A/P}$ (wt/wt)	$C_{MMT}$ (pcr)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\eta_0^r$ (Pa.s)	$\eta_0^c$
0	0	109	19048	0,006
1:2	0,5	164	—	—
1:1	1,0	185	19460	0,009
2:1	2,0	298	20180	0,015
5:1	5,0	1930	17169	0,11

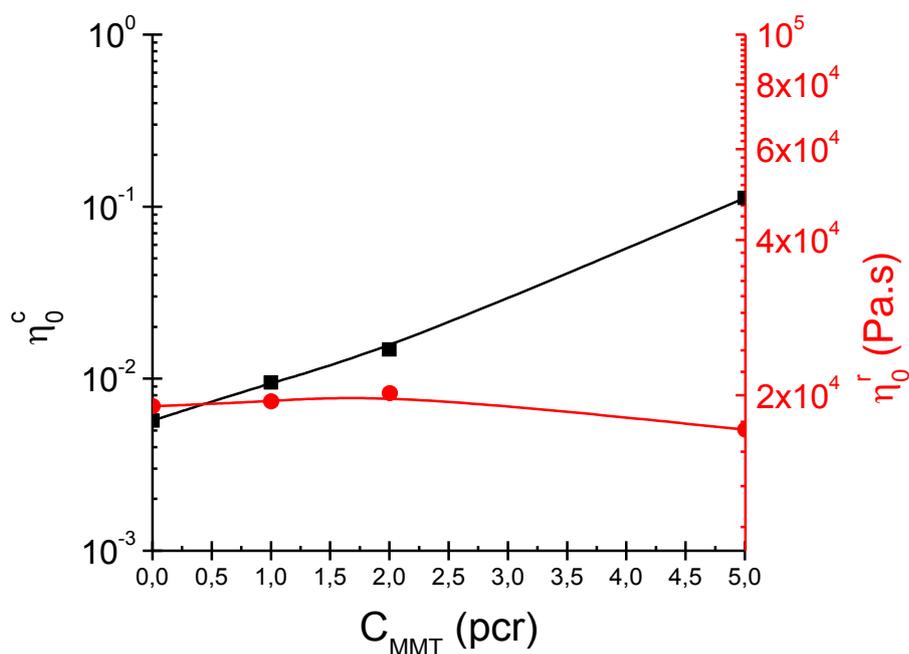


Figura 4-11 Viscosidade para referências de PP + MMT ( $\eta_0^T$ ) e viscosidade corrigida ( $\eta_0^c$ ) para os PP-g-MA produzido com diferentes razões de argila/peróxido (convertida em porcentagem mássica de MMT na mistura).

A formação de aglomerados maiores é resultado de uma necessidade do sistema em reduzir a energia entre a interface matriz-carga. Até um determinado limite a presença do modificador orgânico deve ser capaz de reduzir esta energia permitindo a quebra dos tactóides, formando aglomerados pequenos que aumentam o nível de ancoramento das cadeias na carga dispersa. Quando o efeito compatibilizante do modificador da argila não é suficiente para conduzir a níveis adequados de energia na interface, pode ocorrer a coalescência da fase cerâmica, ou sequer ocorre sua quebra. Como resultado, a área de interação matriz-carga é reduzida levando à diminuição do ancoramento, quando comparado ao estado no qual os tactóides tem seu tamanho reduzido. Além disso, o crescimento da fase cerâmica diminui o nível de interação matriz-carga devido à diferença de tamanho entre as cadeias poliméricas e os tactóides aglomerados, reduzindo ainda mais os efeitos de ancoramento no sistema.

Os resultados da análise por SEC, exibidos na Figura 4-12, mostram um comportamento similar aos resultados do comportamento reológico, indicando um aumento da massa molar dos polímeros. Aparentemente a utilização da argila retarda as reações de cisão de cadeia, o que se reflete como produtos com massa molar e polidispersividade (PD) maiores, se comparados aos produtos obtidos na ausência da argila. A capacidade de redução das reações iniciadas pelo peróxido fica mais evidente quando a razão de argila/peróxido é superior a 1:1, nesta condição a quantidade de peróxido inserida na estrutura é próxima a 20%, chegando a 100% na razão de 5:1. O processo de adição à massa polimérica, controlado por difusão, não se mostrou vantajoso para inserção de grupos funcionais, mas permitiu a obtenção de produtos com massas molares mais elevadas. Como a dinâmica do processo de adição dos radicais não é conhecida, existe a possibilidade das amostras com maiores razões argila/peróxido apresentarem peróxido residual, que pode afetar os processamentos posteriores ao processamento reativo.

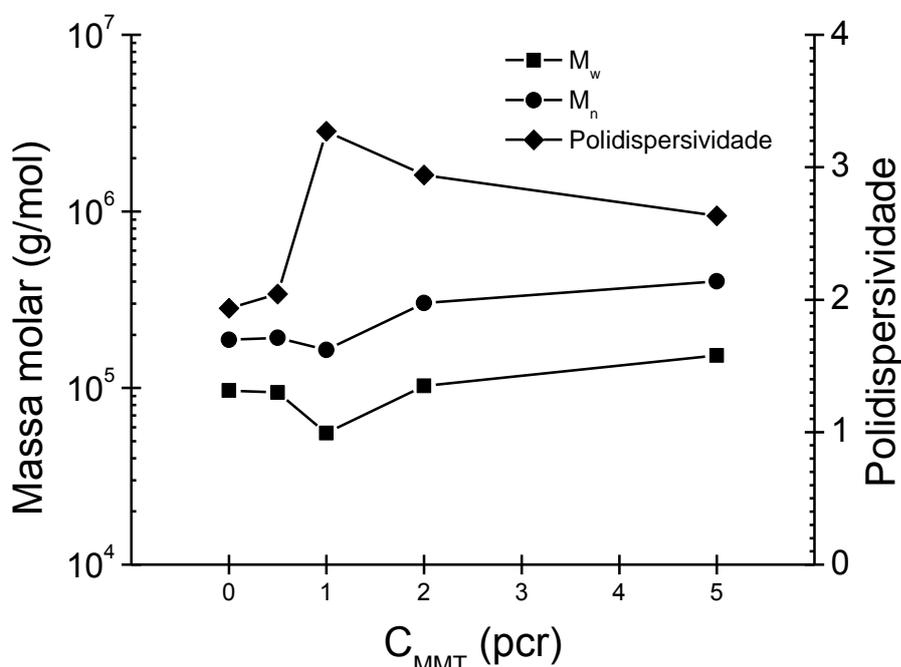


Figura 4-12 Variação das massas molares médias  $M_n$  e  $M_w$  e índice de polidispersividade PD do PP-g-MA em função da quantidade de MMT utilizada.

Tabela 4-4 Dados de viscosidade e massas molares médias para o PP-g-MA produzido com diferentes razões de argila/peróxido.

$R_{A/P}$ (wt/wt)	$\eta_0$ (Pa.s)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PD
HP502H (Referência)	20790	159.000	905.000	5,7
0:1	109	96.900	188.000	1,9
½:1	164	94.300	193.000	2,0
1:1	185	55.600	164.000	3,3
2:1	298	103.000	303.000	2,9
5:1	1930	153.000	402.000	2,6

A relação de Mark-Houwink,  $\eta_0$  em função de  $M_w$ , mostrou que há similaridades nas estruturas dos diferente PP-g-MA produzidos, com pode ser observado na Figura 4-13. Como discutido anteriormente, a influência da argila nas propriedades reológicas é desprezível, sendo, portanto, a reologia de placas paralelas uma técnica útil, em termos de comparação, de redução de massa molar. Com relação à estrutura química dos polímeros, pode-se especular que os produtos de reação são majoritariamente lineares. Muñoz e Bettini [4] observaram que o polipropileno degradado na presença de argila por tempos de reação entre 7 min até 15 min, apresentam estrutura linear apesar das evidências do aumento da massa molar dos PP no intervalo de tempo estudado. Portanto, o aumento da quantidade de argila, e conseqüentemente, o maior domínio da reação por parte do processo de adição controlada do peróxido pela argila, tem pouca interferência nos processos de ramificação do PP, embora possa levar ao incremento da massa molar deste por meio de recombinação radicalar [4].

A formação de produtos lineares ocorre quando a recombinação radicalar se dá entre finais de cadeia, ou seja, a recombinação de macrorradicais secundários de PP. Observa-se pelos dados de IC e massa molar, que os níveis de modificação aumentam com a extensão das quebras de cadeia. Esta correlação sugere que a modificação química do PP ocorre preferencialmente pelos radicais secundários, ou seja, as enxertias devem estar

predominantemente nos fins de cadeia. Embora os radicais terciários sejam mais estáveis, possuem maior tempo de meia-vida, o impedimento espacial provocado pelas cadeias ligadas ao radical deve dificultar a inserção do anidrido maleico, principalmente quando ele se encontra na forma de cadeias. Quanto maior o número de grupos succínicos agrupados, maior é o impedimento espacial, o que dificulta ainda mais a inserção dos grupos modificadores nos radicais terciários. Assim sendo, conclui-se que a inserção de grupos succínicos longos ocorre preferencialmente nos finais de cadeia.

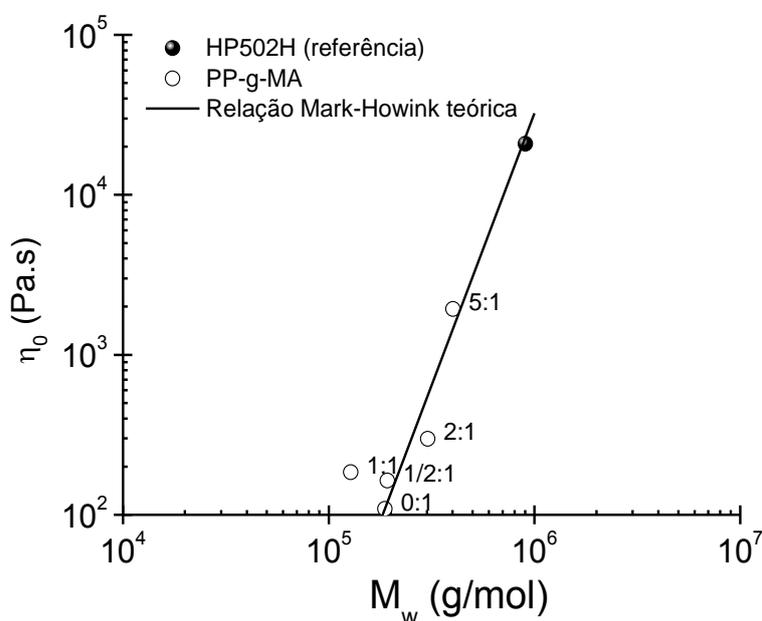


Figura 4-13 Relação de Mark-Houwink para os PP-g-MA produzidos com diferentes razões mássicas de argila/peróxido, exibidas nos rótulos dos dados.

Decidiu-se manter a proporção argila/peróxido em 1:1, pois se mostrou como a composição ótima para este tipo de sistema, levando a níveis adequados de graftização aliados a uma redução da massa molar similar aos sistemas sem argila. É importante ter em mente que este estudo mostra que não é apenas o efeito difusivo o responsável pelo controle da reação de graftização e as cisões/recombinações de cadeia. O processo de adsorção dos radicais na superfície da argila mostra-se significativo e encontra-se fortemente ligado à maior taxa de recombinação de radicais, sendo, portanto, de fundamental

importância para se conseguir a melhor relação entre a degradação e a modificação química, durante o processamento do PP com AM.

## 1.15 Cinética comparativa

### 1.15.1 Finalizadores de cadeia

Para maior compreensão dos efeitos da presença da argila montmorilonita na estrutura dos produtos de graftização, realizou-se um estudo sobre a evolução da modificação química do PP no tempo. Para obter respostas mais confiáveis, decidiu-se pela utilização de finalizadores de reação. Foram propostas duas substâncias como finalizadores de reação: a hidroquinona (HQN) e TEMPO, que foram testados em sistemas de PP controladamente degradado contendo peróxido residual.

Para esta avaliação as amostras de PP foram processadas nas mesmas condições, e diferentes quantidades de finalizadores foram adicionadas por diversos tempos para verificar sua eficiência. As amostras foram processadas por 3 min, com o objetivo de ao fim do processamento apresentassem entre 12% e 24% de peróxido residual, ou seja, 42 mg e 84 mg. As amostras foram coletadas e rapidamente mergulhadas em água com gelo para inibir as reações na massa polimérica. Os ensaios do comportamento reológico de placas paralelas foram realizados sem prévia purificação das amostras, que foram armazenadas em freezer até o momento da análise, a aproximadamente -8° C.

O primeiro finalizador testado foi o 1,4-benzenodiol, conhecido comercialmente como hidroquinona. Como pode ser visualizado na Figura 4-14, esta substância possui dois grupos hidroxila. Devido à ressonância imposta pela presença do anel benzênico, esta substância pode sofrer oxidação, liberando um hidrogênio do grupo hidroxila. Segundo Odian [8], a hidroquinona é capaz de reagir com o oxigênio atmosférico, gerando 4-hidroxiciclohexan-2,5-dien-1-ona, como exibido na Figura 4-14. Observa-se que na formação da 4-hidroxiciclohexan-2,5-dien-1-ona, ocorre a abstração de um hidrogênio, portanto um mecanismo provável

para ação da hidroquinona é a doação de seus hidrogênios lábeis. A quantidade de hidroquinona utilizada foi calculada considerando que cada molécula é capaz de inibir dois radicais, através da doação de seus hidrogênios. Utilizou-se uma razão 4:1 de grupos hidroxila em relação à quantidade estimada de radicais alcóxi após 1 min de reação, utilizando-se 1 pcr de DCP. O tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) do DCP a 180°C é de aproximadamente 28 s [16].

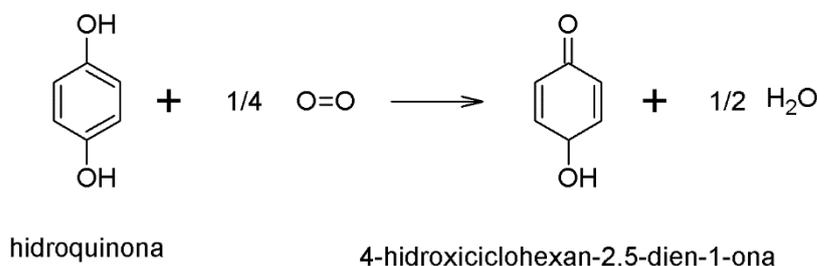


Figura 4-14 Reação de oxidação da hidroquinona para 4-hidroxiciclohexan-2,5-dien-1-ona, na presença de oxigênio. Adaptado de Odian [8].

Durante o processamento utilizou-se atmosfera inerte para evitar a oxidação da hidroquinona e foram testados diferentes tempos de mistura do finalizador. Os tempos utilizados foram de 30 s, 60 s e 90 s. As amostras finalizadas foram analisadas por reologia de placas paralelas utilizando-se taxa de cisalhamento de  $0,02 \text{ s}^{-1}$  a 180° C, sob atmosfera inerte. Os resultados obtidos são exibidos na Figura 4-15.

Observa-se, pelos resultados obtidos, que o tempo de mistura do finalizador tem influência significativa na redução da viscosidade. Como referências utilizaram-se o PP puro processado (HP502H), PP degradado por 1 min na presença de DCP (DCP) e PP degradado com DCP na presença de hidroquinona (DCP + HQN). Comparando-se a amostra DCP + HQN com o PP puro, observa-se que a introdução da hidroquinona leva a um aumento da viscosidade do polímero. Este aumento pode estar associado ao tempo de indução necessário para a abstração dos hidrogênios da hidroquinona, no qual podem ocorrer sucessivas quebras de cadeia, gerando macrorradicais de PP, que em quantidades suficientemente altas podem conduzir a extensão das

cadeias. A remoção dos hidrogênios da hidroquinona é reversível, podendo a hidroquinona gerar alguns novos macrorradicais, que se recombinam e levam a um aumento da viscosidade.

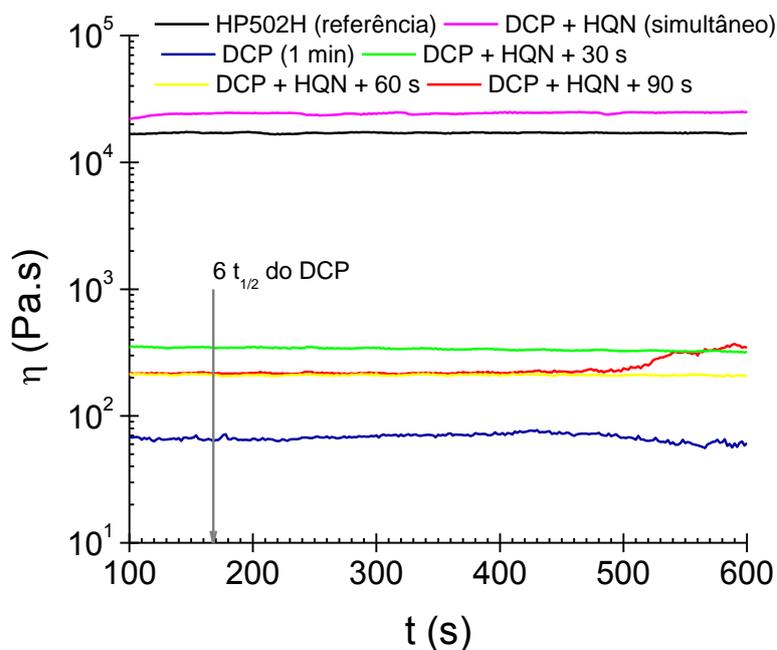


Figura 4-15. Viscosidade em função do tempo para amostras de PP degradadas com DCP (1 pcr por 1 min, a 180 °C e 50 rpm). Os tempos indicados na legenda do gráfico são os tempos de mistura com o finalizador após o tempo de reação estipulado.

