



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
POLIETILENO/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)
CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO E SÍLICA

Pedro Henrique da Costa Vieira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Rio de Janeiro,

Março de 2016

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO E SÍLICA

Pedro Henrique da Costa Vieira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.

Prof. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Dr. Jane Hitomi Fujiyama-Novak, Ph.D.

Prof. Rodrigo Azevedo dos Reis, D.Sc.

Dr. Vinícius Galhard Grassi, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2016

Vieira, Pedro Henrique da Costa

Síntese e Caracterização de Filmes de Polietileno/Poli(Álcool Vinílico) contendo Nanopartículas de Negro de Fumo e Sílica/ Pedro Henrique da Costa Vieira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIV, 90 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alberto Claudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 84-90.

1. Filmes Poliméricos de Polietileno. 2. Barreira a Permeabilidade. 3. Compostos Orgânicos Voláteis. 4. Anidrido Maleico. 5. Pervaporação I. Habert, Alberto Claudio, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Por que, em algumas guerras,
Basta que sejamos o último a cair.”
Autor Desconhecido*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pelas belas lições que tem me ensinado, pelo dom da vida e por sempre guiar meus caminhos mesmo antes de conhecê-Lo.

À minha Mãe, pela incrível bondade e zelo comigo e meu irmão. A este último também pela amizade.

Ao meu Pai pelo exemplo de dedicação e esforço para enfrentar os desafios da vida.

Aos meus orientadores Claudio Habert e Helen Ferraz pela paciência durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Doutora Jane Fujiyama-Novak, meus especiais agradecimentos pelo exemplo de profissional e pelos conselhos preciosos ao longo deste trabalho.

Aos amigos Tahyná Barbalho, Afrânio Junior, Carol de Sá, Débora Vaz, Letícia Miranda, Bruna Trampus, Priscila Breves, Felipe Carvalho, Felipe Chicralla, Mayara Paes, Rayane Tomazini, Graziela Cerqueira, Gisele Batalha e todas as pessoas que conheci no PEQ/COPPE e ajudaram de alguma forma, seja pelos sorrisos e abraços, seja pela ajuda com o decorrer da Dissertação.

Às Doutoradas Cristina Cardoso e Maria Elizabeth Garcia também pela ajuda em momentos importantes. Ao Professor Fernando Gomes (IMA/UFRJ) pela paciência nas muitas dúvidas que tive.

Às amigas Luciana Dutra e Caroline Dib pela companhia, paciência e conselhos ao longo da nossa amizade.

Aos amigos do PAM: Paola Diaz, Mariana Paixão, Alana Santos, Flávia Monteiro, Carolina Fioravante, Bob, Viviane Rufino, Rui Domingues, Rafael Amaral, alunos de IC e Kátia Rosa.

A todos os professores que tive até hoje por me ajudar a aprender neste mundo e servir de inspiração para que eu fosse sempre adiante.

Ao IMA/UFRJ pela disponibilidade para prensagem, análises de DSC e TGA.
Ainda, ao Engepol (PEQ/COPPE/UFRJ) pelas análises de FT-IR.

A CAPES, pela concessão de uma bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO E SÍLICA

Pedro Henrique da Costa Vieira

Março/2016

Orientadores: Alberto Claudio Habert
Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia Química

O polietileno de alta densidade (HDPE) é muito utilizado na produção de tanques de combustíveis automotivos devido a sua baixa densidade e facilidade de processamento, apesar de ser permeável a solventes orgânicos. Visando melhorar suas propriedades de barreira, o objetivo deste trabalho baseou-se em estudar a síntese e caracterização de filmes de HDPE em misturas de poli(álcool vinílico) (PVA), e verificar o efeito da reticulação do PVA com anidrido maleico (MAH) e da presença de nanopartículas de negro de fumo (NF) e de sílica (SIL). Os filmes foram formulados em solução, secados e prensados a alta temperatura. Para entender melhor a correlação estrutura-propriedades, os filmes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FT-IR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Suas propriedades de transporte foram determinadas por inchamento e pervaporação, sendo os resultados discutidos em termos do mecanismo básico de sorção-difusão. Uma solução modelo orgânica binária foi usada como modelo da gasolina nos testes de permeabilidade. Entre resultados promissores, obteve-se filmes de HDPE/PVA reticulados com reduções de 30% do fluxo permeado, filmes com 3% de NF alcançaram 45% de barreira, enquanto que filmes com 1% de sílica proporcionaram um aumento de 18% na barreira de solventes orgânicos, comparando-se com o fluxo de filmes de HDPE.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENE/POLY(VINYL ALCOHOL) FILMS WITH CARBON BLACK AND SILICA NANOPARTICLES

Pedro Henrique da Costa Vieira

March/2016

Advisors: Alberto Claudio Habert
Helen Conceição Ferraz

Department: Chemical Engineering

High density polyethylene (HDPE) is widely used in the production of automobile fuel tanks due to low density and processability, despite being permeable to organic solvents. In order to improve their barrier properties, the aim of this work was study the synthesis and characterization of HDPE and poly (vinyl alcohol) (PVA) mixtures, and verify the effect of crosslinking of PVA with maleic anhydride (MAH) and the presence of carbon black (NF) and silica (SIL) nanoparticles. The films were produced by solubilization of polymers, then dried and compressed at high temperature. To understand in a better way the structure-properties relation, the films were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and scanning electron microscopy (SEM). Their transport properties were determined by swelling and pervaporation tests, and the results are discussed in terms of the basic mechanism of sorption-diffusion. A binary model organic solution was used as a gasoline model in the permeability tests. There was obtained HDPE/PVA films crosslinked with 30% reductions in the permeate flow, films with 3% NF reached 45% barrier, while films with 1% silica achieved 18% increase in barrier organic solvents, compared with the flow of HDPE films.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM FILMES POLIMÉRICOS	7
2.1.1 <i>Fundamentos Teóricos da Permeação em Polímeros</i>	7
2.1.2 <i>Mecanismo de transporte de permeantes em filmes poliméricos densos</i>	9
2.1.3 <i>Fatores que influenciam a permeabilidade</i>	11
2.2 PROPRIEDADES DE BARREIRA	15
2.2.1 <i>Fluorinação</i>	16
2.2.2 <i>Coextrusão em multicamadas</i>	16
2.2.3 <i>Misturas físicas de polímeros</i>	18
2.2.4 <i>Filmes Híbridos contendo Nanopartículas Inorgânicas</i>	20
2.3 MATERIAIS EMPREGADOS EM FILMES HOMOGÊNEOS HÍBRIDOS	21
2.3.1 <i>Polietileno de Alta Densidade (HDPE)</i>	21
2.3.2 <i>Polietileno funcionalizado com anidrido maleico (PEgMA)</i>	22
2.3.3 <i>Poli(álcool vinílico) (PVA)</i>	22
2.3.4 <i>Nanocompósitos</i>	24
2.4 ESTADO DA ARTE E ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA	27
2.4.1 <i>Mistura de Polímeros Reativos</i>	27
2.4.2 <i>Incorporação de Cargas Inorgânicas</i>	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	33
3.1.1 <i>Filmes funcionalizados pela adição de PVA e MAH</i>	33
3.1.2 <i>Adição de cargas inorgânicas</i>	34
3.1.3 <i>Combinação da funcionalização por PVA e MAH e adição de cargas inorgânicas</i> .	36
3.2 PREPARO DOS FILMES POLIMÉRICOS	36
3.2.1 <i>Secagem da solução polimérica</i>	37
3.2.2 <i>Prensagem</i>	37
3.3 TESTES DE CARACTERIZAÇÃO	37
3.3.1 <i>Espectroscopia</i>	37
3.3.2 <i>Caracterizações Térmicas</i>	38
3.3.2 <i>Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	41
3.3.3 <i>Propriedades de Transporte</i>	42

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS E FUNCIONALIZADOS	45
4.1.1 <i>Caracterização Térmica.....</i>	46
4.1.2 <i>Caracterização Morfológica</i>	49
4.1.3 <i>Caracterização das Propriedades de Transporte</i>	51
4.1.4 <i>Reticulação entre PVA e Anidrido Maleico</i>	57
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES POLIMÉRICOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO (NF)	61
4.2.1 <i>Caracterização Morfológica</i>	62
4.2.2 <i>Caracterização Térmica.....</i>	65
4.2.3 <i>Caracterização das Propriedades de Transporte</i>	66
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (SIL)	70
4.3.1 <i>Caracterização Morfológica</i>	71
4.3.2 <i>Caracterização Térmica.....</i>	74
4.3.3 <i>Caracterização das Propriedades de Transporte</i>	76
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
5.1 CONCLUSÕES	81
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do modelo sorção-difusão. Os índices ‘p’ e ‘C’ são a pressão parcial dos componentes e a concentração, respectivamente (elaboração própria).	8
Figura 2: Etapas do mecanismo de transporte de permeantes (elaboração própria).	10
Figura 3: Zonas Cristalinas e Amorfias (elaboração própria).	13
Figura 4: Reação de conversão do PVA a partir do PVAc (adaptação a partir de ODIAN, 2004).	23
Figura 5: Estrutura do negro de Fumo (adaptado de WANG <i>et al.</i> , 1986).	25
Figura 6: Esquema de diferentes tipos de compósitos resultantes da interação de nanopartículas de sílica e polímeros: (a) fase separada (microcompósitos), (b) fases intercaladas e (c) esfoliada (adaptado de ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).	27
Figura 7: Esquema das reações hipotéticas entre o PVA e o MAH.	28
Figura 8: Reação hipotética entre o grupamentos de MAH presentes no PEgMA e PVA.	29
Figura 9: Estruturas químicas dos polímeros utilizados: (a) polietileno <i>funcionalizado</i> com anidrido maleico (PEgMA), (b) poli(álcool vinílico) (PVA) e (c) polietileno de alta densidade (HDPE).	32
Figura 10: Estruturas químicas dos solventes: (d) 1,2-DCB e (e) NMP; e (f) do anidrido maleico.	32
Figura 11: Estruturas químicas do (g) tolueno e (h) isoctano.	32
Figura 12: Reprodução da unidade de pervaporação e seus principais itens.....	44
Figura 13: Análise-dinâmico mecânica dos filmes poliméricos contendo mistura de HDPE/PVA e funcionalização com MAH.	46
Figura 14: Difratoograma de DSC para o filme T71, mostrando a discrepância do pico referente HDPE e do pico referente ao PVA.	49
Figura 15: Fotomicrografias de filmes poliméricos com PVA: (a)-(c) em resolução de 5.000x e (d)-(j) em resolução de 10.000x.	51
Figura 16: Inchamento dos filmes com misturas de HDPE/PVA e com funcionalizados com MAH em solvente orgânico (isoctano/tolueno, 50% em vol.) à 25°C.....	52
Figura 17: Inchamento em água dos filmes com PVA à 25°C.	54
Figura 18: Efeito do grau de reticulação sobre a redução de permeabilidade da solução modelo orgânica nos filmes funcionalizados.....	56

Figura 19: Espectros de FT-IR para os filmes de PEgMA:PVA (70:30) sem e com MAH em razão PVA:MAH (5:1).	57
Figura 20: Análise comparativa entre os filmes de PEgMA:PVA (70:30) com e sem MAH pelo DSC.	61
Figura 21: Fotomicrografias de filmes poliméricos contendo nanopartículas de negro de fumo.....	63
Figura 22: Comparação entre domínios de PVA na seção transversal dos filmes (a) HDPE:PVA (90:10) em resolução de 5.000x e (b) HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) em resolução de 10.000xe MM (NF) em resolução de 50.000x.	64
Figura 23: Análise-dinâmico mecânica dos filmes contendo nanopartículas de NF.....	65
Figura 24: Efeito da inclusão de nanopartículas de negro de fumo na sorção de solvente orgânico por filmes de HDPE à 25°C.	67
Figura 25: Inchamento dos filmes com NF em água à 25°C.	68
Figura 26: Filme de MM (NF) após a etapa de prensagem. Os detalhes	70
Figura 27: Fotomicrografias dos filmes de HDPE contendo nanopartículas de sílica. ..	72
Figura 28: Comparação entre domínios de PVA na seção transversal dos filmes: (a) HDPE:PVA (90:10) em resolução de 5.000x e (b) HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) em resolução de 10.000x e MM (SIL) em resolução de 25.000x.....	73
Figura 29: Espectro de EDS com os principais elementos encontrados no filme de HDPE + 1%SIL.	74
Figura 30: Análise dinâmico-mecânica dos filmes contendo nanopartículas de sílica. .	74
Figura 31: Inchamento em solvente orgânico de filmes contendo nanopartículas de sílica à 25°C.	76
Figura 32: Testes de inchamento em água para os filmes contendo nanopartículas de sílica à 25°C.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Regulamentações para Emissão de VOC's na Europa (adaptado de EVAL, 2014; DELPHI, 2015).	3
Tabela 2: Regulamentações para Emissão de VOC's nos EUA (adaptado de EVAL, 2014).	3
Tabela 3: Comparação entre filmes de monocamada e multicamada (adaptada de EVAL EUROPE, 2007).	17
Tabela 4: Dados dos materiais usados.	31
Tabela 5: Filmes poliméricos funcionalizados com PVA e suas composições investigadas.	34
Tabela 6: Composição em massa de filmes com cargas inorgânicas (negro de fumo e sílica).	35
Tabela 7: Filmes produzidos pela adição de PVA e das cargas inorgânicas.	36
Tabela 8: Relação dos filmes preparados.	45
Tabela 9: Temperatura de transição vítrea dos filmes contendo misturas HDPE/PVA e funcionalização com MAH determinada por análise dinâmico-mecânica.	47
Tabela 10: Cristalinidade em relação ao HDPE e ao PVA dos filmes contendo mistura HDPE/PVA e funcionalizados com MAH.	48
Tabela 11: Resultados da pervaporação de isoctano/tolueno (50% em vol.) nos filmes com PVA à 40°C.	55
Tabela 12: Modos de vibração e frequências de banda para o PVA e PVA reticulado com anidrido maleico.	58
Tabela 13: Razões das absorbâncias relacionadas aos grupos O-H (A_1) e os de referência C-H (A_2).	60
Tabela 14: Filmes preparados contendo nanopartículas de negro de fumo.	61
Tabela 15: Relação dos tamanhos e quantidade dos aglomerados de NF.	63
Tabela 16: Temperatura de transição vítrea dos filmes contendo nanopartículas de NF.	65
Tabela 17: Análise de DSC para filmes contendo NF.	66
Tabela 18: Resultados da pervaporação nos filmes contendo NF à 40°C.	68
Tabela 19: Formulações dos filmes contendo nanopartículas de sílica.	70

Tabela 20: Temperaturas de transição vítrea adquiridas pelo DMA para os filmes com nanopartículas de sílica.....	75
Tabela 21: Análise de DSC para os filmes contendo nanopartículas de sílica.....	75
Tabela 22: Percentual de Barreira para os filmes contendo nanopartículas de sílica à 40°C.	77
Tabela 23: Desempenho de filmes poliolefinicos na pervaporação de soluções orgânicas.....	80

LISTA DE SÍMBOLOS

BOPP – Polipropileno biorientado

EPDM – Borracha de Etileno-Popileno-Dieno terpolímero

EVOH – Etileno-álcool vinílico

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

HDPE – Polietileno de alta densidade

LDPE – polietileno de baixa densidade

LLDPE – polietileno linear de baixa densidade

MA – Ácido Maleico

MAH – Anidrido Maleico

NF – Negro de Fumo

NMP – N-metil-pirrolidona

PEgMA – Polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico

PVA – Poli(álcool vinílico)

SIL – Sílica

UHMWPE – polietileno de ultra alto peso molecular

ULDPE – polietileno de ultra baixa densidade

VOC's – Compostos Orgânicos Voláteis

1,2-DCB – 1,2-Diclorobenzeno

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Polímeros são conhecidos por sua presença em diversos segmentos industriais devido a sua versatilidade de propriedades (flexibilidade, leveza, resistência, facilidade de processamento e capacidade de impressão). Quando usados para armazenar, proteger ou transportar substâncias (gases, vapores ou líquidos) a sua permeabilidade é uma propriedade fundamental, que também se costuma associar o termo “propriedade de barreira”. Esta é bastante explorada nos setores alimentício, farmacêutico, de cosméticos, agroquímico e automobilístico. A propriedade de barreira serve de critério de seleção dos polímeros para determinadas aplicações que necessitem impedir ou reduzir a perda ou degradação do material durante etapas de estocagem, transporte ou manuseio.

Entre as inúmeras aplicações que foram sendo desenvolvidas, destacam-se as associadas à confecção de embalagens para solventes orgânicos e de combustíveis nas indústrias ligadas ao transporte. Em particular, pelo seu significado econômico-social no Brasil, o setor automobilístico incorporou o uso de materiais plásticos em mais de 50% do volume dos veículos (EVAL, 2014), buscando economia de energia proporcionada pela densidade bem menor dos polímeros, comparada com a dos metais.

Uma das mais recentes aplicações foca nos tanques de combustíveis. Inicialmente, o setor automobilístico utilizava aço para confeccionar os tanques de combustíveis devido a pouca disponibilidade de outros materiais durante o desenvolvimento dos primeiros automóveis. A partir da década de 1970, a Europa começou a introduzir tanques de plástico no mercado, seguido por Estados Unidos em 1980. Atualmente, a grande maioria dos tanques produzidos é feita de materiais poliméricos (EVAL, 2014), sendo que o mais utilizado é o polietileno de alta densidade (HDPE) (FILLOT *et al.*, 2014).

Ao se comparar tanques produzidos com HDPE e aqueles com metal, percebe-se que são mais leves, pois o HDPE possui uma densidade menor, o que reduz o peso do automóvel e consumo de combustível empregado na movimentação. Outra característica bastante útil é a facilidade de moldagem que as poliolefinas possuem em comparação com metais. Por estar localizado em lugares compactos e com geometrias complexas, o processamento se torna menos custoso no caso da poliolefina, pois possibilita uma

maior conformação com menor custo (YEH *et al.*, 2001). E, enquanto os metais tem o inconveniente de sofrer corrosão, o HDPE possui maior resistência química a solventes orgânicos (CHERNEV e EDER, 2013).

Entretanto, por possuírem naturezas químicas semelhantes, os compostos orgânicos voláteis dos combustíveis (VOC's) permeiam através do HDPE do interior para o exterior do tanque e são liberados na atmosfera. Aliado a isso, existe a questão das novas formulações de combustíveis que podem conter metanol, etanol, diesel e biodiesel em quantidades variadas. A permeabilidade de cada polímero depende da natureza da gasolina e a composição de compostos oxigenados pode variar bastante de um país para o outro (ZHAO *et al.*, 2013). Enquanto que, nos EUA, é permitida apenas uma pequena porcentagem, essa fração adicionada se encontra entre 20 ou 30% na Europa (GAGNARD *et al.*, 2003). Além disso, com o advento de carros com motores versáteis ("*flex*"), é permitido ao consumidor abastecer uma mistura totalmente aleatória de etanol e gasolina.

O impacto sobre a permeabilidade é significativo, porque a presença de álcool aumenta a permeabilidade de um grande número de polímeros considerados de barreira (SERPE *et al.*, 1996; GAGNARD *et al.*, 2003). Isto resulta em um aumento das emissões provenientes do sistema de combustível do carro e pode colocar a escolha de certos materiais em desacordo com a legislação vigente, como no caso do HDPE.

Com o tempo, os órgãos competentes, principalmente os europeus, foram aprimorando suas normas e técnicas para medição dos limites máximos de emissão permitidos, sendo base para outras agências, como no caso do Brasil. As determinações atuais levam em conta o tempo de funcionamento médio de cada tipo de transporte, o tempo em que fica imóvel (estacionado), temperatura em que é geralmente exposta, espessura média dos tanques de combustível e composição do combustível da região (MECA, 2010).

Por muito tempo, a regulamentação na Europa era feita apenas com base no único padrão existente: o ECE R34 (EURO 1). Esta norma era determinada pela perda de peso (*weight loss*) e se restringia apenas para o tanque de combustível. A partir de 2000, os testes passaram a adotar uma nova metodologia, SHED (sigla em inglês para *Sealed Housing for Evaporation Determination*), na qual todo o veículo é conduzido em

uma câmara fechada por um tempo e temperaturas pré-estabelecidos. O recinto está equipado com analisadores de medir as emissões de hidrocarbonetos no interior da câmara em vários intervalos. Um detector de ionização de chama mede o total de hidrocarbonetos no início e no final de cada teste. Um detector de infravermelho é usado para distinguir entre os hidrocarbonetos provenientes de fontes que não sejam o combustível, tais como aqueles a partir de borracha e de plásticos (EVAL EUROPE, 2007; MECA, 2010). A Tabela 1 resume as regulamentações de emissão de VOC's para Europa.

Tabela 1: Regulamentações para Emissão de VOC's na Europa
(adaptado de EVAL, 2014; DELPHI, 2015).

Regulamentação	Data de início	Níveis de Emissão (g/dia/carro)	Item Analisado
EURO 1	1993	20,0 ^A	Tanque de Combustível
EURO 3	2000	2,0 ^B	Veículo Inteiro
EURO 4	2005	2,0 ^B	Veículo Inteiro
EURO 5	2009	2,0 ^{B,C}	Veículo Inteiro
EURO 6	2014	Sob revisão	Sob Revisão

^A *Weight Loss*

^B SHED: *Sealed Housing for Evaporation Determination*;

^C Combustível em concentração de 5% de etanol.

Por sua vez, os EUA só começaram a regular as emissões de veículos leves (motocicletas e carros de passageiros) em 1970 (MECA, 2010). A Tabela 2 resume as determinações ao longo dos anos para os EUA.

Tabela 2: Regulamentações para Emissão de VOC's nos EUA
(adaptado de EVAL, 2014).

Regulamentação	Data de início	Níveis de Emissão (g/dia/carro)	Órgão Regulador
LEV-I	1994	2,0	CARB ^C
Tier 1	1994	2,0	EPA ^D
LEV-II	2004	0,5	CARB
Tier 2	2004	0,9	EPA
PZEV	2005	0,4	CARB
LEV-III ^A	2014	0,3	CARB
Tier 3 ^B	Sob Revisão	Sob Revisão	EPA

^A Combustível em concentração de 5% de etanol

^B Provável ano de efetivação em 2017

^C CARB: *California Air Resource Board*

^B EPA: *Environmental Protection Agency*

Tanto as normas americanas quanto as de outros países (inclusive do Brasil) se baseiam na norma europeia que tem um limite de 2,0 gramas por dia por carro. No entanto, este valor está sob revisão e já se discute reduzir este valor para 0,2 gramas por dia por carro (SERPE *et al.*, 1996) e, até mesmo, eliminar completamente qualquer emissão de combustível (MECA, 2010; DELPHI, 2015).

Fica evidente pelo exposto que existe uma demanda por materiais à base de polímeros para construção de tanques de combustíveis que atendam as normas em vias de serem implementadas no país. A definição deste material é um desafio técnico científico que deve levar a uma melhor compreensão da correlação entre estrutura e propriedades, objeto da pesquisa proposta nesta Dissertação. A partir de uma revisão da literatura, algumas estratégias serão exploradas, modificando a estrutura do polímero e incorporando nanopartículas inorgânicas no mesmo.

A Dissertação foi desenvolvida no laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) do PEQ/COPPE/UFRJ, onde desde 1966, são conduzidas pesquisas (teses e projetos conveniados) explorando propriedades de transporte de polímeros, tanto para misturas líquidas quanto gasosas. As experiências teóricas e práticas acumuladas foram inestimáveis contribuições para o progresso deste trabalho.

OBJETIVOS

Diante do contexto apresentado, o presente trabalho pretende estudar o desenvolvimento de um material polimérico, baseado em polietileno de alta densidade (HDPE), com propriedades de barreira a compostos orgânicos voláteis (VOC's) presentes na gasolina.

Para isso, foram investigados os seguintes objetivos específicos:

a) Preparar filmes com permeabilidade reduzida a VOC's visando uso futuro em tanques de combustível.

b) Avaliar o efeito da incorporação de PVA e anidrido maleico (MAH) como agente reticulante sobre a permeabilidade.

c) Avaliar o efeito da incorporação de nanopartículas de negro de fumo e sílica sobre as propriedades de transporte.

d) Investigar os efeitos da incorporação dos componentes citados nas propriedades estruturais e de transporte dos materiais dos filmes produzidos.

