B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

25563

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIOLEFINAS
MODIFICADAS COM ANIDRIDO MALÉICO E ANIDRIDO
TETRAHIDROFTÁLICO**

Paulo Guilherme de Souza Campos

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise F. Siqueira Petri

São Paulo

2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005682

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Campos, Paulo Guilherme de Souza
C198o Obtenção e caracterização de poliolefinas modificadas com
anidrido maléico e anidrido tetrahidroftálico / Paulo Guilherme
de Souza Campos. -- São Paulo, 2003.
81p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Petri, Denise Freitas Siqueira

1. Polímeros : Caracterização 2. Físico-química I. T.
II. Petri, Denise Freitas Siqueira, orientador.

547.84 CDD

*“Obtenção e caracterização de
poliolefinas modificadas com anidrido
maléico e anidrido tetrahidroftálico”*

**PAULO GUILHERME DE
SOUZA CAMPOS**

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Mestre em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Profa. Dra. DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE CATALANI
IQ – USP

Prof. Dr. REINALDO GIUDICI
EP – USP

SÃO PAULO
02 DE SETEMBRO 2003.

*“Tudo quanto fizerdes, fazei-o de todo
coração como para o Senhor, e não para
homens”*

Colossenses 3:23

“A vida é como um bom livro cheio de suspense, drama, aventura, terror, romance e comédia. Personagens participam deste enredo e tornam-se tão importantes que merecem um lugar de destaque: - heróis como meus pais, companheiros como minha querida esposa, amigos como meus avós, todos eles peças fundamentais nessa minha história; e se hoje concluo este trabalho, a eles e a Deus credito meu sucesso, pessoas que contribuíram com incentivo, carinho, amor, amizade, paciência entre outros adjetivos”

A estes fantásticos personagens dedico

AGRADECIMENTOS

- À Profª .Drª. Denise Freitas Siqueira Petri pela orientação paciente e dedicada pela confiança e oportunidade de realização deste trabalho.
- À meus pais e irmãos em especial ao Fábio pelo empréstimo do seu computador e por mantê-lo funcionando.
- Ao amigo Eduardo. O Reis pelo auxílio de excelente qualidade na preparação das amostras.
- Aos amigos Romeu Casarano e Arlete T. Almeida pelas sugestões e discussões e pelos incentivos em nossas longas conversas.
- Às amigas, Sabrina, Lizandra, Karina, Allyne, Priscila pelos bons momentos desfrutados no laboratório.
- Dr. Yoshio Kawano e Dr. Roy E. Bruns pelas sugestões.
- Aos amigos do laboratório (B5), em especial ao Laércio e ao Ednardo pelo auxílio nos momentos em que solicitado.
- À Profª Márcia C. A. Fantini (IF/USP) pelos ensaios de difração de raios - X.
- À Drª Duclerd e ao Eng. Ademar Lugão (IPEN) pela realização dos ensaios de DSC.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro

ÍNDICE

RESUMO	iii
ABSTRACT	v
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – MATERIAIS E MÉTODOS	7
2.1 – MATERIAIS	7
2.2 - MÉTODOS	8
2.2.1 - PLANEJAMENTO FATORIAL	8
2.2.2 – PURIFICAÇÃO DAS POLIOLEFINAS PROCESSO DE EXTRAÇÃO	13
2.2.3 – PURIFICAÇÃO DAS POLIOLEFINAS PROCESSO DE SECAGEM	13
2.2.4 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE FUNCIONALIZAÇÃO	13
2.2.5 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	15
2.2.6 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO	15
2.2.7 – ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (PAS)	15
2.2.8. – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	16
2.2.9 – MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO	17
2.2.10 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	19
3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
3.1 – IMPORTÂNCIA DA PURIFICAÇÃO	21
3.2 - POLIOLEFINAS MODIFICADAS COM ANIDRIDO TETRAHIDROFTÁLICO (40 g/L) 25	
3.2.1 - INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO	25
3.2.2 –ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO PLANEJAMENTO FATORIAL	28
3.2.2.1 - PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO	30
3.2.3 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	43
3.2.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	45
3.3 - POLIOLEFINAS MODIFICADAS COM ANIDRIDO MALÉICO (40g/L)	50
3.3.1 - INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NO IR	50
3.3.2 –ANÁLISE DOS RESULTADOS do PLANEJAMENTO FATORIAL	53
3.3.2.1 - PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO	55
3.4 - POLIOLEFINAS MODIFICADAS COM ANIDRIDO MALÉICO 10g/L	59
3.4.1 - INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NO IR	59

3.4.2 –ANÁLISE DOS RESULTADOS do PLANEJAMENTO FATORIAL	60
3.4.3 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (10 g/L)	67
3.4.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	68
3.4.5 – ÂNGULO DE CONTATO	70
3.4.6 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NO GF	71
3.5 - ANÁLISE FINAL	72
4 - CONCLUSÕES	75
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIOLEFINAS MODIFICADAS COM ANIDRIDO MALÉICO E TETRAHIDROFTÁLICO

Resumo

O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) com comonômeros 1-butenos e 1-octeno apresenta fácil processabilidade e baixo custo. Por outro lado, as poliolefinas em geral possuem baixa reatividade, dificultando a adesão com outros substratos e limitando suas aplicações. Por esta razão tratamentos foram desenvolvidos para minimizar essa característica, sendo conhecidos como processos de enxertia ou funcionalização.

Este trabalho teve por finalidade avaliar a influência do tamanho dos comonômeros buteno e octeno e dos dois tipos de agentes funcionalizantes anidrido maléico (AM) e anidrido tetrahidroftálico (ATF) no processo de funcionalização via úmida das poliolefinas.

Para se avaliar a significância estatística de quatro variáveis dos experimentos: porcentagem do agente funcionalizante (AM ou ATF), porcentagem do iniciador peróxido de benzoila (BPO), tipo de comonômero (buteno e octeno) e o tempo de reação, usou-se as ferramentas estatísticas conhecidas como planejamento fatorial fracionário e planejamento fatorial composto central.

O grau de funcionalização das poliolefinas modificadas foi determinado por espectroscopia vibracional no infravermelho (IR). Os efeitos do grau de funcionalização e do tipo de anidrido sobre o grau de cristalinidade das amostras foram obtidos por difração de raios-X e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A molhabilidade das poliolefinas foi determinada, antes e depois da funcionalização, por medidas de ângulo de contato, utilizando-se gotas de água como líquido.

Observamos que (1) a funcionalização das poliolefinas modificadas com AM se mostrou mais eficiente do que com ATF, porque as moléculas de ATF são mais reativas, o que as torna mais suscetíveis a reações paralelas como a homopolimerização e/ou reticulação; (2) a modificação das poliolefinas com AM apresentou significância estatística só nas variáveis: porcentagem de BPO e porcentagem de AM; (3) as poliolefinas modificadas com ATF apresentaram duas variáveis significativas, o tempo da reação e a interação existente entre o tempo de reação e a porcentagem de ATF; (4) as poliolefinas modificadas com AM e ATF apresentaram uma redução na temperatura de fusão de até 3,3°C e 4,3°C

respectivamente, evidenciando alterações na estrutura cristalina do polímero; (5) ensaios de difração de raios-X corroboram com os valores obtidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC), uma vez que não ocorreu deslocamento dos máximos de difração e tampouco do halo amorfo; mas houve uma diminuição acentuada nos picos de difração (diminuição da altura e aumento da largura), reflexo da desestruturação causada pelo agente funcionalizante nos domínios cristalinos; (6) observou-se que o aumento no GF promoveu uma maior molhabilidade da superfície, indicando uma maior interação dos grupos polares enxertados com a água. Os valores altos de $\Delta\theta$ indicam alta rugosidade e ou heterogeneidade química da superfície; (7) não houve variação significativa no grau de funcionalização quando utilizado poliolefinas com diferentes comonômeros; (8) o aumento na concentração de poliolefina promove uma maior funcionalização. (9) o método de funcionalização desenvolvido levou à reticulação mínima da poliolefinas.

MODIFICATION OF POLYOLEFINS WITH MALEIC AND TETRAHYDROPHTHALIC ANHYDRIDES AND THEIR CHARACTERIZATION

Abstract

Linear low-density polyethylene with comonomer 1-butene and 1-octene presents the advantages of easy processing and low cost. On the other hand, polyolefins are inert materials with very low surface energy, impeaching the adhesion to other materials. In order to improve the adhesion to other materials, grafting or functionalization processes have been developed.

This work evaluates the influence of the comonomers butene and octene and of two types of anhydride, maleic anhydride (MA) and tetrahydrophthalic anhydride (THA), on the functionalization of polyolefins by means of chemical reactions in solution.

In order to evaluate the statistic meaning of four variables (content of anhydride, content of benzoyl peroxide, type of comonomer, and time of reaction) in the functionalization process the fractional factorial design and the central composite experimental design were used.

The degree of functionalization (DF) was determined by means of infrared spectroscopy (IR). The effects of (DF) and of the type of anhydride on the crystallinity of the modified samples were obtained from X-ray diffraction and differential scanning calorimetry (DSC). The wettability of polyolefins was determinated before and after of the functionalization by means of contact angle measurements using water drops like liquid.

We observe that (1) the functionalization of polyolefins modified with MA are more efficient than the polyolefins modified with THA because the THA molecules are more reactive than the MA molecules, favoring side reactions as homopolymerization and cross-linking; (2) the modification of the polyolefins with MA shows statistic meaning only in the following variables: contents of BPO and MA percentage; (3) the polyolefins modified with THA show significative variables: the time of reaction and the interaction between the time of reaction and the THA content; (4) the polyolefins modified with MA and THA show a reduction in the melt temperature of 3,3°C and 4,3°C respectively, indicating changes in the crystalline structure of polymer; (5) X-ray diffractograms confirmed the results obtained by differential scanning calorimetry (DSC), since the diffraction peaks turned smaller; (6) the increase in the

DF improved the surface wettability; (7) the size of comonomer has no influence on the DF; (8) the DF depends on the polyolefin concentration; (9) the polyolefins modification by chemical reactions in solution presented very low cross-linking degree.

1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a demanda pelos polímeros do tipo “commodity”, entre eles polipropileno e o polietileno, tem aumentado em decorrência da diversificação de suas aplicações [1]. Estas poliolefinas são de grande importância comercial devido a seu baixo custo e fácil processabilidade [2]. Por outro lado, as cadeias alifáticas conferem às poliolefinas características apolares [3], superfícies quimicamente inertes e uma baixa tensão superficial [4], que geram incompatibilidades com outros polímeros, baixa dispersão em compósitos [3] e dificuldade, ou mesmo impedimento, na adesão com outros substratos. Com o objetivo de melhorar estas características, as poliolefinas podem ser modificadas por tratamentos mecânicos [4], químicos [8] ou gases ionizados [5], processos esses conhecidos como de *funcionalização* [6-10].

Os monômeros insaturados, anidrido maléico (AM) e ácido acrílico, promovem a funcionalização [5] das poliolefinas, melhorando a adesão [6], por exemplo com vidro, fibras de carbono [11], tintas e celulose [3]. Além de muito utilizado nestas modificações [12-37], o AM também é usado na compatibilização de blendas imiscíveis.

A modificação das poliolefinas por processamento reativo em misturadores mecânicos é amplamente utilizada [1, 2, 21, 26] porque apresenta vantagens sobre os outros dois métodos, de reações químicas em solução (ou via úmida) [16] e de gases ionizáveis. Entre elas, podemos destacar a viabilidade de aplicação industrial e a ausência de solventes orgânicos residuais. Sua desvantagem maior é que, mesmo trabalhando em condições otimizadas, pode ocorrer cisão, degradação e/ou reticulação das cadeias poliméricas.

O processo de funcionalização por reação química em solução ou 'via úmida' permite que sejam minimizados ou nulos os riscos de cisão, degradação e/ou reticulação. A desvantagem deste processo é a grande quantidade de solventes orgânicos residuais e da quantidade restrita de amostra obtida após o processo.

Reverendo a literatura sobre a funcionalização 'via úmida', destacamos os trabalhos de Gabara e Porejko [22], que funcionalizaram filmes de polietileno de baixa densidade com poli (anidrido maléico), utilizando como solvente o anidrido acético na temperatura de 90 – 110°C e como iniciadores, o peróxido de benzoíla e azobisisobutironitrila (AIBN). Eles concluíram que a matriz polimérica funcionalizada resulta do acoplamento dos macrorradicais gerados. Ainda observaram a influência causada pela presença do oxigênio no processo de funcionalização, 4,4 %, e com nitrogênio, 1,0%. Em um outro trabalho [62],

eles funcionalizaram os filmes de LDPE, utilizando como agente funcionalizante o AM, o solvente, xileno a 110°C, e peróxido de benzoíla ou AIBN como iniciador. Concluíram que o processo apresenta diferentes mecanismos de funcionalização: primeiramente ocorre a cisão homolítica do iniciador gerando radicais fenila, estes radicais abstraem átomos de hidrogênio da matriz polimérica, gerando os macrorradicais; em uma etapa subsequente, ocorre a polimerização do AM inserido nestes sítios. Notaram ainda uma pequena diferença no grau de funcionalização (GF) quando as reações ocorrem sob atmosfera de nitrogênio ou oxigênio.

Liu e Baker [8], realizaram a funcionalização do LDPE com AM e 1,2-diclorobenzeno como solvente, a uma temperatura de 160°C, e como iniciador 2,5-di (t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3 hexino (LPO) sob atmosfera de nitrogênio e outra de oxigênio. Verificaram que o LDPE modificado apresenta uma coloração amarelada, correspondente à porcentagem de funcionalização. O aumento na concentração do agente funcionalizante e do iniciador promovem o aumento no GF. A alta concentração de AM torna a reação mais eficiente, já que diminui a probabilidade de terminação dos radicais livres depois da funcionalização. Não se observou homopolimerização nas cadeias laterais, já que alta eficiência observada é um indicativo das reações de transferência de cadeia. A alta concentração de LDPE e o tempo de reação baixo diminuem o GF. Em alguns casos houve reticulação; o aumento na concentração de AM e do iniciador diminui o índice de fluidez do material, sendo atribuído ao acoplamento dos macrorradicais no LDPE. O aumento na concentração de iniciador aumenta as chances de reticulação e funcionalização; em contrapartida, diminui a eficiência da reação, havendo alta probabilidade de terminação dos radicais primários. A reticulação é afetada diretamente pelo parâmetro mais importante, a concentração de AM.

Maurano e colaboradores [3] funcionalizaram as poliolefinas, utilizando dois métodos: mecânico (em extrusora) e químico (via úmida), com superioridade daquele. Funcionalizaram o AM em doze copolímeros diferentes de etileno e α -olefinas, utilizando o xileno como solvente a 139°C e peróxido de benzoíla como iniciador, durante 3 horas. Foi avaliado o efeito da estrutura dos copolímeros bem como o teor das α -olefinas. A funcionalidade para o copolímero etileno-hexeno se relaciona com o aumento do teor de comonômero, sugerindo a incorporação do AM nos carbonos terciários: o incremento no teor de carbonos terciários aumenta o número de sítios de ataque do radical alcóxido, no meio reacional. Os copolímeros com octeno e deceno elevam o GF com o aumento no teor de α -

olefinas até 5%, decrescendo com teores de comonômero de 5% e 10%; acima de 10% a funcionalidade se mantém constante. Fatores estéricos podem estar associados ao decréscimo da funcionalidade.

Machado e colaboradores [24] funcionalizaram por via úmida poliolefinas com distintas taxas de etileno e propeno, usando bifenil como solvente e 2,5-di (t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3 hexino (LPO) como iniciador, em atmosfera de nitrogênio e à temperatura de 180°C. O GF das poliolefinas modificadas em solução ou em processamento reativo depende claramente da estrutura inicial da poliolefina. Para os polipropilenos com diferentes taticidades mostram valores similares no GF. A etapa de propagação usualmente não ocorre para o AM, pois há transferência intramolecular de hidrogênio. A quantidade de solvente não afeta o GF, que mostra sua independência do método usado. A reticulação predomina em baixas quantidades de propeno e a degradação, em altas.

Hong-Quan e colaboradores [29] funcionalizaram o etileno-propileno-dieno (EPDM) em xileno, com peróxido de benzoíla como iniciador para posterior uso como compatibilizante em blendas com poli-acetais. Concluíram que o processo de funcionalização necessita de baixa concentração de BPO, para evitar a reticulação.

Severine e colaboradores [16], funcionalizaram filmes de polipropileno com AM sólido em equilíbrio com sua fase vapor, e peróxido de dicumila (DICUP) e bi (tert. butilperóxiisopropil) benzeno (PEROXIMON), como iniciadores. As reações de funcionalização são acompanhadas pela degradação do polipropileno.

Este trabalho tem como objetivo estudar os resultados da funcionalização do tipo 'via úmida' do polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) com o comonômero 1-octeno e com o 1-butenos, avaliando-se o efeito do tamanho do comonômero e das estruturas dos agentes funcionalizantes, AM e anidrido tetrahidroftálico (ATF), sobre o grau de funcionalização.

As poliolefinas foram modificadas com base no planejamento fatorial, importante metodologia estatística, com objetivo de avaliar a significância estatística de cada uma das variáveis: porcentagem de agente funcionalizante, porcentagem de iniciador, tipo de comonômero e o tempo de reação. O grau de funcionalização (GF) foi estimado por espectroscopia vibracional no infravermelho. O efeito do grau de funcionalização no comportamento térmico e na cristalinidade das amostras foi investigado por calorimetria exploratória diferencial e difração de raios-x, respectivamente.

O mecanismo proposto para o processo de funcionalização das poliolefinas tem início com a cisão homolítica da ligação [O-O] do peróxido de benzoíla. Os peróxidos possuem ligações excepcionalmente fracas, decompondo-se para formar radicais em temperaturas baixas; esses compostos são utilizados e conhecidos como iniciadores das reações [1, 8, 11, 23, 35, 36, 37].

Os radicais produzidos pela decomposição térmica do peróxido de benzoíla (Equação 1) podem abstrair um átomo de hidrogênio do solvente (xileno), dando origem a um radical benzílico (Equação 2). O radical (iniciador) e/ou radical solvente ainda pode promover a formação de radicais terciários, secundários ou primários na cadeia hidrocarbônica, por abstração de átomos de hidrogênio (Equação 3 e 4); ou pode ainda reagir com anidrido, promovendo a formação de anidrido radicalar (Equação 5) [35, 36]. O processo de homopolimerização é representado na (Equação 6).

