



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
COM ÁCIDO ITACÔNICO**

Fernanda Keller

00308621

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador (a): Dr^a. Marcela Mantese Sander

Porto Alegre

2024

AGRADECIMENTOS

Ao longo da minha jornada, sempre tive o privilégio de ter comigo pessoas muito especiais que fizeram os grandes desafios se tornarem eternos aprendizados e histórias para contar.

Agradeço à minha família, pelo amor incondicional, apoio, ensinamentos e por toda coragem que sempre me deram para enfrentar meus desafios. O apoio e acolhimento de vocês tornaram essa trajetória muito mais fácil e prazerosa.

Ao meu companheiro Caio, por todo acolhimento, apoio, por tornar minha rotina mais leve e por sempre me incentivar a ir além.

Aos meus amigos da vida, que me acompanham desde criança e ainda hoje se fazem presentes, por todo o apoio, incentivo e lealdade durante todos esses anos. Aos meus amigos da graduação, que tornaram a minha rotina mais leve e dividiram comigo momentos de muita alegria e aprendizado, em especial as minhas amigas Isabela e Luísa.

Ao Professor Carlos Arthur Ferreira pela orientação, apoio e ensinamentos prestados na elaboração deste trabalho e durante toda minha vida acadêmica. Agradeço também a Professora Ruth Marlene Campomanes Santana por toda sua dedicação com os alunos e ensinamentos sobre o universo polimérico dado em suas aulas.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (Lapol) pelos recursos para realização das análises, e aos profissionais do laboratório, em especial a Stella e a Ludmila.

À minha co-orientadora e também amiga, Marcela Mantese Sander, por todos os conselhos, incentivos e ensinamentos durante meu período de estágio e na execução deste trabalho.

À minha líder educadora do estágio Adriane Gomes Simanke por todo o conhecimento compartilhado, conselhos, orientação e apoio na realização deste trabalho e no meu desenvolvimento.

À Braskem S.A pela disponibilização dos recursos para realização dos ensaios, e aos profissionais da empresa, em especial a todos os colegas do Centro de Tecnologia & Inovação de Triunfo.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo ensino gratuito e de qualidade.

RESUMO

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) representa uma classe crucial de polímeros comerciais, notório por sua versatilidade e facilidade de processamento, sendo amplamente empregado em diversas aplicações industriais. Caracterizado por uma morfologia lamelar distintiva, o PEAD exibe graus de cristalinidade variando entre 50% e 80%. Na indústria de transformação, há uma demanda recorrente por melhorias nas propriedades de adesão e reatividade desse polímero, abrindo oportunidades para sua utilização em novas aplicações. A estratégia eficaz de graftização, mediante a incorporação de pequenos grupamentos polares, é empregada para superar tais limitações, induzindo alterações significativas nas características, incluindo adesão, reatividade química e solubilidade. No escopo deste estudo, procedeu-se à graftização do PEAD com ácido itacônico, utilizando dois peróxidos distintos e testando duas abordagens de processamento (extrusão reativa, para uma formulação predefinida, e câmara de mistura). Os peróxidos usados foram o Luperox 101 XL45, abreviatura DBPH, e o peróxido Dicumila, abreviatura DCP. As propriedades térmicas, permeabilidade e adesão foram criteriosamente avaliadas. Os resultados indicaram que, nas formulações submetidas à câmara de mistura, o DCP mostrou maior eficácia no processo de graftização. Para a formulação específica utilizando Luperox em ambos processos, a amostra graftizada por extrusão reativa evidenciou uma eficiência superior na graftização do PEAD com ácido itacônico. No que tange às propriedades de adesão e molhabilidade, observou-se que mesmo concentrações reduzidas de ácido incorporado ao polímero foram suficientes para conferir adesão ao alumínio, resultando em ângulos de contato inferiores aos da amostra não graftizada.

Palavras-chave: PEAD; ácido itacônico; graftização; caracterização.

ABSTRACT

High-Density Polyethylene (HDPE) stands as a pivotal class of commercial polymers, renowned for its versatility and ease of processing, widely employed in various industrial applications. Characterized by a distinctive lamellar morphology, HDPE exhibits crystallinity levels ranging between 50% and 80%. The transformation industry continually seeks enhancements in the adhesion and reactivity properties of this polymer, creating opportunities for its utilization in novel applications. The effective strategy of grafting, through the incorporation of small polar groups, is employed to overcome these limitations, inducing significant alterations in characteristics such as adhesion, chemical reactivity, and solubility. Within the scope of this study, HDPE grafting with itaconic acid was conducted using two distinct peroxides and testing two processing approaches (reactive extrusion, for a predefined formulation, and mixing chamber). The peroxides used were Luperox 101 XL45, abbreviated as DBPH, and Dicumyl Peroxide, abbreviated as DCP. Thermal properties, permeability, and adhesion were meticulously evaluated. The results indicated that, in formulations subjected to the mixing chamber, Dicumyl peroxide demonstrated greater efficacy in the grafting process. For the specific formulation using Luperox in both processes, the sample grafted by reactive extrusion showed superior efficiency in grafting HDPE with itaconic acid. Regarding adhesion and wettability properties, even reduced concentrations of acid incorporated into the polymer proved sufficient to confer adhesion to aluminum, resulting in lower contact angles compared to the non-functionalized sample.

Keywords: HDPE; itaconic acid; grafting; characterization.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes classes de polietileno e suas microestruturas .	14
Figura 2: Macromolécula do PEBD	14
Figura 3: Macromolécula do PELBD	15
Figura 4: Macromolécula do PEAD	16
Figura 5: Mecanismo proposto de graftização do ácido itacônico na cadeia polimérica do PE.	18
Figura 6: Estruturas químicas do (a) Luperox e do (b)DCP	20
Figura 7: Ácido itacônico em: a) estrutura química e b) forma física.	21
Figura 8: Fluxograma do procedimento experimental usado neste trabalho.	22
Figura 9: Fórmula estrutural do ácido itacônico.	24
Figura 10: Extrusora dupla rosca utilizada.	25
Figura 11: Coloração da amostra PE-g-AIe processada em extrusora dupla rosca.	26
Figura 12: Vista frontal da câmara de mistura da marca Brabender.	27
Figura 13: Coloração de cada amostra processada.	28
Figura 14: Dissolução das amostras em xileno à 135°C.	29
Figura 15: Representação do ângulo de contato (Θ).	31
Figura 16: Aparelho utilizado para analisar o ângulo de contato das amostras.	31
Figura 17: Espectro FTIR de filme PEAD puro.	33
Figura 18: Espectros FTIR com bandas específicas do ácido itacônico em a) ATR e b) pastilha.	33
Figura 19: Espectros de FTIR das amostras graftizadas contendo (a) 0%, (b) 0,5%, (c)0,2%, (d) 0,5% de Luperox.	34
Figura 20: Espectros de FTIR das amostras graftizadas contendo (a)0%, (b) 0,5% e (c) 0,2% de DCP.	34
Figura 21: Regiões utilizadas para quantificar o teor de ácido itacônico incorporado.	35
Figura 22: Termogramas DSC das amostras de PE puro processadas nas condições específicas de cada peróxido testado.	37
Figura 23: Termogramas DSC das amostras de PEgAI (DCP).	38
Figura 24: Termogramas DSC das amostras de PEgAI (Luperox).	40
Figura 25: Termogramas a)TGA e b)DTG das amostras.	42
Figura 26: Ângulo de contato das amostras.	43
Figura 27: Foto da gota formada na superfície de cada amostra.	44
Figura 28: Teste de aderência ao alumínio dos filmes a) PE puro e b) PEgAI1(DCP).	45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades típicas do PEAD usado.	23
Tabela 2: Peróxidos usados e suas principais características.	24
Tabela 3: Condições de processamentos usados na extrusão reativa.	26
Tabela 4: Formulações e condições de processamentos usados na câmara de mistura.	27
Tabela 5: Teor de graftização de cada amostra.	36
Tabela 6: Resultado do comportamento térmico das amostras de PE puro.	38
Tabela 7: Resultado do comportamento térmico das amostras de PEgAI (DCP).	39
Tabela 8: Resultado do comportamento térmico das amostras de PEgAI (Luperox).	40
Tabela 9: Resultados da análise térmica TGA/DTG das amostras.	42

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

DCP – Peróxido de dicumila

DBPH – Luperox 101

AI – Ácido Itacônico

MAH – Anidrido maleico

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PEUBD – Polietileno de Ultra Baixa Densidade

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA – Análise Termogravimétrica

T_c – Temperatura de cristalização

T_{m2} – Temperatura de fusão

ΔH – Entalpia

X_c – Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	Objetivo Principal.....	12
2.2	Objetivos Específicos	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	Polietileno.....	13
3.1.1	Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	14
3.1.2	Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD).....	15
3.1.3	Polietileno de Alta Densidade	16
3.2	Funcionalização de Poliolefinas	17
3.3	Peróxidos	19
3.3.1	Tempo de meia vida.....	20
3.4	Ácido itacônico.....	21
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	22
4.1	MATERIAIS.....	23
4.1.1	Polietileno de alta densidade	23
4.1.2	Ácido itacônico.....	23
4.1.3	Peróxido.....	24
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
4.2.2	Graftização do ácido itacônico via extrusão reativa.....	25
4.2.3	Graftização do ácido itacônico via câmara de mistura.....	26
4.3	CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS.....	28
4.3.1	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	28
4.3.2	Teor de graftização das amostras por FTIR	29
4.3.3	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	30
4.3.4	Análise Termogravimétrica – TGA/DTG	30

4.3.5	Ângulo de Contato	30
4.3.6	Teste de Adesão ao alumínio.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.2.	Teor de graftização das amostras por FTIR.....	35
5.3.	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	36
5.4.	Análise Termogravimétrica – TGA/DTG	41
5.5	Ângulo de Contato.....	42
5.6	Teste de Adesão ao Alumínio	44
6	CONCLUSÕES.....	46
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1 INTRODUÇÃO

Os polietilenos fazem parte de uma classe muito importante de polímeros comerciais e são utilizados em uma ampla gama de aplicações. Isso deve-se principalmente à versatilidade e facilidade de processamento.

Em sua forma mais básica, o polietileno é composto por cadeias lineares de átomos de carbono, nos quais cada carbono está ligado a dois átomos de hidrogênio. A polimerização do polietileno ocorre por meio de reações de adição, nas quais as unidades de monômero (etileno) se ligam covalentemente, formando uma longa cadeia polimérica. Em condições ideais, a extremidade das cadeias é constituída por grupos metila (CH_3). As variações nas propriedades são determinadas principalmente pela arquitetura macromolecular de cadeia (por exemplo, peso molecular, distribuição de peso molecular, densidade de ramificação, etc.), normalmente controlado pelas condições reacionais e pelo sistema catalítico empregado na polimerização, o que pode resultar na produção de três principais tipos distintos de polietileno, cada um com densidades características: polietileno alta densidade (PEAD); de baixa densidade (PEBD); linear de baixa densidade (PELBD) (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003) Sendo estes os mais amplamente consumidos globalmente e, por conseguinte, os mais fabricados.

Apesar da versatilidade e das notáveis propriedades dos polietilenos, como suas vantagens físicas e químicas, algumas limitações, como a não polaridade do material, influenciam propriedades como adesão, tintura e interações com substâncias polares. A ausência de grupos funcionais reativos em sua estrutura resulta em baixa reatividade e interatividade com outros materiais, tais como poliésteres, materiais cerâmicos e metais.

Uma estratégia eficiente para superar essas limitações consiste em adicionar pequenos grupamentos polares. Estas modificações não afetam significativamente as propriedades do material e tem-se assim um ganho em suas aplicações industriais, principalmente como compatibilizantes e na propriedade de adesão que estes novos materiais adquirem. O processo que consiste em enxertar monômero reativo, realizado por meio de radicais livres, é conhecido como "grafting" ou enxerto de grupos funcionais. Os métodos de funcionalização mais convencionais são via solução, fusão ou processamento (MATHIAS, 2010).

A reação de graftização em poliolefinas, de maneira geral, é conduzida mediante a presença de peróxidos orgânicos. O processo se inicia com a ativação térmica do peróxido. Sob a

influência do calor, a ligação O-O no peróxido é quebrada, gerando radicais livres altamente reativos. Esses radicais livres então interagem com as cadeias poliméricas da poliolefina, iniciando uma reação de modificação no polímero por adição. A formação de radicais nas cadeias poliméricas possibilita a reação com moléculas contendo grupos funcionais desejados, resultando na graftização e incorporação desses grupos na estrutura do polímero.