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta Dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos, conforme descrito a seguir: este Capítulo inicial apresentou uma introdução geral sobre o problema, incluindo o panorama envolvido entre poliolefinas e o uso como embalagens no caso do acondicionamento do combustível em automóveis, bem como as principais questões motivadoras para o contínuo estudo de novos materiais no setor. Também foram apresentados os objetivos pretendidos com a realização desta pesquisa.

No Capítulo 2 (Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica), serão abordados os principais fundamentos de permeabilidade em filmes poliméricos densos, bem como as tecnologias descritas pela literatura e seus materiais utilizados para promover propriedades de barreira ao HDPE. Além disso, serão descritos os componentes escolhidos e as linhas de ação que serão exploradas neste trabalho.

O Capítulo 3 (Materiais e Métodos) expõe a descrição dos materiais e a metodologia empregada para a síntese de filmes poliolefínicos funcionalizados com PVA e contendo nanopartículas de negro de fumo e sílica, bem como as técnicas de caracterização morfológica, térmica e das propriedades de transporte empregadas.

No Capítulo 4 (Resultados e Discussões), serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. Este capítulo foi dividido em três blocos a respeito dos resultados de: filmes funcionalizados com PVA e também as análises sobre as reações

de reticulação entre o polietileno funcionalizado com anidrido maleico (PEgMA) e PVA, filmes contendo negro de fumo e filmes contendo sílica.

No Capítulo 5 (Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros), apresentam-se as principais conclusões obtidas e as sugestões para novos trabalhos que pretendem dar continuidade a este trabalho em questão.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentados os principais conceitos, teorias e informações relevantes acerca dos principais fundamentos permeabilidade em filmes poliméricos densos, bem como as maneiras para reduzir a permeabilidade desses filmes e melhorar as propriedades de barreira. Ainda serão abordadas as propriedades e características dos principais materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho e as linhas de ação exploradas.

2.1 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM FILMES POLIMÉRICOS

2.1.1 Fundamentos Teóricos da Permeação em Polímeros

A permeabilidade ou coeficiente de permeação caracteriza-se pelo transporte de massa através de polímeros. Em um polímero denso, o coeficiente de permeabilidade ou a permeabilidade (P) é obtido pelo fluxo molar do permeante normalizado pela espessura do filme (L) e a diferença de pressão parcial aplicada entre os lados do filme (p_i), como visto na Equação 1 (DHOOT, FREEMAN e STEWART, 2014).

$$P = \frac{N_A * L}{(p_2 - p_1)} \quad (1)$$

O transporte de massa de uma espécie permeante em uma matriz polimérica densa é descrito pelo modelo sorção-difusão proposto por Graham em 1866 (BAKER, 2004). De forma geral, o transporte é dividido em três etapas (Figura 1):

1. Sorção dos componentes do lado de maior potencial químico (Lado 1) para o interior da matriz polimérica
2. Difusão das moléculas dentro da matriz polimérica em direção ao lado de menor potencial químico
3. Dessorção das moléculas na superfície do lado com menor potencial químico (Lado 2).

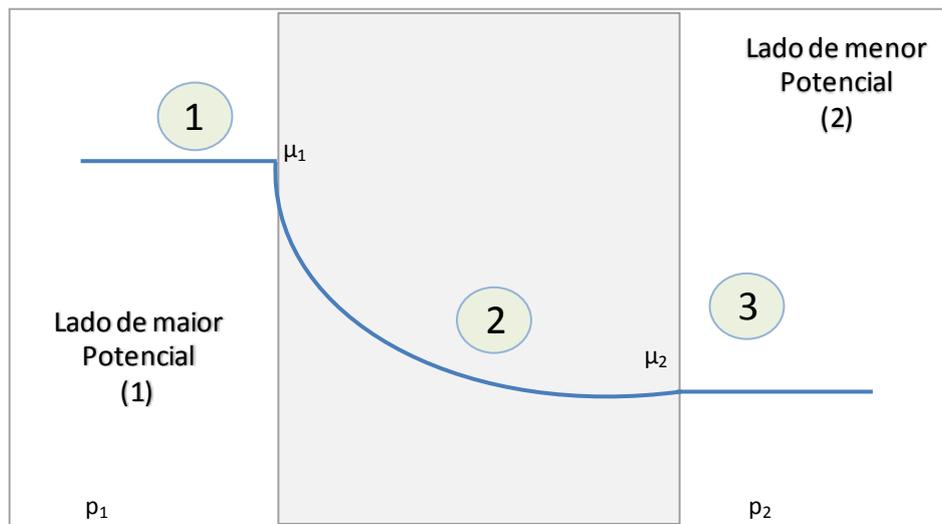


Figura 1: Etapas do modelo sorção-difusão. Os índices ‘p’ e ‘μ’ são a pressão parcial dos componentes e o potencial químico, respectivamente (elaboração própria).

A passagem de permeante pelo polímero é descrita pela Lei de Fick, considerando apenas uma dimensão (Equação 2):

$$N_A = -D * \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

Onde: D é o coeficiente de difusão (ou difusividade) e dC/dx é o gradiente de concentração do permeante.

A sorção (etapa 1) será de natureza termodinâmica e dependerá da afinidade dos componentes na fase fluida com o material polimérico. Assim, o coeficiente de solubilidade (S) será a relação entre a concentração dos permeantes (C) e a pressão parcial desses (p), que pode ser descrita pela Equação 3:

$$S = \frac{C}{p} \quad (3)$$

Durante esta etapa, podem ocorrer dois tipos de fenômenos: inchamento e plastificação. O primeiro se caracteriza pelo afastamento das cadeias do polímero e reestruturação à medida que a sorção dos permeantes acontece; já o segundo é o aumento da mobilidade segmental promovido por esse afastamento. Enquanto que o

inchamento interfere na força motriz da permeação, a plastificação altera o coeficiente de difusão, pois, com as cadeias mais espaçadas, a difusão se torna facilitada e o fluxo de permeado aumenta.

Além disso, o inchamento pode ocasionar efeitos de acoplamento de fluxo, onde o fluxo de um determinado componente contribui para aumentar o fluxo de outro. Esses dois efeitos podem dificultar a previsão dos fatores de separação através dos dados de permeação de componentes puros.

A difusão (etapa 2) será de natureza cinética, ou seja, dependerá da mobilidade das moléculas menores (permeantes) e da mobilidade segmental das moléculas maiores (matriz polimérica). Esta etapa dependerá das propriedades físico-químicas da mistura a ser separada, maneira como estão organizadas as cadeias poliméricas da membrana (estrutura física) e da competição entre as interações permeante-permeante e permeante-polímero (FENG e HUANG, 1997).

A etapa de desorção (etapa 3) também não representa uma resistência significativa ao processo contanto que a pressão parcial no lado de menor potencial químico seja desprezível em relação ao lado de maior atividade termodinâmica.

Desta forma, a permeabilidade dependerá principalmente das etapas de sorção e da difusão. Combinando as Equações 1, 2 e 3, pode-se expressar a permeabilidade pelo produto dos coeficientes de difusão (D) e de solubilidade (S) (Equação 4):

$$P = D * S \quad (4)$$

2.1.2 Mecanismo de transporte de permeantes em filmes poliméricos densos

O volume ocupado pelo polímero não corresponde ao volume total de suas cadeias. Por causa de irregularidades de empacotamento e movimentos aleatórios das cadeias poliméricas (agitação *browniana*), existem espaços vazios entre suas cadeias que contribuem para o chamado volume livre do polímero. Esses espaçamentos podem variar em tamanho ou forma e são função do tempo. Quando existem moléculas pequenas no sistema, o transporte das mesmas se dá pela ocupação excessiva dessas lacunas no sistema (DHOOOT, FREEMAN e STEWART, 2014).

A cinética de vibração das moléculas permeantes (cerca de 10^{12} vibrações por segundo) é muito maior do que a da cadeia polimérica e os espaçamentos podem não estar conectados (MULLER-PLATHE, 1994). Assim, as moléculas de permeantes após serem dissolvidas para a matriz polimérica ficam presas em um desses espaços vazios do volume livre (Figura 2a).

Através de movimentos das cadeias que ocorrem no polímero, abrem-se canais que conectam duas cavidades adjacentes (Figura 2b). O movimento Browniano faz com que as moléculas permeantes adquiram componentes de velocidades para atravessar de uma cavidade para outra quando o canal for suficientemente grande para acomodar a molécula (Figura 2c). A abertura de canais ocorre por períodos curtos de tempo e logo se fecha isolando novamente as moléculas (Figura 2d). Caso ela tenha passado para a segunda cavidade, ela ficará presa nesse próximo elemento de volume livre (Figura 2e), tendo executado um passo para a difusão na matriz polimérica.

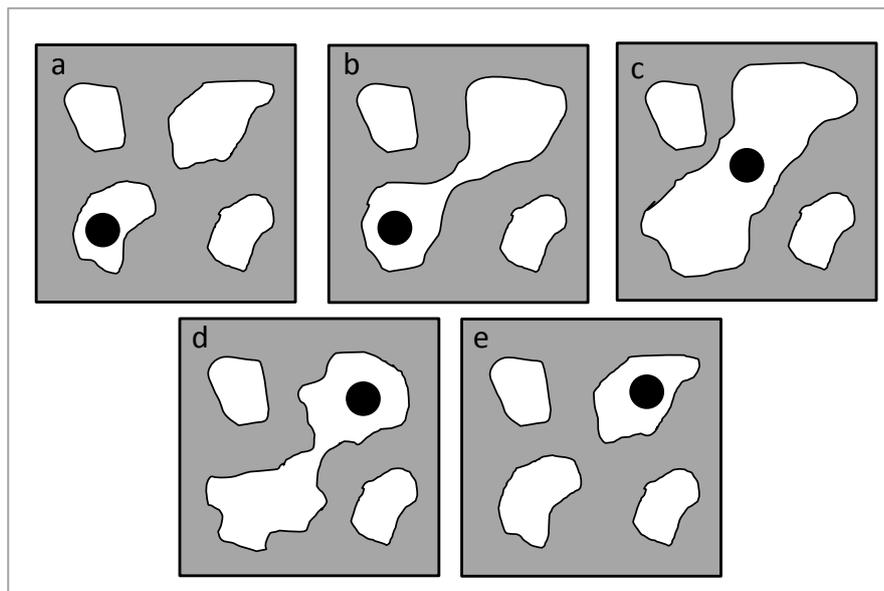


Figura 2: Etapas do mecanismo de transporte de permeantes (elaboração própria).

A permeação de substâncias em uma matriz polimérica densa terá como etapa limitante a formação desses canais e rearranjo natural do volume livre criado pela própria mobilidade segmental do polímero. Logo, a difusão dos permeantes será controlada pelos movimentos aleatórios das cadeias do polímero, estimulados termicamente, para abrir uma lacuna de tamanho suficiente para permitir a passagem de uma molécula penetrante de um elemento livre de volume livre para outro.

2.1.3 Fatores que influenciam a permeabilidade

Neste mecanismo clássico, para alterar a permeabilidade, deve-se entender os fatores que influenciam a difusão e solubilidade. Os fatores mais importantes serão: a temperatura, estrutura química, cristalinidade e orientação da cadeia (DHOOT, FREEMAN e STEWART, 2014).

a) Temperatura

Os coeficientes de permeabilidade e de difusividade são dependentes da temperatura e podem ser descritos pelas seguintes relações de Arrhenius, representadas pelas Equações 5 e 6, respectivamente.

$$P = P_o \exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right) \quad (5)$$

$$D = D_o \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (6)$$

Onde E_D e E_P são as energias aparentes de ativação envolvidas no processo de difusão e permeação, D_o e P_o são os fatores pré-exponenciais, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. A energia de ativação da difusão (E_D) é sempre positiva, pois está associada à energia requerida para vencer as forças de coesão das cadeias poliméricas, e, conseqüentemente, há um aumento da difusão com a temperatura.

Já o efeito da temperatura na solubilidade é expresso em termos da equação de Vant' Hoff (Equação 7).

$$S = S_o \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad (7)$$

Onde S_0 é o fator pré-exponencial e ΔH_S é o calor de solução do permeante no polímero. O ΔH_S depende do sistema polímero-permeante, podendo ser positivo ou negativo.

b) Estrutura química da matriz polimérica

A estrutura química do polímero terá influência no transporte tanto pela possibilidade de interação de átomos dos permeantes com os da cadeia polimérica (como por exemplo, funcionalidades afins que aumentam a solubilidade) quanto pela natureza, forma e frequência das lacunas geradas na matriz, afetando, portanto, as mobilidades dos componentes envolvidos.

A presença de grupos laterais volumosos e com ligações rígidas (como grupos aromáticos) diminui a difusividade, enquanto que grupamentos pequenos e mais flexíveis (como grupos éter ou metileno) promovem o efeito inverso, pois interferem menos na mobilidade segmental das cadeias. Grupos polares também aumentam a rigidez da cadeia, pois as interações intermoleculares resultantes entre esses grupos diminuem o espaçamento entre as cadeias, aumentando seu empacotamento.

A mobilidade segmental pode ser avaliada pela temperatura de transição vítrea (T_g). Polímeros que possuam uma alta T_g possuem maior rigidez das cadeias. Quanto melhor o empacotamento das cadeias, maior será a dificuldade dos permeantes penetrarem nos polímeros, pois não somente reduzem o tamanho do volume livre, quanto sua capacidade de flutuação.

No entanto, prever o efeito final da incorporação de grupos substituintes no processo de permeabilidade pode ser ainda incerto. Dependendo da quantidade de meros modificados e forças intermoleculares associadas, o empacotamento das cadeias pode ser alterado, contribuindo para o aumento do volume livre das cadeias e aumento da difusão. Assim, o resultado final desses efeitos competitivos é difícil de ser predito.

c) Cristalinidade

Muitos polímeros de interesse na engenharia de materiais são constituídos por duas regiões distintas: cristalinas e amorfas (Figura 3). Um modelo simples e didático considera que as primeiras se caracterizam por segmentos de cadeia bem organizados (ordenados) tridimensionalmente com densidades mais elevadas, formando estruturas de morfologia diversificadas (esferulitos, bastonetes e helicoides). Já as regiões amorfas são caracterizadas por segmentos de cadeias entrelaçados sem ordenação espacial preferencial, de densidade menor. Um mesmo polímero que evidencia cristalinidade (usualmente na difração de Raios X) poderá ter graus de cristalinidade distintos, em função da fração do polímero total que consegue se organizar em regiões cristalinas.

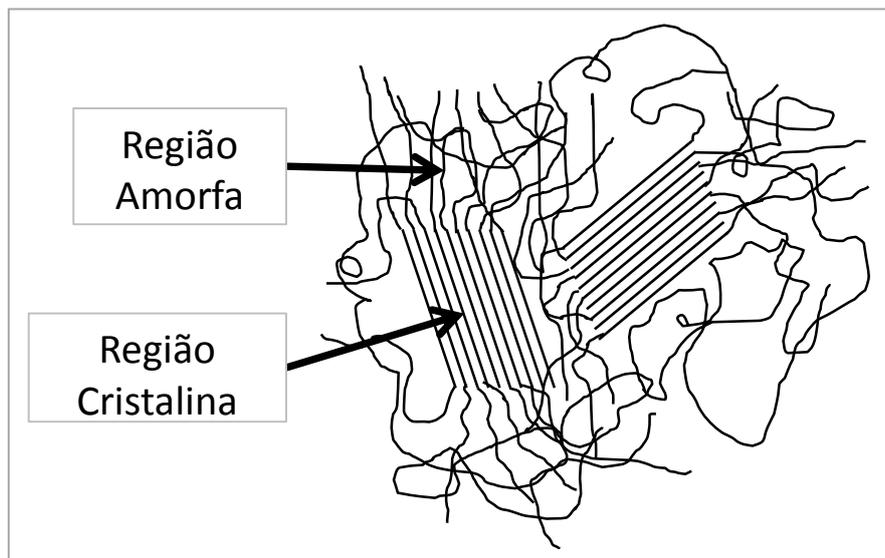


Figura 3: Zonas Cristalinas e Amorfas (elaboração própria).

A presença de cristalinidade terá influência tanto na difusividade, quanto na solubilidade. Devido à organização de suas cadeias, as regiões cristalinas possuem energia livre menor do que regiões amorfas. Isto acarreta uma estabilidade energética maior e oposição à sorção de permeantes nos setores cristalinos, diminuindo a permeabilidade. Em termos de difusão, as zonas de domínio cristalino são consideradas regiões impermeáveis, o que aumenta a tortuosidade do caminho que o permeante precisa fazer para atravessar e, em alguns casos, aumenta a rigidez da cadeia. Por isso,

se aceita que o transporte de permeantes ocorra apenas nas regiões amorfas (YEH, JOU e SU, 1999).

Embora o tamanho, forma e orientação dos cristais não sejam fatores que influenciem significativamente a solubilidade, eles podem ser importantes na difusão. O efeito da cristalinidade sobre a difusão de agentes permeantes pode ser expresso pela Equação 8 (ROGERS, 1968):

$$D = \frac{D_A}{\tau\beta} \quad (8)$$

Onde: D_A é o coeficiente de difusão na fase amorfa, τ é a tortuosidade, e β é um fator de cadeia de imobilização.

A tortuosidade (τ) leva em consideração o caminho que as moléculas são forçadas a percorrer devido à presença da fase cristalina e é determinada pela razão entre a distância média percorrida por uma molécula penetrante e a espessura da amostra. O fator de imobilização da cadeia (β) considera a redução da mobilidade segmental imposta pela presença dos cristais.

Por sua vez, a solubilidade de um penetrante em polímero pode ser descrita pela Equação 9:

$$S = S_A\phi_A \quad (9)$$

Onde S_A e ϕ_A são os coeficientes de solubilidade e fração molar da fase amorfa, respectivamente. Vale ressaltar que este modelo leva em conta que não há solubilidade nas regiões cristalinas e que a presença de cristais não altera o coeficiente de solubilidade da fase amorfa.

Ao substituir as Equações 8 e 9 na Equação 4, tem-se um modelo empírico mais comumente usado para expressar o coeficiente de permeabilidade (Equação 10), levando em consideração a presença da fase cristalina:

$$P = \frac{S_A \phi_A D_A}{\tau \beta} \quad (10)$$

Assim, o grau de cristalização de um polímero será uma medida da permeabilidade: quanto maior o grau de cristalinidade (mais zonas cristalinas), menor será a fração de fase amorfa e, portanto, maiores serão as barreiras à passagem de permeante.

d) Orientação da Cadeia

A orientação induzida das cadeias poliméricas dependerá dos processos físicos durante o processamento do polímero, como estiramento ou prensagem, que terão a capacidade de alinhar as regiões cristalinas em formato de placas ou fibras. Caso as zonas cristalinas estejam orientadas perpendicularmente à passagem dos permeantes, a difusividade será diminuída.

2. 2 PROPRIEDADES DE BARREIRA

Polímeros com propriedades de barreira são bastante requeridos em diversos segmentos industriais, pois são indispensáveis para garantir a vida útil dos produtos armazenados. Na indústria alimentícia, por exemplo, polímeros com baixa permeabilidade a oxigênio são extremamente importantes para garantir o tempo de prateleira. No caso, do setor de farmacêutico, a baixa umidade se torna fundamental para garantir a estabilidade dos remédios e integridade dos seus princípios ativos. Para o setor agroquímico, a confecção de embalagens com permeabilidade reduzidas a compostos orgânicos é crucial, uma vez que esses compostos são tóxicos ao meio ambiente. No setor automobilístico, também se faz uso de polímeros com baixa permeabilidade a certos compostos por causa do armazenamento de fluidos essenciais ao funcionamento do automóvel.

A produção do tanque de combustível deve aliar baixo custo de processamento, resistência mecânica e térmica e que possua baixa permeabilidade ao combustível

armazenado. Sabe-se que a maioria dos tanques de combustível de plástico é confeccionada de HDPE, e que este é um material com baixíssima propriedade de barreira à gasolina (YEH *et al.*, 2001).

Uma revisão da literatura (SERPE *et al.*, 1996; FILLOT *et al.*, 2014) indica que existem vários modos de produção de materiais plásticos visando-se chegar em valores baixos de permeação a gasolina. Podem ser agrupados em:

- (i) Tratamento superficial do HDPE com fluorinação ou sulfonação
- (ii) Coextrusão em multicamadas
- (iii) Misturas físicas entre polímeros
- (iv) Formação de nanocompósitos entre o polímero e cargas inorgânicas.

2.2.1 Fluorinação

A fluorinação consiste em um tratamento químico promovido por exposição da superfície do polímero à descarga de plasma em atmosfera contendo compostos com flúor (F₂, CF₄, SF₆, etc.). O resultado é uma camada fluorinada de 100 a 1000 nm, mantendo a estrutura física do polímero intacta (CORBIN, COHEN e BADDOUR, 1985).

Quando aplicado a poliolefinas, a técnica é atrativa, pois consegue aliar excelentes resultados de barreira a solventes orgânicos presentes na gasolina em monocamadas de polímero (SERPE *et al.*, 1996). No entanto, seu uso vem sendo diminuído gradualmente devido aos riscos ambientais envolvidos durante o processo (CHERNEV e EDER, 2013; FILLOT *et al.*, 2014).

2.2.2 Coextrusão em multicamadas

A coextrusão é uma técnica onde os dois ou mais polímeros são extrusados simultaneamente, formando camadas distintas entre eles, mas de tal maneira que fiquem bem aderidas. A técnica é interessante, pois consegue conciliar características de dois polímeros diferentes em um só material e alcançar o desempenho que não seria possível nos polímeros isolados.

Em muitos casos, é mais eficiente utilizar uma fina camada de um polímero, que seja mais caro, mas que tenha elevada propriedade de barreira, alternada entre camadas de polímeros mais barato, mas com barreira moderada, do que para aumentar a espessura da monocamada de polímero de barreira moderada. Entretanto, o uso de polímeros sem muita afinidade química necessita de um material adesivo entre as camadas para promover a melhor adesão. E, assim, podem ser encontradas peças coextrusadas com duas a sete camadas.

Caso a permeabilidade individual de cada camada seja conhecida, pode-se estimar a permeabilidade final pela Equação 11 (McKEEN, 2012):

$$\frac{1}{P} = \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{P_i} \quad (11)$$

Onde: P é a permeabilidade final da estrutura em multicamadas, n é o número de camadas, L_i é a espessura de cada camada e P_i é a permeabilidade de cada camada.

No caso de combustíveis, a coextrusão utiliza polímeros polares, como a poliamida (PA) e etileno-álcool vinílico (EVOH). Estes não possuem nenhuma afinidade química com os solventes orgânicos e, portanto, esta técnica resulta nos menores resultados de permeabilidade para gasolina. Todavia, esta técnica apresenta elevado custo de processamento e requer alto investimento de capital, uma vez que necessita de equipamento adaptado com extrusoras múltiplas (FILLOT, *et al.*, 2014). Além de que os múltiplos processos, ocorrendo simultaneamente, tornam o controle complexo e, por fim, ainda existe o inconveniente de que o produto perca sua reciclabilidade (KIM e CHUN, 1999).

A Kurakay Corporation detém patentes em que utiliza o EVOH e/ou PA como camada de barreira, suportada por polímeros menos custosos, tais como: PP e HDPE (EVAL EUROPE, 2007). A Tabela 3 compara a barreira produzida pelos filmes de PA e EVOH em comparação com HDPE em monocamada:

Tabela 3: Comparação entre filmes de monocamada e multicamada
(adaptada de EVAL EUROPE, 2007).

Amostra	Técnica de Avaliação	Permeabilidade (g. 20 m μ /m ² .dia) ^A
---------	----------------------	---

HDPE	Monocamada	4000
PA6	Monocamada	500
PA12	Monocamada	800
HDPE + 24% EVOH	Multicamada	1
HDPE + 32% EVOH	Multicamada	3

^A Unidade utilizada por EVAL EUROPE (2007).