ROOR - peróxido antes de ser decomposto

$\phi\bullet$ - radical fenila formado a partir da decomposição do peróxido de benzoíla

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}_2\bullet$ - radical-solvente após abstração do átomo de hidrogênio

$\text{LLDPE}\bullet_{1^\circ, 2^\circ \text{ ou } 3^\circ}$ - radicais terciários, secundários ou primários

$\phi\text{-AM}\bullet$ - adição do radical do iniciador ao anidrido maléico.

A ordem abaixo, decrescente, mostra a facilidade de remoção dos átomos de hidrogênio [42] e estabilidade dos radicais.

Alílico/Benzílicos > Terc. > Sec. > Prim > $\text{CH}_3\bullet$ > Vinílico > Fenila

Os átomos de hidrogênio ligados ao átomo de carbono alifático adjacente ao anel aromático, ou seja, os radicais benzílicos, apresentam baixa energia de dissociação da ligação (C-H) o que torna fácil a sua remoção, e são bastante estáveis por apresentarem efeito de estabilização por ressonância. Espectros de IR das amostras funcionalizadas,

apresentados em “resultados e discussão” não mostram a presença de bandas características de anel aromático, o que nos leva a crer que os radicais benzílicos não são inseridos nas cadeias poliméricas. A ausência de anéis aromáticos nos espectros de IR pode ser o reflexo de uma possível homopolimerização do AM iniciada pelos radicais fenila. (Equação 6)

No meio reacional, encontramos todas as espécies reativas apresentadas nas equações 1 até 6. Todos os radicais formados durante o processo de iniciação podem reagir com o AM ou ATF, já que a dupla ligação presente no agente funcionalizante torna esta espécie mais suscetível ao ataques dos radicais livres, pois os elétrons presentes na ligação π estão fracamente partilhados entre os átomos.

Diferentes possibilidades existem para a segunda etapa (propagação) no processo de funcionalização. O radical formado na cadeia do LLDPE pode levar a reações de fragmentação; a cisão beta é a mais comum e ocorre quando um par de elétrons β divide-se em elétrons não emparelhados, e um fragmento do radical é expelido (representação esquemática da cisão- β , Equação 7).

O AM também pode ser inserido na matriz polimérica. O macrorradical LLDPE• reage com o AM, originando um novo radical, que pode favorecer o crescimento da cadeia (Equação 8).

Quando um radical livre qualquer reage com uma molécula inativa, através de transferência de hidrogênio, a mesma passa a radical livre; o processo é chamado de transferência de cadeia, sendo o radical livre gerado em qualquer ponto da cadeia. O macrorradical LLDPE-AM• formado (Equação 8) pode sofrer transferência de cadeia (Equação 9), gerando o LLDPE enxertado com AM; pode ainda ocorrer a homopolimerização lateral do AM inserido na matriz polimérica como consequência da reação do macrorradical com moléculas de AM, conforme Equação 10.

A desativação de uma molécula em crescimento quer seja um radical livre ou um íon, pode ser conseguida por diferentes modos, sempre acarretando a terminação ao processo de funcionalização das macromoléculas.

Quando a interrupção é causada pela reação de dois radicais livres, o processo é chamado de combinação (Equação 11 a 18).

Quando a causa da terminação é um átomo de hidrogênio que é transferido de uma para outra cadeia em crescimento, saturando-se uma extremidade e criando uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia, o processo chama-se desproporcionamento (Equação 19).

Todas as reações ocorrem simultaneamente e competindo entre si, sendo que algumas podem dominar; isto irá depender dos parâmetros utilizados, como estrutura do polímero, tempo de reação, temperatura de reação e nível de peróxido [54, 56]. As reações de funcionalização podem ocorrer em toda cadeia polimérica, abstraindo átomos de hidrogênio, originando radicais primários, secundários e terciários [12] e promovendo a formação de regiões suscetíveis a reações.

2 – MATERIAIS e MÉTODOS

2.1 – MATERIAIS

As poliolefinas utilizadas são amostras comerciais de polietileno linear de baixa densidade com os comonômeros octeno (LLDPE-OCT) e buteno (LLDPE-BUT), teor de comonômeros entre 8% e 10% em massa, gentilmente doados pela Politen, com índices de fluidez (MFI – melt flow index) 2,18 g/10min e 0,86g/10min (ASTM D1238), respectivamente. Anidrido maléico (M = 98.06g/mol) e anidrido tetrahidroftálico (M = 152.12 g/mol), gentilmente doados pela Shenectady Brasil Ltda, foram utilizados para funcionalizar as poliolefinas. O peróxido de benzoíla (M = 242.23 g/mol) produzido pela Vetec Química Fina Ltda foi utilizado como iniciador nas reações de funcionalização. As estruturas químicas dos componentes utilizados estão representadas na Figura 1.

Figura 1 – Representação das estruturas químicas dos diferentes componentes utilizados. a) LLDPE-BUT, b) LLDPE-OCT, c) Anidrido Maléico, d) Anidrido Tetrahidroftálico, e) Peróxido de Benzoíla.

2.2 - MÉTODOS

2.2.1 - PLANEJAMENTO FATORIAL

“A chave do sucesso em experimentação é um bom planejamento e uma preparação cuidadosa”^[43] (BISGAARD).

Quando um certo número de fatores atua sobre um determinado sistema (Fig 2), o mesmo produz respostas e age como uma função. O objetivo do planejamento é descobrir essa função, ou aproximar-se o máximo possível dela. Conhecendo essa função, podemos entender melhor o sistema em estudo e melhorar as condições de sua operacionalidade [44,45].

A fim de investigar qual a influência das variáveis de entrada no fator resposta, utiliza-se o planejamento fatorial fracionário. Este tipo de planejamento é responsável por uma triagem, a fim de descartar as variáveis não significativas. Após o levantamento das variáveis que realmente influenciam o sistema, é importante avaliar quantitativamente a influência de cada uma sobre a resposta, bem como as possíveis interações de um fator com o outro; neste caso, utiliza-se o planejamento fatorial completo. Estas técnicas estatísticas são as classes mais simples de planejamentos fatoriais, onde cada fator a ser estudado é pesquisado em apenas dois níveis: um nível mínimo e um máximo.

Figura 2 - Representação de um sistema que pode ser descrito por uma determinada função onde os as variáveis de entrada podem ou não estar relacionadas às variáveis de saída.

Neste trabalho, a funcionalização com AM foi realizada com soluções de polímero nas concentrações 10g/L e 40g/L, enquanto a funcionalização com ATF foi realizada com soluções de polímero na concentração fixa de 40g/L. O tempo de purga com nitrogênio, 10 minutos, e a temperatura da reação, $93^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, permaneceram fixas. A Figura 2 representa o sistema em estudo, a fim de investigar a influência das variáveis de entrada, tipo de comonômero, % de agente funcionalizante, % BPO (as porcentagens do agente funcionalizante e do iniciador são obtidas em relação à massa do polímero) e tempo de reação na variável de resposta grau de funcionalização; as variáveis de entrada sofrem modificações controladas em seus níveis, conforme será descrito a seguir.

A modificação das poliolefinas utilizando o processo de funcionalização por via úmida foi realizada seguindo a seguinte metodologia: primeiramente o agente funcionalizante, juntamente com a poliolefina, é dissolvido em 100mL de xileno, a 93°C no caso do AM; e uma mistura de solvente xileno/benzeno em uma proporção de 90/10, no caso do ATF. Após a dissolução, é adicionado o iniciador (BPO); esta solução é mantida sob aquecimento por duas ou quatro horas, dependendo do nível a ser estudado. O produto obtido após o processo é reprecipitado em acetona; posteriormente, efetua-se o processo de purificação, que inclui extração e secagem.

Reação em solução - preparação das amostras funcionalizadas com AM e ATF (40g/L).

Para as poliolefinas modificadas com ATF e AM em uma concentração de 40g/L, um planejamento fatorial foi elaborado, com objetivo de investigar quais dos fatores (variáveis) apresentados têm maior influência no grau de funcionalização. O arranjo experimental foi construído conforme a Tabela 1.

Tabela 1– Fatores e níveis utilizados nos experimentos.

Fator	Símbolo	-1	+1
1 – AM e ATF (%)	AM ou ATF	20%	80%
2 - Iniciador (%)	BPO	5%	20%
3 – Tipo de comonômero	TIPO	buteno	octeno
4 – Tempo de reação	TEMPO	2h	4h

Como se observa, são quatro os fatores possíveis, o que sugere à primeira vista um planejamento fatorial 2^4 (o número dois indica quantos níveis estão presentes, neste caso um valor mínimo e um valor máximo; o número quatro indica os fatores a serem analisados, $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$ experimentos). No entanto, tal investigação se tornaria bastante trabalhosa, pois demandaria *dezesseis* experimentos, ou melhor, *trinta e dois* se considerarmos as duplicatas.

Como uma forma de fazer uma visualização prévia dos fatores que realmente influenciam na porcentagem de enxertia, resolveu-se por um planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} ; este método estatístico é conhecido como a meia fração do planejamento fatorial completo e torna possível a redução do número total de experimentos, de *dezesseis* para oito.

Neste arranjo experimental é necessário gerar a quarta variável (tempo de reação). Na Tabela 2 podemos observar na quarta coluna que os sinais ali inseridos são obtidos pela multiplicação das outras três variáveis, $x_4 = x_1 \times x_2 \times x_3$, o que torna este arranjo como sendo de resolução IV; este arranjo não mistura os efeitos principais com interações de dois fatores, mas mistura os efeitos principais com as interações entre três fatores.

O arranjo fatorial fracionado com resolução IV em duplicata foi executado seguindo a matriz mostrada na Tabela 2.

Para facilitar o estudo desses planejamentos, os níveis reais dos fatores são codificados com + (nível máximo) e – (nível mínimo).

**Tabela 2 – Matriz de planejamento proposta para obtenção da poliolefina modificada com AM e ATF (40g/L).
Ensaio realizado em duplicata.**

Corridas	Tipo	BPO	AM ou ATF	TEMPO
1	-	-	-	-
2	-	-	+	+
3	-	+	-	+
4	-	+	+	-
5	+	-	-	+
6	+	-	+	-
7	+	+	-	-
8	+	+	+	+

Reação em solução - preparação das amostras funcionalizadas com AM (10g/L).

Um planejamento fatorial foi elaborado para investigar o processo de funcionalização das poliolefinas modificadas com AM em uma concentração de 10g/L, descritos conforme Tabela 3.

Tabela 3– Fatores e níveis utilizados no experimento 10g/L.

Fator	Símbolo	-1	+1
1 – AM (%)	AM	20%	80%
2 - Iniciador (%)	BPO	5%	20%

Conforme Tabela 3, são dois os fatores possíveis, sugerindo um planejamento fatorial 2^2 . O arranjo fatorial completo com quatro experimentos e realizado em duplicata é descrito na matriz mostrada na Tabela 4.

Tabela 4– Fatores e níveis utilizados no experimento

Corridas	BPO	AM
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+

Conforme BISGAARD e as suas 11 regras para um bom planejamento experimental, as respostas devem ser obtidas sistematicamente. A metodologia foi seguida criteriosamente, tornando necessário sistematizar o controle da temperatura, a solubilização dos componentes, a adição do iniciador, a lavagem ou (extração) e a secagem das poliolefinas modificadas com AM e ATF. Todas as etapas para funcionalização das poliolefinas por via-úmida foram rigorosamente iguais. Nas Figuras 3a e 3b é apresentado o sistema montado, para a funcionalização das poliolefinas com temperatura controlada.

Figura 3a - Aparelhagem montada para obtenção das poliolefinas modificadas.

Figura 3b - Aparelhagem montada para obtenção das poliolefinas modificadas.

A elaboração deste equipamento nos permitiu uma agitação constante durante todo tempo de reação, bem como um controle efetivo da temperatura no meio reacional com uma variação de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Após o período de reação, o polímero se encontra na forma de um líquido viscoso, que é reprecipitado em acetona. A Figura 4 nos mostra a aparência da poliolefina modificada após reprecipitação. Posteriormente o material foi filtrado em papel de filtro qualitativo; em seguida a massa foi colocada para secar na capela (retirada do excesso de solvente), onde permaneceu por 12 horas.

Figura 4 – Aparência da poliolefina modificada após recristalização em acetona.

2.2.2 – PURIFICAÇÃO DAS POLIOLEFINAS PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Após o período de pré-secagem, a amostra é submetida a um processo de extração em acetona em um extrator Soxhlet (Figura 5) durante 18 horas. O objetivo principal é a retirada de componentes de baixa massa molar formados durante o processo de funcionalização, bem como do anidrido ligado fisicamente ou retido entre as cadeias poliméricas.

Figura 5 – Sistema de extração Soxhlet.

2.2.3 – PURIFICAÇÃO DAS POLIOLEFINAS PROCESSO DE SECAGEM

Após um período de 18 horas sob refluxo, as amostras obtidas no ensaio de 40g/L foram colocadas em estufa a vácuo sob uma temperatura de 130°C por 24 horas; já as amostras referentes à concentração de 10g/L foram submetidas ao tratamento de secagem sob uma temperatura de 100°C por 24 horas. O objetivo deste tratamento é a retirada de possíveis traços do agente funcionalizante que por ventura ainda se encontre retido entre as cadeias do polímero ou ligado fisicamente à matriz polimérica.

2.2.4 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE FUNCIONALIZAÇÃO

O grau de funcionalização (GF) pode ser obtido através da razão das alturas (h) das bandas características no infravermelho:

$$GF = \frac{h_{1780\text{ cm}^{-1}} + h_{1710\text{ cm}^{-1}}}{h_{1460\text{ cm}^{-1}}} \quad (20)$$

onde o numerador traz a soma das alturas das bandas referentes aos grupos carbonila característicos dos anidridos cíclicos em torno de 1780 cm^{-1} . Estes grupos quando em contato com a umidade do ar podem sofrer hidrólise, proporcionando absorção em torno de 1710 cm^{-1} , característica do grupo carbonila dos ácidos carboxílicos. O denominador indica a altura da banda referente às deformações angulares simétricas CH_2 (scissoring) em torno de 1460 cm^{-1} . Uma obtenção típica das alturas pode ser observada na Figura 6; uma linha base é traçada e a partir dela os picos de interesse são medidos.

A estimativa do GF foi feita considerando três modos diferentes: (i) medidas das alturas utilizando a régua como instrumento, (ii) medida das alturas utilizando o software do equipamento Bomen e (iii) medidas das áreas dos picos utilizando software do equipamento Bomen.

Figura 6 – Espectro fotoacústico no infravermelho da amostra AM-15. Medida das alturas utilizando à régua em vermelho e as medidas das alturas utilizando software da Bomen em azul.

Embora estes métodos apresentem um erro, notamos um mesmo comportamento independente do meio utilizado para a medida. Como nosso objetivo é observar uma tendência, optamos pelas medidas utilizando a régua, onde consideramos o erro menos acentuado. Já que

para efetuarmos as medidas utilizando o software temos de traçar uma reta tangente ao pico, conforme podemos observar na Figura 6, acabando por desconsiderar uma parte da área ou altura referente ao pico em estudo. Além disso, em todos os outros estudos aqui apresentados, o GF foi estimado por medidas de altura, usando uma régua.

2.2.5 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras obtidas através do planeamento fatorial independente das concentrações são indicadas com dois termos. Por exemplo, ATF – 1; o primeiro termo identifica o tipo de agente funcionalizante utilizado no processo de funcionalização, neste caso ATF; o segundo, indica a corrida, ou seja, a combinação de níveis utilizados para cada variável, conforme matriz do planeamento. A Tabela 5 indica a razão molar $n_{\text{ATF}}/n_{\text{BPO}}$ ou $n_{\text{am}}/n_{\text{BPO}}$ utilizada na elaboração do planeamento experimental.

Tabela 5– Apresenta as razões molares utilizadas no planeamento experimental.

Identificação	Razão molar $n_{\text{ATF}}/n_{\text{BPO}}$
ATF- 1	10
ATF- 2	39,8
ATF- 3	2,5
ATF- 4	9,9

MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS POLIOLEFINAS

2.2.6 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO

Os espectros foram obtidos em espectrômetro Bomen, modelo MB 100. Os espectros foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com número de varredura igual a 96, resolução igual a 4 cm^{-1} , em filmes preparados a partir de soluções das poliolefinas modificadas em tolueno com concentração de 10 mg/mL.

2.2.7 – ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (PAS)

A espectroscopia fotoacústica (PAS – PhotoAcoustic Spectroscopy) permite determinar o espectro de absorção na região do infravermelho IR ao UV-visível.

O efeito fotoacústico é obtido em uma célula, onde a amostra a ser analisada é colocada sob atmosfera inerte, no qual existe uma janela de vidro que permite a entrada de radiação modulada do IR, atingindo a amostra e por ela sendo absorvida. A radiação absorvida é transformada em energia térmica, promovendo uma mudança da pressão modulada, ou seja, a luz incidente sobre a amostra gera um gradiente de temperatura dentro dela; este gradiente gera uma expansão térmica flexionando a amostra; esta flexão periódica faz com que a superfície da amostra produza o sinal fotoacústico detectado por um microfone presente na célula fotoacústica.

O equipamento utilizado foi o espectrômetro com transformada de Fourier da Bomem, modelo DA3, equipado com acessório fotoacústico da MTEC, modelo 200. Os espectros fotoacústicos foram obtidos na região do infravermelho (4000 a 450 cm^{-1}) com número de varredura igual a 128, resolução igual a 4 cm^{-1} . A vantagem da técnica fotoacústica é que não requer a preparação prévia da amostra. As amostras utilizadas apresentaram uma massa média de $0,0301\text{g}$ e espessura média $1,7\text{ mm}$.

2.2.8. – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor utiliza recipiente de alumínio, onde é colocada a amostra de interesse; a referência, sobre um disco termoeletrico, que sofre aquecimento por uma única fonte de calor [46]. Quando os recipientes da amostra e da referência são aquecidos ao mesmo tempo, a amostra liberará ou retirará calor do ambiente, originando uma diferença de temperatura entre os dois recipientes (o fluxo de calor diferencial entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos recipientes). Estas mudanças de temperatura se devem às alterações físicas e/ou químicas como as transições entálpicas endotérmicas (retirada de calor), exotérmicas (liberação de calor) ou reações que causam mudanças de fase, fusão, ebulição, sublimação, vaporização, reações desidratação, dissociação ou reações decomposição, oxidação e reações de redução, destruição da estrutura cristalina e outras reações químicas [47].