Analisando-se as curvas apresentadas, nota-se que, a elevação do tempo de mistura leva a produtos com menor viscosidade. A queda de viscosidade entre os tempos de 30 s e os superiores pode ser resultado tanto da continuidade das reações radiculares até a ação do finalizador, como efeito da quebra mecânica das cadeias nesse intervalo. Por este motivo, os ensaios com TEMPO foram realizados apenas com o tempo de mistura de 30 s, em uma tentativa de reduzir as incertezas relativas à finalização das reações para o estudo cinético apresentado na próxima seção.

A redução da viscosidade das amostras finalizadas com hidroquinona foi menor que na referência de PP degradado com DCP, por 1 min. Isto indica que a hidroquinona inibiu ou retardou a ação dos radicais presentes no meio. Devido

à estabilidade das amostras do ensaio, acredita-se que a hidroquinona impediu a ação dos radicais residuais, exceto para amostra cujo tempo de mistura com o finalizador foi de 90 s, onde observou-se aumento da viscosidade após 500 s de ensaio (8,3 min). Para amostra de referência, (DCP 1 min), observou-se queda de viscosidade após 500 s, indicando a presença de radicais no meio. Estes radicais podem ter atacado estruturas finalizadas com hidroquinona, levando a concentrações críticas de 4-hidroxíciclohexan-2,5-dien-1-ona que favoreçam o equilíbrio químico no sentido da formação de hidroquinona, levando as extensões de cadeia já descritas. Como no tempo de 500 s todo o peróxido deve ter sido consumido, é provável que a alteração reológica esteja ligada de alguma forma com os mecanismos de terminação de radicais residuais. Como a hidroquinona apresenta uma estrutura mais polar com relação ao PP, sua distribuição ao longo da massa polimérica não é necessariamente uniforme, desta maneira é provável que alguns radicais não tenham sido finalizados. Como os radicais podem sofrer finalização por meio de transferência e desproporcionamento, algumas estruturas não finalizadas podem ter se propagado e sofrido quebras em suas cadeias após 500 s.

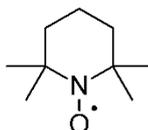


Figura 4-16 Estrutura química do TEMPO.

O TEMPO, cujo nome químico é 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxila, é um radical livre, e foi escolhido como finalizador devido à instabilidade apresentada por este tipo de estrutura, o que favorece suas reações. Como pode ser notado na Figura 4-16, este material não apresenta nenhum grupo carbonila e, portanto, não interferirá na análise dos grupos succínicos por meio de FTIR. Este radical é utilizado para promover reações de oxidação, mas foi utilizado por Slavovs [48] como capturador de radicais na condução de reações de graftização de PP com AM.

Devido à capacidade do TEMPO de reagir com radicais, por meio de recombinação, esta substância foi estudada para verificação de sua efetividade

como finalizador de reações radicalares. Com base nas observações realizadas no sistema contendo HQN, decidiu-se estudar o TEMPO apenas com tempo de mistura de 30 s, de forma a diminuir o efeito das cisões de cadeias causadas pelo processamento.

Os resultados para o TEMPO são apresentados na Figura 4-17. Assim como a hidroquinona, o TEMPO diminuiu o avanço das cisões de cadeia e permitiu observar uma boa estabilidade da viscosidade do fundido, durante o ensaio reológico. Comparando-se a ação do TEMPO com a hidroquinona, nas mesmas condições, os radicais livres apresentaram melhor desempenho, reduzindo as quebras de cadeia durante o tempo de mistura. Outra vantagem do TEMPO com relação à hidroquinona é a ausência das reações de extensão de cadeia.

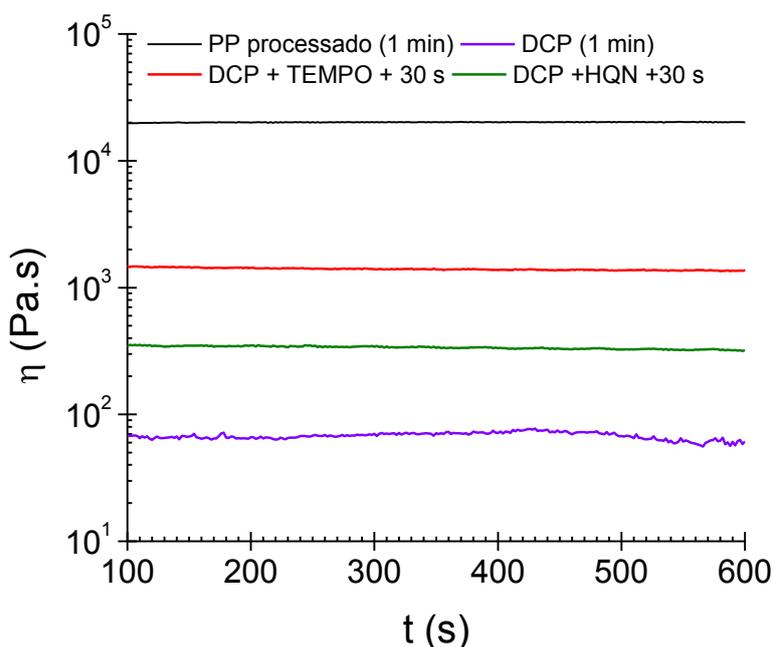


Figura 4-17 Comparação da variação de viscosidade no tempo para amostras de PP degradado controladamente, finalizado com TEMPO e Hidroquinona. Os tempos indicados na legenda do gráfico são os tempos de mistura com o finalizador após o tempo de reação estipulado.

Definiu-se então o TEMPO como finalizador para as reações de graftização do estudo cinético. Como parte do peróxido está confinada na região interlamelar da argila e o material residual pode migrar para o polímero degradando-o, o TEMPO foi testado na presença do peróxido confinado na argila. Para estes ensaios ao invés da reação de degradação controlada do PP, fez-se sua modificação química utilizando-se 2 pcr de AM, mantendo-se um tempo de reação de 1 min. As amostras de PP-g-MA produzidas neste estudo foram realizadas em duplicata, para verificar se a utilização do TEMPO realmente auxiliaria na obtenção de resultados consistentes.

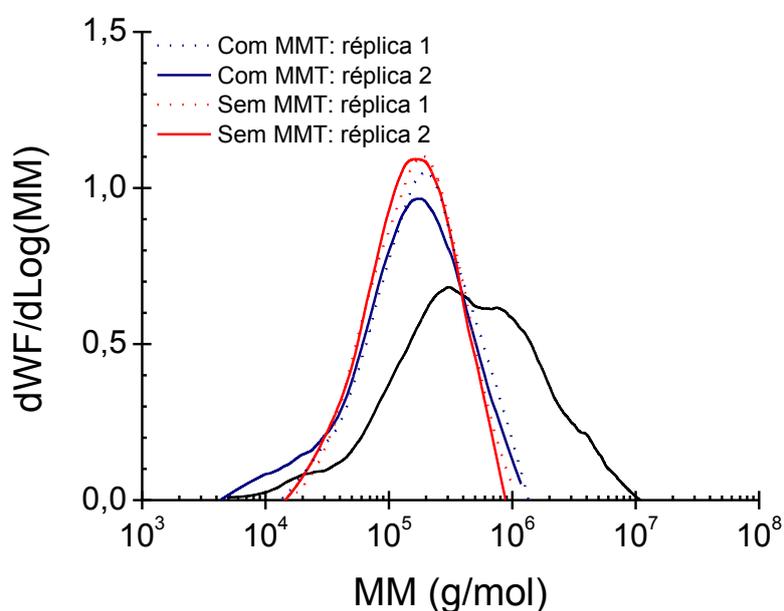


Figura 4-18 Curvas de distribuição de massa molar (SEC) para PP's graftizados, utilizando-se como finalizador TEMPO.

O efeito do TEMPO na presença e ausência da MMT foi avaliado por meio de SEC, exibido na Figura 4-18. As amostras utilizadas nestes estudos foram preparadas em duplicata, utilizando-se 1 pcr de DCP e 2 pcr de AM, sendo a reação conduzida por 1 min em câmara de mistura Haake. De forma geral o TEMPO se mostrou adequado, havendo poucas diferenças nas curvas de distribuição de massa molar entre as réplicas, e portanto, o TEMPO foi escolhido como inibidor para as reações de graftização por meio radicalar. A concentração de TEMPO utilizada foi mantida constante em todo o estudo, e foi

estimada em 300% de excesso com relação a quantidade de radicais alcóxi residuais após 2 tempos de meia vida, que equivale ao menor tempo estudado na cinética.

### 1.15.2 Cinética comparativa

O estudo cinético da reação de graftização foi realizado na presença e ausência de MMT, em câmara de mistura. Ao fim de cada reação adicionou-se TEMPO, com inibidor das reações radicalares, misturando-o por 30 s. Devido à alta reatividade dos radicais as amostras foram resfriadas em banho de gelo e água, de forma a inibir as reações. Os materiais foram então analisados por espectrofotometria de infravermelho, reometria de placas paralelas e cromatografia líquida SEC.

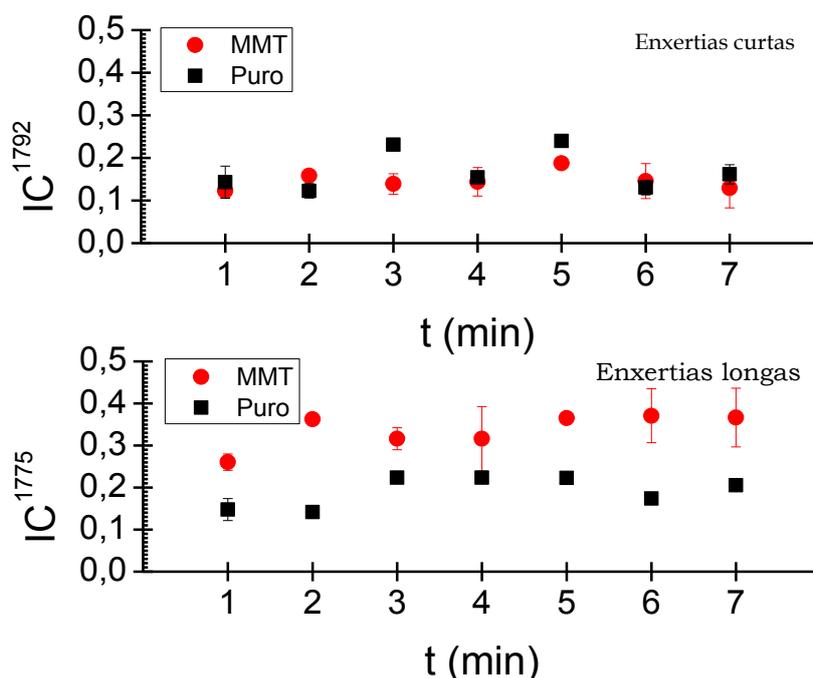


Figura 4-19 Avanço da graftização de grupos curtos (IC<sup>1792</sup>) e grupos longos (IC<sup>1775</sup>), na presença e ausência de MMT.

Os resultados dos índices de carbonila são apresentados na Figura 4-19. Observa-se pela curva que em ambos os sistemas ocorre a formação de duas bandas na região referente às carbonilas (1700 cm<sup>-1</sup> a 1800 cm<sup>-1</sup>), uma em

1792  $\text{cm}^{-1}$ , associada à inserção dos grupos carbonilas curtos e uma banda em 1775  $\text{cm}^{-1}$ , associada com a formação de enxertias longas.

Tabela 4-5 Dados de massa molar obtidos por SEC para o estudo de avanço da reação de graftização de AM em PP, na presença e ausência de MMT.

tempo (min)	PP+AM+DCP				PP+AM+DCP/MMT			
	Mn	Mw	Mz	PD	Mn	Mw	Mz	PD
	(g/mol)				(g/mol)			
1	116.000	214.000	343.000	1,8	121.000	256.000	448.000	2,1
	108.000	200.000	314.000	1,9	77.500	222.000	405.000	2,9
2	51.600	153.000	295.000	3,0	94.500	223.000	396.000	2,4
	58.200	174.000	317.000	3,0				
3	—	—	—	—	84.700	197.000	377.000	2,3
5	52.500	124.000	206.000	2,4	75.300	183.000	333.000	2,4
7	43.300	157.000	331.000	3,6	87.300	190.000	317.000	2,2
	47.200	170.000	317.000	3,6	69.000	195.000	349.000	2,8
HP502H	159.000	905.000	2680000	5,7	159.000	905.000	2680000	5,7

O estudo do avanço da reação de graftização de anidrido maleico em polipropileno, na presença e ausência de argila montmorilonita, é exibido na Figura 4-19. Acompanhou-se, neste estudo, o aumento na quantidade de grupos succínicos enxertados no polipropileno sob a forma de ramificações curtas e longas, com modos vibracionais em 1792  $\text{cm}^{-1}$  e 1775  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Observa-se a partir dos resultados apresentados na Figura 4-19, que ambos sistemas apresentam enxertias curtas e longas, sendo que, quando a reação é conduzida utilizando a argila como suporte para o peróxido, a quantidade de enxertias longas é maior ( $IC^{1775}$ ). Na presença de MMT, observa-se um aumento da  $IC^{1775}$  até aproximadamente 5 min de reação, enquanto que na ausência da argila, o índice se apresenta estável a partir de 3 min de reação. A formação de enxertias longas no início da reação está, provavelmente, associada a grande quantidade de radicais alcóxi presentes no meio. Na temperatura de 180° C, utilizada no processamento, o tempo de meia-vida estimado para o DCP é de 28s, portanto, após 1 min de reação aproximadamente 75% do peróxido reagiu. A grande quantidade de radicais

alcóxi gerados no início da reação favorece a formação dos macrorradicais terciários de PP e radicais de AM. Desta forma, favorecem-se as reações entre os macrorradicais de PP e as estruturas de anidrido maleico de maior massa molar, mas, principalmente, favorecem-se as reações de finalização por desproporcionamento dos macrorradicais de PP. Estas reações de desproporcionamento levam às cisões de cadeia, o que reduz a massa molar do polímero, como pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 4-5. A reação de estabilização por desproporcionamento do macrorradical terciário de PP pode ser observada na Figura 4-20.



Figura 4-20 Reação de estabilização por desproporcionamento de macrorradical terciário de PP. A ocorrência desta reação leva à diminuição dos tamanhos de cadeia, reduzindo a massa molar. Esta reação é, também, denominada reação de cisão- $\beta$ .

O aumento no modo vibracional em  $1775\text{ cm}^{-1}$ , na presença da argila, pode estar ligado à adsorção do AM nas superfícies externas das lamelas da MMT. Segundo Shi e seus colaboradores [1,2], a adsorção do AM na argila aumentaria a probabilidade de reação entre este e os macrorradicais de PP, que são formados na superfície da MMT. Embora isto possa ser verdadeiro, deve-se ter em mente que 70% do peróxido está adsorvido na argila, como consequência disto pode-se assumir que os efeitos de adsorção são mais significativos que os efeitos da adição controlada do peróxido, por difusão. Como o AM tende a migrar à superfície da argila, por esta ser mais polar que o PP, e a superfície desta está recoberta pelo DCP adsorvido, aumentam-se as probabilidades de reação do monômero de AM. Devido à elevada concentração local de AM, sua reação de homopolimerização é favorecida e resulta, após a formação dos macrorradicais secundários do PP, na graftização dos grupos succínicos longos (Figura 4-22). Como esta reação consome parte do peróxido, observa-se no sistema uma menor degradação, como observado na Tabela 4-5

e na Figura 4-21. Além disso, a presença do peróxido adsorvido cria uma região rica em macrorradicais de PP, o que também auxilia na manutenção da massa molar, através das reações de recombinação entre os macrorradicais.

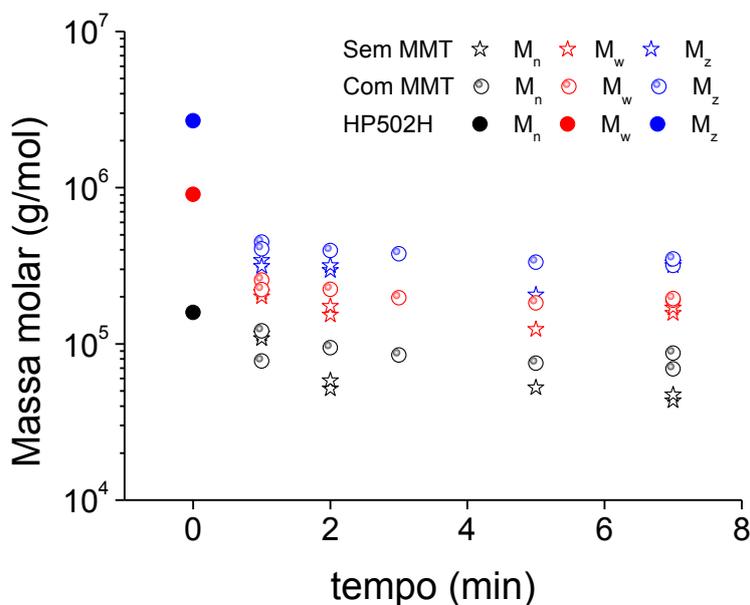


Figura 4-21 Variação das massas molares em função do tempo de reação para os PP-g-MA, produzidos na ausência e presença de MMT.

Embora haja crescimento das cadeias succínicas, induzido pela adsorção do DCP e AM pela MMT, observam-se pela Figura 4-19 que, os níveis de modificação na região de  $1792\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos grupos succínicos curtos, são similares na presença e ausência de argila, indicando a presença de cadeias succínicas curtas no meio, mesmo quando da presença da MMT. Observa-se, basicamente que o  $\text{IC}^{1792}$  é pouco afetado pelo tempo de reação, indicando que as reações de graftização de enxertias curtas ocorrem, principalmente, no início do processamento. Por este motivo observa-se uma maior redução de massa molar no sistema sem MMT, pois passam a predominar as reações de cisão de cadeia ao invés das reações graftização. Quando a argila é introduzida no sistema, formam-se maiores quantidades de radicais de AM, devido à sua migração à superfície da argila, e menores quantidades de macrorradicais de PP. Os radicais de AM, por terem um elétron

desemparelhado, são mais reativos que os monômeros, o que favorece sua graftização, como observado nas curvas de avanço de reação.