2.2.3 Misturas físicas de polímeros

A produção de peças em monocamada é a técnica mais simples das já estudadas, pois é feita em etapa única e necessita do menor investimento em termos de capital financeiro. Porém, para se obter valores reduzidos de permeabilidade em filmes com monocamada, é necessário produzir pelas com espessura muito alta, dificultando processamento e custo final.

Desta maneira, muitos trabalhos estudam a mistura física de polímeros na tentativa de conseguir uma mistura final estruturada em monocamada e com valores de barreira maior do que os polímeros isoladamente.

Geralmente, polímeros com baixas permeabilidades são mais caros nesta aplicação para tanques. Então, a estratégia é trabalhar uma relação custo-benefício aceitável adicionando pequenas quantidades dos polímeros, que agreguem altas barreiras, em uma matriz polimérica. O propósito da mistura é atenuar a deficiência em barreira enquanto mantém as propriedades desejadas de cada componente o quanto possível. Em geral, efeitos sinérgicos entre polímeros resultam em barreiras melhores do que individualmente.

No entanto, como salientado, a permeabilidade final não depende apenas de cada componente, mas também da morfologia final da mistura, resultado do seu processamento (isto é, função da tensão interfacial, composição, história térmica e propriedades reológicas).

Assim, KIM e CHUN (1999) investigaram a permeabilidade de tolueno em forma líquida (40°C) em filmes de LLDPE/EVOH (90/10) com duas morfologias: sem pós-tratamento e com pós-tratamento (formação de lâminas por estiramento). A permeabilidade de tolueno nas amostras sem pós-tratamento foi de 1050 g.mm/(m².dia), enquanto que as mesmas amostras estiradas apresentaram permeabilidade era de 200 g.mm/(m².dia). Comparados a permeabilidade em LLDPE puro (1450 g.mm/(m².dia)), a redução foi de 28% para amostras sem tratamento e de 87% para as estiradas.

YEH e colaboradores (2001) estudaram a influência da adição de PVA e Poliamida 6 ao HDPE para melhorar as propriedades de barreira a solução líquida de gasolina na presença de metanol a 40°C. Considerando um ambiente com 20% de metanol, filmes de HDPE/PA (90/10) registraram permeabilidades de 120 g.mm/(m².dia). Por sua vez, MEHRA (1991) patenteou uma estrutura laminar contendo HDPE/PA/PVA/Compatibilizante (86,5/5,0/5,0/3,5) para produção de filmes com alta barreira a solventes orgânicos nas mesmas condições (solventes líquidos a 40°C). O compatibilizante utilizado foi o próprio HDPE enxertado com ácido fumárico e, nesta ocasião, o autor obteve valores de permeabilidade de 2,3 g.mm/(m².dia) para solução de xileno/metanol (90/10).

Também é possível se trabalhar com misturas de polímeros reativos, como por exemplo, na promoção de reação de polímeros contendo grupos álcoois e carboxilas (formação de poliésteres), reação entre poliésteres (transesterificação) ou, ainda, reação de poliésteres e poliamidas (formação de poliesteramidas) (DHOOT, FREEMAN e STEWART, 2014). A possibilidade de reação traz duas vantagens ao processo. Primeiramente, reações entre os polímeros reduzem a mobilidade segmental e os volumes livres entre as cadeias, e servem como barreira física à passagem de permeantes. E, em segundo lugar, a composição constituinte do filme é alterada, podendo reduzir o coeficiente de sorção dos componentes. Baixos coeficientes de sorção significam pequena concentração de permeantes na matriz polimérica e, em consequência disso, baixa permeabilidade como um todo.

De modo a reticular a rede de cadeias poliméricas, justifica-se o uso de agentes químicos com grupos funcionais mais reativos que possibilitem um aumento da cinética de formação de ligações entre as cadeias. JANG e LEE (2004) utilizaram polipropileno biorientado (BOPP) e PVA para criarem filmes com propriedades de barreiras a

oxigênio. ISMAIL e colaboradores (2010) formularam misturas poliméricas entre o LLDPE e PVA com sucesso. Ambos promoveram a reação entre os polímeros na presença de ácido maleico como compatibilizante.

O ácido maleico ou o anidrido maleico (MAH) são compostos que permitem reações entre grupos carboxílicos e as hidroxilas do PVA bastante utilizados para criar reticulações. Além destes, podem-se usar outros ácidos dicarboxílicos (oxálico, malônico, succínico) e tricarboxílicos (cítrico), aldeídos/dialdeídos (formaldeído/glutaraldeído), cloretos de acila (trimesoíla, tereftaloíla) e isocianatos (2,4-toluenodiisocianato) (SILVA, 2013).

2.2.4 Filmes Híbridos contendo Nanopartículas Inorgânicas

Os progressos em nanotecnologia permitiram também inovar na técnica de fabricação de filmes em monocamada, incluindo na formulação de misturas de polímeros com nanopartículas inorgânicas de várias naturezas para criar barreiras adicionais ao transporte de matéria. A presença de nanopartículas, seja em grãos, fibras ou placas, aumenta a tortuosidade, isto é, o caminho de passagem dos permeantes (KUMAR e KRISHNAMOORTI, 2010; OPHIR *et al.*, 2010).

A presença de nanopartículas também pode influenciar a barreira possibilitando a melhoria na organização das cadeias poliméricas. Em alguns casos, a nucleação de cristais de polímeros pode-se dar preferencialmente na superfície das nanopartículas ou, ainda, se observar uma estabilização termodinâmica da parte amorfa. Dependendo do arranjo geométrico destas no interior da matriz polimérica, volumes livres, que surgiriam por conta da história térmica do polímero, podem ser reduzidos, dificultando a passagem de permeantes (KUMAR e KRISHNAMOORTI, 2010). Exemplo disto é descrito por CHATTERJEE e colaboradores (2007) onde se formaram cristais tridimensionais de poli(ϵ -caprolactama) por conta do alinhamento das paredes de nanotubos de carbono.

Atualmente, está sendo bastante difundido o uso de nanopartículas, tais como silicatos e zeólitas modificados (MITTAL, 2012) ou partículas de carbono (EL-TANTAWY e AAL, 2006). Contudo, há relativamente poucas referências quando se

trata do uso de nanopartículas para promover redução de permeabilidade de compostos orgânicos. Encontrou-se apenas o trabalho de KUMAR, VARUGHESE e THOMAS (2012), que estudaram a inserção de negro de fumo e sílica em misturas de HDPE e EPDM para produzir filmes pouco permeáveis a hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, p-xileno e mesitileno).

2.3 MATERIAIS EMPREGADOS EM FILMES HOMOGÊNEOS HÍBRIDOS

2.3.1 Polietileno de Alta Densidade (HDPE)

O polietileno é geralmente produzido por catalisadores Ziegler-Natta e do tipo Phillips ou, ainda, pela polimerização de radicais de etileno. Esse mecanismo de produção é preterido em relação ao primeiro devido às suas condições operacionais muito severas, como: pressões de 120-300 MPa (17,000-43,000 psi) e a temperaturas acima da temperatura de fusão do polietileno(134-138 °C) (ODIAN, 2004).

Atualmente, são conhecidos vários tipos de polietileno obtidos ao variar o sistema reacional e condições catalíticas empregadas polimerização. Destes, são destacados os de uso mais comum em aplicações cotidianas e industriais: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) e polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE) (ODIAN, 2004).

No caso do HDPE, a linearidade das cadeias permite um alinhamento e empacotamento mais eficiente, possibilitando que as forças intermoleculares (de Van der Waals) mais intensas. Consequentemente, a cristalinidade e, assim, a temperatura de fusão são as maiores, tipicamente em torno de 70-90% e 133-138°C, respectivamente (ODIAN, 2004).

O polietileno é conhecido por possuir superfícies de baixa reatividade, sendo as regiões mais reativas encontradas nas duplas ligações finais e as ligações C-H terciárias em ramificações. Isso dificulta qualquer funcionalização ou reações com outros polímeros.

2.3.2 Polietileno funcionalizado com anidrido maleico (PEgMA)

As excelentes características e baixo custo de produção tornam o HDPE um material muito utilizado. No entanto, relativa inércia química dificulta uma interação com outros polímeros. Assim, a introdução de grupos funcionais se torna a solução ideal para conferir uma reatividade ao HDPE. As reações de enxertia ocorrem pela ativação de sítios ativos por reação de radicais livres.

A enxertia de anidrido maleico (MAH) é um exemplo de funcionalização em polietileno bem explorada em trabalhos científicos (PORTO *et al.*, 2004; RANGANATHAN *et al.*, 1999; ZELENETSKII *et al.*, 2003). No caso do HDPE, o polímero resultante, identificado comumente por polietileno *funcionalizado* com anidrido maleico (PEgMA), possui a funcionalização do anidrido em alguns de seus meros ao longo da cadeia e adquire a propriedade de compatibilização anfifílica, uma vez que possui a cadeia de polietileno (parte apolar) e grupamentos de MAH (parte polar). A grande quantidade de estudos onde se aplica o PEgMA lança mão desta característica de compatibilização entre fases de polaridades distintas (CASTILLO-CASTRO *et al.*, 2011).

2.3.3 Poli(álcool vinílico) (PVA)

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero hidrossolúvel, biocompatível e propenso à formação de filmes densos (MATSUYAMA, TERAMOTO e URANO, 1997). É muito usado em aplicações de barreira, principalmente na produção de embalagens para agrotóxicos e solventes orgânicos nos setores agroindustriais e de combustíveis, pois é altamente resistente a solventes orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, ésteres, éteres e cetonas).

Como outros polímeros, o PVA não possui uma abreviação comercial única para designar o poli (álcool vinílico). Pode ser encontrado na literatura científica como: PVA, PVAL e PVOH; além de possuir outras marcas comerciais, tais como: Elvanol (DuPont), Mowiol (Kuraray) e Poval (Kuraray). Entretanto, neste trabalho, será sempre referenciado sempre como PVA.

Ao contrário de outros membros do grupo vinil, o PVA não é polimerizado a partir de um monômero em polimerização direta, mas preparado pela hidrólise de poli(acetato de vinila) (PVAc) em solução alcoólica. A reação se processa parcial ou completamente com a substituição progressiva do grupamento acetato por hidroxilas. O PVA tem o mesmo grau de polimerização tal como o original de PVAc. Quando o polímero é parcialmente hidrolisado, pode ser considerado como um copolímero de PVAc e PVA (GOODSHIP e JACOBS, 2005). A Figura 4 mostra a reação de conversão entre o PVAc e o PVA.

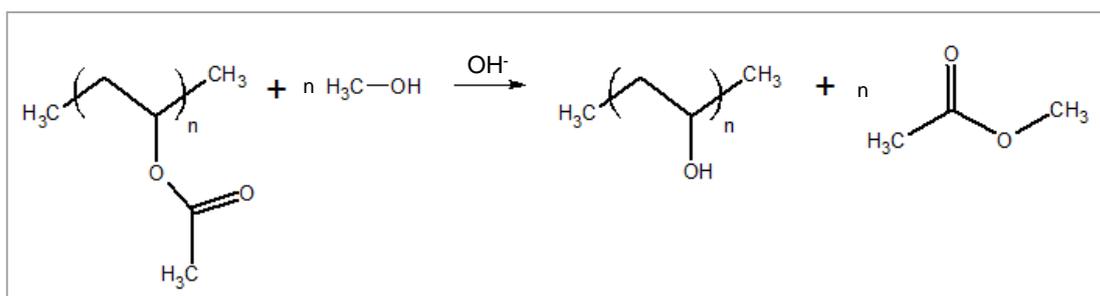


Figura 4: Reação de conversão do PVA a partir do PVAc (adaptação a partir de ODIAN, 2004).

Tipicamente, o grau de hidrólise se encontra entre 87% a 99% e, caso seja superior a 98%, o PVA pode ser considerado como sendo totalmente hidrolisado com um valor esperado de cristalinidade entre 40% e 50%. O PVA é sempre cristalino independentemente de estereorregularidade, já que os grupos de hidroxila são menores e não perturbam a estrutura de rede, promovendo uma boa acomodação das cadeias. Por sua vez, os grupamentos acetatos são mais volumosos e, conseqüentemente, perturbam mais a rede cristalina; portanto, o PVAc não é cristalino.

Logo, a hidrólise será um fator crítico na cristalinidade, visto que, aumentando o grau de hidrólise, substitui-se um número maior de grupamentos acetatos e se possibilita maior formação de cristais. A baixa cristalinidade em algumas amostras parcialmente hidrolisadas deve-se aos grupos de acetato residuais que permanecem na cadeia de PVA (GOODSHIP e JACOBS, 2005).

2.3.4 Nanocompósitos

Cargas inorgânicas de todos os tipos são utilizadas junto à poliolefinas para melhorar seu desempenho mecânico, térmico, propriedades de barreira ou, ainda, para redução de custo. Porém, a adição dessas cargas pode ser acompanhada de inconvenientes como perda de dureza e/ou perda de transparência óptica. Sabe-se que este problema pode ser atenuado se os particulados existem sob a forma de uma dispersão fina no interior da matriz polimérica, produzindo os chamados nanocompósitos (CHRISSOPOULOU e ANASTASIADIS, 2011).

Nanocompósitos é uma classe de compostos caracterizados pela presença de polímeros mesclados a partículas em uma distribuição de tamanho nanométrica. São, ainda, classificados pelo número de dimensões em que as nanopartículas estão dispersas na matriz polimérica.

Quando as três dimensões são da ordem de nanômetros, tem-se nanopartículas isodimensionais com o formato esférico, tais como nanopartículas de sílica. Quando se tem apenas duas dimensões em escala nanométrica e a terceira com ordem de grandeza maior, formam-se estruturas alongadas, bidimensionais, como, por exemplo, nanotubos de carbono. O terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por apenas uma dimensão na escala nanométrica, sendo apresentado sob a forma de folhas com alguns nanômetros de espessura e centenas a milhares nanômetros de comprimento.

Abaixo, serão descritos as cargas inorgânicas escolhidas neste trabalho: nanopartículas de negro de fumo (NF) e nanopartículas de sílica (SIL).

a) Negro de Fumo (NF)

Negro de fumo é o termo genérico para família de compostos usados para melhorar propriedades mecânicas em compostos de borracha, conferir pigmentação e condução elétrica. Constituído essencialmente de carbono, é um pó com alta área superficial e comumente usado como nanomaterial por ter dimensão entre 10 a 100 nm (WANG *et al.*, 1986).

Assim como diamante, grafite, coque e carvão vegetal, que também são baseados em sua grande maioria em carbono, o negro de fumo se diferencia pelo processo de formação: decomposição térmica e a combustão parcial dos hidrocarbonetos. Partículas de negro de fumo são essencialmente livres de contaminantes inorgânicos e orgânicos característicos da maior parte das formas de fuligem. Contudo, a pureza final e a faixa de tamanho dependerão do local e material do qual foi produzido, como impurezas inerentes da combustão do carvão ou subprodutos da queima de óleos ou uso de combustível diesel.

Sua composição química será de 97-99% de carbono, podendo conter hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio. Os dois primeiros formarão grupamentos carboxilas, hidroxilas, ácidos carboxílicos, éteres, e serão essenciais para conferir as características superficiais do negro de fumo (Figura 5).

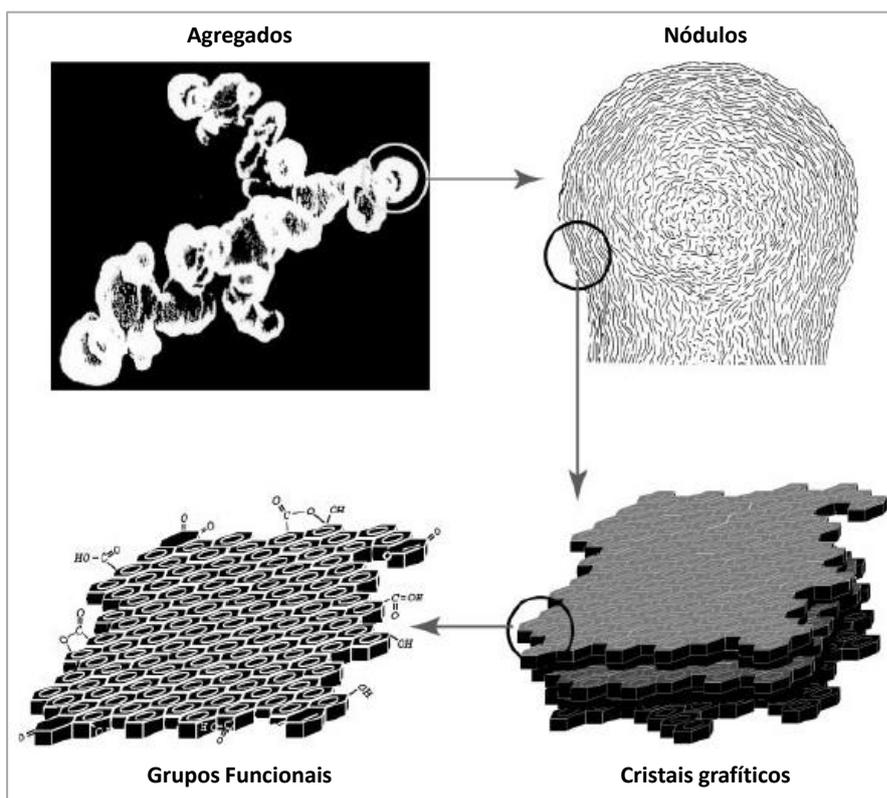


Figura 5: Estrutura do negro de Fumo (adaptado de WANG *et al.*, 1986).

b) Sílica (SIL)

A sílica é o nome que designa um polímero inorgânico, constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície (AIROLDI e FARIAS, 2000). Pode ser vista isolada (representada pelo dióxido de silício, SiO₂) ou, ainda, combinada com outros elementos na forma de silicatos e aluminosilicatos.

O grande interesse científico ou industrial da sílica está relacionado às propriedades de sua superfície que originalmente é altamente hidrofílica, mas permite funcionalização por parte de grupamentos clorados e amino, o que permite adquirir características mais organofílicas (MITTAL, 2012). A sílica também é muito utilizada junto a polímeros elastoméricos como carga de reforço, uma vez que possui baixo custo e atua como material inerte, reduzindo a quantidade de material polimérico usada sem prejudicar características mecânicas da mistura.

Os componentes constituintes de sílica podem ter formato esférico ou planar. Caso sejam esféricos, a nanopartícula pode estar dispersa, em caso de boa compatibilidade com a matriz polimérica, ou agregada sob a forma de aglomerados, quando não há compatibilidade.

No caso de formatos planares, as interações entre polímero e nanopartículas ocorrem de três formas: fases separadas, onde o polímero e a partícula são mutuamente imiscíveis; fases intercaladas, em que as cadeias de polímeros não se misturam com as camadas do material inorgânico; e fase esfoliada, onde o empilhamento periódico do material inorgânico é destruído e a fase inorgânica é dispersa dentro da matriz polimérica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). A Figura 6 ilustra estas formas de organização molecular.



Figura 6: Esquema de diferentes tipos de compósitos resultantes da interação de nanopartículas de sílica e polímeros: (a) fase separada (microcompósitos), (b) fases intercaladas e (c) esfoliada (adaptado de ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

2.4 ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA

A partir da revisão da literatura apresentada e das principais propriedades dos materiais envolvidos nas pesquisas que visam obter filmes com baixíssimas permeabilidades úteis na fabricação de tanques de combustíveis de veículos automotores, duas estratégias despontam como promissoras para serem exploradas nesta Dissertação.

Assim, identificam-se em duas estratégias principais para promover reduções drásticas de permeabilidade do polietileno visando seu uso em tanques de combustíveis:

- (i) Mistura física de polímeros reativos e
- (ii) Incorporação de nanopartículas (negro de fumo e sílica)

2.4.1 Mistura de Polímeros Reativos

Embora o uso de PVA como aditivo para o HDPE já tenha sido descrito em diversos artigos científicos e em uma patente, nenhum desses trabalhos utiliza com exclusividade o HDPE e PVA, sendo acrescentadas por várias vezes poliamidas. Assim, destaca-se a originalidade desta Dissertação ao promover misturas entre HDPE e PVA na produção de misturas poliméricas para criar propriedades de barreira a solventes orgânicos.

A proposta deste trabalho baseia-se em uma mistura física do HDPE/PEgMA com o PVA na presença de MAH. O esquema hipotético sugerido das reações pode ser visto na Figura 7. A reação hipotética pode ocorrer por esterificação das hidroxilas, presentes nas cadeias do PVA, e das carboxilas, resultantes da abertura do anel de anidrido maleico (Produto 1). Contudo, existe a possibilidade de ocorrer ainda uma reação paralela do anidrido maleico com duas hidroxilas adjacentes na mesma cadeia de PVA (Produto 2). As chances para esta reação são bem inferiores, uma vez que existe o impedimento estérico dificultando a aproximação da carboxila na mesma cadeia de PVA.

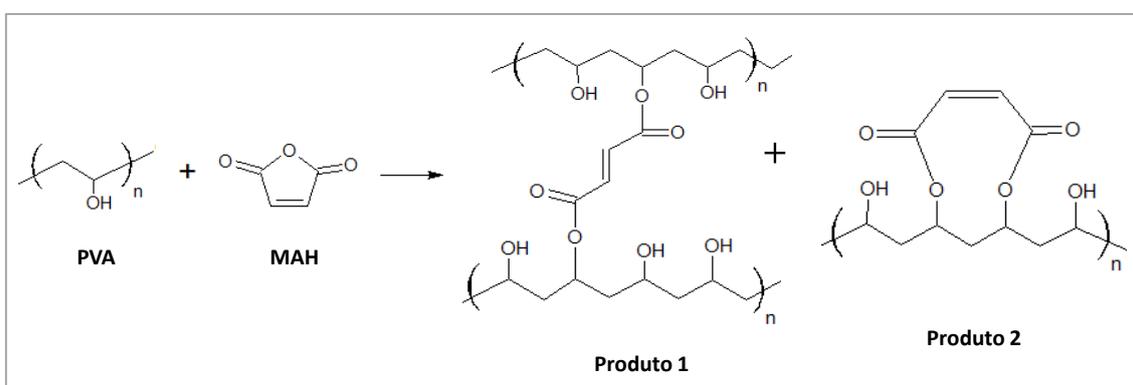


Figura 7: Esquema das reações hipotéticas entre o PVA e o MAH.

A reação de reticulação proporciona ligações químicas covalentes entre as cadeias poliméricas. À medida que a reação se processa, a densidade de reticulação aumenta. Como consequência, a mobilidade das cadeias e o volume livre entre elas são reduzidos, diminuindo a difusão de permeantes.

O HDPE será escolhido como matriz polimérica devido às suas características mecânicas necessárias para confecção de peças de tanques de combustível, mas principalmente pelo fato de ser uma resina polimérica de baixo custo. Por sua vez, o PVA será uma resina mais cara, mas que possui alta barreira aos compostos presentes na gasolina (solventes orgânicos) (YEH *et al.*, 2001), e reagirá com o MAH criando reticulações intermoleculares.

A falta de afinidade entre os polímeros escolhidos justifica a escolha do PEgMA como agente compatibilizante. Pode-se supor que haja reação entre o grupamento de anidrido maleico presente no PEgMA e as hidroxilas do PVA (Figura 8). Vale ressaltar que, embora o MAH proveniente das cadeias de PEgMA esteja presente em menor

quantidade, essa reação também contribui para promover propriedade de barreira nos filmes produzidos.

De forma similar que a reação anterior, dois produtos podem ser gerados: reação de uma molécula de PEgMA com hidroxilas de duas cadeias diferentes de PVA (Produto 1) ou, ainda, reação do grupamento anidrido com duas hidroxilas adjacentes na mesma cadeia de PVA (Produto 2), sendo este sujeito ao maior impedimento estérico.