Desta forma esta técnica permite medir o fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência na mesma temperatura quando ambas são submetidas a uma variação programada de temperatura.

As curvas de DSC foram obtidas em um equipamento DSC M822-Mettler Toledo. As amostras foram colocadas em recipientes de alumínio fechados, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10°C/min. Somente os eventos da segunda corrida foram considerados.

2.2.9 – MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO

As poliolefinas apresentam baixa energia superficial (31 e 32 mN/m para PE e PP, respectivamente) [3]. A funcionalização pode aumentar estes valores, melhorando a molhabilidade da superfície.

A molhabilidade é a tendência de um líquido espalhar-se sobre uma superfície, e pode ser medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície [48]. Quando se coloca a gota de um líquido sobre uma superfície sólida, observa-se que o líquido pode se espalhar inteiramente sobre a superfície sólida ou permanecer, na forma de gota esférica. Quanto menor o ângulo de contato maior é a facilidade do líquido se espalhar na superfície.

Young [49] foi o primeiro a descrever a relação entre o ângulo de contato de uma gota líquida em equilíbrio com uma superfície sólida ideal e com a fase vapor. Esta superfície sólida idealizada por Young é perfeitamente plana e quimicamente homogênea. Quando as tensões interfaciais líquido-vapor (γ_{lv}), sólido-líquido (γ_{sl}) e sólido-vapor (γ_{sv}) entram em equilíbrio, o líquido forma um ângulo de contato θ com a superfície, cujo valor é aquele que minimiza a energia livre do sistema. Este equilíbrio pode ser descrito pela Equação (21) e Figura 7.

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (21)$$

Figura 7 – A Figura descreve o balanço de forças entre a tensão superficial γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} são as energias interfaciais do líquido-vapor, sólido-vapor e sólido líquido, respectivamente.

Os testes de molhabilidade foram realizados em filmes finos das poliolefinas virgens e modificadas, obtidos por soluções de 10 mg/mL em tolueno a quente. Os substratos utilizados foram placas de vidro e placas de vidro revestidas com filmes de poli(tetrafluoro etileno).

Sobre a superfície dos filmes foram feitas gotas de água destilada com volume de 8 μL para as medidas dos ângulos de contato de avanço (θ_a) e de 4 μL para as medidas dos ângulos de contato de recuo (θ_r).

Geralmente mede-se o ângulo de avanço (θ_a) com um volume menor que 10 μL para evitar efeitos da gravidade no formato da gota. Uma vez medido θ_a , retira-se a metade do volume da gota cuidadosamente e mede-se o ângulo de recuo θ_r .

Quando a superfície é perfeitamente plana e quimicamente homogênea, a histerese do ângulo de contato ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) deve ser zero. Valores de $\Delta\theta$ maiores que 5° indicam superfícies rugosas e ou quimicamente heterogêneas.

As medidas de molhabilidade das amostras foram realizadas em um equipamento montado pelo próprio grupo, conforme Figura 8.

Figura 8 – Representação esquemática da aparelhagem montada para as medidas dos ângulos de contato.

2.2.10 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A estrutura de um polímero em estado sólido consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas [50]. Uma estrutura polimérica pode ser formada por uma fase amorfa ou uma fase cristalina (ordenada), ou ainda por ambas as fases, originando um polímero semicristalino como LLDPE-OCT e LLDPE-BUT. Podemos observar na Figura 9 as regiões cristalinas e amorfas.

A cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento dos segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente perfeito. Este arranjo tridimensional é conhecido como rede cristalina. A rede cristalina consiste de arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica e tridimensional. As unidades de repetição são conhecidas como células unitárias. Estas são as menores estruturas que podem representar um cristal, isto é, um cristal é formado por diversas células unitárias arranjadas tridimensionalmente. A Figura 10 nos mostra uma estrutura cristalina cúbica, bem como a localização da célula unitária em negrito. Sua organização estrutural torna possível a análise destes materiais através da difração de raios – X.

Figura 9 – Estrutura de um polímero semicristalino, na região ampliada é possível observar os cristalitos com suas regiões cristalinas e uma região intermediária constituída pelo material amorfo.

Figura 10 – Estrutura cúbica e em negrito a representação de uma célula unitária.

A difração de raios-X é uma técnica muito utilizada na determinação das estruturas cristalinas. O fenômeno de difração ocorre inicialmente com os raios-X, radiação eletromagnética com os comprimentos de onda da ordem 10^{-10} m, gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo) [51].

Quando os raios-X interagem com o polímero, o mesmo pode sofrer espalhamento pelos elétrons, através de uma colisão elástica ou inelástica. A interferência construtiva das ondas espalhadas origina espectros contínuos com máximos estreitos, de elevada intensidade.

A intensidade do pico é um parâmetro importante, pois indica a distribuição dos átomos no arranjo cristalino. Desta forma, é possível obter difratogramas característicos para cada substância, uma vez que a geometria da célula unitária e o comprimento de onda dos raios-X utilizados influenciam na posição das linhas do difratograma. Estes máximos provêm de colisões dos elétrons das camadas internas dos átomos. A utilização desta técnica só é possível, pois os respectivos comprimentos de onda dos raios-X são comparáveis às separações entre os planos da rede do cristal [51].

A difratometria de raios-X (XRD) foi realizada em um difratômetro Rigaku, geometria Bragg-Brentano, utilizando monocromador $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm). Operou-se a uma tensão de 40kW, corrente de 20mA, com ângulo de espalhamento 2θ variando de 10° a 50° com parada para aquisição dos pontos a cada $0,05^\circ$ em um intervalo de 10s.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – IMPORTÂNCIA DA PURIFICAÇÃO

A massa polimérica obtida após o processo de funcionalização necessita de um tratamento de purificação, dividido em duas etapas. A primeira etapa consiste da lavagem em extrator Soxhlet, utilizando como solvente a acetona. Ela tem por objetivo retirar componentes de baixa massa molar, como o poli (ácido maléico) ou poli (anidrido maléico), que podem ser formados durante a reação de funcionalização, bem como frações do agente funcionalizante não incorporado à matriz polimérica. A segunda etapa consiste no processo de secagem em estufa a vácuo, necessário para a retirada de resíduos do monômero através da sublimação dos mesmos; estes resíduos podem estar livres ou retidos entre as cadeias do polímero.

Os espectros das poliolefinas modificadas com AM e ATF apresentaram algumas bandas adicionais, quando comparadas com o espectro do LLDPE-OCT (virgem), conforme observamos na Figura 11. As Tabelas 6 e 7 mostram as principais bandas de absorção do espectro das amostras LLDPE-OCT (AM), antes e após o processo de extração e secagem em estufa a vácuo.

Analisando os espectros de IR antes da purificação, notamos a presença de uma banda bastante intensa em torno de 1710 cm^{-1} , característica do grupo carbonila de ácidos carboxílicos; podemos concluir que os grupos inseridos estão na forma ácido, já que não há evidência da presença de anidridos cíclicos. Este fenômeno é o resultado da hidrólise sofrida pelo anidrido maléico quando em contato com a umidade do ar [11,12]. A hidrólise é um processo termicamente reversível [11,12]; submetendo a amostra ao processo de secagem sob uma temperatura de $\pm 100^{\circ}\text{C}$, observa-se o surgimento de uma banda em torno de 1781 cm^{-1} , característica do grupo carbonila dos anidridos cíclicos, conforme observamos no espectro da poliolefina modificada pós-purificação.

A formação de ligações hidrogênio e a ressonância enfraquecem a ligação $\text{C}=\text{O}$, provocando absorção em frequências mais baixas; a formação de ligações hidrogênio intramoleculares reduz a frequência da absorção de deformação axial da carbonila mais do que o faz a ligação de hidrogênio intermolecular [52].

Tabela 6– Tentativa de atribuição das principais bandas de absorção do espectro de infravermelho do LLDPE-OCT (AM), antes do processo de purificação.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
2924 (média)	C-H	Estiramento
2850 (média)	CH ₃	Estiramento
1713 (média)	C=O de ácido	Estiramento Assimétrico
1467 (forte)	CH ₂	Deformação angular simétrica
906 (fraca)	RC*	Deformação axial
719 (média)	CH ₂	Deformação angular assimétrico

Tabela 7 – Provável atribuição das principais bandas de absorção do espectro de infravermelho do LLDPE-OCT (AM), após processo de purificação.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
2924 (média)	C-H	Estiramento
2850 (média)	CH ₃	Estiramento
1897 (fraca)	C=O de anidrido	Deformação axial simétrico
1784 (fraca)	C=O de anidrido	Deformação axial assimétrico
1713 (média)	C=O de ácido	Estiramento Assimétrico
1467 (forte)	CH ₂	Deformação angular simétrica
906 (fraca)	RC*	Deformação axial
719 (média)	CH ₂	Deformação angular assimétrico

Podemos concluir que o processo de purificação é uma etapa bastante importante no processo de análise e caracterização das poliolefinas funcionalizadas. Observa-se uma diminuição na intensidade relativa da banda do grupo carbonila, quando comparamos as poliolefinas modificadas antes e após processo de funcionalização. Este fenômeno é um reflexo da extração dos resíduos retidos fisicamente ou aprisionados na estrutura polimérica.

Figura 11 – Espectros Infravermelho. (a) LLDPE-OCT (virgem) (b) LLDPE-OCT (AM) antes e (c) após o tratamento. Os espectros antes e após funcionalização encontram-se deslocados no eixo y.

A Figura 12 apresenta à esquerda um béquer com acetona pura e à direita um béquer com acetona retirada do extrator Soxhlet após dezesseis extrações, a qual apresenta coloração amarela intensa. Esta coloração indica que a extração do anidrido residual, bem como a retirada de oligômeros decorrentes da homopolimerização do anidrido, foi efetiva.

Figura 12 – Béquer da esquerda contém acetona pura e o da direita acetona após dezesseis extrações.

A Figura 13 apresenta o espectro do LLDPE-OCT funcionalizado com ATF que não sofreu processo de purificação; podemos observar uma banda bastante intensa em 1708cm^{-1} . Se o processo de purificação não fosse realizado, o grau de funcionalização poderia estar sendo superestimado. A Figura 14 nos mostra a curva de DSC da mesma amostra, e podemos observar dois picos endotérmicos distintos: um em torno de 94°C e outro em $120,5^{\circ}\text{C}$. Este fato evidencia a presença de resíduos de anidrido não enxertado; esta massa ainda pode conter oligômeros como poli (anidrido maléico) que pode estar retido entre as cadeias poliméricas [12]; os resíduos de anidrido maléico podem ser removidos secando as amostras a vácuo, enquanto o poli (anidrido maléico) ou componentes de baixa massa molar podem ser removidos através do processo de extração em Soxhlet [12] e daí a necessidade do processo de purificação. Em nossos ensaios estes processos mostraram-se bastante eficientes na remoção de grupos anidridos não enxertados na cadeia poliolefínica.

Figura 13 – Espectros Infravermelho. LLDPE-OCT (ATF), antes do tratamento de purificação.

Figura 14 – Curva de DSC para LLDPE-OCT (ATF) antes do tratamento de purificação

3.2 - POLIOLEFINAS MODIFICADAS COM ANIDRIDO TETRAHIDROFTÁLICO (40 g/L)

3.2.1 - INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO

A Figura 15 nos mostra o espectro vibracional no infravermelho do ATF. Algumas bandas características destes grupos funcionais foram fixadas como parâmetros para uma posterior avaliação dos espectros das amostras funcionalizadas. Os anidridos de ácidos carboxílicos têm duas bandas de deformação axial na região da carbonila referentes aos modos de deformação axial simétrico e assimétrico de C=O; os anidridos cíclicos absorvem em torno de 1818 e de 1750 cm^{-1} . Devido à tensão no anel, os anidridos cíclicos com anéis de cinco átomos absorvem em frequências mais altas do que os anidridos acíclicos. As vibrações de deformação axial de RC* aparecem com uma banda fraca dos anidridos cíclicos em torno de 952 e de 909 cm^{-1} [52].

Os espectros da Figura 16 apresentam as bandas características do LLDPE-OCT (VIRGEM): duas bandas referentes à deformação axial do grupo C-H e CH₃ localizadas em 2920cm⁻¹ e 2850cm⁻¹, respectivamente. As deformações angulares do grupo C-H estão presentes 1467 cm⁻¹, a deformação angular simétrica do grupo CH₂ 1450 cm⁻¹, deformação angular assimétrica em 1378 cm⁻¹. As deformações angulares assimétricas do grupo CH₂ em torno de 721 cm⁻¹. O grau de funcionalização (GF) foi calculado conforme a Equação 20.

As bandas características dos grupos carbonila, a primeira em torno de 1710cm⁻¹ e duas outras bandas de baixa intensidade, em torno de 1897cm⁻¹ e 1784cm⁻¹, podem ser atribuídas aos estiramentos provocados pelos grupos do anidrido. Estas bandas estão sinalizadas na Figura 16.

A Tabela 8 mostra a tentativa de atribuição de bandas características dos espectros obtidos para as amostras LLDPE-BUT E LLDPE- OCT funcionalizadas com ATF. Elas indicam a presença de ácido carboxílico.

Figura 15 – Espectro vibracional no infravermelho do ATF puro.

Figura 16 – Espectro vibracional no IR do LLDPE-OCT (Virgem) e LLDPE-OCT funcionalizado com (ATF).

Tabela 8– Tentativa de atribuição das principais bandas de absorção do espectro do LLDPE-OCT (ATF)

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
2924 (média)	C-H	Estiramento
2850 (média)	CH ₃	Estiramento
1897 (fraca)	C=O Anidrido	Deformação axial simétrico
1784 (fraca)	C=O Anidrido	Deformação axial assimétrico
1713 (média)	C=O Ácido	Estiramento Assimétrico
1467 (forte)	CH ₂	Deformação angular simétrica
906 (fraca)	RC*	Deformação axial
719 (média)	CH ₂	Deformação angular assimétrico

3.2.2 –ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO PLANEJAMENTO FATORIAL

A Tabela 9 apresenta a matriz de planejamento bem como os valores de GF. A avaliação quantitativa dos efeitos principais e suas respectivas interações permitem conhecer qual a influencia dos mesmos no fator resposta quando seu valor passa de um nível mais baixo para o nível mais alto. Estes efeitos principais nada mais são do que contrastes, isto é, diferenças médias que podem ser calculados conforme Equação 22. O objetivo central do planejamento fatorial é avaliar os efeitos que apresentam algum significado físico.

$$\text{Efeito principal} = (\bar{y}_{+}) - (\bar{y}_{-}) \quad (22)$$

Para avaliar a significância estatística dos efeitos é necessário obter uma estimativa do erro padrão associado a cada observação, ou seja, precisamos avaliar a incerteza contida na metodologia experimental. A repetição do ensaio em um determinado ponto nos conduz a essa incerteza; portanto, é necessário que as repetições sejam autênticas.

Uma forma de avaliar estatisticamente a incerteza contida na metodologia é admitir que a variância das repetições é a mesma em todas as regiões investigadas e obtermos uma estimativa conjunta com um número maior de graus de liberdade [44,45]. Se cada ensaio for repetido n_i vezes, a estimativa conjunta da variância experimental será dada pela Equação 23.

$$s^2 = (v_1 s^2_1 + v_2 s^2_2 + + v_n s^2_n) / (v_1 + v_2 + + v_n) \quad (23)$$

Onde s^2 indica a estimativa da variância do i-ésimo ensaio, v indica o número de graus de liberdade, ou seja, $v = (n - 1)$; o número de repetições autênticas realizadas em cada nível é representado pela letra n . Para as poliolefinas modificadas com ATF os ensaios foram realizados em duplicata, fornecendo uma estimativa da variância com oito graus de liberdade. No nosso ensaio o planejamento fatorial fracionário apresentou uma estimativa para variância experimental com oito graus de liberdade no valor de $s^2 = 0,00978125$.

Tirando a raiz quadrada do valor obtido na Equação 23 obtemos uma estimativa com oito graus de liberdade, do erro experimental de cada observação, também conhecido como erro padrão das nossas respostas. O valor encontrado foi de $s = 0,0989$.

Cada um dos efeitos calculados é uma combinação linear de oito valores médios, com coeficientes a_i , iguais a $+1/4$ ou $-1/4$. Admitindo a mesma variância populacional ($\sigma^2_i = s^2/N$) calculada através da razão entre a variância experimental de cada observação s^2 e o número de repetições autênticas N . A variância de cada um dos efeitos principais pode ser calculada através da Equação 24, considerando a autenticidade das repetições e da ordem aleatória da realização dos experimentos.

$$\sigma^2_y = \sum a_i^2 \sigma^2_i \quad (24)$$

Para a variância associada a cada um dos efeitos (σ^2_y) o valor encontrado foi de $\sigma^2_{y(\text{efeito})} = 0,00245$. Supondo que os erros se distribuam normalmente, podemos quantificar a incerteza associada aos valores estimados, bem como definir intervalos de confiança, usando a distribuição t de *Student* para testar a significância estatística dos valores estimados.

O erro padrão de um efeito é obtido tirando a raiz quadrada da variância dos efeitos; o erro padrão obtido é de **0,049450**. Multiplicando este valor pelo ponto de distribuição t-student com 8 graus de liberdade em um intervalo de 95% de confiança, chegamos a $(2,306 * 0,049450) = 0,114$.

Tabela 9– Matriz de planejamento, aleatoriedade indicada entre parênteses e os valores de GF obtidos para os ensaios com ATF e suas respectivas variâncias.

		TIPO	BPO	ATF	Tempo	GF		Média	Variância
ATF- 1	ATF- 9	-	-	-	-	0,36 (7)	0,41 (12)	0,39	0,0012
ATF- 2	ATF- 10	-	-	+	+	0,34 (5)	0,57 (9)	0,46	0,0265
ATF- 3	ATF- 11	-	+	-	+	0,36 (3)	0,21 (4)	0,29	0,0113
ATF- 4	ATF- 12	-	+	+	-	0,08 (10)	0,09 (2)	0,09	0,0001
ATF- 5	ATF- 13	+	-	-	+	0,40 (16)	0,64 (13)	0,52	0,0288
ATF- 6	ATF- 14	+	-	+	-	0,1 (11)	0,07 (14)	0,09	0,0005
ATF- 7	ATF- 15	+	+	-	-	0,32 (6)	0,22 (8)	0,27	0,005
ATF- 8	ATF- 16	+	+	+	+	0,36 (1)	0,46 (15)	0,41	0,005

Para que o efeito seja considerado estatisticamente significativo, o mesmo deve apresentar um valor mínimo de 0,114. Os efeitos que apresentam significância estatística estão relacionados na Tabela 10. Entre os fatores que podem ser realmente considerados como significativos estão: tempo de reação e a interação existente entre a % de ATF e o tempo de reação.