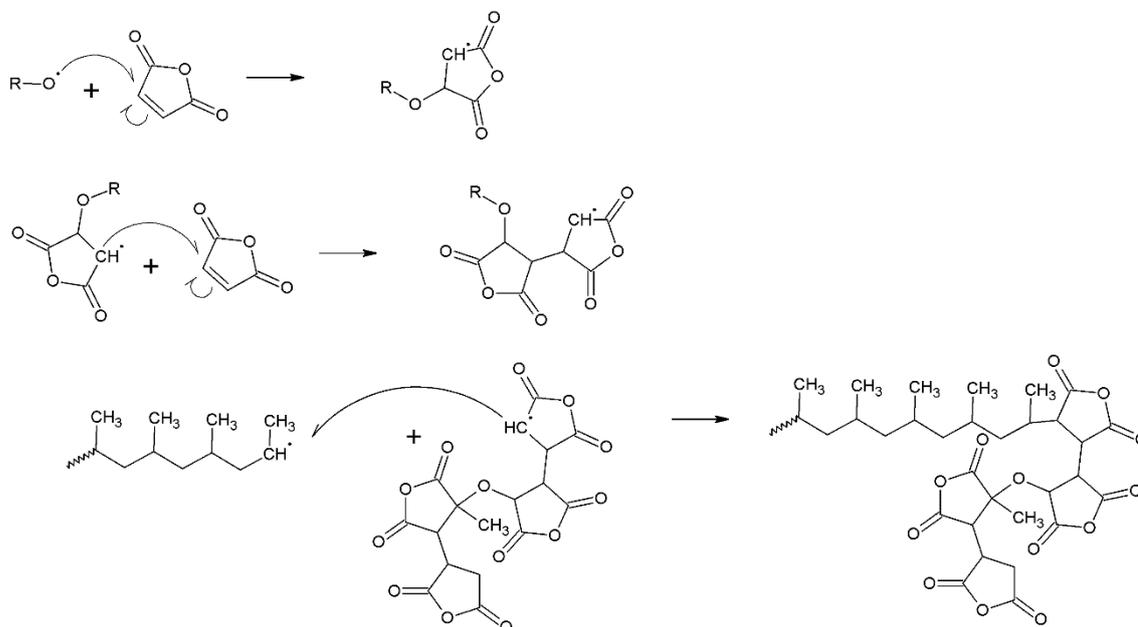


Figura 4-22 Mecanismo proposto para a graftização de grupos succínicos longos no PP (IC<sup>1775</sup>).

A relação Mark-Houwink para os produtos, apresentada na Figura 4-23, mostra que os produtos formados são lineares. O desvio da relação dos graftizados, com relação ao PP puro, advém, muito provavelmente, da presença da argila, que eleva a viscosidade do meio, através do ancoramento das cadeias. Devido à presença dos grupos succínicos, a interação entre o PP-g-MA e a MMT é mais forte do que no caso do PP puro, provocando o maior ancoramento das cadeias na superfície da argila, que se reflete como deslocamento da relação de Mark-Houwink do sistema. Além disso há efeitos de interação entre os próprios grupos succínicos. Como os produtos apresentam estrutura linear, a recombinação ocorre, provavelmente, nos fins de cadeia, ou seja, por meio de macrorradicais secundários. Estes macrorradicais secundários são oriundos da estabilização dos macrorradicais terciários por meio de desproporcionamento e, são formados quando o radical terciário é formado e não reage com outra espécie química. Possivelmente, logo no início da reação formam-se muitos radicais terciários que sofrem cisão de sua cadeia, o que leva à redução

significativa da massa molar que foi observada, ou seja, formam-se muitos radicais secundários. Estes radicais, gerados após a quebra das cadeias, reagem entre si, estendendo as cadeias, e devido à alta concentração local de AM na superfície da argila, onde estes radicais são gerados, alguns deles sofrem a enxertia. Como parte do peróxido está adsorvida na argila, o sistema favorece o crescimento das cadeias succínicas logo no início da reação, devido ao contato direto entre o AM e o DCP, o que aumenta a probabilidade de sua inserção nos macrorradicais, levando à formação de PP-g-MA com quantidades significativas de enxertias longas.

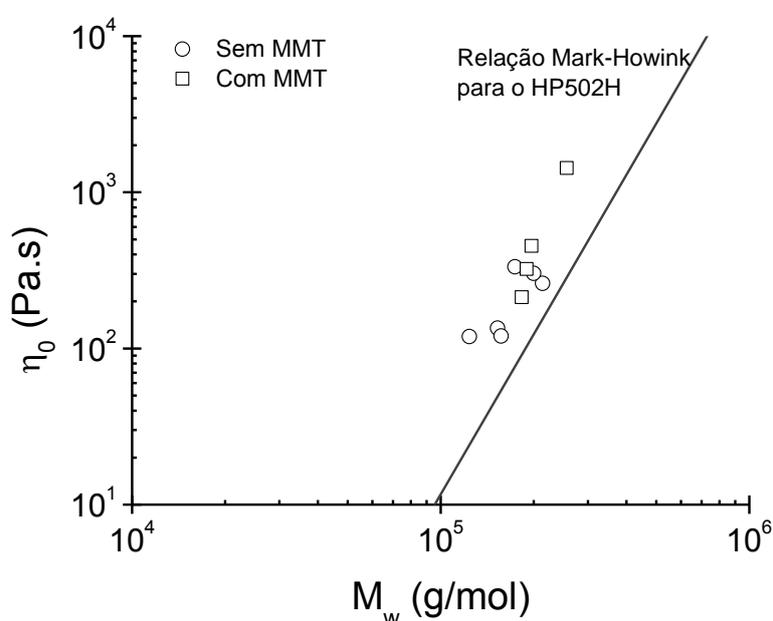


Figura 4-23 Relação de Mark-Houwink para os PP-g-MA produzidos no estudo cinético.

Observa-se que, na presença da MMT, a queda na massa molar é severa, porém menor que a queda na massa molar do PP, observada em sua ausência. A adição controlada do peróxido gera menos macrorradicais de PP para um mesmo intervalo de tempo, o que resulta em um maior controle das cisões de cadeia. Além disso, a liberação controlada do peróxido garante o aumento contínuo do IC<sup>1775</sup> até 5 min de reação. Isso significa que a introdução do peróxido na argila, mesmo parcialmente, altera o tempo de meia-vida do

DCP através de um processo de recombinação dos radicais alcóxi gerados no interior da argila, até sua liberação no meio, Figura 4-24.

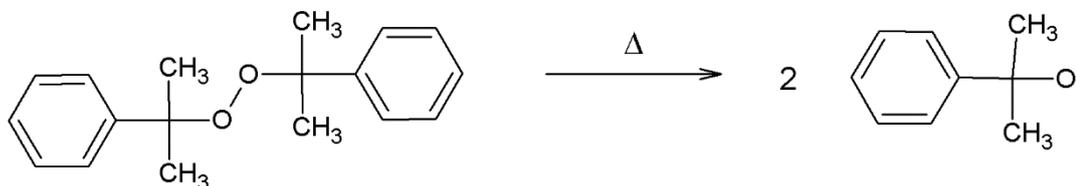


Figura 4-24 Reação de decomposição térmica do DCP no interior da argila. A alta concentração local de radicais, favorece a reversão da homólise.

Uma análise das curvas de distribuição de cisões de cadeia (CSDF, *Chain Scission Distribution Function*) foi realizada para verificação do ataque preferencial das cadeias de PP. Observa-se, pelas curvas apresentadas nas Figura 4-25 e Figura 4-26, que a maior redução de massa molar se dá nas frações de massas molares mais elevadas, independente da presença de montmorilonita. Isto ocorre, pois quanto maior o comprimento da cadeia (maior massa molar), maior a probabilidade delas se enroscarem no estado fundido. Assim durante o fluxo do fundido na extrusora, as cadeias mais longas são as mais tensionadas. Também se tem a ação seletiva do peróxido com relação às cadeias longas, de fato a cisão das cadeias por ação de peróxidos é um processo estatístico, onde as cadeias com maior número de carbonos terciários (mais longas) têm maior probabilidade de sofrer um ataque radicalar. Por este motivo, as frações de maiores massas molares são as mais afetadas neste processamento reativo. Observa-se que, a redução da massa molar ocorre preferencialmente nas cadeias acima de 10.000 g/mol ( $\log MM = 4$ ). Em ambos sistemas observa-se também um aumento nas frações entre 3.000 g/mol e 10.000 g/mol ( $\log MM$  de 3,5 a 4). O aumento no número de cadeias nesta região de baixa massa molar ocorre preferencialmente no início da reação, ou seja, abaixo de 1 min e, provavelmente é resultado das quebras das cadeias maiores, que aumenta a quantidade de cadeias de menor massa molar.

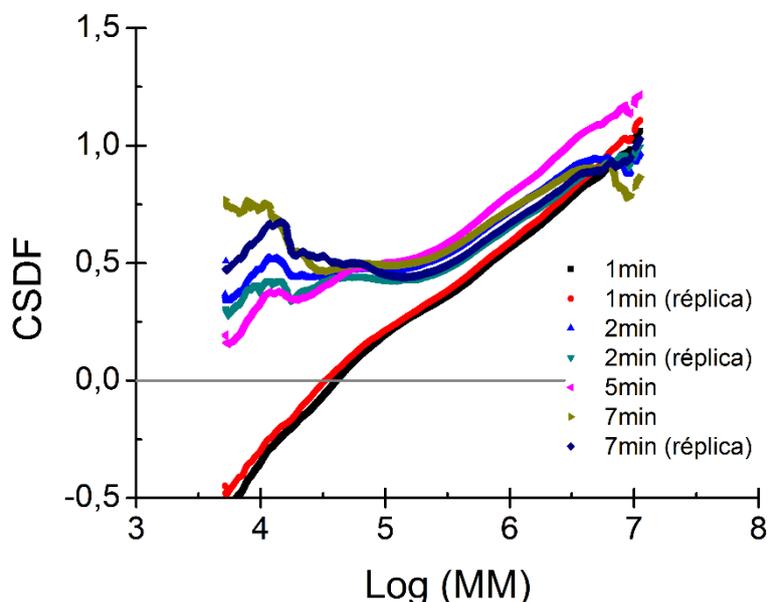


Figura 4-25 Curvas CSDF para as amostras modificadas na ausência de MMT, calculadas utilizando a massa molar inicial do PP HP502H como referência.

As curvas CSDF mostram que a redução do tamanho das cadeias do PP ocorre, principalmente no primeiro minuto de reação. Neste intervalo de tempo, pouco mais de 50% do peróxido reagiu, mostrando que, independentemente da utilização da MMT, os radicais tendem a atacar a estrutura do PP e não do AM. A principal diferença entre as curvas CSDF, na presença e ausência de MMT, está relacionada ao controle na redução de massa molar, que é maior na presença da argila. Observa-se que, na presença da MMT, praticamente não há diferenças nas curvas CSDF, indicando que o processo de quebra é mais controlado, enquanto que, na ausência da MMT, observa-se a estabilização das curvas após 2 min de reação. A maior estabilidade da massa molar com a presença de MMT pode estar ligada aos processos de recombinação macrorradicalar, que ocorrem na superfície da argila [4], onde deve existir uma grande população de radicais.

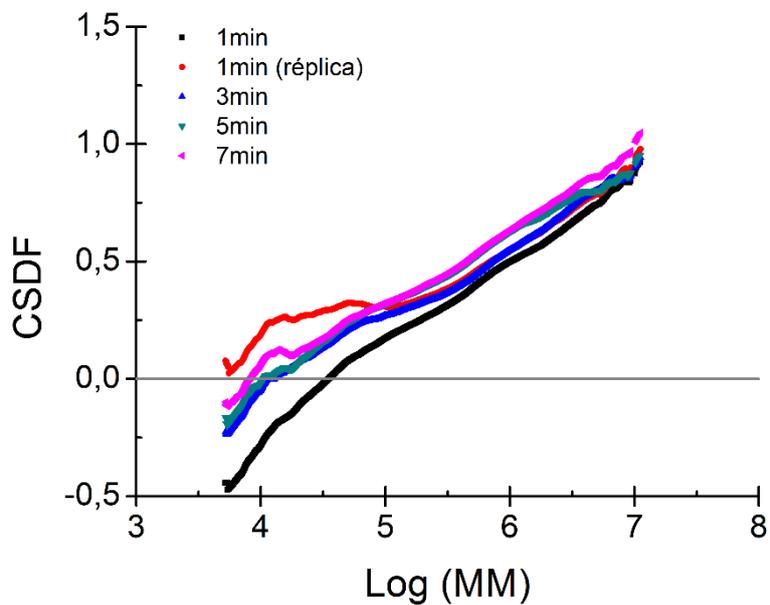


Figura 4-26 Curvas CSDF para o sistema com MMT. Como referência utilizou-se a massa molar inicial do HP502H como referência.



### 1.16 Planejamento Experimental e Monitoramento *in-line*

Uma vez conhecido o mecanismo de reação, um estudo sobre a influência das concentrações de anidrido maleico e peróxido de dicumila foi realizado. De forma a avaliar o processo, de um ponto de vista mais prático, propôs-se o estudo das concentrações dos reagentes durante a extrusão. O estudo foi realizado com base em um planejamento experimental tipo composto central, com duas variáveis: concentração de anidrido maleico ( $C_{AM}$ ) e peróxido de dicumila ( $C_{DCP}$ ); que é exibido na Tabela 4-6. A rotação da rosca foi mantida em 100 rpm e a produção dos materiais foi monitorada em tempo real, através de detector acoplado à matriz.

Tabela 4-6 Planejamento experimental tipo composto central, para extrusão reativa. Variáveis estudadas: concentração de anidrido maleico ( $C_{AM}$ ) e peróxido de dicumila ( $C_{DCP}$ ).

Formulação	Codificada		Composição	
	$C_{AM}$	$C_{DCP}$	$C_{AM}$ (pcr)	$C_{DCP}$ (pcr)
1	-1	-1	2,00	0,75
2	+1	-1	4,00	0,75
3	-1	+1	2,00	2,00
4	+1	+1	4,00	2,00
5	0	-1,38	3,00	0,50
6	0	+1,38	3,00	2,26
7	-1,38	0	1,59	1,38
8	+1,38	0	4,41	1,38
9 (PC1)	0	0	3,00	1,38
10 (PC2)	0	0	3,00	1,38
11 (PC3)	0	0	3,00	1,38

A introdução do DCP na MMT foi realizada de forma similar a utilizada nos estudos anteriores, porém em maior escala. O material obtido foi pulverizado em almofariz de ágata e misturado ao PP e AM na presença de 0,2wt% de óleo nujol, para melhor adesão do pó aos grãos. A alimentação do material foi feita por meio de dosador volumétrico, equipado com pá interna para mistura dos materiais. Além dos PP modificados com AM, foram produzidas amostras de referências (brancos), com o mesmo conteúdo de peróxido, porém sem adição

de AM. Estes brancos permitem o estudo da influência do AM nas cisões de cadeia que ocorrem. As formulações de referência estudadas são apresentadas na Tabela 4-7.

Tabela 4-7 Formulações estudadas para as amostras referências, denominadas brancos. A codificação apresentada é apenas uma referência ao planejamento experimental.

Formulação	Codificação	C <sub>DCP</sub> (pcr)
B01	-1	0,75
B02	+1	2,00
B03	-1,38	0,50
B04	+1,38	2,26
PC1B	0	1,38
PC2B	0	1,38
PC3B	0	1,38

A caracterização dos materiais foi realizada meio de FTIR, reologia de placas paralelas e SEC. Algumas amostras foram, também, caracterizadas por meio de titulação dos grupos funcionais, para estimativa da acidez oriunda dos grupos longos.

#### 1.16.1.1 Polipropileno degradado controladamente

As amostras referidas como “brancos”, são amostras de PP degradado controladamente, utilizando-se os mesmos níveis de peróxido utilizados na produção de PP-g-MA. Por se tratar de uma variável única, as respostas dos brancos foram analisadas por meio de regressão linear múltipla. Neste caso o objetivo é verificar qual a influência da concentração de peróxido na redução de massa molar. Os resultados obtidos são exibidos na Figura 4-27 e na Tabela 4-8.

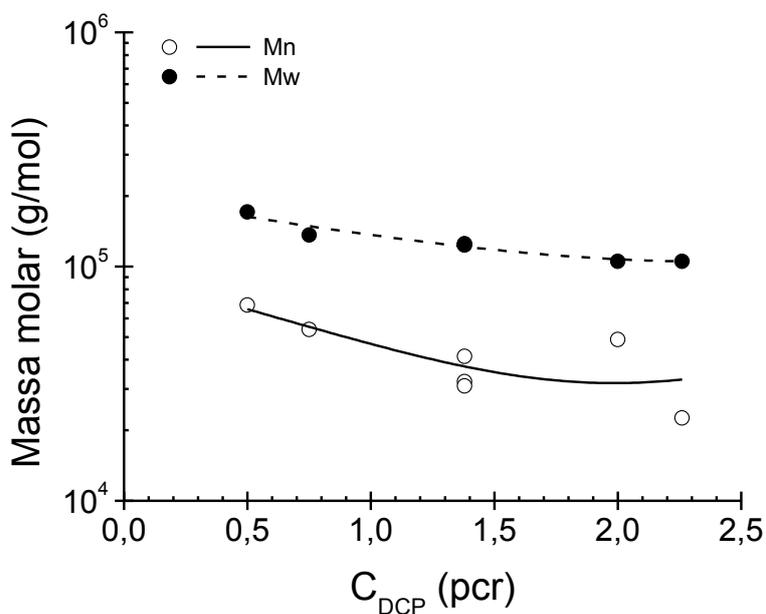


Figura 4-27 Variação da massa molar do PP em função da quantidade de peróxido utilizada. Peróxido adicionado junto a argila MMT, na proporção 1:1 (Branco)

Tabela 4-8 Resultados de massa molar para os brancos.