O ácido itacônico (AI) é um composto carboxílico insaturado que contém um grupo carboxila e uma ligação dupla em sua estrutura. Sua reatividade frente a grupos alquênlicos faz dele uma escolha interessante como agente funcionalizante para poliolefinas. Ao ser empregado como agente funcionalizante no PEAD, insere grupos polares a uma matriz polar, favorecendo a interação de fases com diferentes polaridades, que são incompatíveis.

Este trabalho explora a funcionalização do polietileno de alta densidade (PEAD) com ácido itacônico. O estudo investiga quatro variáveis distintas, incluindo dois métodos de processamento (extrusão reativa e câmara de mistura) e dois tipos de peróxidos (Luperox 101 e peróxido de dicumila - DCP). A avaliação destas variáveis busca compreender o impacto na eficiência de graftização e nas propriedades de adesão do PEAD após a reação de graftização com o ácido itacônico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

Realizar uma análise comparativa dos processos de graftização do ácido itacônico no polietileno de alta densidade, empregando dois peróxidos distintos, peróxido de Dicumila (DCP) e Luperox 101. A graftização foi testada por duas rotas distintas: extrusão reativa (utilizando somente o Luperox) e câmara de mistura.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Graftizar o ácido itacônico usando peróxido Luperox, via extrusão reativa, na cadeia polimérica do polietileno de alta densidade;
- ✓ Graftizar o ácido itacônico usando peróxido Luperox e DCP, via processo reativo na câmara de mistura, na cadeia polimérica do polietileno de alta densidade;
- ✓ Avaliar o teor de graftizado incorporado na cadeia do PEAD e a influência das condições de processamento e uso dos peróxidos em cada um dos processos;
- ✓ Caracterizar as modificações estruturais e morfológicas das amostras, através das técnicas: FTIR, DSC, TGA, ângulo de contato e teste de adesão em alumínio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão abordados conceitos importantes para o entendimento e justificativa do estudo.

3.1 Polietileno

Os polietilenos fazem parte de uma classe muito importante de polímeros comerciais e são utilizados em uma ampla gama de aplicações. Isso deve-se principalmente à versatilidade e facilidade de processamento. É um polímero termoplástico parcialmente cristalino e flexível, com um vasto número de aplicações, tais como em sacolas de supermercado, embalagens, próteses humanas, garrafas, tubos, dentre outras (MEOLA; CARLOMAGNO; GIORLEO, 2005).

Conforme pesquisa publicada pela Precedence Research (PRECEDENCE RESEARCH, 2023), o mercado global de poliolefinas atingiu um valor de 240 bilhões de dólares, dos quais o polietileno representou uma fatia significativa, correspondendo a 35% desse montante. Espera-se para o futuro, que a taxa anual de crescimento prevista para o mercado de poliolefinas seja de 9,7% até 2030. O otimismo no setor é estimulado pela combinação de preços acessíveis e fácil disponibilidade do polietileno, fatores que contribuíram significativamente para o crescimento do segmento nos últimos anos. A expectativa é que o desenvolvimento contínuo e a crescente adoção do polietileno renovável, em resposta às crescentes preocupações ambientais, continuem impulsionando o crescimento do segmento nos próximos anos.

As variações de polietileno existentes no mercado se diferenciam pelas condições reacionais e do sistema catalítico empregado em seu processo de polimerização. Em sua estrutura mais básica, o PE é composto por cadeias lineares de átomos de carbono ligados a dois átomos de hidrogênio. O Polietileno é polimerizado através de reações de adição, nas quais as unidades de monômero (etileno) se ligam através de ligação covalente. Em condições ideais, a extremidade da cadeia é constituída por grupos metila (CH_3).

A arquitetura macromolecular das cadeias (peso molecular, densidade de ramificações, etc.) influenciam diretamente nas propriedades finais do polietileno. As variações nestas características podem resultar na produção de três principais tipos distintos de polietileno, cada um com densidades características: polietileno alta densidade (PEAD); de baixa densidade (PEBD); linear de baixa densidade (PELBD) (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA ,

2003). Sendo estes os mais amplamente consumidos globalmente e, por conseguinte, os mais fabricados.

A Figura 1 ilustra as distintas modalidades de polietileno e suas estruturas poliméricas.

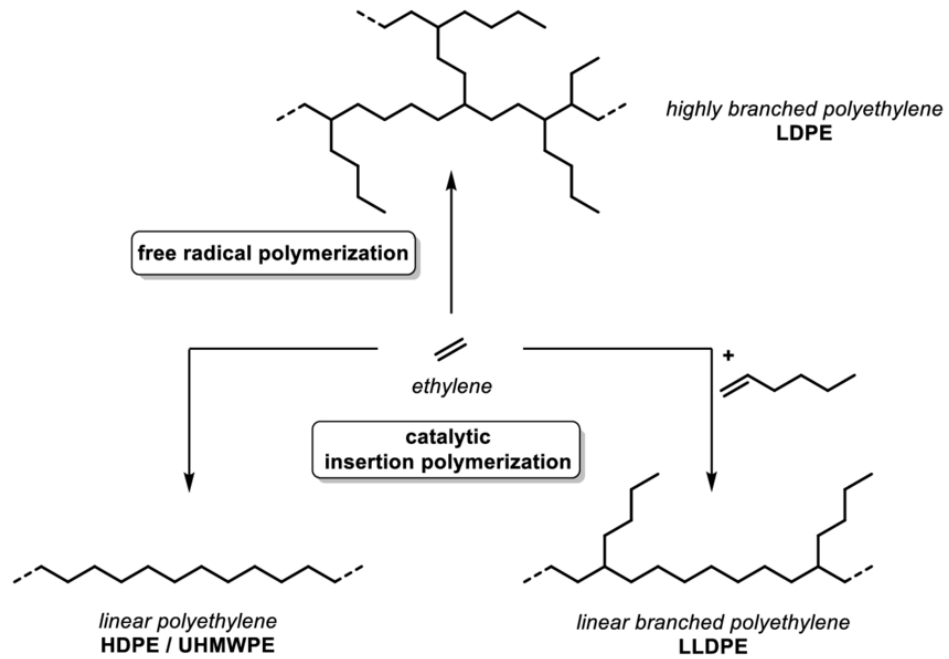


Figura 1: Diferentes classes de polietileno e suas microestruturas (SCHNITTE, 2021).

3.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O PEBD se destaca pela quantidade considerável de ramificações em sua cadeia molecular, podendo ter tamanhos similares às cadeias principais (Figura 2).

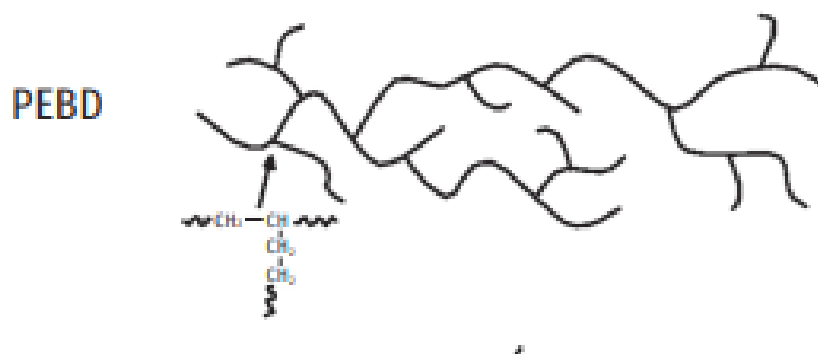


Figura 2: Macromolécula do PEBD (FERREIRA; FECHINE).

A presença dessas ramificações está diretamente ligada às propriedades finais e grau de cristalinidade do material, visto que as ramificações presentes na cadeia polimérica reduzem a fração cristalina e aumentam a fração amorfa, reduzindo a densidade dos polímeros

O processo de polimerização do PEBD é conduzido por meio de radicais livres sob elevadas pressões e temperaturas que podem atingir até 300 °C. Este polímero é caracterizado como parcialmente cristalino, com uma faixa de cristalinidade situada entre 50-60%, e apresenta uma densidade variando de 0,91 a 0,94 g/cm³, com uma temperatura de fusão compreendida entre 106-112 °C. Suas características notáveis incluem tenacidade, alta flexibilidade, resistência ao impacto, boa processabilidade, estabilidade térmica e propriedades elétricas satisfatórias. Devido a essas propriedades distintas, o PEBD é amplamente empregado em processos de extrusão, bem como nas técnicas de moldagem por injeção e sopro (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

3.1.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)

O PELBD exibe uma notável diferença em suas ramificações em relação ao PEBD. Este polietileno apresenta ramificações curtas em sua cadeia (Figura 3).



Figura 3: Macromolécula do PELBD (FERREIRA; FECHINE).

Sua produção ocorre por meio da copolimerização entre eteno e outras α -olefinas, como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, utilizando pressões relativamente baixas. A quantidade e o tipo específico de comonômero empregado influenciam diretamente na formação de cadeias com ramificações de diversos tamanhos. Este polímero destaca-se por suas propriedades vantajosas em várias aplicações, incluindo embalagens de alimentos, filmes, sacolas, artigos hospitalares, entre outros. Suas características notáveis englobam propriedades óticas favoráveis, facilidade

de selagem a quente, alta flexibilidade e boa resistência mecânica em filmes (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA , 2003).

3.1.3 Polietileno de Alta Densidade

Para a produção do PEAD, podem ser empregados sistemas catalíticos distintos em comparação com o PEBD e PELBD. Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta, por exemplo, viabilizam a polimerização do eteno em condições de baixa pressão e temperatura. Essas condições resultam em um material com alta cristalinidade, atingindo aproximadamente 90%, devido à menor presença de ramificações em sua cadeia, que é predominantemente linear (Figura 4). Outro método para a produção de PEAD é o processo Phillips, que gera um material ainda menos ramificado em comparação com os catalisadores Ziegler-Natta.



Figura 4: Macromolécula do PEAD (*FERREIRA; FECHINE*).

A linearidade das cadeias no PEAD promove ao polímero uma estrutura mais compacta e orientada, impactando diretamente em suas propriedades térmicas e mecânicas (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA , 2003). A combinação de propriedades como alta rigidez, resistência à fluência, abrasão, impacto e tensofissuramento sob tensão ambiental e química, possibilita ao PEAD aplicações em diversos ramos da indústria de transformação de plásticos. Essas aplicações abrangem os processos de extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. No processo de extrusão, o PEAD é predominantemente utilizado para fabricar geomembranas, como isolamento de fios telefônicos, em forma de filme para embalagens flexíveis descartáveis como sacolas plásticas, além de tubos destinados às redes de saneamento e distribuição de gás. Já no processo de sopro, destaca-se transformação em frascos para alimentos líquidos como garrafas, tanques de combustíveis, bombonas e tambores para produtos químicos e de higiene e limpeza, bem como óleos lubrificantes. Quando submetido ao processo de injeção, o PEAD é frequentemente utilizado na fabricação de diversos produtos, incluindo peças automotivas,

baldes, brinquedos, tampas para garrafas, entre outros. Essa versatilidade destaca o PEAD como um material amplamente utilizado e essencial em diferentes setores industriais (TOMASI, 2013).

3.2 Funcionalização de Poliolefinas

Apesar da versatilidade e das notáveis propriedades físicas e químicas dos polietilenos, algumas desvantagens limitam suas aplicações. A ausência de grupos funcionais reativos em sua estrutura resulta em baixa reatividade e interatividade com outros materiais, tais como poliésteres, materiais cerâmicos e metais.

Uma estratégia eficiente para contornar essas limitações consiste na melhoria das propriedades das poliolefinas através de processos de modificação química. O processo de graftização é bastante estudado e eficiente para aprimorar a reatividade dos polietilenos. A graftização consiste em enxertar monômeros reativos na cadeia do polímero, realizado através de radicais livres. Este processo promove ao polímero algumas propriedades físicas e/ou químicas distintas das iniciais. A alteração da polaridade da cadeia em alguns sítios, promovida pela graftização de monômeros polares, amplia as possibilidades de interação com uma variedade de materiais, o que é fundamental para expandir suas aplicações como compatibilizantes com outros materiais, como revestimento para tubulação metálica, adesivos em folhas de papel com multicamadas para embalagem de alimentos e produtos químicos (LU; CHUNG, 2000).

Os métodos de funcionalização mais convencionais são via solução ou fusão (MATHIAS, 2010). Estes métodos apresentam um mecanismo distinto em comparação com as técnicas comumente empregadas para aprimorar a aderência superficial entre polímeros, como tratamento por corona e descarga luminosa. Ao contrário destes que, atuam diretamente e apenas na superfície do polímero, os métodos de funcionalização convencionais, como o processo de graftização, operam em toda a massa do material polimérico, superando a limitação de afetar apenas a camada superficial.