Tabela 10 – Efeitos estimados das variáveis estudadas e seus respectivos desvios padrão.

EFEITO	EFEITO ESTIMADO
<i>Média Global</i>	$0,311875 \pm 0,024275$
<i>Tipo de polímero (A)</i>	$0,018750 \pm 0,049450$
<i>% Iniciador (B)</i>	$-0,098750 \pm 0,049450$
<i>% Anidrido tetrahidroftálico (C)</i>	$-0,106250 \pm 0,049450$
<i>Tempo de reação (D)</i>	$0,211250 \pm 0,049450$
<i>Interação BC = AD</i>	$0,076250 \pm 0,049450$
<i>Interação BD = AC</i>	$-0,041250 \pm 0,049450$
<i>Interação CD = AB</i>	$0,136250 \pm 0,049450$

3.2.2.1 - PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

Conforme a análise efetuada no item 3.2.2, foi possível concluir que dois efeitos são realmente significativos, o tempo da reação e a interação entre a % de ATF e o tempo da reação. Esta análise indica que neste sistema o tipo de polímero e a porcentagem de BPO não influenciam o GF. Diante desta conclusão, eliminamos a coluna referente a estas duas variáveis e obtivemos um planejamento fatorial completo em quadruplicata, conforme pode ser observado na Tabela 11.

Este procedimento é realizado com o objetivo de verificar se há ou não falta de ajuste para um determinado modelo. Seria necessária a utilização de um planejamento composto com ponto central, que varreria três níveis de cada fator, ao invés de dois níveis. Dois ensaios adicionais foram realizados, e estão indicados na Tabela 11 como pontos centrais.

Tabela 11 – Matriz de planejamento composto com ponto central.

	ATF	Tempo	Grau de funcionalização (GF)				Média	Variância
ATF- 1	-	-	0,36	0,32	0,41	0,22	0,33	0,0065
ATF- 2	+	+	0,34	0,36	0,57	0,46	0,43	0,0112
ATF- 3	-	+	0,36	0,40	0,21	0,64	0,40	0,0318
ATF- 4	+	-	0,08	0,1	0,09	0,07	0,09	0,0002
Central	0	0	0,26	0,27	-	-	0,27	0,00005

Os efeitos que apresentam significância estatística estão relacionados na Tabela 12. A metodologia utilizada para o cálculo é a mesma apresentada anteriormente. Para que o efeito seja considerado estatisticamente significativo, o mesmo deve apresentar um valor mínimo de $(2,160 \cdot 0,053489) = 0,116$, onde o valor 2,160 é obtido através da Tabela t-student com treze graus de liberdade e o erro padrão dos efeitos 0,053489 é obtido através das equações 23 e 24.

Tabela 12 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 em quadruplicata e os respectivos erros padrão dos efeitos.

EFEITO	EFEITO ESTIMADO
<i>Média global</i>	$0,30667 \pm 0,0252$
<i>% Anidrido tetrahidroftálico (B)</i>	$-0,106250 \pm 0,0535$
<i>Tempo de reação (D)</i>	$0,211250 \pm 0,0535$
<i>Interação BD</i>	$0,136250 \pm 0,0535$

Notamos na Tabela 12 que os dois efeitos estatisticamente significativos são os mesmos apresentados no planejamento fatorial fracionário; ou seja, o tempo de reação e a sua interação com a % de ATF.

O planejamento experimental realizado para poliolefinas modificadas nos leva às seguintes conclusões:

- O tamanho do comonômero não influencia o GF no nível estudado.
- A % de BPO não apresenta nenhum efeito físico significativo.
- Podemos descartar a % de ATF como um efeito principal importante; porém a interação existente entre o ATF e o tempo de reação mostrou-se significativa.
- O tempo de reação é o efeito principal de maior relevância, mostrando-se imprescindível em nosso sistema.

No processo de funcionalização das poliolefinas, o tempo da reação foi uma das variáveis estudadas; dois níveis foram considerados, 2 e 4 horas. Através da análise estatística concluímos que o tempo é um fator de grande importância nos sistemas onde as poliolefinas são modificadas com ATF.

Anidrido tetrahidroftálico é um monômero reativo já que gera radicais que não são estabilizados pelos grupos carbonila (efeitos eletrônicos). A dependência do tempo de reação é um reflexo da concentração de iniciador no meio reacional, já que o peróxido de

benzoila apresenta um tempo de meia vida de 39,5min à 93°C; ou seja, durante as duas primeiras horas, 12,5% da concentração inicial de BPO permanece sem sofrer decomposição, já em 4 horas, 1,56% da concentração inicial não sofre decomposição. Um outro ponto a ser discutido é a importância do tempo de reação no processo de difusão dos radicais formados durante a iniciação; a alta concentração de polímero dificulta a sua difusão, tornando o tempo um fator de extrema importância nestes sistemas concentrados.

O sucesso da funcionalização é resultado do choque entre as moléculas de ATF e os macrorradicais, com subsequente formação de ligações química entre os mesmos. A interação do tempo com a concentração de ATF nos leva a discutir a presença do monômero no sistema; o aumento na concentração de monômero eleva a probabilidade de choque entre tais grupos e os macrorradicais formados, daí a significância estatística do tempo com a concentração de ATF.

Nesta abordagem não podemos deixar de levar em consideração o processo de homopolimerização do ATF, reação paralela indesejável, que pode ser fortemente favorecida pelo aumento na concentração de BPO. A competição entre as reações de funcionalização e homopolimerização pode também explicar o porquê do tempo de reação ser um fator estatisticamente significativo. Evidências de homopolimerização são observadas pela adição de metanol na acetona usada no processo de purificação. A quantia máxima de precipitado observada corresponde a aproximadamente 30% da massa total inicial. Além da homopolimerização, reações de reticulação também alcançam um rendimento máximo de 10% da massa total inicial. As amostras preparadas no nível mais baixo de BPO não mostraram reticulação.

Abaixo, na Figura 17, podemos observar a superfície de resposta para o planejamento fatorial composto central 2².

Figura 17 – Superfície de resposta para o sistema ATF 40 g/L.

Para descrever as respostas de um planejamento fatorial utiliza-se um modelo estatístico formulado em termos dos efeitos e suas interações.

A função que descreve a influência provocada pelas variáveis (%ATF e tempo de reação) no fator resposta (grau de funcionalização) é conhecida como superfície de resposta. Consideramos inicialmente que a superfície de resposta nesta região central é uma função linear dos efeitos principais e da sua interação. Este polinômio apresentado na Equação 25 contém os coeficientes b_0 , b_1 , b_2 , b_{12} , também chamados de estimadores dos parâmetros populacionais. Estes coeficientes nos definem a localização da reta; já as variáveis de entrada são representadas pelos termos x_1 , x_2 , x_1x_2 .

$$y(x_1, x_2) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (25)$$

Através da Equação matricial (26) é possível obter os valores dos coeficientes para o ajuste linear.

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (26)$$

A variável (X) corresponde à matriz do planejamento, Tabela 11, já a variável (y) corresponde aos valores médios obtidos nos experimentos. Esta equação dá a solução para o ajuste de um modelo pelo método de regressão linear, desde que as matrizes (X) e (y)

sejam ampliadas adequadamente, não importando o número de observações ou quantos parâmetros sejam necessários para caracterizar o modelo.

Os coeficientes da Equação 25 representam valores estimados dos efeitos de uma observação nos níveis (x_1, x_2).

Os cálculos foram realizados utilizando um programa estatístico chamado “statistic plus”. Os resultados obtidos para o polinômio ajustado são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores obtidos para os coeficientes do modelo linear.

$b_0 = 0,31$
$b_1 = -0,05$
$b_2 = 0,11$
$b_{12} = 0,07$

Avaliar as incertezas associadas à estimativa dos parâmetros é um fator bastante importante. O modelo será utilizado para nos dar estimativas das respostas quando uma determinada variável independente assumir um determinado valor (nível). Um cálculo bastante simples, utilizando uma matriz, é realizado para que possamos estimar a flutuação das respostas e avaliar a incerteza nas previsões realizadas pelo modelo. A estimativa da variância dos coeficientes pode ser obtida pela Equação 27.

$$\hat{V}(b) = (X^t X)^{-1} s^2 \quad (27)$$

Onde X^t e X representam: a matriz planejamento transposta e a matriz de planejamento, respectivamente e s^2 corresponde à estimativa da variância das observações referentes aos dois ensaios realizados no ponto central ($s^2 = 0.00005$), o valor encontrado para a variância dos coeficientes e de **0,00072**.

Elevando-se a matriz resultante a $\frac{1}{2}$ obtém-se então os erros padrões para os parâmetros b_0, b_1, b_2, b_{12} .

A Equação 28 nos dá uma idéia do modelo linear, que descreve o nosso sistema, e os seus respectivos erros.

$$y(x_1, x_2) = 0,31 - 0,053 x_1 + 0,105 x_2 + 0,068 x_1 x_2 \quad (28)$$

(± 0,02522) (± 0,02675) (± 0,02675) (± 0,02675)

Toda medida tem associado a ela um determinado erro inerente ao método experimental ou à metodologia utilizada pelo experimentador. As respostas assumem determinados valores que sempre flutuarão em torno de um valor médio; esta flutuação estatística gera uma incerteza à determinação dos estimadores do parâmetro populacional e às previsões feitas a partir do modelo, mesmo que ele seja o modelo correto [44,45].

Supondo que os erros se distribuam normalmente, podemos quantificar a incerteza associada aos valores estimados, bem como definir intervalos de confiança. Podemos usar a distribuição *t* de *Student* para testar a significância estatística do valor estimado para cada um deles. O intervalo de confiança foi construído, segundo a Equação 29.

$$b_i \pm t_{n-2}(\text{erro padrão de } b_i) \quad (29)$$

Sendo b_i igual ao valor do i -ésimo parâmetro, t_{n-2} indica o número de graus de liberdade da estimativa s^2 multiplicado pelo erro padrão do coeficiente b_i .

Os intervalos obtidos a um nível de 95% de confiança (onde, t com treze graus de liberdade é =2,16) foram:

Tabela 14 – Valores referentes aos intervalos com 95% de confiança para os coeficientes do modelo linear.

Intervalos de confiança
$b_0 = 0,25 \text{ a } 0,36$
$b_1 = -0,11 \text{ a } 0,05$
$b_2 = 0,05 \text{ a } 0,16$
$b_{12} = 0,01 \text{ a } 0,13$

Analisando os resultados apresentados na Tabela 14, podemos considerar os parâmetros b_0 , b_2 , b_{12} como significativamente diferentes de zero, já que os limites apresentados são todos positivos, confirmando a existência de uma relação linear entre o GF e o tempo de reação e a interação entre o tempo e a % de ATF. Esta análise é válida somente para este nível de confiança, ou seja, 95%.

Com base nos resultados, conclui-se que a Equação 28 descreve satisfatoriamente o nosso sistema, sendo atribuídos ao tempo de reação e à interação entre o tempo de reação e a % ATF uma relação linear.

O planejamento experimental realizado para poliolefinas modificadas com ATF nos leva às seguintes conclusões:

- A interação existente entre a % de ATF e o tempo de reação se mostrou significativa;
- O tempo de reação é o efeito principal de maior relevância, mostrando-se imprescindível em nosso sistema.

O ATF é um monômero reativo já que estes radicais não são estabilizados por efeitos eletrônicos. Sua alta reatividade torna-o susceptível a uma série de reações desejadas (processo de funcionalização) ou indesejáveis (reações de homopolimerização e/ou reticulação); esta competição poderia explicar a influência da interação entre a concentração de ATF e o tempo de reação, quando as reações são realizadas em níveis elevados de ATF a um favorecimento de reações paralelas como a homopolimerização.

A competição entre as reações de funcionalização e homopolimerização pode também explicar o porquê do tempo de reação ser um fator estatisticamente significativo.

Concluimos que quanto maior o tempo de reação maior a interação com a % de ATF e maior será o grau de funcionalização das poliolefinas.

A análise de variância ou anova (um acrônimo de Analysis of Variance) é um exame dos resíduos de grande importância para avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo. A análise de variância de um modelo é iniciada com a decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à média global. A Tabela 15 apresenta os valores obtidos para a análise de variância do planejamento fatorial composto centrais 2² para as poliolefinas modificadas com ATF.

Tabela 15 – Análise da variância para o ajuste do modelo $y(x_1, x_2) = 0,31 - 0,053 x_1 + 0,105 x_2 + 0,068 x_1 x_2$.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
1) ATF	0,045156	1	0,045156	0,94577
2) TEMPO	0,178506	1	0,178506	5,59792
Interação 1 e 2	0,074256	1	0,074256	0,48853
Falta de ajuste	0,003906	1	0,003906	0,34133
Erro Puro	0,148775	13	0,011444	
Total	0,4506	17		

Analisando o ajuste do modelo, podemos verificar a veracidade das afirmações apresentadas até este ponto; através do coeficiente de determinação do modelo R^2 (Equação 30) podemos determinar o quanto o modelo se ajustou às respostas observadas; o valor máximo apresentado pelo coeficiente é *hum*, ou seja, quanto mais próximo de *hum* estiver o valor do coeficiente de determinação R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo.

$$R^2 = (SQ_R/SQ_T) = 0,297918/0,4506 = 0,66 \quad (30)$$

As somas dos quadrados costumam ser chamadas de somas quadráticas. As somas quadráticas devido à regressão incluem ($SQ_{atf} + SQ_{tempo} + SQ_{interação} = SQ_R$). A soma quadrática devido à regressão (SQ_R) representa o afastamento de um determinado ponto, $\hat{y}_i$, em relação à média global, $\bar{y}$. A soma quadrática total (SQ_T) está relacionada à variação total das observações y_i em torno da média global sendo descrita pela Equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, SQ_R/SQ_T , melhor é o ajuste.

As somas quadráticas podem ser expressas pela seguinte Equação.

$$SQ_{Total} = SQ_{regressão} + SQ_{resíduos} \quad (31)$$

A soma quadrática residual (SQ_r) representa a diferença entre o valor observado, y_i , e o valor previsto, $\hat{y}_i$. Num modelo bem ajustado essa diferença deve ser pequena, o que significa dizer que as previsões estão em boa concordância com as observações.

O valor encontrado para o nosso modelo é de 66%, um valor baixo, evidenciando que o modelo apresenta resíduo. Mas esse valor não poderia ser comparado com 100% devido à contribuição do erro puro. Como não há modelo que consiga reproduzir a soma quadrática do erro puro, o valor máximo explicável nada mais é que a diferença: [53]

$$SQ_T - SQ_{ep} = 0,4506 - 0,148775 = 0,301825$$

A soma quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}) reflete a dispersão das respostas repetidas ao redor de suas médias em cada nível; exprime uma medida do erro aleatório afetando as respostas e independe do modelo.

Percentualmente, este resultado corresponde a :

$$0,301825 / 0,4506297918 = 67\%$$

A variação efetivamente explicada, 66%, foi então comparada. O valor da razão:

$$MQ_{regressão}/MQ_{resíduos} = 0,099306/0,01091 = 9,10$$

A razão entre as médias quadráticas devido à regressão (MQ_R) e referente aos resíduos (MQ_r) são utilizadas para verificar se a regressão efetuada é ou não é estatisticamente significativa. Para que o modelo tenha significância estatística, o valor da razão deve ser maior que o valor tabelado para $F_{1, n-2}$.

Quando comparado, o valor encontrado com o do teste $F_{3,14} = 3,34$ (95% de confiança), descartamos a possibilidade de $\beta_1 = 0$. Neste planeamento a razão entre as médias quadráticas atribuídas à regressão e ao resíduo é maior do que o valor tabelado encontrado no teste F, indicando que nossa regressão é estatisticamente significativa.

Mas pode acontecer que a regressão não seja útil para fazer previsões. Uma determinada faixa de estudo pode ser pequena demais, fazendo com que o efeito fique mascarado pela extensão do erro experimental [45]

Uma regra prática empregada é considerar regressão como útil para fins de previsão se o valor de MQ_R/MQ_r for pelo menos de cerca de dez vezes o valor do ponto da distribuição F com o número apropriado de graus de liberdade, no nível de confiança escolhido [44].

Segundo descrição de BOX, nosso modelo é significativo segundo teste F; mas para fazer inferências sobre uma determinada variável, precauções devem ser tomadas, visto que a resposta pode estar sendo mascarada pelo erro experimental.

Podemos ainda avaliar a falta de ajuste do modelo, comparando-se o valor da razão:

$$MQ_{Faj}/MQ_{Ep} = 0,003906/0,011444 = 0,34$$

Com o valor do teste $F_{1,13} = 4,67$. Podemos concluir que a probabilidade do ajuste do modelo não ser adequado é inferior a 5%.

A análise da Figura 18 facilitará o entendimento. Esta figura representa os resíduos deixados pelo modelo; os valores flutuam em torno de um centro. O problema não está relacionado à falta de ajuste do modelo, mas sim à variabilidade encontrada entre as repetições de um mesmo nível, tornando o erro estatístico elevado. As hipóteses levantadas para esta variabilidade acentuada são descritas a seguir.

Figura 18 – Gráfico dos valores previstos e observados para o sistema ATF 40 g/L.

Esta variabilidade pode estar relacionada a:

1 – Fração de material reticulado.

Após a obtenção das poliolefinas modificadas com ATF, observamos em algumas amostras a formação de um filme que reveste a área inferior do balão (Figura 19) e/ou ocorre à formação de um anel na parede interna do balão (Figura 20).

Filme formado na parte inferior do balão

Figura 19 – Filme formado na parte inferior do balão, após funcionalização com ATF.

Anel formado na
parede do balão

Figura 20 – Anel formado após funcionalização com ATF.

