Universidade de São Paulo

Instituto de Química

COMPÓSITOS FORMADOS POR
POLIETILENO MODIFICADO E CELULOSE:
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Romeu Casarano

Tese de Mestrado

Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri

Orientadora

São Paulo – SP

2004

Agradeço aos meus pais, Ettore Casarano e Iracema Tagliari Casarano, às minhas irmãs, Isabel Cristina Casarano e Sonia Maria Casarano (in memoriam) e aos meus sobrinhos, Erico Vinicius Casarano Moraes e Patrícia Monteiro, pelo apoio, carinho e incentivo.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri, pela oportunidade e confiança prestada a mim na execução deste trabalho.

À Profa. Dra. Daisy de Brito Rezende, pela oportunidade que me foi dada de iniciar o Mestrado nesta instituição.

Aos colegas de Laboratório, nomeadamente, Alliny, André, Arlete, Caio, Juliana, Karina, Lizandra, Sabrina e, em especial, ao Paulo Guilherme e à Priscila, pelos bons momentos desfrutados e pelas colaborações dadas.

À Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette e aos seus técnicos, nomeadamente, Juliana, Sendy, Rafael e Roger, EPMT-USP, pelas contribuições dadas à realização desta Tese.

Aos Profs. Drs. Josef Wilhelm Baader e Luiz Henrique Catalani, assim como aos seus respectivos alunos e ao técnico Luiz, pelas contribuições dadas para a realização desta Dissertação.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, ao Laércio e ao Luiz, pelas contribuições dadas para a realização desta Dissertação.

Ao Dr. Arnaldo Antonio Couto e ao Mariano, IPEN, por permitirem a realização dos ensaios de tração.

À Selma e ao Nelson, IPT, por emprestarem o cunho para cortar os corpos de provas para os ensaios de tração.

À Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini, IFUSP, pela realização dos ensaios de XRD.

À Profa. Dra. Patrícia Helena Lara dos Santos Matai e aos técnicos Antonio Carlos e Marcelo, EPQI, por possibilitarem a realização dos ensaios de MFI.

Ao Eng. Sérgio D. Almeida, Politécnico-SP, pelo fornecimento das amostras de polietileno.

Às agências de fomento à pesquisa, Capes, pela bolsa de estudo, e Fapesp, pela verba indireta.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos e aos seus alunos, pela realização dos ensaios de TG e DSC.

Aos Profs. que ministraram as disciplinas de Pós-Graduação, pela dedicação.

Índice

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	iii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Compósito e funcionalização	1
1.2. Polietileno	2
1.3. Celulose e acetato-butirato de celulose	6
1.4. Reações envolvendo radicais livres	8
1.5. Técnicas	10
1.5.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	10
1.5.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)	12
1.5.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	13
1.5.4. Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)	14
1.5.5. Índice de fluidez no fundido (MFI)	16
1.5.6. Medidas de ângulo de contato	16
1.5.7. Difração de raios X (XRD)	18
1.5.8. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	22
1.5.9. Ensaio mecânicos de tração	23
2. OBJETIVOS	25
3. EXPERIMENTAL	26
3.1. Materiais	26
3.1.1. Matriz polimérica	26
3.1.2. Agentes funcionalizantes	27
3.1.3. Agentes iniciadores	29
3.1.4. Polissacarídeos	31
3.1.5. Solventes	33
3.2. Métodos	33
3.2.1. Funcionalização por processamento reativo	33
3.2.2. Obtenção de compósitos (e blends)	35
3.2.3. Funcionalização em solução	36
3.2.4. Funcionalização superficial por radiação ultravioleta (UV)	37
3.2.5. Purificação das amostras funcionalizadas	37
3.2.6. Obtenção de filme por evaporação do solvente (“casting”)	38
3.2.7. FTIR e curvas de calibração	39
3.2.8. GC-MS	43
3.2.9. Análise elementar	44
3.2.10. DSC	44
3.2.11. TG e DTG	45
3.2.12. MFI	45
3.2.13. Obtenção de placas por prensagem	46
3.2.14. Medidas de ângulo de contato	47
3.2.15. XRD	47

3.2.16. SEM	48
3.2.17. Ensaaios mecânicos de tração	48
4. RESULTADOS e DISCUSSÃO	50
4.1. Funcionalização em solução	50
4.1.1. Reatividade do alil glicidil éter (AGE) na ausência de polietileno (PE) em tolueno (93°C)	51
4.1.2. Funcionalização em clorobenzeno (93°C e 121°C) e xileno (121°C)	53
4.1.2.1. Determinação do grau de funcionalização (GF) por FTIR	54
4.1.2.2. Mecanismo na funcionalização em solução	57
4.2. Funcionalização superficial por radiação UV	60
4.2.1. Caracterização das superfícies por medidas de ângulo de contato	61
4.2.2. Mecanismo na funcionalização superficial por radiação UV	64
4.3. Funcionalização por processamento reativo	67
4.3.1. Determinação do GF por FTIR	70
4.3.2. Mecanismo na funcionalização por processamento reativo	73
4.3.3. Confirmação da funcionalização por meio de outras técnicas	76
4.3.3.1. Análise elementar	76
4.3.3.2. Análise térmica por TG e DTG	77
4.3.3.3. Análise térmica por DSC	79
4.3.3.4. Análise por XRD	82
4.3.4. Determinação do MFI	86
4.4. Obtenção de compósitos (e blendas)	89
4.4.1. Efeito da funcionalização e do processamento nas propriedades mecânicas do PE	89
4.4.2. Compósitos obtidos com celulose fibra curta	93
4.4.3. Compósitos obtidos com celulosas fibras média e longa	99
4.4.4. Blendas obtidas com acetato-butirato de celulose	103
4.4.5. Caracterização por SEM	105
4.4.6. Extração em xileno sob refluxo	108
5. CONCLUSÃO	111
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
7. CURRICULUM VITAE	120

RESUMO

A primeira parte desta Tese incluiu a funcionalização em solução de polietileno linear de média densidade (LMDPE) com alil glicidil éter (AGE), na presença de peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador de reações radicalares. A caracterização foi feita por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o grau de funcionalização (GF) foi estimado por meio de duas curvas de calibração. Foi observado efeito do tipo de solvente sobre o GF.

A segunda parte consistiu na funcionalização superficial por radiação ultravioleta (UV). Como monômeros foram usados AGE, anidrido maléico (MAH) e anidrido tetraidroftálico (THFAH). Como iniciadores, BPO e benzofenona (BP). A caracterização das superfícies foi realizada por medidas de ângulo de contato. THFAH apresentou a melhor performance.

A terceira tratou da funcionalização por processamento reativo do LMDPE com AGE, na presença de BPO. A caracterização se deu por FTIR e o GF foi estimado conforme descrito acima. A funcionalização foi confirmada (indiretamente) por calorimetria diferencial exploratória, que evidenciou a diminuição do grau de cristalinidade com a funcionalização. Não foi possível confirmar a funcionalização por meio de análise elementar, termogravimetria e difração de raios X. A fragmentação das cadeias do LMDPE funcionalizado do ensaio **13** (e **13A**) foi evidenciada por decréscimo no torque e nas propriedades mecânicas. Contudo, o índice de fluidez, surpreendentemente, diminuiu. Os valores relativamente superiores de resistência à tração e módulo de Young dos compósitos e blendas obtidos com LMDPE funcionalizado, contra os obtidos com LMDPE virgem, evidenciaram a interação favorável entre os grupos epóxidos inseridos nas cadeias do LMDPE e os grupos hidroxilas presentes no polissacarídeo. O aumento da adesão entre a matriz polimérica e as fibras de celulose foi confirmado por microscopia eletrônica de varredura e, qualitativamente, por quantidades relativamente maiores de resíduos remanescentes após extração em xileno sob refluxo.

ABSTRACT

The first part of this work included the functionalization in solution of linear medium density polyethylene (LMDPE) with allyl glycidyl ether (AGE), in the presence of benzoyl peroxide (BPO) as free radical reaction initiator. The characterization was made by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the degree of functionalization was estimated by means of two calibration curves. The type of solvent influenced the DF.

The second part comprised the surface functionalization by ultraviolet (UV) radiation. AGE, maleic anhydride (MAH) and tetrahydrophthalic anhydride (THFAH) were used as monomers and BPO and benzophenone (BP) as initiators. Contact angle measurements were used to characterize the surfaces. THFAH showed the best performance.

The third part dealt with the functionalization by reactive processing of LMDPE with AGE, in the presence of BPO. FTIR was used to characterize the samples and the degree of functionalization was estimated as described above. The functionalization was (indirectly) confirmed by differential scanning calorimetry. The degree of crystallinity decreased with the functionalization. The functionalization couldn't be confirmed by elemental analysis, thermogravimetry and X-ray diffraction. The chain scissions of the chemical modified LMDPE of trial **13** (and **13A**) were evidenced by reduction of torque and mechanical properties. However, the melt flow index diminished. The favorable interaction between epoxide groups inserted on LMDPE chains and hydroxyl groups present in polysaccharide caused the increase in tensile strength and Young's modulus values for composites and blends in relation to those obtained with virgin LMDPE. The increase in adhesion between the polymeric matrix and cellulose fibers was also confirmed by scanning electron microscopy and, qualitatively, by relatively large amounts of remaining residues after extraction in refluxing xylene.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AGE: Alil glicidil éter.

AIBN: Azo-bis-isobutironitrilo.

ASTM: American Society for Testing Materials.

BP: Benzofenona.

BPO: Peróxido de benzoíla.

BUT-CEL: Acetato-butirato de celulose.

DSC: Calorimetria exploratória diferencial.

DTG: Termogravimetria derivada.

E: Módulo de Young.

EF: Eficiência da funcionalização.

EI: Impacto eletrônico.

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

GC-MS: Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

GF: Grau de funcionalização.

HDPE: Polietileno de alta densidade.

IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo.

IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo.

LDPE: Polietileno de baixa densidade.

LF-CEL: Polpa de celulose Kraft branqueada de pinus Elliotti e Taeda, fibra longa.

LLDPE: Polietileno linear de baixa densidade.

LMDPE: Polietileno linear de média densidade, poli(etileno-co-1-butenos).

LMDPE_v: Polietileno linear de média densidade virgem.

LMDPE_x: Polietileno linear de média densidade funcionalizado, onde x refere-se ao número do ensaio da amostra funcionalizada por processamento reativo.

MAH: Anidrido maléico.

MF-CEL: Polpa de celulose Kraft branqueada de eucalipto, considerada como fibra média.

MFI: Índice de fluidez no fundido.

m/m: Relação massa sobre massa.

PE: Polietileno.

Ph-: Grupo fenila.

SEM: Microscopia eletrônica de varredura.

SF-CEL: Celulose fibrosa em pó, considerada como fibra curta.

T_f: Temperatura de fusão.

T_g: Temperatura de transição vítrea.

TG: Termogravimetria.

THFAH: Anidrido tetraidroftálico.

ULF-CEL: Polpa de celulose Kraft não branqueada de pinus Radiata, fibra longa.

UV: Ultravioleta.

XRD: Difração de raios X.

β: Razão de aquecimento.

ε: Elongação.

ε_y: Elongação no ponto de escoamento ("yield point").

ε_b: Resistência à tração na ruptura.

Δθ: Histerese do ângulo (de contato).

ΔH_f : Variação da entalpia de fusão.

θ : ângulo de contato.

θ_x : Ângulo formado entre a direção dos raios X e o plano do retículo cristalino.

$\theta_{avanço}$: Ângulo de contato de avanço.

$\theta_{recesso}$: Ângulo de contato de recesso.

λ : Comprimento de onda.

σ : Tensão.

σ_y : Resistência à tração no ponto de escoamento ("yield point").

σ_m : Resistência à tração máxima.

σ_b : Resistência à tração na ruptura.

χ_c : Grau de cristalinidade.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Compósito e funcionalização

Compósito é um material formado por duas fases, uma matriz polimérica contínua (que possui propriedades mecânicas inferiores às da fase descontínua) e uma fase dispersa de reforço (cargas como fibras, óxidos, negro de fumo, argilas). Entretanto, um dos problemas associados à utilização de fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos é a elevada higroscopicidade destas fibras e sua fraca adesão com a matriz polimérica (principalmente, apolar), por causa da sua hidrofilicidade. A modificação química das fibras ou de matrizes poliméricas é uma das soluções que tem sido empregada para contornar estes problemas. Nesse sentido, os polissacarídeos (polares, hidrofílicos), como quitosana e celulose, podem ser utilizados como carga de reforço sem modificação prévia (para matrizes poliméricas polares), pois as suas estruturas originais já apresentam grupos reativos.^{1,2} Poliolefinas (apolares, hidrofóbicas) são polímeros sintéticos de baixo custo e fácil processabilidade.^{3a} Entretanto, a baixa energia superficial e baixa reatividade das poliolefinas impedem a adesão delas a outros substratos polares.⁴ Por essa razão, as cadeias das poliolefinas são modificadas com monômeros bifuncionais, normalmente contendo uma ligação dupla (que se liga à cadeia polimérica, por meio de reação radicalar) e um grupo polar, como anidridos, ácidos carboxílicos, ésteres ou epóxidos (que interage física ou quimicamente com a carga polar). A modificação das poliolefinas por inserção de grupos funcionais específicos pode se dar em solução (reações químicas em solução) ou por processamento reativo (reações químicas envolvendo a poliolefina fundida) em misturadores mecânicos (como reômetro de torque). Uma boa adesão interfacial ou compatibilidade entre a matriz polimérica e a carga fibrosa é essencial para a dispersão da celulose e transferência de tensão da matriz polimérica para as fibras e, assim, obter compósitos com melhores resistências mecânicas.^{5,6}

Pode-se destacar alguns dos monômeros normalmente empregados na funcionalização de poliolefinas, tais como anidrido maléico⁷⁻¹⁰ (inclusive, estas poliolefinas modificadas já são empregadas comercialmente),¹¹ ácido acrílico,¹² metacrilato de etil dimetilamino,¹³ ácido itacônico,¹⁴ metacrilato fosfonatado,¹⁵ anidrido tetraidroftálico¹⁶ e metacrilato de glicidil¹⁷⁻¹⁹ (também já há emprego comercial destas poliolefinas funcionalizadas).²⁰ O alil glicidil éter, nos trabalhos correlatos citados na literatura, foi utilizado na funcionalização de celulose,^{21,22} mas não na de poliolefinas. Na literatura há trabalhos que reportam blendas de poliolefinas modificadas com metacrilato de glicidil (que possui um grupo epóxido na molécula, como o alil glicidil éter) com poli(tereftalato de butileno),²³ ou com borracha nitrílica modificada com ácido acrílico²⁴ ou com poliéster,²⁵ mas não há de compósitos de poliolefinas modificadas com metacrilato de glicidil e celulose.

1.2. Polietileno

A primeira conversão de eteno em polímeros de altas massas molares foi realizada em 1933 por Fawcett e Gibson das indústrias Imperial Chemical (Reino Unido), durante uma investigação da reação entre eteno e benzaldeído, em um processo de alta pressão. A primeira planta comercial para a produção de polietileno de baixa densidade (LDPE), pelo processo de alta pressão, foi inaugurada em 1939 e até 1955 todos os polietilenos comerciais eram produzidos por processos de alta pressão. Em 1953, o pesquisador Ziegler, na Alemanha, e as empresas Phillips Petroleum Co. e Standard Oil Co., nos Estados Unidos da América, quase simultaneamente, descobriram métodos, por meio dos quais, as altas pressões (e as altas temperaturas) podiam ser evitadas, na obtenção do assim chamado polietileno de alta densidade (HDPE). A primeira planta usando o processo Ziegler iniciou sua operação em 1955 (Farbwerke Hoechst A.G.), enquanto que, as primeiras usando os processos Phillips e Standard Oil, iniciaram as suas produções em 1957 e 1961, respectivamente.^{26a} No final dos anos de 1970, o polietileno linear de baixa ou média densidade (LLDPE ou LMDPE) começou a despertar considerável interesse, o qual possui propriedades e

estruturas intermediárias entre HDPE e LDPE. O polietileno de muito baixa densidade (VLDPE) foi desenvolvido pela Union Carbide em 1985.²⁷

As poliolefinas são comercialmente produzidas usando iniciadores radiculares (processo de alta pressão), catalisadores tipo Phillips, tipo Ziegler-Natta e, mais recentemente, à base de metallocenos.²⁸ Os processos industriais que usam os catalisadores tipo Ziegler-Natta são os mais importantes, em virtude da grande extensão de aplicações dos produtos obtidos pelo uso desses tipos de catalisadores. No processo Ziegler, a pressão varia de 2 atm a 4 atm e a temperatura de 70°C a 100°C. Os catalisadores usados são derivados de metais dos Grupos IV-VIII B mais os dos Grupos I-III A, por exemplo, $\text{Ti}[\text{Cl}]_4\text{-}[\text{CH}_3\text{CH}_2]_3\text{Al}$. O mecanismo de reação é do tipo coordenação-inserção, ou seja, o monômero é coordenado com o metal de transição e a extremidade da cadeia em propagação, seguido de inserção do monômero entre o catalisador e a extremidade da cadeia em propagação.²⁷ No processo Phillips, a pressão varia de 14 atm a 34 atm e a temperatura de 130°C a 160°C. Os catalisadores usados são preparados a partir da mistura de 5% de óxidos de cromo, principalmente, trióxido de cromo, e 95% de alumina-sílica, a qual serve de suporte e é constituída de 75% a 90% de sílica.²⁷ No processo Standard Oil, a pressão varia de 40 atm a 80 atm e a temperatura de 230°C a 270°C. O catalisador usado é o óxido de molibdênio suportado em alumina, em dióxido de titânio ou em dióxido de zircônio.²⁷

O LDPE contém muitas ramificações de cadeia curta e longa, originadas de forma aleatória. Apresenta densidade de 0,915 g cm⁻³ a 0,930 g cm⁻³ e grau de cristalinidade de 45% a 55%.^{3a} É produzido em condições de alta pressão (1000 atm a 3000 atm) e alta temperatura (80°C a 300°C), usando iniciadores radiculares (como peróxido de benzoíla e oxigênio).²⁷ É usado predominantemente para produção de filmes. O HDPE tem pouca, ou nenhuma, ramificação de cadeia curta (em homopolímeros) e não contém ramificação de cadeia longa. Apresenta densidade de

0,940 g cm⁻³ a 0,970 g cm⁻³ e grau de cristalinidade de 70% a 90%.^{3a} É produzido pelos processos Ziegler, Phillips e Standard Oil. É usado em aplicações estruturais, por causa de sua maior rigidez. O LLDPE (ou LMDPE) contém (de forma proposital e controlada) ramificações de cadeia curta (com 1, 2, 4 ou 6 átomos de carbono) como consequência da copolimerização de eteno com outra α -olefina (1-propeno, 1-butenos, 1-hexeno ou 1-octeno).^{3a} Essas ramificações são introduzidas de forma ordenada e, variando-se a quantidade e tipo de α -olefina, tipo de catalisador e condições de copolimerização, pode-se produzir várias classes de copolímeros para se adequar às demandas específicas de mercado. Não contém ramificações de cadeia longa, sendo por isso referido como “linear”, para diferenciá-lo do LDPE. Apresenta densidade de 0,915 g cm⁻³ a 0,940 g cm⁻³ e grau de cristalinidade intermediário entre HDPE e LDPE.^{3a} É produzido em condições de baixa pressão (~ 20 atm) e baixa temperatura (~ 100°C).²⁷ Os catalisadores usados são os dos processos Ziegler e Phillips. É usado predominantemente para produção de filmes.

As amostras de polímeros podem ser encontradas em diversos graus de organização de suas cadeias. Uma amostra na qual as cadeias encontram-se totalmente desorganizadas é denominada amorfa. Se as cadeias pudessem estar totalmente organizadas, a amostra seria denominada totalmente cristalina. Os polímeros que tendem a apresentar cadeias distribuídas em regiões amorfas e cristalinas organizadas entre si são denominados semicristalinos, como no caso o polietileno. Dependendo de fatores tais como estereorregularidade, simetria, entre outros, os polímeros irão apresentar maior ou menor tendência a cristalizar.^{29a} Quando amostras de polietileno são cristalizadas a partir de soluções extremamente diluídas, elas formam cristais únicos de forma lamelar. As lamelas têm espessura de 10 nm a 20 nm, implicando que as cadeias do polietileno estão dobradas, pois o comprimento de contorno das cadeias é de ~ 200 nm.³⁰ Quando as amostras de polietileno são cristalizadas a partir do “bulk”, isto é, a partir do material fundido, elas formam esferulitos, que são estruturas

cristalinas (cristalitos) de forma esférica. Os esferulitos são constituídos de várias lamelas individuais.³⁰ Na Figura 1 é mostrada uma imagem ampliada da superfície do esferulito, onde se podem ver as estruturas lamelares do polietileno, que é um polímero semicristalino. Observam-se as regiões cristalinas (formadas por cadeias paralelas umas em relação às outras) e regiões amorfas (entre as lamelas e as dobras das cadeias), que são ricas em substâncias, tais como, polímeros atáticos, materiais de massa molar baixa ou impurezas de vários tipos. Também são mostradas as moléculas de ligação (“tie molecules”), situadas parcialmente em um cristalito e parcialmente em outro, que mantêm as lamelas individuais no esferulito unidas entre si.

Figura 1 – Representação da estrutura de um polímero semicristalino, como o polietileno.

A cela unitária é definida como a menor porção do retículo cristalino que, deslocada de uma distância igual a suas dimensões, reproduz todo o retículo cristalino. A Figura 2 mostra a cela unitária ortorrômbica do polietileno com as dimensões a , b e c .³¹ O polietileno apresenta polimorfismo (mais de uma forma cristalina). A outra forma cristalina, menos comum, é a monoclinica.

Figura 2 – Seção com 5 cadeias do retículo cristalino ortorrômbico do polietileno em vista lateral.

1.3. Celulose e acetato-butirato de celulose

A celulose (polissacarídeo de forma fibrosa) é o polímero natural mais abundante. Entretanto, as fontes comerciais de celulose se limitam à polpa de madeira e ao “linter” de algodão (forma mais pura de celulose natural).^{32a} Há dois processos de polpação alcalina da madeira, o Soda (NaOH) e Kraft (NaOH + Na₂S). O objetivo da polpação é cindir um número suficiente de ligações éter na lignina, para produzir fragmentos menores que podem, assim, serem dissolvidos mais facilmente no meio reacional.³³ A pasta celulósica pode ser obtida pelos processos mecânico, químico “pasta para papel”, químico “pasta para dissolução”, mecanoquímico e semiquímico, nos rendimentos de 90% a 97%, 40% a 60%, 30% a 45%, 85% a 95% e 60% a 85%, respectivamente.^{32b} A composição das polpas de madeira (materiais lignocelulósicos) é de ~ 50% de celulose (um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, a β-D-glicose, que são unidas por ligações 1,4-β), ~ 20% de hemicelulose (um polissacarídeo ramificado e de cadeia mais curta, constituído de vários tipos de unidades de

açúcar), ~ 15% a 35% de lignina (uma macromolécula tridimensional, de composição complexa, que confere firmeza e resistência à compressão, cuja unidade básica é o fenilpropano) e ~ 10% de constituintes menores, formados por compostos orgânicos e inorgânicos.^{32c} O novelo de algodão é composto de fios fibrosos longos e curtos unidos à semente de algodão. As fibras mais longas (> 10 mm) são denominadas como fibras de “lint” de algodão, ou algodão principal, e são usadas para produzir fibras têxteis. As fibras mais curtas (< 10 mm) são denominadas como fibras de “linter” de algodão e são matérias primas básicas para a modificação química. O linter de algodão cru contém de 65% a 80%, em massa, de celulose.^{3b} A celulose de algodão com alta pureza é designada como “algodão químico”.