No processo de solução, o polímero é dissolvido em um solvente apropriado a altas temperaturas e o agente funcionalizante é incorporado juntamente com os peróxidos iniciadores de reação. A complexidade e os custos elevados são desafios presentes nesse procedimento, além da dificuldade em evitar a formação de subprodutos indesejados durante a reação. A utilização de uma grande quantidade de solvente torna essa abordagem impraticável a nível

industrial. Já no método de fusão, o polímero é processado no estado fundido, em temperaturas elevadas, com a adição do agente funcionalizante e iniciadores de reação à base de peróxidos. Esse método é extensivamente empregado na indústria, conduzido em câmaras de mistura ou extrusoras, frequentemente sem a necessidade ou com uma quantidade mínima de solvente (QIU; ENDO; HIROTSU, 2005).

O processo de graftização é iniciado pela geração de radicais livres altamente reativos (RO•), gerados após a decomposição dos peróxidos ao sofrerem cisão homolítica. Os radicais peroxila (RO•) atuam como iniciadores na formação de radicais na cadeia do polietileno, abstraindo um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica. Estes radicais poliméricos podem sofrer a adição, ou enxerto, do grupo reativo (ácido ou anidrido carboxílico). As reações de abstração de hidrogênio podem gerar simultaneamente cisão de cadeia e/ou reticulação e essas reações competem com a enxertia. O grau efetivo de graftização depende do tipo de polímero, do peróxido utilizado e das condições de extrusão (SILVA, 2013).

Os compostos mais empregados como agentes funcionalizantes em reações de graftização são: ácido acrílico, ácido itacônico, anidrido maléico (MAH), vinyl silanos, tióis, epóxidos e ésteres vinílicos (NACHTIGALL; FELIX, 1998). A Figura 5 apresenta o mecanismo proposto para a reação de graftização do polietileno com o ácido itacônico.

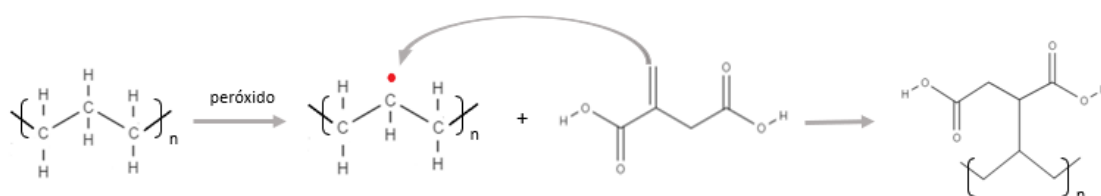


Figura 5: Mecanismo proposto de graftização do ácido itacônico na cadeia polimérica do PE. (Adaptado de *STOCKER, 2019*)

Conforme exposto por Silva em sua tese de doutorado (SILVA, 2013), observa-se uma maior incidência de graftização do ácido itacônico em polietilenos em comparação com polipropilenos. Esse comportamento é atribuído ao mecanismo de abertura dos radicais do polipropileno pela cisão β , em detrimento da reação com o ácido. Por outro lado, no polietileno, destaca-se o mecanismo que favorece a interação do radical secundário por reagir com o ácido.

Entretanto, ainda assim, algumas reações laterais podem ocorrer simultaneamente com a graftização, como a reticulação das cadeias do PEAD.

3.3 Peróxidos

A reação de graftização do ácido itacônico em poliolefinas, de maneira geral, é conduzida mediante a presença de peróxidos orgânicos. Os peróxidos orgânicos são compostos químicos constituídos por ligações covalentes entre os oxigênios do tipo RO-OR', que liberam radicais alcóxi (RO• e R'O•). Esses radicais, por sua vez, são os responsáveis pela formação dos macrorradicais de polietileno, gerados após a abstração do hidrogênio de átomos de carbono terciários na estrutura polimérica.

É crucial destacar que a reação de abstração de hidrogênio está intrinsecamente vinculada ao tipo de peróxido utilizado. A reatividade dos radicais alcóxi liberados deve ser suficiente para efetuar a abstração mencionada. Nesse contexto, a escolha do peróxido apropriado torna-se crucial e é determinada por uma série de fatores, incluindo as diferentes temperaturas de decomposição. Os peróxidos, com sua diversidade de faixas de temperatura de decomposição, abrangendo desde aproximadamente 0°C até cerca de 200°C, são decisivos na seleção para diversas aplicações. Moad ressalta, adicionalmente, outros fatores de significância primordial no processo de seleção do peróxido, tais como o tipo específico de polímero a ser graftizado, o agente funcionalizante a ser incorporado, o tempo de meia-vida do iniciador, a concentração empregada e as condições de processamento. O entendimento e a consideração meticulosa desses parâmetros são essenciais para assegurar a eficácia e a precisão no processo de graftização de poliolefinas (MOAD; SOLOMON, 1997).

Dentre os principais peróxidos utilizados na graftização do PEAD estão o Luperox (2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano, DBPH, Figura 3.a) e o peróxido de dicumila (DCP, Figura 3.b).

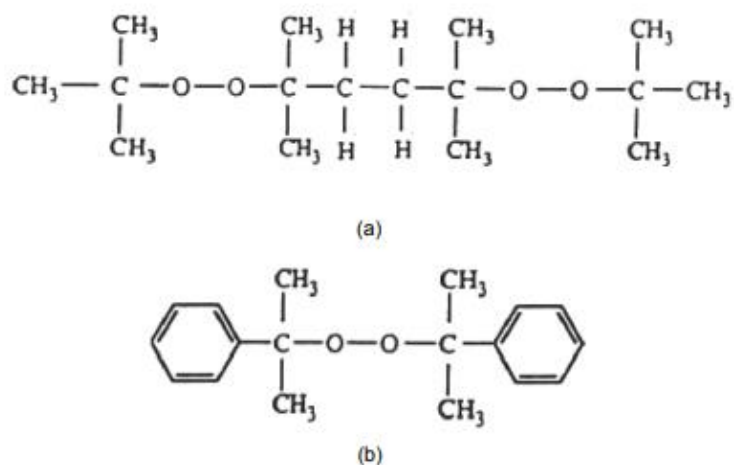


Figura 6: Estruturas químicas do (a) Luperox e do (b)DCP (*SANCHES, 2002*).

3.3.1 Tempo de meia vida

O tempo de meia-vida dos peróxidos refere-se ao período necessário para que a concentração de oxigênio ativo desses compostos se reduza à metade da concentração inicial por meio de sua decomposição a uma determinada temperatura. Em sistemas poliméricos que utilizam peróxidos como iniciadores de reação, o tempo de meia-vida é um parâmetro crucial que influencia a cinética da polimerização e a iniciação da reação de graftização.

A escolha do peróxido, e conseqüentemente, do seu tempo de meia-vida, influencia a taxa de iniciação da reação de graftização. Além disso, o tempo de meia-vida do peróxido é relevante porque ele indica por quanto tempo o agente iniciador permanece ativo para gerar radicais livres. Isso afeta diretamente o tempo disponível para a ocorrência da graftização. Se o tempo de meia-vida for muito curto, a reação pode não ser eficiente, enquanto um tempo de meia-vida muito longo pode levar a uma reação excessiva. A melhor forma de assegurar a completa dissociação do peróxido é utilizar um tempo de residência do material na extrusora ou câmara de mistura equivalente a seis tempos de meia vida de decomposição do primeiro (*SILVA, 2013*).

Além disso, o tempo de meia-vida do peróxido também influencia o perfil de temperatura durante o processo. Peróxidos com diferentes tempos de meia-vida são ativados em diferentes momentos, o que pode ser crucial para controlar a cinética da reação polimérica e a qualidade do produto final.

O tempo de meia-vida a determinada temperatura pode ser calculado usando as seguintes equações e constantes (SILVA, 2013).

$$Kd = Ko \cdot e^{-Ea/RT} \quad I = Io \cdot e^{Kd \cdot t} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{Kd} \quad (1)$$

Onde:

Kd: constante de dissociação

I: Concentração final

Ko: constante

Io: concentração inicial

Ea: energia de ativação

t: tempo (s)

R: 8,314J/mol

T: temperatura absoluta (K)

ln: logaritmo natural

3.4 Ácido itacônico

O ácido itacônico é um ácido carboxílico insaturado, sólido de cor branca, pertencente à classe de compostos orgânicos conhecida como ácidos dicarboxílicos. Sua fórmula molecular é $C_5H_4O_4$ e sua estrutura química é caracterizada por um anel cicloexeno contendo duas ligações duplas conjugadas e dois grupos carboxila em carbonos adjacentes, conforme mostra a Figura 7.

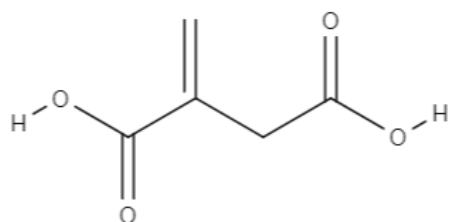


Figura 7: Ácido itacônico em: a) estrutura química e b) forma física. (ARNAUD et al., 2019).

A estrutura química do ácido itacônico influencia sua polaridade devido à presença das ligações duplas (uma ligação dupla e duas carbonilas) e dos grupos carboxila. A presença de ligações duplas conjugadas torna a molécula mais planar, facilitando a formação de dipolos elétricos. Além disso, os grupos carboxila são polares, uma vez que apresentam uma diferença

significativa de eletronegatividade entre carbono e oxigênio. Assim, a combinação desses elementos na estrutura confere ao ácido itacônico uma certa polaridade.

O ácido itacônico é frequentemente utilizado como agente funcionalizante em polímeros, especialmente em poliolefinas, para modificar suas propriedades químicas e físicas. Como agente funcionalizante, ele pode ser incorporado nas cadeias poliméricas durante processos de reação ou modificação química. Isso ocorre porque os grupos carboxila no ácido itacônico podem reagir com grupos disponíveis na cadeia polimérica, formando ligações covalentes e introduzindo funcionalidades específicas. A introdução de ácido itacônico pode alterar características como a adesão, a reatividade química, a solubilidade e outras propriedades do polímero.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A etapa experimental relacionada à produção das amostras graftizadas com ácido itacônico seguiu duas abordagens distintas, dependendo do método de processamento empregado. No caso das amostras obtidas por meio da câmara de mistura, foram realizados testes utilizando dois tipos diferentes de peróxidos (Luperox e DCP), variando suas concentrações. Em contrapartida, no processo de extrusão reativa, apenas o peróxido Luperox foi avaliado, mantendo-se uma única concentração, conforme abordado em estudos prévios (STOCKER, 2019). A etapa experimental foi realizada conforme o fluxograma apresentado na Figura 8.

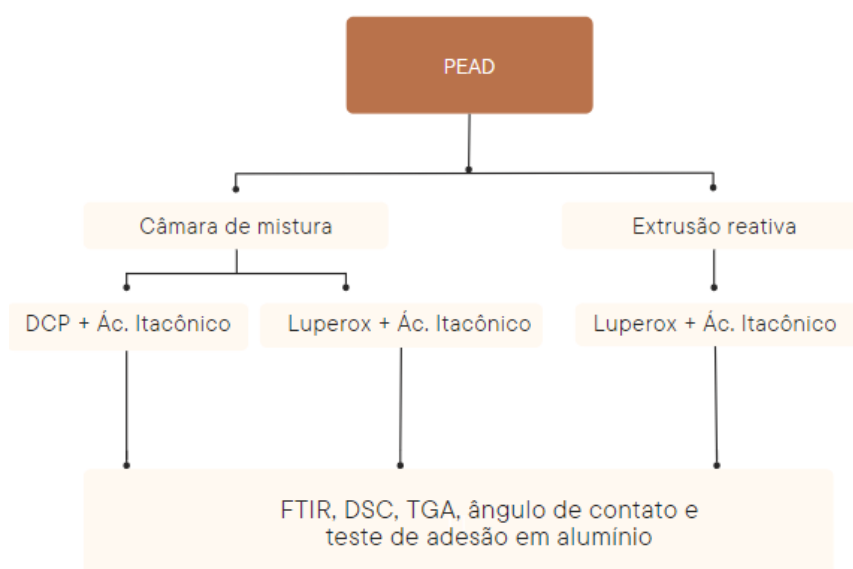


Figura 8: Fluxograma do procedimento experimental usado neste trabalho.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Polietileno de alta densidade

Neste trabalho foi utilizado um polietileno de alta densidade na forma de esferas da empresa Braskem S/A. As propriedades do material apresentam-se na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades típicas do PEAD usado. (*Braskem: Busca de Produto*)

Propriedade	Método ASTM	Valor	Unidade
Densidade	D 792	0,952	g/cm ³
Índice de Fluidez (230°C/ 2,16Kg)	D 1238	2	g/10min
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	27	Mpa
Resistência à Tração na Ruptura	D 638	36	Mpa
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	1110	Mpa
Dureza Shore D	D 2240	62	
Resistência ao Impacto Izod	D 256	65	J/m
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental - entalhe 0,3 mm; 50°C; 10% Igepal CO630 (a)	D 1693	35	h/F50
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental - entalhe 0,3 mm; 50°C; 100% Igepal CO630 (a)	D 1693	65	h/F50
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa (b)	D 648	65	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N (b)	D 1525	126	°C

Nota: Ensaios realizados em placas de: a) 2 mm; b) 3 mm.