Este material encontrado no interior do balão apresenta aspecto de um gel, conforme pode ser observado na Figura 21. Este material, até então desprezado, tornou-se foco de atenção. Ensaios de solubilidade realizados em xileno e tolueno a quente mostraram que a massa obtida era insolúvel em tais solventes, levando a crer em uma possível reticulação da poliolefina modificada ou a polimerização do ATF. A reticulação é um fenômeno bastante discutido na literatura, quando o polímero é funcionalizado em estado fundido [35-37]. Já no método de funcionalização em solução realizado não havíamos observado esse fenômeno, visto que as poliolefinas modificadas continuavam solúveis em tolueno e xileno à quente. Somente em algumas reações, em que concentração de ATF era máxima e que sua combinação com peróxido também era máxima, obtivemos este efeito na parede do balão. Em solução nunca foi observada a reticulação das poliolefinas.

Figura 21 – Resíduo gelatinoso na parede do balão obtido após funcionalização (ATF – 4).

Para investigar a composição do material encontrado no fundo e na parede do balão, foram realizados ensaios de espectroscopia vibracional no infravermelho (IR) das amostras ATF – 6 e ATF –4, respectivamente.

Figura 22 – Espectro vibracional no Infravermelho do resíduo encontrado na parede do balão.

A Figura 22 mostra o espectro vibracional no infravermelho do resíduo encontrado na parede do balão, após funcionalização da amostra ATF - 4, conforme Tabela 16. O espectro mostra bandas de absorção muito semelhantes a uma poliolefina modificada; há o surgimento de uma banda por volta de 1686cm^{-1} , característica das carbonilas. A presença destes grupos pode ser atribuída a enxertia do ATF na cadeia polimérica ou a uma mistura da poliolefina com o ATF e em decorrência de resíduos de material não enxertado ou retido entre as redes tridimensionais. A absorção em frequências mais baixas da ligação $\text{C}=\text{O}$ pode ser provocada pela formação de ligações hidrogênio intramoleculares.

Tabela 16 – GF estimado para os resíduos encontrados na parede (ATF 4) e fundo do balão (ATF 6).

Amostra	GF
ATF-4 (Parede do balão)	3,5
ATF – 6 (Fundo do balão)	1,5

Apesar destas amostras não terem sido submetidas ao processo de purificação para retirada do material não enxertado ou retido fisicamente, podemos estimar uma alta concentração de ATF nele. Comparando-se estes valores com os correspondentes na Tabela 9, observa-se que a relação da altura das bandas para ATF-4 e ATF-12 é de 0,40 e 0,64 respectivamente, ou seja, muito menor. A amostra ATF-4 é especialmente interessante porque a comparação indica que durante a enxertia o ATF ficou preferencialmente na parede do balão. Isto justifica a discrepância encontrada quando se compara ATF-6 com sua duplicata ATF-14 (Tabela 9).

Em vista da análise acima fica a pergunta: por que em algumas amostras ocorreu a formação de uma fração reticulada na parede (ATF –4 -GF de 0,40), enquanto na sua duplicata, nas mesmas condições, isso não ocorreu (ATF – 12 – 0,64)?

Dois fatores podem ser os responsáveis por este efeito:

- a) – A homogeneidade da temperatura do sistema.
- b)– Agitação ineficiente.

A formação desta fração reticulada pode estar relacionada a uma temperatura elevada nas regiões em que a resistência encontra-se mais próxima à parede do balão. Além disso, uma agitação pouco eficiente leva à formação de regiões onde o fluxo de agitação torna-se praticamente inexistente em decorrência da alta viscosidade da solução polimérica, fazendo com que a massa polimérica na periferia do balão sofra com mais intensidade a ação da temperatura.

3.2.3 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas de DSC na Figura 23 mostram que houve um abaixamento da temperatura de fusão (T_m), em todas as amostra funcionalizadas com relação ao polímero virgem, mostrando uma alteração na estrutura cristalina original. A temperatura de fusão é dada pelo valor inferior do pico.

Figura 23 – Curvas de DSC para as poliolefinas virgens e modificadas com ATF.

Tabela 17- Temperatura de fusão medida para as poliolefinas virgens e funcionalizadas com diferentes graus de funcionalização e a variação de temperatura de fusão em relação ao polímero puro (ΔT_m).

AMOSTRA	T_m (°C)	Δt (°C)
LLDPE-BUT	120.2 °C	
LLDPE-OCT	122.2 °C	
ATF-OCT – GF – 0.07	121.9 °C	0.2 °C
ATF-OCT – GF – 0.36	121.1 °C	1.1 °C
ATF-BUT - GF – 0.41	115.94 °C	4.3 °C

Segundo Lindemann (1910), a fusão de cristais é causada por uma instabilidade vibracional do cristal, que é alcançada pelo aumento da temperatura; quando a amplitude vibracional aumenta, atingindo um valor crítico, o cristalito funde [46].

O desaparecimento da fase cristalina de um polímero, na temperatura de fusão cristalina, é acompanhada por uma mudança nas propriedades físicas: o material torna-se um líquido viscoso, com uma mudança descontínua na densidade, índice de refração, capacidade calorífica, volume específico e entalpia [54].

Nos termogramas da Figura 23 e na Tabela 17 podemos observar uma diminuição na T_m que pode atingir até 4,3 °C. Esta diminuição foi chamada de ΔT a qual foi calculada pela diferença entre T_m da poliolefina virgem e funcionalizada como mostra a Tabela 17. Esta diminuição da T_m está relacionada a um aumento na concentração de anidrido, tanto para os polímeros com comonômeros BUT e OCT funcionalizadas com ATF.

Após a funcionalização, o polímero modificado está na forma de uma massa viscosa, que é cristalizada em acetona à quente. Durante o processo de recristalização os domínios cristalinos são formados em maior ou menor grau, dependendo da estrutura do polímero [55]. Estas regiões onde as unidades estruturais são arranjadas de forma regular são conhecidas como cristalitos [56].

Quando as poliolefinas modificadas sofrem processo de recristalização, o arranjo cristalino original sofre alterações; novos domínios cristalinos são formados, já que a presença do agente funcionalizante promove modificações na composição química, configuração e conformação do polímero; conseqüentemente, a presença destes grupos gera novas estruturas possibilitando a formação de imperfeições ou defeitos na estrutura cristalina.

Estas imperfeições conhecidas como defeitos de rede, subdividem-se em deslocamentos de torção ou de translação, empilhamento desordenado; defeitos peculiares às macromoléculas também podem ser favorecidos: ramificações, emaranhado de cadeias e dobras imperfeitas. [54] Estes defeitos promovem um maior grau de desordem, um aumento na região amorfa do polímero; em decorrência deste fato, é necessária uma energia térmica menor para promover o desaparecimento da fase cristalina, causando a diminuição da T_m . Portanto, a diminuição da T_m é uma evidência experimental de que a poliolefina foi realmente modificada pelo agente funcionalizante ATF. O aumento na concentração de anidrido ao longo da cadeia promove um maior desarranjo da estrutura cristalina; a inserção dos grupos anidrido promove o aumento da região amorfa, contribuindo para a diminuição da T_m [57].

A presença de grupos laterais, reticulação, presença de ramificações, distribuição da massa molar, podem influenciar o comportamento térmico dos polímeros, gerando uma instabilidade termodinâmica que se associa à presença do monômero e ao arranjo estérico [46,54]. O ATF é um grupo muito volumoso. A presença deste grupo entre as cadeias poliméricas, mesmo sem estar ligado quimicamente à estrutura do polímero, provoca uma interferência, criando dificuldades no empacotamento das cadeias poliméricas, diminuindo o grau de ordenação das macromoléculas; conseqüentemente, provocando a diminuição da T_m .

3.2.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

O estudo da microestrutura de um material polimérico pode ser realizado por diferentes técnicas; entre elas, destaca-se a difração de raios-X. Através desta técnica caracterizamos as poliolefinas funcionalizadas, com o objetivo de investigar possíveis alterações na estrutura cristalina do polímero pela inserção de grupos polares na matriz do polímero.

O polietileno é um polímero termoplástico que apresenta um arranjo ortorrômbico. Para as poliolefinas virgens, os planos de difração (110) e (200) estão em 2θ , igual a $21,4^\circ$ e $23,7^\circ$ respectivamente (Figura 24).

Figura 24 – Difratogramas para o LLDPE-BUT e LLDPE-OCT e seus respectivos planos de difração.

O polietileno, como muitos outros polímeros, exibe polimorfismo [54], ou seja, podem cristalizar em duas ou mais células unitárias diferentes, originando fases ou estruturas cristalinas diferentes. A estrutura cristalina está relacionada com a organização das longas cadeias poliméricas. Através da difração de raios-X, podemos identificar como as células unitárias encontram-se distribuídas espacialmente. Uma representação esquemática da célula unitária do polietileno com dimensões a, b e c pode ser observada na Figura 25.

Figura 25 – Representação da célula unitária do polietileno.

O polietileno apresenta uma estrutura ortorrômbica, ou seja, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ e os lados $a \neq b \neq c$. Através da difração de raios-X podemos calcular as distâncias interplanares, bem como os lados da estrutura geométrica, utilizando a representação de planos cristalinos, também chamada de espaço recíproco, representado por três índices, h, k e l , conhecidos como índices de Miller que correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais. Podemos utilizar as equações 32 (Lei de Bragg) e 33, para o cálculo da distância interplanar, bem como dos parâmetros de rede a, b e c representados na Figura 26.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (32)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (33)$$

Figura 26 – Representação da estrutura ortorrômbica do polietileno e os planos de difração (110) e (200).

A análise dos difratogramas e os cálculos realizados utilizando as equações 32 e 33 levaram aos valores $a = 0,75$ nm e $b = 0,50$ nm. Estes resultados estão bem próximos aos valores encontrados na literatura [54] $a = 0,742$ nm, $b = 0,495$ nm e $c = 0,255$ nm. Não foi possível detectar o pico de difração que possibilita a estimativa da dimensão c .

Observando a Figura 26, podemos notar uma célula unitária e os respectivos planos que a cortam. Estes planos apresentam uma certa distância interplanar característica. Quando um feixe de raios-X incide sobre o cristal o mesmo sofre difração na direção θ , a partir dos planos; os raios provenientes destes planos reforçam-se mutuamente, ou seja, ocorre uma interferência construtiva no feixe difratado em uma direção θ . Este fenômeno observado em materiais cristalinos resulta em picos bastante intensos e finos no difratograma.

Quando um polímero semicristalino é submetido à técnica de difração, não observamos somente os picos intensos característicos de materiais cristalinos mas também observamos uma região extensa na forma de um sino chamada de halo amorfo, conforme podemos visualizar na Figura 24 [58,59]. Esta é uma característica de semicristalinidade apresentada por alguns polímeros, entre eles o polipropileno e polietileno; este fenômeno é atribuído aos cristalitos, que são muito menores do que cristais normais e apresentam diferentes tamanhos, além de conterem muito mais imperfeições e estarem interconectados com as regiões amorfas.

Quando um feixe de raios-X incide sob as regiões amorfas não há uma interferência construtiva do feixe difratado em uma certa direção θ ; pelo contrário, ocorrem

reflexões semelhantes às de espelhos em qualquer ângulo de incidência, ou seja, a conformação aleatória promove a formação do halo amorofo, um pico extenso proveniente das difrações sofridas em diversos ângulos [51].

Figura 27 – Estrutura de um polímero semicristalino e seus respectivos domínios.

A Figura 28 mostra os difratogramas das poliolefinas virgens e modificadas em diferentes graus de funcionalização (GF). O ATF 14 apresenta um valor mínimo no GF de 0,07, o ATF 8, um valor intermediário no GF de 0,36 e o ATF 9, apresenta o GF máximo de 0,41. As intensidades foram normalizadas pela massa do respectivo filme.

Figura 28 – Difratogramas obtidos para o LLDPE-BUT (preto) e LLDPE - OCT (vermelho) virgens e poliolefinas modificadas com ATF em diferentes GF (verde, ATF 14 mínimo), (azul, ATF 9 máximo) e (ciano, ATF 8 médio).

As possíveis alterações causadas na estrutura cristalina do polímero pela inserção dos grupos ATF podem ser quantificadas através da integração dos picos de difração apresentados pelas poliolefinas. Os picos foram integrados segundo uma função Lorentziana, como mostra a Figura 29.

Figura 29 – Difratograma para o LLDPE-BUT e a deconvolução segundo a função integral de Lorentz.

As Tabelas 18 e 19 indicam a posição, altura e largura dos picos para as respectivas matrizes utilizadas na funcionalização e os valores obtidos para as poliolefinas funcionalizadas. Analisando os dados apresentados na Tabela 18 podemos inicialmente fazer uma série de inferências a respeito de possíveis alterações na estrutura cristalina original. A Tabela 18 apresenta os resultados da integração para o LLDPE-BUT virgem e para a poliolefina modificada com maior GF (ATF -9).

Notamos que não ocorre deslocamento dos máximos da difração, tão pouco do halo amorfo; mas o arranjo espacial original sofre com a inserção do agente funcionalizante. A área do pico representada pelo plano (110) do LLDPE -BUT é reduzida pela metade, enquanto no plano (200) observa-se redução de 1/3.

Os máximos de difração (correspondentes à interferência construtiva) são observados quando a direção do feixe incidente, medida em relação aos planos atômicos ou moleculares, e o comprimento de onda satisfazem a lei de Bragg. Portanto a inserção

do agente funcionalizante desestrutura o retículo cristalino e menos famílias de planos contribuem para interferência construtiva em um determinado ângulo de difração; conseqüentemente diminui a intensidade dos mesmos. Este fato pode ser observado na redução da altura dos picos e pelo ligeiro aumento na largura dos mesmos.

Tabela 18 –Área (u.a), posição (graus), largura (u.a) e altura (u.a) dos picos dos difratogramas obtidos por deconvolução segundo integração Lorentziana para a poliolefina virgem LLDPE-BUT e modificada ATF-9 com GF de 0,41.

	Área			Posição			Largura			Altura		
	halo	110	200	Alo	110	200	Alo	110	200	Alo	110	200
Buteno	1.36e5	18162	28434	19.396	21.310	23.649	5.7875	0.74820	0.78974	14966	15456	22921
ATF 9	1.20e5	8549.6	9272.2	19.351	21.428	23.652	6.5062	0.52069	1.0548	11754	10453	5596.0

A Tabela 19 indica a área, largura, posição e altura dos picos quando a poliolefina é modificada utilizando como matriz o LLDPE-OCT. Não observamos deslocamento dos picos de difração, houve uma redução da área dos planos (110) e (200) e um aumento na área do halo-amorfo. Essa redução na área é acompanhada pela diminuição da altura dos planos e pelo leve aumento na altura do halo amorfo.

A presença do ATF, grupo volumoso, interfere no arranjo espacial em que as macromoléculas se encontram, provocando alterações visíveis na estrutura cristalina original; a difração permite que tracemos um paralelo com os resultados obtidos pela calorimetria (DSC): quanto maior o GF maior o desarranjo estrutural.

Tabela 19 –Área (u.a), posição (graus), largura (u.a) e altura (u.a) dos picos do difratograma segundo deconvolução utilizando função lorentziana para a poliolefina virgem e modificada.

	Área			Posição			Largura			Altura		
	halo	110	200	Alo	110	200	Alo	110	200	Alo	110	200
Octeno	1.010E5	13741	16079	19.241	21.305	23.514	5.3577	1.2334	1.1892	12007	7092.4	8607.3
ATF 14	1.242E5	8411.1	13429	19.323	21.381	23.511	6.013	0.75084	1.31104	13157	7131.6	6523.9

3.3 - POLIOLEFINAS MODIFICADAS COM ANIDRIDO MALÉICO (40g/L)

3.3.1 - INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NO IR

As poliolefinas funcionalizadas com AM em uma concentração de 40 g/L sofreram reticulação após processo de secagem em estufa a vácuo 130°C. Em virtude deste acontecimento, os filmes utilizados para realização dos ensaios de espectroscopia vibracional no infravermelho por transmissão não puderam ser feitos, tornando necessário utilizar a técnica de espectroscopia fotoacústica (PAS – PhotoAcoustic Spectroscopy) [60]. Está

técnica permite determinar o espectro de absorção na região do infravermelho, com a vantagem de não requerer a preparação prévia das amostras.

Figura 30 – Espectros vibracionais no IR do LLDPE-OCT (VIRGEM) e modificado com AM. Para melhor visualização a escala do espectro da poliolefina modificada foi deslocada.

A Figura 30 mostra o espectro vibracional no infravermelho do LLDPE-OCT (virgem) e LLDPE-OCT funcionalizado com AM amostra AM-7. Observamos que as poliolefinas modificadas com AM apresentam bandas mais intensas do que as apresentadas pelas poliolefinas modificadas com ATF, indicando que há um maior grau de inserção do agente funcionalizante no polímero quando se utiliza, como agente funcionalizante, o AM. As poliolefinas modificadas apresentam bandas características do grupo AM, as quais estão indicadas por setas na Figura 30. A banda de deformação axial na região da carbonila é referente aos modos de deformação assimétrico do C=O, em 1787cm⁻¹; os anidridos de ácidos carboxílicos também são observados e a eles podemos atribuir a banda em torno de 1710 cm⁻¹. Uma banda em torno de 952 e de 909 cm⁻¹ também é observada, mais precisamente em 910 cm⁻¹, sendo atribuída às vibrações de deformação axial do grupo RC*, evidenciando a presença de anidridos cíclicos. A Tabela 20 é uma tentativa de atribuição para as principais bandas de absorção do espectro do LLDPE-OCT funcionalizado com AM.

Tabela 20– Tentativa de atribuição das principais bandas de absorção do espectro do LLDPE-OCT (AM)

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
2924 (média)	C-H	Estiramento
2850 (média)	C-H	Estiramento
1784 (fraca)	C=O anidrido	Deformação axial assimétrico
1713 (média)	C=O ácido	Estiramento Assimétrico
1467 (forte)	CH ₂	Deformação angular simétrica
906 (fraca)	RC*	Deformação axial
719 (média)	CH ₂	Deformação angular assimétrico

Com o objetivo de investigar possíveis alterações no GF causados pela temperatura de secagem foi feito o seguinte ensaio. Uma mesma poliolefina modificada foi submetida a diferentes temperaturas de secagem (90, 100, 110, 120°C). Podemos observar na Figura 31 que não houve alterações significativas no GF, quando submetemos nossa amostra à variação na temperatura de secagem em duas condições: na primeira, a amostra permaneceu a primeira hora, de um total de 24 horas, sem vácuo e na segunda, durante as primeiras quatro horas, de um total de 24 horas, a amostra permaneceu sem vácuo.