Os resíduos de glicose na celulose contêm três grupos funcionais hidroxilas (três por anel), um primário, ligado ao C-6, e dois secundários, ligados ao C-2 e C-3, como mostrado na Figura 3(a).^{3b} Essas hidroxilas servem como sítios para a obtenção de derivados de celulose, tais como ésteres orgânicos de celulose (como acetato de celulose e acetato-butirato de celulose), ésteres inorgânicos de celulose (como nitrato de celulose), éteres de celulose (como etil celulose), fibras regeneradas de celulose (como rayon) e filmes (materiais tipo celofane).^{34a} A abundância das três hidroxilas leva à formação de um arranjo complexo de ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular durante a biossíntese. As ligações de hidrogênio intramoleculares entre os anéis adjacentes de glicose aumentam a integridade das cadeias poliméricas. Essas ligações de hidrogênio intramoleculares não somente afetam a rigidez da cadeia, mas também a reatividade dos grupos hidroxilas. Particularmente, as hidroxilas ligadas ao C-3, as quais formam ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio adjacentes que constituem os anéis de glicose, como mostrado na Figura 3(b).^{3b} Ésteres de celulose de quase qualquer tipo de ácido orgânico podem ser preparados, mas por causa de limitações de ordem prática, ésteres de ácidos contendo mais que quatro átomos de carbono não obtiveram importância comercial.^{3b} O acetato-butirato de celulose, uma

mistura de ésteres, é obtido pela reação de celulose (de “linter” de algodão ou polpa de madeira) com os ácidos acético e butírico, ou seus respectivos anidridos, na presença de ácido sulfúrico (catalisador) e ácido acético (solvente) ou na de ácido perclórico (catalisador) e cloreto de metileno, CH_2Cl_2 , (solvente).^{3b}

Figura 3 – Representação da estrutura química da celulose (a) sem ilustrar e (b) ilustrando as ligações de hidrogênio intramoleculares entre os átomos de C-3 e os adjacentes de O.

1.4. Reações envolvendo radicais livres

Os fatores envolvidos na estabilidade de radicais são o impedimento estérico, força da ligação, polaridade e estabilização eletrônica (por deslocalização de elétron).³⁵ Na estabilização eletrônica, tem-se o efeito de substituinte, quer por grupos aceptores de elétrons, quer por grupos doadores de elétrons, através de efeitos indutivos e/ou mesoméricos (de ressonância).^{36a} Uma simples descrição de radicais (não separação de carga) pode parecer que eles não estão sujeitos aos mesmos tipos de influências polares que afetam as reações de espécies com carga e, conseqüentemente, não seriam influenciados pela natureza eletrônica dos reagentes. Frequentemente este é o caso, mas, algumas vezes, as reações de radicais mostram efeitos pronunciados em consequência da influência da polaridade.³⁷ Uma explicação para isso tem sido baseada na idéia de que há algum caráter polar no estado de transição em virtude de diferenças de eletronegatividade dos átomos envolvidos na reação, normalmente na presença de átomos de halogênio. Nas reações de abstração de átomos de hidrogênio, por exemplo, a energia de dissociação da ligação C-H está sujeita aos efeitos de substituinte. Uma interpretação bem sucedida de reações radicalares, portanto, requer a consideração de fatores como a

eletronegatividade e a polarizabilidade dos radicais e a energia de ligação das ligações C-H envolvidas na reação.³⁸ A importância relativa desses efeitos pode variar de sistema para sistema. Como consequência, em reações radicalares, o efeito de substituinte tende a ser mais complicado do que aqueles envolvendo reações heterolíticas, para as quais os efeitos de substituinte são usualmente predominadas pela capacidade de doar ou receber elétrons dos substituintes.³⁸ As principais reações dos radicais estão representadas nas reações de (1) a (7).

✓ Combinação

✓ Desproporção

✓ Abstração de hidrogênio (exemplo de transferência de cadeia)

✓ Adição à moléculas de oxigênio (um tripleto no estado fundamental)

- ✓ Adição à compostos insaturados

- ✓ Reações de fragmentação (β -cisão)

- ✓ Reações de acoplamento entre dois anéis aromáticos^{36a}

1.5. Técnicas

1.5.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A absorção de radiação infravermelha está muito restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e rotacionais. Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional e rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos.^{39a} O

momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre os dois centros de carga. Quando uma molécula de cloreto de hidrogênio (polar), por exemplo, vibra, uma variação regular no momento dipolar ocorre e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular; a absorção de radiação é a consequência. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação.^{39a} Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos, podendo ser simétrica (ν_s) ou assimétrica (ν_{as}). As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações e são de quatro tipos: deformação angular simétrica no plano (“scissoring”), δ_s ; deformação angular simétrica fora do plano (“wagging”), ω ; deformação angular assimétrica fora do plano (“twisting”), τ , e deformação angular assimétrica no plano (“rocking”), ρ .⁴⁰ Além disso, interação ou acoplamento de vibrações pode ocorrer se as vibrações envolvem ligações de um mesmo átomo central. O resultado de um acoplamento leva a uma variação nas características das vibrações envolvidas. Assim, a energia de uma vibração e, portanto, o comprimento de onda de sua banda de absorção, pode ser influenciada por (ou acoplada com) outros vibradores na molécula.^{39a} A espectroscopia quantitativa no infravermelho baseia-se na lei de Beer, mas ocorrem desvios aparentes desta, quer de origem química quer de origem instrumental. O *método da linha base* consiste em escolher uma banda de absorção do composto a determinar que não seja muito próximo das bandas devidas a outros componentes da matriz.⁴¹ Mede-se a altura ou área da banda, sendo o último especialmente vantajoso quando a largura da banda ou a forma dela altera-se (usualmente alarga-se) com o aumento da concentração do composto a determinar.

1.5.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada cromatografia gasosa (GC). Esta técnica pode ser empregada na análise de substâncias voláteis e estáveis termicamente. A separação baseia-se na diferença de afinidade das substâncias da amostra em relação à fase estacionária (sólida ou líquida, a qual é um filme líquido que recobre um material sólido) e à fase móvel (gasosa, que é inerte). Os processos cromatográficos consistem em repetidas adsorções e dessorções ou partições durante o movimento dos componentes da amostra ao longo da fase estacionária, obtendo-se a separação graças às diferenças de coeficientes de distribuição dos componentes da amostra.⁴² A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado (por condutividade térmica, por ionização de chama, por captura de elétrons ou termiônicos) na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias.⁴² A espectrometria de massas (MS) é iniciada por meio da ionização da amostra e os íons resultantes são separados e detectados. Então, os sinais são plotados como abundância relativa (%) versus a razão massa/carga (m/z). A técnica mais comum para produzir íons é a de impacto eletrônico (EI). Na técnica EI as moléculas $[M]$ na fase vapor são bombardeadas com um feixe de elétrons de alta energia (25 eV a 80 eV), ocasionando a ejeção de um elétron de valência da molécula, que produz o íon molecular cátion-radical $[M]^{+\bullet}$. O íon molecular, por sua vez, produz uma série de fragmentos ionizados. Os processos de fragmentação, que produzem esses fragmentos (observados na forma de picos), são característicos de diferentes grupos funcionais e tipos de esqueletos carbônicos. Ademais, a fragmentação pode produzir fragmentos iônicos ou neutros, no entanto, o analisador de massas somente

pode detectar os fragmentos ionizados.⁴³ Os analisadores (setor magnético, eletrostático, “time of flight”, “ion trap” ou “quadrupole mass filter”) são responsáveis pela resolução dos fragmentos com diferentes massas. O detector de massas (“Faraday cup”, transdutor com cintilação e fotomultiplicadora ou multiplicadores de elétrons), operando em alto vácuo, detecta os íons resolvidos. A GC-MS combina o método cromatográfico com o método espectrométrico. A cromatografia separa os componentes da amostra em frações “puras”, e estas são introduzidas no MS pela interface, sendo então ionizadas (por exemplo, por EI a 70 eV). Os fragmentos iônicos passam pelo analisador e, depois de resolvidos, são detectados pelo detector de massas. A análise por GC-MS fornece, além do espectro de massas, o “total ion chromatogram” (TIC), que proporciona informações similares aos cromatogramas obtidos com outros detectores, sendo a área ou altura dos picos proporcional a concentração. Cada ponto no TIC corresponde a um espectro de massas adquirido e a resposta de cada ponto é a soma das abundâncias de todo o espectro de massas correspondente. A principal vantagem do GC-MS sobre as outras técnicas acopladas é a existência de um grande número de informações espectrais, como bibliotecas eletrônicas (NIST, Wiley e Pfleger).

1.5.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

DSC é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura.⁴⁴ De acordo com o método utilizado, há duas modalidades, a calorimetria diferencial com compensação de potência (DSC com compensação de potência) e a calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (DSC com fluxo de calor). DSC possibilita acompanhar e obter dados quanto às alterações físicas ou químicas da amostra, tais como mudança de estado físico (fusão e cristalização, por exemplo), transições de fase (modificações na estrutura cristalina) ou reações de desidratação, de decomposição e de oxi-redução.⁴⁴ No caso do processo de fusão, a

temperatura “onset” (início extrapolado) corresponde ao ponto de fusão para substâncias simples e puras. Porém, para substâncias complexas, substâncias simples impuras e polímeros, a temperatura no máximo do pico é a que corresponde ao ponto de fusão. Polímeros semicristalinos possuem cristalitos de diferentes tamanhos, causando alargamento do pico. Pela ASTM, a razão de aquecimento (β) para o ensaio de polímeros é de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$,^{29a} segundo a norma ASTM D-3418-82. A relação entre a região amorfa e cristalina de uma amostra de polímero é expressa em termos de grau de cristalinidade. A variação no grau de cristalinidade irá afetar diretamente diversas propriedades do material. A temperatura de fusão, a variação da entalpia de fusão e o grau de cristalinidade de um polímero podem ser determinados por DSC. Se um maior teor da amostra apresentasse na forma de arranjo organizado (mais regiões cristalinas ou maior grau de cristalinidade), então uma maior quantidade de calor será absorvida. O oposto é observado para amostras com pequena porcentagem de regiões cristalinas. O conhecimento do grau de cristalinidade dos polímeros é importante, tendo em vista que praticamente todas as propriedades mecânicas e físicas dos polímeros são afetadas por ele.^{29a} Grupos laterais (ramificações) dispostos aleatoriamente na cadeia polimérica não conseguem se acomodar adequadamente no retículo cristalino do polímero. Desse modo, o polímero apresenta temperatura de fusão, calor de fusão, grau de cristalinidade e densidade reduzidos.

1.5.4. Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

TG é uma técnica na qual a variação de massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. O registro é a curva TG ou termogravimétrica. A massa deve ser colocada em ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou a temperatura (T) em abscissas, com valores crescentes da esquerda para a direita.⁴⁴ As curvas TG são características de um dado composto ou sistema, devido ao caráter específico da sequência das reações físico-químicas que ocorrem ao longo

de um intervalo definido de temperaturas, a velocidades que são uma função da estrutura molecular. As variações de massa resultam da ruptura e/ou formação de diferentes ligações químicas, a elevadas temperaturas, as quais conduzem à libertação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação mais pesados. A partir dessas curvas, obtêm-se dados sobre a termodinâmica e a cinética das diversas reações químicas, mecanismos de reação e produtos de reação, finais e intermediários.⁴⁵ TG é uma técnica quantitativa apenas para medir a variação de massa. Porém, é qualitativa para temperatura, por isso é expressa em termos de temperatura de decomposição experimental. DTG é uma técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. A curva é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. A derivada deve ser colocada em ordenadas, com as perdas de massa voltadas para baixo e t ou T em abscissas, com valores crescentes da esquerda para a direita.⁴⁴ Polímeros diferentes devem gerar produtos voláteis diferentes, em concentrações variadas, quando submetidos a determinadas variações de temperatura. As etapas químicas envolvidas na formação dos produtos voláteis podem diferir em natureza eletrônica, via radicais livres ou iônica. De acordo com os tipos de produtos voláteis gerados, os materiais poliméricos podem ser classificados em polímeros que despolimerizam, não despolimerizam ou sofrem reações intramoleculares e intermoleculares.^{29b} As poliolefinas, como o PE, são exemplos de polímeros que não despolimerizam, para os quais a degradação ocorre por meio da clivagem aleatória da cadeia, seguida por outras clivagens ao acaso, que levam a uma produção de monômeros (eteno) baixa e a um rápido decréscimo da massa molar. A estabilidade térmica do polietileno está relacionada ao grau e natureza das ramificações. O HDPE, que praticamente não possui ramificações, é termicamente mais estável que o LDPE, que possui um grau de ramificações significativo quando comparado ao HDPE. O mecanismo principal de degradação é a cisão homolítica da cadeia e as reações de transferência ocorrem mais rapidamente nos átomos ligados a átomos de carbono terciários. A cisão inicial envolve ligações C-C,

pontos de ramificação ou outras ligações fracas que podem ter sido formadas durante o processo de polimerização, ou, como no presente caso, também durante o processo de funcionalização. Assim, átomos de carbono terciários e quaternários na cadeia introduzem pontos fracos na estrutura do polímero. Do mesmo modo, a introdução de oxigênio na cadeia hidrocarbônica do polímero reduz a estabilidade térmica, porque a ligação C-O é mais fraca que a ligação C-C.^{29b}

1.5.5. Índice de fluidez no fundido (MFI)

MFI é expresso em termos da massa de material em gramas “extrudado” em 10 min, obtido de acordo com a norma ASTM D-1238. Quanto maior for a massa molar média ponderal do polímero, menor será o valor de MFI. Portanto, dados de MFI também podem ser usados para estimar a massa molar média ponderal de polímeros, contudo o resultado é muito influenciado pelo número e tamanho das ramificações presentes nas cadeias poliméricas. Quando se ensaia termoplásticos, o ponto de interesse é, em geral, o comportamento do polímero à fusão quando obrigado a passar através de um orifício sob pressão.⁴⁶ O aparelho é operado a 190°C para polietileno e 230°C para polipropileno. Um pistão tipo extrusão opera sobre o material em condições de peso morto (2,16 kg).

1.5.6. Medidas de ângulo de contato

O ângulo de contato é definido como o ângulo (θ) entre um substrato plano e a superfície livre de uma gota de líquido na linha de contato com o substrato.^{3c} O grau com que um líquido molha (molhamento é definido como o processo no qual um líquido espontaneamente adere e se espalha sobre uma superfície sólida)^{3c} uma superfície sólida é medido por meio do ângulo de contato, como ilustrado na Figura 4. Quando $\theta = 0^\circ$, o líquido espalha-se livremente sobre a superfície e se diz que ele a molha completamente. Molhamento completo ocorre quando as atrações moleculares entre as

moléculas do líquido e as do sólido são maiores que as entre as moléculas iguais do líquido.^{3c}

Figura 4 – Ângulo de contato θ de uma gota de líquido sobre uma superfície plana sólida.

As tensões superficiais se relacionam com o ângulo de contato θ através da equação de Young, representada na eq. (8).

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (8)$$

onde γ_{sv} é a tensão superficial sólido-vapor, γ_{sl} é a tensão superficial sólido-líquido e γ_{lv} é a tensão superficial líquido-vapor. O ângulo θ formado entre o sólido e líquido é resultado do equilíbrio entre os três tensores mostrados na Figura 4.

O ângulo de contato de avanço ($\theta_{\text{avanço}}$) é obtido no avanço lento da delimitação de uma gota de um líquido situada em cima de uma superfície sólida. Reflete a interface entre o sólido em equilíbrio com o meio gasoso (freqüentemente, o ar, que é apolar), e o líquido do ensaio, ou seja, correspondendo à interação do líquido do ensaio com os componentes de baixa energia da superfície.^{47a,b} O ângulo de contato de recesso (θ_{recesso}) é obtido no recesso lento da delimitação de uma gota de um líquido situada em cima de uma superfície sólida. Reflete a interface entre o sólido e o líquido do ensaio, ou seja, correspondendo à interação do líquido do ensaio

com os componentes de mais alta energia da superfície (mais “polar”).^{47a,b}. A histerese do ângulo ($\Delta\theta$) de contato informa sobre a homogeneidade química e rugosidade da superfície. Quanto maior for o valor de $\Delta\theta$, mais rugosa e/ou mais heterogênea será a superfície.⁴⁸

1.5.7. Difração de raios X (XRD)

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de onda dos raios X vai de 10^{-6} nm até 10 nm.^{39b} Os raios X podem ser obtidos pelo bombardeamento de um alvo metálico (como cobre, cromo, ou molibdênio) com um feixe de elétrons de alta energia provenientes do cátodo aquecido (do tubo de raios X ou tubo de Coolidge), produzindo tanto um espectro de linha como um contínuo. Os espectros de linhas de raios X são marcadamente simples e constituem de duas séries de linhas, a série K e série L. O espectro de linhas de raios X é resultado de transições eletrônicas que envolvem os orbitais atômicos mais internos. Para todos os elementos, menos os mais leves, os comprimentos de onda das linhas características de raios X são independentes do estado físico e químico do elemento, porque as transições responsáveis por essas linhas envolvem elétrons que não tomam parte na ligação química. As diferenças de energia entre as transições denominadas α_1 e α_2 , bem como as entre β_1 e β_2 , são tão pequenas que somente são observadas linhas únicas em todos os espectrômetros, exceto nos de mais alta resolução.^{39b} Da mesma forma que para as outras radiações eletromagnéticas, as interações entre o vetor campo elétrico da radiação de raios X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa resulta no espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal (os planos cristalinos), ocorre a interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva como destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores (os átomos do cristal) são da mesma ordem de grandeza que

o comprimento de onda da radiação. O resultado é a difração.^{39b} Sempre que a diferença de fase entre duas ondas for zero, um comprimento de onda, dois comprimentos de onda, ou seja, um número inteiro, as ondas interferem construtivamente e suas amplitudes se somam. Mas, se a diferença de fase for de meio comprimento de onda, três meios comprimentos de onda etc., elas interferem destrutivamente e suas amplitudes se subtraem. Existem várias “famílias” de planos cristalinos. A Figura 5 mostra algumas como exemplo, onde d_1 , d_2 e d_3 são as distâncias interplanares do retículo cristalino.⁴⁹ Para cada uma dessas famílias poderá haver uma direção, pelo menos, de feixe difratado resultando em um ponto no filme. Usando essas fotografias pode-se determinar como são esses planos e obter-se a estrutura cristalina do cristal.

Figura 5 – Representação esquemática de três famílias de planos cristalinos, nas cores preta (d_1), verde (d_2) e vermelha (d_3).

A condição para o máximo na intensidade de difração é dada pela equação de Bragg, mostrada na eq. (9),³¹ conforme ilustrado na Figura 6,⁴⁹ utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional.

$$n\lambda = d_{hkl} 2 \sin \theta_X \quad (9)$$

onde d_{hkl} é a distância entre os planos cristalinos, n é a ordem (dos máximos de intensidade) de difração, sendo um número inteiro, e para a difração de

raios X é igual a 1, λ é o comprimento de onda do feixe monocromático de raios X (no presente caso, é 0,154 nm) e θ_X é o ângulo formado entre a direção dos raios X e o plano do retículo cristalino.

Figura 6 – Ilustração da equação de Bragg, mostrada na eq. (9).

Para polímeros, a difração de raios X propicia uma determinação direta da ordem tridimensional, mas medições de cristalinidade absoluta exigem métodos bem rigorosos. Outras técnicas, como DSC, medem propriedades relacionadas ao grau de cristalinidade e, portanto, são técnicas relativas ou indiretas. Para muitos fins, as cristalinidades relativas são suficientes, e um número de métodos aproximados de raios X estão disponíveis e são utilizados.^{3d} Para polímeros, a determinação do grau de cristalinidade relativo exige materiais 100% cristalinos ou 100% amorfos. Em 1848, Bravais demonstrou que todos os possíveis retículos cristalinos poderiam ser agrupados em 14 tipos, entre eles, aquele que forma a cela unitária ortorrômbica.⁵⁰ Por estes retículos cristalinos podem-se passar uma série de planos que são caracterizados por índices chamados de Miller e são representados pelas letras h, k e l. Para ilustração, os planos (110), (200) e (002) cortando a cela unitária ortorrômbica do polietileno são mostrados na Figura 7. Por exemplo, no caso do plano (110), os índices de Miller são $h = 1$, $k = 1$ e $l = 0$.

Figura 7 – Planos cristalinos (110), (200) e (002) passando pela cela unitária ortorrômbica do polietileno.

A distância entre os planos cristalinos, os índices de Miller e as dimensões de uma cela unitária ortorrômbica estão relacionados por meio da eq. (10).⁵¹

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

onde d_{hkl} é a distância entre os planos cristalinos, h , k e l são os índices de Miller e a , b e c são as dimensões da cela unitária ortorrômbica.

Um material amorfo produz um espalhamento (o termo difração é geralmente preferido quando o espécime sob estudo tem uma regularidade na sua estrutura de maneira que os raios X detectados exibam um máximo de intensidade bem definido) difuso e largo, com a intensidade centrada no assim chamado halo amorfo. Um material cristalino perfeito, por outro lado, produz difração somente nos ângulos definidos por Bragg, gerando picos estreitos. Na verdade, a ordem cristalina nos polímeros nunca é perfeita e é perturbada, por exemplo, pela presença de imperfeições no retículo cristalino ou regiões cristalinas de tamanho finito e, como consequência, as difrações nos ângulos de Bragg podem apresentar picos alargados. Apesar disso, os padrões de difração que se obtêm das regiões cristalinas e amorfas são em geral claramente distinguíveis.^{3d}

1.5.8. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

SEM é largamente usada no campo da ciência de polímeros para estudos morfológicos. Quando um feixe de elétrons atinge a amostra, pode passar livremente ou interagir com ela. As interações entre o feixe de elétrons e a amostra fornecem informações sobre a forma, a composição, a estrutura cristalina e a estrutura eletrônica, e podem ser elásticas ou inelásticas. As interações elásticas afetam a trajetória do feixe, sem alterar significativamente a sua energia. As interações inelásticas resultam numa transferência de energia para a amostra. Em um microscópio eletrônico, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons energéticos, produzindo vários sinais, como, por exemplo, elétrons secundários, raios X e elétrons retroespalhados ("backscattered electrons"), em consequência da interação do feixe de elétrons com a superfície sólida.^{39c} Os dois sinais mais freqüentemente usados para produzir imagens por SEM são os elétrons secundários (para estudo de topografia) e os elétrons retroespalhados (para estudo de heterogeneidade química). Para suprimir o carregamento (elétrico) de espécimes isolantes (o carregamento introduz artefatos no contraste da imagem) e/ou para aumentar a velocidade de emissão secundária, metais pesados, como ouro, são usados para cobrir a superfície do espécime, por exemplo, usando um "sputter coater".^{52a} Porém, uma liga de 60% Au - 40% Pd é recomendada, visto apresentar uma menor granulometria, tendo a desvantagem de ser mais cara. O revestimento metálico é freqüentemente adotado para aumentar a condutividade elétrica do espécime. Revestindo o espécime com uma fina camada (~ 20 nm a 50 nm) de metal traz o benefício adicional de diminuir os danos causados pela radiação. O detector (cintilador) reconhece ponto a ponto as regiões de protuberância ou cavidade, quando o feixe de elétrons é varrido ao longo da superfície fraturada, como resultado da diferença de intensidade do sinal que o atinge. A resolução da imagem obtida varia com a tensão aplicada, isto é, quanto maior a tensão, menor é o comprimento de onda do feixe e, portanto, maior

a resolução da imagem. Materiais moles e elastômeros devem ser resfriados abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) para proporcionar uma fratura frágil.⁵³ Fraturas são um meio efetivo de revelar a estrutura interna de compósitos, como avaliar a adesão entre a fase dispersa e a matriz polimérica.