Formulação	$C_{DCP}$ (pcr)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PD
B01	0,50	68.400	171.000	2,5
B02	0,75	53.800	136.000	2,5
PC1B	1,38	32.300	123.000	3,8
PC2B	1,38	41.300	125.000	3,0
PC3B	1,38	30.900	124.000	4,0
B03	2,00	48.800	105.000	2,1
B04	2,26	22.600	105.000	4,7
HP502H (Referência)	—	159.000	905.000	5,7

Observa-se pelos resultados obtidos, que o aumento na concentração de peróxido ( $C_{DCP}$ ) ocasiona o aumento das cisões de cadeia, levando à formação de polímeros com massas molares menores que o polímero inicial. A redução da massa molar dos polímeros foi acompanhada da redução de sua polidispersividade com relação ao PP puro, o que indica que há ataque preferencial das cadeias, fazendo com que os ataques ocorram nas cadeias mais longas e uniformizem o tamanho destas (Tabela 4-8). Entretanto, a

tendência do sistema é o aumento da PD com o aumento da quantidade de peróxido utilizada, provavelmente porque quando quantidades elevadas de peróxido são utilizadas, formam-se macrorradicais de PP suficientes para ocasionar reações de extensão de cadeia. As reações de extensão de cadeia neste sistema foram observadas por Muñoz e Bettini [4] e são consequência do acúmulo de radicais na superfície da argila, que favorece as reações de recombinação.

Aumentando-se a quantidade inicial de peróxido adicionada, aumenta-se o número de radicais iniciadores, o que gera quantidade proporcional de macrorradicais. Devido a menor energia requerida, formam-se no início, radicais terciários de PP, que se não são estabilizados por outros radicais, levam à quebra de cadeias. A presença de anidrido maleico, tende a diminuir os efeitos de queda de massa molar causada pela presença do peróxido, pois alguns radicais terciários são finalizados por monômeros antes da cisão de cadeia, além do consumo de parte do peróxido pelas reações de homopolimerização do AM. Assim sendo, estes dados permitem avaliar a influência da presença do anidrido maleico na quebra das cadeias do PP. Esta avaliação é importante, pois Ho [24] e Bettini e Agnelli [10] reportaram a formação de segunda fase no sistema reativo, quando são utilizadas mais de 4 pcr de AM.

#### 1.16.1.2 Análise da massa molar

A análise da influência das variáveis na massa molar também foi avaliada. Os mesmos procedimentos foram utilizados para obtenção das superfícies de resposta para  $M_n$  e  $M_w$ . Entretanto, nenhum modelo estatístico válido foi encontrado, os valores residuais observados para todos os modelos testados apresentaram um aumento gradativo dos resíduos com o aumento da variável resposta, ou seja, não foi observado um erro aleatório para os modelos. Outra técnica, utilizando ajuste através dos coeficientes de regressão também falhou na descrição do modelo, por este motivo a análise estatística da massa molar não prosseguiu. Alternativamente construíram-se gráficos contendo os valores

$M_n$  e  $M_w$ , para concentrações fixas de AM ou DCP, como exibido nas Figura 4-28 e Figura 4-29. Os dados de massa molar são apresentados na Tabela 4-9.

Tabela 4-9 Valores de massas molares para as formulações extrudadas.

Formulação	Composição					
	$C_{AM}$ (pcr)	$C_{DCP}$ (pcr)	$M_n$	$M_w$	$M_z$	PD
1	2,00	0,75	59400	164000	400000	2,8
2	4,00	0,75	58400	237000	460000	4,1
3	2,00	2,00	51200	189000	372000	3,7
4	4,00	2,00	99500	258000	472000	2,6
5	3,00	0,50	80000	262000	506000	3,3
6	3,00	2,26	67900	235000	443000	3,5
7	1,59	1,38	51400	200000	406000	3,9
8	4,41	1,38	74700	242000	449000	3,2
9 (PC1)	3,00	1,38	87000	218000	391000	2,5
10 (PC2)	3,00	1,38	58000	216000	400000	3,7
11 (PC3)	3,00	1,38	42100	169000	330000	4,0

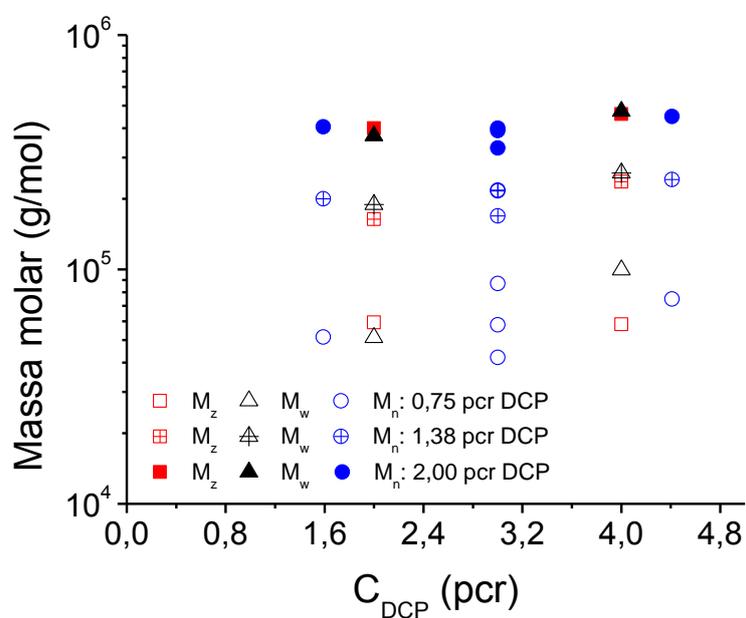


Figura 4-28 Variação da massa molar do PP-g-MA extrudados em função da concentração de AM utilizada, para concentrações fixas de DCP.

A primeira avaliação feita foi a verificação da influência do AM quando a quantidade de DCP é mantida fixa. Observa-se pela Figura 4-28, que o aumento na quantidade AM leva a um aumento da massa molar do PP-g-MA produzido. Este fenômeno está ligado ao aumento da quantidade AM disponível para ligar-se aos macrorradicais de PP e o consumo de parte do peróxido nas reações de homopolimerização do monômero de AM. A inserção dos grupos succínicos diminui a taxa de cisões de cadeia, pois diminui o número de reações de terminação por desproporcionamento e propagação dos radicais por meio de transferência. Porém, devido à forma como o AM está distribuído no meio, ao menos parcialmente adsorvido na argila, o AM pode consumir parte do peróxido durante sua homopolimerização. Por isso quanto maior a quantidade de AM, menor é a degradação e, portanto, maior a massa molar final do produto.

Já análise da massa molar, mantendo-se fixa a quantidade de AM, Figura 4-29, mostra que na ausência de AM, a massa molar do PP tende a diminuir. A diminuição da massa molar com o aumento na concentração de DCP utilizada, é resultado do maior número de radicais alcóxi disponíveis para iniciar a formação dos macrorradicais de PP. O PP sofre preferencialmente quebras de cadeia, devido a seu carbono terciário, que gera macrorradicais que podem se estabilizar por meio de desproporcionamento. Assim sendo o comportamento exibido pelas referências é o comportamento esperado para sistemas contendo PP e peróxidos orgânicos, capazes de abstrair hidrogênios. De forma geral, nas amostras graftizadas, observa-se um leve aumento na massa molar com o incremento de DCP acima do valor equivalente ao ponto central, como pode ser observado na Tabela 4-8 (p. 89).

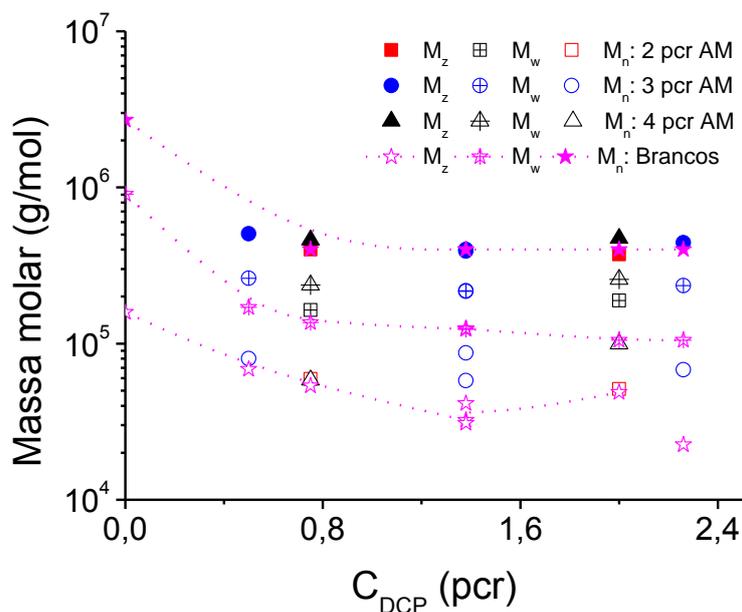


Figura 4-29 Variação da massa molar do PP-g-MA extrudados em função da concentração de DCP utilizada, para concentrações fixas de AM e curvas de redução de massa molar dos brancos (símbolo + linha).

Quando concentrações mais elevadas de DCP são utilizadas, maior é a quantidade de radicais succínicos, curtos ou longos, formados e isso aumenta mais a probabilidade de recombinação dos grupos succínicos e os macrorradicais de PP, o que diminui o número de cisões de cadeia. Além disso, no sistema existe uma camada limite sobre a argila onde há uma concentração elevada de radicais, onde se observa recombinação dos macrorradicais de PP, o que também diminui a redução da massa molar dos produtos [4].

Com relação à estrutura dos produtos finais, observou-se que são lineares. Esta observação advém da análise da relação de Mark-Houwink, exibida na Figura 4-30. Nota-se pelos dados que a presença da argila desloca a curva dos PP-g-MA, com relação ao PP puro (HP502H), provavelmente por efeito de ancoramento das cadeias, uma vez que as viscosidades medidas foram maiores que as esperadas.

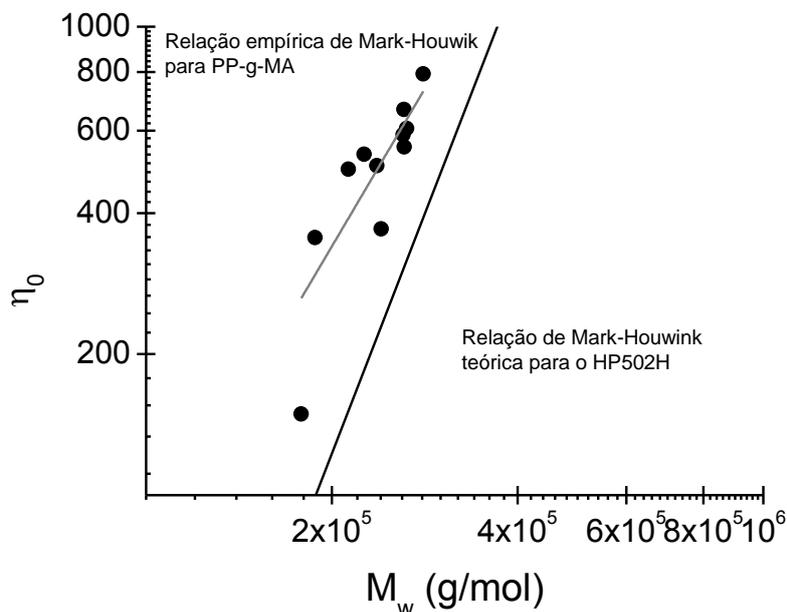


Figura 4-30 Relação de Mark-Houwink para os PP-g-MA produzidos no planejamento experimental.

### 1.16.1.3 Polímeros Graftizados

As formulações estudadas foram baseadas em um planejamento experimental tipo composto central, variando-se as concentrações de anidrido maleico e peróxido. Todas as amostras foram coletadas após a homogeneização dos PP-g-MA produzidos, sendo que foram recolhidas amostras de topo, meio e fim, que foram novamente misturados antes da retirada das amostras finais. A análise dos resultados foi realizada com auxílio do software Statistica e utilizou-se o método de análise de variância (ANOVA), para obtenção das regressões. O coeficiente de significância utilizado foi de 0,05, considerando-se o erro puro das medidas.

A primeira análise realizada foi a análise da influência dos fatores e suas interações nas médias. Este estudo permite visualizar se de fato houve alteração das respostas em função dos fatores e, a localizar os pontos que não seguem as mesmas tendências, *outliers*. A avaliação dos dados experimentais foi realizada utilizando-se gráficos tipo *boxplot*, onde são visualizados os

quartis e as medianas dos pontos. O software calcula os parâmetros para os *boxplots* desconsiderando automaticamente a influência dos *outliers*. O conjunto de gráficos *boxplot* para os índices de carbonila são apresentados na Figura 4-31.

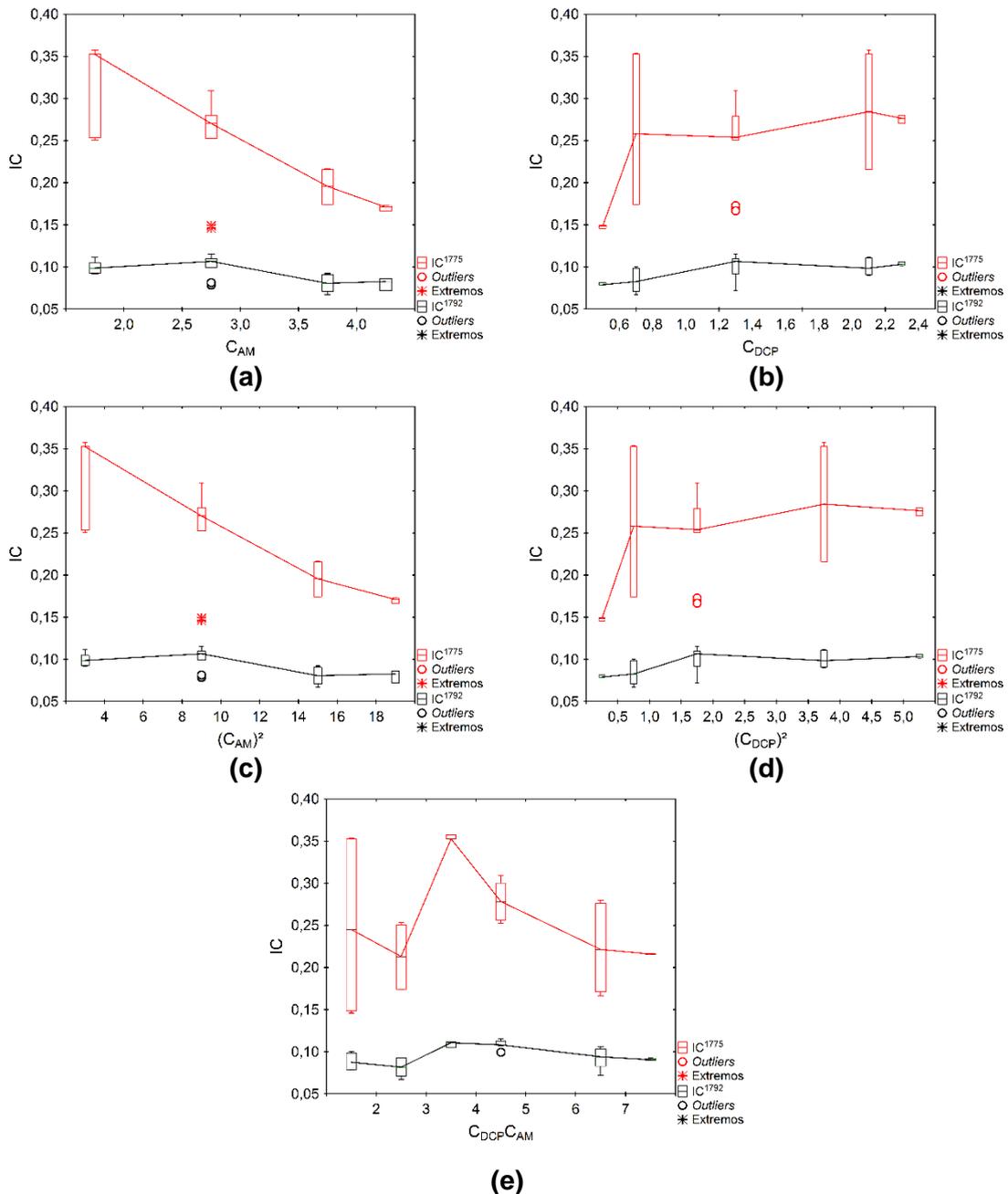


Figura 4-31 Conjunto de *boxplots* para avaliação de *outliers* para os IC. Em (a) e (b) exibem-se as influências lineares dos fatores; (c) e (d) a influência quadrática e em (e) a interação entre os fatores.

Neste tipo de análise, calcula-se a média da resposta para um valor fixo do fator, ou suas interações, de forma a alocar os dados dentro de uma distribuição. A largura da distribuição é relativa à dispersão da média de todas as respostas, mantendo-se fixo um fator e variando-se os demais, portanto, não é uma medida da dispersão das respostas das formulações e sim do efeito do fator. Quando ocorrem pontos experimentais fora da região de variação significativa da resposta, observam-se os *outliers*, que são pontos experimentais que ficam fora da distribuição esperada, sendo representados acima ou abaixo do primeiro e quarto quartil, respectivamente. Analisando-se a influência dos fatores nas respostas através dos *boxplots*, verifica-se a existência de alguns *outliers*. A remoção dos pontos considerados fora das tendências é uma decisão complexa, pois a origem do erro nem sempre é conhecida e, tanto pode ser um erro de medida, como uma variação natural do processo. Neste caso, observa-se que os *outliers* ocorrem no ponto central, para todos os fatores analisados (lineares, quadráticos e interação).