O objetivo era investigar uma possível reticulação ou degradação atribuída a termoxidação, ou seja, submetendo a amostra a uma variação de temperatura e ao contato com oxigênio observaríamos através dos espectros vibracionais no infravermelho a presença de espécies como aldeídos, cetonas, ésteres, hidroperóxido ou álcoois que poderiam de alguma forma favorecer a reticulação.

A reticulação observada a 130°C provavelmente decorre da reação de condensação entre 2 grupos de ácidos carboxílicos vizinhos com a saída de água, resultando na formação de uma fração reticulada. A Figura 31 mostra que os valores de GF não dependem nem da temperatura de secagem, nem da presença de oxigênio.

Figura 31 – GF da poliolefina funcionalizada com AM e submetida a diferentes temperaturas de secagem. (Δ) representa os valores de GF no processo de secagem, onde durante há primeira hora as amostras permaneceram sem vácuo, (●) representa os valores de GF no processo de secagem, onde durante as quatro primeiras horas as amostras permaneceram sem vácuo.

3.3.2 –ANÁLISE DOS RESULTADOS do PLANEJAMENTO FATORIAL

Com o objetivo de avaliar a influência das variáveis de entrada (tipo de polímero, % BPO, % AM e tempo da reação) sobre a variável de resposta (GF), os ensaios foram realizados seguindo a metodologia apresentada no item (2.2.1); todos os ensaios foram realizados de forma aleatória e os resultados obtidos estão indicados na coluna dois da Tabela 21.

Tabela 21 – Matriz de planejamento, aleatoriedade (indica entre parênteses) com que os ensaios foram realizados e os respectivos GF para o ensaio com AM.

		TIPO	BPO	AM	Tempo	GF		Média	Variância
AM- 1	AM- 9	-	-	-	-	0,97 (5)	0,99 (3)	0,98	0,0002
AM- 2	AM- 10	-	-	+	+	1,25 (14)	1,24 (7)	1,245	5E-05
AM- 3	AM- 11	-	+	-	+	1,08 (10)	1,25 (8)	1,165	0,01445
AM- 4	AM- 12	-	+	+	-	1,50 (9)	1,40 (16)	1,45	0,005
AM- 5	AM- 13	+	-	-	+	0,92 (15)	1,08 (4)	1	0,0128
AM- 6	AM- 14	+	-	+	-	1,26 (13)	1,22 (6)	1,24	0,0008
AM- 7	AM- 15	+	+	-	-	1,16 (11)	1,06 (1)	1,11	0,005
AM- 8	AM- 16	+	+	+	+	1,49 (12)	1,39 (2)	1,44	0,005

Os efeitos podem ser calculados através da Equação 22; os valores obtidos estão expressos na Tabela 22. Para avaliar qual efeito apresenta algum significado físico é necessário avaliar a incerteza contida na metodologia experimental. Isto se faz admitindo-se que a variância das repetições é a mesma em todas as regiões investigadas. A partir desta inferência é possível obter uma estimativa conjunta com um número maior de graus de liberdade, utilizando a Equação 23.

Em nossos ensaios o planejamento fatorial fracionário apresentou uma estimativa para variância experimental com oito graus de liberdade no valor de $s^2=0,005413$. O erro experimental obtido foi de $s = 0,07357$.

A variância de cada um dos efeitos principais também pode ser calculada através da Equação 24; o valor encontrado para a variância associada a cada um dos efeitos foi de $\sigma^2_{y(\text{efeito})} = 0,001353$. O erro padrão obtido foi de $0,036785$. Para que o efeito seja considerado estatisticamente significativo, o mesmo deve apresentar um valor mínimo de $(2,306 * 0,036785) = 0,085$. Os efeitos que apresentam significância estatística estão relacionados na Tabela 22.

Tabela 22 – Efeitos estimados das variáveis estudadas e seus respectivos erros padrão.

EFEITO	EFEITO ESTIMADO
<i>Média global</i>	$1,2037 \pm 0,018392$
<i>Tipo de polímero (A)</i>	$-0,0125 \pm 0,036785$
<i>% Iniciador (B)</i>	$0,1750 \pm 0,036785$
<i>% Anidrido Maléico(C)</i>	$0,2800 \pm 0,036785$
<i>Tempo de reação (D)</i>	$-0,0175 \pm 0,036785$
<i>Interação BC = AD</i>	$0,0275 \pm 0,036785$
<i>Interação BD = AC</i>	$0,0050 \pm 0,03675$
<i>Interação CD = AB</i>	$-0,0200 \pm 0,036785$

Dentre os fatores que podem ser considerados como significativos estão: % de BPO e % de AM. O BPO apresenta uma ligação fraca (O-O); cerca de 33 kcal/mol são necessários para promover a cisão homolítica da ligação. O radical gerado apresenta um tempo de meia vida na temperatura de reação (93°C) de 39,5 minutos. A % BPO afeta diretamente a concentração total de radicais livres [61]. Além disso, o aumento na % BPO

favorece as reações de transferência de cadeia e eleva a velocidade das reações, facilitando a formação dos macrorradicais e favorecendo as reações de combinação.

O aumento na % de AM também proporciona um aumento no GF, já que aumenta a probabilidade de reações com os macrorradicais formados a partir do iniciador, desfavorecendo as reações de combinação e de desproporcionamento [24]. Embora haja um aumento da concentração de radicais proporcionado pelo aumento da concentração de peróxido, a presença de uma maior quantidade de AM aumenta a probabilidade da ocorrência da reação de incorporação do AM, desfavorecendo as reações de acoplamento dos macrorradicais. Um número grande de reações ocorre simultaneamente, competindo entre si. Algumas podem ser favorecidas por parâmetros como estrutura do polímero, tempo de reação, temperatura de reação e nível de peróxido [56]. Observamos que a estrutura do polímero e o tempo da reação não afetam em nada o GF.

3.3.2.1 - PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

Segundo análise efetuada no item 3.3.2 concluímos que dois efeitos são realmente significativos: a % BPO e a % AM. Dois efeitos, tipo de polímero e tempo de reação, em nada influenciam nosso sistema. Diante desta conclusão eliminamos as colunas referentes a estas duas variáveis e obtivemos um planejamento fatorial completo em quadruplicata, conforme pode ser observado na Tabela 23. Quatro ensaios adicionais foram realizados, e estão indicados na Tabela 23 como pontos centrais.

Tabela 23 – Matriz do planejamento composto com ponto central e os valores de GF com as respectivas médias e variâncias

	BPO	AM	Grau de funcionalização (GF)				Média	Variância
AM- 1	-	-	0,92	0,97	1,08	0,99	0,99	0,004467
AM- 2	-	+	1,16	1,08	1,06	1,25	1,1375	0,007492
AM- 3	+	-	1,26	1,25	1,22	1,24	1,2425	0,000292
AM- 4	+	+	1,49	1,39	1,50	1,40	1,445	0,003367
Central	0	0	1,34	1,29	1,26	1,30	1,2975	0,001092

O planejamento fatorial completo apresentou uma estimativa para variância experimental com quinze graus de liberdade no valor de $s^2=0,003342$. O erro experimental obtido foi de $s = 0,0578$.

O valor encontrado para a variância associada a cada um dos efeitos foi de $\sigma^2_{y(\text{efeito})} = 0,0008355$. O erro padrão dos efeitos apresenta um valor de $0,028905$.

Os efeitos que apresentam significância estatística estão relacionados na Tabela 24, conforme discutido anteriormente. Para que o efeito seja considerado estatisticamente significativo deve apresentar um valor mínimo de $(2,131 \cdot 0,028905) = 0,062$. Lembrando que o erro padrão foi calculado seguindo todo procedimento descrito no item 3.2.2.

Tabela 24 – Efeitos estimados das variáveis estudadas e seus respectivos erros padrão.

EFEITO	EFEITO ESTIMADO
<i>Média global</i>	$1,2225 \pm 0,012926$
<i>% Anidrido Maléico (A)</i>	$0,175 \pm 0,028905$
<i>Tempo de reação (B)</i>	$0,28 \pm 0,028905$
<i>Interação AB</i>	$0,0275 \pm 0,028905$

Para descrever os efeitos e suas interações, adotamos um modelo linear. Os resultados obtidos para o polinômio ajustado estão relacionados na Tabela 25.

Tabela 25 – Coeficientes do modelo linear obtido para o sistema 40g/L (AM).

Coeficientes
$b_0 = 1,22$
$b_1 = 0,09$
$b_2 = 0,14$
$b_{12} = 0,014$

Conforme abordagem anterior, avaliar as incertezas é um fator bastante importante para que possamos estimar a flutuação das respostas e avaliar as previsões realizadas pelo modelo. Calculamos a incerteza associada à estimativa dos parâmetros e obtemos os seguintes valores: variância = 0,00021 e, elevando-se a matriz resultante a $\frac{1}{2}$, obtém-se então os erros padrões para os parâmetros b_0 , b_1 , b_2 , b_{12} . O valor obtido para o erro padrão foi de 0,0145.

A Equação 34 nos dá uma idéia do modelo linear que descreve o nosso sistema e os seus respectivos erros.

$$y(x_1, x_2) = 1,22 + 0,09 x_1 + 0,14 x_2 + 0,01 x_1 x_2 \quad (34)$$

$(\pm 0,0122) \quad (\pm 0,0145) \quad (\pm 0,0145) \quad (\pm 0,0145)$

Existe a necessidade de avaliar e quantificar a incerteza associada aos valores estimados e isto é feito definindo intervalos de confiança, através de uma distribuição *t-Student*. O intervalo de confiança foi construído segundo a Equação 25. Os intervalos obtidos a um nível de 95% de confiança e com quinze graus de liberdade estão relacionados na Tabela 26.

Tabela 26 –Intervalos de confiança para os coeficientes do modelo linear determinados para o sistema 40g/L (AM).

INTERVALOS DE CONFIANÇA
$b_0 = 1,20 \text{ a } 1,25$
$b_1 = 0,06 \text{ a } 0,12$
$b_2 = 0,11 \text{ a } 0,17$
$b_{12} = -0,17 \text{ a } 0,045$

Todos os resultados apresentados na Tabela 26, com exceção da interação, podem ser considerados como significativamente diferentes de zero, já que os limites apresentados são todos positivos, confirmando a existência de uma relação linear entre o GF e a % BPO, % de AM. Já a interação apresenta sinais opostos e, como nenhum dos valores num intervalo de confiança poderia ser mais provável que o outro, conclui-se que o valor verdadeiro de b_{12} seria provavelmente zero, anulando assim sua significância estatística.

A Equação 35 seria a que melhor descreveria o modelo linear.

$$y(x_1, x_2) = 1,22 + 0,09 x_1 + 0,14 x_2 \quad (35)$$

($\pm 0,0122$) ($\pm 0,0145$) ($\pm 0,0145$)

A análise de variância ou anova é um exame dos resíduos de grande importância para avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo. A Tabela 27 mostra anova.

Tabela 27 – Análise da variância para o ajuste do modelo $y(x_1, x_2) = 1,22 + 0,09 x_1 + 0,14 x_2$

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
1) BPO	0,12250	1	0,12250	6,65835
2) AM	0,313600	1	0,313600	3,84539
Interação 1 E 2	0,003025	1	0,003025	0,90524
Falta de ajuste	0,028125	1	0,028125	0,41646
Erro Puro	0,050125	15	0,003342	
Total	0,517375	19		

Através do coeficiente de determinação (R^2) do modelo, cujo valor máximo obtido pode ser *hum*, podemos avaliar a qualidade do ajuste do modelo.

$$R^2 = (SQ_R/SQ_T) = 0,439125/0,517375 = 0,85$$

O valor encontrado para o nosso modelo é de 85%, um valor razoavelmente baixo, evidenciando que o modelo apresenta um resíduo bastante grande. A variação efetivamente explicada pode ser expressa pela Equação 36:

$$SQ_T - SQ_{ep}/SQ_T = 90,3 \% \quad (36)$$

Este novo valor de 90,3%, que é a variação efetivamente explicada, foi comparado com o valor da razão, 3,59.

$$MQ_{regressão}/MQ_{resíduos} = 0,21805/0,004781 = 45,6$$

Achamos que $45,6 > F_{2,17} = 3,59$; descartamos a possibilidade de $\beta_1=0$. Este resultado indica que nossa regressão é estatisticamente significativa. Abaixo, podemos observar a figura da superfície de resposta para o sistema investigado. Podemos ainda avaliar a falta de ajuste do modelo, comparando-se o valor da razão entre a média quadrática devido a falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro:

$$MQ_{Faj}/MQ_{Ep} = 0,015575/0,03342 = 4,66$$

Com o valor do teste $F_{2,15} = 3,68$, podemos concluir que nosso modelo apresenta uma pequena falta de ajuste, o que nos leva a não considerá-lo para previsões quantitativa. Como a falta de ajuste é pequena, nosso modelo é satisfatório para direcionar novos experimentos, sendo útil para previsões semi-quantitativas.

Figura 32 – Superfície de resposta para o sistema AM 40g/L.

3.4 - POLIOLEFINAS MODIFICADAS COM ANIDRIDO MALÉICO 10g/L

3.4.1 - INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NO IR

A Figura 33 nos mostra dois espectros: O LLDPE-OCT (Virgem) com suas bandas características e o LLDPE-OCT (AM). Além das bandas características do LLDPE-OCT (Virgem), observa-se a presença de uma banda em 1711 cm^{-1} , atribuída ao grupo carbonila de ácidos carboxílicos, e duas outras bandas de média intensidade, em torno de 1784 cm^{-1} (atribuídas à deformação axial assimétrica do grupo C=O, dos anidridos cíclicos), e uma banda em torno 923 cm^{-1} , referente à deformação axial do grupo RC*.

Estas bandas sinalizam a funcionalização das poliolefinas. $\text{RC}^* = \text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}$

A Tabela 28 mostra as bandas características dos espectros obtidos para as amostras LLDPE-BUT E OCT funcionalizadas com AM.

Figura 33 – Espectros vibracionais no IR de filmes de LLDPE-OCT (Virgem) e LLDPE-OCT funcionalizado com AM (amostra AM-4).

Tabela 28– Tentativa de atribuição das principais bandas de absorção do espectro do LLDPE-OCT (AM)

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
2924 (média)	C-H	Estiramento
2850 (média)	CH ₃	Estiramento
1897 (fraca)	C=O Anidrido	Deformação axial simétrico
1784 (fraca)	C=O Anidrido	Deformação axial assimétrico
1713 (média)	C=O Ácido	Estiramento Assimétrico
1467 (forte)	CH ₂	Deformação angular simétrica
906 (fraca)	RC*	Deformação axial
719 (média)	CH ₂	Deformação angular assimétrico

3.4.2 –ANÁLISE DOS RESULTADOS do PLANEJAMENTO FATORIAL

Através da análise dos dados do planejamento 40 g/L, pudemos concluir que duas variáveis de entrada (tempo de reação e tipo de polímero) não apresentaram nenhum significado físico; a observação deste fenômeno permitiu eliminarmos estas duas variáveis e elaborar um planejamento fatorial composto central.

Objetivando obter a menor variabilidade possível entre as amostras e suas duplicatas, optamos por trabalhar em uma concentração de 10 g/L. Para evitar o fenômeno de reticulação observado na secagem a 130 °C das poliolefinas modificadas no sistema 40 g/L, a temperatura no processo de purificação foi reduzida a 90° C.

Portanto este sistema 10 g/L teve por objetivo analisar somente a influência de duas variáveis de entrada (% BPO, % AM) no fator resposta (GF).

Os ensaios foram realizados em duplicata. Já no ponto central quatro ensaios foram realizados. A Tabela 29 apresenta os valores médios, obtidos para os diferentes níveis e suas respectivas variâncias.

Tabela 29 – Matriz de planejamento para o ensaio de 10 g/L utilizando AM. Os valores médios de GF obtidos para os diferentes níveis, também são apresentados.

	BPO	AM	Grau de Funcionalização				Média	Variância
AM- 1	-	-	0,23	0,20	-	-	0,22	0,0005
AM- 2	-	+	0,54	0,50	-	-	0,52	0,0008
AM- 3	+	-	0,27	0,29	-	-	0,28	0,0002
AM- 4	+	+	0,7	0,57	-	-	0,64	0,0085
Central	0	0	0,48	0,48	0,42	0,46	0,46	0,0008

A análise dos dados deste planejamento mostra que a % AM e a % BPO são as variáveis que realmente apresentam algum significado físico, evidenciando que independente da concentração inicial da poliolefina, seja ela 10 ou 40 g/L, estes são realmente os efeitos principais que influenciam o sistema. Para o cálculo dos efeitos, a Equação 22 foi utilizada. Os efeitos obtidos estão relacionados na Tabela 30.

Tabela 30 – Efeitos estimados das variáveis estudadas e seu respectivo erro padrão.

EFEITOS	EFEITO ESTIMADO
MÉDIA	0,43 ± 0,0121
% BPO (A)	0,10 ± 0,02964
% AM (B)	0,33 ± 0,02964
Interação AB	0,03 ± 0,02964

Para que o efeito seja considerado estatisticamente significativo, o mesmo deve apresentar um valor mínimo de **0,070**. Para que cheguemos a este valor todo procedimento

apresentado no item 3.2.2 foi realizado. Nosso ensaio apresentou uma estimativa para variância experimental com sete graus de liberdade de $s^2 = 0,001764$. O erro experimental de cada observação foi de $s = 0,042$.

Para a variância associada a cada um dos efeitos, o valor encontrado foi de $\sigma^2_{y(\text{efeito})} = 0,0008821$. O erro padrão obtido é de $0,02964$. Multiplicando este valor pelo ponto de distribuição t-student com sete graus de liberdade em um intervalo de confiança de 95%, chegamos a $(2,365 \cdot 0,02964) = 0,007$.

A Figura 34 apresenta o GF em função da concentração de AM em dois níveis diferentes de BPO: um superior (20% círculo vermelho) e um inferior (5% círculo preto). Em ambas as concentrações de BPO, o GF aumenta com a % de AM. Quando os dois níveis são máximos (BPO 20%) e (AM 80%) obtemos os valores mais altos de funcionalização, conforme podemos observar na Figura 34. A metodologia estatística permitiu que observássemos a dependência destas duas variáveis com o mínimo de ensaios.