1.5.9. Ensaios mecânicos de tração

Fratura é a ruptura de um material submetido a uma tensão, separando-o em duas ou mais partes. A maneira como ocorre a fratura depende do tipo de material e das condições ambientais em que ele sofre o ensaio mecânico. Uma fratura é *dúctil* se for precedida por uma apreciável deformação plástica e redução localizada na área transversal do corpo de prova. Por outro lado, uma fratura é *frágil* ou *semifrágil* quando ocorre abruptamente, sem redução na área transversal e com pouco ou nenhuma deformação plástica. Na Figura 8 são ilustradas três curvas típicas da tensão (σ) em função da elongação (ϵ). A curva (a) mostra um comportamento típico de fratura frágil, σ aumenta de forma aproximadamente linear com ϵ , até o ponto de ruptura. Já a curva (b) mostra um comportamento típico de fratura dúctil, onde se observa um ponto de máximo, no presente caso, correspondendo ao ponto de escoamento (“yield point”), que é o ponto-limite de uma deformação reversível, e σ cai antes da fratura. Enquanto que, a curva (c) mostra um outro comportamento típico de fratura dúctil, onde se observa o ponto de escoamento seguido de queda de σ , com o aparecimento de um pescoço (“necking”, redução da área transversal do espécime sob ensaio), como ilustrado na Figura 9(a),^{52b} e início do estiramento a frio (“cold drawing”) e propagação do pescoço, seguido de aumento de σ antes da ruptura. Esse aumento de σ antes da ruptura é devido a reorganização das cadeias do polímero, onde os esferulitos são perturbados e as cadeias do polímero tornam-se orientadas na direção do estiramento, conforme ilustrado na Figura 9(b).³⁰

Figura 8 – Curvas típicas da tensão σ em função da elongação ϵ .

Figura 9 – Ilustração de (a) formação de pescoço e (b) reorganização cristalina durante o estiramento a frio (propagação do pescoço na direção do estiramento).

O módulo de Young, ou módulo de elasticidade, que é um indicativo da rigidez do material (quanto maior o valor do módulo de Young, maior a rigidez do material), é uma propriedade que pode ser obtida a partir das curvas de σ em função de ϵ . Corresponde à inclinação (coeficiente angular) da parte da curva que apresenta um aumento da σ de forma aproximadamente linear com a ϵ .

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho consistiu na obtenção de compósitos (ou blendas) de LMDPE funcionalizado (por processamento reativo com AGE, na presença de BPO) e celulose (ou acetato-butirato de celulose), em um reômetro de torque. Avaliando as influências das quantidades de AGE e BPO no grau de funcionalização e as das proporções de celulose (ou acetato-butirato de celulose), comprimentos das fibras de celulose e presença de lignina (na celulose) nas propriedades mecânicas dos compósitos.

O segundo objetivo visou a funcionalização do LMDPE em solução com AGE, na presença de BPO, avaliando as influências no grau de funcionalização das quantidades de AGE e BPO, do tipo de iniciador (azo-bis-isobutironitrilo versus BPO), do tempo e temperatura de reação e de solventes bons e maus doadores de átomos de hidrogênio.

O objetivo terciário contemplou a funcionalização superficial de placas de LMDPE por radiação UV com AGE, MAH e THFAH, na presença de BPO (ou BP).

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Matriz polimérica

Polietileno linear de média densidade, com comonômero 1-buteno (LMDPE), é uma amostra comercial (FP 33) com índice de fluidez de $1,70 \pm 0,04 \text{ g (10 min)}^{-1}$ (ASTM D-1238) e densidade de $0,93 \text{ g cm}^{-3}$ (medida por picnometria, a partir de uma suspensão em água a $\sim 10\%$), foi gentilmente cedido pela Politen e foi usado tal qual recebido. Segundo o fabricante, a proporção inicial (no reator) de 1-buteno é de 8% a 10%. A Figura 10 mostra a estrutura química do LMDPE.

Figura 10 – Representação da estrutura química do LMDPE.

A Figura 11 mostra o espectro no FTIR do LMDPE. Pode-se atribuir as seguintes bandas para o LMDPE: 2913 cm^{-1} , estiramento assimétrico da ligação C-H ($\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$); 2850 cm^{-1} , estiramento simétrico da ligação C-H ($\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$); 1472 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} , deformação angular simétrica no plano da ligação C-H ($\delta_{\text{s}} \text{ CH}_2$); 730 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , deformação angular assimétrica no plano da ligação C-H ($\rho \text{ CH}_2$).⁴⁰ Os dubletos clássicos no polietileno ($1475/1460 \text{ cm}^{-1}$ e $733/721 \text{ cm}^{-1}$) são exemplos de desdobramentos de banda causados pelo retículo cristalino, no caso, pela forma ortorrômbica do polietileno, a qual possui duas unidades de repetição por cela unitária.^{3e} A outra forma cristalina, a monoclinica, contém apenas uma unidade de

repetição (por cela unitária) e não são observados aqueles pares de dubletos.

Figura 11 – Espectro no FTIR do LMDPE.

3.1.2. Agentes funcionalizantes

Alil glicidil éter (**AGE**), adquirido da Sigma-Aldrich, com ponto de ebulição de 154°C e densidade 0,96 g cm⁻³, foi usado tal qual recebido. A Figura 12 mostra a estrutura química do AGE.

Figura 12 – Representação da estrutura química do AGE.

A Figura 13 mostra o espectro no FTIR do AGE. Pode-se atribuir as seguintes bandas para o AGE: 2998 cm⁻¹, estiramento da ligação C-H, do grupo metino, de anéis epóxidos; 1254 cm⁻¹, estiramento simétrico de anéis epóxidos; 1100 cm⁻¹, estiramento assimétrico de C-O-C em éteres alifáticos (entre 1150 cm⁻¹ e 1085 cm⁻¹); 920 cm⁻¹, estiramento assimétrico de anéis epóxidos (entre 950 cm⁻¹ e 810 cm⁻¹); 851 cm⁻¹, característica de anéis

epóxidos, chamada, às vezes, “banda de 12 microns” (entre 840 cm^{-1} e 750 cm^{-1}).⁵⁴

Figura 13 – Espectro no FTIR do AGE.

A Figura 14(a) ilustra o cromatograma e a Figura 14(b) mostra o espectrograma de massas do pico número 1 do cromatograma (Figura 14a), do AGE, obtidos GC-MS.

Figura 14 – (a) Cromatograma e (b) espectrograma de massas do pico número 1, do AGE, obtidos por GC-MS.

A área do pico número 1 (Figura 14a), corresponde a mais de 99% da soma das áreas de todos os picos, podendo ser usado como indicativo da pureza da amostra. De acordo com o fabricante, a pureza é maior que 99%. Já o espectrograma de massas (Figura 14b) está de acordo com obtido para o AGE na literatura.⁵⁵

Anidrido maléico (**MAH**), adquirido da Vetec, com ponto de fusão de 53°C,⁵⁶ foi usado tal qual recebido. A estrutura química do MAH é mostrada na Figura 15.

Figura 15 – Representação da estrutura química do MAH.

Anidrido tetraidroftálico (**THFAH**) foi gentilmente cedido pela Schenectady Brasil LTDA e usado tal qual recebido. A estrutura química do THFAH é mostrada na Figura 16.

Figura 16 – Representação da estrutura química do THFAH.

3.1.3. Agentes iniciadores

Peróxido de benzoíla (**BPO**), com ponto de fusão de 103°C a 106°C,⁵⁶ foi adquirido da Vetec e usado tal qual recebido. A estrutura química do BPO é mostrada na Figura 17. Os dados de tempo de meia-vida do BPO variam

com a fonte bibliográfica. Em uma referência os valores são 438 min (70°C), 84 min (85°C) e 19,8 min (100°C), usando benzeno ou tolueno como solvente.^{57a} Na outra, os valores são 29 min (100°C), 0,38 min (150°C) e 0,013 min (200°C), o solvente usado foi omitido.⁵⁸

Figura 17 – Representação da estrutura química do BPO.

Azo-bis-isobutironitrilo (**AIBN**) foi gentilmente cedido pelo Professor Dr. Luiz Henrique Catalani e usado tal qual recebido. A estrutura química do AIBN é mostrada na Figura 18. Os dados de tempo de meia-vida do AIBN são 4440 min (50°C), 288 min (70°C) e 7,2 min (100°C), usando benzeno ou tolueno como solvente.^{57a}

Figura 18 – Representação da estrutura química do AIBN.

Benzofenona (**BP**), com ponto de fusão de 48°C,⁵⁶ foi gentilmente cedida pela Professora Dra. Liliana Marzorati e usada tal qual recebida. A estrutura química da BP é mostrada na Figura 19.

Figura 19 – Representação da estrutura química da BP.

3.1.4. Polissacarídeos

Celulose fibrosa em pó, considerada como fibra curta (**SF-CEL**), foi adquirida da Fluka. Polpa de celulose Kraft branqueada de eucalipto, considerada como fibra média (**MF-CEL**), foi gentilmente cedida pela Cia. Suzano de Papel e Celulose (Brasil). Polpa de celulose Kraft branqueada de pinus Elliotti e Taeda, fibra longa (**LF-CEL**), foi gentilmente cedida pela Cia. Alto do Parana (Argentina). Polpa de celulose Kraft não-branqueada de pinus Radiata, fibra longa (**ULF-CEL**), com conteúdo de lignina de 33 ± 2 , expresso em termos de número Kappa, que equivale a $\sim 5\%$ de lignina,^{32d} foi gentilmente cedida pela Cia. Celulosa Arauco Y Constitución (Chile). O número Kappa (método para determinar a branqueabilidade ou grau de deslignificação da celulose) é o número de mililitros de uma solução de KMnO_4 0,1 N consumido por uma grama de celulose absolutamente seca, sob condições específicas. Os resultados são corrigidos para dar um consumo relativo de 50% de permanganato.^{32e} A temperatura de degradação da celulose é de $\sim 200^\circ\text{C}$ ⁵⁹.

Acetato-butirato de celulose (**BUT-CEL**), gentilmente doado pela Eastman, com temperatura de fusão (T_f) de 155°C a 165°C , T_g de 130°C e conteúdos em massa de acetil, butiril e hidroxil de 13%, 37% e 1,5%, respectivamente. Os graus de substituição, em termos da razão entre os grupos ésteres e resíduos de glicose, equivalem a ~ 1 (como acetato) e $\sim 1,6$ (como butirato).^{26b} O produto final da mistura de LMDPE e acetato-butirato de celulose, processada no reômetro de torque, é uma blenda, que é um composto formado pela mistura física de dois termoplásticos diferentes fundidos.^{34b}

Esses polissacarídeos foram usados sem purificação prévia. A estrutura química da celulose e do BUT-CEL é mostrada na Figura 20.

Figura 20 – Representação da estrutura química da celulose [R= H] e BUT-CEL [R= H ou CH₃C(O)- ou CH₃CH₂CH₂C(O)-].

As celulosas MF-CEL, LF-CEL e ULF-CEL foram submetidas a um processo de desagregação e corte em um liquidificador antes de serem usadas na obtenção de compósitos. Os comprimentos e diâmetros das fibras de celulose, bem como o diâmetro do BUT-CEL (pó), foram medidos em um microscópio óptico (Carl Zeiss, modelo Axioplan2, com analisador de imagens Leica Q 550 IW) e os valores médios obtidos, junto com os respectivos desvios padrões, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de comprimento e diâmetro obtidos para os polissacarídeos.

Polissacarídeo	L	D	L/D^a
	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	
SF-CEL	0,13 ± 0,07	0,030 ± 0,008	4
MF-CEL	0,6 ± 0,2	0,020 ± 0,004	30
LF-CEL	1,5 ± 0,5	0,041 ± 0,008	37
ULF-CEL	1,4 ± 0,4	0,04 ± 0,02	35
BUT-CEL	—	0,06 ± 0,01	—

^a Comprimento (L) dividido pelo diâmetro (D).

3.1.5. Solventes

Tolueno, com ponto de ebulição de 111°C,⁵⁶ foi adquirido da Merck. **Xileno**, com ponto de ebulição de 137°C a 140°C,⁵⁶ foi adquirido da Nuclear. **Difenila**, com ponto de fusão de 69°C a 71°C e ponto de ebulição de 254°C a 255°C,⁵⁶ foi gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader. **Clorobenzeno**, com ponto de ebulição de 131°C a 132°C,⁵⁶ foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Yoshio Kawano. **Acetona**, com ponto de ebulição de 57°C,⁵⁶ foi adquirida da Reatec. Os solventes (padrões analíticos) foram usados sem purificação prévia.

3.2. Métodos

3.2.1. Funcionalização por processamento reativo

A funcionalização por processamento reativo foi realizada em um reômetro de torque da marca Polylab Rheomix, modelo 600 HAAKE, instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, EPUSP.

O LMDPE (40,0 g ou 45,0 g) é colocado na câmara do reômetro de torque, já com a temperatura (120°C), a velocidade de rotação dos dois rotores (60 rpm) e o tempo total (9 min ou 10 min) de processamento previamente ajustados. Após um período de 3 min ou 4 min, onde temos o LMDPE totalmente fundido e o valor de torque praticamente constante, é adicionada a solução de AGE e BPO (se necessário, é adicionado ~ 1 mL a 2 mL de acetona). Deixa-se reagir por um período de 6 min ou 7 min. No geral, a temperatura variou de 110°C a 145°C, em virtude da alimentação do LMDPE na câmara e do cisalhamento produzido durante o processamento. O torque (N m) e a temperatura (°C) são registrados continuamente, conforme ilustrado na Figura 21. Decorrido o tempo de processamento (9 min ou 10 min), sob atmosfera de ar, a câmara é aberta e o material ainda

fundido é retirado e permitido que se recristalize. Então, é cortado em pequenos pedaços (~ 10 mm). Na Figura 22(a) é mostrado o reômetro de torque, na Figura 22(b) a etapa de alimentação do LMDPE e na Figura 22(c) a etapa de retirada do material ainda fundido.

Figura 21 – Curvas típicas de torque (cor preta) e temperatura (cor azul) em função do tempo, registradas durante a funcionalização.

Figura 22 – (a) Reômetro de torque, (b) alimentação do LMDPE e (c) retirada do material ainda fundido.

3.2.2. Obtenção de compósitos (e blendas)

Os compósitos foram preparados no reômetro de torque.

A sua obtenção se dá em duas etapas. Na primeira, é feita a funcionalização do LMDPE por processamento reativo, como descrito no item anterior. Na segunda, o LMDPE (previamente funcionalizado e cortado em pequenos pedaços) é carregado na câmara do reômetro de torque, já com a temperatura (150°C), a velocidade de rotação dos dois rotores (80 rpm) e o tempo total (35 min) de processamento previamente ajustados. Após um período de 5 min, onde temos o LMDPE (funcionalizado) completamente fundido e o valor de torque praticamente constante, o polissacarídeo previamente seco (secagem sob vácuo, por ~ 10 dias a 70°C, numa estufa Marconi, modelo MA 033) é adicionado. A formulação é preparada para uma quantidade total de material de 40,0 g. No geral, a temperatura variou de 140°C a 180°C, quando o polissacarídeo é celulose, ou de 140°C a 170°C, quando é BUT-CEL, por causa da alimentação do LMDPE funcionalizado na câmara e do cisalhamento desenvolvido durante o processamento. O torque (N m) e a temperatura (°C) são registrados continuamente, como ilustrado na Figura 23. Decorrido o tempo de processamento (35 min), sob atmosfera de ar, a câmara é aberta e o material ainda fundido é retirado (Figura 22c) e permitido que se recristalize. Então, é cortado em pequenos pedaços (~ 5 mm).

Figura 23 – Curvas típicas de torque (cor preta) e temperatura (cor azul) em função do tempo, registradas durante a obtenção de compósitos ou blends.

3.2.3. Funcionalização em solução

A aparelhagem para a funcionalização em solução consiste de uma chapa térmica (Fisatom), óleo de silicone como fluido térmico, um balão de 250 mL de três bocas, um termômetro de -10°C a $+210^{\circ}\text{C}$ (sensibilidade 1°C , Incoterm), uma corrente de nitrogênio gasoso e um condensador de bolas.

Adicionam-se 3,0 g do LMDPE e 100 mL do solvente (xileno ou clorobenzeno) ao balão. Colocam-se um termômetro em uma boca e uma pipeta de Pasteur em outra, para permitir a entrada de nitrogênio. Encaixa-se o balão no condensador e inicia-se o aquecimento sob agitação constante. Borbulha-se nitrogênio por ~ 15 min ($0,5 \text{ L min}^{-1}$ a 1 L min^{-1}). Após a dissolução total do LMDPE e já na temperatura desejada ($93 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ou $121 \pm 2^{\circ}\text{C}$), inicia-se a purga de nitrogênio ($0,5 \text{ L min}^{-1}$ a 1 L min^{-1}). Depois de ~ 15 min, adiciona-se a solução de AGE e (1/3 da quantidade de) BPO, iniciando a contagem do tempo de reação. A segunda e a terceira terças partes da quantidade de BPO (previamente dissolvidos em ~ 5 mL do solvente) são adicionadas depois de 10 min e 25 min (a partir do início da

reação). Deixa-se reagir até o tempo desejado (40 min ou 4 h), sob atmosfera de nitrogênio.

3.2.4. Funcionalização superficial por radiação ultravioleta (UV)

A aparelhagem para a funcionalização superficial por UV (no laboratório do Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani) consiste de um invólucro de vidro, dentro do qual tem uma fonte de radiação UV (lâmpada de Hg, de $\lambda = 254$ nm e intensidade de $22.800 \mu\text{W cm}^{-2}$, sendo $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$) e um suporte para a amostra ($\sim 6 \text{ cm} \times 11 \text{ cm}$). É possível purgar nitrogênio gasoso e manter a temperatura controlada no interior desse invólucro. Aplica-se uma solução ($\sim 0,3 \text{ mL}$ a $0,6 \text{ mL}$) de monômero, iniciador e acetona sobre uma placa de LMDPE ($\sim 2,5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 0,16 \text{ cm}$), previamente limpa com tolueno ou xileno e seca com nitrogênio. Com o auxílio de um pincel, essa solução é espalhada sobre a superfície da placa. Aguarda-se até que ocorra a evaporação da acetona e, então, aplica-se radiação UV por 4 h, mantendo a temperatura em 25°C e sob atmosfera de nitrogênio. Quatro placas foram simultaneamente submetidas à radiação.

Depois de decorrido o tempo de exposição (4 h), as quatro placas são retiradas e colocadas em um Soxhlet, para que se possa extrair (com acetona sob refluxo por $\sim 1 \text{ h}$) os materiais que não tenham reagido. Então, as placas são secas com nitrogênio e mantidas acondicionadas em dessecador (com sílica gel) até a realização do ensaio de medidas de ângulo de contato.

3.2.5. Purificação das amostras funcionalizadas

A aparelhagem para a purificação consiste de uma chapa térmica, óleo de silicone, um balão de 500 mL de uma boca, um extrator Soxhlet, um condensador de bolas e uma estufa a vácuo.

Ao final da funcionalização em solução, como descrito no item 3.2.3, verte-se a solução quente em ~ 100 mL de acetona (temperatura ambiente). Filtra-se e deixa-se o precipitado secar ao ar.

Após a funcionalização por processamento reativo, como descrito no item 3.2.1, ~ 3 g de amostra representativa é dissolvida em ~ 100 mL de tolueno (105°C a 110°C). Então, a solução quente é vertida em ~ 100 mL de acetona (temperatura ambiente). Filtra-se e deixa-se o precipitado secar ao ar.

Coloca-se o precipitado (previamente seco ao ar), envolvido por um papel-filtro qualitativo, no Soxhlet, no qual já se encontram encaixados um condensador e um balão. Deixa-se refluxar por ~ 16 h. Então, deixa-se o material purificado secar ao ar. Depois, sob vácuo (~ 24 h a ~ 100°C). A finalidade é remover os materiais que não tenham reagido e/ou os produtos secundários eventualmente formados.

3.2.6. Obtenção de filme por evaporação do solvente (“casting”)

Adicionam-se de 200 mg a 220 mg da amostra (purificada) e ~ 20 mL de tolueno em um frasco de ~ 30 mL. Aquece-se sob agitação (constante) até dissolução total. Então, verte-se a solução quente em uma placa de Petri (diâmetro interno de ~ 95 mm e altura de ~ 10 mm). Após a formação do filme, o conjunto “filme + placa” é colocado na estufa por ~ 10 min (135°C a 140°C). Então, é retirado e permitido que resfrie. Adiciona-se água destilada nas bordas do filme (para facilitar a sua remoção da placa) e, por meio de uma pinça apropriada, remove-se o filme. Em seguida, o filme é seco com nitrogênio gasoso e acondicionado em dessecador (com sílica gel) até a realização do ensaio no FTIR. Obtêm-se filmes com espessura de ~ 0,03 mm (medida com um micrômetro, no laboratório do Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani).

3.2.7. FTIR e curvas de calibração

Os espectros no FTIR foram obtidos em filmes (obtidos a partir de amostras purificadas), utilizando-se o Espectrômetro FTIR ABB Bomem, modelo MB 100, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , na Central Analítica do IQUSP.

Foi usado o *método da linha base*. Optou-se por medir a altura da banda (a partir da linha-base traçada), no programa de computador do próprio aparelho (Bomem), e não a área, em virtude da sobreposição de bandas. Para minimizar o efeito da (variação da) espessura do filme (que corresponde ao caminho óptico), foram calculadas as razões entre as alturas das bandas 1100 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} e entre as das bandas 920 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} . Os trabalhos com espectroscopia quantitativa no infravermelho, citados na literatura, em geral, usam a absorbância em função do número de onda. No entanto, foi usada a transmitância em função do número de onda. Como as bandas de interesse ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 920\text{ cm}^{-1}$) da matriz polimérica funcionalizada são de intensidades relativamente baixas, o sinal gerado é relativamente mais intenso quando se obtém o espectro em transmitância, permitindo eliminar, ou ao menos minimizar, eventuais erros nas medições das alturas das bandas.

Comparando-se a Figura 11 (espectro no FTIR do LMDPE, item 3.1.1) com a Figura 13 (espectro no FTIR do AGE, item 3.1.2) nota-se claramente que podemos usar a banda de $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (AGE), de média intensidade, como indicativo da incorporação química do AGE na matriz polimérica. Pois, a absorção do LMDPE nessa região é relativamente desprezível. O mesmo se aplica para a banda de $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ (AGE). Porém, sendo de baixa intensidade, não é adequada para essa finalidade. Mesmo assim, a banda de $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ (que nos filmes aparece em $\sim 910\text{ cm}^{-1}$, e por esse motivo, daqui por diante, essa banda será referida como $\sim 910\text{ cm}^{-1}$) também foi

usada, por ser característica de anéis epóxidos. Já a banda de $\sim 1463\text{ cm}^{-1}$ (LMDPE) foi usada como padrão interno.

A partir de soluções preparadas pela mistura de um óleo mineral (com espectro no FTIR muito parecido com o do LMDPE, exceto, obviamente, por não conter os dois pares de dubletos clássicos do polietileno, como mostrado na Figura 24(a) e do AGE, em várias concentrações (1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10% de AGE sobre a quantidade de óleo, massa/massa), foram obtidos espectros no FTIR, como mostrados na Figura 24(b). Foi usado um espaçador de 0,015 mm (tentou-se com um de 0,025 mm, com espessura mais próxima da do filme, $\sim 0,03\text{ mm}$, porém “estouraram” algumas bandas).

Figura 24 – Espectros no FTIR do (a) LMDPE e óleo mineral e (b) AGE e soluções de AGE e óleo mineral (1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10% de AGE sobre o óleo mineral, massa/massa).