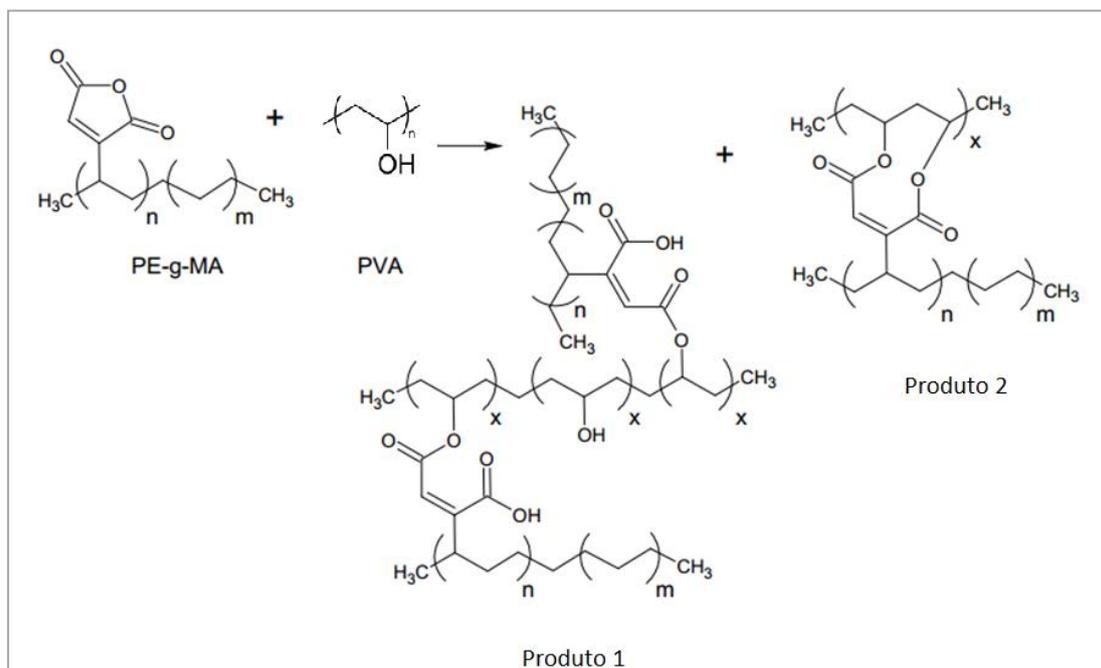


Figura 8: Reação hipotética entre o grupamentos de MAH presentes no PEgMA e PVA.

2.4.2 Incorporação de Cargas Inorgânicas

Segundo KUMAR e KRISHNAMOORTI (2010), a inclusão de nanopartículas, especialmente aqueles anisotrópicas, pode alterar a barreira de polímeros de três formas diferentes:

- (i) Aumentando a tortuosidade do sistema, dificultando a difusão de permeantes, como já visto;
- (ii) Causando mudanças na mobilidade segmental das cadeias, impedindo a formação ou reordenação de volumes livres que possibilitariam a passagem de permeantes (conforme vista no item 2.1.2);

- (iii) Atuando na mudança das forças competitivas entre as moléculas penetrantes, nanopartículas e matriz de polímero, o que resulta em mudanças no coeficiente de sorção.

O formato das partículas de negro de fumo e sílica (esférico) não é muito usual na busca por materiais com barreira. Assim, não foram encontradas na literatura aberta referências que mencionassem o seu uso em HDPE com intuito de produzir barreira a solventes orgânicos. Além disso, são partículas que possuem propriedades mecânicas e térmicas bem documentadas quando adicionadas ao HDPE (DORIGATO, D'AMATO, PEGORETTI, 2012; GONG *et al.*, 2014) e tem um custo pequeno. Considera-se, ainda, a base científica de incorporação de nanopartículas em membranas e filmes poliméricos desenvolvida por experiências prévias do Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ), em particular, nos trabalhos de OLIVEIRA (2012), AMARAL (2014) e ALFAIA (2015). Neste caso, a ideia principal é utilizar negro de fumo e sílica em escala nanométrica para conferir barreiras físicas ao transporte de permeantes nos filmes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo descrever as características dos materiais utilizados nessa Dissertação, bem como os procedimentos experimentais, os equipamentos e técnicas analíticas empregados na confecção e caracterização dos filmes poliméricos produzidos. Estes foram preparados segundo a mesma metodologia, mas com concentrações de polímeros e cargas inorgânicas diferentes. Por fim, os filmes passaram por três tipos de caracterização: morfológica (MEV), térmica (FT-IR, DSC e DMA) e de suas propriedades de transporte (Inchamento e Pervaporação).

Para iniciar este capítulo, faz-se uma descrição detalhada de todos os componentes utilizados neste trabalho, bem como suas siglas (comumente usadas ao longo do texto) e características técnicas (Tabela 4).

Tabela 4: Dados dos materiais usados.

Material	Sigla	Código/Características	Fornecedor
Polietileno de Alta Densidade	HDPE	HS 5608	Braskem
Polietileno <i>funcionalizado</i> com anidrido maleico	PEgMA	PolyBond 3029 (com 1,4-1,6% dos meros com MAH)	Braskem
Poli (álcool vinílico)	PVA	Código: 363146 – 1Kg (Mw 85.000 ~ 124.000, 99+% Hidrolisado)	Sigma-Aldrich®
Negro de Fumo	NF	Pureza: > 95%, Tamanho: < 100 nm	US Research Nanomaterials, Inc.
Sílica	SIL	Código: 718483 – 100G (<i>Nanopowder</i> , 12 nm (<i>particle size</i> TEM), 99,8% de traços de metais)	Sigma-Aldrich®
Anidrido Maleico	MAH	Código: V000487 – 500G	Vetec®
1,2 – Dicloro Benzeno	1,2-DCB	Código: 284	Isofar®
N-metil-pirrolidona	NMP	Código: 839 (Ponto de ebulição: 202°C)	Vetec®
Álcool Etilico	EtOH	Código: 204 (95%, P.A.)	Isofar®
Tolueno	-	Código: V000140 – 1L (P.A.)	Vetec®
Isotano	-	Código: V000255 – 1L (P.A.)	Vetec®

Em seguida, as Figuras 9, 10 e 11 mostram as fórmulas estruturais dos compostos utilizados.

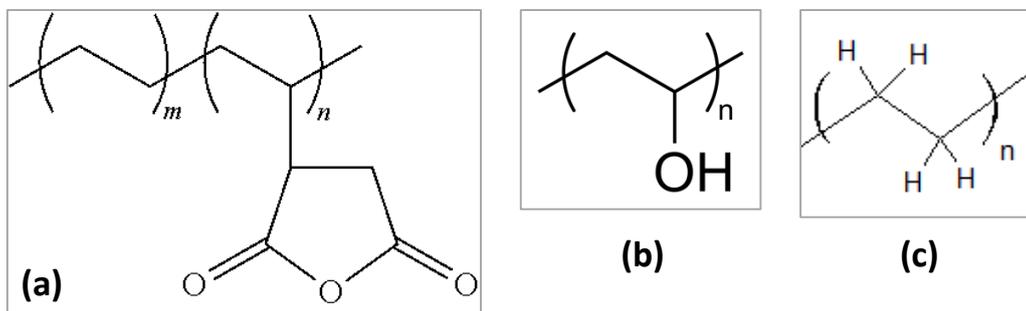


Figura 9: Estruturas químicas dos polímeros utilizados: (a) polietileno *funcionalizado* com anidrido maleico (PEgMA), (b) poli(álcool vinílico) (PVA) e (c) polietileno de alta densidade (HDPE).

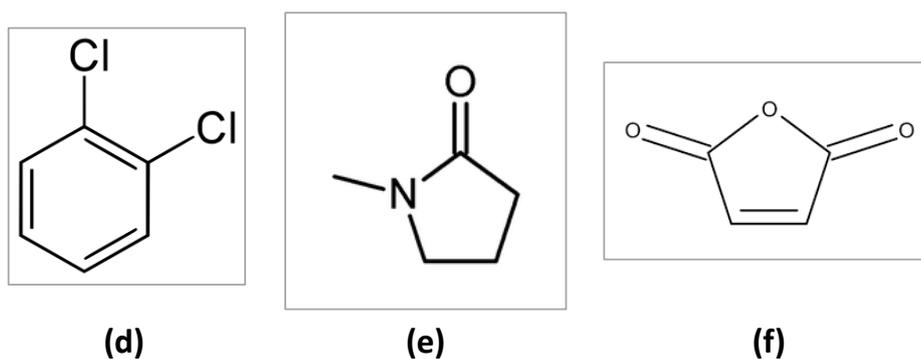


Figura 10: Estruturas químicas dos solventes: (d) 1,2-DCB e (e) NMP; e (f) do anidrido maleico.

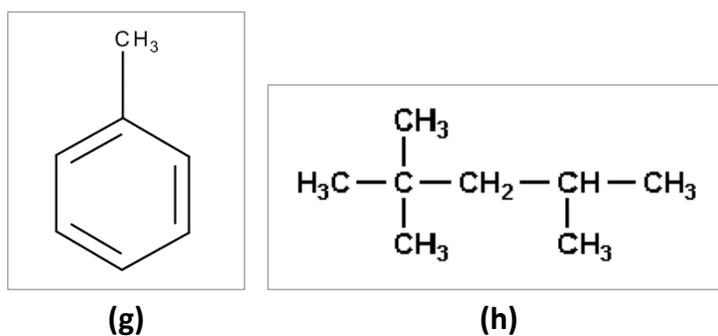


Figura 11: Estruturas químicas do (g) tolueno e (h) isooctano.

3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

As soluções poliméricas precursoras dos filmes foram feitas com a solubilização dos polímeros usados em solventes orgânicos. No preparo das soluções poliméricas, foram utilizados basicamente: (i) polietileno de alta densidade (HDPE), como matriz polimérica, e (ii) polietileno funcionalizado com anidrido maleico (PEgMA), como agente compatibilizante, dissolvido completamente com 1,2-diclorobenzeno (1,2-DCB) e (iii) poli(álcool vinílico) (PVA) para funcionalização da mistura física, dissolvido completamente com n-metil-2-pirrolidona (NMP).

Todos os filmes foram preparados tendo por base de cálculo a massa de 5 gramas de filme seco. Antes do preparo das soluções poliméricas, o HDPE, o PEgMA e o PVA passaram por secagem em estufa a 60°C por, no mínimo, 24 horas, sendo acondicionados em um dessecador antes de sua utilização.

Além desses, foram utilizados o anidrido maleico (MAH), como agente reticulante, e nanopartículas de negro de fumo (NF) e sílica (SIL). Todos eles podem ser adicionados aos polímeros sem alterar a solubilidade destes últimos.

Para estudar os efeitos das diferentes formulações sobre as propriedades de transporte dos filmes, foram investigadas diferentes estratégias: (1) Funcionalização pela adição de PVA e MAH, (2) adição de cargas inorgânicas (NF e SIL) e (3) combinação das estratégias anteriores, a fim de averiguar se existe algum efeito de sinergia entre os materiais. As três estratégias são descritas na sequência.

3.1.1 Filmes funcionalizados pela adição de PVA e MAH

A solubilização do HDPE e do PEgMA, quando este está presente, era feita com o 1,2-DCB por 4 horas em balão com agitação magnética a 130°C. Por sua vez, o PVA era solubilizado em NMP por 30 minutos sob agitação magnética a 120°C e, em seguida, adicionado à solução contendo HDPE/PEgMA, quando estes já estivessem completamente solubilizados. Após a adição, esperava-se mais 30 minutos para homogeneização da mistura polimérica. Caso houvesse adição de MAH, esta era feita após 30 minutos da adição de PVA ao HDPE/PEgMA e se esperava mais 30 minutos para completa homogeneização da mistura polimérica com o agente reticulante.

A solução era mantida no balão por 24 horas à temperatura ambiente. Em seguida, era adicionado 300 mL de álcool etílico. A mistura era lavada para sob agitação magnética por 30 minutos e, então, era filtrada. O filtrado era separado e vertido em uma placa de Teflon® coberta com papel alumínio para secagem à temperatura ambiente.

A Tabela 5 reúne os filmes feitos, suas nomenclaturas utilizadas e suas composições investigadas.

Tabela 5: Filmes poliméricos funcionalizados com PVA e suas composições investigadas.

Amostra/Código	Composição			
	HDPE (%)	PEgMA (%)	PVA (%)	Razão Molar entre PVA:MAH
HDPE (puro)	100	0	0	-
PEgMA (puro)	0	100	0	-
HDPE:PVA (90:10)	90	0	10	-
HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10)	80	10	10	-
T71	80	10	10	7:1
T51	80	10	10	5:1
T31	80	10	10	3:1

3.1.2 Adição de cargas inorgânicas

Nesta metodologia, a solubilização do HDPE era feita com o 1,2-DCB por 4 horas em agitação magnética a 130°C. As cargas inorgânicas eram dispersas com

sonicador por 30 minutos em 1,2-DCB e, em seguida, adicionados ao HDPE totalmente solubilizado. Após completa homogeneização, a solução era disposta em uma placa de Teflon® coberta com papel alumínio. As nanopartículas de negro de fumo e de sílica passaram por secagem em estufa a 60°C por 24 horas e acondicionados posteriormente em um dessecador.

A Tabela 6 reúne os filmes produzidos pela adição de cargas inorgânicas de negro de fumo e sílica.

Tabela 6: Composição em massa de filmes com cargas inorgânicas (negro de fumo e sílica).

Amostra	Composição		
	HDPE (%)	NF (%)	SIL (%)
HDPE (puro)	100	0	0
HDPE + 1% NF	99	1	-
HDPE + 3% NF	97	3	-
HDPE + 5% NF	95	5	-
HDPE + 1% SIL	99	-	1
HDPE + 3% SIL	97	-	3
HDPE + 5% SIL	95	-	5

3.1.3 Combinação da funcionalização por PVA e MAH e adição de cargas inorgânicas

Através dos testes de pervaporação dos filmes de negro de fumo e sílica, foram determinadas as concentrações de cada carga que fornecem os melhores resultados de barreira. Assim, foram produzidos filmes com a adição de cargas inorgânicas nestas concentrações e com adição de PVA simultaneamente. A Tabela 7 reúne os filmes produzidos pela adição de PVA e cargas inorgânicas de negro de fumo e sílica simultaneamente.

Tabela 7: Filmes produzidos pela adição de PVA e das cargas inorgânicas.

Código	Composição				
	HDPE (%)	PEgMA (%)	PVA (%)	NF (%)	SIL (%)
MM (NF)	78,4	8,6	10	3	-
MM (SIL)	79,2	9,8	10	-	1

As etapas de solubilização dos polímeros e adição das cargas são as mesmas das metodologias anteriores: o HDPE e PEgMA são solubilizados em 1,2-DCB por 4 horas em agitação magnética a 130°C, enquanto o PVA é solubilizado em NMP por 30 minutos sob agitação magnética a 120°C e, em seguida, adicionado ao HDPE/PEgMA; após a adição, esperam-se mais 30 minutos para homogeneização da mistura polimérica e coloca-se a carga inorgânica no sonicador por 30 minutos, adicionando a solução homogeneizada após a esse período. Similar às outras ocasiões verte-se em uma placa de Teflon® coberta com papel alumínio.

3.2 PREPARO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Após a homogeneização dos compostos, as soluções passam pelas etapas de secagem e prensagem. Essas etapas são detalhadas a seguir.

3.2.1 Secagem da solução polimérica

A solução preparada era colocada sob exaustão à temperatura ambiente por um período entre 24 a 48 horas e, seguidamente, em estufa, a 70°C por três horas com circulação de ar e mais três horas sob vácuo, para garantir evaporação completa do solvente.

3.2.2 Prensagem

A mistura polimérica seca era disposta entre duas folhas de Kapton® e, em seguida, entre duas placas de alumínio. Esse conjunto era mantido em uma prensa com placas aquecidas a 180°C durante sete minutos. Em seguida, a solução era submetida a uma pressão inicial de 10.000 psi, sendo o sistema relaxado à pressão ambiente para ser novamente submetido a 10.000 psi. Essa alternância era repetida por dez vezes, sendo que na última vez a pressão era mantida constante a 24.000 psi (pressão final) por sete minutos. Esse procedimento era feito com o objetivo de eliminar quaisquer gases que fossem liberados durante o processo de aquecimento do filme polimérico.

3.3 TESTES DE CARACTERIZAÇÃO

Os filmes poliméricos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FT-IR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA), quanto à morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quanto às suas propriedades de transporte por inchamento e pervaporação.

3.3.1 Espectroscopia

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho consiste em incidir sobre uma amostra de material uma quantidade de radiação na região do infravermelho (10.000 – 100 cm⁻¹). Cada ligação química possui uma determinada quantidade de energia que, ao receber radiação em um determinado comprimento de onda específico,

promove movimentos vibracionais na ligação. Essa energia vibracional é quantizada e emitida em uma determinada intensidade, que é usada para determinar grupos funcionais específicos.

Desta forma, esta técnica permite a caracterização e avaliação de modificações realizadas pela comparação de espectros de absorção em função do aparecimento/desaparecimento ou aumento/diminuição de bandas como consequência das cargas ou polímeros adicionados. Para análise qualitativa, a interpretação de um espectro IR é feita com base na posição, formato da banda, histórico da amostra e comparação de espectros encontrados na literatura disponível.

Os filmes poliméricos foram caracterizados quanto a estrutura química dos filmes contendo ou sendo funcionalizados pelo PVA e pelo MAH por espectroscopia de infravermelho por transmissão, utilizando-se o espectrômetro da marca *Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR* localizado no laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ). Todas as amostras foram colocadas em estufa a 60°C por um período de 24 horas. A região analisada foi entre 400 e 4000 cm^{-1} , utilizando 128 *scans* por amostra com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.2 Caracterizações Térmicas

a) Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Toda substância, que sofre uma transformação física ou química, possui uma variação de entalpia correspondente. Caso o processo seja realizado com uma variação controlada de temperatura, pode-se mensurar o fluxo de energia calorífica associado a essas transformações. Estas podem ser feitas pela própria variação da temperatura (ΔT) – análise térmica diferencial (DTA) – ou na variação de entalpia entre a amostra de estudo e outra amostra de material inerte – calorimetria de varredura diferencial (DSC).

A técnica impõe fornecimento constante do calor no sistema. À medida que o instrumento detecta diferença na temperatura, ele imediatamente aumenta a energia fornecida dependendo do processo envolvido (exotérmico ou endotérmico). Este método também é referenciado pela literatura como compensação de energia e consegue medir o fluxo de energia elétrica despendida ao sistema para provocar as mudanças

citadas. Assim, as áreas dos picos do difratograma obtido são proporcionais à variação de entalpia em cada transformação. A calibração do equipamento com substâncias padrões, isto é, substâncias inertes que tem suas temperaturas de fusão e calores de fusão bem determinados pela literatura. São usados para este fim água, componentes orgânicos e metais como Índio (In) e o Estanho (Sn) (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

Os eventos (transições) que podem ser detectados pelo DSC podem ser classificados como: eventos de primeira ordem e segunda ordem. Os de primeira ordem são aqueles em que há variação na entalpia, evidenciada pela formação de picos. No caso de variação endotérmica, podem ser citados: fusão, perda de massa (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis ou decomposição), dessorção e reações de redução; já no caso de variação exotérmica, tem-se: cristalização, cura, reações de polimerização, oxidação e adsorção (CANEVAROLO JR, 2004).

Os eventos de segunda ordem apresentam variação na capacidade calorífica representada pelo deslocamento em “S” da linha base e não há variação de entalpia. O exemplo deste evento é a transição vítrea (T_g). A aparente fusão está relacionada com a liberação de esforços mecânicos presentes nas cadeias como resultados do processamento da amostra ou história térmica do polímero. Por isso, toda amostra é submetida a um programa de aquecimento (período subsequentes de: isoterma, aquecimento a uma taxa constante, resfriamento e novo aquecimento a uma taxa constante) definidos pelo operador.

Os experimentos de DSC foram conduzidos em um calorímetro da Perkin-Elmer, modelo Diamond DSC, localizado no laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ). Os testes foram conduzidos em uma atmosfera de nitrogênio com vazão de nitrogênio de 22,5 mL/min e amostras com massa entre 5 a 10 mg. O programa de temperatura ajustado foi: (i) aquecimento de 0°C a 200°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min; (ii) resfriamento de 200°C a 0°C a uma taxa de 10°C/min; (iii) novo aquecimento de 0°C a 200°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Pretendeu-se verificar principalmente a cristalinidade das amostras de filmes preparados em diversas condições, bem como determinar temperatura de fusão dos domínios cristalinos (T_m).

A cristalinidade ($X\%$) é calculada pela razão entre a diferença de entropia e da amostra (ΔH_{HDPE}) e a diferença de entropia do HDPE totalmente cristalino ($\Delta H_{HDPE, 100\% \text{ Cristalino}}$), proporcional à fração de HDPE contida na amostra (F_{HDPE}) (Equação 12). Raciocínio idêntico é empregado para calcular a cristalinidade do PVA (Equação 13). O valor da diferença de entropia para os polímeros totalmente cristalinos são: 290,5 J/g para o HDPE (MINICK, MOET e BAER, 1995) e 168,0 J/g para o PVA (WU, CHEN e WANG, 2010).

$$X (HDPE)\% = \frac{\Delta H_{HDPE} * F_{HDPE} * 100}{\Delta H_{HDPE,100\% \text{ Cristalino}}} \quad (11)$$

$$X (PVA)\% = \frac{\Delta H_{PVA} * F_{PVA} * 100}{\Delta H_{PVA,100\% \text{ Cristalino}}} \quad (12)$$

b) Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Esta técnica tem como objetivo relacionar propriedades mecânicas (macroscópicas) com as relaxações moleculares e deformações microscópicas provocadas por rearranjos moleculares. As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas a partir do seu comportamento reológico quando submetido à de formação sob variação de frequência ou de temperatura. Por esta técnica é possível obter comportamento de relaxação e de escoamento, temperaturas de transição vítrea e amolecimento, módulo de Young, cisalhamento, entre outras propriedades. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso. Os materiais podem ser classificados como perfeitamente elástico (ou *hookiano*) ou viscoso (*newtoniano*). No primeiro, a deformação e tensão são proporcionais entre si e obedecem à lei de Hooke; enquanto que, no segundo, as grandezas trabalhadas obedecem à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através da viscosidade.

Contudo, materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico híbrido, combinando o elástico ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos. As contribuições elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero dependem da temperatura e do tempo. A sensibilidade desta técnica é cerca de três ordens de

grandeza superior à de outras técnicas convencionais estáticas, como DSC e TGA, tornando possível sua utilização para a determinação de transições físico-químicas fracas, normalmente imperceptíveis pelas outras técnicas (CANEVAROLO JR, 2004).

Esta técnica foi utilizada como mais uma forma de caracterização dos filmes e da demonstração da mudança de suas propriedades pela presença de nanopartículas de negro de fumo e sílica e após a esterificação do PEgMA com o PVA. As análises de DMA foram realizadas no DMA TA Instruments QSeries, modelo Q800 localizado no Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ), o aquecimento foi feito entre as temperaturas de -150°C e 100°C com taxa de aquecimento de 3°C/min com frequência de 1 Hz, sendo a isoterma mantida por 3 minutos.

3.3.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes foram caracterizados através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS, sigla em inglês), utilizando o microscópio eletrônico da FEI Company (Modelo Quanta 200), localizado no laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ). Algumas amostras também foram caracterizadas por outro microscópio eletrônico JEOL (Modelo JSM-6460LV), localizado no laboratório da Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise (PEMM/COPPE/UFRJ). O MEV foi utilizado para determinação da morfologia superficial das amostras, enquanto que a análise de EDS auxiliou na determinação de quais elementos químicos estão presentes nas amostras produzidas.

Antes de serem analisadas, realizou-se o preparo das amostras dos filmes através do corte de pedaços das superfícies superior e inferior e a fixação destes em um suporte metálico específico para esse tipo de avaliação. Para análise da seção transversal, as amostras foram previamente fraturadas em nitrogênio líquido, para evitar deformações mecânicas e fixadas em suporte apropriado com o auxílio de fita adesiva do tipo dupla face. Todas as amostras foram submetidas posteriormente a um pré-tratamento por recobrimento com ouro por 120 segundos com corrente de 27 mA, em um equipamento do tipo “*sputtering*” marca Quorum, modelo Q150R ES.