4.1.2 Ácido itacônico

Foi utilizado o ácido itacônico comercial, da empresa Vetta Química, como modificador da cadeia polimérica do polietileno, através de processamento reativo em uma câmara de mistura e processo de extrusão reativa. Trata-se de um reagente dicarboxílico com um carbono vinílico disponível para reações de graftização com cadeia polimérica. Possui fórmula química (C₅H₆O₄), conforme apresentado na Figura 9, densidade de 1,57g/cm³, ponto de fusão de 166,5°C e massa molecular de 130,099 g/mol (VETTA QUÍMICA).

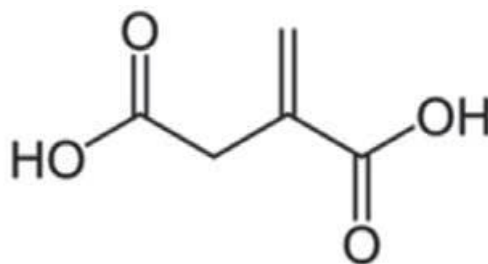


Figura 9: Fórmula estrutural do ácido itacônico.

4.1.3 Peróxido

Foram utilizados dois diferentes peróxidos para o processo reativo de graftização do ácido itacônico no PEAD. A escolha dos peróxidos utilizados neste trabalho foi criteriosamente embasada na revisão da literatura especializada e artigos científicos relevantes (M. YAZDANI-PEDRAMA, 2001; J. BRUNA, 2005; M. YAZDANI-PEDRAMA, 2001).

Os peróxidos usados foram o Luperox 101 e o peróxido DCP. Suas principais características estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Peróxidos usados e suas principais características.

Nome comercial	Nome Químico	Iniciador	Tempo de meia-vida		Forma Física (25°C)
			(180°C) s	(190°C) s	
Luperox	2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy) hexane		68,2	28	Sólido
DCP	Peróxido de bis(α,α -dimetilbenzilo)		28	18	Sólido

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.2 Graftização do ácido itacônico via extrusão reativa

A extrusão foi conduzida em extrusora dupla rosca da marca Coperion modelo ZSK26 com corte na cabeça tipo GALA, L/D 40 com diâmetro de rosca 26 mm (Figura 10).



Figura 10: Extrusora dupla rosca utilizada.

Foi utilizado 3% de ácido itacônico e 0,5% de peróxido Luperox 101. Esta amostra foi nomeada como “PEgAI-extrusão” e após o processamento apresentou uma coloração alaranjada, conforme apresentado na Figura 11. Os parâmetros de processamento utilizados estão resumidos na Tabela 3. As condições de extrusão e a formulação foram definidas com base em estudos dirigidos por outros autores (STOCKER, 2019 ; SILVA, 2013).



Figura 11: Coloração da amostra PE-g-AIe processada em extrusora dupla rosca.

Tabela 3: Condições de processamentos usados na extrusão reativa.

Extrusora	Rotação (rpm)	Vazão (Kg/h)	Perfil de temperatura (°C)	Degasagem
ZSK26	320	20	210/210/220/225/230/230/240/240/230/230	Sim

4.2.3 Graftização do ácido itacônico via câmara de mistura

O processo reativo de mistura foi conduzido utilizando uma câmara de mistura da marca Brabender (Figura 12). As formulações, o tempo de residência e os parâmetros de processamentos usados estão descrito na Tabela 4. Foi produzido uma amostra de PE puro para cada condição de processamento usada para os diferentes peróxidos testados.



Figura 12: Vista frontal da câmara de mistura da marca Brabender.

Tabela 4: Formulações e condições de processamentos usados na câmara de mistura.

Amostra	Formulação	Condições de Processamento
PE puro (Luperox) - câmara	100% PE	190°C, 75rpm, 6min
PE-g-AI1 (Luperox) - câmara	100%PE + 0,5% Luperox + 3% ác. Itaconico	190°C, 75rpm, 6min
PE-g-AI2 (Luperox)- câmara	100% PE + 0,2% Luperox + 2%ác. Itacônico	190°C, 75rpm, 3 min
PE puro (DCP) - câmara	100% PE	180°C, 75rpm, 6min
PE-g-AI1 (DCP) – câmara	100%PE + 0,5% DCP + 3% ácido Itacônico	180°C, 75rpm, 6min
PE-g-IA2 (DCP) - câmara	100%PE + 0,2% DCP + 2% ácido Itacônico	180°C, 75rpm, 3min

A discrepância nas temperaturas usadas para cada peróxido decorreu das variações nos tempos de meia-vida de cada um. A temperatura foi ajustada para coincidir com o tempo de meia-vida de 28 segundos, conforme especificado na Tabela 2.

A Figura 13 ilustra a variação de coloração nas amostras de acordo com o teor de peróxido e ácido itacônico empregados. A quantidade desses reagentes tem um impacto direto na coloração das amostras.

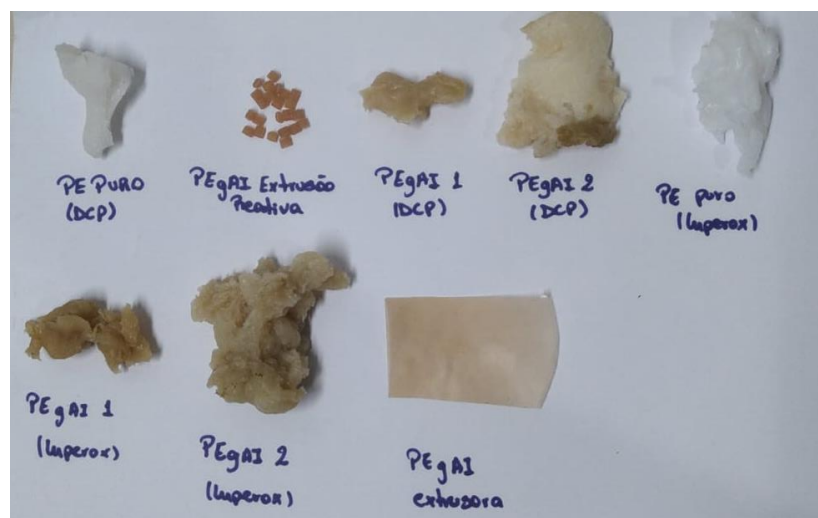


Figura 13: Coloração de cada amostra processada.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A técnica de FTIR foi usada para identificar bandas características dos grupos funcionais presentes no ácido itacônico e para quantificar o teor de ácido itacônico graftizado na cadeia polimérica do PEAD.

Foi necessário realizar a purificação das amostras antes de proceder à quantificação precisa do teor real de ácido graftizado, uma vez que parte do ácido utilizado durante o processo de extrusão não se enxerta completamente à cadeia polimérica. O procedimento para efetuar essa purificação, consistiu em agitar para dissolver 2g da amostra em 200mL de xileno a 135 °C por 30 minutos (Figura 14). Posteriormente, a amostra foi precipitada utilizando 200mL de metanol e 200mL de acetona, seguido pela filtração do polímero precipitado e lavagem por três vezes com acetona. Por fim, a amostra foi seca em estufa à vácuo à 70°C por 3h.

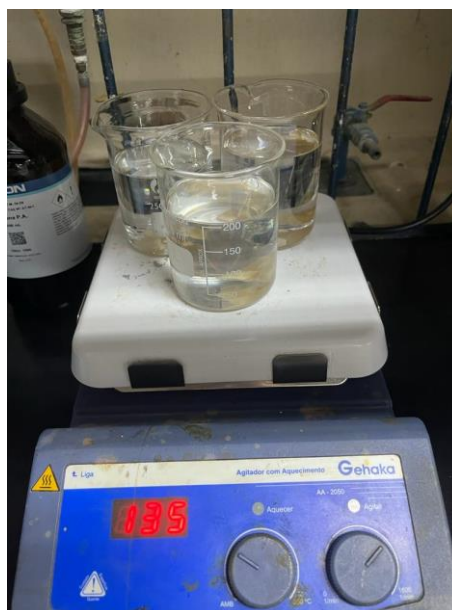


Figura 14: Dissolução das amostras em xileno à 135°C.

Para a análise por FTIR, foram feitos filmes finos das amostras após o processo de purificação. Esses filmes foram obtidos em uma prensa de bancada, mantida a uma temperatura de 180 °C, entre um filme Myler. O equipamento de FTIR utilizado para estas análises foi um Nicolet 710, com uma resolução de 2 cm⁻¹ no comprimento de onda. O procedimento consistiu em realizar 32 leituras para compor o espectro de cada amostra.

4.3.2 Teor de graftização das amostras por FTIR

Para mensurar o percentual (%) de ácido itacônico incorporado na cadeia polimérica do PEAD, foram utilizadas curvas padrões de calibração no FTIR com os padrões confeccionados em solução previamente desenvolvidas em estudos anteriores (STOCKER, 2019).

Através dos espectros obtidos foram realizados os cálculos de índice de carbonila, conforme (ASTM E168-06), 2015). Para PE foi usada a banda de espessura para “normalizar” o espectro, na região de 4500 a 3950 cm⁻¹, chamada de “área espessura”. Para ácido itacônico, foi avaliada a banda característica da carbonila do ácido itacônico, na região de 1815 a 1660 cm⁻¹, chamada de “área C=O”. A área foi calculada utilizando o software Omnic e o cálculo do percentual de graftização do ácido itacônico foi obtido através da Equação 2.

$$\% \text{ Alt - g} = \frac{((IC = O) - 0,033)}{0,214} \quad (2)$$

Onde $(IC = 0) = \text{“área } C = 0\text{”} / \text{“área espessura”}$

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

O ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizado em um aparelho DSC Q20 da TA *Instruments*. A amostra partiu da temperatura de 25 °C até 250°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, após foi resfriada até a temperatura de partida, com uma taxa de resfriamento de 10 °C/min e novamente uma rampa de aquecimento de 25 °C até 200 °C com a mesma taxa de aquecimento utilizada na anterior. Para todas as amostras o ensaio foi realizado na atmosfera inerte de nitrogênio.

4.3.4 Análise Termogravimétrica – TGA/DTG

As propriedades térmicas foram avaliadas pelo equipamento TGA, modelo 2050 da TA *Instruments*, e o ensaio foi realizado na atmosfera de nitrogênio, numa faixa de 25 a 1000°C com rampa de aquecimento de 20 °C/min.

4.3.5 Ângulo de Contato

O ensaio de ângulo de contato avalia a molhabilidade de uma superfície por meio da medida do ângulo de contato formado entre uma gota de líquido e a superfície sólida (Figura 15). O ângulo de contato (θ) é uma medida que varia de 0 a 180°. Quando θ é igual a zero, indica que o líquido tem uma completa afinidade pela superfície sólida, espalhando-se livremente e sua taxa de expansão dependerá da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície. Se o ângulo de contato estiver entre zero e 180° ($0^\circ < \theta < 180^\circ$), isso significa que o líquido molha parcialmente a superfície do sólido. Em casos onde θ é igual a 180°, o molhamento da superfície sólida pelo líquido é praticamente insignificante, caracterizando um molhamento nulo (ZISMAN, 1964).