Então, duas curvas de calibração foram construídas. **Curva de calibração 1**, %AGE/óleo (0%, 1%, 2% e 3%) em função da razão entre as alturas das bandas 1100 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} (Figura 25a). **Curva de calibração 2**, %AGE/óleo (0%, 1%, 2% e 3%) em função da razão entre as alturas das bandas 910 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} (Figura 25b). Observa-se que, optou-se por usar somente as concentrações (%AGE/óleo) de 0%, 1%, 2% e 3%, pois os ajustes obtidos das curvas são relativamente melhores. Foram obtidas as seguintes equações para as duas curvas, $y = 79,9423x^2 + 5,8976x - 0,2672$, $R^2 = 0,9921$ (curva de calibração 1) e $y = 106,5785x^2 + 7,3135x - 0,4730$, $R^2 = 0,9987$ (curva de calibração 2).

Figura 25 – (a) Curva de calibração 1 e (b) curva de calibração 2.

Interpolando-se o valor experimental da razão entre as alturas das bandas 1100 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} (h_{1100} / h_{1463}) na curva de calibração 1, obtém-se o grau de funcionalização (**GF**) expresso na forma de %AGE/LMDPE (massa/massa). Interpolando-se o valor experimental da razão entre as alturas das bandas 910 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} (h_{910} / h_{1463}) na curva de calibração 2, obtém-se o GF também expresso na forma de %AGE/LMDPE (massa/massa).

A eficiência da funcionalização (**EF**) foi calculada de acordo com a eq. (11).

$$EF = \frac{[\%AGE / LMDPE]_g}{[\%AGE / LMDPE]_i} \times 100 \quad (11)$$

onde $[\%AGE / LMDPE]_g$ é a quantidade de AGE inserida quimicamente no LMDPE, expressa em % de AGE sobre o LMDPE, e $[\%AGE / LMDPE]_i$ é a quantidade de AGE inicial na formulação, expressa em % de AGE sobre o LMDPE.

3.2.8. GC-MS

O cromatograma e espectro de massas foram obtidos no GC-MS da marca Shimadzu, modelo QP 5050 A (O GC da marca Shimadzu, modelo 17 A), na Central Analítica do IQUSP.

Após o término da reação do AGE (3,0 g) com BPO (na ausência de LMDPE), em 100 mL de tolueno, numa razão molar entre AGE e BPO de 16,6 por 4 h a $93 \pm 2^\circ\text{C}$ (com purga de nitrogênio gasoso somente nos primeiros 30 min de reação), a chapa térmica foi desligada. Ainda sob refrigeração com água corrente e sob agitação, aguardou-se até que a solução atingisse a temperatura ambiente. Posteriormente, desconectou-se o balão da aparelhagem e concentrou-se a solução por evaporação do solvente a temperatura ambiente. Aparentemente, não houve formação de depósitos no fundo do recipiente. Então, a amostra foi injetada na coluna do GC-MS.

Tanto a solução concentrada obtida conforme descrito acima, como o AGE tal qual recebido, foram analisados numa coluna DB-5 (30 m). A quantidade de amostra injetada foi de 1 μL . A temperatura no injetor foi de

250°C. A temperatura na coluna (rate) foi de 60°C (3 min)⁻¹, 20°C (3 min)⁻¹ e 250°C (10 min)⁻¹. A temperatura no detector foi de 250°C. O MS foi obtido por EI.

3.2.9. Análise elementar

A amostra é colocada no tubo de oxidação (925°C), o qual é mantido sob fluxo de O₂ e He. Os produtos de reação (CO₂, H₂O e NO_x), que saem do tubo de oxidação, passam pelo tubo de redução (Cu), mantido a 640°C, que causa a redução dos NO_x a N₂. Então, CO₂, H₂O e N₂, além de He e (do excesso de) O₂, seguem para a coluna de separação. Depois de resolvidos, passam pelo detector de condutividade térmica.

Os teores de C, H e N, das amostras purificadas, foram obtidos no equipamento Elemental Analyser CHN, marca Perkin Elmer, modelo 2400, na Central Analítica do IQUSP.

3.2.10. DSC

As curvas DSC, das amostras purificadas, foram obtidas na célula DSC-50, da marca Shimadzu, no Laboratório do Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos.

As amostras foram submetidas a duas corridas. Na primeira, a amostra, em um cadinho de Al, foi aquecida ($\beta = 5^\circ\text{C min}^{-1}$) de 25°C a 150°C e, imediatamente, resfriada (5°C min^{-1}) de 150°C a 25°C, para eliminar o histórico térmico (tensões internas) da amostra. Na segunda, ela foi novamente aquecida ($\beta = 5^\circ\text{C min}^{-1}$) de 25°C a 150°C. O ensaio foi realizado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio gasoso (100 mL min⁻¹). Os valores de temperatura de fusão e calor de fusão, assim como os calculados de grau de cristalinidade, foram obtidos a partir das curvas DSC do segundo aquecimento. Observou-se que, com β igual a 5°C min^{-1} , a sensibilidade das medições da temperatura de fusão (no máximo do pico) e da variação da

entalpia de fusão aumentou, principalmente no caso da temperatura de fusão.

O grau de cristalinidade (χ_c) de uma amostra de polímero pode ser determinado (indiretamente) a partir do pico endotérmico relativo à fusão cristalina. Assim, o χ_c pode ser calculado através da eq. (12).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{f(amostra)}}{\Delta H_{f(PE\ 100\% \text{ cristalino})}} \times 100 \quad (12)$$

onde $\Delta H_{f(amostra)}$ é a variação da entalpia de fusão da amostra sob investigação (em $J\ g^{-1}$) e $\Delta H_{f(PE\ 100\% \text{ cristalino})}$ é a variação da entalpia de fusão de uma amostra de polietileno calculada como sendo 100% cristalina ($293\ J\ g^{-1}$).⁶⁰

3.2.11. TG e DTG

As curvas TG e DTG, das amostras purificadas, foram obtidas na termobalança TGA-50, da marca Shimadzu, no Laboratório do Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos.

As amostras, em um cadinho de Pt, foram aquecidas ($\beta = 10^\circ C\ min^{-1}$) de $25^\circ C$ a $750^\circ C$, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio gasoso ($50\ mL\ min^{-1}$). Os valores de T onset (temperatura inicial extrapolada), T pico (temperatura no pico da curva DTG ou no ponto de inflexão da curva TG), T endset (temperatura final extrapolada) e perda de massa foram obtidos a partir das curvas TG e DTG.

3.2.12. MFI

Os ensaios de MFI, das amostras não purificadas, foram realizados no equipamento Plastômetro, marca Kayeness Galaxy I Melt Indexer,

modelo D 7050, no Departamento de Engenharia Química, EPUSP, seguindo a norma ASTM D-1238.

3.2.13. Obtenção de placas por prensagem

As placas ($\sim 10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 0,16\text{ cm}$) foram obtidas (de amostras não purificadas) na prensa hidráulica com aquecimento, marca Sirma, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, EPUSP.

A amostra, previamente cortada ($\sim 31\text{ g}$ e $\sim 5\text{ mm}$ de tamanho) e seca a vácuo (por 2 dias a 80°C), é espalhada dentro da moldura (de latão), a qual está apoiada a uma chapa de aço inoxidável ($\sim 20\text{ cm}$) revestida por um filme (de poliéster, comercial). Então, uma outra chapa de aço inoxidável (também revestida com filme) é colocada por cima. Coloca-se esse conjunto entre os pratos da prensa e deixa-se lá de 15 min a 30 min ($\sim 170^\circ\text{C}$) com os pratos abertos. Em seguida, prensa-se por 10 min a $\sim 150\text{ kgf cm}^{-2}$. Retira-se o conjunto e aguarda-se até que ocorra a recristalização do material. Então, remove-se a placa da moldura.

A partir das placas foram cortados corpos de provas usando o cunho do Laboratório de Plásticos e Borrachas, IPT. Na Figura 26 é mostrado o desenho esquemático de um corpo de prova típico que é usado na realização dos ensaios mecânicos de tração, bem como as suas dimensões.

Figura 26 – Dimensões de um corpo de prova típico para a realização de ensaios mecânicos.

3.2.14. Medidas de ângulo de contato

A aparelhagem para a medição do ângulo de contato θ consiste de uma fonte de luz fria, um suporte para a amostra, uma lente de aumento, uma câmara digital Cássio QV 10 e um anteparo (de papel branco) sobre o qual será projetada a imagem da gota.

Aplica-se, com o auxílio de uma microseringa, 10 μL de água destilada sobre a placa ($\sim 2,5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 0,16 \text{ cm}$, obtida na prensagem). Tira-se uma foto da projeção da imagem da gota, a qual corresponde ao $\theta_{\text{avanço}}$. Em seguida, com o auxílio da microseringa, retira-se 5 μL de água destilada, do volume inicial de 10 μL . Tira-se outra foto da projeção da (nova) imagem da gota, a qual corresponde ao θ_{recesso} . Isso é feito em até três pontos distintos da placa. Para cada foto, foram feitas duas medidas de ângulo de contato. Os valores médios de $\theta_{\text{avanço}}$ e θ_{recesso} foram determinados por meio do aplicativo CorelDraw 8.0. O valor da $\Delta\theta$ de contato foi calculado através da eq. (13).

$$\Delta\theta = \theta_{\text{avanço}} - \theta_{\text{recesso}} \quad (13)$$

3.2.15. XRD

Os difratogramas foram obtidos no equipamento X-Ray Diffractometer, marca Rigaku, com geometria Bragg-Brentano, no Laboratório de Cristalografia, IFUSP.

O ensaio foi realizado em placas ($\sim 2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 0,16 \text{ cm}$, obtidas na prensagem), nas seguintes condições: feixe monocromático de raios X de 0,154 nm ($\text{CuK}\alpha$), voltagem de aceleração de 40 kV, corrente de 20 mA, intervalo de ângulo $2\theta_x$ de 10° a 50° , leitura de $0,05^\circ$ em $0,05^\circ$, com tempo de aquisição de 10 s.

3.2.16. SEM

Pequenas tiras (~ 1 mm a 2 mm de largura, ~ 2 mm a 3mm de comprimento e ~ 1,6 mm de espessura, das placas obtidas na prensagem) foram fraturadas em nitrogênio líquido e, depois, metalizadas com ouro. Então, as superfícies de fratura foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips XL30, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, EPMT-USP. Os elétrons secundários gerados da interação entre o feixe de elétrons e a amostra são coletados por um detector e convertidos em sinais eletrônicos, os quais são projetados numa tela de vídeo.

3.2.17. Ensaios mecânicos de tração

Os valores de resistência à tração e alongação, bem como o módulo de Young, foram obtidos no Instron 4400R, no Laboratório de Ensaios Mecânicos, CCTM-IPEN.

A velocidade de deslocamento ascendente da garra superior foi de 30 mm min^{-1} . Para cada ensaio, foram ensaiados até cinco corpos de provas (como mostrado na Figura 26, item 3.2.13). A média e o desvio padrão foram calculados para a resistência à tração no ponto de escoamento (σ_y), para a alongação no ponto de escoamento (ϵ_y), para a resistência à tração máxima (σ_m), para a resistência à tração na ruptura (σ_b), para a alongação na ruptura (ϵ_b) e para o módulo de Young (E). Os valores de σ_m , σ_b e ϵ_b foram obtidos diretamente do equipamento (apenas foi feita conversão para a unidade apropriada). Os valores de σ_y e ϵ_y , para os compósitos, foram obtidos no ponto onde se dá a intersecção do prolongamento de duas tangentes, como mostrado na Figura 27(a).⁶¹ Os valores de E correspondem aos coeficientes angulares das retas compreendidas no intervalo de ~ 2% a 2,5% de ϵ , fixado arbitrariamente, como ilustrado na Figura 27(b).

Figura 27 – (a) Curva da σ em função da ϵ ilustrando a determinação de σ_y e ϵ_y e (b) curva da σ em função da ϵ (no intervalo de $\sim 2\%$ a $2,5\%$) mostrando a determinação de E .

4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1. Funcionalização em solução

Na primeira tentativa (não mostrada), o solvente usado foi tolueno, a temperatura de reação 93°C e o tempo de reação 4 h ou 8 h. As quantidades de AGE variaram de 50% a 100% (% sobre o LMDPE, m/m) e a razão molar entre AGE e BPO de 16,6 a 250. Inclusive, comparou-se a performance do BPO com a do AIBN. Nitrogênio gasoso foi borbulhado apenas nos primeiros 30 min de reação e a solução de AGE e BPO foi adicionada totalmente em uma única etapa. Comparando-se os valores de GF obtidos com aquele obtido para um controle (reação processada na ausência de AGE), verificou-se que eram comparáveis, evidenciando (por FTIR) ausência de incorporação química do AGE na matriz polimérica. As reações paralelas que competem com a funcionalização, como a homopolimerização do monômero e a reticulação do LMDPE (podendo ser evidenciada pela formação de gel) poderiam estar sobrepujando a reação principal. Porém, somente foi observada a presença de gel em dois casos, e com conteúdos (secos) relativamente baixos, ~ 6% (em relação à quantidade inicial de LMDPE). Quanto à possível homopolimerização do AGE, foi feito um estudo a respeito e está descrito no próximo item. Na segunda tentativa (tampouco mostrada), foi feita investigação em xileno (a 135°C por 40 min), difenila (a 135°C por 40 min) e clorobenzeno (a 93°C por 4 h). A quantidade de AGE usada foi de 50% e a razão molar entre AGE e BPO de 20. Nitrogênio gasoso foi borbulhado apenas nos primeiros 15 min (135°C) ou 30 min (93°C) de reação e a solução de AGE e BPO foi adicionada totalmente em uma única vez. Contudo, essa investigação foi prejudicada pela ocorrência de franjas de interferências (produzidas por reflexão da radiação do infravermelho nas superfícies planas e paralelas do filme da amostra).⁶² Para eliminar esse problema, foram realizados novos ensaios, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.3. Este estudo está descrito no item 4.1.2.

4.1.1. Reatividade do alil glicidil éter (AGE) na ausência de polietileno (PE) em tolueno (93°C)

Resolveu-se avaliar a reatividade do AGE quanto à homopolimerização, na ausência do LMDPE. Pois, isso facilita a caracterização dos produtos de reação por GC-MS.

A Figura 28(a) mostra o cromatograma dos produtos de reação (ver item 3.2.8). A Figura 28(b) mostra o espectro de massas do pico número 2 (da Figura 28a).

Figura 28 – (a) Cromatograma e (b) Espectrograma de Massas (do pico número 2) obtidos por GC-MS.

A área do pico número 2, na Figura 28(a), corresponde à 78% da soma das áreas de todos os picos. Aquele pico refere-se ao AGE que não reagiu, conforme pode ser visto comparando-se a Figura 28(b) com a Figura 14(b) (item 3.1.2). Assim, do volume injetado e evaporado na coluna, apenas cerca de 20% de AGE teria reagido. Não foi possível identificar os produtos de reação envolvendo o AGE.

Sabe-se da literatura que a homopolimerização de compostos de éter alílicos é muito difícil de se realizar, porém seus copolímeros (por exemplo, com acrilonitrila ou com cloreto de vinila) são fáceis de se obter.⁶³⁻⁶⁵ Contudo, tanto a homopolimerização quanto a copolimerização dão origem a

oligômeros, devido à ocorrência de transferência degradante de cadeia ("degradative chain transfer"), típica de monômeros alílicos. É ocasionada quando há abstração de átomos de hidrogênio alílicos, pela cadeia em crescimento, dando origem à interrupção do crescimento da cadeia em questão e formação do radical alílico. Devido a sua baixa reatividade (estabilizado por efeito mesomérico) não consegue iniciar uma nova cadeia, levando-o a combinar-se com outro radical ou a abstrair um átomo de hidrogênio de outra molécula do meio reacional (por exemplo, do AGE ou do solvente).

O pico número 1 (Figura 28a) refere-se ao resíduo de tolueno, cuja área sob o pico é de 0,2%. Constatou-se que, com o auxílio da biblioteca eletrônica de espectros de massas da Central Analítica (IQUSP), de 3 fontes distintas, todos os picos, com áreas maiores que 1%, eram produtos de reação envolvendo reações de acoplamento radicalar de anéis aromáticos.⁶⁶ Estas reações envolviam o radical benzila (proveniente da abstração de um átomo de hidrogênio benzílico da molécula de tolueno por um radical gerado direta ou indiretamente na homólise térmica do BPO) e moléculas de tolueno. Bem como, entre o radical fenila (originado da homólise térmica do BPO) e moléculas de tolueno. A presença de álcool benzílico e benzaldeído também pôde ser observada.

Isso evidencia que o tolueno é um solvente ativo, no que tange à facilidade de ceder átomos de hidrogênio em reações radiculares. Portanto, a presença de um solvente ativo poderia estar afetando de sobremaneira a funcionalização do LMDPE com AGE, na presença de BPO ou AIBN. O macrorradical (formado pela abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica por um radical) poderia estar sendo desativado antes de se adicionar à ligação dupla da molécula de AGE, se, por exemplo, abstrair um átomo de hidrogênio do meio reacional.

4.1.2. Funcionalização em clorobenzeno (93°C e 121°C) e xileno (121°C)

Este estudo tem por objetivo avaliar a influência de um solvente relativamente bom doador de átomos de hidrogênio (xileno) contra um relativamente mau doador (clorobenzeno) na funcionalização do LMDPE com AGE, na presença de BPO. Assim como, a influência da temperatura (e tempo) de reação (93°C, por 4 h, contra 121°C, por 0,67 h). O uso de clorobenzeno justifica-se por este conter átomos de hidrogênio, bem como um átomo de cloro, ligados diretamente aos átomos de carbono sp^2 do anel benzênico, tornando-o um doador de átomos de hidrogênio bem menos eficiente que xileno (ou tolueno). Pois, daria origem ao radical clorofenila (se perder um átomo de H), que por não ser estabilizado por ressonância, é relativamente energético e, portanto, menos estável. O átomo de cloro também pode ser transferido (o que daria origem ao radical fenila, se perder um átomo de Cl), pois as reações radicalares envolvem, principalmente, a transferência de átomos monovalentes.^{36a} As energias de dissociação das ligações Ph-H e Ph-Cl são, respectivamente, 111 e 96 kcal mol⁻¹.^{36b} Já o do xileno, por sua maior tendência relativa de sofrer abstração de átomos de hidrogênio numa reação radicalar, pois o radical (benzila) que se origina é estabilizado por ressonância. A energia de dissociação da ligação PhCH₂-H é 88 kcal mol⁻¹.^{36b} Ademais, seu ponto de ebulição (137°C a 140°C) é compatível com a temperatura da reação (121°C).

Na Tabela 2 encontram-se as condições e formulações usadas neste estudo. Os ensaios **B**, **D** e **F** correspondem aos controles (reação na ausência de AGE) dos ensaios **A**, **C** e **E**, respectivamente.

Tabela 2 – Condições e formulações usadas nos ensaios **A-F**.

Ensaio	Condição			Formulação		
	Solvente	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (h)	% sobre LMDPE (m/m)		Razão molar (AGE/BPO)
				AGE	BPO	
A	Clorobenzeno	93	4	50,0	10,61	10,0
B	Clorobenzeno	93	4	—	10,61	—
C	Clorobenzeno	121	0,67	50,0	10,61	10,0
D	Clorobenzeno	121	0,67	—	10,61	—
E	Xileno	121	0,67	50,0	10,61	10,0
F	Xileno	121	0,67	—	10,61	—

Foi observada a presença de pequena quantidade de gel aderida às paredes do balão nos ensaios de **A** a **F** (aparentemente, maior quando o solvente é clorobenzeno). Porém, não foi possível a sua quantificação, exceto para o ensaio **B**, cujo conteúdo (seco) foi de 1,7%, em relação à quantidade inicial de LMDPE.

4.1.2.1. Determinação do grau de funcionalização (GF) por FTIR

Na Tabela 3 são apresentados os valores de GF obtidos (a partir de amostras purificadas) para os ensaios de **A** a **F** (Tabela 2). Na construção da curva de calibração 1 (Figura 25a, item 3.2.7), para 0% de AGE, a razão entre as alturas usada foi de 0,03. Na construção da curva de calibração 2 (Figura 25b, item 3.2.7), para 0% de AGE, a razão entre as alturas foi de 0,04.

Tabela 3 – Valores de GF obtidos para os ensaios **A-F**.

Ensaio	GF		GF	
	(h_{1100} / h_{1463})	(%AGE/LMDPE)	(h_{910} / h_{1463})	(%AGE/LMDPE)
A	0,065	0,45	0,041	—
B	0,031	—	0,026	—
C	0,066	0,47	0,054	0,23
D	0,024	—	0,030	—
E	0,049	0,21	0,039	—
F	0,029	—	0,031	—

Analisando-se os valores de GF obtidos (Tabela 3), pode-se observar que no caso dos ensaios **A** (0,45%) e **C** (0,47%), onde o solvente usado foi clorobenzeno, nas temperaturas de 93°C e 121°C, respectivamente, há fortes evidências (por FTIR) de que tenha ocorrido funcionalização. Já para o ensaio **E** (0,21%), com xileno a 121°C, as evidências são menos fortes (por FTIR).

Mesmo quando a temperatura de reação é incrementada de 93°C para 121°C (o tempo de reação é reduzido de 4 h para 0,67 h), com clorobenzeno, os valores de GF obtidos para os ensaios **A** (0,45%) e **C** (0,47%) são comparáveis. Quando a temperatura e o tempo de reação são mantidos constantes, 121°C e 0,67 h, respectivamente, o GF obtido para o ensaio **C** (0,47%), em clorobenzeno, é superior ao obtido para o ensaio **E** (0,21%), em xileno. Portanto, a variável solvente, nas condições estudadas, é mais importante para o GF que as variáveis temperatura e tempo de reação. Na Figura 29 são mostrados os espectros no FTIR dos ensaios de **A** a **F**.

Figura 29 – Espectros no FTIR dos ensaios **A-F**.

A performance superior, em termos de GF, do ensaio **C** (0,47%), em clorobenzeno a 121°C, em relação à do ensaio **E** (0,21%), em xileno a 121°C, e a do ensaio **A** (0,45%), em clorobenzeno a 93°C, em relação aos insucessos obtidos na (primeira) tentativa de funcionalização em tolueno a 93°C (conforme descrito no item 4.1), está em consonância quando se leva em conta o fato do monômero usado (AGE) ser relativamente pouco reativo. O macrorradical formado pode ser desativado antes de se adicionar à ligação dupla do AGE, se, por exemplo, abstrair um átomo de hidrogênio do meio reacional. Esta reação é favorecida na presença de solventes bons doadores de átomos de hidrogênio. De Vito et al.⁶⁷ também observaram o efeito de solvente, no entanto, utilizando outro monômero (anidrido maléico). O radical derivado do solvente poderia se adicionar à ligação dupla do AGE e, iniciar, por exemplo, sua homopolimerização. No entanto, não foi possível detectar eventuais produtos dessa reação, no estudo realizado no item 4.1.1 (quando da realização do ensaio na ausência do LMDPE). Tal reação secundária poderia afetar negativamente a performance da funcionalização.

Shechter et al.⁶⁸ e Bickford et al.⁶⁹ estudaram a reação radicalar de adição a compostos insaturados, envolvendo alquil-benzenos (arenos) e anidrido maléico.

Os valores de GF obtidos variaram de 0,21% (ensaio **E**) a 0,47% (ensaio **C**) e os valores calculados de EF variaram de 0,42% (ensaio **E**) a 0,94% (ensaio **C**).

4.1.2.2. Mecanismo na funcionalização em solução

O Esquema 1 ilustra algumas das possibilidades, por mecanismo de radicais livres, que possam estar envolvidas na funcionalização em solução do LMDPE com AGE, na presença de BPO.