3.3.3 Propriedades de Transporte

Os filmes poliméricos tiveram suas propriedades de transporte analisadas pela pervaporação (PV) e através dos testes de inchamento. O primeiro tem o intuito de determinar a permeabilidade dos VOC's em condições próximas do uso pretendido em tanques (líquido no seu interior, ar no exterior). O segundo avalia a sorção destes filmes ao serem colocados em contato com os componentes da solução modelo de gasolina para estimar a compatibilidade de seus componentes com o material. A solução modelo foi Isoctano/Tolueno (50% em volume). O isoctano representa a fração alifática da gasolina, enquanto que o tolueno representa a fração aromática.

(a) Inchamento

Os testes de inchamento foram realizados para avaliar o grau de sorção dos filmes preparados e compará-los com o filme de polímero puro (HDPE). Assim, tem-se uma medida para comparar diferentes graus de reticulação ou efeito das cargas inorgânicas na matriz polimérica de HDPE.

Os testes foram realizados a temperatura ambiente em solução de Isoctano/Tolueno (50% vol.) e em água (destilada, desmineralizada e microfiltrada) com filmes de área entre 45 e 80 cm². Os filmes, limpos e secos, foram acondicionados em recipientes selados contendo cerca de 800 cm³ de solução por quatro dias seguidos e suas respectivas massas foram pesadas a cada dia, após a secagem com papel absorvente para retirada do excesso de líquido superficial.

O inchamento foi determinado pela razão da diferença de massa entre os dias imersos na solução e a massa seca pela massa seca (Equação 14):

$$\text{Inchamento}(\%) = \frac{\text{massa}(t) - \text{massa}(t = 0)}{\text{massa}(t = 0)} \quad (134)$$

(b) Pervaporação (PV)

Em geral, a literatura cita dois tipos de teste para medir a permeabilidade de materiais destinados a usos como barreira de líquidos e vapores: (i) testes do “copo”, onde um recipiente de aço inoxidável é preenchido com a substância permeante e filmes dos materiais a serem avaliados selam o recipiente; e (ii) testes em garrafas fabricadas a partir do material candidato a barreira, e contendo a substância a ser condicionada (YEH et al., 2001). Medidas da perda de peso ao longo do tempo indicam a permeabilidade do material.

No entanto, as duas técnicas devem ser operadas por 14 dias para resultar valores confiáveis de permeação no estado estacionário (SAE J2665, 2006). Como alternativa, foi utilizada nesta pesquisa de modo inovador a técnica da pervaporação para avaliar a permeabilidade dos filmes. Com isso, é possível reduzir significativamente o tempo necessário para a caracterização dos filmes, já que a duração dos testes de pervaporação foi de 2 dias.

A Figura 12 ilustra o sistema de pervaporação. A mistura líquida de Isoctano/Tolueno (50% vol.) é colocada em um banho térmico (Item 1) mantido a 40°C. Em uma célula de permeação, feita de aço inox com 45 cm² de seção transversal e diâmetro de 7,57 cm (Item 2), a mistura líquida (solução modelo) entra em contato com o filme na parte superior da célula e fica continuamente recirculando pela ação de uma bomba (Item 3).

A parte inferior da célula é mantida sob vácuo constante por uma bomba (Item 4), o que causa uma diferença de pressão parcial de cada componente (diferença de potencial químico) e faz com que a mistura permeie através do filme, mude de fase e seja dessorvida na forma de vapor no lado oposto.

A saída da célula é conectada a um cristalizador (*trap*) por meio de uma tubulação de vidro (Item 5). Os cristalizadores são continuamente mantidos imersos em nitrogênio líquido (temperatura de -196°C). A função dos cristalizadores é coletar os componentes do vapor que sai da célula de permeação. A diferença entre o peso dos cristalizadores no início e ao final do processo de permeação determina o fluxo de permeado. O tempo de coleta estabelecido para cada cristalizador foi de 3 horas.

Vale ressaltar que o processo de pervaporação é geralmente utilizado como um processo de separação de compostos. No entanto, neste trabalho, ela será utilizada como medida de caracterização das propriedades de barreira dos filmes preparados visando a retenção da solução modelo de gasolina (Isoctano/Tolueno, 50% em volume).

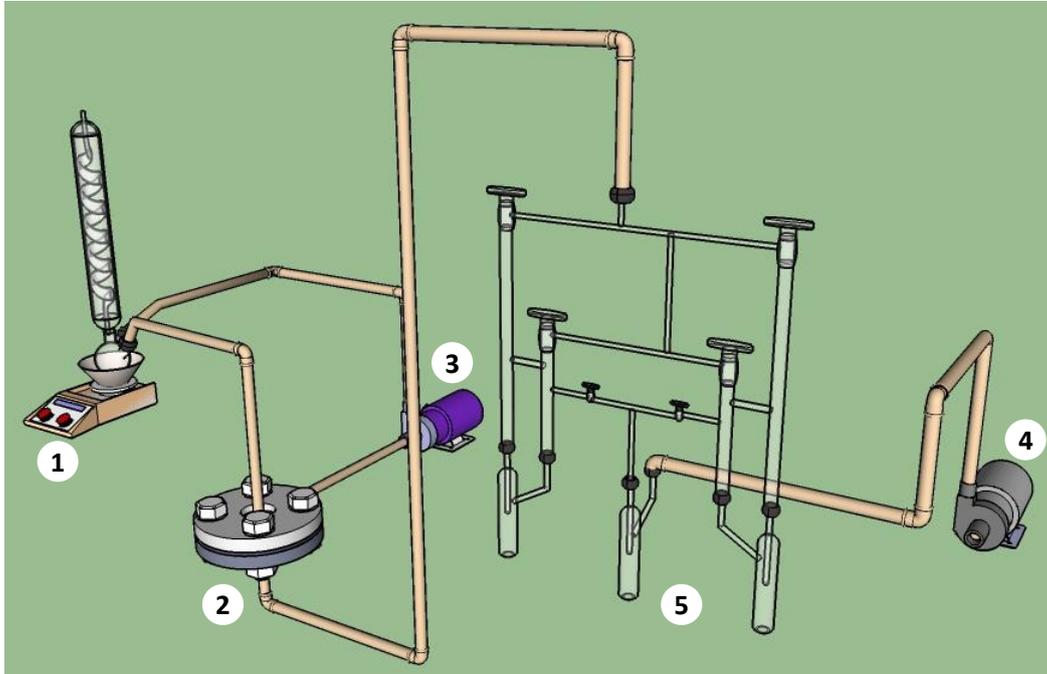


Figura 12: Reprodução da unidade de pervaporação e seus principais itens.

No primeiro dia, ocorre o inchamento, sendo o sistema operado com apenas um cristalizador; no segundo dia, são ativados dois cristalizadores durante todo o processo, o que gera dois fluxos. A média deles foi associada à permeabilidade de um determinado filme. O cálculo do percentual de barreira associada a este filme é calculado em relação ao fluxo do filme com HDPE puro segundo a Equação 15.

$$Barreira_i(\%) = \frac{(Fluxo\ Médio_{HDPE} - Fluxo\ Médio_i) * 100\%}{Fluxo\ Médio_{HDPE}} \quad (145)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões referentes à síntese e caracterização dos filmes poliméricos densos, em relação à morfologia e propriedades térmicas e suas implicações nas propriedades de barreira para os filmes com PVA/MAH e contendo nanopartículas de negro de fumo e sílica. Além disso, serão apresentadas evidências que provam a existência das reações de reticulação entre o PEgMA, PVA e MAH.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS E FUNCIONALIZADOS

Os filmes funcionalizados foram caracterizados por DMA e DSC, MEV e as propriedades de transportes foram avaliadas por inchamento e pervaporação. Os filmes contendo PVA serão classificados da seguinte forma: (1) misturas de HDPE/PVA – HDPE:PVA (90:10) e HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) – e (2) filmes contendo a funcionalização com MAH – T71, T51 e T31. A Tabela 8 apresenta as amostras e respectivas composições para designar os filmes citados.

Tabela 8: Relação dos filmes preparados.

Amostra/Código	Composição	Razão Molar de PVA:MAH
HDPE	HDPE (100%)	-
PEgMA	PEgMA (100%)	-
HDPE:PVA (90:10)	HDPE (90%) : PVA (10%)	-
HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10)	HDPE (80%) : PEgMA (10%) : PVA (10%)	-
T71	HDPE (80%) : PEgMA (10%) : PVA (10%) com MAH	7:1
T51	HDPE (80%) : PEgMA (10%) : PVA (10%) com MAH	5:1
T31	HDPE (80%) : PEgMA (10%) : PVA (10%) com MAH	3:1

4.1.1 Caracterização Térmica

a) Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica permite a observação de transições termodinâmicas de pseudo-segunda ordem, como a temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g representa a separação das zonas vítrea e elastomérica, sendo determinada pelo máximo do fator de perda ($\tan \delta$). Por sua vez, este será a razão entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E').

Foram testados os filmes de padrões HDPE puro e PEgMA puro, misturas poliméricas entre HDPE e PVA (HDPE:PVA (90:10) e HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10)) e filmes funcionalizados com diferentes razões molares de PVA:MAH (T71, T51 e T31). Na Figura 13, é apresentado o comportamento dinâmico-mecânico em função da temperatura obtido para os filmes.

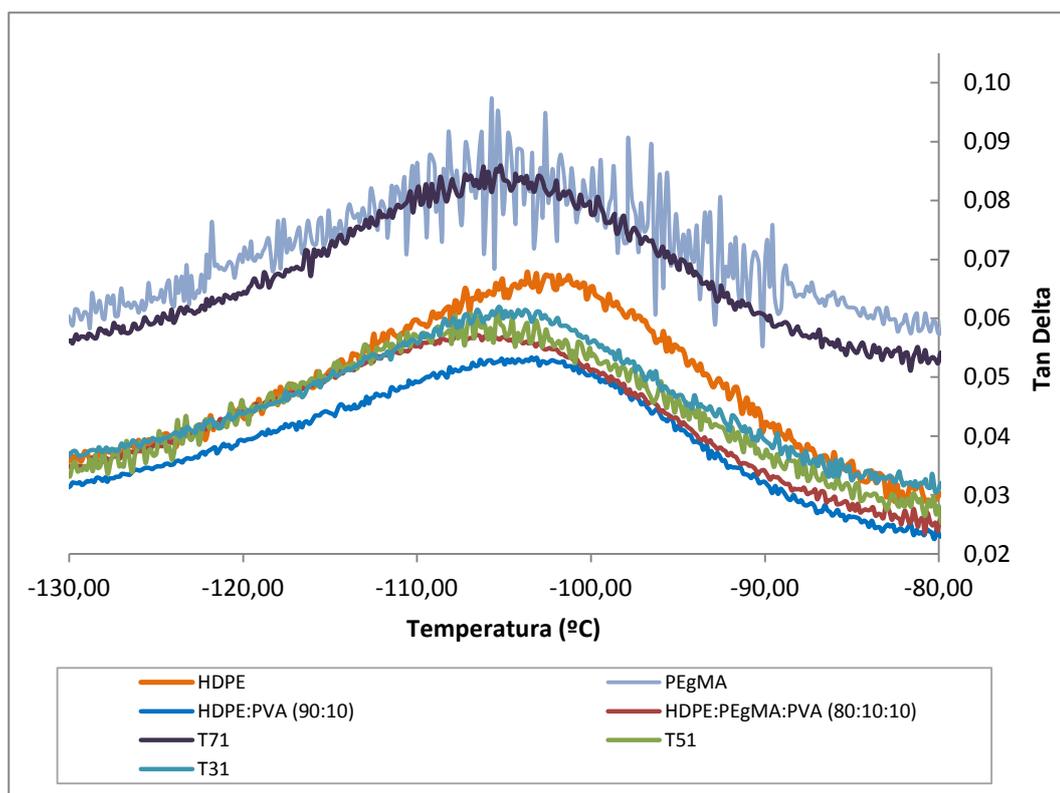


Figura 13: Análise-dinâmico mecânica dos filmes poliméricos contendo mistura de HDPE/PVA e funcionalização com MAH.

A partir da Figura 13, foi possível determinar os valores de T_g para cada filme funcionalizado. Estes são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Temperatura de transição vítrea dos filmes contendo misturas HDPE/PVA e funcionalização com MAH determinada por análise dinâmico-mecânica.

Amostra	Tg (°C) ^A
HDPE	-102,8
PEgMA	-105,7
HDPE:PVA (90:10)	-103,6
HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10)	-107,4
T71	-105,9
T51	-105,1
T31	-104,4

^A |Erro| = 2-3°C.

Esperava-se que houvesse um aumento da temperatura de Tg por conta redução da mobilidade segmental das cadeias de HDPE causadas pelo enrijecimento da matriz polimérica mais reticulada nos filmes contendo funcionalização de MAH. No entanto, em comparação com o filme de HDPE (-102,8°C), não houve variação significativa da Tg em nenhum dos filmes testados. Os resultados apresentados pela Tabela 9 mostram que a técnica de DMA não é sensível a ponto de perceber diferenças significativas nos valores de Tg para as composições utilizadas.

b) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Através da calorimetria diferencial de varredura, pode-se estimar o percentual de cristalinidade em polímeros puros ou misturas poliméricas. A cristalinidade é uma característica importante, pois é sabido que só existe passagem de permeantes através das zonas amorfas.

As cristalinidades foram calculadas pela normalização da diferença de entropia entre as amostras e os polímeros totalmente cristalinos: 290,5 J/g para o HDPE (MINICK, MOET e BAER, 1995) e 168,0 J/g para o PVA (WU, CHEN e WANG, 2010). Os resultados das temperaturas de fusão dos domínios cristalinos de HDPE e PVA e suas respectivas cristalinidades são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Temperatura de Fusão e Cristalinidade em relação ao HDPE e ao PVA dos filmes contendo mistura HDPE/PVA e funcionalizados com MAH.

Amostra	T _m [HDPE] (°C)	Cristalinidade em relação ao HDPE (%) ^A	T _m [PVA] (°C)	Cristalinidade em relação ao PVA (%)
HDPE	134,9	66,0	-	-
PVA	-	-	215,0	38,7
HDPE:PVA (90:10)	134,2	52,0	207,9	< 0,3
HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10)	135,0	51,0	213,3	< 0,3
T71	135,0	53,0	217,5	< 0,3
T51	134,3	52,0	212,8	< 0,3
T31	134,3	43,0	Não observado	Não observado

^A |Erro| = 3,5.

Pela Tabela 10, não houve alteração significativa em relação à temperatura de fusão dos domínios de HDPE (T_m [HDPE]), pois todos os filmes apresentam valor aproximado de 134°C. Ainda assim, percebe-se que houve diminuição da cristalinidade do HDPE em todos os filmes com PVA (com apenas mistura HDPE/PVA e funcionalizados com MAH). A redução é causada pela inserção de cadeias de PVA na matriz polimérica de HDPE, uma vez que não existe um bom empacotamento das cadeias devido à baixa compatibilidade entre os polímeros.

Percebe-se que o filme T31 tem a maior quantidade de MAH adicionada e teve também a maior redução na cristalinidade ($43,0 \pm 3,5\%$) em comparação com o filme de HDPE. Também não foi visto pico referente à fusão dos domínios cristalinos de PVA neste filme, o que evidencia que o PVA está sob a forma amorfa ou então reticulado com o MAH. Assim, a maior queda no valor de cristalinidade pode estar associada à dificuldade ainda maior de empacotamento e formação de cristais de HDPE por conta do polímero reticulado resultante da reação entre PVA e MAH ou ainda do PVA sob a forma amorfa.

Quanto aos outros filmes funcionalizados (T71 e T51) e filmes com misturas de HDPE/PVA, a cristalinidade para os domínios de PVA é bastante reduzida, mostrando apenas que existem cadeias poliméricas de PVA sob a forma cristalina. Devido ao baixo percentual de cristalinidade, os erros associados aos cálculos podem explicar a dispersão

dos resultados, sem uma tendência clara. Da mesma forma, a temperatura de fusão dos domínios de PVA (T_m [PVA]) também se mostrou com uma variação inesperada que é atribuída ao erro associado. A Figura 14 exemplifica a diferença de magnitude em relação aos valores determinados pelo DSC para os domínios de HDPE e para os de PVA para o filme T71, mostrando que os últimos são mais suscetíveis ao erro.

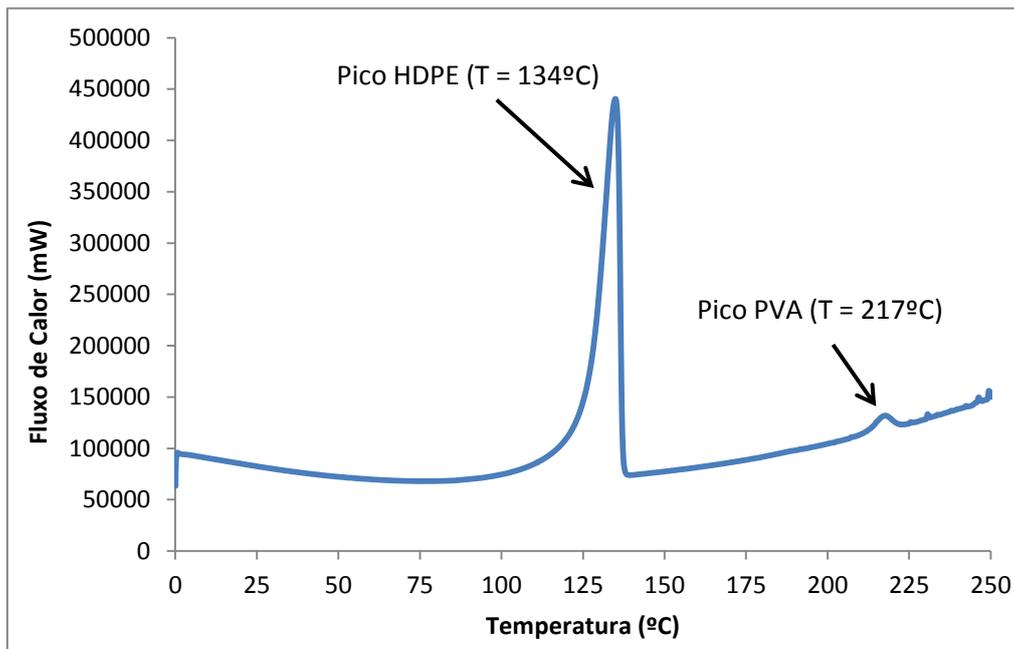
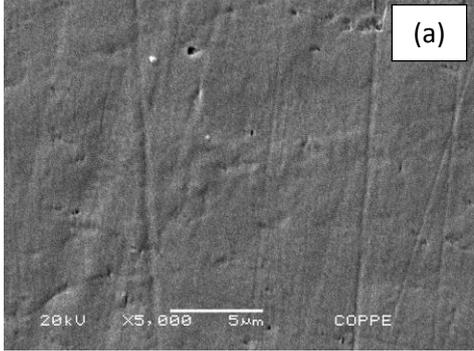
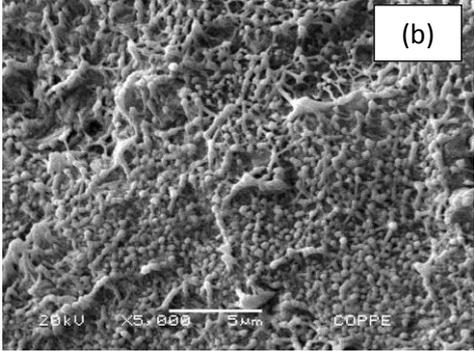
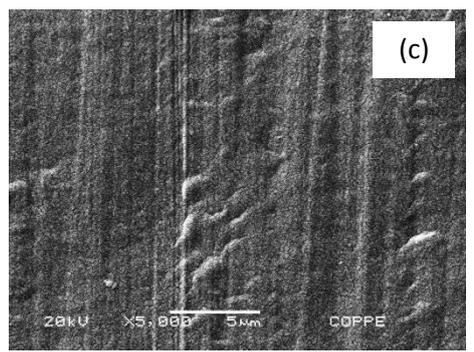
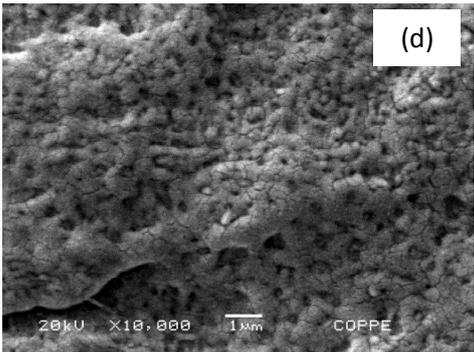
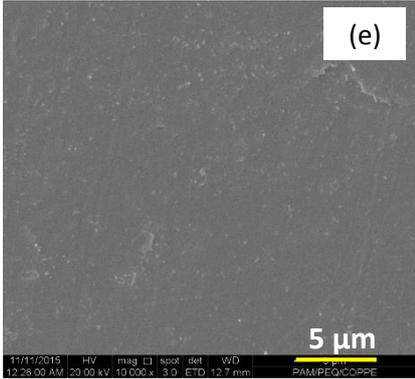
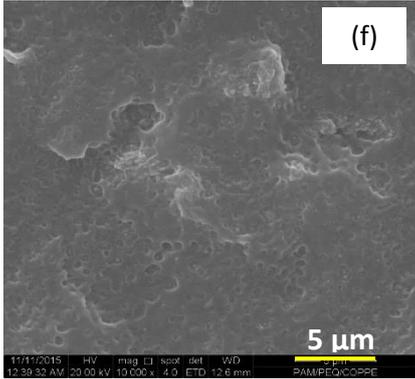
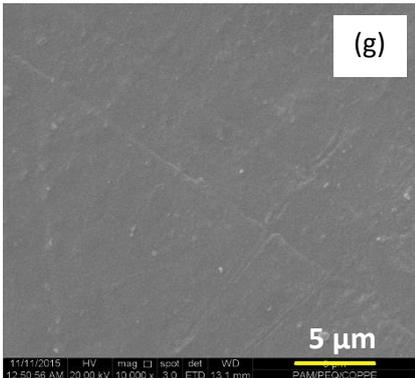
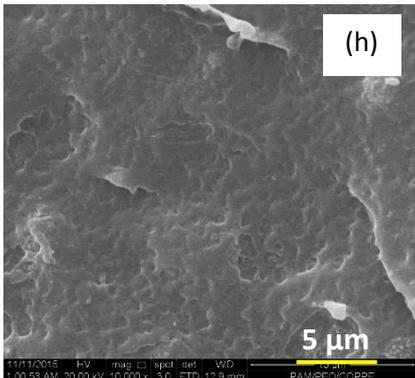


Figura 14: Difratoograma de DSC para o filme T71, mostrando a discrepância do pico referente HDPE e do pico referente ao PVA.

4.1.2 Caracterização Morfológica

Com auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível visualizar a morfologia superficial e interna dos filmes produzidos. A Figura 15 reúne as fotomicrografias dos filmes com PVA.

	Superfície	Seção Transversal
--	-------------------	--------------------------

<p>HDPE:PVA (90:10)</p>	 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>
<p>HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10)</p>	 <p>(c)</p>	 <p>(d)</p>
<p>T71</p>	 <p>(e)</p>	 <p>(f)</p>
<p>T51</p>	 <p>(g)</p>	 <p>(h)</p>

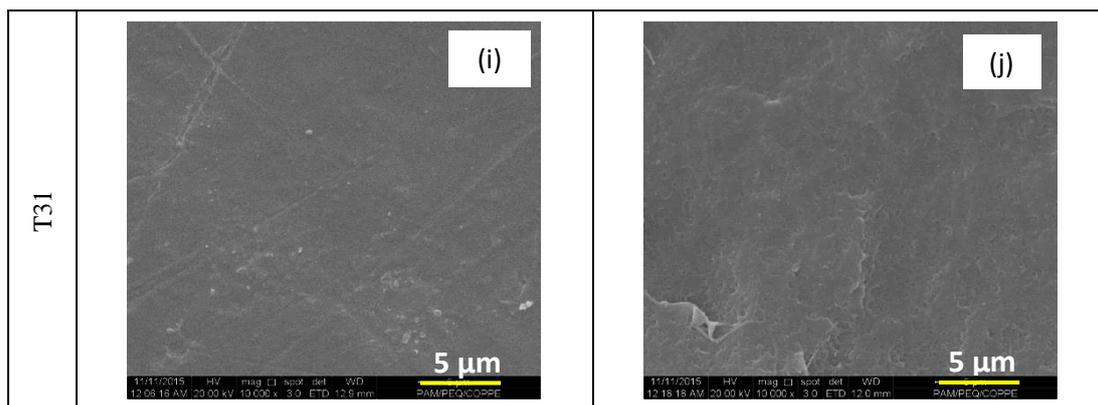


Figura 15: Fotomicrografias de filmes poliméricos com PVA: (a)-(c) em resolução de 5.000x e (d)-(j) em resolução de 10.000x.