Assim sendo, o único ponto considerado como um potencial *outlier* foi um dos pontos centrais. A decisão sobre a retirada do ponto foi realizada por meio de um teste estatístico de comparação de médias, F-test, e os resultados são apresentados na Tabela 4-10. O valor-p apresentado é a probabilidade das amostras apresentarem o mesmo valor, ou seja, é a probabilidade da hipótese  $\mu_0 = \mu_1$  ser verdadeira.

Tabela 4-10 Comparação de médias dos pontos centrais por F-test

Confronto	Valor-p
PC01 vs. PC02	0,00413
PC01 vs. PC03	0,00222
PC02 vs. PC03	0,00005

O teste estatístico apresentado revelou diferenças estatisticamente significativas nas médias dos pontos centrais. Esta variação era esperada, pois o sistema reativo não opera de forma homogênea, pois há diferença de polaridade entre o AM e PP, o que dificulta a dispersão do monômero na

matriz. Entretanto, a variação observada entre o primeiro ponto central (PC01) com relação ao terceiro ponto central (PC03) é maior que a variação observada com relação ao segundo ponto central (PC02). Como PC03 é o ponto central mais afastado, este pode interferir na resposta do sistema e, portanto, não foi considerado para avaliação do planejamento experimental.

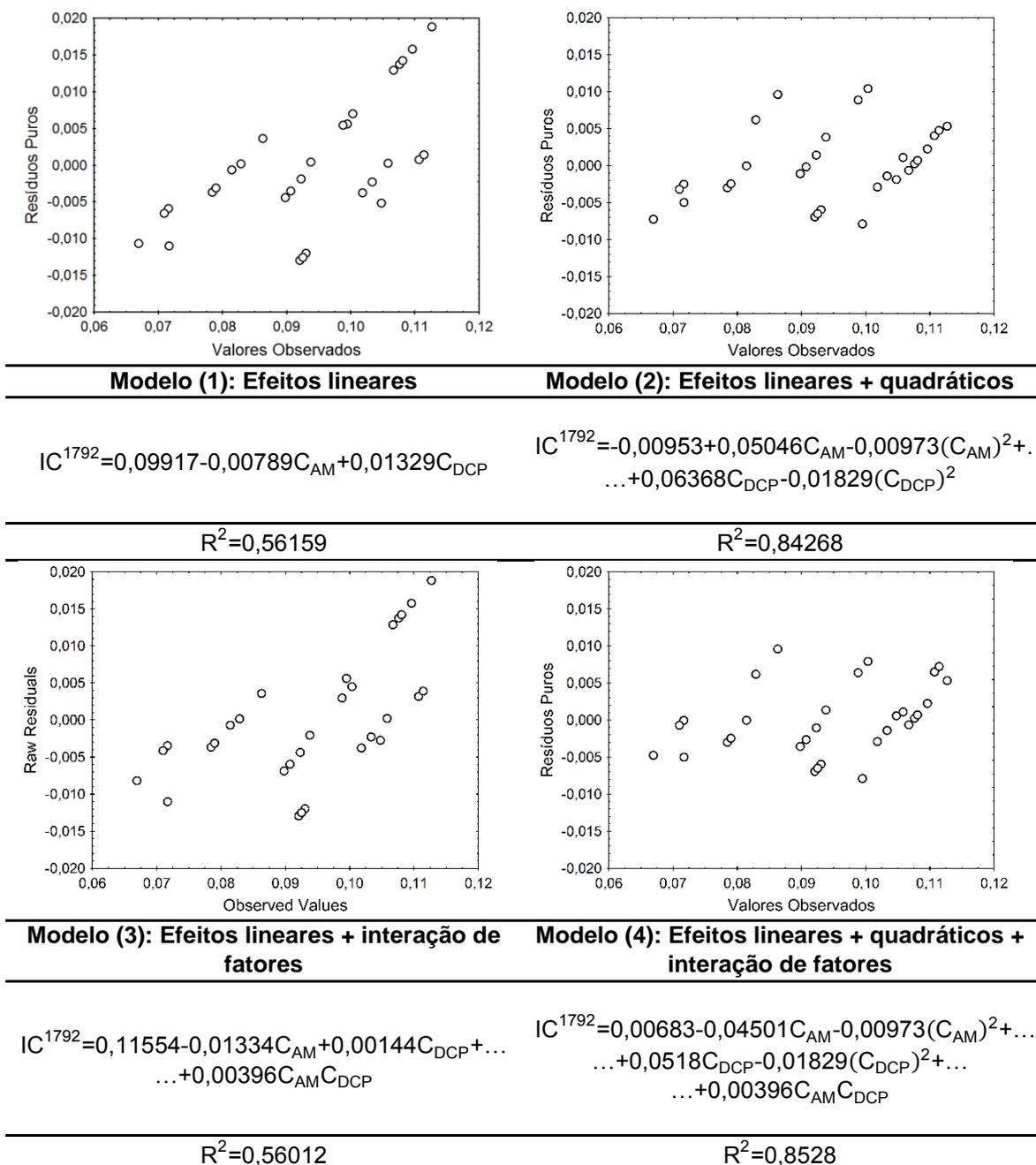


Figura 4-32 Gráficos de resíduos para os diversos modelos de superfície de resposta, obtidos por ANOVA.

Após a validação dos pontos experimentais, os dados foram avaliados por meio de ANOVA e, as superfícies de resposta foram traçadas. O procedimento de análise utilizado consistiu no ajuste de modelos desde a ordem inferior, apenas linear, até o modelo de ordem superior (interações lineares, de segunda ordem e interação entre fatores).

Para cada modelo avaliaram-se os valores do  $R^2$  ajustado e os gráficos de resíduos. Considerou-se válido o modelo com dispersão aleatória de erro com melhor ajuste de  $R^2$ . A Figura 4-33 exibe a superfície de resposta para o  $IC^{1792}$ , em função das concentrações de peróxido e anidrido maleico. Observa-se pela superfície de resposta que, há um ponto de máximo local na formação de grupos succínicos curtos ( $IC^{1792}$ ), com a variação de  $C_{AM}$ . A queda na quantidade de grupos enxertados com o aumento da quantidade de AM foi relatada por Ho e seus colaboradores [24] e Bettini e Agnelli[10], como sendo resultado da formação de uma segunda fase de AM dentro do polímero fundido. O surgimento de uma segunda fase diminui a área de contato entre os regentes, diminuindo a eficiência da reação. No entanto, o sistema estudado não apresentou formação de segunda fase em estudo anterior, realizado em câmara de mistura Haake [3]. Devido à polaridade da argila, a tendência do AM é migrar para sua superfície e, observa-se neste sistema, uma boa dispersão da argila, mesmo na ausência do AM [4], o que diminui a probabilidade de formação de segunda fase durante o processamento. Desta forma, é possível que a diminuição do  $IC^{1792}$  seja resultado do favorecimento de alguma reação paralela, como a inserção de grupos longos ( $IC^{1775}$ ), ou mesmo o consumo do peróxido nas reações de homopolimerização do AM. Os dados de massa molar, previamente apresentados, mostram que o aumento na quantidade de AM adicionada no sistema reacional, reduz o número de cisões de cadeia. Assim sendo, pode-se assumir que uma parcela do peróxido foi consumida na homopolimerização do AM, diminuindo o número de radicais de PP formados e, conseqüentemente diminuem-se as reações de cisão de cadeia.

Tabela 4-11 Dados da ANOVA para a variável  $IC^{1792}$  (graftização curta).  
Número total de pontos: 30.

ANOVA; Var.: $IC^{1792}$ ; $R^2=0,87818$ ; $R^2$ -ajustado= $0,8528$					
	SS	df	MS	F	Valor-p
$C_{AM}$	0,001500	1	0,001500	107,3542	0,000000
$(C_{AM})^2$	0,001304	1	0,001304	93,3586	0,000000
$C_{DCP}$	0,001674	1	0,001674	119,8328	0,000000
$(C_{DCP})^2$	0,000699	1	0,000699	50,0127	0,000001
$C_{AM}C_{DCP}$	0,000073	1	0,000073	5,2586	0,032261
Intervalo não ajustado	0,000355	3	0,000118	8,4737	0,000700
Erro Puro	0,000293	21	0,000014	—	—
<b>Total SS</b>	<b>0,005323</b>	<b>29</b>	—	—	—

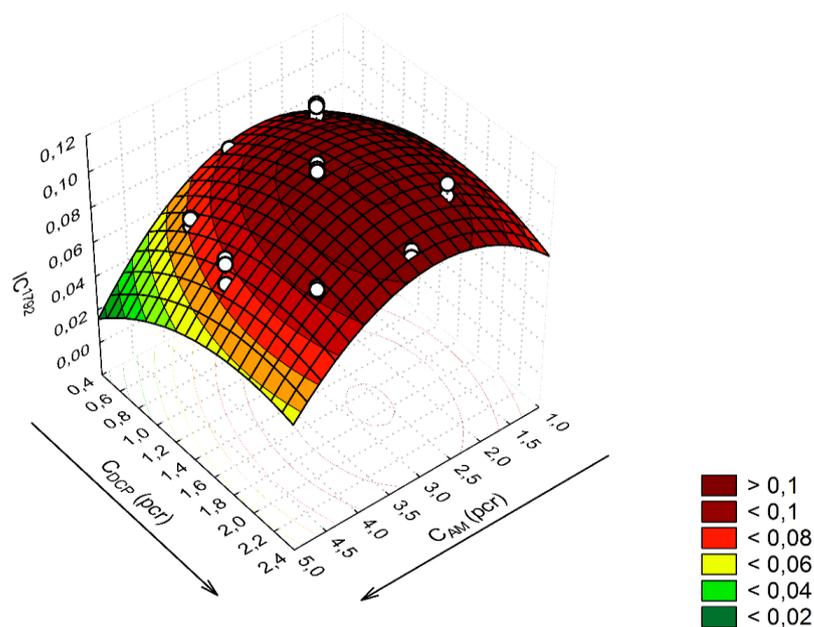


Figura 4-33 Superfície de resposta para  $IC^{1792}$  (grupos succínicos curtos) em função da variação das concentrações de AM e DCP.

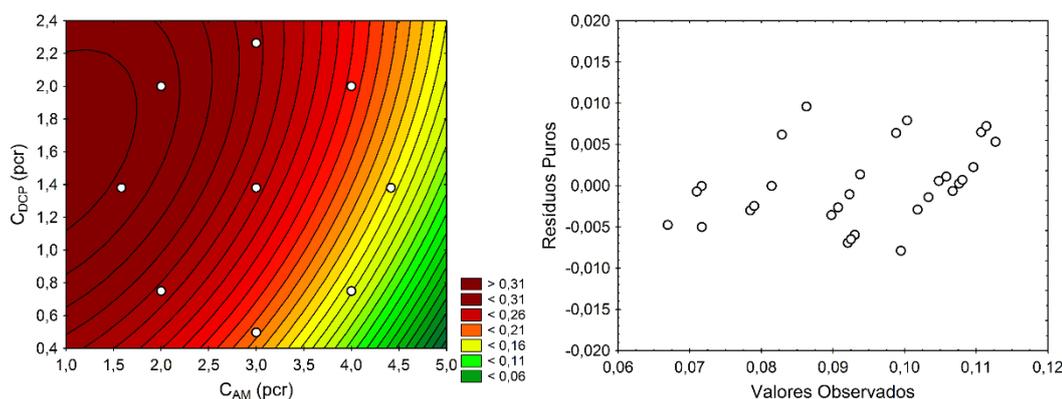


Figura 4-34 Projeção da superfície de respostas para  $IC^{1792}$  e gráfico de resíduos para o modelo estatístico gerado.

Com relação à concentração de peróxido utilizada ( $C_{DCP}$ ), o sistema apresentou comportamento atípico, exibindo, também, um ponto de máximo no  $IC^{1792}$ . Os resultados apontam para uma diminuição do  $IC^{1792}$ , acima de 1,6 pcr de peróxido. De forma geral, o aumento na quantidade de peróxido, aumenta o número de radicais iniciadores, levando a incremento no nível de modificação. Entretanto, o aumento na quantidade de peróxido impacta, também, a reação de homopolimerização do anidrido maleico, levando a formação de grupos succínicos longos. Com a elevação na concentração dos grupos succínicos longos, tem-se o aumento da probabilidade de inserção destes na cadeia de PP, o que diminui a probabilidade da inserção de grupos curtos, resultando na redução do  $IC^{1792}$ . Além disso, observa-se, neste sistema, um aumento da massa molar com a adição de peróxido acima do ponto central, pois a formação de grandes quantidades de macrorradicais de PP pode incorrer em reações de extensão de cadeia [4]. Portanto, a diminuição do  $IC^{1792}$  pode ser provocada tanto pela concorrência entre a graftização de grupos curtos e a graftização de grupos longos, como pela concorrência com as reações de recombinação radicalar entre os macrorradicais de PP.

A interação entre as variáveis mostra que, quando baixos níveis de peróxidos são utilizados há uma redução no  $IC^{1792}$ , com o aumento na quantidade AM. Já quando níveis elevados de peróxido são utilizados, observa-se um máximo no índice. Os valores de  $IC^{1792}$  obtidos no nível superior de DCP são menores que os observados quando o DCP é adicionado em quantidades próximas ao nível

inferior. Esta observação corrobora com as hipóteses de maior inserção de grupos longos e a recombinação dos macrorradicais, já discutidas, devido à elevada quantidade de radicais alcóxi liberadas no sistema, pela decomposição térmica do DCP.

Observando-se a superfície de resposta para o  $IC^{1775}$ , Figura 4-35 e Eq. (4-5), é possível notar que o aumento na quantidade de peróxido eleva o índice. Nesta superfície, observa-se de fato, a influência do peróxido na formação dos grupos succínicos longos, pois o  $IC^{1775}$  tende a aumentar, enquanto que o  $IC^{1792}$ , referente aos grupos succínicos curtos, tende a diminuir. Assim sendo, a utilização de montmorilonita, como suporte para o peróxido, tem ação direta sobre o mecanismo de reação levando ao aumento no número de enxertias longas com relação às enxertias curtas. Entretanto, o efeito provocado pelo DCP na variável resposta,  $IC^{1775}$ , é visivelmente menor que o efeito provocado pela  $C_{AM}$ .

O aumento na  $C_{AM}$  diminui o  $IC^{1775}$ , sendo que seu efeito é maior na resposta que a  $C_{DCP}$ . Esta diminuição pode ser efeito da reação de homopolimerização do AM, que consome parte do peróxido, diminuindo as reações de graftização, devido ao menor número de macrorradicais de PP formados. Os dados de distribuição de massa molar mostram que o aumento nos níveis de AM leva à formação de produtos com massas molares ligeiramente maiores. Tradicionalmente observa-se que, até próximo de 4 pcr de AM, a presença do AM tende a reduzir o número de cisões de cadeia. Isto ocorre, pois se aumenta a probabilidade da recombinação do AM com os macrorradicais de PP, diminuindo-se as reações de estabilização por desproporcionamento, elevando os níveis de modificação química. No entanto, no sistema estudado, os níveis de modificação tendem a cair com o aumento da  $C_{AM}$ , dando indícios do favorecimento das reações de homopolimerização de AM, que consomem parte do peróxido adicionado ao sistema sem, no entanto, levar a incrementos no nível de modificação química

Tabela 4-12 Dados da ANOVA para a variável  $IC^{1775}$  (graftização longa).  
Número total de pontos: 30.

ANOVA; Var.: $IC^{1775}$ ; $R^2=0,66643$ ; $R\text{-ajustado}=0,59694$					
	SS	df	MS	F	Valor-p
$C_{AM}$	0,068611	1	0,068611	1527,966	0,000000
$(C_{AM})^2$	0,001761	1	0,001761	39,224	0,000003
$C_{DCP}$	0,019226	1	0,019226	428,156	0,000000
$(C_{DCP})^2$	0,001564	1	0,001564	34,832	0,000007
$C_{AM}C_{DCP}$	0,001017	1	0,001017	22,640	0,000106
Intervalo não ajustado	0,044595	3	0,014865	331,043	0,000000
Erro Puro	0,000943	21	0,000045	—	—
Total SS	0,136518	29	—	—	—

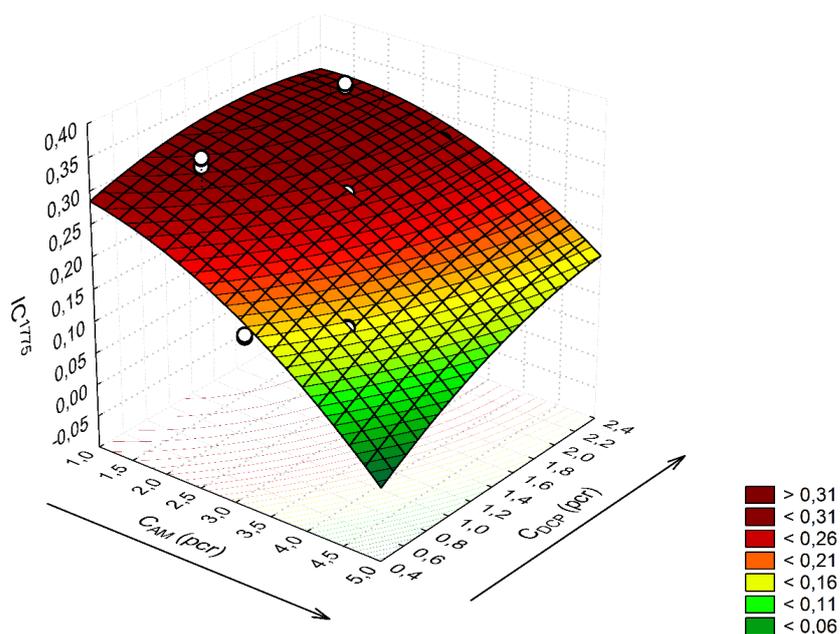


Figura 4-35 Superfície de resposta para  $IC^{1775}$  (grupos succínicos longos) em função da variação das concentrações de AM e DCP.