Inicialmente, ocorre a decomposição térmica unimolecular do BPO, que gera dois radicais benzoílas. Mas também pode ser bimolecular, ou seja, induzida (não mostrada). Em seguida, cada radical benzoíla se decompõe em um radical fenila ($I^\bullet$) e em uma molécula de CO_2 . Devido ao efeito gaiola do solvente,^{57b} o radical benzoíla também pode vir a participar da etapa posterior da reação (não mostrado). O radical fenila ($I^\bullet$), primariamente formado, no sentido que foi formado a partir da homólise térmica do BPO, ou um radical qualquer ($R^\bullet$ ou $S^\bullet$), formado secundariamente no decorrer da reação, então abstrai um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono terciário da cadeia polimérica, gerando um macrorradical (LMDPE $^\bullet$). Porém, por fatores estatísticos, também é possível que átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono secundários sejam abstraídos. O macrorradical LMDPE $^\bullet$ se adiciona à ligação dupla do AGE, produzindo um novo radical (LMDPE-AGE $^\bullet$). Contudo, também é possível que o macrorradical LMDPE $^\bullet$ sofra reações secundárias (indesejadas), que competem com a funcionalização, tais como: ele pode abstrair um átomo de hidrogênio (não mostrado); se combinar, por exemplo, com o radical solvente ($S^\bullet$) ou com outro macrorradical (LMDPE $^\bullet$),

que, neste caso, geraria um LMDPE reticulado; sofrer fragmentação da cadeia polimérica por β -cisão (não mostrado) ou participar de reações de desproporção (não mostrado). Então, o radical LMDPE-AGE $^{\bullet}$ formado pode abstrair um átomo de hidrogênio do meio reacional, tarefa facilitada se o solvente (SH) for ativo (que daria origem ao radical solvente, S $^{\bullet}$, estabilizado por ressonância), gerando o produto **a**, ou pode se adicionar à ligação dupla de uma ou mais moléculas de AGE, ocasionando uma homopolimerização lateral do AGE na cadeia polimérica (LMDPE-AGE $^{\bullet}_{n+1}$). Esta reação é indesejada, por diminuir a efetividade da funcionalização (pois poderia diminuir o número de cadeias funcionalizadas, por exemplo), e pouco provável, em virtude da baixa reatividade do AGE, conforme já discutido (item 4.1.1). O radical LMDPE-AGE $^{\bullet}_{n+1}$ poderia então abstrair um átomo de hidrogênio e gerar o produto **b**. No transcorrer da reação, um radical qualquer, presente no meio reacional, poderia abstrair um átomo de hidrogênio alílico da molécula de AGE, produzindo o radical monômero (AGE $^{\bullet}$) estabilizado por ressonância. O radical AGE $^{\bullet}$ poderia, por sua vez, se combinar, por exemplo, com um macrorradical (LMDPE $^{\bullet}$), o que geraria o produto **c** ou **d**.

É digno de nota a possibilidade de se ter também abstrações intramoleculares de hidrogênio da cadeia polimérica, pelo mecanismo “back-biting” (“morder a própria cauda”), onde se dá migrações 1,4 e 1,5 de átomos de hidrogênio, passando por estados de transições envolvendo cinco ou seis membros, respectivamente.³⁷

Esquema 1 – Mecanismo na funcionalização em solução.

4.2. Funcionalização superficial por radiação UV

A superfície das placas do LMDPE, previamente recoberta com monômero e iniciador, foi irradiada com UV. A caracterização da superfície foi feita por medidas de ângulo de contato. Algumas das possibilidades envolvidas no mecanismo radicalar da funcionalização superficial também são abordadas.

A Tabela 4 mostra as formulações usadas nesta pesquisa. Há três tipos de controle. Em um deles, não foi aplicada a solução de monômero e iniciador (A_{uv} , E_{uv} e I_{uv}). No outro, foi aplicada somente a solução de iniciador (B_{uv} , F_{uv} e J_{uv}). No terceiro, foi aplicado apenas AGE (C_{uv}). O ensaio C_{uv} justifica-se, pois foi feito o espectro no UV (não mostrado) de uma solução de AGE (0,2 mL) em $CHCl_3$ (1,8 mL), obtido no Espectrofotômetro DU-640, Beckman Coulter, a 25°C, e foi observado que o AGE absorve radiação na região de 310 nm a 245 nm.

Tabela 4 – Formulações usadas nos ensaios **A_{uv}-L_{uv}**.

Ensaio	Formulação						Acetona (mL)
	Monômero			Iniciador		Razão molar	
	AGE (mL)	MAH (g)	THFAH (g)	BPO (g)	BP (g)	Monômero / iniciador	
A_{uv}	—	—	—	—	—	—	—
B_{uv}	—	—	—	0,0594	—	—	0,3
C_{uv}	0,3	—	—	—	—	—	—
D_{uv}	0,3	—	—	0,0594	—	10	0,3
E_{uv}	—	—	—	—	—	—	—
F_{uv}	—	—	—	0,0124	—	—	0,3
G_{uv}	—	0,10	—	0,0124	—	20	0,3
H_{uv}	—	—	0,10	0,0080	—	20	0,3
I_{uv}	—	—	—	—	—	—	—
J_{uv}	—	—	—	—	0,0186	—	0,3
K_{uv}	—	0,10	—	—	0,0186	10	0,3
L_{uv}	—	—	0,10	—	0,0120	10	0,3

Os ensaios **A_{uv}-D_{uv}** foram expostos à radiação UV simultaneamente, para assegurar que estivessem sob as mesmas condições experimentais. O mesmo foi feito para os ensaios **E_{uv}-H_{uv}** e **I_{uv}-L_{uv}**.

4.2.1. Caracterização das superfícies por medidas de ângulo de contato

O $\theta_{\text{avanço}}$ é um indicativo de molhabilidade da superfície em relação à água. Ângulo próximo a 0° é um indicativo de forte caráter hidrofílico da superfície. Ângulo próximo a 90° é um indicativo do caráter hidrofóbico dela. A eficácia da funcionalização da superfície das placas do LMDPE é evidenciada por uma diminuição relativa do $\theta_{\text{avanço}}$, uma vez que a superfície

hidrofóbica do LMDPE original deve se tornar mais hidrofílica após a inserção do grupo polar.

Em uma placa de LMDPE original, que não foi aplicada solução de monômero e iniciador, tampouco exposta à radiação UV, obteve-se $\theta_{\text{avanço}}$ de $\sim 90^\circ$ e $\Delta\theta \sim 1^\circ$. Na Tabela 5 são apresentados os dados obtidos de $\theta_{\text{avanço}}$, θ_{recesso} e os calculados para $\Delta\theta$ de contato, a partir da eq. (13) (item 3.2.14).

Tabela 5 – Valores médios, e respectivos desvios padrões, de $\theta_{\text{avanço}}$, θ_{recesso} e $\Delta\theta$ de contato obtidos para os ensaios $A_{\text{UV}}-L_{\text{UV}}$.

Ensaio	$\theta_{\text{avanço}}$ (grau)	θ_{recesso} (grau)	$\Delta\theta$ (grau)
A_{UV}	81 ± 8	54 ± 4	27 ± 7
B_{UV}	79 ± 3	69 ± 13	10 ± 8
C_{UV}	80 ± 5	65 ± 4	15 ± 4
D_{UV}	79 ± 10	70 ± 12	9 ± 7
E_{UV}	84	59	25
F_{UV}	81	69	12
G_{UV}	78	54	24
H_{UV}	75	58	17
I_{UV}	78 ± 5	58 ± 2	20 ± 5
J_{UV}	75 ± 4	44 ± 4	31 ± 3
K_{UV}	74 ± 0	61 ± 8	13 ± 11
L_{UV}	72 ± 4	62 ± 8	10 ± 8

Para ilustração, na Figura 30 são mostradas as medidas de $\theta_{\text{avanço}}$ e θ_{recesso} do ensaio H_{UV} .

Figura 30 – Medidas de ângulo de contato do ensaio H_{uv} de (a) $\theta_{avanço}$ e (b) $\theta_{recesso}$.

Analisando-se os dados da Tabela 5, observa-se que o valor de $\theta_{avanço}$ para o ensaio D_{uv} (AGE + BPO) é comparável aos obtidos para os ensaios A_{uv} - C_{uv} (controles), indicando que não há evidência (por medidas de ângulo de contato) de que tenha ocorrido funcionalização do LMDPE. Por outro lado, quando se comparam os valores de $\theta_{avanço}$ dos ensaios G_{uv} (MAH + BPO) e H_{uv} (THFAH + BPO) com os dos ensaios E_{uv} e F_{uv} (controles), há evidência (por medidas de ângulo de contato) de que tenha ocorrido funcionalização do LMDPE no caso do ensaio H_{uv} (THFAH + BPO), embora fracas. Pois, uma queda relativa de 6° pode estar dentro do erro experimental, o qual não foi determinado. O erro experimental global médio (calculado a partir dos desvios padrões obtidos para os outros ensaios) é de 5° . Já quando os valores de $\theta_{avanço}$ dos ensaios K_{uv} (MAH + BP) e L_{uv} (THFAH + BP) são comparados com os dos ensaios I_{uv} e J_{uv} (controles), não há evidência (por medidas de ângulo de contato) de que tenha ocorrido funcionalização do LMDPE nesses ensaios. Observa-se uma $\Delta\theta$ de contato relativamente alta, variando de 9° a 31° , tendo em vista o valor encontrado para a placa de LMDPE original ($\sim 1^\circ$). Essa $\Delta\theta$ de contato alta pode ser atribuída praticamente ao aumento da rugosidade da superfície durante o ensaio. Isso poderia estar, por si só, comprometendo a qualidade dos dados obtidos.

Quando o monômero usado é líquido, como o AGE, devido à tensão interfacial, ele não é espalhado por toda a superfície da placa de LMDPE,

ficando localizado no centro dela. Antes de decorrido o tempo (4 h) de exposição à radiação UV, o AGE já havia sido totalmente evaporado. Já quando o monômero é sólido, como o MAH e THFAH, embora a solução (monômero + iniciador + acetona) se espalhe por toda a superfície, após a evaporação do solvente observam-se cristais de monômero (e iniciador) distribuídos pela superfície. Esses cristais na superfície poderiam espalhar e/ou refletir parte da radiação. Portanto, parte da radiação pode estar sendo perdida.

4.2.2. Mecanismo na funcionalização superficial por radiação UV

O Esquema 2 mostra algumas das possibilidades, por mecanismo de radicais livres, que poderiam estar envolvidas na funcionalização superficial por UV do LMDPE com THFAH, na presença de BPO ou BP, caso ela ocorresse.

Geralmente, a absorção de radiação resulta na produção de radicais por meio de qualquer um desses dois caminhos: **1** Alguns compostos sofrem excitação pela absorção de energia e, subseqüentemente, decompõem-se em radicais, ou seja, a absorção de radiação conduz à cisão homolítica da ligação (fotólise homolítica); **2** alguns compostos sofrem excitação e a espécie excitada interage com um segundo composto (ou por meio de transferência de energia ou por meio de reação redox) para formar radicais derivados do último e/ou do primeiro composto(s).^{57c} No caso do BPO, a produção de radicais se dá pelo caminho **1**.

Quando o iniciador é BPO, a fotólise homolítica (de uma molécula de BPO) produz, como no caso da termólise homolítica, dois radicais benzoílas. Em seguida, cada radical benzoíla se decompõe em um radical fenila ($I^\bullet$) e em uma molécula de CO_2 . Os radicais fenilas ($I^\bullet$) então abstraem átomos de hidrogênio das cadeias do polímero (LMDPE), ocasionando a formação de macrorradicais (LMDPE $^\bullet$). Os macrorradicais (LMDPE $^\bullet$) adicionam-se às

ligações duplas das moléculas do monômero (THFAH), gerando novos radicais (LMDPE-THFAH[•]). Então, os radicais (LMDPE-THFAH[•]) podem abstrair átomos de hidrogênio e darem origem ao produto **a**, ou podem se ligar a uma ou mais moléculas de THFAH, resultando na homopolimerização lateral do THFAH nas cadeias poliméricas, que origina os radicais (LMDPE-THFAH[•]_{n+1}). Os radicais (LMDPE-THFAH[•]_{n+1}) podem, então, abstrair átomos de hidrogênio e darem origem ao produto **b**.

No caso do iniciador ser BP, quando ocorre absorção de radiação UV (pelo BP), ele é excitado ao estado singleto, de tempo de vida relativamente curto, o qual, por cruzamento entre sistemas (ISC),^{36c} sofre relaxação ao estado tripleto (BP)^T, de tempo de vida mais longo. Então, os espécimes (BP)^T formados podem abstrair átomos de hidrogênio das cadeias do LMDPE e dar origem aos macrorradicais (LMDPE[•]).^{70,71} A partir desta etapa, os macrorradicais (LMDPE[•]) seguem o mesmo mecanismo descrito acima.

O BP excitado forma um estado tripleto e não é um verdadeiro birradical (espécie que possui dois elétrons ímpares independentes, ou seja, não interagem magneticamente e eletronicamente entre si),⁷² mas apenas tem caráter de birradical.

A acetona, usada como solvente, também absorve radiação UV. Como consequência, decompõe-se, dando origem a radicais metilas,⁷³ que também poderiam participar do mecanismo radicalar.

Esquema 2 – (Eventual) mecanismo na funcionalização superficial por UV.

4.3. Funcionalização por processamento reativo

Avaliaram-se as influências no GF da quantidade de AGE (% sobre o LMDPE, m/m), com valores de 10% e 20%; da razão molar entre AGE e BPO, com valores de 10, 20 e 30; da quantidade de LMDPE, com valores de 40,0 g e 45,0 g; da ordem de adição de AGE e BPO, comparando-se a adição simultânea (de uma solução de) AGE e BPO (adotada como padrão), contra uma em que se adiciona primeiro BPO e, em seguida, AGE.

A Tabela 6 mostra as formulações e os parâmetros de processamento. No ensaio **15**, apenas o LMDPE foi processado, servindo como controle para o torque. No ensaio **59**, não foi adicionado AGE, e por isso foi usado como controle na caracterização das amostras.

Tabela 6 – Formulações e parâmetros de processamento usados nos ensaios **12, 13, 13A, 13B, 15, 25, 59 e 77**.

Ensaio	Formulação			Parâmetros de processamento				
	% sobre LMDPE (m/m)			Tempo fusão (min)	Tempo reação (min)	Temperatura (°C) antes da adição de AGE e BPO	Temperatura (°C) após os 9 min ou 10 min de processamento	Torque final (N m)
	AGE	BPO	Razão molar (AGE/BPO)					
12	10,0	0,72	30,0	3 ^a	6 ^a	132,9	141,1	17,3
				3 ^b	7 ^b	135,0±0,1	145±1	16,9±0,7
13	20,0	4,24	10,0	3 ^a	6 ^a	132,3	120,6	0,9
13A	20,0	4,24	10,0	4 ^b	6 ^b	138,1	123,1	1,0
				3 ^b	7 ^b	134,8±0,3	122,9±0,6	2,7±0,9
13B^c	20,0	4,24	10,0	4 ^b	6 ^b	138,4	141,4	13,0
15	—	—	—	9 ^a	—	—	142±2	15,4±0,6
25	20,0	2,12	20,0	3 ^b	7 ^b	133,6±0,6	138±2	13±4
59	—	4,24	—	4 ^a	6 ^a	134,8	144,7	16,5
77	20,0	1,41	30,0	3 ^b	7 ^b	134,4±0,6	139±1	13,6±0,7

^a Massa inicial de LMDPE de 40,0 g, ^b massa inicial de LMDPE de 45,0 g, ^c ordem de adição alterada, primeiramente foi adicionado BPO e, imediatamente depois, AGE.

Os dados da Tabela 6 mostram que, quando a quantidade de massa inicial de LMDPE é de 45,0 g e o tempo de fusão é de 4 min, a temperatura na câmara do equipamento é de ~ 138°C (**13A** e **13B**), na hora da adição de AGE e BPO. Porém, se o tempo de fusão é de 3 min, a temperatura passa a ser de ~ 135°C (**12, 13A, 25** e **77**). Quando a massa de LMDPE é de 40,0 g e o tempo de fusão é de 3 min, a temperatura é ainda mais baixa, ~ 133°C (**12** e **13**). Esse fato é relevante se for levado em conta o ponto de ebulição do AGE (154°C) e o tempo de meia-vida do BPO (ver item 3.1.3).

Sempre que houve necessidade de se repetir o experimento de uma determinada formulação, como para os ensaios **12, 13A, 25** e **77** (nestes

dois últimos, inclusive as primeiras), foram usados 45,0 g de LMDPE e os tempos de fusão e reação foram de 3 min e 7 min, respectivamente. Para os casos onde foram feitas pelo menos duas replicatas, os dados (das três últimas colunas da Tabela 6) foram apresentados em termos da média e do seu desvio padrão. Essa “necessidade” refere-se à obtenção de compósitos ou blendas.

Observando-se os valores de torque final e tendo como valor de referência o do ensaio **15** (15,4 N m), em que foi processado somente o LMDPE, vê-se claramente que houve aumento relativo do torque nos ensaios **12** (16,9 N m) e **59** (16,5 N m). Enquanto que, nos ensaios **13** (0,9 N m), **13A** (2,7 N m), **13B** (13,0 N m) e **77** (13,6 N m), houve queda do torque. No caso do ensaio **25**, obteve-se valores bem diferentes (10,6 N m e 16,2 N m). O valor de 10,6 N m parece ser o mais coerente. Pois, é intermediário em relação àqueles obtidos para os ensaios **13** (e **13A**) e **77**, para os quais o torque é tanto menor quanto maior é a proporção de BPO.

Esse aumento ou diminuição relativo do torque, na literatura, costuma-se associar à reticulação ou à fragmentação e/ou funcionalização da cadeia polimérica, respectivamente.⁷⁴ Contudo, não foi observada a presença de gel após a dissolução das amostras (dos ensaios mostrados na Tabela 6) em tolueno quente, a qual seria esperada, se houvesse reticulação. A fragmentação é discutida em termos de MFI, no item 4.3.4. A funcionalização, em termos do GF, no item 4.3.1. Além disso, valores relativos bem inferiores de resistência à tração, discutido no item 4.4.1, também podem ser usados como indicativo de eventual fragmentação da cadeia polimérica.

É digno de nota o valor de torque final obtido para o ensaio **13B** (13,0 N m), onde BPO é adicionado primeiro, seguido da adição de AGE, ser relativamente muito superior aos obtidos para os ensaios **13** (0,9 N m) e **13A** (2,7 N m), onde AGE e BPO são adicionados simultaneamente na forma de

solução. Isso poderia estar vinculado ao fato de que quando o BPO é adicionado primeiro, segue-se um estampido forte junto com o aparecimento de uma nevoa branca, podendo, assim, uma parte do BPO estar sendo projetada para fora da câmara de mistura. Por conseguinte, diminuindo a proporção de BPO na mistura inicial. Isso também ocorre para o ensaio **59** (controle, ausência de AGE).

4.3.1. Determinação do GF por FTIR

A caracterização das amostras (purificadas) foi feita pela técnica de FTIR, a partir da qual calculou-se o GF, mostrado na Tabela 7. Na construção da curva de calibração 1 (Figura 25a, item 3.2.7), para 0% de AGE, a razão entre as alturas usada foi de 0,03. Na construção da curva de calibração 2 (Figura 25b, item 3.2.7), para 0% de AGE, a razão entre as alturas foi de 0,04. No ensaio **59** não foi adicionado AGE, e por isso foi usado como controle na avaliação da eficácia da funcionalização.

Tabela 7 – Valores de GF obtidos para os ensaios **12**, **13**, **13A**, **13B**, **25**, **59** e **77**.

Ensaio	GF		GF	
	(h_{1100} / h_{1463})	(%AGE/LMDPE)	(h_{910} / h_{1463})	(%AGE/LMDPE)
12	0,050	0,23	0,053	0,21
13	0,070	0,54	0,045	0,07
13A	0,081	0,74	0,054	0,23
13B	0,064	0,44	0,025	—
25	0,056	0,31	0,037	—
59	0,025	—	0,025	—
77	0,054	0,28	0,033	—

Analisando-se os valores de GF, pode-se constatar que há fortes evidências (por FTIR) de que tenha ocorrido funcionalização nos ensaios **12**,

13, **13A**, **13B**, **25** e **77**. Quando o valor de GF do ensaio **13** (0,54%) é comparado com o do ensaio **13A** (0,74%), vê-se nitidamente que o incremento da massa inicial de LMDPE de 40,0 g para 45,0 g, respectivamente (Tabela 6), é acompanhado de aumento no GF. Por outro lado, ao compararmos o valor de GF do ensaio **13B** (0,44%), com o do ensaio **13A** (0,74%), nota-se que a adição de BPO seguida pela adição de AGE, contra a adição simultânea de AGE e BPO, respectivamente, é acompanhada de diminuição no GF. Pode-se notar a tendência de aumento no GF à medida que a quantidade inicial de AGE aumenta de 10,0% para 20,0% e a razão molar (entre AGE e BPO) é reduzida de 30,0 para 10,0 (implicando aumento na proporção de BPO). Porém, a quantidade de AGE limite é de 20,0% (para uma massa inicial de LMDPE de 45,0 g), para se evitar perdas (por vazamento lateral) durante a alimentação. Para a razão molar, o valor limite é 10,0; o qual já ocasiona uma queda drástica no torque final (ver ensaios **13** e **13A**, Tabela 6).

Na Figura 31 são mostrados os espectros no FTIR dos ensaios **59** (controle), **12**, **13**, **13A**, **13B**, **25** e **77**. Pode-se notar que ocorre um alargamento relativo da banda de $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ com o aumento do valor do GF.

Figura 31 – Espectros no FTIR dos ensaios **59**, **12**, **13**, **13A**, **13B**, **25** e **77**.

É digno de nota o GF ter variado de 0,23% (ensaio **12**) a 0,74% (ensaio **13A**) e a EF de 1,4% (ensaio **77**) a 3,7% (ensaio **13A**). Para comparação, na funcionalização de polietileno com o monômero metacrilato de glicidil, que também contém um grupo epóxido, obtêm-se valores de GF < 1,5% e EF variando de 7% a 30%. No entanto, quando um segundo monômero é adicionado, por exemplo, estireno, o GF pode chegar até 5% e EF alcança valores de até 70%.¹⁷⁻¹⁹

4.3.2. Mecanismo na funcionalização por processamento reativo

O Esquema 3 ilustra algumas das possibilidades, por mecanismo de radicais livres, que possam estar envolvidas na funcionalização por processamento reativo do LMDPE com AGE, na presença de BPO.

Inicialmente, ocorre a decomposição térmica unimolecular do BPO, que gera dois radicais benzoílas. Embora, também pode ser bimolecular, ou seja, induzida (não mostrada). Em seguida, cada radical benzoíla se decompõe em um radical fenila ($I^\bullet$) e em uma molécula de CO_2 . O radical fenila ($I^\bullet$), primariamente formado, no sentido que foi formado a partir da homólise térmica do BPO, ou um radical qualquer ($R^\bullet$), formado secundariamente no decorrer da reação, então abstrai um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono terciário da cadeia polimérica, gerando o macrorradical (LMDPE $^\bullet$). Porém, por fatores estatísticos, também é possível que átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono secundários sejam abstraídos. O macrorradical LMDPE $^\bullet$ se adiciona à ligação dupla do AGE, produzindo um novo radical (LMDPE-AGE $^\bullet$). Contudo, também é possível que o macrorradical LMDPE $^\bullet$ sofra reações secundárias (indesejadas), que competem com a funcionalização, tais como: ele pode abstrair um átomo de hidrogênio (não mostrado); se combinar, por exemplo, com outro macrorradical (LMDPE $^\bullet$), que geraria um LMDPE reticulado; sofrer fragmentação da cadeia polimérica por β -cisão ou participar de reações de desproporção. Então, o radical LMDPE-AGE $^\bullet$ formado pode abstrair um átomo de hidrogênio do meio reacional, gerando o produto **a**, ou pode se adicionar à ligação dupla de uma ou mais moléculas de AGE, ocasionando uma homopolimerização lateral do AGE na cadeia polimérica (LMDPE-AGE $^\bullet_{n+1}$). Esta reação é indesejada, por diminuir a efetividade da funcionalização (pois poderia diminuir o número de cadeias funcionalizadas, por exemplo), e pouco provável, em virtude da baixa reatividade do AGE, conforme já discutido (item 4.1.1). O radical LMDPE-AGE $^\bullet_{n+1}$ poderia então abstrair um átomo de hidrogênio e gerar o produto **b**.