A partir das fotomicrografias de superfície, é possível perceber que os filmes produzidos apresentam superfície contínua e não porosa. As falhas presentes na forma de riscos podem ser atribuídas ao molde de prensagem, mas não interferem em nenhum dos processos de caracterização.

Por sua vez, a morfologia interna apresenta formatos distintos nos filmes HDPE:PVA (90:10) e HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) e nos filmes contendo MAH. Nos dois primeiros, percebe-se a separação de fases entre os polímeros HDPE e PVA, evidenciada pela formação de limites físicos bem definidos entre os polímeros. Segundo JANG e LEE (2004), esses limites são formados por cadeias de PVA que foram salientadas para fora da matriz de HDPE no momento da fratura do filme em nitrogênio líquido. A presença de PEgMA não pareceu ter efeitos em termos de compatibilização, uma vez que todos possuem as mesmas quantidades do polímero.

No entanto, os filmes contendo MAH não apresentam nítida separação de fases. Isto mostra que a presença do MAH está aumentando a interação química das cadeias poliméricas ao permitir a reação entre as cadeias de PVA. Isto pode ser visto pelo formato mais regular nas fraturas dos filmes T71, T51 e T31.

4.1.3 Caracterização das Propriedades de Transporte

a) Inchamento em Isoctano/Tolueno (50% vol.)

A fim de verificar como as diferentes concentrações de polímeros afetariam a sorção dos filmes contendo PVA, foram realizados testes de inchamento em mistura de

solventes orgânicos isooctano/tolueno (50% em volume), definida como solução padrão, à temperatura ambiente (25°C). O inchamento foi medido pela diferença de massa entre o polímero inchado na solução orgânica e o polímero seco. Os testes foram realizados até a completa estabilização do percentual de inchamento, isto é, durante seis dias (equivalente a 144 horas). A Figura 16 mostra os resultados obtidos.

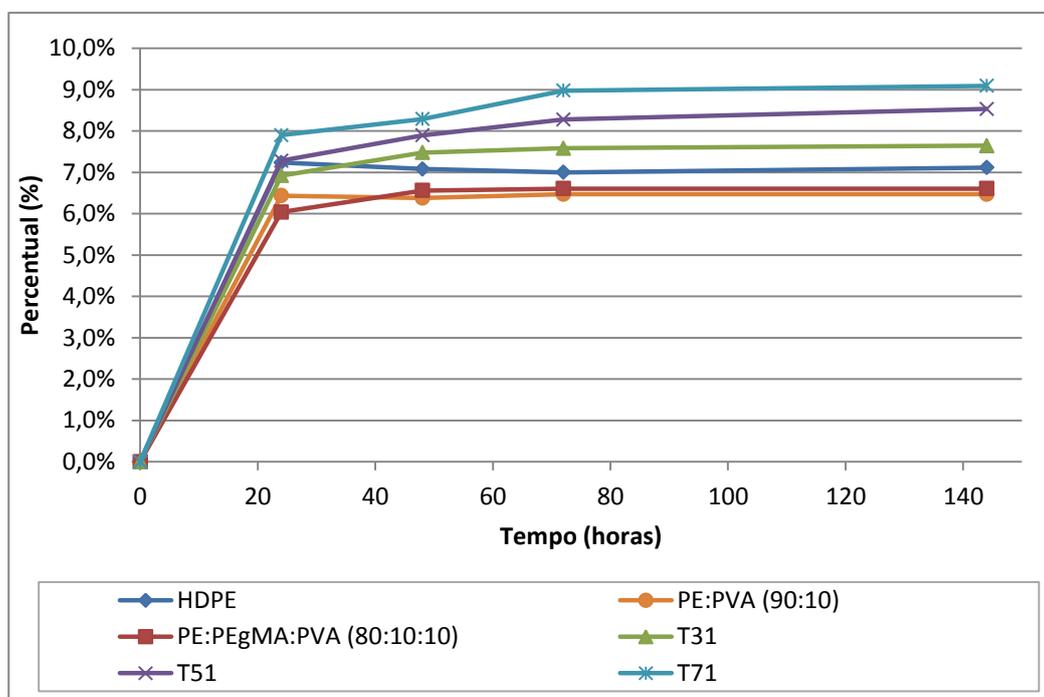


Figura 16: Inchamento dos filmes com misturas de HDPE/PVA e com funcionalizados com MAH em solvente orgânico (isooctano/tolueno, 50% em vol.) à 25°C.

Percebe-se que grande parte da sorção de solvente orgânico ocorre no primeiro dia de inchamento e, nos dias seguintes, nota-se uma tendência à estabilização da massa do polímero inchado para todos os filmes.

A adição de PVA ao HDPE (no filme HDPE:PVA (90:10)) promoveu uma redução do inchamento em comparação com o filme de HDPE, o que pode ser atribuído à hidrofobicidade do PVA. Ao considerar a presença de PEgMA no filme com mesma concentração de PVA (HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10)), percebe-se que não ocorre variação significativa do inchamento em comparação com o filme de HDPE:PVA (90:10).

Analisando os filmes funcionalizados (T71, T51 e T31), observa-se uma clara tendência de diminuição do inchamento conforme se aumenta a massa de MAH

adicionada na amostra, revelando o efeito de redução dos espaçamentos na cadeia polimérica à medida que se promove mais reações de reticulação. O filme T71 teve o maior inchamento de todos, acompanhado por T51 e T31.

No entanto, observou-se que o inchamento dos filmes com MAH foi maior que o inchamento do filme de HDPE. Este fato é inesperado porque se supunha que, quanto mais reticulado o filme fosse, menor seria seu inchamento. De fato, se observa esta tendência nos filmes funcionalizados, como já mencionado, mas não em relação ao filme de HDPE.

Portanto, existem dois efeitos a serem observados. Primeiramente, percebe-se que, para os filmes contendo misturas de HDPE/PVA (HDPE:PVA (90:10) e HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10)), a presença do PVA foi determinante para se obter valores menores de inchamento devido à baixa afinidade química entre o solvente e o PVA. Já, para os filmes funcionalizados com MAH (T71, T51 e T31), o determinante para o resultado maior de inchamento foi o aumento de zonas amorfas na matriz de HDPE, visto que se considera que não há sorção nem difusão nas zonas cristalinas. Dentro do grupo dos filmes funcionalizados, ainda, observa-se que o efeito do aumento da reticulação sobre a diminuição dos valores de inchamento.

b) Inchamento em Água

Testes de inchamento também foram conduzidos em água à temperatura ambiente (25°C) com intuito de examinar a existência de domínios de PVA residuais espalhados na matriz polimérica. A medida foi feita de forma idêntica ao inchamento realizado em solução orgânica: diferença de massa entre o polímero inchado, após a submersão em água, e o polímero seco até estabilização dos valores de percentuais de inchamento (seis dias, 144 horas). A Figura 17 mostra os resultados obtidos.

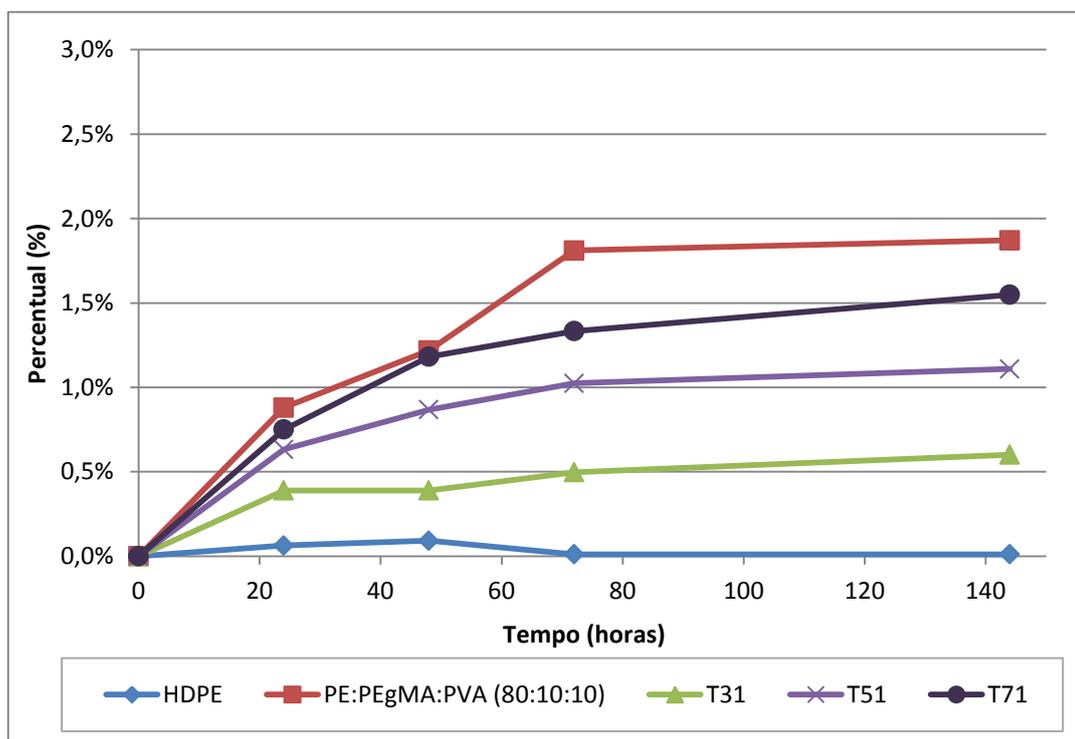


Figura 17: Inchaço em água dos filmes com PVA à 25°C.

Como era de se esperar os resultados de sorção de água foram muito reduzidos se comparado aos testes conduzidos em solução orgânica em razão da hidrofobicidade da matriz polimérica de HDPE. Isso pode ser visto pelo aumento quase nulo na massa do filme de HDPE puro.

A despeito do que se observou nos testes em solução orgânica, o fator principal para explicar o inchaço em água é a presença de PVA, pois ele contribuirá para a sorção de água independente de estar na forma cristalina ou amorfa. Assim, o filme de HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) teve o maior ganho de massa, pois é o filme que contém o maior número de hidroxilas livres nas cadeias de PVA e, portanto, maior capacidade de interagir com a água. Em seguida, tem-se a redução do inchaço nos filmes funcionalizados com MAH (T71, T51 e T31), nos quais o número de hidroxilas está sendo consumindo gradativamente pela reação entre o PVA e o MAH.

c) Pervaporação

A pervaporação foi utilizada como técnica de caracterização do transporte de compostos voláteis através dos filmes com PVA. Os testes foram conduzidos com uma solução modelo de gasolina (isooctano/tolueno, 50% em volume) a fim de se obter os fluxos associados a filmes de espessura e área conhecidos. Compararam-se os fluxos de todos os filmes com aquele apresentado pelo filme puro de HDPE. O resultado é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados da pervaporação de isooctano/tolueno (50% em vol.) nos filmes com PVA à 40°C.

Filme	Fluxo Medido (g.mm/m ² .dia)	Efeito Barreira (%)
HDPE [1]	80,78	-
HDPE [2]	90,64	-
HDPE:PVA (90:10) ^A	58,27	28%
HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) ^A	56,65	30%
T71 ^B	69,37	23%
T51 ^A	59,59	26%
T31 ^B	62,90	31%

Os filmes HDPE [1] e HDPE [2] foram caracterizados em dois sistemas diferentes, gerando dois resultados de fluxo.

^A Calculado em relação ao fluxo de HDPE [1]

^B Calculado em relação ao fluxo de HDPE [2].

Os filmes de HDPE:PVA (90:10) e HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) tiveram resultados próximos, 28 e 30%, respectivamente, em comparação com o filme de HDPE. Isso revela que não houve contribuições em termos de percentual de barreira pela adição conjunta de PEgMA. Percebe-se que o resultado de barreira é causado pela presença do PVA devido à baixa afinidade química e menor sorção de solventes orgânicos. Entretanto, a presença do PVA também contribui para diminuir a cristalinidade de HDPE e aumentar a quantidade de zonas amorfas (susceptíveis a sorção).

Para os filmes funcionalizados com MAH, observou-se a influência da reticulação das cadeias no efeito de barreira conferido aos filmes, ou seja, o valor de barreira é maior à medida que se aumenta a quantidade de MAH adicionado (maior reticulação). Desta forma, o resultado de pervaporação corrobora os resultados de inchamento em solvente orgânico, uma vez que, quanto mais reações, menores serão os espaçamentos entre as cadeias e, assim, maiores serão os efeitos de barreira associados. A Figura 18 correlaciona a quantidade de MAH adicionada ao efeito barreira proporcionado nos filmes funcionalizados.

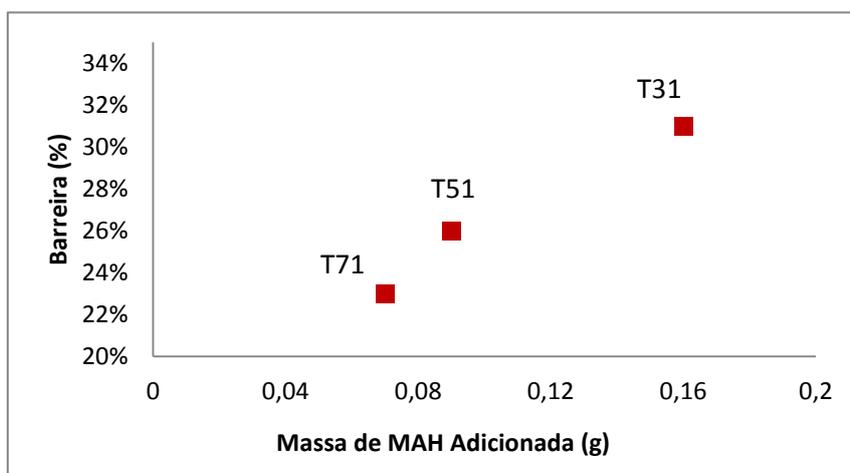


Figura 18: Efeito do grau de reticulação sobre a redução de permeabilidade da solução modelo orgânica nos filmes funcionalizados.

Apesar de ter valores mais elevados de sorção (em relação ao HDPE puro), o filme T31 teve resultado de 31% de barreira em relação ao filme de HDPE puro, semelhante aos dois filmes contendo mistura HDPE/PVA (28% e 30%). Então, percebe-se que a sorção elevada é compensada pelo efeito da reticulação das cadeias de PVA e MAH.

Portanto, conclui-se que o efeito barreira dos filmes funcionalizados com MAH é ocasionado predominantemente pela diminuição da difusão, uma vez que estes possuem sorção maior que o HDPE ao solvente orgânico.

4.1.4 Reticulação entre PVA e Anidrido Maleico

Este tópico destina-se a apresentar evidências da existência de reações entre o PVA e o MAH. Filmes de PEgMA:PVA (70:30) com ou sem MAH foram analisados por testes de espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Nestes testes, utilizou-se o filme com razão molar de PVA:MAH (5:1).

a) Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho por transmissão foi utilizada para identificar grupos químicos em filmes de PEgMA:PVA (70:30) com ou sem MAH. A Figura 19 apresenta o espectro obtido para os dois filmes.

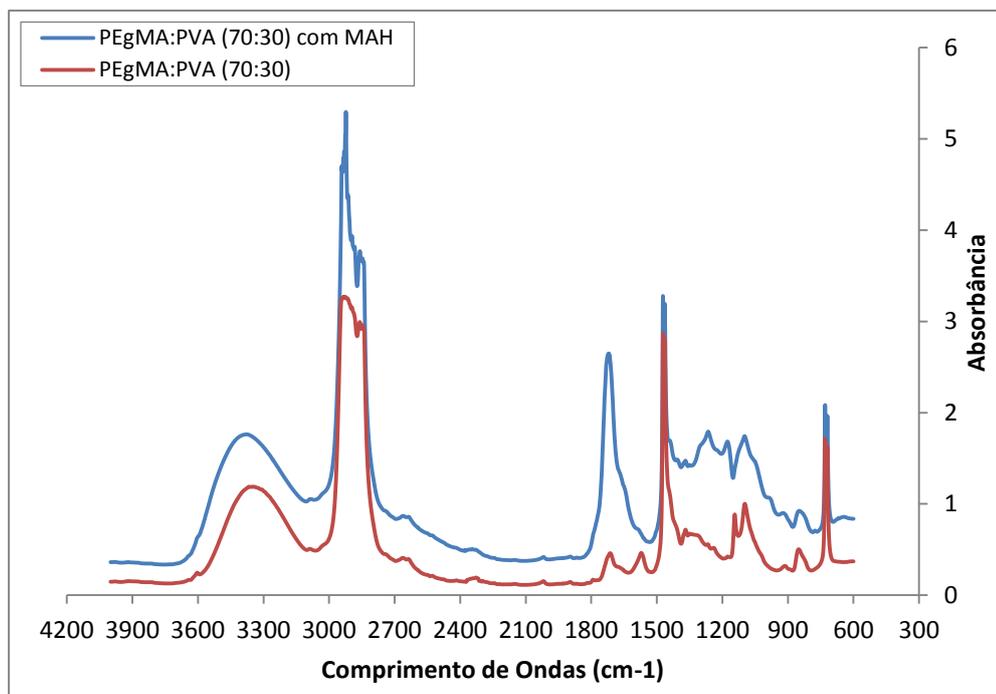


Figura 19: Espectros de FT-IR para os filmes de PEgMA:PVA (70:30) sem e com MAH em razão PVA:MAH (5:1).

Para interpretar este resultado, é preciso conhecimento das bandas de absorção características de cada grupo funcional presentes nos materiais analisados. Então, apresenta-se também a Tabela 12 que relaciona a banda observada e o grupamento químico, bem como a origem para seu aparecimento.

Tabela 12: Modos de vibração e frequências de banda para o PVA e PVA reticulado com anidrido maleico.

Grupo Químico	Identificação	Componente	Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Referência
O-H	Ligações de Hidrogênio (intermolecular e intramolecular)	PVA	v 3550 – 3200	ANDRADE <i>et al.</i> , 2008
C-H	Grupos Alquilas	PEgMA	v 3000–2840	ANDRADE <i>et al.</i> , 2008
C-O (cristalino)	Ligação exclusiva para cadeia de PVA	PVA	v 1141	MALLAPRAGADA e PEPPAS, 1996
C-O-C	Ligação Éster	PEgMA + PVA + MAH	v 1261	ISMAIL <i>et al.</i> , 2010
C-O	Grupo Acetal (não hidrolisado)	PVA	v 1150–1085	GOHIL, BHATTACHARYA e RAY, 2006
C=O	Carbonila	PEgMA	v 1712	PORTO <i>et al.</i> , 2004
C=O	Carbonila	PEgMA + PVA + MAH	v 1750 – 1735	ANDRADE <i>et al.</i> , 2008; JANG e LEE, 2004; ISMAIL <i>et al.</i> , 2010
CH ₂	Grupos Alquilas	PEgMA	δ 1470 – 1417	ANDRADE <i>et al.</i> , 2008
C-H	Vibração fora do plano para ligação alquila	PEgMA	729 – 718	ISMAIL <i>et al.</i> , 2010

Ao analisar o espectro, percebe-se um perfil típico de absorção de polímeros alifáticos: duas bandas de absorção em torno de 2940 e 2890 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupamentos metilênicos (C-H), uma banda em cerca de 1462 cm^{-1} , além de outra banda na região entre 729 e 718 cm^{-1} , devido à deformação angular dos mesmos dos grupos metilênicos. O PVA contribui com uma absorção larga compreendendo a região entre 3550 e 3200 cm^{-1} , relacionada ao estiramento assimétrico do grupo hidroxila (O-H), e uma banda característica do estiramento de grupamentos acetais (C-O) residuais não hidrolisados em 1090 cm^{-1} .

O PVA também possui outra banda característica em 1141 cm^{-1} que dependerá do seu grau de cristalinidade. De acordo com MALLAPRAGADA e PEPPAS (1996), ela está relacionada com o estiramento simétrico C-C ou, ainda, o alongamento das ligações de C-O em uma parte da cadeia, onde ocorrem ligações de hidrogênio entre duas hidroxilas (O-H) que estão no mesmo plano da cadeia de carbono.

Comparando os espectros dos filmes, observam-se duas diferenças que sugerem a reação de esterificação entre os grupos funcionais do PEgMA, do PVA e do MAH. Primeiro, o filme sem MAH mostra um pico em 1143 cm^{-1} , evidenciando que existe PVA cristalino livre; este pico desaparece com a incorporação de MAH, sugerindo reações entre eles. Em segundo lugar, o filme com adição de MAH possui novas absorções consistentes com ligações de éster (C-O-C) em 1261 cm^{-1} e ligações carbonila (C=O) em 1725 cm^{-1} , devido à formação de ligações cruzadas entre o anidrido maleico e o PVA. A banda em 1725 cm^{-1} não deve ser confundida com a banda em 1712 cm^{-1} presente no filme sem MAH. Esta última está relacionada com o estiramento da carbonila causada pelas carbonilas no anel de MAH presente no PEgMA.

Outra maneira de averiguar a efetividade da reação de reticulação é realizar uma análise quantitativa relacionada à razão entre as absorbâncias relativas obtidas para as bandas dos grupos hidroxilas (em 3350 cm^{-1}) e para as relacionadas com grupamentos metilênicos (em 2940 cm^{-1}). A Tabela 13 reúne os valores de cada absorbância para os dois filmes e a razão entre elas.

Tabela 13: Razões das absorvâncias relacionadas aos grupos O-H (A_1) e os de referência C-H (A_2).

Filme	Abs (3350 cm^{-1}) [A_1]	Abs (2940 cm^{-1}) [A_2]	Razão A_1/A_2
PEgMA:PVA (70:30) [sem MAH]	5,30	1,75	3,03
PEgMA:PVA (70:30) com adição de MAH em razão PVA:MAH (5:1)	3,30	1,20	2,75

Analisando-se as razões obtidas entre as absorvâncias, observa-se um decréscimo nos valores relacionados às amostras do filme contendo MAH, comprovando o consumo dos grupos hidroxilas durante a reação de reticulação entre o PEgMA, o PVA e o MAH.

Todos os indícios apresentados, isto é, a formação de bandas referentes a ésteres, desaparecimento da banda característica de PVA cristalino e consumo das hidroxilas, fornecem indicativos de que a mistura polimérica PEgMA/PVA forma reações de reticulações na presença de MAH. (A reação citada segue os esquemas hipotéticos apresentados no item 2.4.1, Figuras 7 e 8). Da mesma forma, não existe indícios de que haja reações entre o PEgMA e o PVA, já que as bandas características desses polímeros (1712 cm^{-1} e 1141 cm^{-1} , respectivamente) são observadas sem mudanças.

b) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura promove o aquecimento gradual da amostra em um determinado intervalo de temperatura. Assim, é possível observar a fusão dos principais domínios presentes na amostra.

A Figura 20 traz o resultado do aquecimento dos filmes de PEgMA:PVA (70:30) sem e com adição de MAH. Percebe-se a fusão dos domínios de PEgMA por volta de 130°C em ambos os filmes. No entanto, apenas a amostra sem adição de MAH apresenta o pico de fusão dos domínios pertencentes ao PVA, mostrando que existe PVA cristalino não reagido. A ausência do pico de fusão de PVA no filme contendo

MAH corrobora os resultados anteriores de FT-IR para reação de reticulação na presença de MAH.