O GF utilizando 20% de BPO é superior ao GF obtido com 5% de BPO, indicando uma certa dependência do GF em relação ao BPO, justamente o resultado que observamos através da análise estatística. Esse aumento observado no GF, quando se utiliza o nível superior de BPO, pode estar intimamente ligado ao número de radicais formados. O BPO é um iniciador termicamente instável, sua decomposição gera dois centros ativos, indicado na Equação 1, que imediatamente atacam a (i) matriz polimérica, (ii) o agente funcionalizante e (iii) o solvente; estas reações ocorrem simultaneamente; portanto, espera-se o ataque preferencialmente ao carbono terciário da matriz, em virtude da sua estabilidade; o aumento no GF decorre do número de centros ativos disponíveis, susceptíveis há quaisquer tipos de reação; a presença do monômero em quantidades elevada acaba desfavorecendo as reações de propagação, combinação e desproporcionamento, em contrapartida elevam a possibilidade de reações indesejáveis como as reações de homopolimerização. A significância estatística da % de AM indica que elevando o nível de AM aumenta a probabilidade de choque dos mesmos com os macrorradicais poliméricos.

Figura 34 – GF em função da % de anidrido maléico, o círculo preenchido indica que neste nível utilizou-se a porcentagem mínima de BPO (5 %) enquanto o círculo vazio indica porcentagem máxima de BPO (20 %).

Admitindo que o nosso sistema seja descrito por uma função linear, adotamos o modelo estatístico apresentado na Equação 37.

$$y(x_1, x_2) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (37)$$

Os resultados obtidos para o polinômio ajustado estão relacionados na Tabela 31.

Tabela 31 – Apresenta os valores para os coeficientes do modelo linear.

Coeficientes
$b_0 = 0,43$
$b_1 = 0,045$
$b_2 = 0,165$
$b_{12} = 0,0125$

Conforme Equação 26 calculamos os estimadores dos parâmetros utilizando a estimativa da variância no ponto central s^2 no valor de 0,0008. Elevando-se a matriz resultante a $\frac{1}{2}$ obtém-se então os erros padrões para os parâmetros b_0 , b_1 , b_2 , b_{12} . A Equação

38 nos dá uma idéia do modelo linear que descreve o nosso sistema e os seus respectivos erros.

$$y(x_1, x_2) = 0,43 + 0,05 x_1 + 0,17 x_2 \quad (38)$$

(± 0,01210) (± 0,01482) (± 0,01482)

Existe a necessidade de avaliar e quantificar a incerteza associada aos valores estimados e isto é feito definindo intervalos de confiança, através de uma distribuição *t-Student*. O intervalo de confiança foi construído segundo a Equação 29. Os intervalos, obtidos a um nível de 95% de confiança com sete graus de liberdade = 2,365, foram:

Tabela 32 – Intervalos de confiança para os coeficientes do modelo linear, sistema 10 g/L.

INTERVALOS DE CONFIANÇA
$b_0 = 0,40 \text{ a } 0,46$
$b_1 = 0,01 \text{ a } 0,08$
$b_2 = 0,13 \text{ a } 0,20$

Todos os resultados apresentados na Tabela 32, com exceção da interação % BPO e % AM, podem ser considerados como significativamente diferentes de zero, já que os limites apresentados são todos positivos. Isto confirma a existência de uma relação linear entre o GF, % BPO e % de AM. Nosso sistema é descrito de maneira satisfatória pelo modelo linear.

Concluimos que quanto maior a % AM maior é o GF. A análise de variância ou anova é um exame dos resíduos de grande importância para avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo. A Tabela anova é mostrada abaixo.

Tabela 33 – Análise da variância para o ajuste do modelo $y(x_1, x_2) = 0,43 + 0,09 x_1 + 0,33 x_2$.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
(1) BPO	0,016200	1	0,016200	9,2195
(2) AM	0,217800	1	0,217800	123,9512
Falta de ajuste	0,007267	2	0,003633	2,0678
Erro Puro	0,012300	7	0,001757	
Total	0,253567	11		

Através do coeficiente de determinação (R^2) do modelo, cujo valor máximo obtido pode ser hum.

$$R^2 = (SQ_R/SQ_T) = 0,234/0,254 = 0,92$$

O valor encontrado para o nosso modelo é de 92%. A variação efetivamente explicada pode ser expressa pela relação abaixo:

$$SQ_T - SQ_{ep}/SQ_T = 95,3 \%$$

Foi com este novo valor que a variação efetivamente explicada, 95%, foi comparada. O valor da razão é de 30,26.

$$MQ_{regressão}/MQ_{resíduos} = 0,117/0,00539 = 21,7$$

Achamos que $21,7 > F_{2,9} = 4,26$. Neste trabalho, a razão entre as médias quadráticas, devido à regressão e ao resíduo, é maior que o valor tabelado encontrado no teste F, indicando que nossa regressão é estatisticamente significativa. Podemos ainda avaliar a falta de ajuste do modelo, comparando-se o valor da razão:

$$MQ_{Faj}/MQ_{Ep} = 0,003633/0,001757 = 2,07$$

Como o valor calculado é menor do que o valor apresentado pelo teste F ($F_{2,7} = 4,74$), concluímos que o modelo linear descreve bem o nosso sistema. Nosso modelo não apresenta falta de ajuste, o que nos leva considerá-lo em possíveis previsões. Como não há falta de ajuste o modelo mostra-se satisfatório para direcionar novos experimentos, sendo útil para previsões quantitativas.

Podemos observar na Figura 35 a superfície de resposta para o sistema AM 10g/L.

Figura 35 – Superfície de resposta para o sistema 10g/L.

A Figura 36 representa os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais observados para o sistema onde as poliolefinas foram modificadas com AM em uma concentração de 10 g/L.

Figura 36 – Superfície de resposta para o sistema 10g/L.

Podemos concluir que o objetivo proposto para realização deste ensaio, foi alcançado. Primeiramente queríamos obter amostras com a menor variabilidade possível entre seus valores duplicados; segundo, as amostras não sofreram reticulação. Para visualizar estes dois pontos fundamentais, compare a Figura 36 com as amostras obtidas para o ATF, Figura 18.

Os valores encontrados para o sistema 10 g/L apresentam ajuste a curva de regressão, o que torna o ajuste do modelo muito mais satisfatório.

3.4.3 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (10 g/L)

As curvas (DSC) mostram a variação do fluxo de calor em função da variação da temperatura. Na Figura 37, observa-se a temperatura de fusão do LLDPE-BUT e LLDPE-OCT "virgens" e as respectivas poliolefinas modificadas em diferentes graus de funcionalização.

Figura 37 – Curvas de DSC para as poliolefinas virgens e modificadas com AM.

Observando os resultados apresentados na Tabela 34, nota-se uma diminuição da temperatura de fusão; este fenômeno torna-se mais acentuado com o aumento do GF. Os ensaios foram realizados em três níveis diferentes de funcionalização: um nível inferior, intermediário e um superior. Os valores obtidos para os respectivos GF são: (AM3 - 0,27 /AM2 - 0,54/AM4 - 0,70).

Tabela 34 - Temperatura de fusão cristalina para as poliolefinas com diferentes graus de enxertia e a variação de temperatura em relação ao polímero virgem.

AMOSTRA	$T_m (^{\circ}\text{C})$	$\Delta t (^{\circ}\text{C})$
LLDPE-BUT	120.2 $^{\circ}\text{C}$	
LLDPE-OCT	122.2 $^{\circ}\text{C}$	
AM-BUT – GF – 0.27	119.5 $^{\circ}\text{C}$	0.7 $^{\circ}\text{C}$
AM-BUT – GF – 0.54	118.8 $^{\circ}\text{C}$	1.4 $^{\circ}\text{C}$
AM-OCT - GF – 0.70	118.9 $^{\circ}\text{C}$	3.3 $^{\circ}\text{C}$

Em virtude de uma maior funcionalização, a estrutura cristalina original sofre um desarranjo estrutural maior, ou seja, este desarranjo provocado pela presença do AM promove um aumento da região amorfa, o que é indicado pela diminuição da T_m ; este novo arranjo estrutural vem confirmar que realmente a poliolefina foi modificada pelo agente funcionalizante. Observamos uma diminuição na T_m que pode atingir até 3,3 $^{\circ}\text{C}$. Esta diminuição foi chamada de ΔT , a qual foi calculada pela diferença entre T_m da poliolefina virgem e funcionalizada, como mostra a Tabela 34.

3.4.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

Os difratogramas (Figura 38) nos dão uma idéia do efeito da inserção dos grupos AM na estrutura cristalina do polímero. Observa-se uma alteração na intensidade dos picos nos difratogramas quando comparados com o polímero virgem.

Observando a Figura 38, notamos que o difratograma referente à amostra AM – 4 maior grau de funcionalização - apresenta um comportamento distinto das demais poliolefinas modificadas; acreditamos que um eventual erro na análise tenha ocorrido. Em consequência deste fenômeno descartamos a amostra para eventuais análises comparativas.

A Tabela 35 apresenta a área, posição, largura e altura dos picos obtidos a partir dos difratogramas da poliolefina virgem e das poliolefinas modificadas. Lembrando que as poliolefinas funcionalizadas com AM identificadas como AM 3 (baixa enxertia) e AM 2 (média enxertia) foram funcionalizadas utilizando como matriz o LLDPE-BUT. Os valores foram

obtidos integrando os picos (110), (200) e o halo amorfo, utilizando a função lorentziana, conforme Figura 39.

Figura 38 – Difratoograma para o LLDPE-BUT e OCT (VIRGENS) e poliolefinas modificadas com AM e os seus respectivos planos de difração.

Figura 39 – Difratoograma poliolefina modificada (AM 2) deconvolução realizada segundo função Lorentziana.

Tabela 35 – Área (u.a.), posição (grau), largura (u.a.) e altura (u.a.) dos picos característicos dos difratogramas obtidos a partir de ajustes com uma função Lorentziana para a poliolefina virgem e modificada, o GF do AM2 e AM3 é respectivamente 0,54 e 0,27.

	Área			Posição			Largura			Altura		
	Alo	110	200	Alo	110	200	Alo	110	200	Alo	110	200
LLDPE-BUT	1,23E5	181199	27667	19,319	21,313	23,649	5,5971	0,77954	0,81198	13995	14863	21693
AM 3	1,05E5	9736,4	7977,8	19,147	21,353	23,423	6,4019	1,0726	1,1616	10432	5779,1	4372,1
AM 2	96217	14027	12478	19,154	21,333	23,541	6,0623	1,5381	1,2007	10104	5805,5	6615,6

Os dados da Tabela 35 mostram que a inserção dos grupos AM não causa deslocamento dos picos correspondentes aos planos de difração, mas causam uma diminuição na intensidade dos picos de aproximadamente 50%, no caso do AM 3, e de aproximadamente 90%, no caso do AM 2. Esta diminuição é o reflexo da perturbação causada pelos grupos AM inserido nos domínios cristalinos. Durante o processo de reprecipitação de um polímero semicristalino a partir do seu estado fundido ou em solução, as cadeias poliméricas tendem a se organizar espacialmente de forma regular, mantendo a estrutura original; a presença de um grupo polar interfere neste processo e conseqüentemente aumenta a região amorfa do polímero, diminuindo a T_m , conforme abordamos no item 3.4.4. Este fenômeno é corroborado com o aumento bastante acentuado da área pertencente ao halo-amorfo.

3.4.5 – ÂNGULO DE CONTATO

Medidas de ângulo de contato foram realizadas para o LLDPE-OCT, LLDPE-BUT e para as amostras funcionalizadas AM 3 (GF = 0,27), AM-2 (GF = 0,54) e o AM-4 (GF = 0,70) após a purificação.

Tabela 36 – Teste de molhabilidade das poliolefinas virgens e funcionalizadas com AM, utilizando água como líquido e vidro como substrato.

	H ₂ O			
	GF	$\theta_{\text{avanço}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{recesso}} (^{\circ})$	$\Delta\theta (^{\circ})$
LLDPE-BUT		90 ± 0	89 ± 1	1
LLDPE-OCT		90 ± 2	85 ± 3	5
LLDPE-AM 3	0,27	95 ± 4	84 ± 2	11
LLDPE-AM 2	0,54	99 ± 3	90 ± 6	9
LLDPE-AM 4	0,70	87 ± 1	82 ± 5	5

A Tabela 36 mostra que não houve aumento na molhabilidade na superfície do filme, ao contrário, no caso das amostras AM 3 e AM 2 os ângulos de contato aumentam com relação as poliolefinas virgens. Este fato pode ser atribuído a uma possível reorientação dos

grupos polares em favor do substrato (vidro), processo este que ocorre durante a cristalização do polímero.

Em vista deste fato o substrato foi hidrofobizado. Os discos de vidro foram revestidos com poli(tetrafluoroetileno) para evitar possíveis efeitos de reorientação dos grupos. Duas amostras foram preparadas sobre o poli(tetrafluoroetileno): o LLDPE-OCT virgem e a poliolefina com maior GF (AM 4). Os seguintes resultados foram observados:

Tabela 37 – Medidas de molhabilidade do LLDPE-OCT e da poliolefinas funcionalizadas com AM (AM –4) no seu GF máximo, utilizando água como líquido e teflon® como substrato.

	GF	H ₂ O		
		$\theta_{\text{avanço}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{recesso}} (^{\circ})$	$\Delta\theta (^{\circ})$
TEFLON®		126 ± 1	90 ± 0	36
LLDPE-OCT		103 ± 2	67 ± 4	36
LLDPE-AM 4	0,70	93 ± 7	76 ± 5	17

Os resultados apresentados na Tabela 37 indicam que há um aumento na molhabilidade da superfície da amostra AM 4, com relação ao LLDPE-OCT virgem.

Comparando estes valores com os valores de ângulo de contato obtidos quando o vidro é utilizado como substrato, pode-se concluir que há orientação preferencial dos grupos polares para o substrato, quando este é hidrofílico. Entretanto, quando o substrato é hidrofóbico, como o teflon®, os grupos tendem a se orientar para o ar, aumentando a molhabilidade. Os valores de histerese $\Delta\theta$ são mais altos quando o teflon® é utilizado como substrato. O teflon® é mais rugoso do que o vidro, causando a formação de filmes poliméricos também mais rugosos.

3.4.6 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NO GF

O estudo sobre o efeito da concentração de poliolefina no GF foi elaborado para quatro concentrações diferentes (10, 20, 30 e 40 g/L). A estimativa do GF foi feita considerando três modos diferentes: (i) medidas das alturas utilizando a régua como instrumento, (ii) medida das alturas utilizando o software do equipamento Bomen e (iii) medidas das áreas dos picos utilizando software do equipamento Bomen.

A Figura 40 mostra que o GF aumenta de forma exponencial até a concentração de 30 g/L; a seguir, um patamar parece ser alcançado. Um sistema mais concentrado favorece o GF, já que concentrações elevadas de poliolefina aumentam a probabilidade de formação de sítios nos carbonos terciários da matriz polimérica, em virtude da abstração de

átomos de hidrogênio da matriz pelo radical fenila gerado na cisão homolítica do iniciador. Esses macrorradicais podem sofrer choques com grupos AM; conseqüentemente, favorecendo o processo de funcionalização.

Figura 40 – Dependência do GF em função da concentração de poliolefina em g/L. O quadrado indica que a régua foi utilizada como instrumento de medida, o triângulo indica que as medidas foram efetuadas utilizando o software da Bomen enquanto o círculo indica a medida das áreas utilizando o software da Bomen.

3.5 - ANÁLISE FINAL

A Figura 41 representa o GF em função das razões molares (AM/BPO) ou (ATF/BPO), respectivamente. Os pontos indicados representam os níveis em que as poliolefinas foram preparadas seguindo as matrizes apresentadas nas Tabelas 9, 21 e 29. As razões molares podem ser encontradas na Tabela 5. Exemplificando, AM-4 (sistema 40 g/L) é obtido com nível máximo de AM (+) e nível máximo de BPO (+). A razão molar neste nível é de 9,89 e o GF encontrado é de 1,44.

Figura 41 – GF em função da razão molar (AM ou ATF/BPO) . O círculo preenchido indica o sistema onde as poliolefinas são modificadas com AM (40g/L), o círculo vazio representa o LLDPE-AM (10 g/L) e o quadrado LLDPE-ATF (40g/L)

Analisando a Figura 41 e os resultados apresentados na Tabela 38, notamos o mesmo comportamento para os dois sistemas onde as poliolefinas foram modificadas com AM (40 g/L e 10 g/L). O GF atinge o máximo na razão molar de 9,89 quando os dois níveis são máximos; quando os níveis são mínimos, há uma queda que varia de 30% até 150% no GF.

Através da análise dos resultados do planejamento experimental, concluímos que em ambas concentrações, 10 ou 40g/L (AM), duas variáveis apresentaram significância estatística: a % de BPO e a % de AM. Em ambas concentrações, quando os níveis de BPO e AM são máximos, o GF é alto. Em níveis mínimos de BPO e AM observa-se uma redução no GF.

Tabela 38 – Razão molar (AM ou ATF/BPO) e os respectivos GF para os três sistemas discutidos até este ponto.

Razão Molar (AM ou ATF/BPO)	GF (ATF)	GF (AM 40g/L)	GF (AM 10 g/L)
2,47	0,27	1,11	0,28
9,89 (nível min de BPO e AM)	0,52	1	0,215
9,89 (nível max de BPO e AM)	0,41	1,44	0,64
39,5	0,09	1,24	0,52

Em níveis máximos o sistema encontra-se repleto de possíveis sítios disponíveis ao ataque, o que favorece as reações subseqüentes à decomposição do peróxido.

Os peróxidos são susceptíveis à decomposição por diferentes mecanismos homolíticos. A velocidade de desaparecimento do peróxido é maior em soluções concentradas. Dois mecanismos de decomposição ocorrem preferencialmente, um unimolecular e um induzido. A decomposição unimolecular tem início com a cisão da ligação peroxídica. Esses radicais podem atacar outras moléculas presentes no sistema, iniciando processos que envolvem outros radicais. Já na decomposição induzida ocorre o ataque dos radicais aos peróxidos, gerando sua decomposição. Estes radicais podem ser do próprio peróxido ou radicais secundários resultantes de reações subseqüentes [61].