No decorrer da reação, um radical qualquer, presente no meio reacional, poderia abstrair um átomo de hidrogênio alílico da molécula de AGE, produzindo o radical monômero ($\text{AGE}^\bullet$) estabilizado por ressonância. O radical $\text{AGE}^\bullet$ poderia, por sua vez, se combinar, por exemplo, com um macrorradical ($\text{LMDPE}^\bullet$), o que geraria o produto **c** ou **d**.

É digno de nota a possibilidade de se ter também abstrações intramoleculares de hidrogênio da cadeia polimérica, pelo mecanismo “back-biting” (“morder a própria cauda”), onde se dá migrações 1,4 e 1,5 de átomos de hidrogênio, passando por estados de transições envolvendo cinco ou seis membros, respectivamente.³⁷

Esquema 3 – Mecanismo na funcionalização por processamento reativo.

4.3.3. Confirmação da funcionalização por meio de outras técnicas

A confirmação da funcionalização dos ensaios **12**, **13**, **13A**, **25** e **77**, sobretudo no caso dos ensaios **13** e **13A**, por apresentarem valores relativamente maiores de GF (Tabela 7) foi tentada por análise elementar, análise térmica por TG e DTG, análise térmica por DSC e análise por XRD.

4.3.3.1. Análise elementar

Em virtude da molécula de AGE apresentar dois átomos de oxigênio, a presença de oxigênio nas amostras dos ensaios **13** e **13A** pode ser atribuída à funcionalização, desde que o valor encontrado seja maior em relação ao obtido para o ensaio **59** (controle, ausência de AGE).

A análise elementar das amostras (purificadas) dos ensaios **13** (GF = 0,54%), **13A** (GF = 0,74%) e **59** (controle, ausência de AGE) foi feita para carbono, hidrogênio e nitrogênio. O teor de oxigênio foi calculado (o detector de oxigênio estava em conserto). O resultado é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado da análise elementar das amostras dos ensaios **13**, **13A** e **59**.

Ensaio	% C ^a	% H ^a	% N ^a	Total ^b	% O ^c
13	85,5	14,2	0	99,7	0,3
13A	85,9	13,9	0,2	100,0	zero
59	86,1	13,8	0,1	100,0	zero

^a Determinação direta desses elementos químicos, ^b somatório de % C + % H + % N, ^c obtido por diferença (100,0% - total).

Apesar do teor de oxigênio (obtido por cálculo) para o ensaio **13** ter sido de 0,3%, esse valor está dentro do erro experimental ($\pm 0,3$ ponto percentual). O ideal teria sido determinar somente o teor de oxigênio, num instrumento com um detector mais sensível.

Calculou-se o teor teórico de oxigênio para uma amostra com o maior valor de GF (do ensaio **13A**, GF = 0,74%). A massa molar do AGE ($C_6H_{10}O_2$) é igual a 114 g mol^{-1} e a massa molar média numérica do LMDPE varia de $20.000 \text{ g mol}^{-1}$ a $30.000 \text{ g mol}^{-1}$, de acordo com o fabricante. Admitindo-se que a unidade de repetição do LMDPE seja constituída de $(-CH_2-CH_2-)_n$, obtém-se um teor (teórico) de oxigênio de 0,21%. Portanto, estaria dentro do erro experimental. Caso tivéssemos, em média, 2 moléculas de AGE inseridas por cadeia polimérica, teríamos um teor estimado de oxigênio de 0,32%.

O número de moléculas de AGE inseridas pode ser estimado a partir da razão entre os números de moles de AGE e LMDPE. Para um GF de 0,74%, o número de moléculas de AGE inseridas, em média, por cadeia polimérica, é estimado em 1,3 a 1,9, para massa molar média numérica de LMDPE de $20.000 \text{ g mol}^{-1}$ e $30.000 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente.

4.3.3.2. Análise térmica por TG e DTG

A análise térmica por TG e DTG das amostras justifica-se, pois no processo de funcionalização ocorre aumento relativo na proporção de átomos de carbono quaternários (e terciários), como consequência da inserção do monômero na cadeia polimérica. Assim, se esse aumento relativo for suficientemente grande a ponto de ocasionar redução na estabilidade térmica do LMDPE funcionalizado, em relação à do LMDPE virgem, então ficaria evidenciada, indiretamente, a ocorrência da funcionalização.

A análise térmica por TG e DTG das amostras (purificadas) dos ensaios **13** (GF = 0,54%), **13A** (GF = 0,74%), **59** (controle, ausência de AGE) e do LMDPE virgem (também purificado), foi feita e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultado da análise térmica por TG e DTG das amostras dos ensaios **13**, **13A**, **59** e do LMDPE virgem.

Ensaio	Massa inicial (mg)	T onset ^a (°C)	T pico ^b (°C)	T endset ^c (°C)	Perda de massa (%)
LMDPE virgem	4,059	455,5	481,4	494,2	~100
13	4,303	457,6	484,7	496,4	~100
13A	4,044	451,8	478,5	491,8	~100
59	4,090	457,7	484,3	496,2	~100

^a Temperatura inicial extrapolada, ^b temperatura no máximo do pico da curva DTG (ou no ponto de inflexão da curva TG), ^c temperatura final extrapolada.

Analisando-se os dados da Tabela 9, nota-se que a perda de massa, para todos os ensaios, foi de ~ 100%. Pode-se inferir que o LMDPE é isento de cargas minerais. Quanto à temperatura de decomposição experimental, somente no caso do ensaio **13A** observa-se ligeira diminuição relativa da temperatura durante o evento. Portanto, houve redução na estabilidade térmica desta amostra. Essa redução poderia ser uma indicação de funcionalização no ensaio **13A**. Porém, no caso do ensaio **13**, a temperatura de decomposição experimental, durante o evento, foi inclusive maior do que a do LMDPE virgem. Conseqüentemente, a variação da temperatura deve estar dentro do erro experimental.

A análise térmica por TG mostrou-se ser uma técnica inadequada para confirmar a funcionalização das amostras. Uma explicação para isso poderia ser que a quantidade de AGE inserida na cadeia polimérica (GF < 1%) não seja suficiente para provocar alterações (significativas) na estabilidade térmica das amostras.

As curvas TG e DTG do LMDPE virgem e do ensaio **13A** são mostradas na Figura 32.

Figura 32 – Curvas TG (linha cheia, cor vermelha) e DTG (linha pontilhada, cor preta) do (a) LMDPE virgem e (b) ensaio **13A**.

4.3.3.3. Análise térmica por DSC

Foi feita a análise térmica por DSC das amostras (purificadas) dos ensaios **12** (GF = 0,23%), **13** (GF = 0,54%), **13A** (GF = 0,74%), **25** (GF = 0,31%), **59** (controle, ausência de AGE), **77** (GF = 0,28%) e do LMDPE virgem (também purificado). O resultado é mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultado da análise térmica por DSC das amostras dos ensaios **12**, **13**, **13A**, **25**, **59**, **77** e do LMDPE virgem, obtidos no segundo aquecimento.

Ensaio	Massa inicial (mg)	Temperatura de fusão (T_f) no pico (°C)	Variação da entalpia de fusão ^a (ΔH_f) (J g ⁻¹)	χ_c^b (%)
LMDPE virgem	2,230	123,0	154,9	52,9
12	2,360	121,5	133,8	45,7
13	2,260	121,8	133,9	45,7
13A	2,230	121,8	128,2	43,7
25	2,350	121,3	138,0	47,1
59	2,310	123,4	143,0	48,8
77	2,290	123,6	133,0	45,4

^a Determinada no intervalo de 80°C a 140°C, ^b calculado pela eq. (12), ver item 3.2.10.

Pode-se notar que a ΔH_f decresce, acompanhada de decréscimo na T_f , nas amostras dos ensaios **12**, **13**, **13A**, **25** e **77** (neste, não há diminuição relativa da T_f) em relação à do LMDPE virgem e à do ensaio **59** (controle, ausência de AGE). Como a área do pico endotérmico relativo à fusão cristalina está diretamente relacionada à quantidade de calor absorvida na fusão, e esta diretamente relacionada ao χ_c , também se observa decréscimo relativo do χ_c . À medida que o χ_c da amostra diminui, a ΔH_f também diminui, por causa da diminuição da área do pico endotérmico ocasionada pela diminuição do grau de organização das cadeias do LMDPE modificado quimicamente. Salienta-se que, o χ_c da amostra do ensaio **59** também foi reduzido, em relação ao do LMDPE virgem, porém em menor proporção. Esta redução no χ_c é coerente com o fato de que no ensaio **59** é adicionado BPO (na ausência de AGE), que por iniciar reações radiculares, pode estar provocando aumento na desorganização das cadeias do polímero. Por exemplo, pela eventual inserção aleatória de grupos laterais, como pela combinação do radical fenila com o macrorradical.

As curvas DSC do LMDPE virgem e ensaio **13A** são mostradas na Figura 33. Para efeito ilustrativo, as curvas DSC do 1º e 2º aquecimentos são mostradas para realçar a importância de se eliminar o histórico térmico da amostra.

Figura 33 – Curvas DSC do 1º aquecimento (cor vermelha) e 2º aquecimento (cor azul) do (a) LMDPE virgem e (b) ensaio **13A**.

Ao construir-se um gráfico de χ_C em função de GF, das amostras dos ensaios **12** ($\chi_C = 45,7\%$ e GF = 0,23%), **13** ($\chi_C = 45,7\%$ e GF = 0,54%), **13A** ($\chi_C = 43,7\%$ e GF = 0,74%), **25** ($\chi_C = 47,1\%$ e GF = 0,31%), **59** (controle, ausência de AGE, $\chi_C = 48,8\%$), **77** ($\chi_C = 45,4\%$ e GF = 0,28%) e do LMDPE virgem ($\chi_C = 52,9\%$), mostrado na Figura 34, vê-se claramente que o χ_C da amostra decresce à medida que aumenta o GF. Esse resultado é consistente com a premissa de que a funcionalização pode provocar aumento no grau de desorganização estrutural do LMDPE, pelo aumento do número de ramificações na cadeia hidrocarbônica, por meio da inserção (aleatória) de monômero (s), ou outros grupos químicos (como no caso do ensaio **59**). Então, há evidência (por DSC) de que tenha ocorrido funcionalização dos ensaios **12**, **13**, **13A**, **25** e **77**.

Figura 34 – χ_c em função do GF das amostras dos (■) ensaios **12, 13, 13A, 25, 77** e LMDPE virgem. O GF do (○) ensaio **59** é mostrado para comparação.

4.3.3.4. Análise por XRD

O padrão de difração de raios X obtido a partir de polímeros semicristalinos, como o LMDPE, consiste de uma superposição de padrões cristalinos e amorfos.

Na Figura 35(a) é mostrado o difratograma de uma amostra (não purificada) do LMDPE virgem e, a partir do qual, foi feito um ajuste por Lorentziana de picos múltiplos. Para efeito de comparação, na Figura 35(b) são ilustrados os difratogramas obtidos a partir das amostras do LMDPE virgem e as dos ensaios **13, 59** e **77** (também não purificadas). O ajuste de lorentziana foi repetido (não mostrado) para as amostras dos ensaios **13** (GF = 0,54%), **59** (controle, ausência de AGE) e **77** (GF = 0,28%). Os dados obtidos quanto à área e à posição (do máximo do “pico”) do halo amorfo e dos picos cristalinos (110) e (200), bem como os valores calculados das porcentagens das respectivas áreas, são mostrados na Tabela 11.

Figura 35 – (a) Difrátograma com ajuste de Lorentziana do LMDPE virgem e (b) difratogramas do LMDPE virgem e dos ensaios **13**, **59** e **77**.

Tabela 11 – Dados obtidos após ajuste por Lorentziana dos difratogramas do LMDPE virgem e dos ensaios **13**, **59** e **77**.

Ensaio	“Pico”	Área (u. arb.)	Posição ($2\theta_x^0$)	Área (%) ^a
LMDPE virgem	Halo amorfo	17026	19,4	39,7
	(110)	19322	21,4	45,0
	(200)	6543	23,8	15,3
13	Halo amorfo	20823	19,4	46,0
	(110)	19375	21,4	42,8
	(200)	5031	23,7	11,2
59	Halo amorfo	19836	19,5	45,2
	(110)	16927	21,4	38,5
	(200)	7178	23,7	16,3
77	Halo amorfo	19346	19,4	43,9
	(110)	16952	21,4	39,0
	(200)	7435	23,8	17,1

^a O cálculo é feito dividindo a área de cada “pico” pelo somatório das áreas do halo amorfo, pico cristalino (110) e pico cristalino (200). O resultado de cada uma dessas divisões é multiplicado por 100.

Analisando-se os dados da Tabela 11, vê-se decréscimo das porcentagens das áreas dos picos cristalinos (110) e (200) do ensaio **13**, em relação aos respectivos valores obtidos para o LMDPE virgem. Resultado

esperado, à luz do que foi discutido sobre a diminuição do χ_c com a funcionalização (discutido no item anterior). A porcentagem da área do halo amorfo do ensaio **13** aumentou, em relação à do LMDPE virgem, possivelmente em virtude do aumento do grau de desorganização das cadeias poliméricas, como consequência da funcionalização. No caso do ensaio **59** (controle, ausência de AGE), nota-se decréscimo da porcentagem da área no pico cristalino (110), em relação à obtida para o LMDPE virgem e, inclusive, em relação à obtida para o ensaio **13**. Porém, no pico cristalino (200) houve acréscimo da porcentagem da área, em relação à do LMDPE virgem. Também é observado aumento da porcentagem da área no halo amorfo do ensaio **59**, em relação à do LMDPE virgem. Salienta-se o fato das placas (a partir das quais são realizados os ensaios de XRD), obtidas por prensagem, se cristalizarem de forma não controlada. O χ_c de um polímero semicristalino pode variar de acordo com as condições ambientais durante a cristalização. Isso poderia explicar o fato da diminuição das porcentagens das áreas dos picos cristalinos (110) e (200) do ensaio **13**, em relação aos respectivos valores obtidos para o LMDPE virgem, não ter sido significativa, quando se leva em conta a diminuição relativa das porcentagens das áreas obtidas para o ensaio **59** (controle, ausência de AGE). Assim como, explicaria o fato dos valores obtidos para o ensaio **77** terem sido similares àqueles observados para o ensaio **59**. Quando as porcentagens das áreas dos picos cristalinos (110) e (200) são somadas, obtém-se a seguinte ordem: 60% (LMDPE virgem) > 56% (ensaio **77**, GF = 0,28%), > 55% (ensaio **59** - controle, ausência de AGE) > 54% (ensaio **13**, GF = 0,54%). Mostrando que a tendência da diminuição do valor referente a soma das áreas dos picos cristalinos (110) e (200) nas amostras funcionalizadas (**13** e **77**), em relação àquele do LMDPE virgem, é similar à observada para o ensaio **59** (controle, ausência de AGE). Observa-se que, no caso do LMDPE virgem e dos ensaios **13** e **59**, foram obtidos filmes (de espessura de ~ 0,5 mm, preparados por evaporação do solvente da respectiva solução polimérica, depositada sobre um disco de vidro de diâmetro de ~ 31 mm) a partir das respectivas amostras purificadas. Os filmes foram previamente recozidos

("annealed"), inicialmente, a 135-140°C (~ 40 min); depois, sob vácuo a ~ 105°C (~ 24 h). Os valores obtidos (não mostrados) foram similares aos respectivos valores descritos na Tabela 11.

A funcionalização não provocou deslocamento (significativo) na posição dos picos relativos aos planos (110) e (200), evidenciando que tanto a amostra do LMDPE virgem, quanto as do LMDPE funcionalizado, seguem o mesmo padrão de cristalização, a partir da cela unitária ortorrômbica. Com os dados obtidos para a posição do máximo do "pico" (Tabela 11), é possível calcular as dimensões a e b da cela unitária ortorrômbica do LMDPE (Figura 2, item 1.2), a partir das eqs. (9) e (10) (item 1.5.7). Os valores obtidos foram $a = 0,74$ nm e $b = 0,49$ nm, para as amostras do LMDPE virgem e as dos ensaios **13** e **77**. Em perfeita concordância com os dados da literatura para o polietileno ($a = 0,742$ nm e $b = 0,495$ nm).³¹

Porém, não foi possível determinar a dimensão c, que é atribuída à direção da cadeia. Pois, a sua posição está localizada no ângulo $2\theta_x$ em ~ 75°, enquanto que, o ensaio foi feito no intervalo de ângulo $2\theta_x$ de 10° a 50°. O valor de c é igual a 0,254 nm, portanto correspondendo à distância (de contorno) entre as unidades de repetição do polietileno $[-CH_2CH_2-]_n$ na conformação linear ou cadeia totalmente estendida ou cadeia em ziguezague ou conformação toda trans, nas terminologias usadas em química macromolecular, ou conformação toda antiperiplanar, na terminologia usada em química orgânica.⁷⁵ O polietileno (cuja força estérica é mais importante que a eletrostática na determinação da conformação) idealmente se cristaliza naquela conformação, porque a distância entre os átomos de hidrogênio não ligados (0,254 nm) é maior que a soma dos raios de van der Waals (0,24 nm).⁷⁵ Por conseguinte, não há repulsão de van der Waals.

4.3.4. Determinação do MFI

Como o MFI está inversamente relacionado com a massa molar média ponderal,^{3a} ou seja, o MFI aumenta à medida que a massa molar média ponderal decresce, pensou-se em usar essa propriedade (característica de poliolefinas) para avaliar a eventual ocorrência de fragmentação da amostra do ensaio **13**.

Foi determinado o MFI das amostras (não purificadas) dos ensaios **13** (AGE = 20,0% e razão molar = 10,0 –torque final = 0,9 N m), **15** (controle, somente LMDPE processado por 9 min –torque final = 15,4 N m), **59** (controle, ausência de AGE –torque final = 16,5 N m) e do LMDPE virgem. O resultado é mostrado na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultado do ensaio de MFI das amostras dos ensaios **13**, **15**, **59** e do LMDPE virgem.

Ensaio	MFI g (10 min) ⁻¹
LMDPE virgem	1,70 ± 0,04
13	0,2 ± 0
15	1,7
59	0,3 ± 0

Surpreendentemente, o valor do MFI do ensaio **13** diminuiu, ao invés de ter aumentado, como era esperado (associando queda drástica no torque à fragmentação da cadeia polimérica e, conseqüentemente, diminuição da massa molar média). O valor do MFI do ensaio **59** é comparável ao observado para o ensaio **13**, não obstante apresentarem valores de torque final de 16,5 N m e 0,9 N m, respectivamente. As amostras coletadas após o ensaio de MFI são solúveis em tolueno quente (indicando ausência de gel). Portanto, a diminuição relativa dos valores de MFI não poderia ser atribuída a uma eventual reticulação da amostra durante o ensaio (de MFI na

temperatura de 190°C), a qual produziria aumento da massa molar média. O fato das amostras não terem sido previamente purificadas poderia ter uma parcela de contribuição para com esses resultados inesperados. Porém, o resultado do ensaio de MFI na amostra purificada do ensaio **13A** (não havia mais amostra do ensaio **13** para purificar) foi ainda mais surpreendente. Pois, além de não ser possível coletar a amostra na saída do orifício padrão, a sua remoção da câmara somente foi possível forçando-a para fora no sentido do bocal de alimentação da câmara. Assim, o valor de MFI do ensaio **13A** purificado foi de 0 g (10 min)⁻¹. Também aqui, a amostra coletada depois do ensaio de MFI é solúvel em tolueno quente (indicando ausência de gel).

Foram obtidos espectros no FTIR de três amostras distintas do ensaio **13**. Ensaio **13** não purificado, ensaio **13** coletado após o ensaio de MFI (não purificado) e ensaio **13** purificado. Os espectros no FTIR são mostrados na Figura 36.

Figura 36 – Espectros no FTIR do (a) ensaio **13** não purificado, (b) ensaio **13** coletado após o ensaio de MFI (não purificado) e (c) ensaio **13** purificado.

Comparando-se os espectros no FTIR do ensaio **13** não purificado com o do ensaio **13** coletado após o ensaio de MFI (não purificado), não se nota praticamente diferença entre eles. Porém, quando esses dois espectros são confrontados com o do ensaio **13** purificado, observa-se diminuição relativa na intensidade das bandas do ensaio **13** purificado, inclusive na banda de maior interesse ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$), apontando o quão importante é o processo prévio de purificação na caracterização das amostras por FTIR. A banda em 1720 cm^{-1} é característica de estiramento da ligação C=O em aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos.⁴⁰ A banda em 3605 cm^{-1} poderia ser de estiramento da ligação O-H em ácidos carboxílicos com hidroxilas livres ($\sim 3520\text{ cm}^{-1}$) ou em álcoois (3605 cm^{-1} a 3584 cm^{-1}).⁴⁰ Poderia ser o resultado da combinação das bandas $720/730\text{ cm}^{-1}$ com a banda em 2913 cm^{-1} ou 2850 cm^{-1} . Quando se comparam os espectros no FTIR (não mostrados) das amostras do ensaio **77** não purificado com a do ensaio **77** purificado observa-se a mesma diminuição relativa da intensidade das bandas (em especial, as das bandas em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ e 1720 cm^{-1}) que foi verificada para o ensaio **13** (descrito acima). No caso do ensaio **59** (controle, ausência de AGE), os espectros no FTIR (não mostrados), da amostra não purificada contra o da purificada, também é observada diminuição relativa da intensidade das bandas (especialmente, a da banda em 1720 cm^{-1}). Contudo, a intensidade da banda em 1720 cm^{-1} , da amostra não purificada, é cerca de 1/4 daquela observada nos espectros das amostras dos ensaios **13** e **77** não purificados. Gaylord et al.⁷⁶ observaram que, no estudo envolvendo a funcionalização de HDPE (MFI de 17 dg min^{-1}) com MAH, na presença de peróxido de alquila, apesar do torque final não ter praticamente variado e não ter sido observado a presença de gel, o valor de MFI das amostras funcionalizadas foi de $\sim 1\text{ dg min}^{-1}$. Atribuíram isso à combinação de radicais (HDPE $\cdot$ com HDPE-MAH $\cdot$).

4.4. Obtenção de compósitos (e blendas)

O objetivo aqui é avaliar se o GF obtido na funcionalização por processamento reativo, que variou de 0,23% a 0,74%, é suficiente para permitir uma melhor dispersão da fase dispersa (polissacarídeo) na matriz polimérica. Uma melhor compatibilidade entre essas fases propicia um aumento na adesão entre elas, o que possibilitaria uma melhor transferência de tensão da matriz polimérica para o polissacarídeo. Como resultado, compósitos (e blendas) com melhores resistências mecânicas poderiam ser obtidos. A avaliação da performance dos compósitos (e das blendas) foi feita por meio de ensaios mecânicos de tração. A avaliação da interface matriz polimérica e polissacarídeo foi feita por SEM. A extração em xileno sob refluxo foi realizada para avaliar se a interação entre os grupos epóxidos inseridos nas cadeias de LMDPE e os grupos hidroxilas presentes no polissacarídeo é de origem química ou física.