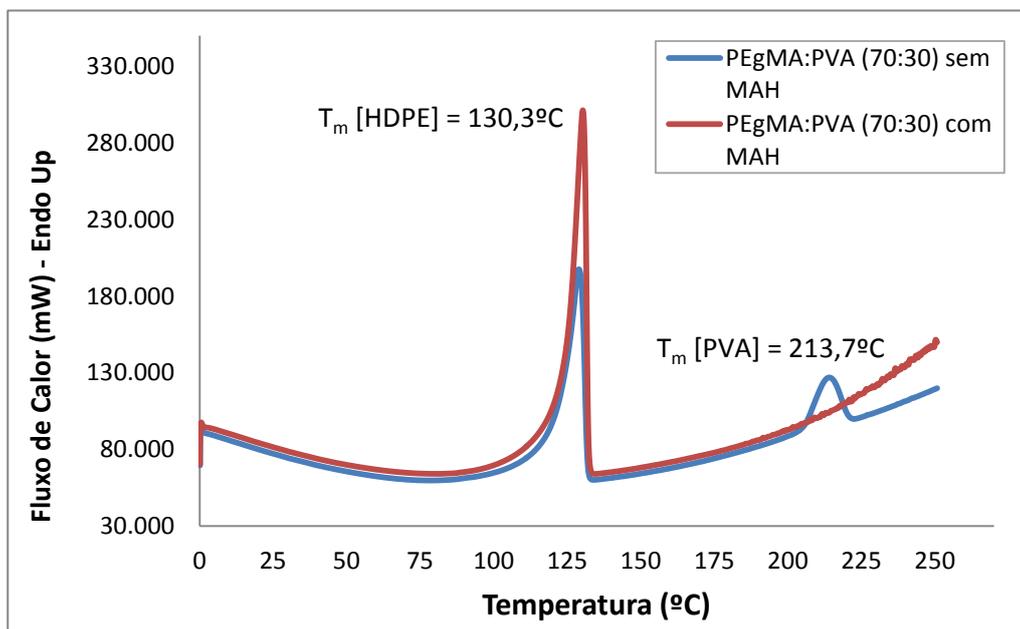


Figura 20: Análise comparativa entre os filmes de PEGMA:PVA (70:30) com e sem MAH pelo DSC.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES POLIMÉRICOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO (NF)

Os filmes contendo nanopartículas de negro de fumo foram analisados quanto às propriedades térmicas por DMA e DSC, morfológicas por MEV e às propriedades de transportes por inchamento e pervaporação. A Tabela 14 apresenta as formulações e respectivas designações de amostras dos filmes contendo nanopartículas de negro de fumo.

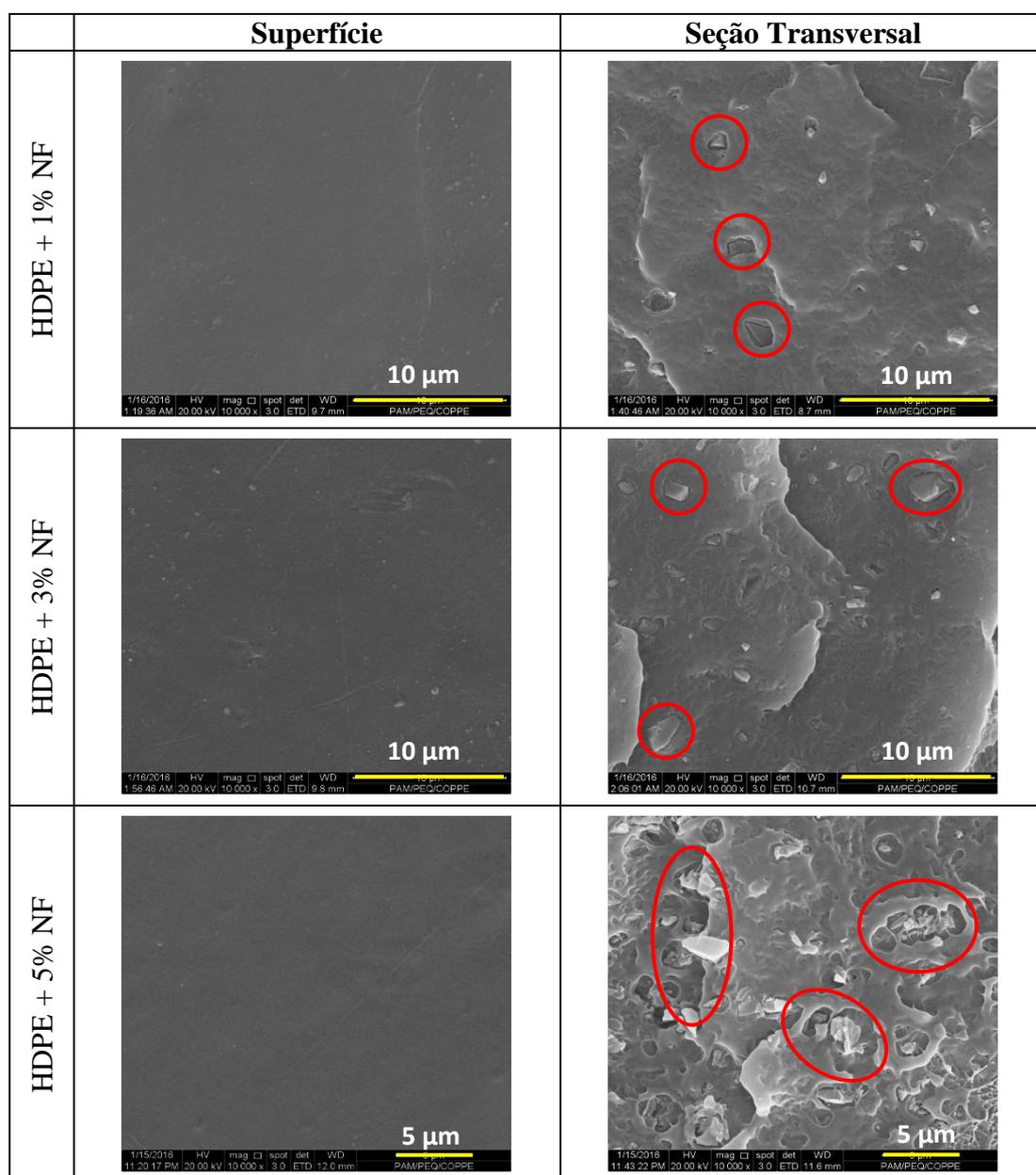
Tabela 14: Filmes preparados contendo nanopartículas de negro de fumo.

Amostra/Código	Composição
HDPE	HDPE (100%)
HDPE + 1% NF	HDPE (99%) + 1% NF
HDPE + 3% NF	HDPE (97%) + 3% NF

HDPE + 5% NF	HDPE (95%) + 5% NF
MM (NF)	HDPE + PEgMA (90%):PVA (10%) com 3% de NF

4.2.1 Caracterização Morfológica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada a fim de visualizar a morfologia superficial e interna dos filmes contendo nanopartículas de negro de fumo. A Figura 21 apresenta as fotomicrografias dos filmes contendo 1, 3 e 5% de adição em peso de NF, além da amostra contendo PVA e NF.



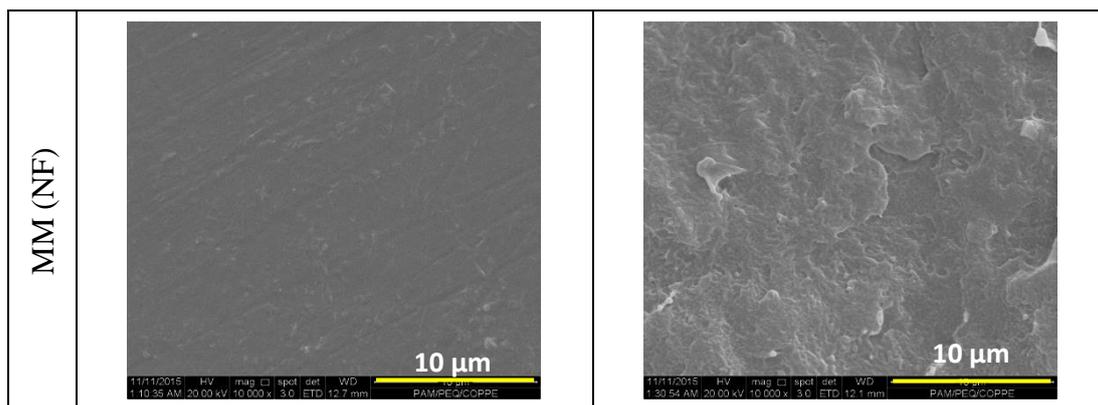


Figura 21: Fotomicrografias de filmes poliméricos contendo aglomerados de negro de fumo nos detalhes em vermelho. (Todas as Figuras em resolução de 10.000x).

Para os filmes contendo apenas NF, observam-se superfícies lisas e não porosas, a exemplo do que ocorreu nos filmes com misturas de HDPE/PVA e funcionalizados com MAH. Todavia, nas imagens transversais, observam-se nitidamente partículas aglomeradas de negro de fumo em todas as concentrações estudadas com o tamanho e a quantidade aumentando proporcionalmente com a concentração. Percebe-se, no entanto, que não houve dispersão de NF na matriz de HDPE, confirmando uma incompatibilidade química entre NF e o HDPE. A baixa dispersão faz com que as nanopartículas de NF prefiram interagir com elas mesmas, o que resulta nos aglomerados. A Tabela 15 resume os tamanhos dos aglomerados encontrados.

Tabela 15: Relação dos tamanhos e quantidade dos aglomerados de NF.

Filme	Tamanho Médio dos Aglomerados (nm)	Número de Aglomerados ^A
HDPE + 1% NF	960,7	10
HDPE + 3% NF	1022,7	18
HDPE + 5% NF	1335,1	25

^A Considerando uma área fixa de 481,78 µm².

No caso do filme contendo NF e PVA, não se observam aglomerados. Porém, fotomicrografias com maiores resoluções revelam uma separação de fases na superfície interna semelhante à encontrada em filmes de HDPE contendo apenas PVA. A separação superficial já era esperada, mas se percebe que houve uma atenuação deste efeito por parte do negro de fumo, uma vez que só são observados os limites de separação em resoluções superiores a 25.000 vezes. A Figura 22 mostra uma

comparação entre a seção transversal dos filmes: HDPE:PVA (90:10), HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) e MM (NF).

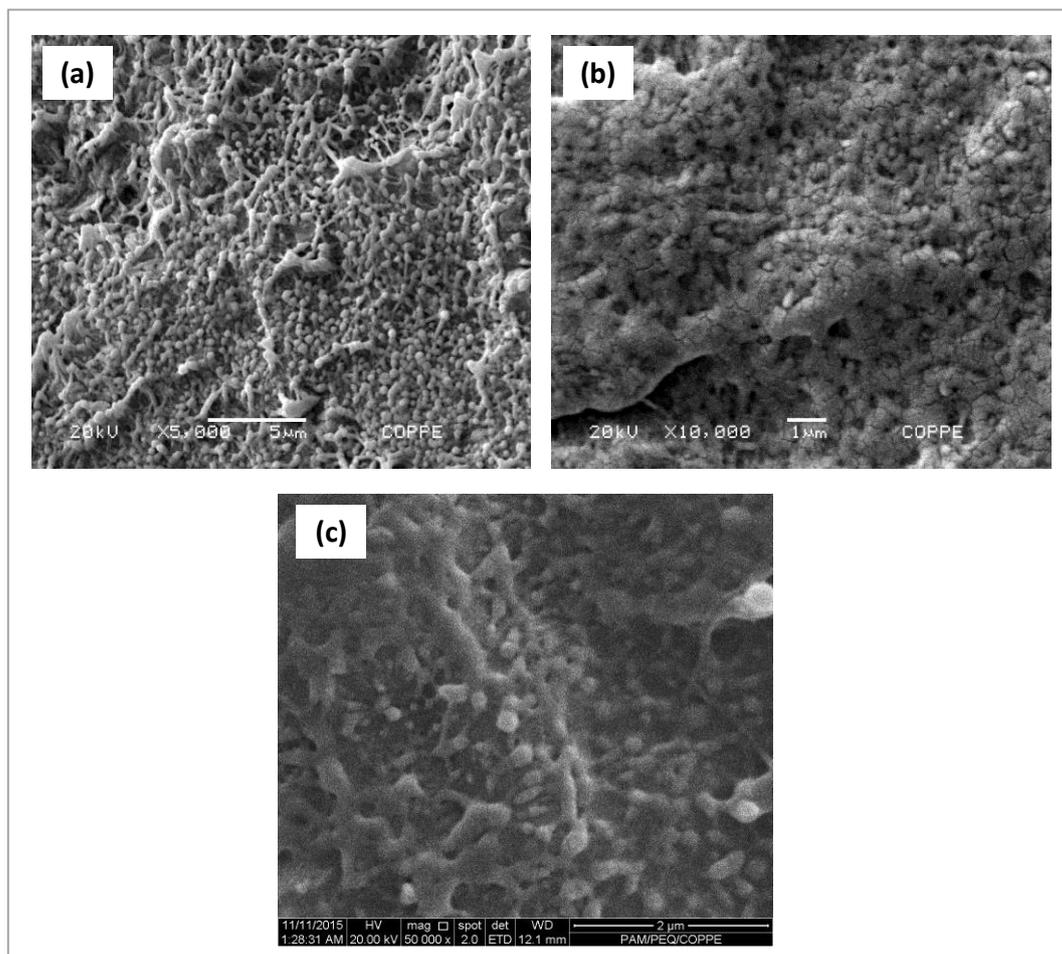


Figura 22: Comparação entre domínios de PVA na seção transversal dos filmes (a) HDPE:PVA (90:10) em resolução de 5.000x e (b) HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) em resolução de 10.000x e MM (NF) em resolução de 50.000x.

De acordo com MINUS, CHAE e KUMAR (2006), nanotubos de carbono ajudaram a aumentar a cristalinidade de PVA, ao fornecer uma estrutura alinhada que favoreceu o início da cristalização das moléculas de PVA. Da mesma forma, nanopartículas de NF podem estar desempenhando papel semelhante ao servir de pontos de nucleação. Sabe-se que o NF possui em sua superfície grupos hidrofílicos (WANG *et al.*, 1986), que podem interagir com as hidroxilas do PVA e proporcionar o crescimento de cristais de PVA. Então, percebe-se que as nanopartículas atuaram como agentes dispersantes de PVA na mistura de HDPE/PVA e proporcionam a formação de domínios de PVA em menor tamanho e mais afastados uns dos outros.

4.2.2 Caracterização Térmica

a) Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi usada para determinar a temperatura de transição vítrea (Tg) dos filmes contendo nanopartículas de negro de fumo. O resultado é apresentado na Figura 23 e, a partir desta, estrutura-se a Tabela 16.

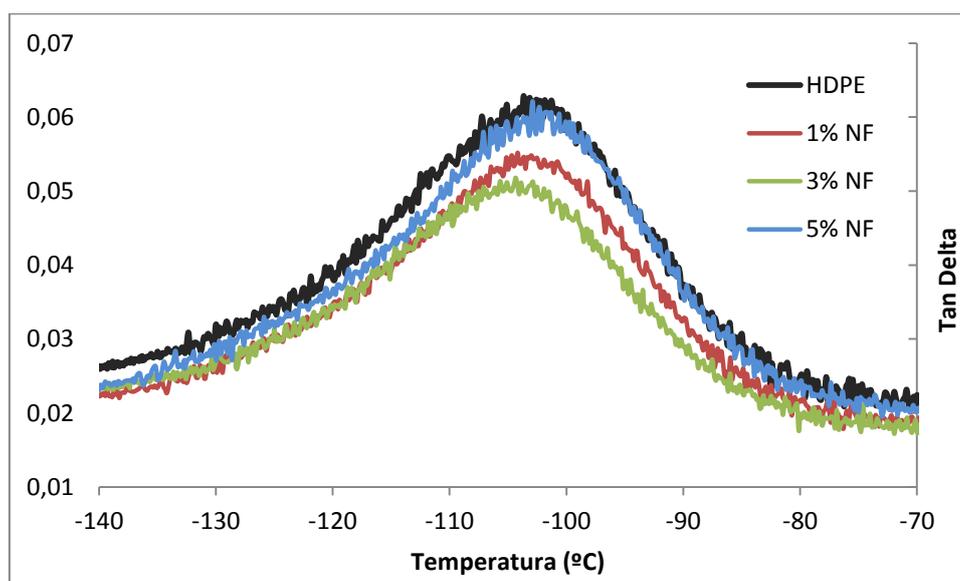


Figura 23: Análise-dinâmico mecânica dos filmes contendo nanopartículas de NF.

Tabela 16: Temperatura de transição vítrea dos filmes contendo nanopartículas de NF.

Amostra	Tg (°C) ^A
HDPE	-102,8
1% NF	-103,9
3% NF	-104,1
5% NF	-102,7

^A |Erro| = 2-3°C.

Os valores de Tg dos filmes contendo NF não tiveram variação significativa, situando-se por volta de 103°C a 104°C. Sabe-se que, para haver alterações na Tg, as nanopartículas precisam estar em escala nanométrica e ocupar os volumes livres.

No entanto, os resultados de MEV mostram que as nanopartículas não interagem com a matriz de HDPE devido à baixa compatibilidade, formando aglomerações em

escala micrométrica. Assim, é razoável que não haja alteração nenhuma nos valores de Tg.

b) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi usada para determinar a cristalinidade dos filmes contendo as nanopartículas. O resultado se encontra na Tabela 17.

Tabela 17: Análise de DSC para filmes contendo NF.

Amostra	T _m [HDPE] (°C)	Cristalinidade em relação ao HDPE (%)	T _m [PVA] (°C)	Cristalinidade em relação ao PVA (%)
HDPE	134,9	66,0	-	-
HDPE + 1% NF	135,0	59,0	-	-
HDPE + 3% NF	135,3	60,0	-	-
HDPE + 5% NF	135,5	59,0	-	-
MM (NF)	134,6	48,0	214,7	0,4

^A |Erro| = 3,5.

Houve uma pequena redução da cristalinidade dos filmes contendo nanopartículas de NF ($59,0 \pm 3,5\%$) em relação ao filme de HDPE. Esses resultados sugerem que a presença das partículas de NF tem algum efeito negativo sobre a organização das cadeias de HDPE. Também se observa que, no filme MM (NF), houve uma maior redução na cristalinidade ($48,0 \pm 3,5\%$) relativa ao HDPE, atribuída ao efeito conjunto de NF e PVA na ordenação das cadeias de HDPE.

4.2.3 Caracterização das Propriedades de Transporte

a) Inchamento em Isoctano/Tolueno (50% vol.)

Testes de inchamento foram realizados para filmes contendo nanopartículas de negro de fumo nas concentrações 1% e 5% e nos filmes contendo NF e PVA. A Figura 24 mostra os resultados obtidos.

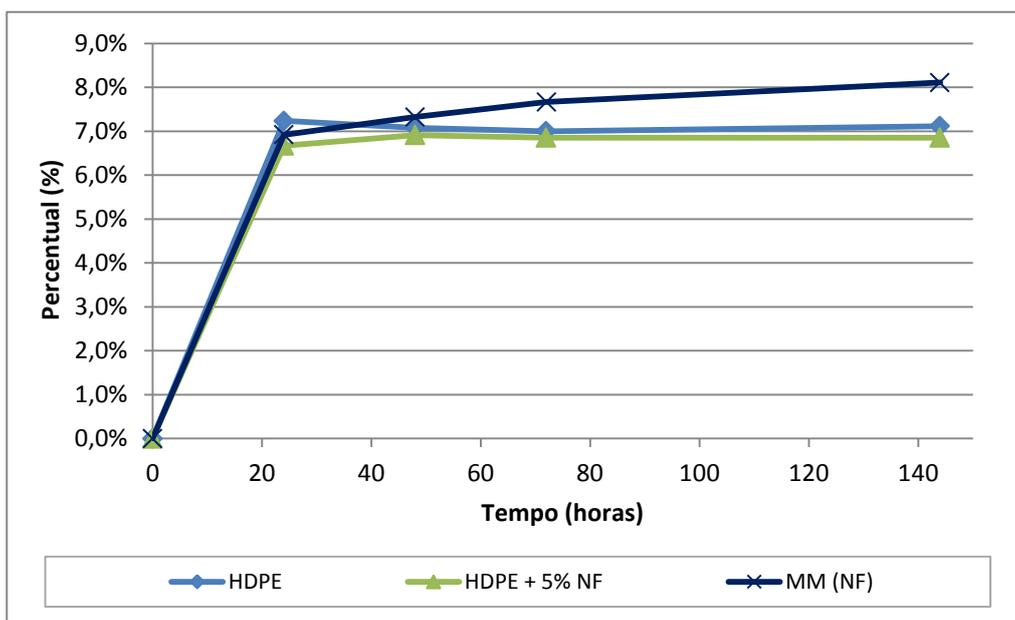


Figura 24: Efeito da inclusão de nanopartículas de negro de fumo na sorção de solvente orgânico por filmes de HDPE à 25°C.

A sorção ocorre primordialmente no primeiro dia de inchamento, tendendo depois a atingir e manter valor constante entre 7% e 8%. Observa-se, ainda, que não houve diferença de sorção para os filmes de HDPE puro e com 5% de NF em solvente orgânico. Por sua vez, o filme MM(NF) possuiu um inchamento maior devido ao maior número de zonas amorfas de HDPE resultante da redução da cristalinidade.

b) Inchamento em Água

Testes de sorção também foram conduzidos com os mesmos filmes em água. Os resultados podem ser visto na Figura 25.

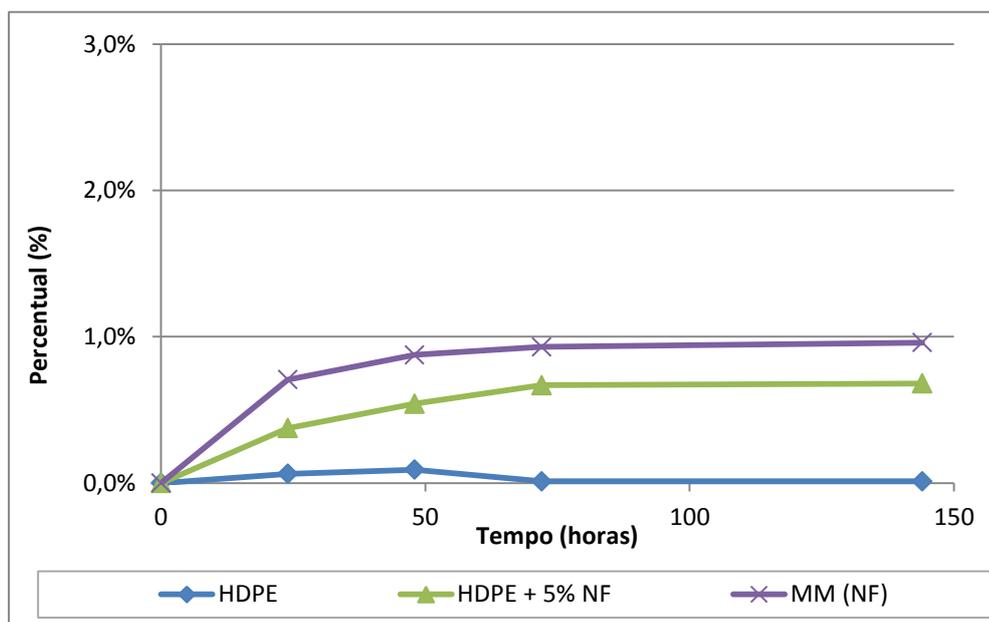


Figura 25: Inchamento dos filmes com NF em água à 25°C.

Todos os resultados tiveram baixos índices de inchamento associado. Obviamente, isto se deve à afinidade pequena da matriz de HDPE no solvente utilizado, como pode ser visto nos filmes de HDPE, que não tiveram nenhum inchamento associado. Assim, torna-se complicado fazer qualquer observação por conta dos valores tão reduzidos, uma vez que eles se tornam muito vulneráveis ao erro ($\pm 0,4$).

c) Pervaporação

Testes de pervaporação de solução orgânica modelo (isooctano/tolueno, 50% em volume) também foram feitos para os filmes contendo negro de fumo. Os resultados estão resumidos na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados da pervaporação nos filmes contendo NF à 40°C.