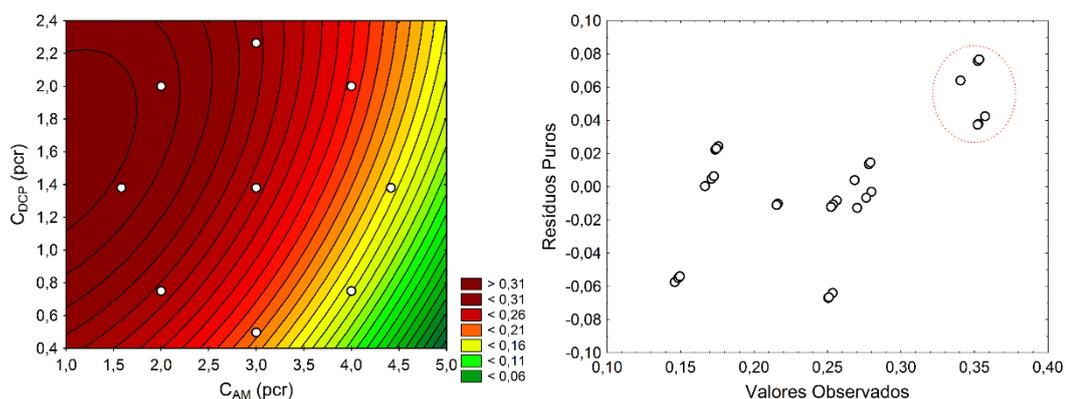


Figura 4-36 Projeção da superfície de respostas para  $IC^{1775}$  e gráfico de resíduos para o modelo estatístico gerado.

Observa-se, também, na superfície de resposta, influência de interação entre os fatores sobre a resposta ( $IC^{1775}$ ). Tanto em níveis altos, como baixos, de DCP observa-se uma diminuição no  $IC^{1775}$  com o aumento da  $C_{AM}$ . Esta diminuição é resultado da maior disponibilidade de AM para homopolimerização, ou seja, o aumento na concentração de AM ocasiona um maior consumo dos radicais alcóxi, liberados pela decomposição térmica do polímero. O aumento no tamanho dos grupos succínicos dificulta sua introdução nos macrorradicais de PP formados, reduzindo o  $IC^{1775}$ . Além disso, os dados de massa molar indicam menor redução da massa molar dos PP-g-MA com o aumento na concentração de AM utilizada.

$$\begin{aligned}
 IC^{1775} = & 0,26955 - 0,00586C_{AM} - 0,01130(C_{AM})^2 + 0,0764C_{DCP} - \dots \\
 & \dots - 0,02737(C_{DCP})^2 + 0,01423C_{AM}C_{DCP}
 \end{aligned} \tag{4-5}$$

$$R^2 = 0,6664$$

Com relação a validação de ambos modelos,  $IC^{1792}$  e  $IC^{1775}$ , deve-se observar que o modelo para  $IC^{1775}$  não é completamente aleatório. Observa-se pelo gráfico de resíduos (Figura 4-34) que, para valores elevados de  $IC^{1775}$  (maiores que 0,30), há um aumento progressivo nos erros residuais. Ou seja, o modelo utilizado descreve parcialmente o comportamento do  $IC^{1775}$  com relação às concentrações de AM e DCP, por este motivo, o coeficiente de correlação linear ajustado ( $R^2$  ajustado) é baixo da ordem 0,6. O surgimento de uma tendência para os resíduos acima de 0,30, para o  $IC^{1775}$ , está ligado à natureza

do sistema estudado. Considera-se na análise estatística apenas a rota principal de reação, deixando-se de lado algumas reações paralelas que ocorrem, como as estabilizações de macrorradicais por transferência intermolecular de hidrogênio, que afetam a cinética de reação, surgindo como erros no modelo estatístico.

#### 1.16.2 Monitoramento em tempo real

A extrusão dos diversos PP-g-MA produzidos foi monitorada em tempo real com um colorímetro desenvolvido pelo grupo, que foi acoplado à matriz de saída da extrusora. O equipamento é constituído de uma matriz fenda que possui janelas de vidro na parte superior e inferior. Acoplados na parte superior, dentro de uma camisa resfriada, encontram-se 4 LEDs nas cores, branca (W), vermelha (R), verde (G) e azul (B), e na parte inferior acoplou-se, também em camisa refrigerada, uma fotocélula, que atuou como detector. As leituras das respostas foram feitas a 10 kHz, utilizando-se placas coletoras de sinal da National Instruments e o programa LabView 8.0. Mediram-se individualmente as transmitâncias para cada cor, utilizando-se uma varredura em ciclos, pois o detector utilizado não é seletivo às cores, sendo o local de armazenagem dos sinais controlado via software, desenvolvido pelo grupo.

##### 1.16.2.1 Validação do colorímetro in-line

Antes do monitoramento das amostras extrudadas o equipamento foi validado em bancada e diretamente na extrusora. Maiores detalhes se encontram na dissertação de mestrado de Hamester [45], com quem a metodologia foi desenvolvida e aplicada.

Na primeira etapa de validação do colorímetro este foi testado em bancada. Para estes testes os dispositivos do colorímetro, LED e fotocélula, foram acoplados a uma matriz de teflon com entrada e saída de fluido, com exibido

na Figura 4-37. O fluido foi mantido em recirculação utilizando-se uma bomba, e foi continuamente reciclado em recipiente com volume conhecido de água.



Figura 4-37 Fotos do colorímetro instalado em matriz de bancada. Matriz de Teflon® recoberta com filme de alumínio.

O *background* utilizado no trabalho foi a água desmineralizada e como padrão utilizou-se corante amarelo (ácido amarelo 49, AA49). Os ensaios consistiram na adição de pequenas porções de uma solução 1 g/L de AA49, no reservatório de água e medida do sinal até sua homogeneização (estabilização do sinal de transmitância medida). Observa-se que, para este corante que é amarelo a melhor resposta do sistema foi absorvância na região do azul (Figura 4-38). Por este motivo escolheu-se o LED azul (B) como referência para validação do colorímetro. A curva de absorvância das radiações emitidas pelos LEDs em função da concentração de AA49 é exibida na Figura 4-38.

Juntamente com os dados do colorímetro, a Figura 4-38, mostra os dados de absorvância do corante em função de sua concentração realizados em espectrômetro de bancada. Observa-se que tanto o colorímetro, como o espectrômetro, exibem uma correlação linear da absorvância de luz (A) com relação ao aumento da concentração do AA49 ( $C_{AA49}$ ). Podendo, o colorímetro desenvolvido, ser utilizado como uma ferramenta quantitativa e não apenas qualitativa, para o monitoramento das alterações estruturais de polímero, durante a extrusão, que gerem grupos cromóforos.

A curva obtida no espectrômetro de banca e a obtida no colorímetro *in-line* são similares. As diferenças observadas nas inclinações podem ser oriundas de diferentes fontes, como por exemplo, os efeitos espalhamento e reflexão da luz nas janelas do colorímetro *in-line*. As medidas do espectrômetro foram realizadas em 470 nm, de forma a coincidir com a máxima intensidade

observada para o LED azul. Na Figura 4-39 é possível observar os espectros de emissão dos LEDs utilizados no estudo.

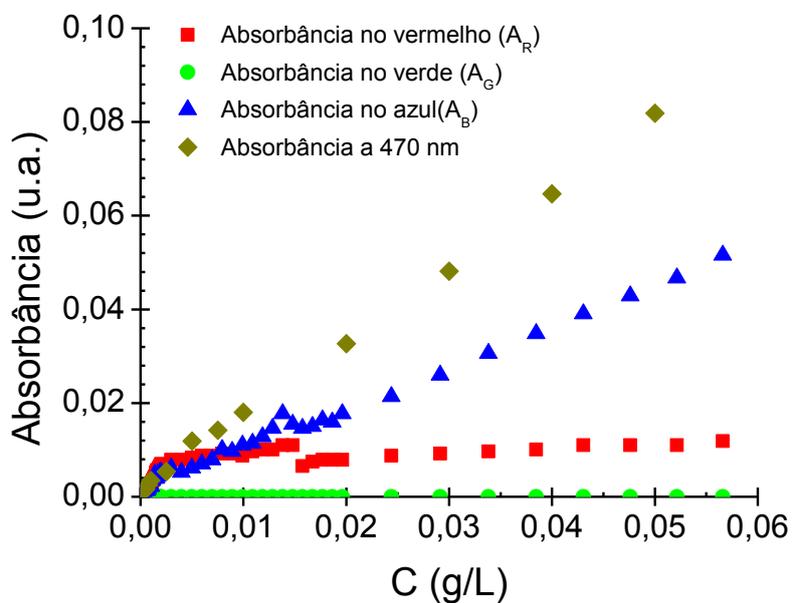


Figura 4-38 Comparação entre a variação na absorvância medida pelo colorímetro in-line nas várias cores e por espectroscopia UV-Vis na região de 470 nm em função da concentração de ácido amarelo 49.

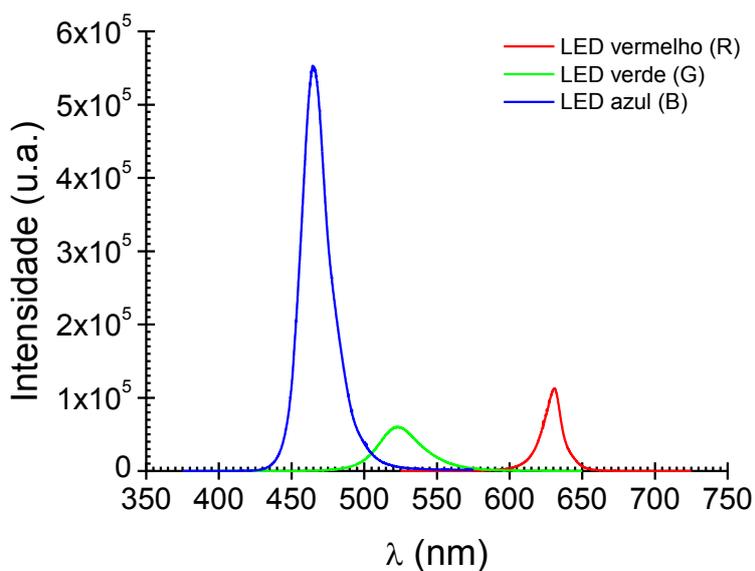


Figura 4-39 Curvas de distribuição de comprimento de onda para os diferentes LEDs utilizados.

Após a validação com as soluções de AA49, o colorímetro foi testado na extrusão. O primeiro ensaio de extrusão do colorímetro foi a mistura de PP com diferentes quantidades de um concentrado de PP+AA49. A diluição do concentrado foi feita na mesma região dos ensaios por via úmida, para verificação da validade do colorímetro. Como os meios de dispersão do AA49 foram diferentes, água e PP, esperam-se mudanças nos modos de absorção de radiação, pois o meio interfere nas transições eletrônicas responsáveis pela cor do material. Além disso, as medidas foram realizadas a 200° C, na extrusora, o que também afeta as absorções, porém nenhuma amostra foi analisada no estado sólido, pois a cristalinidade do PP interfere nas medidas.

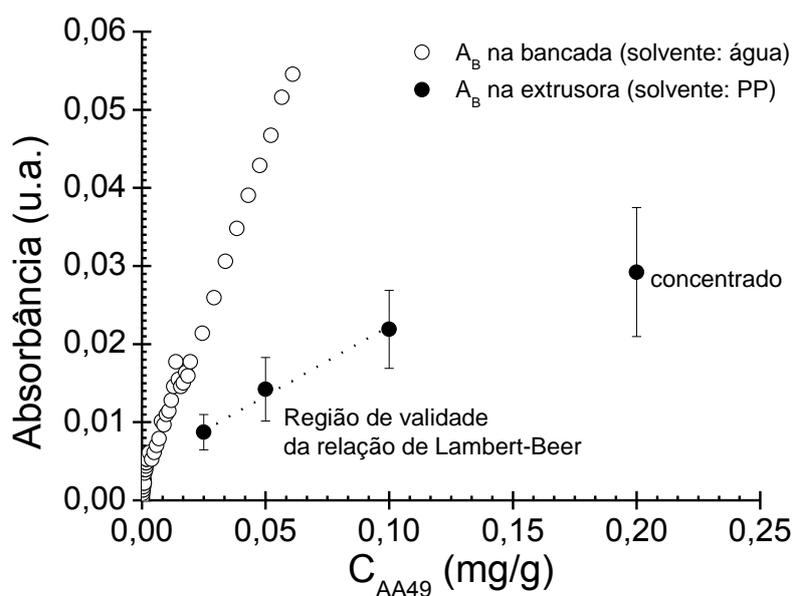


Figura 4-40 Comparação entre as respostas do colorímetro para o ácido amarelo 49 em meio polar (água) e meio apolar (polipropileno)

Os dados na extrusão do PP com o AA49 são exibidos na Figura, e como esperado ocorreu alteração da inclinação das curvas, o que significa que o coeficiente de absorção molar foi alterado. O coeficiente de absorção molar é a constante de proporcionalidade da Lei de Lambert-Beer e está ligada com a capacidade de absorção de radiação de uma espécie de acordo com o meio utilizado. Devido às mudanças nas interações entre a radiação e o soluto, provocada pelo solvente, pode ocorrer variação nos limites de detecção. O

valor de  $\varepsilon$  para o AA49 em PP é menor que na água, o que acarreta em menores níveis de absorção de radiação, aumentando o intervalo útil de medidas.

A última etapa na validação do colorímetro foi um ensaio de extrusões múltiplas de PP. O PP puro foi extrudado 5 vezes em um perfil condutivo, e as sucessivas extrusões foram acompanhadas. Os PP produzidos foram analisados por meio de FTIR, UV-Vis e reometria de placas paralelas.

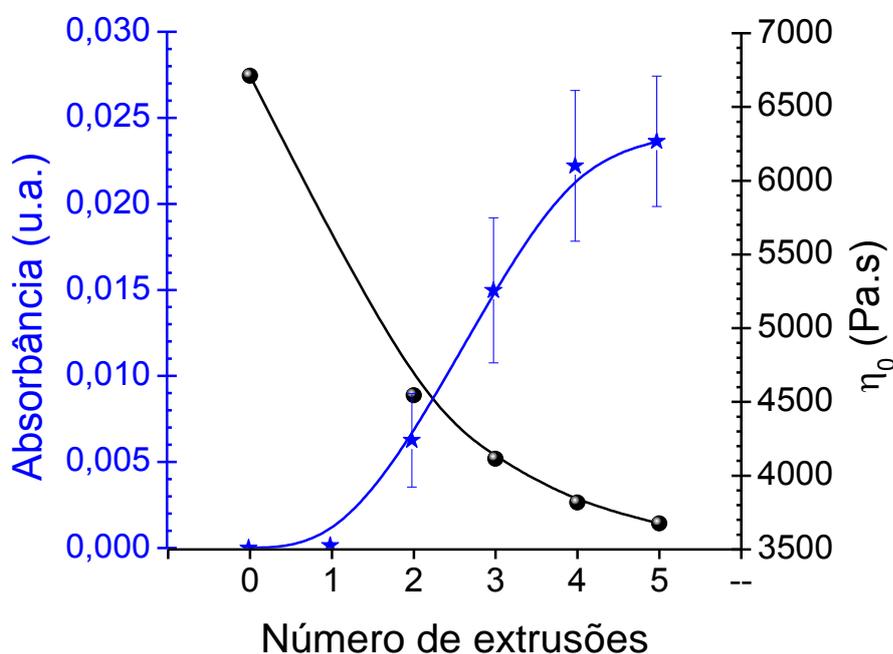


Figura 4-41 Comparação entre os resultados do monitoramento in-line da absorção no azul e os da reometria off-line das múltiplas extrusões de PP. Em pontos estrelados têm-se a absorbância medida na cor azul ( $A_B$ ) e em pontos circulares são apresentados os valores de viscosidade em cisalhamento nulo, medidas por reologia de placas paralelas.

Na Figura 4-41, é possível notar que o aumento no número de extrusões eleva a absorção do material na região do azul. Isso decorre do amarelecimento do material pela formação de grupos cromóforos (hidroperóxido, cetonas, aldeídos e ácido carboxílicos), devido à degradação termomecânica e oxidativa sofrida pelo fluxo fundido durante o processamento. O perfil de absorção para as múltiplas extrusões é aproximadamente sigmoidal. A linha de base utilizada foi

a coloração obtida na primeira extrusão, a partir desse ponto observa-se que, na 2ª extrusão há um leve amarelecimento do material<sup>11</sup>, este pequeno aumento decorre da existência de estabilizantes no PP que reduzem muito a degradação do polímero. A terceira e quarta extrusão são caracterizadas pelo aumento no amarelecimento do material, provavelmente acentuada pela oxidação dos estabilizantes presentes no PP e contribuição de duplas ligações formadas pela degradação de algumas cadeias. Da quarta para quinta extrusão observa-se que o aumento no amarelecimento do material é menor, pois resulta apenas da formação de grupos cromóforos oriundos da oxidação do PP, com pouca contribuição dos estabilizantes, que devem ter sido todos consumidos até a quarta extrusão.