Chegamos a uma mesma justificativa para dois fatos experimentais observados: (i) o GF é maior no sistema mais concentrado; (ii) os níveis que apresentam valores máximos de BPO e AM apresentaram um maior GF. A justificativa para esta afirmação é baseada na concentração de radicais. Em soluções concentradas o número de sítios suscetíveis ao ataque dos radicais formados durante a iniciação é maior, conseqüentemente a probabilidade de encontro desses radicais acaba sendo favorecida, resultando em um maior GF. Fica evidente a importância da concentração de iniciador e do agente funcionalizante e do polímero no processo de modificação de poliolefinas.

As poliolefinas funcionalizadas com ATF apresentam um comportamento distinto ao das poliolefinas modificadas com AM.

4 - CONCLUSÕES

Este trabalho teve por finalidade avaliar a influência do tamanho dos comonômeros buteno e octeno e o tipo de agente funcionalizante no processo de funcionalização em solução do polietileno linear de baixa densidade. O planejamento fatorial foi escolhido como metodologia para avaliar a significância estatística de quatro variáveis: % do agente funcionalizante (AM ou ATF), % iniciador (BPO), tipo de comonômero (LLDPE-BUT, LLDPE-OCT) e o tempo de reação.

O grau de funcionalização (GF) foi determinado por espectroscopia vibracional no infravermelho. Os efeitos do GF sobre o grau de cristalinidade das amostras foram determinados por difração de raios-X, sobre o comportamento térmico das amostras por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

As principais conclusões estão descritas abaixo.

a) A funcionalização das poliolefinas modificadas com AM se mostrou mais eficiente do que com ATF, em virtude da maior reatividade do ATF, o que o torna mais susceptível a reações paralelas como a homopolimerização e/ou reticulação. A espectroscopia vibracional no IR mostrou-se muito eficiente na determinação do GF.

b) Segundo a análise dos dados obtidos através do planejamento fatorial, podemos concluir que duas variáveis apresentaram significância estatística: % BPO e % AM. As poliolefinas modificadas com ATF apresentaram duas variáveis com significado físico: o tempo da reação e a interação existente entre o tempo de reação e a % de ATF.

c) No comportamento térmico das poliolefinas modificadas com AM e ATF observamos uma redução de até 3,3°C e 4,3°C respectivamente, na temperatura de fusão.

Este fenômeno se deve ao processo de recristalização. Nessa recristalização acontece a formação de imperfeições ou defeitos na estrutura cristalina original, que podem ser de rede (como deslocamentos de torção ou de translação, empilhamento desordenado etc.) ou peculiares às macromoléculas (como ramificações, extremidades frouxas, configuração, encadeamento, emaranhado de cadeias, dobras imperfeitas etc.). Essas imperfeições acabam promovendo um maior grau de desordem na cristalinidade e um aumento da região amorfa do polímero, exigindo da poliolefina modificada uma energia térmica menor para promover o desaparecimento da sua nova fase cristalina. E isso porque, após a recristalização, o polímero não consegue obter a mesmo grau de cristalinidade anterior (memória), em decorrência de alterações na sua composição química, na sua constituição, configuração e conformação, pela inserção dos novos grupos AM e ATF.

d) Alterações causadas na estrutura cristalina do polímero pela inserção dos grupos ATF foram quantificadas através da deconvolução dos picos de difração apresentados pelas poliolefinas. Os picos foram integrados segundo uma função Lorentziana. A posição, a altura e a largura dos picos foram avaliadas.

Notamos que não ocorre deslocamento dos máximos da difração e tampouco do halo amorfo, mas o arranjo espacial original sofre com a inserção do agente funcionalizante. A área do pico representada pelo plano (110) do LLDPE –BUT é reduzida pela metade, enquanto no plano (200) a redução é três vezes maior. Portanto, a inserção do agente funcionalizante desestrutura o retículo cristalino.

A presença do ATF grupo volumoso interfere com mais intensidade no arranjo cristalino do que o AM, provocando alterações visíveis na estrutura cristalina original. A difração permite que tracemos um paralelo com os resultados obtidos pela calorimetria (DSC); quanto maior o GF maior o desarranjo estrutural.

A inserção dos grupos AM promove grande alteração na estrutura cristalina original. Não observamos deslocamento dos picos correspondentes aos planos de difração, mas notamos uma diminuição bastante acentuada em sua intensidade. Esta diminuição é o reflexo da desestruturação causada pelo AM nos domínios cristalinos. Durante o processo de recristalização de um polímero semicristalino, a partir do seu estado fundido ou em solução, as cadeias poliméricas tendem a se organizar espacialmente de forma regular, mantendo a estrutura original. A presença de um grupo polar interfere neste processo e conseqüentemente aumenta a região amorfa do polímero, diminuindo a T_m .

e) Observa-se que o aumento no GF promove uma maior molhabilidade da superfície, indicando uma maior interação dos grupos polares enxertados com a água. Os valores altos de $\Delta\theta$ indicam alta rugosidade e ou heterogeneidade química da superfície.

f) O tamanho do comonômero não influencia o GF.

g) Apesar do processo de funcionalização com ATF ter sido satisfatório, esbarramos em um novo problema: a alta variabilidade do sistema. Esta pode estar associada a:

- fração de material reticulado;
- agitação ineficiente;
- características inerentes ao polímero; e/ou
- sistema de extração.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] BETTINI, P.H.S; AGNELLI, M.A.J; - ***Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. effect of maleic anhydride and peroxide concentration on the reaction.*** *J. Applied. Polymer Science*, Vol. 74; p.247-255, 1999.
- [2] KROSCWITZ, J. - ***Encyclopedia of polymer science and Engineering 1985.*** New York - Vol. 6; p. 383-513
- [3] MAURANO, F.H.C; GALLAND, B.G; e MAULER, S.R; - ***Influência da estrutura de diferentes copolímeros de etileno e alfa-olefinas na funcionalização com anidrido maléico.*** *Polímeros: Ciência e tecnologia*, p.79-98, 1998.
- [4] WU. S; ***Polymer Interface and Adhesion***; Marcel Dekker; New York, 1982.
- [5] MARTIN, R.A; DENES, S.F; AND MATTOSO, C.H.L; ***Tratamento por plasma promove melhor adesão entre PEAD e fibras naturais.*** *Plástico industrial*. Jul/2001.12, p. 106-115.
- [6] RANGANATHAN, S; BAKER, E.W; RUSSEL, E.K; AND WHITNEY, R.A; ***Peroxide initiated maleic anhydride grafting: Structural studies on éster-containing copolymer and related substrates.*** *J. Polymer Science: Part A*. Vol. 37; p.1609-1617, 1999.
- [7] WATANABE, Y; e HATAKEYAMA, T; ***Adhesive property of polypropylene modified with maleic anhydride by extrusion molding.*** *J.Applied. Polym Sci.*, Vol. 37; p.1141-1145, 1989.
- [8] LIU, C.N; BAKER, E.W; AND RUSSELL, E.K; ***Functionalization of polyethylenes and their use in reactive blending.*** *J. Applied. Polymer Science.*, Vol. 41; p.2285-2300, 1990
- [9] RANGANATHAN, W.E; BAKER, K.E; RUSSEL, R.A.W; ***Peroxide-initiated grafting of maleic anhydride onto linear and branched hydrocarbons.*** *J. Polymer Science: Part A*. Vol. 37; p.3817-3825, 1999.
- [10] LIN. W.C; LEE, L.W; ***An investigation on the modification of polypropylene by grafting of maleic anhydride based on the aspect of adhesion.*** *J. Applied. Polymer Science*. Vol. 70; p. 383-387, 1998
- [11] ROOVER, B; SCLAVONS, M; CARLIER, V; DEVAUX, J; LEGRAS, R; AND MOMTAZ. A; ***Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene.*** *J. Polymer Science: Part A*. Vol. 33; p.829-842, 1995.

- [12] SCLAVONS.M; CARLIER. V; ROOVER. DE B; FRANQUINTE, P; DEVAUX, J; AND LEGRAS, L; ***The anhydride content of some commercial PP-g-MA FTIR and titration.*** *J. Applied.Polym Sci.* Vol 62; 1205-1210, 1996.
- [13] BARRA. O.M.G; CRESPO. S.J; BERTOLINO. R.J; SOLDI. V; AND PIRES. N.T.A; ***Maleic anhydride grafting on EPDM: Qualitative and quantitative determination.*** *J. Braz.Chem.Soc.*, Vol. 10; número 1, 31-34,1999.
- [14] ZERROUKHI. A; CINCU. C; MONTHEARD. P.J; ***Substituted styrenes-maleic anhydride copolymers measurements of the reactivity ratios with high conversions and relations between molecular masses and viscosity.*** *J. Applied Polymer Science*, Vol. 71; 1447-1454, 1999.
- [15] DUVAL. J; SELLITTI. C; MYERS. C; HILTNER, A; AND BAER. E; ***Interfacial effects produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers.*** *J. Applied Polymer Science*, Vol. 52; p. 207-216, 1994.
- [16] SEVERINI. G; PEGORARO. M; YUAN. L; RICCA. G; FANTI. N; ***Free radical grafting of maleic anhydride in vapour phase on polypropylene film.*** *Polymer*, Vol. 40; 7059-7064, 1999.
- [17] YOON. H; LEE. W.H; PARK. O.O; ***Properties of Poly(ethylene terephthalate) and Maleic Anhydride-grafted polypropylene blends by reactive processing.*** *J. Applied Polymer Science*; Vol.70; 389-395, 1998.
- [18] LADAVIERE. C; DELAIR. T; DOMARD. A; PICHOT. C; MANDRAND. B; ***Studies of the thermal stability of maleic anhydride co-polymer in solution aqueous.*** *Polymer Degradation and Stability.* Vol.65; 231-241, 1999.
- [19] BIKIARIS. D; PRINOS. J; DOUTSOUPOULOS. K; VOUROUTZIS. N; PAVLIDOU. E; FRANGIS. N; PANAYIOTOU. C; ***LDPE plasticized starch blends containing PE-gMA copolymer as compatibilizer.*** *Polymer Degradation and Stability.* Vol. 59; 287-291, 1998.
- [20] VALDES. S.S; RADA. P.J.C; QUINTANILLA. L.L.M; ***Polyethylene grafted maleic anhydride to improve wettability of liquid on polyethylene films.*** *J. Applied Polymer Science*, Vol. 79; 1802-1808, 2001.
- [21] MOAD. G; ***The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion.*** *Progress in Polymer Science.* Vol. 24, 81-142, 1999.
- [22] GABARA. W; POREJKO. S; ***Grafting in reaction of polyethylene and poly(maleic anhydride).*** *J. Polymer Science.* Vol. 5; 1539-1545 (1967).
- [23] LOAN. D.L; ***Peroxide Crosslinking of ethylene-propylene rubber.*** *J. Polymer Sci.* Vol 2 3053-3066, 1964.

- 24] MACHADO.V.A, COVAS.A.J, DUIN.V.M, ***Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting.*** *Polymer*. Vol. 42; 3649-3655, 2001.
- 25] PREMPHET. K; CHALEARMTHITIPA. S; ***Melt grafting of maleic anhydride onto elastomeric ethylene-octene copolymer by reactive extrusion.*** *Polymer Engineering and Science*. Vol. 41; 1978-1986, 2001.
- 26] SUWANDA. D; BALKE. T.S; ***The reactive modification of polyethylene I: the effect of low initiator concentrations molecular properties.*** Vol. 33; 1585-1591, 1993.
- 27] SCLAVONS. M; FRANQUINET. P; CARLIER. V; VERFAILLIE. G; FALLAIS. I; LEGRAS. R; LAURENT. M; THYRION. C.F; ***Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy.*** *Polymer*. Vol. 41; 1989-199, 2000.
- 28] GÁSCUE. R.B; MÉNDEZ. B; MANOSALVA. L.J; LPEZ. J; QUITERIA. S.R.V; MÜLLER. J.A; ***Experimental analysis of the grafting products of diethyl maleate onto linear and branched polyethylenes.*** *Polymer*. Vol 43; 2151-2159, 2002.
- 29] XIE. Q.H; FENG. S.D; GUO. S.J; ***Solution maleation of EPDM and blending of acetal copolymer with rubber using maleated EPDM as compatibilizer.*** *J. Applied.Polymer.Science*. Vol. 64; 329-335, 1997.
- 30] BETTINI. P.H.S; AGNELLI. M.A.J; ***Grafting of maleic anhydride by reactive extrusion.*** *J. Applied. Polymer Science*. Vol. 85; 2706-2717, 2002.
- 31] IHM. J.D; WHITE. L.J; ***Interfacial tension of polyethylene/polyethylene terephthalate with various compatibilinz agents.*** *J. Applied. Polymer. Science*. Vol. 60; 1-7, 1996.
- 32] REINHARDT. S; STEINERT. V; WENER. K; ***Investigations on the dissociation behaviour of hydrolyzed alternating copolymers of maleic anhydride and propene – I - Pontentiometric titrations.*** *Euro.Polym.J*. Vol. 32; 935-938, 1996.
- 33] CHOI. H.M; WANG. H.K; KOO. M.C; CHOI. S.Y; CHUNG. J.I; ***Synthesis and caracteriztion of maleated polyethylene/clay nanocomposistes.*** *Polymer*. Vol. 42; 9819-9826, 2001.
- 34] ***Encyclopedia polymer science and engineering.*** 2ª ed. ETHYLENE-POLYMERS Vol. 6; p.433-446
- 35] GAYLORD. G.N; MEHTA. R; KUMAR. V; AND TAZI. M; ***High Density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors.*** *J. Applied. Polymer Science.*, Vol. 38; p.359-371, 1989.

- [36] GAYLORD. G.N; MEHTA. R; **Peroxide-catalyzed grafting of maleic anhydride on molten polyethylene in the presence of polar organic compounds.** *J. Polymer Science: Part A.* Vol. 26; p.1189-1198, 1998.
- [37] GAYLORD. G.N; MEHTA. R; DORAISWAMY. R.M; AND KUMAR. V; **Maleation of linear low-density polyethylene by reactive processing.** *J. Applied. Polymer Science*, Vol. 44; p.1941-1949, 1989
- [38] WANG. C; CHU. C.M; LIN. L.T; LAI. M.S; SHIH. H.H; YANG. C; **Microstructures of a highly short chain branched polyethylene.** *Polymer.* Vol. 42; 1733-1741, 2001.
- [39] GABRIEL. C; LILGE. D; **Comparison of different methods for the investigation of the short chain branching distribution of LLDPE.** *Polymer.* Vol. 42; 297-303, 2001.
- [40] CHEN. F; SHANKS. R; AMARASINGHE. G; **Miscibility behavior of metallocene polyethylene blends.** *J. Applied. Polymer. Science* Vol. 81; 2227-2236, 2001.
- [41] CERRADA. L.M; BENAVENTE. R; PEÑA. B; PÉREZ. E; **The effect of thermal treatment on the structure and relaxation processes of olefinic polymer synthesized with metallocene catalysts.** *Polymer.* Vol. 41; 5957-5965, 2000.
- [42] MORRISON. R; BOYD. R; **Química Orgânica. 6ªed. Editora Fundação calouste gulbenkian.**
- [43] BISGAARD. S; **A mechanism for achieving better experiments.** *Quality Engineering.* Vol. 11; p.645-649, 1999.
- [44] BOX, P.E.G; **The importance of practice in the development of statistics.** *Technometrics.* Vol. 25; 1-7, 1984.
- [45] NETO. B.B; SCARMIO. S.I; BRUNS. E.R; **Como fazer experimentos.** Ed. Unicamp. 2001.
- [46] TURI, A.E; **Thermal characterization of polymer materials.** 1981, New Jersey.
- [47] WENDLANTDT. M.W; **Thermal Analysis.** 3ª Ed. Vol. 19; 1985.
- [48] COLTRO. L; ALVES. V.M.R; **Tratamento superficial de filmes flexíveis por plasma.** *BOLETIN TÉCNICO DO CENTRO DE TECNOLOGIA DE EMBALAGENS.* Vol. 13, p. 4-7, 04/05/06/2001
- [49] BOUALI. B; GANACHAUD, F; CHAPEL. P.J; PICHOT. C; LANTERI. P; **Acid Base approach to latex particles containing specific group based on wettability measurements** *J.Colloid and Interface Science.* Vol. 20; p.81-89, 1998.
- [50] CANEVAROLO. V.S; **Ciência dos polímeros.** Ed. Artiber. 2002.

- [51] HALLIDAY. D; RESNICK. R; *Fundamentos de física – ótica e física moderna*. Vol. 4; 1991.
- [52] SILVERSTAIN. M.M.R; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6ª ed, 2000.
- [53] ALMEIDA. T.A; *Obtenção de superfícies hemocompatíveis por meio da modificação de materiais poliméricos pela radiação ionizante*. Dissertação de Mestrado, 2000, IPEN.
- [54] BILLMEYER. W.F; *Textbook of polymer science*. 3ª ed. New York.
- [55] ADROSC. R; *Melting and crystallization of poly(ethylene-co-octeno) measured by modulated d.s.c and temperature resolved x- ray diffraction*. Polymer. Vol. 40; 2805-2812, 1999.
- [56] MANO. E; *Introdução a polímeros* 3ª ed. 1988.
- [57] COLLAR. P.E; COFRADES. G.A; LAGUNA. O; ARESO. S; MARTÍNEZ. G.M.J; *Thermal and morphological studies isotactic polypropylene containing p-phenylen-bis maleamic acid grafted groups*. European Polymer j.. Vol. 36; 2265-2274, 2000.
- [58] BAKER. E.M.A; WINDLE. H.A; *Evidence for a partially ordered component in polyethylene from wide angle x –ray diffraction*. Polymer. Vol. 42; 667-680, 2001.
- [59] CSER. F; *About the lorentz correction used in interpretation of small angle x-ray scattering dat of semicrystalline polymers*. J. Applied. Polymer. Science. Vol. 80; 358-366, 2001.
- [60] McCLELLAND.F.J, JONES.W.R, LUO.S, SEAVERTSON.M.L, *A practical guide to FTIR photoacoustic spectroscopy*.
- [61] PRYOR. A.W; *Introdução ao estudo dos radicais livres*. Ed. Edgard Bluncher, 1970.

LIV.	<i>Química / Autor</i>
N. E.	<i>—</i>
DATA	<i>10/12/2003</i>
PREÇO	<i>—</i>
TOMBAMENTO	<i>11/12/03</i>

1-20563

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Data:	<i>10 / 12 / 03</i>
Lilacs:	<i>—</i>
Dedalus:	<i>1350332</i>
MFN:	<i>26245</i>
Terminal:	<i>OK</i>