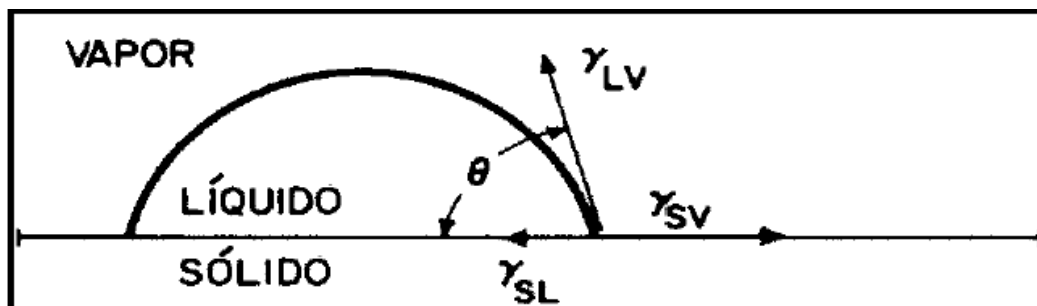


Figura 15: Representação do ângulo de contato (Θ) (*SILVEIRA, 2012*).

As análises de ângulo de contato foram realizadas utilizando o tensiômetro da marca GBX do Laboratório de Corrosão e Reciclagem de Materiais (LACOR), a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 3$). Este equipamento possui acoplada uma câmera CCD que captura a imagem da gota disposta sobre as amostras diante de um suporte com garra para o posicionamento de uma seringa de 1 ml com água destilada. Abaixo da seringa foram colocadas as amostras. A Figura 16 mostra o equipamento utilizado para a realização do ensaio, segundo a norma (ASTM D-7334), 2008.



Figura 16: Aparelho utilizado para analisar o ângulo de contato das amostras.

As amostras foram limpas com acetona para que não houvesse nenhuma partícula na superfície capaz de comprometer a avaliação. Na superfície de cada amostra, foram aplicadas 3 gotas de água deionizada. Para cada gota foram capturadas duas imagens: uma no momento da aplicação (3 segundos) e passados 3 minutos da aplicação. Para medir o ângulo da gota em relação à superfície da amostra foi utilizado o software SurfTens 4.5 e o ângulo de contato foi calculado para cada amostra a partir da média dos dados obtidos.

4.3.6 Teste de Adesão ao alumínio

Pellets de cada amostra de PE puro e de PE modificado passaram pelo processo de laminação em folha de alumínio em uma prensa de bancada aquecida. Este procedimento ocorreu a uma temperatura de 190°C, durante 3 minutos de contato, aplicando uma força de 3 toneladas. Com o intuito de avaliar qualitativamente a influência do ácido itacônico na adesão da folha de alumínio ao polímero, foram realizadas tentativas de descolamento da folha, visando analisar a resistência dessa união.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) se fez essencial nesta pesquisa, pois representa uma ferramenta eficaz na identificação dos compostos e moléculas presentes na amostra. As alterações provocadas pela introdução do ácido itacônico refletiram-se nos espectros, e para esclarecer tais mudanças, adotou-se o espectro da amostra de PE sem adição de aditivos (Figura 17) como referência para uma análise quantitativa comparativa.

O espectro do polietileno revela estiramentos e deformações característicos das cadeias hidrocarbônicas apolares das poliolefinas. Destaca-se a banda de 2850 a 2950 cm^{-1} , associado ao alongamento dos grupos CH_2 e CH_3 . Na faixa de 1470 cm^{-1} , observa-se um pico relacionado à flexão do grupo CH_2 . Por fim, destaca-se um pico em torno de 720 cm^{-1} , indicando a deformação angular simétrica no plano de quatro ou mais grupos de CH_2 na cadeia aberta do polímero.

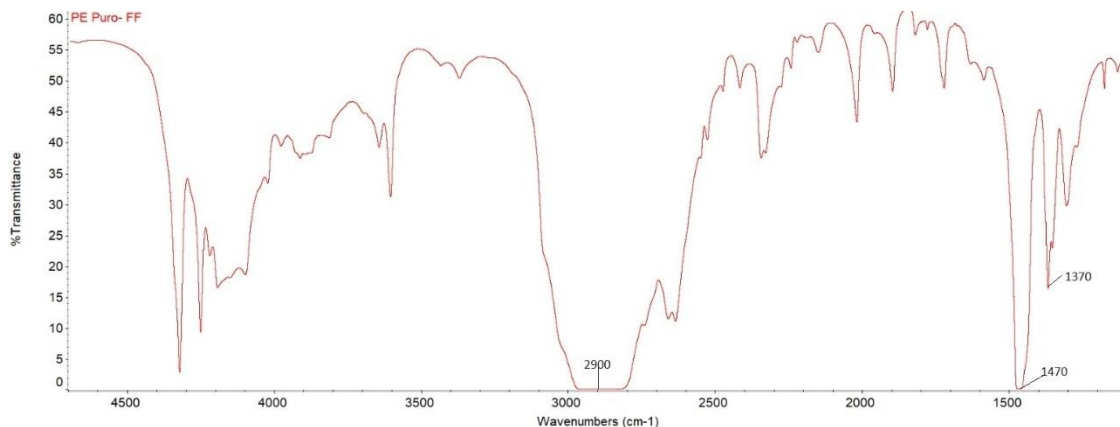


Figura 17: Espectro FTIR de filme PEAD puro.

A Figura 18 apresenta os espectros, em pastilha de KBr e em filme, característico do agente funcionalizante que foi utilizado neste trabalho, o ácido itacônico.

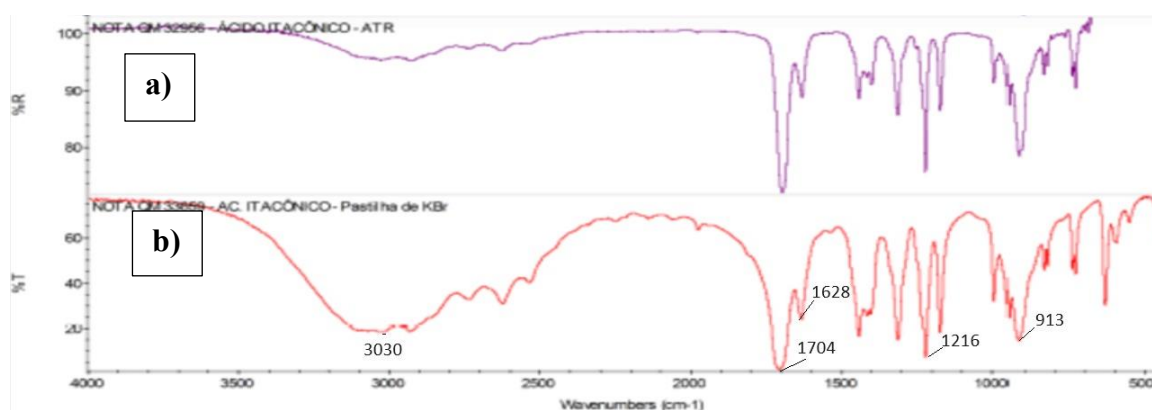


Figura 18: Espectros FTIR com bandas específicas do ácido itacônico em a) ATR e b) pastilha.

É possível observar no espectro de FTIR do ácido itacônico puro, as principais bandas para a caracterização deste ácido, tais como: $\sim 1704\text{ cm}^{-1}$ (característica de estiramento C=O de grupo ácido), $\sim 1628\text{ cm}^{-1}$ (característica de estiramento C=C), $\sim 1216\text{ cm}^{-1}$ (característica de estiramento C-O), $\sim 913\text{ cm}^{-1}$ (deformação angular fora do plano -OH em ligação hidrogênio, com banda alargada), e $\sim 3030\text{ cm}^{-1}$ (característica de estiramento -OH) (MEYERS, 2011; M. YAZDANI-PEDRAMA, 2001). Essas características espectrais fornecem informações essenciais para a identificação e análise do ácido itacônico nas amostras de PEgAI.

Os espectros de FTIR das amostras de PE graftizadas com ácido itacônico, empregando tanto o peróxido Luperox quanto o DCP, revelam picos semelhantes associados ao ácido itacônico, conforme ilustrado na Figura 19 e Figura 20. Verifica-se que o aumento na concentração do ácido itacônico resultou em uma maior intensidade dos picos na faixa de 1715 a 1780 cm^{-1} . Este comportamento deve-se ao aumento da presença dos grupos C=O e C-O. Conseqüentemente, a intensidade dos picos de transmitância mostra-se diretamente proporcional à concentração desses grupos.

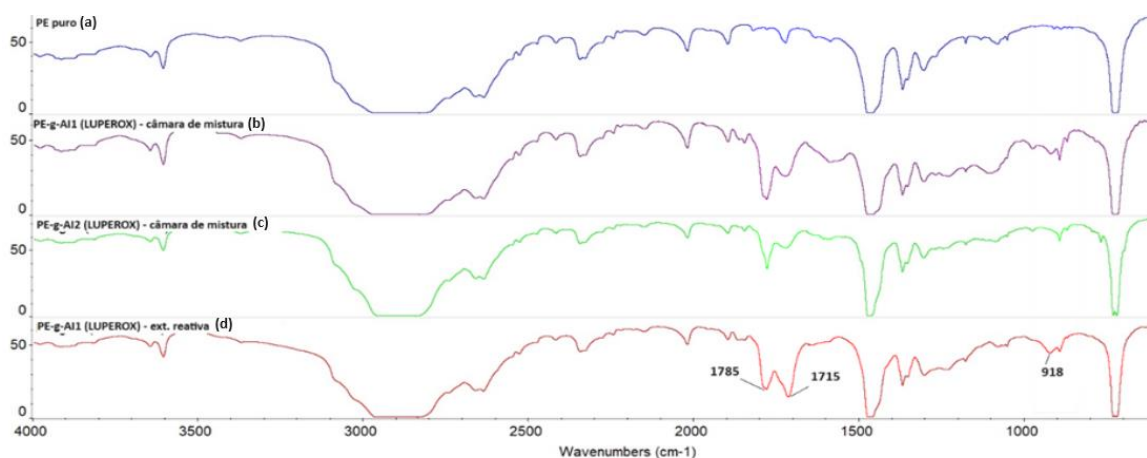


Figura 19: Espectros de FTIR das amostras graftizadas contendo (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 0,2%, (d) 0,5% de Luperox.

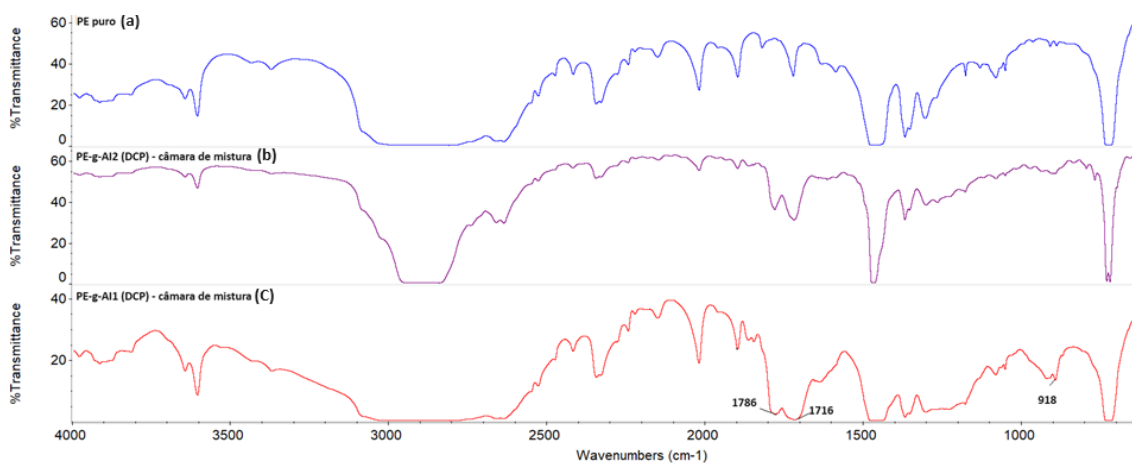


Figura 20: Espectros de FTIR das amostras graftizadas contendo (a) 0%, (b) 0,5% e (c) 0,2% de DCP.

Avaliando mais detalhadamente os espectros do PEAD graftizado pode-se observar as seguintes bandas que diferenciam a amostra graftizada do polímero puro (MEYERS , 2011; YAZDANI-PEDRAM; VEGA; QUIJADA, 1996): banda característica de estiramento das carbonilas do ácido ($\sim 1715\text{ cm}^{-1}$), presença da banda característica de estiramento simétrico das carbonilas do anidrido ($\sim 1785\text{ cm}^{-1}$) (M. SCLAVONS, 2000), presença da banda a $\sim 918\text{ cm}^{-1}$, característica da deformação angular -OH. Esta banda é observada com maior intensidade nas amostras com maior teor de ácido incorporado.

A presença destas bandas características do agente funcionalizante, em amostras graftizadas de mesma formulação com o uso do Luperox, tanto na extrusora, quanto na câmara de mistura (Figura 19. (d) e (b), respectivamente) mostra que é possível obter a graftização do PEAD independente do equipamento utilizado.