Assim, nesta investigação, como matrizes poliméricas foram usadas as amostras do LMDPE funcionalizado dos ensaios **12** (GF = 0,23%), **13A** (GF = 0,74%), **25** (GF = 0,31%) e **77** (GF = 0,28%), Tabelas 6 (item 4.3) e 7 (item 4.3.1). LMDPE virgem foi usado para obtenção de controles. Como polissacarídeos foram usados SF-CEL (comp. = 0,13 mm), MF-CEL (comp. = 0,6 mm), LF-CEL (comp. = 1,5 mm), ULF-CEL (comp. = 1,4 mm) e BUT-CEL (diâm. = 0,06 mm).

4.4.1. Efeito da funcionalização e do processamento nas propriedades mecânicas do PE

Antes do estudo dos compósitos (e das blendas), seria interessante avaliar as propriedades mecânicas, em termos de resistência à tração, alongação e módulo de Young, das placas obtidas a partir dos ensaios **13** (GF = 0,54%), **77** (GF = 0,28%), **59** (controle, na ausência de AGE) e do LMDPE virgem. Também, a partir dos ensaios **15** (LMDPE processado no reômetro de torque na ausência de AGE e BPO, por 9 min a 120°C e 60 rpm

-condição usada na funcionalização) e **39** (LMDPE processado no reômetro de torque na ausência de AGE e BPO, por 35 min a 150°C e 80 rpm - condição usada na obtenção dos compósitos e blendas). A finalidade é avaliar se há perda relativa de resistência ocasionada pela funcionalização e pelo processamento. Caso isso ocorra, poderia afetar a performance final do compósito (ou da blenda). Tal investigação se justifica à luz do que foi discutido a respeito do valor de torque final (item 4.3), o qual poderia indicar eventual reticulação, quando se observa aumento relativo do torque, ou funcionalização e/ou fragmentação da cadeia, quando se observa diminuição relativa do torque. No caso do ensaio **39**, os valores de torque e temperatura finais são, respectivamente, 11,6 N m e 173,5°C. Este valor de torque é inferior ao do ensaio **15** (15,4 N m a 142°C), possivelmente porque a temperatura final é bem maior. De modo geral, quanto maior a temperatura, menor é a viscosidade de uma substância, e com isso, menor o torque necessário para manter os dois rotores girando na velocidade ajustada.

A Tabela 13 contém os resultados médios obtidos de resistência à tração, alongação e módulo de Young, bem como os respectivos desvios padrões das médias, para as amostras dos ensaios **13**, **15**, **39**, **59**, **77** e do LMDPE virgem.

Tabela 13 – Propriedades mecânicas obtidas para os ensaios **13**, **15**, **39**, **59**, **77** e para LMDPE virgem.

Ensaio	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (GPa)
LMDPE virgem	15,1±0,3	18,6±0,8	26,6±0,7	26,2±0,6	1361±33	0,26±0,02
13	11,3±0,4	27±16	14±2	14±1	519±161	0,10±0,03
15	12,5±0,1	18,4±0,5	27,4±0,7	27,0±0,9	1239±38	0,15±0,02
39	12,5±0,2	18,9±0,4	27±1	27±1	1229±55	0,15±0,01
59	13,0±0,2	16,6±0,2	26,6±0,8	26,1±0,8	1190±35	0,16±0,05
77	15,2±0,1	15,1±0,3	26,4±0,4	26,1±0,2	1174±23	0,33±0,03

onde σ é a resistência à tração no ponto de escoamento (y), máxima (m) e na ruptura (b); ϵ é a elongação no ponto de escoamento (y) e na ruptura (b); E é o módulo de Young.

Na Figura 37 são mostradas as curvas de σ em função de ϵ para os ensaios **13** e **77** e para LMDPE virgem. Essas três curvas apresentam comportamento típico de amostras de polietileno (fratura dúctil, com formação de pescoço, seguido de estiramento a frio, onde o ponto de escoamento é de fácil localização), quando os ensaios de σ em função de ϵ são realizados em temperaturas acima de sua T_g . Dependendo do autor, o valor da T_g pode ser -30°C , -80°C ou -128°C .⁷⁷

Figura 37 – Curvas de σ em função de ε para os ensaios **13** e **77** e para LMDPE virgem.

Analisando-se os dados da Tabela 13, quanto ao processamento, quando se comparam os dados dos ensaios **15** e **39**, com os do LMDPE virgem, nota-se um ligeiro decréscimo de σ_y ($\sim 17\%$) e ε_b ($\sim 9\%$) e um acentuado decréscimo de E ($\sim 40\%$), independentemente das condições (mais brandas ou mais severas) de processamento do LMDPE na ausência de AGE e BPO. Comportamento similar foi obtido para o ensaio **59** (controle, ausência de AGE). Quanto à funcionalização, quando se comparam os dados dos ensaios **13** e **77**, com os do LMDPE virgem, observa-se que, o ensaio **77**, no geral, apresenta valores comparáveis aos obtidos para LMDPE virgem. No caso do ensaio **13**, há um moderado decréscimo de σ_y ($\sim 25\%$), porém, um drástico decréscimo de σ_m ($\sim 47\%$), σ_b ($\sim 47\%$), ε_b ($\sim 62\%$) e E ($\sim 62\%$). Podendo indicar que a acentuada queda relativa no torque final verificada para o ensaio **13** (0,9 N m), em relação àquela observada para o ensaio **15** (15,4 N m), não poderia ser atribuída somente à funcionalização, mas também à fragmentação da cadeia polimérica. Geralmente, E é sensível à variação de χ_c , tendendo a diminuir com a diminuição de χ_c . Isso pôde ser constatado nos ensaios **13** ($E = 0,10$ GPa e $\chi_c = 45,7\%$) e **59** ($E = 0,16$ GPa e $\chi_c = 48,8\%$), levando-se em conta os respectivos valores obtidos para o LMDPE virgem ($E = 0,26$ GPa e $\chi_c =$

52,9%). Porém, essa tendência não foi observada no caso do ensaio **77** ($E = 0,33$ GPa e $\chi_c = 45,4\%$).

Para efeitos práticos, quando da discussão da obtenção de compósitos (e de blendas), as propriedades mecânicas para a amostra do ensaio **13A** foram consideradas iguais àsquelas obtidas para o ensaio **13**.

4.4.2. Compósitos obtidos com celulose fibra curta

Neste estudo, variou-se a proporção de SF-CEL de 20% a 50%. A composição 70% de matriz polimérica e 30% de SF-CEL foi escolhida para comparar-se a performance das quatro amostras de LMDPE funcionalizado que foram usadas na obtenção de compósitos. As quatro amostras são as dos ensaios **12** ($GF = 0,23\%$), **13A** ($GF = 0,74\%$), **25** ($GF = 0,31\%$) e **77** ($GF = 0,28\%$). As amostras do ensaio **77** são as que geram os compósitos com as melhores performances. As amostras dos ensaios **13A** e **77** foram usadas mais extensivamente.

Nas Tabelas 14 e 15 são mostrados os valores médios obtidos de resistência à tração, alongação e módulo de Young, assim como os respectivos desvios padrões das médias. Os compósitos foram obtidos usando de 20% a 50% de SF-CEL (comp. = 0,13 mm) e LMDPE virgem (**LMDPE_v**), para servirem como controles, Tabela 14, ou LMDPE funcionalizado (**LMDPE_x**, onde x refere-se ao número do ensaio da amostra funcionalizada, podendo ser **12**, **13A**, **25** ou **77**) , Tabela 15.

Tabela 14 – Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos com LMDPE_v e SF-CEL (controles).

Ensaio	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (GPa)
63 (80%LMDPE _v /20%SF-CEL)	18,7±0,8	4,3±0,1	20,6±0,5	18±1	13,6±0,9	0,64±0,02
64 (70%LMDPE _v /30%SF-CEL)	19,2±0,5	5,3±0,6	20,3±0,7	14±1	30±1	0,55±0,02
74 (60%LMDPE _v /40%SF-CEL)	14,6±0,8	3,2±0,3	16,9±0,7	12,0±0,9	6,0±0,6	0,84±0,03
93 (50%LMDPE _v /50%SF-CEL)	7,6±0,3	2,62±0,04	7,7±0,4	4±1	5,0±0,4	0,50±0,04

onde σ é a resistência à tração no ponto de escoamento (_y), máxima (_m) e na ruptura (_b); ϵ é a elongação no ponto de escoamento (_y) e na ruptura (_b); E é o módulo de Young.

Tabela 15 – Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos com LMDPE_x e SF-CEL.

Ensaio	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (GPa)
69 (80%LMDPE _{13A} /20%SF-CEL)	13,9±0,7	5,4±0,3	14,9±0,4	10,5±0,7	24±3	0,40±0,03
79 (80%LMDPE ₁₂ /20%SF-CEL)	18,3±0,2	5,9±0,2	19,0±0,2	12±1	35±4	0,53±0,03
80 (80%LMDPE ₇₇ /20%SF-CEL)	16,0±0,5	5,2±0,2	19,1±0,5	14±2	27±3	0,52±0,02
70 (70%LMDPE ₁₂ /30%SF-CEL)	20,5±0,6	5,1±0,3	22±1	21±2	21±3	0,69±0,05
71 (70%LMDPE _{13A} /30%SF-CEL)	16,7±0,7	4,6±0,2	21±1	19±1	20±3	0,58±0,06
72 (70%LMDPE ₂₅ /30%SF-CEL)	17,0±0,9	4,4±0,2	19,5±0,8	18,0±0,5	12±2	0,59±0,03
83 (70%LMDPE ₇₇ /30%SF-CEL)	20,9±0,4	5,5±0,3	23,2±0,3	21,7±0,3	27±3	0,71±0,02
78 (60%LMDPE _{13A} /40%SF-CEL)	18±1	4,1±0,2	20,3±0,6	20,0±0,5	10±2	0,69±0,02
90 (60%LMDPE ₇₇ /40%SF-CEL)	25,3±0,7	4,5±0,1	29,4±0,4	28±1	17±1	1,01±0,05
99 (60%LMDPE ₂₅ /40%SF-CEL)	24±2	3,6±0,2	29±1	29±1	16±3	0,92±0,03
91 (50%LMDPE _{13A} /50%SF-CEL)	22±1	3,82±0,02	24,7±0,9	24,6±0,9	8,1±0,7	0,96±0,03
95 (50%LMDPE ₇₇ /50%SF-CEL)	24,5±0,5	4,0±0,3	27,4±0,6	27,2±0,6	12,0±0,9	1,02±0,04
100 (50%LMDPE ₂₅ /50%SF-CEL)	24±2	3,8±0,1	28±1	27,6±0,7	10±2	1,10±0,05

onde σ é a resistência à tração no ponto de escoamento (_y), máxima (_m) e na ruptura (_b); ϵ é a elongação no ponto de escoamento (_y) e na ruptura (_b); E é o módulo de Young.

Para ilustração, na Figura 38 são mostradas as curvas da σ em função da ϵ para os ensaios **64**, **83**, **93** e **95**. Por causa da presença da SF-CEL, observam-se mudanças no comportamento dos compósitos em relação ao da matriz polimérica (Figura 37). No caso dos compósitos, notam-se, no geral, desde fraturas dúcteis (porém, em alguns, com formação de pescoço, mas sem estiramento a frio; em outros, sem formação de pescoço), até fraturas frágeis, dependendo da proporção de SF-CEL.

Figura 38 – Curvas da σ em função da ϵ para os ensaios **64**, **83**, **93** e **95**.

Quando se comparam as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos a partir das amostras dos ensaios **12** (com 20% e 30% de SF-CEL) e **25** (com 30% de SF-CEL), ver Tabela 15, com aquelas obtidas para os controles, ver Tabela 14, em geral, são comparáveis. Porém, com proporções de 40% e 50% de SF-CEL, os compósitos obtidos a partir das amostras do ensaio **25** apresentam um extraordinário aumento na σ_y , σ_m , σ_b e E .

Na Figura 39 é mostrada a σ_y em função da proporção da SF-CEL, para os compósitos obtidos a partir das amostras do LMDPE_{13A}, LMDPE₇₇ e LMDPE_v. Observa-se um aumento relativo de σ_y à medida que aumenta a proporção da SF-CEL, para os compósitos obtidos com LMDPE_{13A} e

LMDPE₇₇, exceto quando a proporção da SF-CEL é 50%, onde se observa ligeira queda para o compósito contendo LMDPE₇₇. Contudo, nota-se um efeito oposto para os compósitos contendo LMDPE_v (em proporções da SF-CEL maiores que 30%). Salienta-se que, quando a proporção da SF-CEL é 0%, as propriedades mecânicas do LMDPE_v, LMDPE_{13A} e LMDPE₇₇ foram extraídas da Tabela 13 (item 4.4.1).

Figura 39 – σ_y em função da proporção da SF-CEL, usando LMDPE_v, LMDPE_{13A} e LMDPE₇₇.

Na Figura 40(a) é mostrada a σ_m em função da proporção da SF-CEL e na Figura 40(b) a σ_b em função da proporção da SF-CEL, para os compósitos obtidos a partir das amostras do LMDPE_{13A}, LMDPE₇₇ e LMDPE_v. Para os compósitos obtidos a partir do LMDPE_v, nota-se que à medida que a proporção da SF-CEL cresce, os valores de σ_m e σ_b decrescem. Efeito oposto é obtido para os compostos contendo LMDPE_{13A} (porém, notem os valores relativamente baixos de σ_m e σ_b na ausência da SF-CEL). Já no caso dos compósitos obtidos a partir do LMDPE₇₇, quando a proporção da SF-CEL é de 20%, há uma queda acentuada tanto em σ_m quanto em σ_b . Contudo, incrementos da SF-CEL fazem com que os valores de σ_m e σ_b aumentem a tal ponto de superarem (quando a proporção da SF-CEL é de 40% e 50%) os de σ_m e σ_b quando a proporção da SF-CEL é 0%.

Zhang et al.⁷⁸ também observaram o aumento da resistência à tração (e do módulo de Young) com o aumento da quantidade de celulose, porém usando o monômero anidrido maléico.

Figura 40 – (a) σ_m em função da proporção da SF-CEL e (b) σ_b em função da proporção da SF-CEL, usando LMDPE_v, LMDPE_{13A} e LMDPE₇₇.

Na Figura 41(a) é mostrado o E em função da proporção da SF-CEL e na Figura 41(b) é mostrada a ϵ_b em função da proporção da SF-CEL, para os compósitos obtidos a partir das amostras do LMDPE_{13A}, LMDPE₇₇ e LMDPE_v. De modo geral, os valores de E aumentam com o aumento da proporção da SF-CEL. Para as proporções de SF-CEL entre 30% e 50%, os compósitos obtidos a partir do LMDPE₇₇ são os que apresentam os maiores valores de E. Porém, com 50% de SF-CEL, o compósito obtido com LMDPE₂₅ apresenta o maior valor de E (1,10 GPa). Contudo, isso não está ilustrado na Figura 41(a). No caso da ϵ_b , há uma queda drástica dessa propriedade já com 20% de SF-CEL. Mas, mesmo assim, é nítido que, dentre os compósitos, aqueles obtidos com LMDPE₇₇ são os que apresentam os maiores valores de ϵ_b , quando a proporção de SF-CEL varia de 20% a 50%, exceto para o ensaio com 30% de SF-CEL.

Figura 41 – (a) E em função da proporção da SF-CEL e (b) ϵ_b em função da proporção da SF-CEL, usando LMDPE_v, LMDPE_{13A} e LMDPE₇₇.

Para a ϵ_y , quando se comparam os valores observados para os compósitos obtidos com LMDPE virgem ou funcionalizado (Tabelas 14 e 15) com aqueles observados para o LMDPE virgem (Tabela 13), observa-se queda média de $\sim 80\%$, quando a proporção da SF-CEL é 20%. Dentre os compósitos, aqueles obtidos com LMDPE₇₇ foram os que apresentaram os maiores valores de ϵ_y , no intervalo entre 30% e 50% de SF-CEL.

A performance dos compósitos obtidos com LMDPE_{13A} ($GF = 0,74\%$), aparentemente, foi sensivelmente afetada pela baixa resistência das amostras de partida do LMDPE_{13A} (ver na Tabela 13 os valores obtidos para o ensaio **13**).

É digno de nota a performance exibida pelos compósitos (30% a 50% de SF-CEL) contendo LMDPE₇₇ nas suas formulações, apesar do valor de GF obtido para ele ser de apenas 0,28%.

Aqui, vale a pena comentar a observação feita durante a obtenção dos filmes (a partir da amostra do ensaio **77**) por “casting” (item 3.2.6) para a realização dos ensaios no FTIR, e subsequente determinação do GF (item 3.2.7). Após a secagem (por ~ 10 min a $\sim 140^\circ\text{C}$) do conjunto formado pela “placa de Petri (vidro) + filme” foi necessário deixar o filme em contato com

água por até 10 dias, para poder remove-lo da placa, por causa da forte aderência do filme ao fundo da placa (de vidro). Indicando, assim, uma possível interação entre os grupos epóxidos inseridos nas cadeias poliméricas e os grupos silanóis do vidro. Comportamento similar foi observado também para o ensaio **13A**. Normalmente, o tempo de contato do filme, de amostras funcionalizadas, com água, necessário para facilitar a sua remoção da placa, foi de ~ 4 h a 8 h (em alguns casos isolados, de 1 a 2 dias). Já o do filme de amostras não funcionalizadas, de ~ 2 h.

4.4.3. Compósitos obtidos com celulosas fibras média e longa

Nesta investigação, a proporção dos polissacarídeos usada foi de 20%. No entanto, também foram obtidos compósitos com 30% de MF-CEL. Como matrizes poliméricas foram usadas as amostras do LMDPE_{13A} (GF = 0,74%) e LMDPE₇₇ (GF = 0,28%), bem como as do LMDPE_v, para servirem como controles. Como polissacarídeos foram usados a MF-CEL (comp. = 0,6 mm), LF-CEL (comp. = 1,5 mm) e ULF-CEL (comp. = 1,4 mm). O interesse aqui reside na avaliação das influências do comprimento da fibra e da presença de lignina (na celulose não-branqueada) na performance do compósito. Porém, é preciso ter em mente que as duas amostras de celulose fibra longa são de procedências distintas. As propriedades mecânicas obtidas para os compósitos preparados com SF-CEL (comp. = 0,13 mm), ver Tabelas 14 e 15, foram usadas para comparação.

Nas Tabelas 16 e 17 são mostrados os valores médios obtidos de resistência à tração, alongação e módulo de Young, junto com os respectivos desvios padrões das médias.

Tabela 16 – Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos com LMDPE_v e MF-CEL, LF-CEL ou ULF-CEL (controles).

Ensaio	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (GPa)
66 (80%LMDPE _v /20%MF-CEL)	17±1	4,9±0,3	19,8±0,4	17,9±0,3	25±3	0,53±0,02
98 (70%LMDPE _v /30%MF-CEL)	17,6±0,9	4,0±0,3	20,5±0,8	20,0±0,8	10±1	0,77±0,02
67 (80%LMDPE _v /20%LF-CEL)	19,2±0,1	4,9±0,2	20,1±0,3	18,5±0,7	23±6	0,55±0,01
68 (80%LMDPE _v /20%ULF-CEL)	18,9±0,5	5,1±0,3	19,9±0,3	18,6±0,8	25±4	0,55±0,01

onde σ é a resistência à tração no ponto de escoamento (_y), máxima (_m) e na ruptura (_b); ϵ é a elongação no ponto de escoamento (_y) e na ruptura (_b); E é o módulo de Young.

Tabela 17 – Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos com LMDPE_x e MF-CEL, LF-CEL ou ULF-CEL.

Ensaio	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (GPa)
87 (80%LMDPE _{13A} /20%MF-CEL)	19±1	5,5±0,2	21±1	20±1	26±3	0,56±0,03
96 (80%LMDPE ₇₇ /20%MF-CEL)	19,1±0,3	5,5±0,2	22,2±0,7	19,8±0,8	31±4	0,58±0,03
97 (70%LMDPE ₇₇ /30%MF-CEL)	21,4±0,9	4,3±0,4	26,8±0,9	27±1	13±1	0,81±0,02
88 (80%LMDPE _{13A} /20%LF-CEL)	17,6±0,2	5,3±0,4	19,2±0,4	18,5±0,5	23±3	0,53±0,01
89 (80%LMDPE _{13A} /20%ULF-CEL)	19,6±0,6	5,5±0,3	21±1	20,8±0,7	22±3	0,58±0,05

onde σ é a resistência à tração no ponto de escoamento (_y), máxima (_m) e na ruptura (_b); ϵ é a elongação no ponto de escoamento (_y) e na ruptura (_b); E é o módulo de Young.

Para ilustração, na Figura 42 são mostradas as curvas de σ em função de ϵ para os ensaios **68**, **89**, **97** e **98**. Os compósitos obtidos aqui também apresentam o mesmo comportamento à fratura que os obtidos com SF-CEL (Figura 38, item 4.4.2).

Figura 42 – Curvas da σ em função da ϵ para os ensaios 68, 89, 97 e 98.

Para avaliar o efeito do comprimento da fibra e da lignina, do polissacarídeo, na performance do compósito, a Figura 43(a) mostra a σ_y em função do comprimento da fibra, a Figura 43(b) mostra a σ_m em função do comprimento da fibra e a Figura 43(c) mostra o E em função do comprimento da fibra. Os valores foram observados para os compósitos obtidos com LMDPE_v, LMDPE_{13A} e LMDPE₇₇, para proporções dos polissacarídeos de 20% e 30%.

Figura 43 – (a) σ_y em função do comprimento da fibra, (b) σ_m em função do comprimento da fibra e (c) E em função do comprimento da fibra, para proporções dos polissacarídeos de 20% (símbolos fechados) e 30% (símbolos abertos).

Para os compósitos obtidos com LMDPE_v, o σ_y e σ_m , no geral, sofrem pequena influência do comprimento da fibra. Quanto aos obtidos com LMDPE_{13A} e LMDPE₇₇, eles sofrem uma significativa influência do comprimento da fibra, porém atingindo um máximo quando o comprimento da fibra é de 0,6 mm (MF-CEL). É digno de nota o fato do valor obtido de σ_m para o compósito “70%LMDPE₇₇/30%MF-CEL” (ensaio **97**, Tabela 17) ser de 26,8 MPa, além de ser maior que o do compósito “70%LMDPE₇₇/30%SF-CEL”, 23,2 MPa (ensaio **83**, Tabela 15), é comparável ao valor obtido para a placa do LMDPE virgem, 26,6 MPa (Tabela 13), mas com valor de E bem maior, 0,81 GPa contra 0,26 GPa.

Quando se comparam os compósitos obtidos com LF-CEL (comp. = 1,5 mm) com aqueles obtidos com ULF-CEL (comp. = 1,4 mm), em ambos usando LMDPE_{13A}, os valores observados de σ_y , σ_m e E são ligeiramente maiores para os compósitos obtidos com ULF-CEL. Assim, a presença de lignina, aparentemente, favorece de forma não significativa a performance do compósito (em termos de σ_y , σ_m e E).

Neste estudo, o maior valor de E (0,81 GPa) é observado para o compósito obtido com LMDPE₇₇ e 30% de MF-CEL. Os valores de E são maiores para os compósitos obtidos com MF-CEL, em relação aos obtidos com SF-CEL, independentemente da matriz polimérica ser LMDPE_{13A} ou LMDPE₇₇.

4.4.4. Blendas obtidas com acetato-butirato de celulose

Aqui, a proporção de BUT-CEL (pó, com diâm. = 0,06 mm) usada foi de 20% e 40% e as amostras de LMDPE₁₂ (GF = 0,23%), LMDPE₇₇ (GF = 0,28%) e LMDPE_v foram usadas como matrizes poliméricas. Diferentemente dos compósitos obtidos com celulose, as blendas obtidas com BUT-CEL não apresentaram problemas com presença de bolhas. O BUT-CEL, provavelmente, é menos higroscópico que a celulose, por conter menos grupos hidroxilas livres.