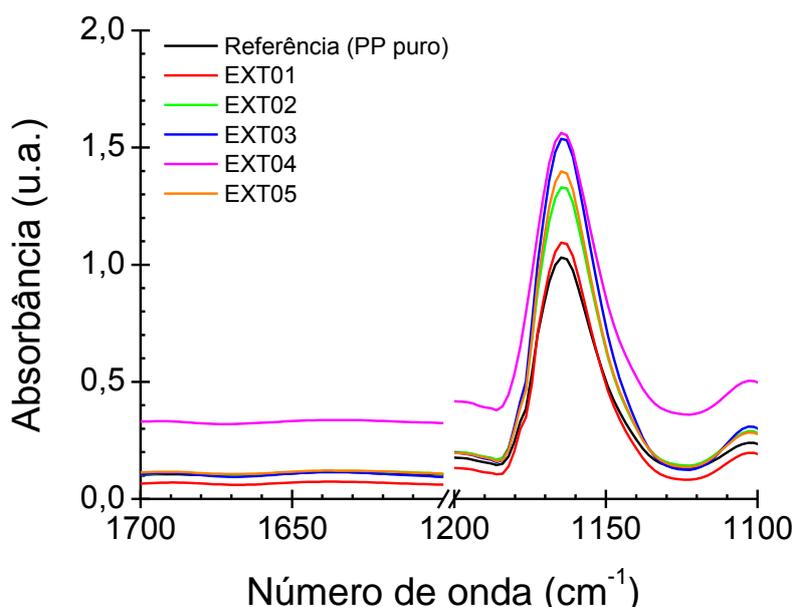


Figura 4-42 Resultados de FTIR para o PP extrudado. O número após o termo “EXT” indica o número de vezes que amostra foi extrudada.

A maior contribuição para o amarelecimento do material entre a segunda e quarta extrusão é provocada, possivelmente, não pela degradação do polímero, mas sim pelos produtos oriundos da oxidação de seus estabilizantes.

<sup>11</sup> Partindo do conceito que o material absorve a cor complementar [49], associa-se o aumento na absorção do azul com o maior amarelecimento da amostra, já que as radiações de cor amarela e azul são complementares.

De fato, a espectroscopia no infravermelho do material não mostrou a presença de grupos cromóforos, provavelmente por ainda estarem em pequenas quantidades (Figura 4-42). Já a espectroscopia na região do UV-Vis, mostra alteração da banda na região de 275 nm, que é um indicativo da formação de duplas ligações conjugadas, que ocorrem após a quebra das cadeias de PP. Observa-se nos espectros UV-VIS a deflexão da banda, bem como o surgimento de um pico na região. A pequena alteração no espectro UV-Vis das amostras indica que a quantidade de duplas ligações formadas, durante a extrusão do PP é pequena.

A confirmação das cisões de cadeia do PP foi realizada por meio de reometria de placas paralelas. Os resultados expostos na Figura 4-41, indicam redução da massa molar do PP após as sucessivas extrusões, já que a queda da viscosidade no platô newtoniano está ligada a quedas na massa molar.

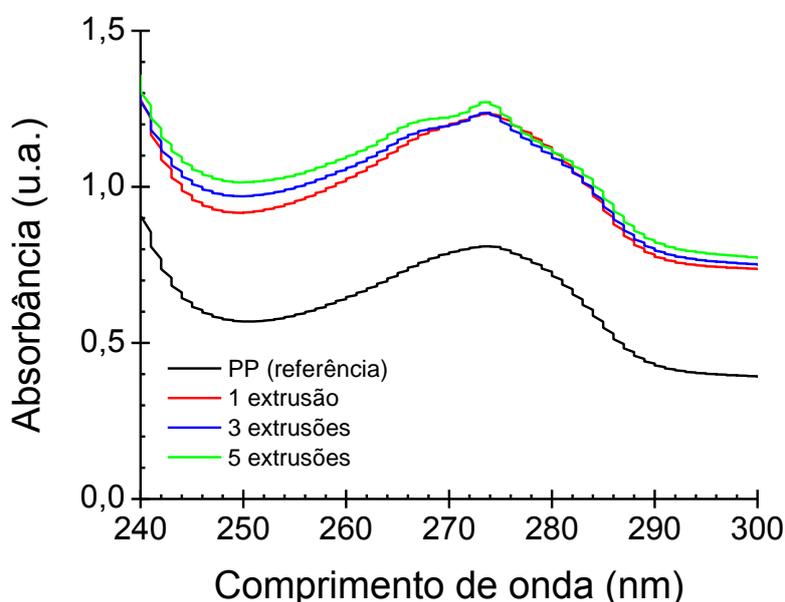


Figura 4-43 Espectros de absorção na região de 240 a 300 nm, do espectro UV-VIS, para amostras de PP extrudado múltiplas vezes.

### 1.16.2.2 Monitoramento in-line do planejamento experimental

Como o colorímetro in-line se mostrou eficaz no acompanhamento da alteração de cor do PP induzida pela introdução de corantes e múltiplas extrusões, o equipamento foi novamente utilizado durante a extrusão das amostras definidas pelo planejamento experimental. O primeiro ensaio foi o monitoramento dos PP's degradados controladamente (Branco), para determinação da distribuição de tempo de residência para as condições de extrusão.

A curva de Distribuição de Tempos de Residência DTR na extrusora, para o perfil de rosca utilizado, foi determinado utilizando-se o colorímetro *in-line*. Um pulso de pigmento vermelho foi adicionado à extrusora já em regime permanente. A presença do pigmento causou alteração na coloração do material, e essa mudança de cor foi medida pelo colorímetro *in-line*. Uma curva da distribuição de tempo de residência (DTR) é apresentada na Figura 4-44.

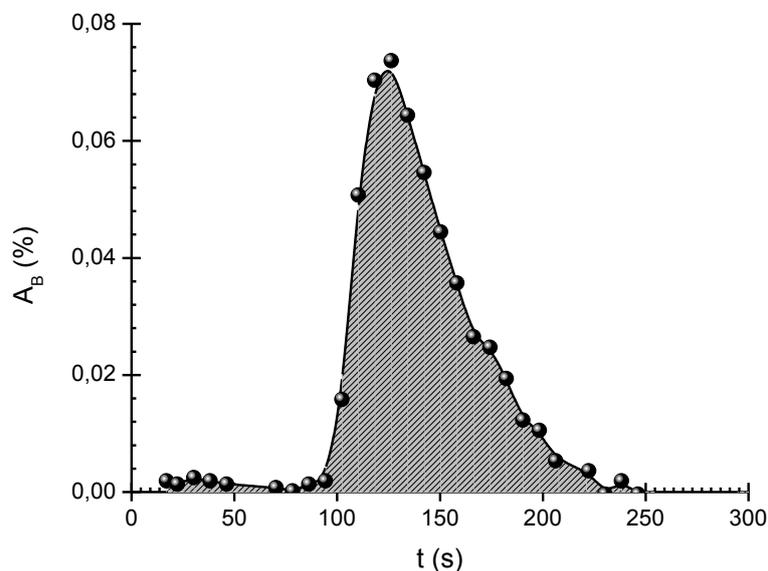


Figura 4-44 Curva de Distribuição de Tempo de Residência para as condições de extrusão do planejamento experimental.

O pigmento foi detectado até próximo de 250 s (4,2 min). O cálculo do tempo de residência foi realizado a partir da modificação da equação (4-6):

$$t_R = \frac{\int_0^t t C dt}{\int_0^t C dt} \quad (4-6)$$

Que pode ser escrita de forma discreta como:

$$t_R = \frac{\sum_{i=0}^t C_i t_i}{\sum_{i=0}^t C_i} \quad (4-7)$$

Sendo a absorvância proporcional à concentração, de acordo com a Lei de Lambert-Beer, pode-se reescrever a equação (4-7) como:

$$t_R = \frac{\sum_{i=0}^t A_i t_i}{\sum_{i=0}^t A_i} \quad (4-8)$$

O tempo de residência estimado para as condições de adição do peróxido foi de aproximadamente 136 s +/- 10 s (2,26 min), ou seja, provavelmente existe peróxido residual em algumas regiões do material produzido. Isto porque é normalmente considerado ser necessário 6 tempos de meia-vida para uma redução significativa da ação do peróxido no material polimérico, e o DCP apresenta tempo de meia vida de 28 s a 180°C [16], ou seja, para o consumo total do peróxido são necessário 168 s (ou 2,8 min) de processamento.

O perfil de rosca utilizado apresentou duas zonas de mistura, com elemento de malaxagem de 45° e 90°, além de uma zona de degasagem com um elemento de passo reverso. Todos os elementos citados, além de aumentarem a taxa de cisalhamento, provocam atrasos nos fluxos do material, aumentando o tempo de residência do polímero no interior da extrusora. Porém, mesmo utilizando-se esses elementos, o tempo de residência ficou abaixo dos seis tempos de meia-vida do peróxido, o que significa que para este sistema de reação, idealmente deveriam ser utilizadas outras condições de extrusão, que permitissem o aumento do tempo de residência, seja com a inserção de mais elementos restritivos ao fluxo ou aumentando-se a temperatura, para diminuir o tempo de meia-vida do peróxido.

Entretanto, neste caso, a inserção de um maior número de elementos restritivos pode ser descartada, pois o sistema se mostrou bastante agressivo, levando a reduções significativas na massa molar do PP. Uma solução seria a diminuição do número de revoluções da rosca, ou mesmo diminuição na taxa

de alimentação, porém são saídas pouco econômicas, pois reduzem o nível de produção. Outra possibilidade seria o aumento da temperatura de extrusão, mas tal possibilidade não foi avaliada.

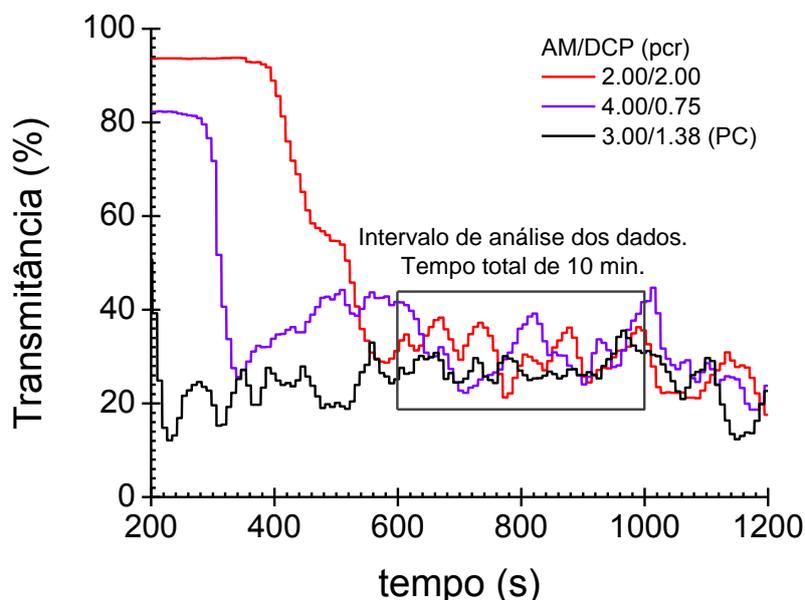


Figura 4-45 Dados de monitoramento *in-line* para o nível central e as formulações com maior e menor nível de modificação em  $1792\text{ cm}^{-1}$ .

O monitoramento *in-line* da cor dos produtos de extrusão, também foi realizado para as amostras graftizadas, com o intuito de acompanhar a evolução da reação. Na Figura 4-45, exibem-se os dados de transmitância ao em função do tempo para três amostras: nível mais alto de modificação (2,00/2,00), nível mais baixo (4,00/0,75) e o ponto central do planejamento experimental (3,00/1,38). Como pode ser observado, todas as amostras apresentaram uma oscilação periódica, o que provavelmente é devido á pulsos na alimentação da extrusora. Utilizou-se, no presente trabalho, um alimentador volumétrico, durante a extrusão, para evitar a decantação da mistura de DCP e MMT; porém o alimentador volumétrico não foi capaz de manter a mistura homogênea, o que resultou nas oscilações observadas. As misturas de DCP e argila, apesar de estarem cada um na forma pulverizada, não formam exatamente um pó, na verdade são aglomerados facilmente deformáveis, e provavelmente foram se

aderindo às roscas do alimentador volumétrico, sendo adicionadas ao sistema após terem tamanho suficiente para serem arrastados junto aos grãos de PP.

Por este motivo nenhum dado quantitativo foi extraído, porém a mudança da transmitância para cada cor foi analisada em termos de médias. Esta análise teve como objetivo avaliar a viabilidade da utilização do colorímetro *in-line* desenvolvido para quantificação da reação de modificação do PP. Observou-se durante a análise, que existe uma relação entre a absorbância dos LEDs utilizados e quantidade de AM não reagido, denominado doravante como AM residual ( $AM_{res}$ ), como exibido na Figura 4-46. A quantidade de  $AM_{res}$  foi estimada como a diferença entre a quantidade de AM adicionada ao sistema e, soma da acidez provocada pelas enxertias curtas e longas, como descrito na Eq. (. A estimativa da acidez provocada pelos grupos succínicos, com vibração na região de  $1755\text{ cm}^{-1}$ , é exibida no ANEXO A.

$$\%AM_{res} = \%AM_{tit} - (\%AM_{GC} + \%AM_{GL}) \quad (4-9)$$

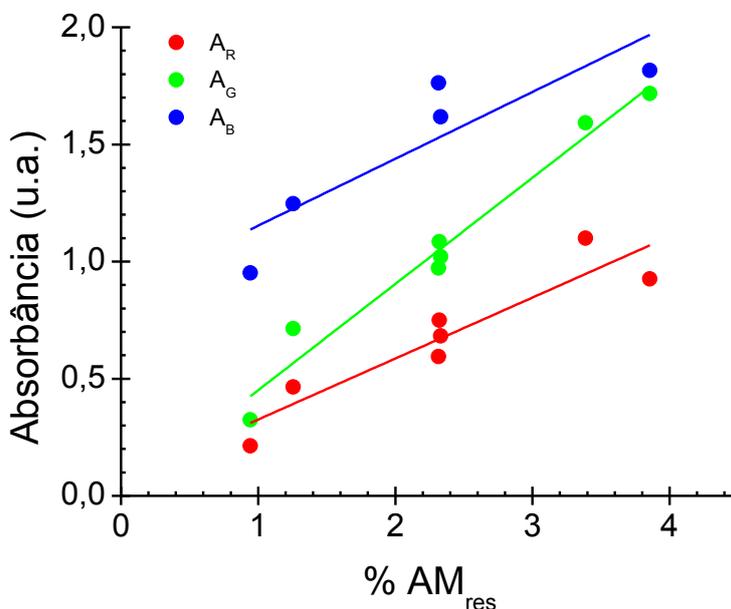


Figura 4-46 Relação entre  $AM_{res}$  e as absorbâncias nos LED's de diferentes cores utilizados no monitoramento *in-line*.

Nota-se pelas curvas da Figura 4-46, que o aumento na quantidade de  $AM_{res}$  tem como consequência o aumento na absorção da radiação de todos LEDs. Todos os materiais extrudados apresentaram coloração escura, tendendo ao marrom, similar a amostra de poli(anidrido maleico) de massa molar mais elevada, ou seja, é provável que o  $AM_{res}$  tenha sofrido homopolimerização. Esta observação condiz com os dados analisados anteriormente, já que o estudo cinético exhibe a tendência de aumento da formação de grupos longos quando a argila montmorilonita é utilizada como suporte para o peróxido. A relação entre as absorvâncias dos LEDs vermelho ( $A_R$ ) e verde ( $A_G$ ) com o  $AM_{res}$  é linear, o que indica a possibilidade da utilização do colorímetro in-line para determinação quantitativa do  $AM_{res}$ , que indiretamente permite estimar a concentração de anidrido maleico grafitizado total (%  $AM_{GT}$  total):

$$\%M_{GT} = \%MA_i - \%AM_{res} \quad (4-10)$$

Embora a absorção no LED azul ( $A_B$ ) também tenha aumentado com o aumento do  $AM_{res}$ , a relação observada não parece ser linear, provavelmente porque nesta região podem ocorrer interferências relativas ao amarelecimento do material pela formação de duplas ligações, oriundas da degradação do polímero durante o processamento; oxidação dos estabilizantes e redução de íons de metálicos, presentes como impurezas da argila montmorilonita. Na seção 1.16.2.1, foi observado o aumento na absorção da radiação do LED azul, após diversas extrusões de PP puro. Portanto, os desvios observados na  $A_B$ , podem ter sido causados por contaminantes e subprodutos de reação.

A precisão do sistema foi estimada com base nas médias dos ruídos para os testes estabilidade do colorímetro, e foi estimada em 0,002 u.a. – equivalente a 1,00% de transmitância. Neste ensaio, não foi utilizado o PP, mediu-se a estabilidade do sinal por 2 h com a extrusora vazia. Observou-se, também, que há uma diminuição na transmitância com o tempo. Como este aumento observado foi linear, os valores medidos foram corrigidos para obtenção da média e desvio padrão, utilizado como precisão mínima do equipamento. Associou-se esta mudança no sinal com a oxidação de materiais residuais nas

janelas do detector, pois em nenhuma das curvas de extrusão houve tendência de diminuição da transmissão com o tempo de medida.

Em suma o dispositivo de colorimetria in-line mostrou-se eficiente. Observa-se pelos dados, que próximo a 4% de  $AM_{res}$  o valor de  $A_B$  tende a 2 u.a., o que resulta de uma transmitância de 1%. Ou seja, a análise de materiais com teor de  $AM_{res}$  maior que 4% não poderá ser realizada, se as mesmas condições forem utilizadas, pois o intervalo de leitura equivalerá a 1% de transmitância, e não permite obter diferenças significativas entre as médias acima desse intervalo, uma vez que a imprecisão do sistema é maior que o intervalo de transmitância. Uma forma de permitir que o sistema meça concentrações de  $AM_{res}$  acima de 4%, com significância, é diminuir a altura na fenda da matriz. Utilizou-se uma fenda com altura 1,5 mm, se esta fosse diminuída para 1,0 mm o sistema poderia fazer leituras de até 5,3%, com uma fenda de 0,5 mm poderia chegar a 12% de  $AM_{res}$ . Em contrapartida a diminuição da altura da fenda impacta a resolução do sistema, diminuindo a precisão na leitura da quantidade  $AM_{res}$  e aumenta as pressões aplicadas sobre as janelas transparentes de análise, que são feitas em vidro boro-silicato.