5.2. Teor de graftização das amostras por FTIR

Para realizar a quantificação das amostras graftizadas com ácido itacônico (PEgAI), procedeu-se à sua purificação visando a eliminação do ácido não incorporado na cadeia do polímero durante o processamento.

Após esta etapa de purificação, foram realizadas leituras da transmitância dos filmes finos e integrada a área na região de carbonila ($1660\text{-}1815\text{ cm}^{-1}$) dividida pela área integrada da banda de espessura ($3950\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$). As regiões utilizadas nos cálculos estão demarcadas em cinza na Figura 21.

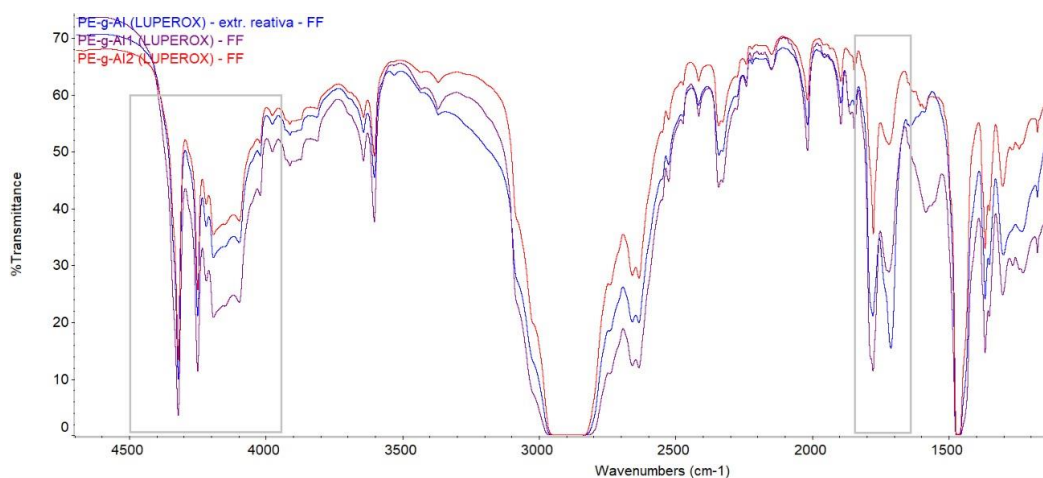


Figura 21: Regiões utilizadas para quantificar o teor de ácido itacônico incorporado.

Os percentuais de ácido itacônico graftizado das amostras PEgAI, foram determinados conforme descrito na Equação (2) e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Teor de graftização de cada amostra.

Amostra	Teor de Ac. Itacônico (%)	Teor de Peróxido (%)	Área C=O	Área de espessura	Razão IC=O	Ácido itacônico graftizado (% AIt-g)
PE-g-AI (LUPEROX) - extrusão	3	0,5	3165,34	7860,69	0,4027	1,73
PE-g-AI1 (LUPEROX) - câmara	3	0,5	2915,91	10153,14	0,2872	1,19
PE-g-AI2 (LUPEROX)- câmara	2	0,2	1312,90	7356,06	0,1785	0,68
PE-g-AI1 (DCP) - câmara	3	0,5	1962,72	5398,82	0,3635	1,54
PE-g-AI2 (DCP) - câmara	2	0.2	1994,86	9680,61	0,2061	0,81

Observa-se que, ao comparar as amostras graftizadas utilizando o Luperox como peróxido em formulações equivalentes, pode-se afirmar que o processo de extrusão reativa favorece uma maior incorporação de ácido itacônico na cadeia polimérica do PEAD. Este fenômeno pode ser atribuído a maior taxa de cisalhamento do processo, uma vez que a extrusora possui dupla rosca com elementos cisalhantes.

Ao analisar exclusivamente as amostras produzidas na câmara de mistura, a eficácia dos peróxidos testados pode ser comparada. Destaca-se que as amostras utilizando o DCP como peróxido apresentaram os mais elevados teores de ácido itacônico incorporado. A presença de anéis aromáticos na estrutura do DCP pode aumentar a estabilidade térmica do peróxido e melhorar sua compatibilidade com a matriz polimérica, o que pode levar a uma maior eficiência no processo de graftização.

5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As análises térmicas de DSC das amostras foram realizadas com o objetivo de verificar o efeito dos diferentes agentes funcionalizantes e peróxidos na temperatura de cristalização (T_c),

na temperatura de fusão (T_m) e na cristalinidade do polietileno testado. O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a Equação 3. Para estes cálculos, tomou-se $\Delta H^{\circ}f = 290 \text{ J/g}$ para o material PEAD (CANEVAROLO, 2003).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^{\circ}f} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

X_c : grau de cristalinidade

ΔH_f : calor de fusão da amostra

$\Delta H^{\circ}f$: entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino

Na Figura 22, estão apresentadas as curvas de DSC das amostras de PE puro processadas nas condições específicas usadas para cada peróxido testado. É possível perceber que as amostras apresentam comportamento térmico semelhante.

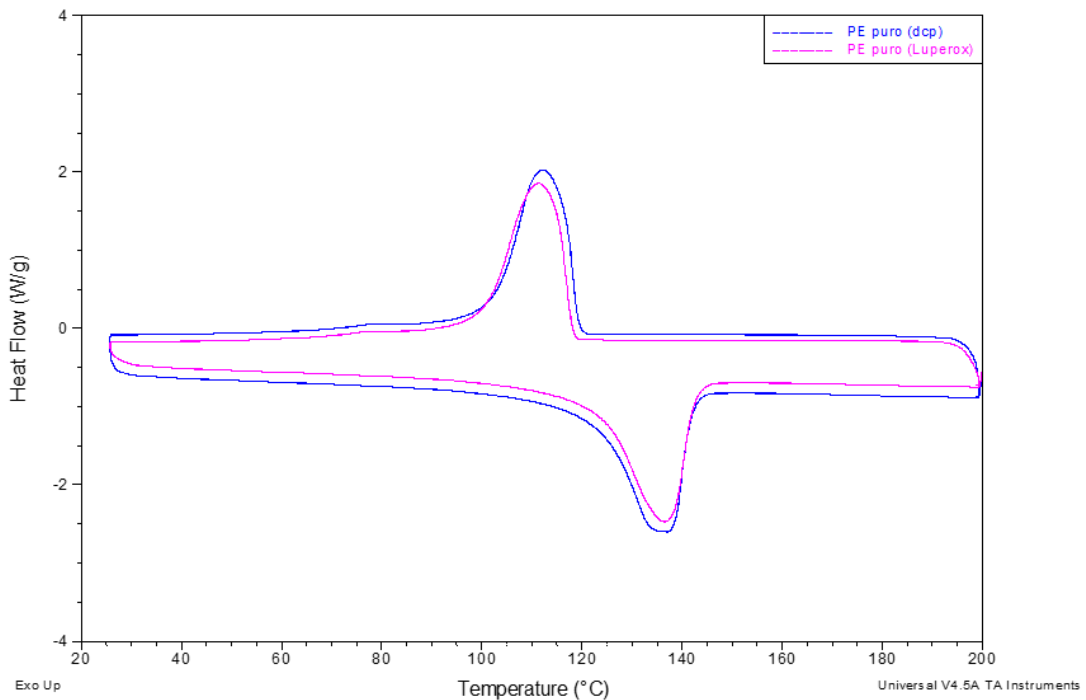


Figura 22: Termogramas DSC das amostras de PE puro processadas nas condições específicas de cada peróxido testado.

Na Tabela 6, são exibidos os resultados do grau de cristalinidade, juntamente com outras informações obtidas por meio da análise de DSC das amostras puras. Observa-se uma notável similaridade nos valores das amostras. Diante desse resultado, a amostra “PE puro (DCP)” foi selecionada como referência para as análises subsequentes neste estudo. Esta escolha foi feita baseando-se na condição de processamento mais crítica submetida nas amostras.

Tabela 6: Resultado do comportamento térmico das amostras de PE puro.

Amostras	T _c (°C)	ΔH crist (J/g)	T _{m2} (°C)	ΔH fusão (J/g)	X _c (%)
PE puro (Luperox) - câmara	112,5	141	131,6	148	51
PE puro (DCP) - câmara	112,8	146	132,8	149	51,4

Na Figura 23, estão apresentadas as curvas de DSC das amostras de PEgAI usando o DCP como iniciador do processo de graftização em câmara de mistura. Os resultados do comportamento térmico destas amostras são apresentados na Tabela 7.

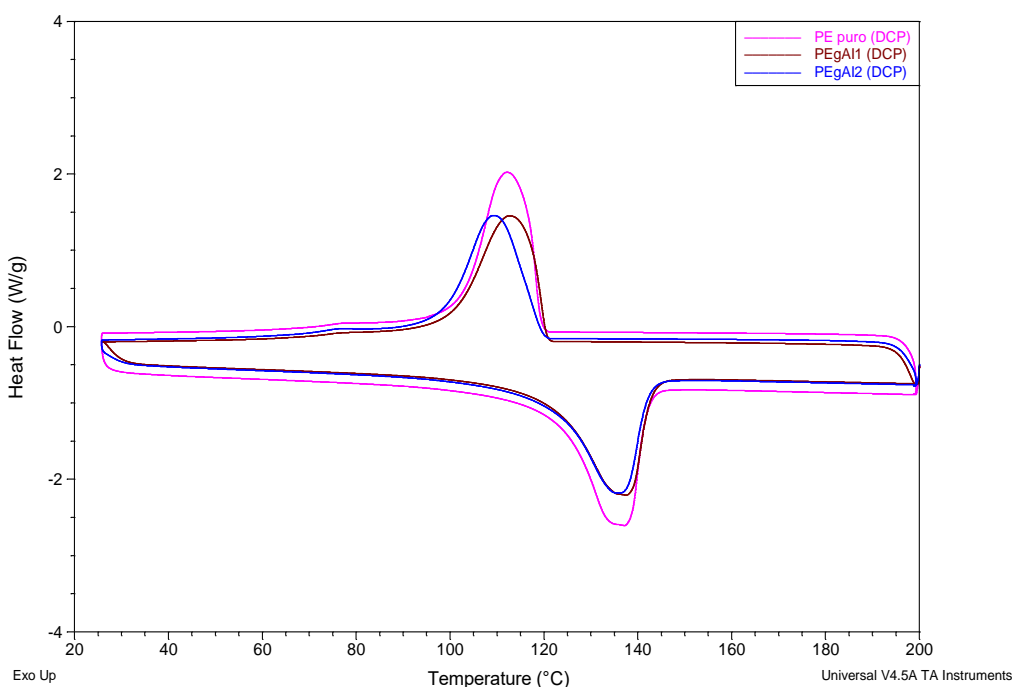


Figura 23: Termogramas DSC das amostras de PEgAI (DCP).

Tabela 7: Resultado do comportamento térmico das amostras de PEgAI (DCP).

Amostras	Teor de ácido itacônico graftizado (%)	Tc (°C)	ΔH crist (J/g)	Tm2 (°C)	ΔH fusão (J/g)	Xc (%)
PE puro (DCP) - câmara	–	112,8	146	132,8	149	51,4
PEgAI1 (DCP) -câmara	1,54	109,3	152	135,5	134	46,2
PEgAI2 (DCP) - câmara	0,81	112,7	160	137,6	141	48,6

Pode-se observar que o aumento do teor de ácido itacônico graftizado na cadeia do PEAD influencia o comportamento térmico das amostras e está diretamente relacionado com a diminuição da Tc, ΔH fusão e grau de cristalinidade. Estudo conduzido por Silva (SILVA, 2013) associa este comportamento a dois fenômenos: O primeiro, é a diminuição da cristalinidade do PEAD, deslocando o perfil de cristalização para temperaturas mais baixas, provocadas pela adição do ácido itacônico. O segundo seria que a adição de grupos polares presentes no ácido aumenta a interação entre as cadeias por ligações de ponte de hidrogênio, fazendo com que as mesmas tenham maior aproximação e conseqüentemente menor volume intermolecular, resultando em uma cristalização mais fácil do polímero modificado em comparação com o PEAD puro.

Na Figura 24, estão apresentadas as curvas de DSC das amostras de PEgAI usando o Luperox como iniciador do processo de graftização via extrusão reativa e em câmara de mistura. Os resultados do comportamento térmico destas amostras são apresentados na Tabela 7.