Na Tabela 18 são mostrados os valores médios obtidos de resistência à tração, alongação e módulo de Young, bem como os respectivos desvios padrões das médias.

Tabela 18 – Propriedades mecânicas das blendas obtidas com LMDPE_v, LMDPE₁₂ e LMDPE₇₇, usando BUT-CEL como polissacarídeo.

Ensaio	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (GPa)
73 (80%LMDPE _v /20%BUT-CEL)	13±2	14,7±0,7	13±2	12±3	676±312	0,39±0,02
76 (80%LMDPE ₇₇ /20%BUT-CEL)	12,6±0,2	4,6±0,3	12,9±0,4	3±1	18±3	0,42±0,03
94 (60%LMDPE _v /40%BUT-CEL)	8±1	3,6±0,4	10±1	4±2	20±6	0,38±0,03
92 (60%LMDPE ₁₂ /40%BUT-CEL)	18,1±0,7	5,0±0,2	19,9±0,7	19,9±0,7	7,5±0,5	0,58±0,04

onde σ é a resistência à tração no ponto de escoamento (_y), máxima (_m) e na ruptura (_b); ϵ é a elongação no ponto de escoamento (_y) e na ruptura (_b); E é o módulo de Young.

Na Figura 44 são mostradas as curvas da σ em função da ϵ para os ensaios **73**, **76**, **92** e **94**. O comportamento à fratura das blendas obtidas com BUT-CEL varia desde dúctil (com formação de pescoço, seguido de estiramento a frio, ensaio **73**; com formação de pescoço, mas sem estiramento a frio, ensaios **76** e **94**) até frágil (ensaio **92**).

Figura 44 – Curvas da σ em função da ϵ para os ensaios **73**, **76**, **92** e **94**.

Pode-se notar que, quando a quantidade de BUT-CEL é aumentada de 20% para 40%, os valores de σ_m e E da blenda obtida com LMDPE₁₂ também aumentam (Figuras 45a e 45b, respectivamente). O aumento de σ e E com o aumento da proporção de polissacarídeo também foi visto nas investigações dos compósitos obtidos com celulose (SF-CEL e MF-CEL) e LMDPE funcionalizado. É digno de nota o valor bem baixo de ε_b obtido no ensaio “80%LMDPE₇₇/20%BUT-CEL” (18%), em relação àquele obtido para o ensaio “80%LMDPE_v/20%BUT-CEL” (676%). Não obstante, este ter apresentado uma dispersão (da média) bem grande ($\pm 312\%$).

Figura 45 – (a) σ_m e (b) E dos ensaios apresentados na Tabela 18.

4.4.5. Caracterização por SEM

Os compósitos e a blenda que apresentaram as melhores performances quanto à resistência à tração e módulo de Young foram selecionados para o estudo, por SEM, da interface matriz polimérica e polissacarídeo. O intuito é buscar mais evidência que corrobore a efetividade do LMDPE funcionalizado de melhorar a adesão entre as duas fases por meio da interação favorável dos grupos epóxidos inseridos nas cadeias poliméricas e os grupos hidroxilas presentes no polissacarídeo.

Os compósitos selecionados foram os dos ensaios **64** (70%LMDPE_v/30%SF-CEL), controle, **83** (70%LMDPE₇₇/30%SF-CEL), **90** (60%LMDPE₇₇/40%SF-CEL), **95** (50%LMDPE₇₇/50%SF-CEL) e **97** (70%LMDPE₇₇/30%MF-CEL). A blenda selecionada foi a do ensaio **92** (60%LMDPE₁₂/40%BUT-CEL).

As micrografias de SEM estão ilustradas na Figura 46. A boa adesão entre a matriz polimérica (LMDPE funcionalizado) e as fibras de celulose também é evidenciada por SEM, pois as fibras de celulose aparecem embebidas pela matriz polimérica, explicando a boa performance dos compósitos obtidos com LMDPE funcionalizado. A micrografia do ensaio **64** (controle), ver Figura 46(a), não mostra uma boa adesão entre as duas fases. A micrografia do ensaio **83** (Figura 46b) ilustra uma situação em que aparecem fibras completamente aderidas à matriz polimérica, e outra, em que aparecem parcialmente aderidas. Compreensível, em vista do valor de GF obtido para o ensaio LMDPE₇₇ ter sido relativamente baixo (GF = 0,28%). A micrografia do ensaio **92** (Figura 46f) mostra que a adesão interfacial entre a matriz e o BUT-CEL (na blenda) não é boa e que ocorreu coalescência das partículas de BUT-CEL.

Figura 46 – Micrografias de SEM dos ensaios (a) **64**, (b) **83**, (c) **90**, (d) **95**, (e) **97** e (f) **92**.

4.4.6. Extração em xileno sob refluxo

A interação favorável entre os grupos epóxidos inseridos nas cadeias do LMDPE e os grupos hidroxilas presentes no polissacarídeo pode ser de natureza química e/ou física. Se for química, se deve à reação (típica) entre os grupos epóxidos e grupos hidroxilas, que ocasiona a abertura dos anéis epóxidos. Como resultado final, temos, então, a adição dos grupos hidroxila (da celulose) aos grupos epóxidos (inseridos nas cadeias do LMDPE). Se for física, é devido à formação de ligações de hidrogênio entre eles. Com o intuito de avaliar qual é a natureza dessas interações, quatro amostras de compósitos foram submetidas à extração em xileno sob refluxo. A partir das massas inicial e final (seca) a porcentagem de resíduo (material não extraído) foi determinada (Tabela 19). O LMDPE (virgem ou funcionalizado) é completamente solúvel em xileno quente, porém, a celulose é insolúvel. Caso a natureza da interação fosse química, então a porcentagem de resíduo teria que ser maior do que a proporção inicial de polissacarídeo, pois uma parte do LMDPE (funcionalizado) estaria ligada quimicamente à celulose e não seria extraída.

Tabela 19 – Quantidades de resíduos remanescentes após extração em xileno sob refluxo.

Ensaio	Duração da extração (h) ^a	Quantidade de resíduo (%)
74 (60%LMDPE _v /40%SF-CEL) - controle	6,5	4,5
90 (60%LMDPE ₇₇ /40%SF-CEL)	6,5	27,8
	6,5	42,9
98 (70%LMDPE _v /30%MF-CEL) - controle	13	25,7
	19,5	7,4
	13	50,7
97 (70%LMDPE ₇₇ /30%MF-CEL)	19,5	40,6
	26	24,2

^a O xileno foi trocado a cada 6,5 h.

Não foi possível obter as massas finais até massa constante, possivelmente porque a malha (de tamanho desconhecido) da tela de poliéster (comercial), usada para envolver as amostras durante a extração, não deve ser “fechada” o suficiente para impedir a passagem da celulose através dela. A quantidade de resíduo do controle obtido com celulose de maior comprimento das fibras (42,9%) é maior do que aquela com celulose de menor comprimento (4,5%), evidenciando a inadequabilidade da abertura da malha da tela usada. Assim, não foi possível distinguir a natureza da interação por esta metodologia. No entanto, ficou mais uma vez evidenciada a interação favorável entre os grupos epóxidos inseridos nas cadeias do LMDPE e os grupos hidroxilas presentes na SF-CEL e MF-CEL.

Na Figura 47 são mostrados os espectros no FTIR dos ensaios **74** (60%LMDPE_v/40%SF-CEL) e **90** (60%LMDPE₇₇/40%SF-CEL), da Tabela 19, junto com os do LMDPE virgem e da SF-CEL. Como pode ser observado, não há praticamente diferença entre os espectros dos ensaios **74** (controle) e **90**. Os espectros dos ensaios **74** e **90**, assim como o da SF-CEL, foram obtidos a partir da mistura da amostra com KBr. Já o do LMDPE virgem, a partir do filme.

Figura 47 – FTIR do LMDPE virgem, da SF-CEL e dos resíduos remanescentes após extração em xileno sob refluxo (os ensaios **74** e **90**, da Tabela 19).

5. CONCLUSÃO

Na funcionalização em solução, a técnica por FTIR foi a única a ser empregada para evidenciar a ocorrência de funcionalização do LMDPE com AGE, na presença de BPO. Os valores de GF variaram de 0,21% a 0,47% e os de EF de 0,42% a 0,94%. O uso de um solvente (clorobenzeno) mau doador de átomos de hidrogênio favoreceu a funcionalização, independentemente da temperatura e tempo de reação, nas condições estudadas.

Na funcionalização superficial por radiação UV, houve uma redução relativa de 6° no $\theta_{\text{avanço}}$ medido de uma placa de LMDPE tratada com THFAH e BPO. Tal redução é ligeiramente maior que o erro experimental global médio (5°), sugerindo que a evidência de que a funcionalização é fraca.

Na funcionalização por processamento reativo, a funcionalização do LMDPE com AGE, na presença de BPO, foi evidenciada por FTIR. Os valores de GF variaram de 0,23% a 0,74% e os de EF de 1,4% a 3,7%. Os valores de GF (e EF) obtidos aqui, assim como aqueles obtidos na funcionalização em solução, são relativamente baixos, mostrando a dificuldade na funcionalização do LMDPE com o monômero AGE, consistente com a baixa reatividade apresentada pelos éteres alílicos.⁶³⁻⁶⁵ O χ_c , determinado por DSC, diminuiu com o aumento do GF, indicando aumento do grau de desorganização das cadeias poliméricas atribuído à inserção fortuita de moléculas de AGE nas cadeias de LMDPE. Incrementos das quantidades de AGE e BPO favorecem o GF. No entanto, quando a quantidade de AGE (%AGE/LMDPE) é 20% e a razão molar entre AGE e BPO é 10, como no caso do ensaio **13** (e **13A**), há evidências (por diminuição relativa do torque e das propriedades mecânicas) de que tenham ocorrido fragmentação das cadeias do LMDPE. Os compósitos e blendas obtidos com LMDPE funcionalizado apresentaram valores de σ e E maiores

do que aqueles obtidos com LMDPE virgem, podendo ser atribuído a um aumento na adesão entre a matriz polimérica modificada quimicamente e o polissacarídeo. No caso dos compósitos, esse aumento na adesão também pôde ser evidenciado por SEM e, de uma maneira qualitativa, pelas quantidades relativamente superiores dos resíduos que sobraram depois da extração em xileno sob refluxo. No geral, os valores de σ e E dos compósitos obtidos com LMDPE funcionalizado aumentam com o incremento da proporção de SF-CEL (de 30% para 50%), incremento do comprimento da fibra de 0,13 mm (SF-CEL) para 0,6 mm (MF-CEL) e presença de lignina, porém, esta provoca aumentos discretos. Os valores de σ e E das blendas obtidas com LMDPE funcionalizado aumentam com o aumento da proporção de BUT-CEL. Comparando-se os valores de σ_y , σ_m e E de dois compósitos “60%LMDPE₇₇/40%SF-CEL” (Tabela 15, item 4.4.2) e “70%LMDPE₇₇/30%MF-CEL” (Tabela 17, item 4.4.3), com aqueles obtidos para o LMDPE_v (Tabela 13, item 4.4.1), observam-se aumentos relativos de 68% (σ_y), 11% (σ_m) e 288% (E), para o primeiro, e 42% (σ_y), 1% (σ_m) e 212% (E), para o segundo. Salta aos olhos o aumento acentuado no E, sem contar o fato que para muitas aplicações, valores superiores de σ_y são mais importantes que σ_m .

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ROBERTS, G.A.F. *Chitin Chemistry*. The Macmillan Press Ltd, 1982.
- (2) FROLLINI, E.; LEÃO, A.; MATTOSO, L.H.C. *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000.
- (3) (a) KROSCWITZ, J.I. (Ed.). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2. ed. New York: Wiley, 1985. v. 6, p. 383-513. (b) *ibid.*, v. 3, p. 158-235. (c) *ibid.*, v. 1, p. 476-486. (d) *ibid.*, v. 4, p. 494-504. (e) *ibid.*, v. 8, p. 69-92.
- (4) WU, S. *Polymer Interface and Adhesion*. New York: Dekker, 1982.
- (5) KARNANI, R.; KRISHNAN, M.; NARAYAN, R. *Polym. Eng. Sci.*, **1997**, 37, 476.
- (6) QIU, W.; ZHANG, F.; ENDO, T.; HIROTSU, T. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 337.
- (7) DE ROOVER, B.; SCLAVONS, M.; CARLIER, V.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R.; MOMTAZ, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym., Chem.* **1995**, 33, 829.
- (8) MACHADO, A.V.; COVAS, J.A.; DUIN, M.V. *Polymer*, **2001**, 42, 3649.
- (9) MARCOVICH, N.E.; VILLAR, M.A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 90, 2775.
- (10) BALASURIYA, P.W.; YE, L.; MAI, Y.W.; WU, J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83, 2505.
- (11) SCLAVONS, M.; FRANQUINET, P.; CARLIER, V.; VERFAILLIE, G.; FALLAIS, I.; LEGRAS, R.; LAURENT, M.; THYRION, F.C. *Polymer*, **2000**, 41, 1989.

- (12) HUANG, H.L.; YAO, Z.H.; YANG, J.H.; WANG, Y.; SHI, D.A.; YIN, J.H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 80, 2538.
- (13) OLIPHANT, K.E.; RUSSELL, K.E.; BAKER, W.E. *Polymer*, **1995**, 36, 1597.
- (14) PESETSKI, S.S.; JURKOWSKI, B.; KRIVOGUZ, Y.M.; KELAR, K. *Polymer*, **2001**, 42, 469.
- (15) GABOYARD, M.; ROBIN, J.J.; HERVAUD, Y.; BOUTEVIN, B. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 86, 2011.
- (16) CAMPOS, P.G.S.; FANTINI, M.C.A.; PETRI, D.F.S. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2004**, 15, 532.
- (17) HUANG, H.; LIU, N.C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 67, 1957.
- (18) TORRES, N.; ROBIN, J.J.; BOUTEVIN, B. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 81, 581.
- (19) SUN, Y.J.; HU, G.H.; LAMBLA, M. *Angew. Makromol. Chem.*, **1995**, 229, 1.
- (20) PAPKE, N.; KOCSIS, J.K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 74, 2616.
- (21) SÈBE, G.; BROOK, M.A. *Wood Sci. Technol.*, **2001**, 35, 269.
- (22) SOLPAN, D.; GÜVEN, O. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 71, 1515.
- (23) SUN, Y.J.; HU, G.H.; LAMBLA, M. *Polymer*, **1996**, 37, 4119.
- (24) CHEN, L.F.; WONG, B.; BAKER, W.E. *Polym. Eng. Sci.*, **1996**, 36, 1594.
- (25) PESNEAU, I.; CHAMPAGNE, M.F.; HUNEAULT, M.A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91, 3180.

- (26) (a) SAUNDERS, K.J. *Organic Polymer Chemistry*. 2.ed. Londres: Chapman and Hall, 1988. cap. 2, p. 48-60. (b) *ibid.*, cap. 13, p. 307.
- (27) BRYDSON, J.A. *Plastic Materials*. 6.ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1995. cap. 10, p. 201-239.
- (28) HAMIELEC, A.E.; SOARES, J.B.P. *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, 21, 651.
- (29) (a) LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. cap. 10, p. 247-285. (b) *ibid.*, cap. 9, p. 217-245.
- (30) SPERLING, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 2.ed. New York: Wiley, 1992. cap. 5, p. 122-177.
- (31) ELIAS, H.G. *An Introduction to polymer Science*. New York: VCH, 1997. cap. 8, p. 273-289.
- (32) (a) *Celulose e Papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. v. 1, cap. 2, p. 15-40. (b) *ibid.*, cap. 11, p. 547. (c) *ibid.*, cap. 3, p. 46. (d) *ibid.*, cap. 3, p. 81-84. (e) *ibid.*, cap. 4, p. 113.
- (33) GOMIDE, J.L. *Polpa de Celulose: química dos processos alcalinos de polpação*. Minas Gerais: Universidade Federal de Viçosa, 1979. v. 5, cap. 1, p. 1-2.
- (34) (a) WHELAN, T. *Polymer Technology Dictionary*. New York: Chapman & Hall, 1994. p. 67-68. (b) *ibid.*, p. 43.
- (35) TEDDER, J.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 401.

- (36) (a) MARCH, J. *Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms and structure*. 4.ed. New York: Wiley, 1992. cap. 14, p. 677-689. (b) *ibid.*, cap. 5, p. 191. (c) *ibid.*, cap. 7, p. 231-247.
- (37) PRYOR, W.A. *Introdução ao Estudo dos Radicais Livres*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1970. p. 1-132.
- (38) CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. *Advanced Organic Chemistry. Part A: structure and mechanism*. 4.ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. cap. 12, p. 663-742.
- (39) (a) SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. cap. 16, p. 342-362. (b) *ibid.*, cap. 12, p. 252-272. (c) *ibid.*, cap. 21, p. 476-499.
- (40) SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. cap. 3, p. 67-103.
- (41) MCCLURE, G.L. Quantitative Analysis from the Infrared Spectrum. In: WILLIS, H.A.; van der MAAS, J.H.; MILLER, R.G.J., (Eds.). *Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy*. 3.ed. New York: Wiley, 1987. p. 148.
- (42) COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. *Introdução a Métodos Cromatográficos*. 7.ed. Campinas: Unicamp, 1997. cap. 8, p. 141-181.
- (43) CREWS, P.; RODRÍGUEZ, J.; JASPARS, M. *Organic Structure Analysis*. New York: Oxford University Press, 1998. cap. 6, p. 229-279.
- (44) IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. *Cerâmica*, **1980**, 26, 17.

- (45) WILLARD, H.; MERRITT Jr., L.; DEAN, J. *Análise Instrumental*. 2.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. cap. 17, p. 577-586.
- (46) MILES, D.C.; BRISTON, J.H. *Tecnologia dos Polímeros*. São Paulo: Polígono, 1975. cap. 28, p. 548-549.
- (47) (a) TIMMONS, C.O.; ZISMAN, W.A. *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, 22, 165. (b) BOUALI, B.; GANACHAUD, F.; CHAPEL, J.P.; PICHOT, C.; LANTERI, P. *ibid.*, **1998**, 208, 81.
- (48) ADAMSON, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 5.ed. New York: Wiley, 1990. cap. 10, p. 392-396.
- (49) <http://www.fisica.ufc.br/raiosx-6.htm>
- (50) http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/ddeq_2/raiosx_7/raiosx_7.htm
- (51) BLOSS, F.D. *Crystallography and Crystal Chemistry*. Washington: Mineralogical Society of America, 1994. cap. 13, p. 467.
- (52) (a) TSUJI, M. Electron Microscopy. In: *Comprehensive Polymer Science: the synthesis, characterization, reactions and applications of polymers*. New York: Pergamon Press, 1989. v. 1, cap. 34, p. 785-840. (b) KENNY, J.M.; NICOLAIS, L. Science and Technology of Polymer Composites. *ibid.* First Supplement, cap. 18, p. 476.
- (53) GOLDSTEIN, J.I.; ROMIG, A.D. Jr.; NEWBURY, D.E.; LYMAN, C.E.; ECHLIN, P.; FIORI, C.; JOY, D.C.; LIFSHIN, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2.ed. New York: Plenum Press, 1992. cap. 12, p. 635-639.
- (54) NAKANISHI, K.; SOLOMON, P.H. *Infrared Absorption Spectroscopy*. 2.ed. San Francisco: Holden-Day, 1977. cap. 2, p. 31.

- (55) MCLAFFERTY, F.W.; STAUFFER, D.B. *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*. New York: Wiley, 1989. p. 93.
- (56) *The Merck Index*. 13.ed. New Jersey: Merck & Co. Inc., 2001.
- (57) (a) ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 2.ed. New York: Wiley, 1981. p. 196. (b) *ibid.*, p. 216-219. (c) *ibid.*, p. 205.
- (58) MOAD, G. *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24, 81.
- (59) JANA, S.C.; PRIETO, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 86, 2159.
- (60) WUNDERLICH, B.; CORMIER, C.M. *J. Polymer Sci. A-2*, **1967**, 5, 987.
- (61) WARD, I.M.; HADLEY, D.W. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. New York: Wiley, 1997. cap. 11, p. 221.
- (62) BUENO, W.A. *Manual de Espectroscopia Vibracional*. 2.ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1989. p. 206.
- (63) SOLPAN, D.; GÜVEN, O. *Radiat. Phys. Chem.*, **2000**, 57, 173.
- (64) RASKULOVA, T.V.; VOLKOVA, L.I.; KNIZHNIK, A.V., KHALIULLIN, A.K. *Polym. Sci., Ser. A*, **2000**, 42, 475.
- (65) HAM, G.E. *J. Macromol. Sci. – Chem.*, **1975**, A9, 635.
- (66) DETAR, D.F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4058.
- (67) DE VITO, G.; LANZETTA, N.; MAGLIO, G.; MALINCONICO, M.; MUSTO, P.; PALUMBO, R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 1335.
- (68) SHECHTER, H.; BARKER, H.C. *J. Org. Chem.*, **1956**, 21, 1473.
- (69) BICKFORD, W.G.; FISHER, G.S.; DOLLEAR, F.G.; SWIFT, C.E. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1948**, 25, 251.
- (70) FUHRMANN, I.; KOCSIS, J.K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, 1622.

- (71) RÅNBY, B. *Polym. Eng. Sci.*, **1998**, 38, 1229.
- (72) TURRO, N.J. *J. Chem. Educ.*, **1969**, 46, 2.
- (73) LEE, E.K.C.; LEWIS, R.S. *Adv. Photochem.*, **1980**, 12, 57.
- (74) CORDELLA, C.D.; CARDOZO, N.S.M.; BAUMHARDT NETO, R.; MAULER, R.S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 2074.
- (75) ELIAS, G.H. *An Introduction to Plastics*. New York: VCH, 1993. cap. 2, p. 40-44.
- (76) GAYLORD, N.G; MEHTA, R.; KUMAR, V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, 38, 359.
- (77) QUIRK, R.P.; ALSAMARRAIE, M.A.A. Physical Constants of Poly(ethylene). In: BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H., (Eds.). *Polymer Handbook*. 3.ed. New York: Wiley, 1989. p. v/19.
- (78) ZHANG, F.; ENDO, T.; QIU, W.; YANG, L.; HIROTSU, T. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 84, 1971.

7. CURRICULUM VITAE

Romeu Casarano

Data de Nascimento: 04/03/63. Local: Osasco – SP

1. Formação:

Especialização: Administração Industrial – Fundação Vanzolini / USP – Fev/1996 a Dez/1997.

Extensão Universitária: Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel – ABTCP / Faculdades Oswaldo Cruz – Ago/1989 a Dez/1989.

Aperfeiçoamento: Atribuições Tecnológicas (Monografia: Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel) – Faculdades Oswaldo Cruz – Fev/1988 a Dez/1988.

Graduação: Bacharel e Licenciatura em Química - Faculdades Oswaldo Cruz – Fev/1982 a Dez/1985.

2. Disciplinas cursadas na Pós-Graduação:

Técnicas de Determinação Estrutural (QFL 5922-2) – 12/08/02 a 11/10/02 – nº de créditos 8 e conceito A.

Prática de Ensino de Química (QFL 5918-3) – 09/10/02 a 19/11/02 – nº de créditos 2 e conceito A.

Mecanismos das Reações Orgânicas (QFL 5920-2) – 15/10/02 a 13/12/02 – nº de créditos 8 e conceito A.

Planejamento e Otimização de Experimentos (QFL 5912-2) – 12/03/03 a 11/06/03 – nº de créditos 8 e conceito A.

Conceitos em Química Orgânica Avançada (QFL 5919-2) – 05/05/03 a 04/07/03 - nº de créditos 8 e conceito A.

Introdução aos Métodos Termoanalíticos (FBF 5751) – 13/08/03 a 10/12/03 – nº de créditos 10 e conceito A.

3. Participação em Congressos:

ISNAPOL: 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites – Set/2004.