Portanto, é possível utilizar o colorímetro desenvolvido pelo grupo para análises quantitativas e acompanhamento dos níveis de modificação do PP-g-MA. O dispositivo se mostra útil, pois permite, também, acompanhar as oscilações nas composições alimentadas, permitindo maior controle do processamento. De forma a reduzir os erros na alimentação, sugere-se que, em trabalho futuros, sejam utilizados materiais pulverizados e alimentação seja realizada em alimentador gravimétrico. Espera-se que com a utilização do pó de PP, ao invés dos grãos, seja obtida uma alimentação mais uniforme e sejam eliminados os ruídos senoidais, causados pela oscilação da alimentação.

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos na presente pesquisa conclui-se que:

A forma mais econômica de introduzir o peróxido na argila montmorilonita é a através da suspensão da mistura em acetona hidratada, na proporção 95/5 %m.

A argila montmorilonita absorve todo o peróxido apenas quando a proporção argila/peróxido é acima de 4:1. Em proporções menores que 4:1 parte do peróxido é absorvida e parte adsorvida.

A proporção argila/peróxido 1:1 apresentou um balanço adequado entre redução de massa molar e nível de modificação, se comparado à amostra produzida na ausência da argila.

Quando ocorre a adição dos radicais peroxila controlada por difusão, observa diminuição nas taxas de reações radicalares, tanto de graftização, como de cisão de cadeias.

O estudo da cinética comparativa mostrou que, a utilização de argila altera os produtos de reação, induzindo a introdução de grupos succínicos com maior comprimento que o tradicionalmente observado, devido ao favorecimento das reações de homopolimerização do AM. Além disso, a degradação da matriz polimérica foi menor no caso da utilização da argila como suporte para o peróxido.

Aumentando-se a quantidade de peróxido, aumenta-se a quantidade de grupos succínicos longos, desfavorecendo-se a introdução dos grupos succínicos curtos, devido à homopolimerização do AM.

Para o sistema extrudado, na presença de argila, observa-se que o aumento da concentração de AM, diminui a eficiência das graftizações devido à concorrência entre esta reação a homopolimerização do monômero e a abstração dos H lábeis do PP.

O monitoramento in-line de sistemas reativos é possível, e neste caso é possível medir a quantidade de monômero residual homopolimerizado, permitindo a estimativa da modificação química total do PP.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em vista dos resultados obtidos sugerem-se os seguintes estudos:

Avaliação de novos suportes para o peróxido, para encontrar partículas que apresentem taxas de difusão dos radicais alcóxi mais elevadas, que aquelas observadas ao usar MMT.

Estudo da estrutura química dos produtos formados na reação por ressonância magnética nuclear (RMN), com o objetivo de identificar o número e tamanhos das cadeias succínicas graftizadas.

Avaliação da interferência do tipo de graftização na ação compatibilizante do PP-g-MA, em compósitos e blendas poliméricas, principalmente nos casos de compatibilização reativa.



## 7. REFERÊNCIAS

- [1] SHI, D.; LI, R.K.Y.; ZHU, Y.; KE, Z.; YIN J; JIANG ,W. **Nano-reactors for controlling the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt.** Polymer Engineering Science, 46:1443–54,2006.
- [2] SHI, D.; HU, G-H.; LI, R.K.Y. **Concept of nano-reactor for the control of the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt.** Chemical Engineering Science, 61:3780–4, 2006.
- [3] MUÑOZ, PABLO ANDRÉS RIVEROS. **Graftização de anidrido maleico em polipropileno, por processamento reativo, na presença de nanopartículas.** Dissertação de mestrado. Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” (FEI), 2010.
- [4] MUÑOZ, P.A.R.; BETTINI, S.H.P. **Assessment of the utilization of different peroxide dispersion media on the controlled degradation of polypropylene.** Journal of Applied Polymer Science, 127:87–95, 2013.
- [5] KISSEL, WILLIAM; HAN, JAMES H.; MEYER, JEFFREY A. **Polypropylene: structure, properties, manufacturing processes and applications**, 2 ed. Marcel Dekker, 2003.
- [6] AZIZI, H.; GHASEMI, I. **Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation.** Polymer Testing, 23:137–43, 2004.
- [7] BRYDSON, J. A. **Plastic materials**. 7 ed. Oxford, Reino Unido, 1999.
- [8] ODIAN, G. **Principles of polymerization**. Hoboken-Wiley, EUA, 2004.
- [9] SPERLING, L. **Introduction to physical polymer science**. Hoboken-Wiley,E.U.A, 2006.
- [10] 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 reaction.** Journal of Applied Polymer Science, 74:247–55, 1999.
- [11] BETTINI, S.H.P.; AGNELLI, J.A.M. **Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. II. Effect of rotor speed and reaction time.** Journal of Applied Polymer Science, 74:256–63, 1999.

- [12] CHA, J; WHITE, J.L. **Maleic anhydride modification of polyolefin in an internal mixer and a twin-screw extruder: Experiment and kinetic model.** *Polymer Engineering Science*, 41:1227–37, 2001.
- [13] LAMBLA, MORAND. **Reactive processing of thermoplastic polymers and copolymers.** *Anais: I Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, SP, Brasil: 474–81, 1991.
- [14] BETTINI S.H.P.; AGNELLI J.A.M. **Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion.** *Journal of Applied Polymer Science*, 85:2706–17, 2002.
- [15] HOGT, A. **Modification of polypropylene with maleic anhydride.** ANTEC: 1478–80, 1988.
- [16] CALLAIS, PETER A.; KAZMIERCZAK, ROBERT T. **The use of organic peroxides in the graft modification of polyolefins with maleic anhydride.** ANTEC, Nova York, EUA: Elf Atochem; 1989.
- [17] CALLAIS, PETER A.; KAZMIERCZAK, ROBERT T. **The maleic anhydride grafting of polypropylene with organic peroxides.** ANTEC, Dallas, EUA: Elf Atochem; 1990.
- [18] KOZEL, THOMAS; KAZMIERCZAK, ROBERT T. **A rapid Fourier transform infrared (FTIR) method for the determination of grafted maleate on polyolefins.** ANTEC, Montreal, Canadá: Elf Atochem; 1991.
- [19] HAMILIEC, A.E.; GLOOR, P.E.; ZHU, S. **Kinetics of free radical modification of polyolefins in extruders – chain scission, crosslinking and grafting.** *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69:611–8, 1991.
- [20] HU, GUO-HUA; FLAT, JEAN-JACQUES; MORAND L. **Exchange and free radical grafting reactions.** *Macromolecular Symposium*, 75: 137–57, 1993.
- [21] HU, GUO-HUA, FLAT, JEAN-JACQUES, LAMBLA, MORAND. **Free radical grafting of chemically activated maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion.** ANTEC, EUA: Elf Atochem, 1994.
- [22] RUSSELL, K.E. **Grafting of maleic anhydride to hydrocarbons below the ceiling temperature.** *Journal of Polymer Science Part I: Polymer Chemistry*, 33:555–61, 1995.
- [23] ROOVER, B.D., DEVAUX; J.; LEGRAS, R. **Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene.** *Journal of Polymer Science Part I: Polymer Chemistry*, 34:1195–202, 1996.
- [24] HO, R.M.; SU, A.C.; WU, C.H.; CHEN, SI. **Functionalization of polypropylene via melt mixing.** *Polymer*, 34:3264–9, 1993.

- [25] DE ROOVER, B.; SCLAVONS, M; CARLIER, V.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R.; MOMTAZ, A. **Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene**. *Journal of Polymer Science Part I: Polymer Chemistry*, 33:829–42, 1995.
- [26] KOWALSKI, C. RONALD. **Fit reactors to the chemistry. Case histories of industrial studies of extruders reactions**. *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, Hanser Publishers, EUA: 7–32, 1992.
- [27] VERGNES B, BERZIN F. **Modeling of reactive systems in twin-screw extrusion: challenges and applications**. *Comptes Rendus Chemistry*, 9:1409–18, 2006.
- [28] BETTINI, S.H.P.; RUVOLO-FILHO, A.C. **Styrene-assisted grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing**. *Journal of Applied Polymer Science*, 107: 1430–8, 2008.
- [29] HU, G-H.; LI, H.; FENG, L-F.; PESSAN, L.A. **Strategies for maximizing free-radical grafting reaction yields**. *Journal of Applied Polymer Science*, 88:1799–807, 2003.
- [30] MUÑOZ, PABLO ANDRÉS RIVEROS; CANEVAROLO, SEBASTIÃO VICENTE; BETTINI, SÍLVIA HELENA PRADO. **Influence of nanoclay during graftization of maleic anhydride onto polypropylene**, PPS-Americas Conference 2012, Niagara Falls, Canadá, 2012.
- [31] MOAD, G. **The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion**. *Progress in Polymer Science* 1999;24:81–142.
- [32] KAMATH, VASANTH R.; PALYS, LEONARD H. **Polyethylene melt flow modification**. ANTEC, Pacoto Mountains, EUA: Elf Atochem; 1990.
- [33] SCORAH, M.J.; ZHU, S.; PSARREAS, A.; MCMANUS, N.T.; DHIB, R.; TZOGANAKIS, C. **Peroxide-controlled degradation of polypropylene using a tetra-functional initiator**. *Polymer Engineering and Science*, 49:1760–6, 2009.
- [34] VALADEZ-BLANCO, R.; VIRDI, A.I.S.; BALKE, S.T.; DIOSADY, L.L. **In-line colour monitoring during food extrusion: Sensitivity and correlation with product colour**. *Food Res. Int.*, 40:1129–39, 2007.
- [35] PINHEIRO, L.A.; HU, G-H.; PESSAN, L.A.; CANEVAROLO, S.V. **In-line measurements of the morphological parameters of PP/PA6 blends during extrusion in the transient mode**. *Polymer Engineering and Science*, 48:806–14, 2008.
- [36] CAVALCANTE, MARISA ALMEIDA; TAVARALO, CRISTIANE RODRIGUES CAETANO; HAAG, RAFAEL. **Espectros e modelos atômicos**. *Física na Escola*, 6:75–82, 2006.

- [37] TRIVEDI, B.C.; CURLBERTSON, B.M. **Maleic anhydride**, Plenum, EUA, 1982.
- [38] LANG, J.L.; PAVELICH, W.A.; CLAREY, H.D. **The homopolymerization of maleic anhydride**. *Journal of Polymer Science*, 55:S31–S32, 1961.
- [40] KELLOU, M.S.; JENNER, G. **Homopolymerisation radicalaire de l'anhydride maleique**. *European Polymer Journal*, 12:883–7, 1976.
- [41] CANEVAROLO, SEBASTIÃO V. **Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions**. *Polymers Degradation and Stability*, 709:71–6, 2007.
- [42] CÁCERES C.A.; CANEVAROLO, S.V. **Calculating the chain scission distribution function (CSDF) using the concentration method**. *Polymer Degradation and Stability*, 86:437–44, 2004.
- [43] CÁCERES, C.; CARLOS, A.; CANEVAROLO, S.V. **Correlation between melt flow index and chain scission distribution function during the thermo-mechanical degradation of polypropylene**. *Polímeros*, 16:294–8, 2006.
- [44] PINHEIRO, L.A.; CHINELATTO, M.A.; CANEVAROLO, S.V. **The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation**. *Polymers Degradation and Stability*, 86:445–53, 2004.
- [45] LETÍCIA SAUSEN HAMESTER. **Monitoramento in-line da extrusão de polímeros**, UFSCar, 2014.
- [46] MACHADO, A. V.; COVAS, J. A.; DUIN, M. VAN. **A study of grafting reactions during processing of polyolefins**. *Advances in Polymer Technology*, 23:196–210, 2004.
- [47] BETTINI, S.H.P.; AGNELLI, J.A.M. **Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing**. *Polymer Testing*, 19:3–15, 2000.
- [48] SCLAVONS; M.; LAURENT, M.; DEVAUX, J.; CARLIER, V. **Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction**. *Polymer*, 46:8062–7, 2005.
- [49] JEFFREY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **VOGEL: Análise Química Quantitativa**, 5 ed, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1992.

## A. APÊNDICE

A curva de calibração para determinação da quantidade de AM graftizado no PP sob a forma de enxertias longas foi realizada através de titulação e medidas em FTIR para amostras de PP-g-MA produzidas na presença de MMT. As amostras utilizadas são referentes ao estudo realizado no mestrado [3]. Após a purificação das amostras, estas foram tituladas a 80°C para determinação da porcentagem total de anidrido maleico graftizado (%AM<sub>GT</sub>). Utilizando-se a curva de calibração para o IC<sup>1792</sup> estimou-se a acidez provocada pelas enxertias longas pela seguinte equação:

$$\%AM_{GL} = \%AM_{GT} - \%AM_{GC} \quad (A-1)$$

Onde %AM<sub>GL</sub> refere-se à acidez dos grupos em 1775 cm<sup>-1</sup> e %AM<sub>GC</sub> é a acidez provocada pelas enxertias curtas, com vibração em 1792 cm<sup>-1</sup>. A curva de calibração para IC<sup>1775</sup> foi então plotada, e é exibida na Figura A-1. Os valores de IC<sup>1775</sup> e a %AM<sub>GL</sub>, determinada por titulação, são exibidos na Tabela A-1.

Tabela A-1 Dados de titulação e FTIR para PP-g-MA, produzido na presença de MMT.

%AM <sub>GC</sub> *	%AM <sub>GT</sub>	%AM <sub>GL</sub>	IC <sup>1775</sup>
0,139894	0,520152	0,380258	0,1649
0,111270	0,492600	0,381330	0,0859
0,240286	0,890977	0,650691	0,4528
0,218103	0,838003	0,619900	0,2552
0,088483	0,420513	0,332030	0,116
0,071626	0,419345	0,347719	0,0559
0,105913	0,485249	0,379336	0,213
0,114719	0,586645	0,471926	0,1244
0,152196	0,620699	0,468504	0,1881

\* Estimado através de FTIR.

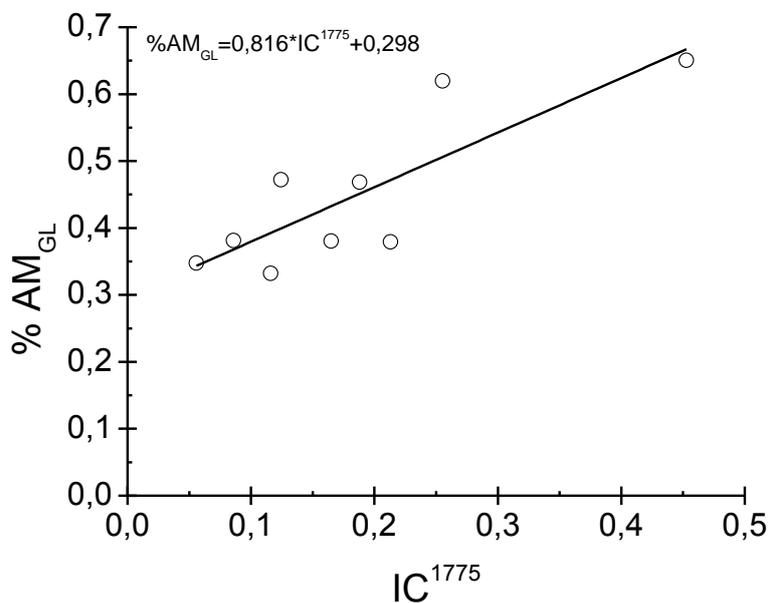


Figura A-1 Curva de calibração para o IC<sup>1775</sup>.

Observa-se que, a curva apresenta comportamento linear, porém não passa pela origem, indicando que, na titulação, outros grupos que não do AM foram titulados. Provavelmente este excesso de acidez é provocado pela formação de grupos ácidos terminais nas cadeias do PP, oriunda de sua oxidação, que é catalisada pela presença e íons metálicos na argila. A curva de calibração final para o IC<sup>1775</sup> foi obtida subtraindo-se uma linha de base constante de 0,3%, de forma a forçar sua passagem pela origem. A curva de calibração final para o IC<sup>1775</sup>, bem como a relação matemática que a descreve são apresentadas na Figura A-2.

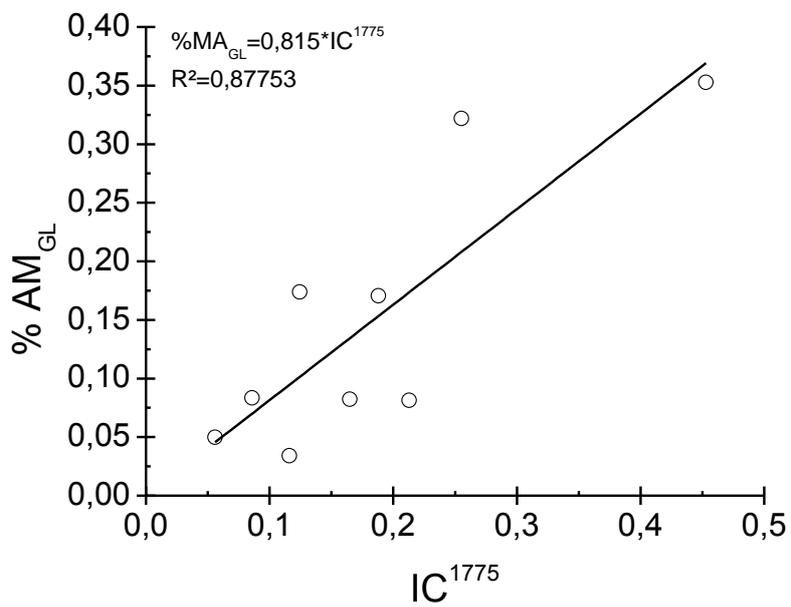


Figura A-2 Curva de calibração corrigida para o IC<sup>1775</sup>.