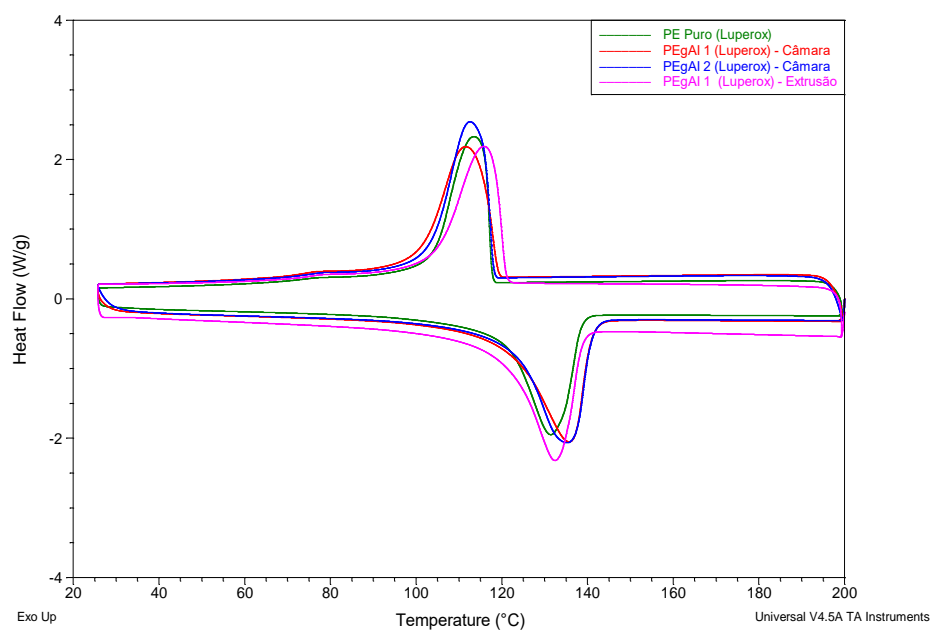


Figura 24: Termogramas DSC das amostras de PEgAI (Luperox).

Tabela 8: Resultado do comportamento térmico das amostras de PEgAI (Luperox).

Amostras	Teor de ácido itacônico graftizado (%)	T _c (°C)	ΔH crist (J/g)	T _{m2} (°C)	ΔH fusão (J/g)	X _c (%)
PE puro (Luperox) - câmara	–	112,8	146	134,8	149	51,4
PEgAI1 (Luperox) - câmara	1,19	111,4	164	135,7	148	51
PEgAI2 (Luperox) - câmara	0,68	112,5	165	135,2	154	53,1
PEgAI1 (Luperox) - extrusão	1,73	115,8	157	132,3	146	50,3

Para este grupo de amostras, pode-se observar que o teor de ácido itacônico incorporado nas amostras e as alterações no comportamento térmico obtidas não estão diretamente relacionadas. Isto pode ter acontecido devido a heterogeneidade da distribuição dos grupos polares adicionados na cadeia polimérica do polietileno.

Comparando as amostras de mesma formulação (PEgAI1) obtidas em diferentes processamentos, pode-se observar que a amostra obtida através da extrusão reativa apresentou

menor grau de cristalinidade quando comparado com a amostra obtida via câmara de mistura. Isto pode estar relacionado com a influência do processamento em extrusora dupla rosca fornecer maior cisalhamento e gerar uma amostra mais homogênea, fazendo com que os grupos polares presentes no ácido itacônico estejam melhor distribuídos na cadeia do PEAD.

5.4. Análise Termogravimétrica – TGA/DTG

As curvas termogravimétricas que representam a variação de massa das amostras graftizadas com ácido itacônico não revelaram variações significativas, uma vez que as amostras demonstraram comportamento e eventos de degradação cinética semelhantes. No entanto, a análise da derivada termogravimétrica da perda de massa (DTG) destacou que a introdução do agente funcionalizante resultou em um leve aumento na temperatura de degradação, conforme ilustrado na Figura 25.

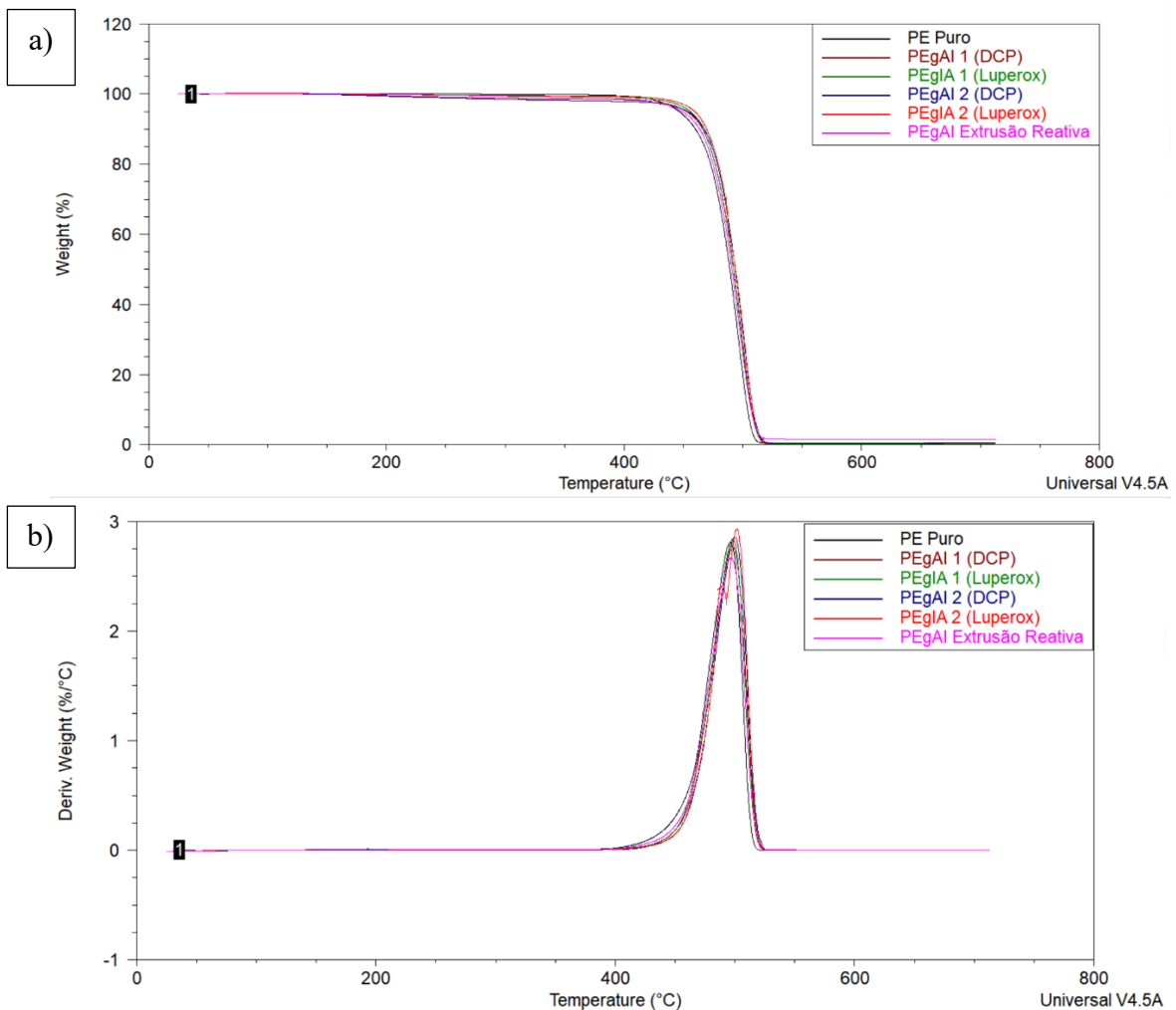


Figura 25: Termogramas a)TGA e b)DTG das amostras.

Na Tabela 9, são exibidos os resultados provenientes da análise termogravimétrica, indicando que o agente funcionalizante (AI) ocasiona um ligeiro aumento na temperatura de início da degradação, assim como na temperatura em que a cinética de degradação é máxima, conforme evidenciado na curva de Derivada Termogravimétrica (DTG). Este comportamento pode estar relacionado com uma possível reticulação do material. A reticulação geralmente aumenta a estabilidade térmica do polímero, tornando-o mais resistente a altas temperaturas. Isso ocorre porque a rede tridimensional dificulta a movimentação molecular e a quebra das ligações químicas, retardando a degradação térmica (GEORGE E. HULSE, 1981).

Tabela 9: Resultados da análise térmica TGA/DTG das amostras.

Amostras	DTG	TGA		
	T. Pico (°C)	T. Onset (°C)	Massa (%)	Massa residual (%)
PE puro – câmara	496,5	471,6	100	0
PEgAI – extrusão	496,8	472,8	100	0
PEgAI1 (Luperox) - câmara	498,1	475,1	100	0
PEgAI2 (Luperox) - câmara	501,6	477,8	100	0
PEgAI1 (DCP) - câmara	497,8	475,5	100	0
PEgAI2 (DCP) - câmara	500,1	477,4	100	0

5.5 Ângulo de Contato

Os resultados de ângulo de contato para o líquido polar (água deionizada) da amostra pura e das amostras graftizadas estão apresentados na Figura 26. As amostras processadas em câmara de mistura estão denominadas com a letra “c” ao lado do nome no gráfico.

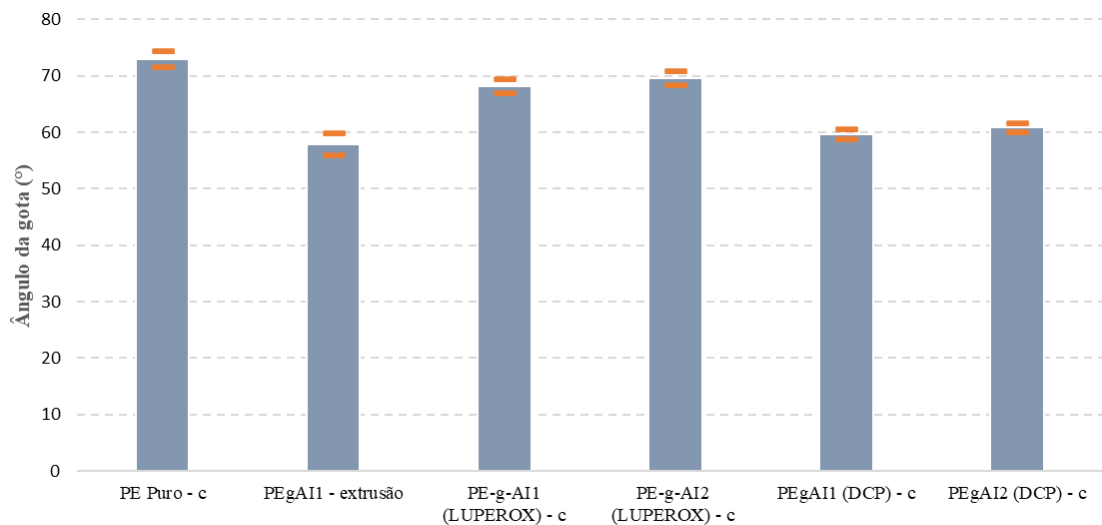


Figura 26: Ângulo de contato das amostras.

Os resultados das análises de ângulo de contato exibiram consistência notável com os teores de ácido itacônico incorporados, conforme observado nas análises de FTIR. Todas as amostras funcionalizadas com ácido itacônico demonstraram ângulos de contato inferiores ao da amostra pura, resultado esperado, uma vez que a incorporação do ácido itacônico nas cadeias poliméricas implica alterações na estrutura química do polietileno, decorrentes dos grupos carboxila.

Os grupos carboxila possuem a capacidade de formar ligações de hidrogênio, especialmente com moléculas de água. Essas interações adicionais amplificam a capacidade do PEAD de reter moléculas de água em sua superfície. Esse comportamento é visível nas imagens apresentadas na Figura 27.

Ao comparar as amostras que incorporam o peróxido Luperox, observou-se que a extrusão reativa demonstrou maior eficácia na graftização com ácido itacônico em comparação com outras metodologias testadas neste trabalho. No caso das amostras produzidas na câmara de mistura, a eficácia foi maximizada na amostra contendo 0,5% de peróxido DCP. Esse resultado, em conjunto com as conclusões derivadas da análise de FTIR, sugere que a utilização do peróxido DCP, nas mesmas formulações, exibe um desempenho superior na graftização do PEAD com ácido itacônico para processos em câmara de mistura.

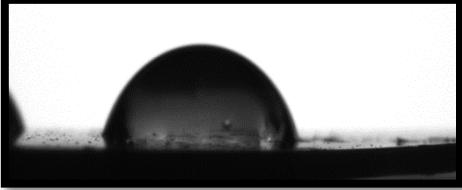
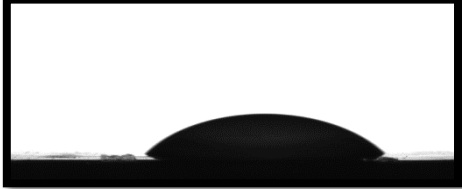
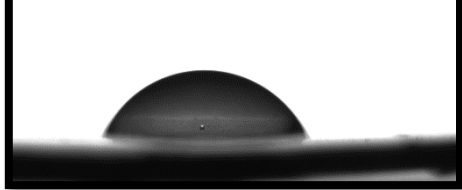
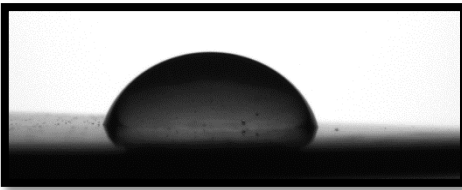
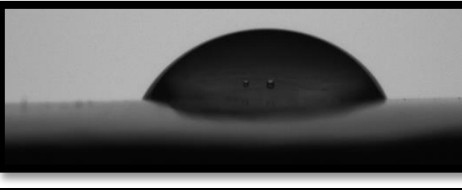
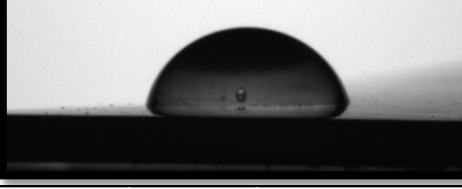
Amostra	Ângulo
PE puro - câmara	
PEgAl1 - extrusão	
PE-g-Al1 (LUPEROX) - câmara	
PE-g-Al2(LUPEROX) - câmara	
PEgAl1 (DCP) - câmara	
PEgAl2 (DCP) - câmara	

Figura 27: Foto da gota formada na superfície de cada amostra.

5.6 Teste de Adesão ao Alumínio

Os resultados provenientes do teste qualitativo de aderência ao alumínio, conforme ilustrado pelas amostras “PE puro e PEgAl1 (DCP)”, respectivamente, na Figura 28, sugerem que as amostras de filme de PE modificadas apresentam níveis superiores de aderência em comparação com a amostra não modificada. Este desempenho pode ser observado em todas as amostras funcionalizadas. Isto pode ser justificado pela existência de grupos polares (C=O) provenientes do agente funcionalizante, os quais têm a capacidade de aumentar a energia superficial do substrato polimérico.

A amostra de PE sem modificação (Figura 28, letra a) não demonstrou aderência ao substrato de alumínio. Logo após a retirada da amostra da prensa, os filmes se descolaram sem a necessidade de aplicação de qualquer esforço. Por outro lado, as amostras grafitizadas exibiram um nível superior de resistência ao descolamento durante o teste manual. A amostra PEGAl1 (DCP) demonstrou a mais elevada resistência ao descolamento entre as amostras funcionalizadas.

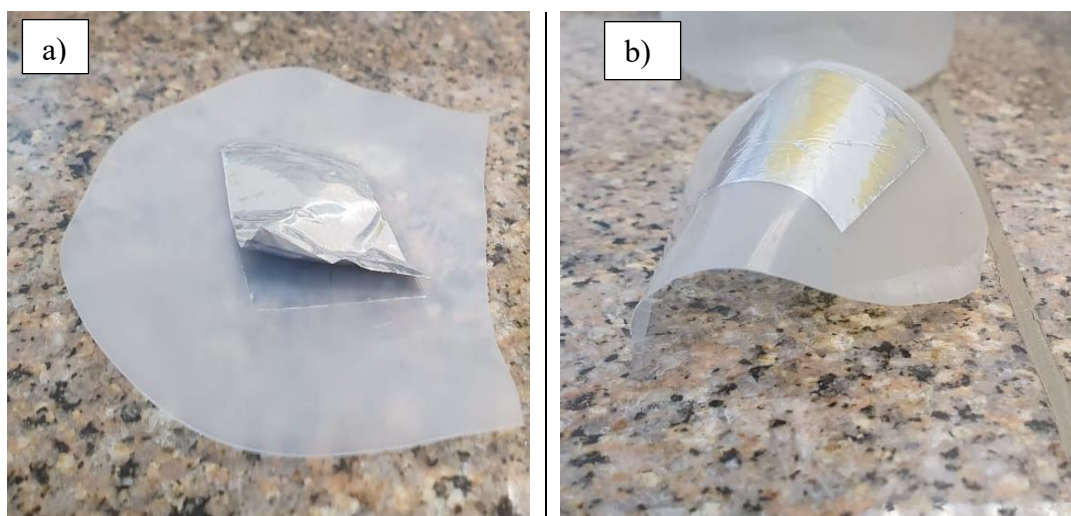


Figura 28: Teste de aderência ao alumínio dos filmes a) PE puro e b) PEGAl1(DCP).

6 CONCLUSÕES

Ao comparar as amostras que incorporam o peróxido Luperox, observou-se que a extrusão reativa demonstrou maior eficácia na graftização com ácido itacônico em comparação com o processo em câmara de mistura abordado neste trabalho. No caso das amostras produzidas na câmara de mistura, a eficácia foi maximizada na amostra contendo 0,5% de peróxido DCP (PEgAII – câmara). Esse resultado, em conjunto com as conclusões derivadas da análise de FTIR, sugere que a utilização do peróxido DCP, nas mesmas formulações, exibe um desempenho superior ao Luperox na graftização do PEAD com ácido itacônico para processos em câmara de mistura.

Nos experimentos utilizando 0,5% de peróxido Luperox na formulação, a maior incorporação foi obtida para o processo realizado via extrusão reativa. Já para os experimentos em câmara de mistura, o peróxido DCP se mostrou mais eficaz no processo de graftização, uma vez que foi possível incorporar cerca de 1,5% de ácido itacônico no PEAD, enquanto a amostra de mesma formulação com Luperox atingiu apenas 1,1% de ácido incorporado.

Nas amostras graftizadas em câmara de mistura, é possível perceber que tanto o teor de ácido enxertado como o teor de peróxido usado têm influência direta sobre a cor da amostra. Quanto maior o teor usado, mais escura é a amostra.

Os resultados provenientes da análise termogravimétrica, indica que o agente funcionalizante (AI) ocasiona um ligeiro aumento na temperatura de início da degradação, assim como na temperatura em que a cinética de degradação é máxima.

O grau de cristalinidade das amostras graftizadas é diretamente influenciado pelo teor de ácido itacônico incorporado na cadeia do PEAD. Comparando as amostras de mesma formulação (PEgAII - Luperox) obtidas em diferentes processamentos, pode-se observar que a amostra obtida através da extrusão reativa apresenta maior homogeneidade na distribuição dos grupos polares na cadeia do PEAD, resultando em amostras com menor grau de cristalinidade.

Todas as amostras funcionalizadas com ácido itacônico apresentaram ângulos de contato inferiores aos da amostra pura, como era esperado, dado que a introdução do ácido itacônico nas cadeias poliméricas ocasiona alterações na estrutura química do polietileno devido à presença de grupos carboxila. A amostra “PEgAI-extusora” obtida por meio da extrusão reativa exibiu o menor ângulo de contato, um resultado consistente com os teores de itacônico incorporados, conforme identificado pelas análises de FTIR.

Os resultados de adesão indicam que mesmo em baixas concentrações de ácido incorporado ao polímero já é suficiente para dar adesão ao alumínio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Investigar a eficácia do peróxido de dicumila no processo de graftização do ácido itacônico no Polietileno de Alta Densidade (PEAD) por meio da técnica de extrusão reativa;
- Estender a análise para diferentes poliolefinas, como Polipropilenos e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), avaliando a eficiência dos peróxidos utilizados no processo de graftização do ácido itacônico;
- Investigar os efeitos da adição de concentrações mais elevadas de agentes funcionalizantes na matriz polimérica, explorando os limites de concentração;
- Aprofundar o estudo sobre o comportamento do torque durante o processamento de graftização das amostras.
- Analisar qualitativamente e quantitativamente, através da técnica de Ressonância magnética nuclear (RMN), as reações que ocorrem durante o processo de graftização.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(ASTM D-7334)., A. S. F. T. A. M. **Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement**. West Conshohocken. 2008.

(ASTM E168-06)., A. S. F. T. A. M. **Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis**. [S.l.]. 2015.

ALGER, M. **Polymer Science Dictionary**. 3°. ed. [S.l.]: Springer Science, 2017. p. 436.

ARNAUD, S. *et al.* Selective Synthesis of Monoesters of Itaconic Acid with Broad Substrate Scope: Biobased Alternatives to Acrylic Acid? **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2019.

BRASKEM: Busca de Produto. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=896>. Acesso em: 2023.

CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 448.

COUTINHO, ; MELLO, I.; SANTA MARIA, L. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, Janeiro 2003., p. 1-13

FERREIRA, E. H.; FECHINE, G. J. **Física dos Polietilenos**. [S.l.]: Mackenzie.

GEORGE E. HULSE, R. J. K. D. R. W. Chemistry of Dicumyl Peroxide-Induced Crosslinking of Linear Polyethylene. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry**, 1981.

J. BRUNA, M. Y.-P. R. Q. J. L. V. A. L.-M. Melt grafting of itaconic acid and its derivatives onto an ethylene-propylene copolymer. **Elsevier | Polymer**, Santiago, Chile, 2005.

LU, B.; CHUNG, C. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer chemistry**, Vol 38, 2000., p. 1337-1343

M. SCLAVONS, P. F. V. C. G. V. I. F. R. L. M. L. F. C. T. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. **Polymer**, 2000., p. 1989-1999

- M. YAZDANI-PEDRAMA, H. V. R. Q. Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid. **Elsevier | Polymer**, Santiago, Chile, 2001.
- MATHIAS, I. FUNCIONALIZAÇÃO DO PEUAMM COM ANIDRIDO MALEICO VIA MOAGEM DE ALTA ENERGIA, Ponta Grossa, 2010.
- MEOLA, C.; CARLOMAGNO, G.; GIORLEO, G. Cross-Linked Polyethylene. **Research Gate**, Santa Maria, Janeiro 2005.
- MEYERS , R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. [S.l.]: Wiley, v. 18, 2011.
- MOAD, G.; SOLOMON, D. H. **The Chemistry of Radical Polymerization**. [S.l.]: Oxford, v. Vol. 42, 1997.
- NACHTIGALL, S. M. B.; FELIX, A. H. O. . O. T. . M. R. S. **Polímeros - Ciência e tecnologia**, III, 1998.
- OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2°. ed. [S.l.]: Interscience Publishers, v. 12, p. 83.
- PRECEDENCE RESEARCH. **Polyolefin Market (By Type: Polyethylene, Polypropylene, Polyolefin Elastomer, and Ethylene Vinyl Acetate; By Application: Film & Sheet, Injection Molding, Blow Molding, and Profile Extrusion) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regio**. [S.l.]: [s.n.], 2023.
- QIU, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Uma nova técnica para preparação de anidrido maleico em poliolefinas enxertadas. **European Polymer Journal**, 2005.
- SANCHES, P. R. **Avaliação das Propriedades do Polietileno de Alta Densidade produzido com catalisador Zigler-Natta submetido à Extrusão Reativa com Peróxidos Orgânicos**. UFRGS. Porto Alegre. 2002.
- SCHNITTE, M. **Catalysts and Process Design for Living Aqueous Polymerization to Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nanocrystals**. [S.l.], p. 2. 2021.
- SILVA, M. A. **Funcionalização de polietileno e polipropileno por enxertia com ácido itacônico**. Porto Alegre: [s.n.], 2013. p. 170.
- SILVEIRA, M. R. **Funcionalização do Polietileno Linear de Baixa Densidade para promover adesão**. UFRGS. Porto Alegre. 2012.

STOCKER, M. **MODIFICAÇÃO DA OPACIDADE DE COPOLÍMERO HETEROFÁSICO DE POLIPROPILENO**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. PORTO ALEGRE. 2019.

TOMASI, L. **Correlação entre estrutura e propriedade do polietileno com a sinterização no processo de rotomoldagem**. UFRGS/PPGE3M. [S.l.]. 2013.

VETTA QUÍMICA. **Site da Vetta Química**. Acesso em: Novembro 2022.

YAZDANI-PEDRAM, ; VEGA, ; QUIJADA,. Functionalization of polypropylene by grafting with itaconic acid. **Macromolecular Rapid Communication**, 1996.

ZISMAN, W. A. **Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution**. [S.l.]: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, v. 43, 1964. p. 1-51.