Filme	Fluxo (g.mm/m ² .dia)	Efeito Barreira (%)
HDPE	80,78	-
HDPE + 1% NF	69,82	14%
HDPE + 3% NF	44,25	45%
HDPE + 5% NF	57,79	28%
MM (NF)	128,06	-59%

Foram observados efeitos de barreira nos filmes com 1, 3 e 5% de NF, sendo observado um valor máximo para o filme com 3% de NF (45% em relação ao HDPE puro). Apesar de todos os filmes apresentarem aglomerações internas, deduz-se que a presença de negro de fumo promove barreira física a difusão do permeante orgânico, pois aumenta a tortuosidade da matriz polimérica.

No entanto, o efeito barreira sofre uma redução para maiores concentrações de NF (sugerida na composição de 5% de NF). Percebe-se, portanto, que há um limite ótimo entre 3 a 5% de NF para se promover o efeito barreira com nanopartículas de NF.

O filme MM (NF) apresentou barreira negativa à permeação dos solventes orgânicos, isto é, houve mais permeação neste filme do que no filme de HDPE puro. O resultado averiguado foi muito inferior ao que se esperava, uma vez que PVA e NF já haviam apresentado barreira positiva quando testados isoladamente.

Entretanto, este filme apresentou dificuldade para ser prensado, conforme realizado para todos os outros. Observou-se que, após a etapa de prensagem e resfriamento, o filme se mantinha aderido ao Kapton® e qualquer tentativa de separação resultava em rasgos (ver detalhes na Figura 26). Ao todo, foram feitas três tentativas para confecção dos filmes, sendo que, na última, conseguiu-se uma estrutura que possibilitou o teste de pervaporação. Porém, pode ser que os filmes tivessem microperfurações que permitissem a passagem de solvente, o que explica o valor negativo para barreira. Tal fato mostra ainda que o processamento de filmes nesta formulação necessita de otimização para evitar este problema.

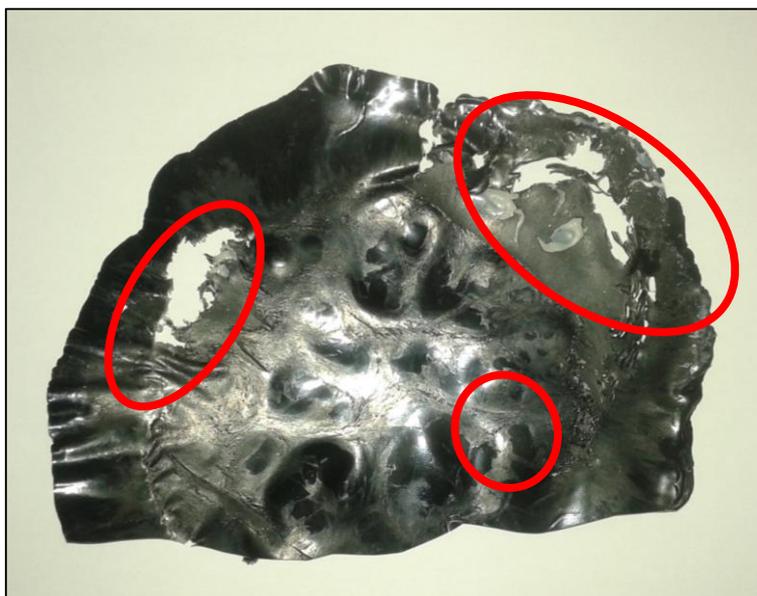


Figura 26: Filme de MM (NF) após a etapa de prensagem. Os detalhes mostram rasgos no filme provocados pelo descolamento do filme de Kapton®.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (SIL)

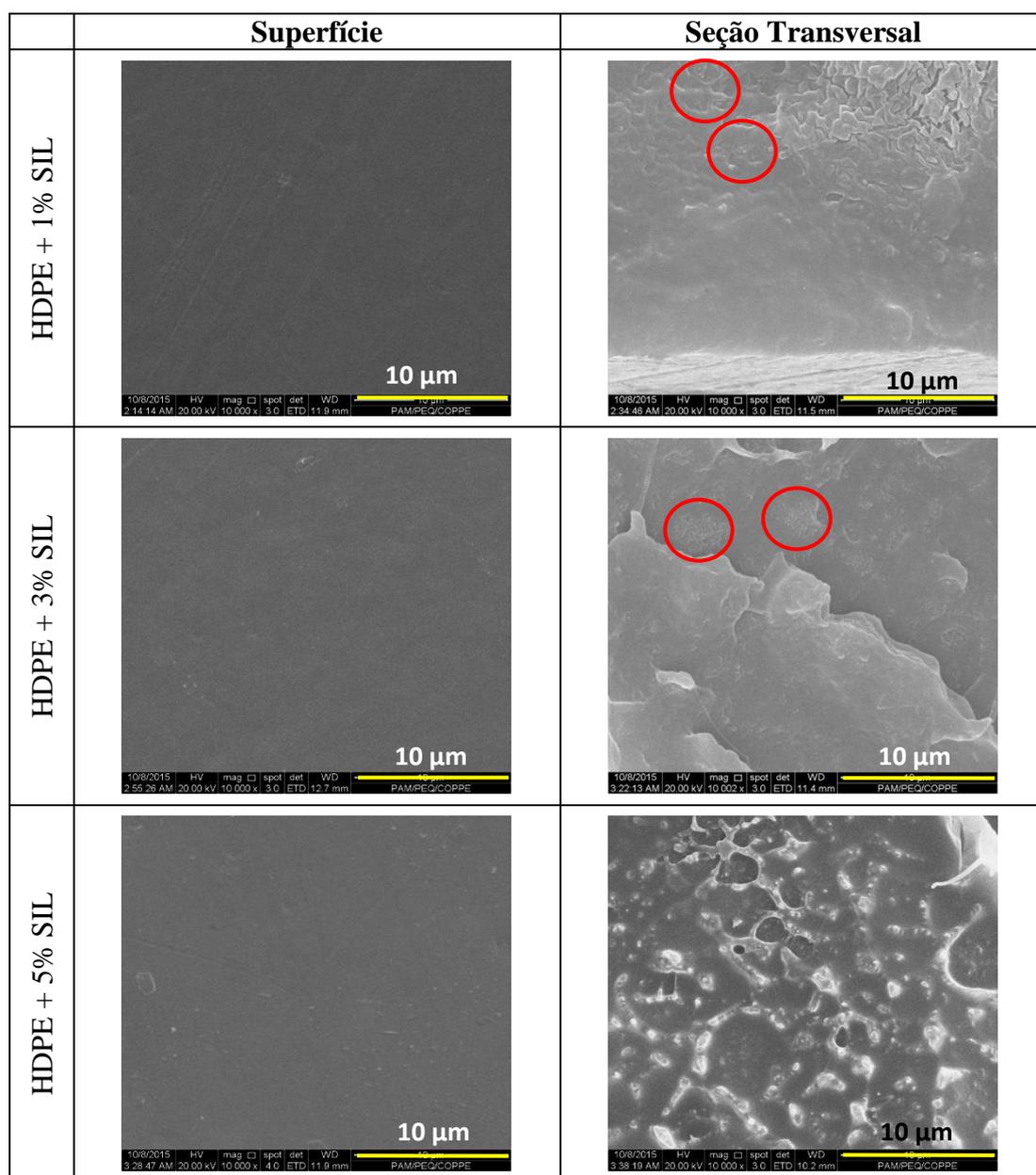
Os filmes contendo nanopartículas de sílica foram analisados quanto às propriedades térmicas por DMA e DSC, às morfológicas por MEV e as propriedades de transportes por inchamento e pervaporação. A Tabela 19 apresenta as formulações e respectivas designações para as amostras preparadas.

Tabela 19: Formulações dos filmes contendo nanopartículas de sílica

Amostra/Código	Composição
HDPE	HDPE (100%)
HDPE + 1% SIL	HDPE (99%) + 1% SIL
HDPE + 3% SIL	HDPE (97%) + 3% SIL
HDPE + 5% SIL	HDPE (95%) + 5% SIL
MM (SIL)	HDPE + PEgMA (90%):PVA (10%) com 1% de SIL

4.3.1 Caracterização Morfológica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada a fim de visualizar a morfologia superficial e interna dos filmes contendo nanopartículas de sílica. Fotomicrografias dos filmes de HDPE contendo 1, 3 e 5% em peso de sílica, bem como o filme mesclado com PVA e SIL são mostradas na Figura 27.



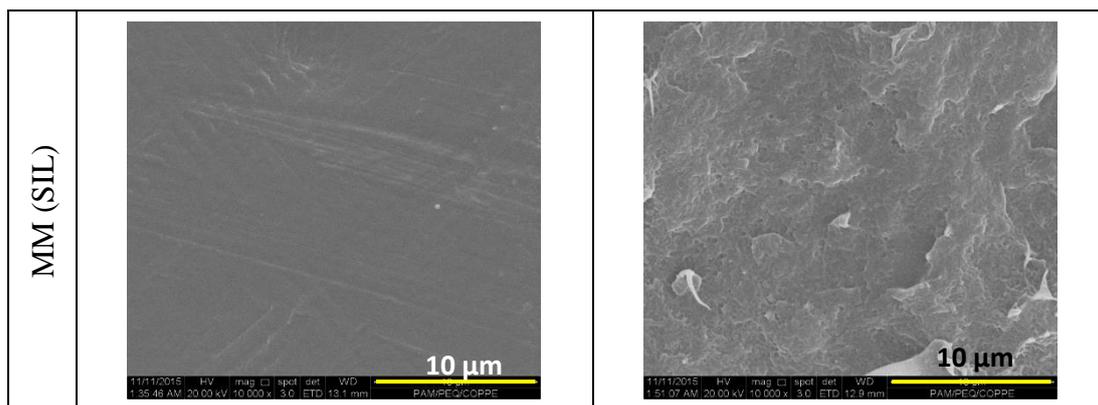


Figura 27: Fotomicrografias dos filmes de HDPE contendo nanopartículas de sílica.

Para os filmes contendo apenas sílica, as superfícies aparecem não porosas e lisas, enquanto que, nas seções transversais, observam-se pequenos aglomerados, sendo que a maior concentração de aglomerados é visível no filme de 5% de sílica. As aglomerações ocorrem porque não houve dispersão das nanopartículas.

Quando o PVA está também presente, observou-se o mesmo padrão que o anterior contendo nanopartículas de NF (MM (NF)), ou seja, separação na superfície com domínios de PVA. Da mesma forma que o negro de fumo, a sílica atenua o efeito de segregação na superfície, o que só pode ser visualizado em fotomicrografias de maiores resoluções (25.000x) (ver Figura 28).

A sílica também é considerada como agente nucleantes para cadeias de PVA. De acordo com LEE, LEE e JANG (2008), a presença de nanopartículas de sílica facilita a formação de cristais de PVA, sendo que se observou maior cristalinidade em amostras com nanopartículas de 7 nm. A amostra investigada por este trabalho corrobora o trabalho citado, pois possui dimensões próximas (12 nm). Assim, a sílica pode estar agindo como nucleantes para formação de cadeias de PVA, atuando de forma semelhante ao negro de fumo.

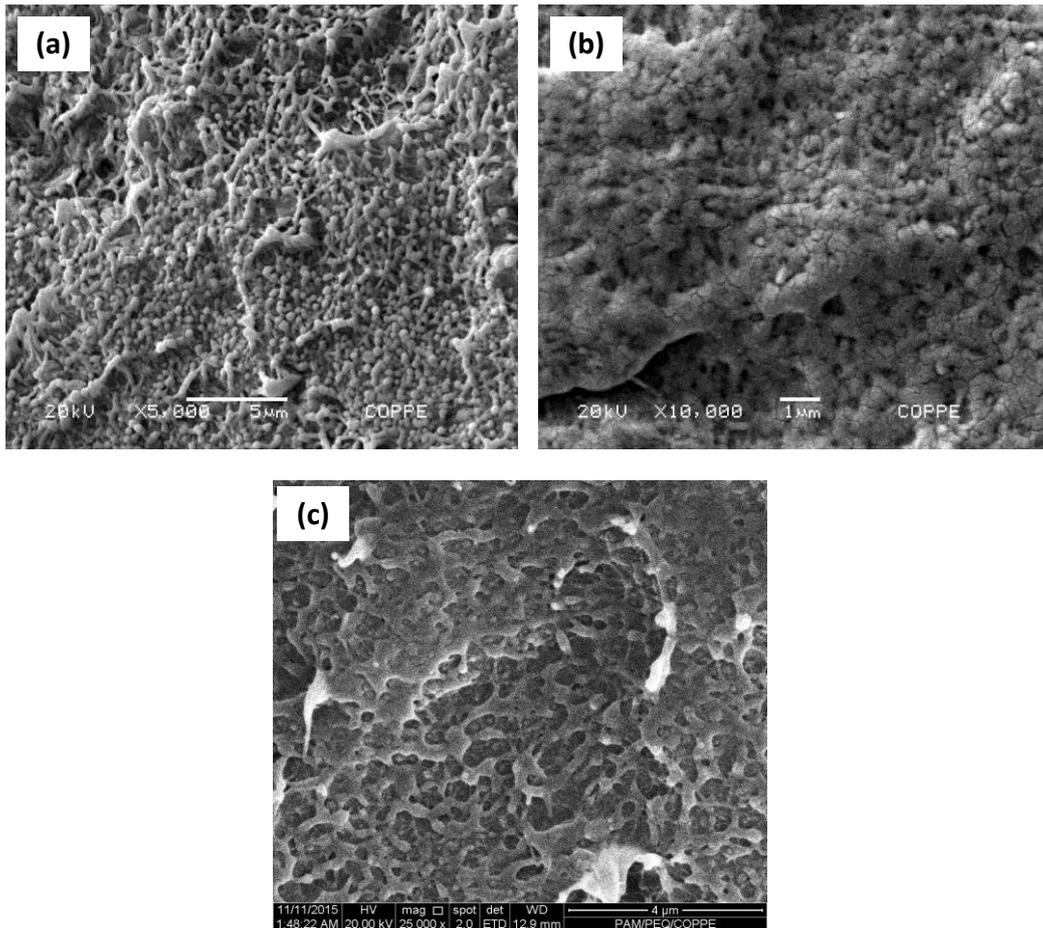


Figura 28: Comparação entre domínios de PVA na seção transversal dos filmes: (a) HDPE:PVA (90:10) em resolução de 5.000x e (b) HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) em resolução de 10.000x e MM (SIL) em resolução de 25.000x.

A fim de confirmar a presença de sílica nos aglomerados, realizou-se espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS) em três regiões diferentes da seção transversal de dois filmes que contem 1% de sílica e o MM(SIL). A técnica de EDS incide na amostra um feixe de elétrons que permite identificar elementos em função de sua absorção.

Assim, foram constatados os mesmos três elementos em todas as regiões dos dois filmes analisados: a presença de carbono, do HDPE, de ouro, devido à metalização, e de silício, proveniente da sílica (SiO_2). A Figura 29 abaixo ilustra um dos resultados obtidos para o filme de HDPE + 1% SIL.

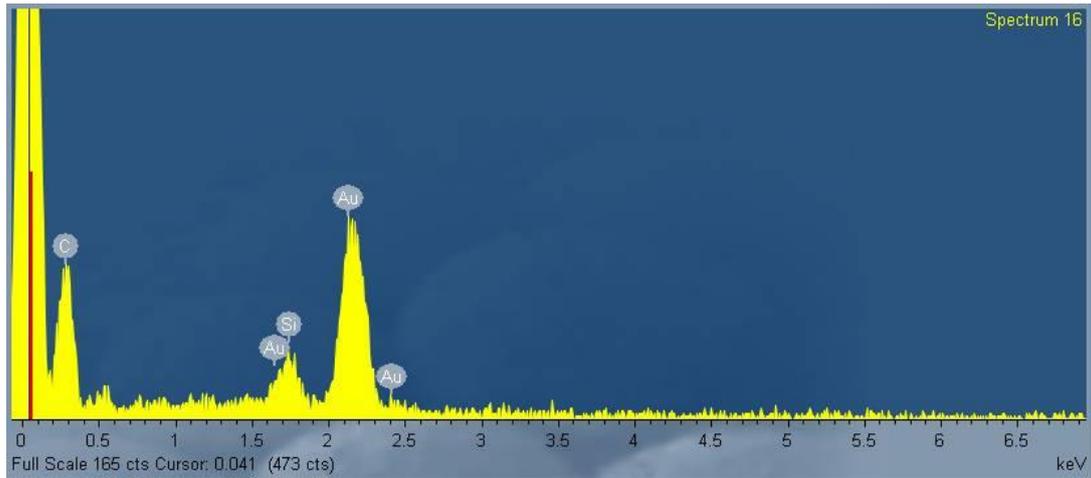


Figura 29: Espectro de EDS com os principais elementos encontrados no filme de HDPE + 1% SIL.

4.3.2 Caracterização Térmica

a) Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Assim, como nas metodologias anteriores, a análise dinâmico-mecânica foi utilizada para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos filmes contendo sílica. O resultado é apresentado na Figura 30, que fornece os valores para construção da Tabela 20.

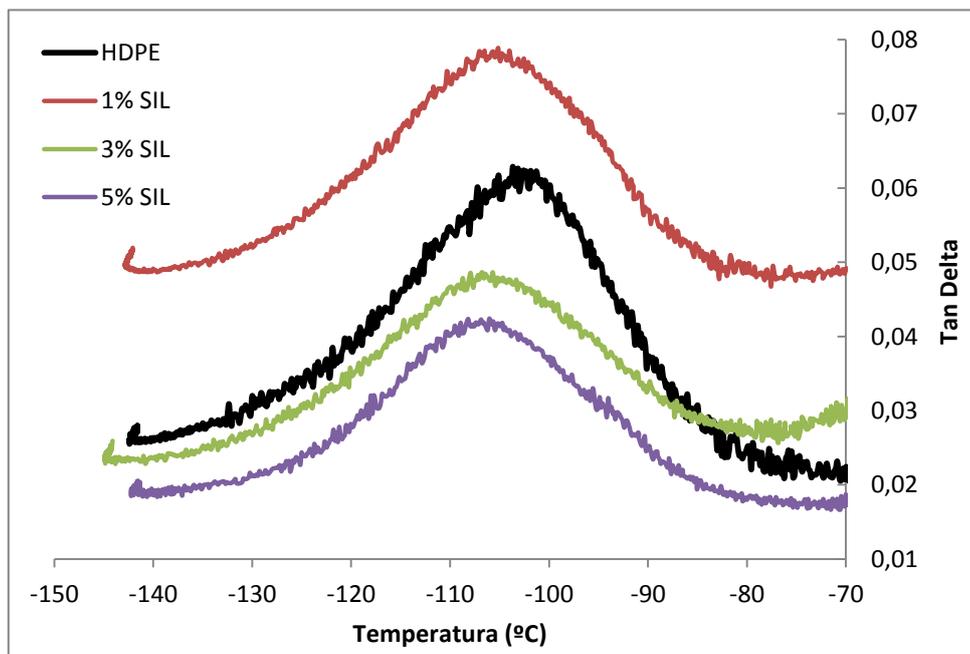


Figura 30: Análise dinâmico-mecânica dos filmes contendo nanopartículas de sílica.

Tabela 20: Temperaturas de transição vítrea adquiridas pelo DMA para os filmes com nanopartículas de sílica.

Amostra	T _g (°C) ^A
HDPE	-102,8
1% SIL	-105,0
3% SIL	-106,0
5% SIL	-106,0

^A |Erro| = 2-3°C.

De modo semelhante ao que ocorreu para as duas outras estratégias abordadas (PVA e NF), não foi possível perceber variações significativas na T_g dos filmes contendo nanopartículas de sílica (-105 °C a -106 °C). Esse resultado é mais uma vez razoável, uma vez que se observou presença de aglomerados de sílica nas fotomicrografias.

b) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura também foi feita nos filmes com sílica e os resultados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Análise de DSC para os filmes contendo nanopartículas de sílica.

Amostra	T _m [HDPE] (°C)	Cristalinidade em relação ao HDPE ^A	T _m [PVA] (°C)	Cristalinidade em relação ao PVA (%)
HDPE	134,9	66,0	-	-
HDPE + 1% SIL	135,2	64,4	-	-
HDPE + 3% SIL	134,6	61,8	-	-
HDPE + 5% SIL	134,6	60,7	-	-
MM (SIL)	133,9	51,0	212,3	0,14%

^A |Erro| = 3,5.

A temperatura de fusão do HDPE não sofre variações em nenhum dos filmes com nanopartículas de sílica e fica em torno de 134°C. Por sua vez, o efeito da sílica sobre a cristalinidade é semelhante ao observado no caso do negro de fumo: pequena redução em relação à amostra de HDPE à medida que se aumenta a concentração de sílica. A presença desta causa dificuldade de empacotamento das cadeias de HDPE.

O efeito da falta de ordenação do HDPE é maior quando é adicionado o PVA junto com as nanopartículas de sílica. Em relação à amostra MM (SIL), observou-se

uma redução da cristalinidade de HDPE ($51,0 \pm 3,5\%$), porém, este valor não foi tão menor quanto observado para os filmes T31 e MM (NF).

4.3.3 Caracterização das Propriedades de Transporte

a) Inchamento em Isoctano/Tolueno (50% vol.)

A sorção de solventes orgânicos foi estudada pelo inchamento dos filmes de HDPE contendo sílica (5 %) e no filme contendo PVA e sílica. Os resultados se encontram na Figura 31.

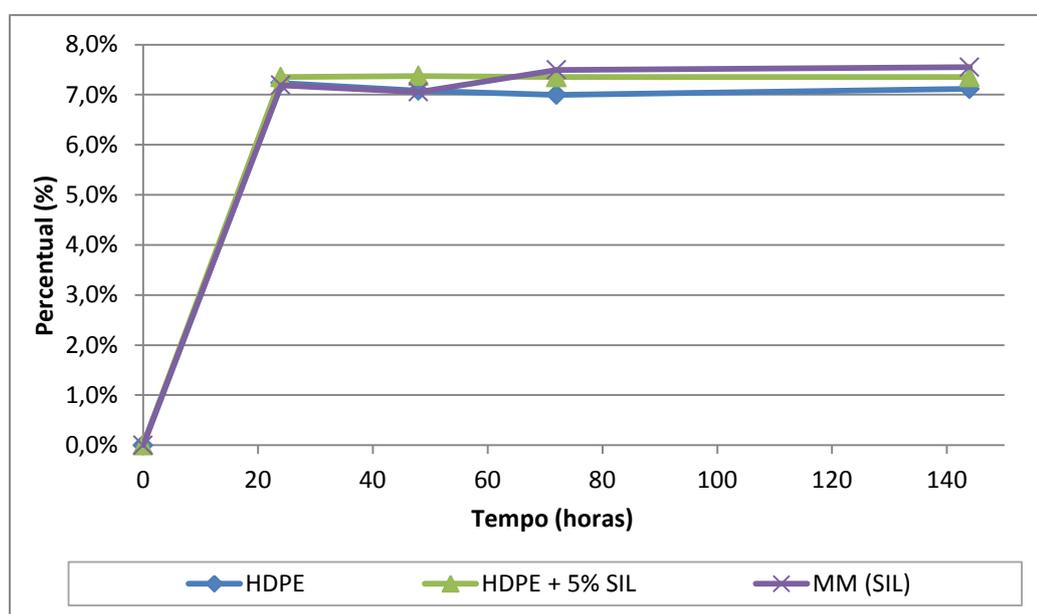


Figura 31: Inchamento em solvente orgânico de filmes contendo nanopartículas de sílica à 25°C.

Como nos testes com filmes funcionalizados e contendo negro de fumo, os filmes contendo sílica apresentaram o maior incremento de inchamento no primeiro dia, atingindo valor constante (aproximadamente 7%) a partir do terceiro dia de teste. Um desempenho distinto, no entanto, foi observado quando não se evidenciou influência do teor de sílica nem da presença de PVA, onde todos os filmes se enquadram dentro da mesma faixa de erro experimental. A sílica é inerte face ao solvente orgânica.

b) Inchamento em Água

Os mesmos filmes foram testados para inchamento com água (Figura 32).

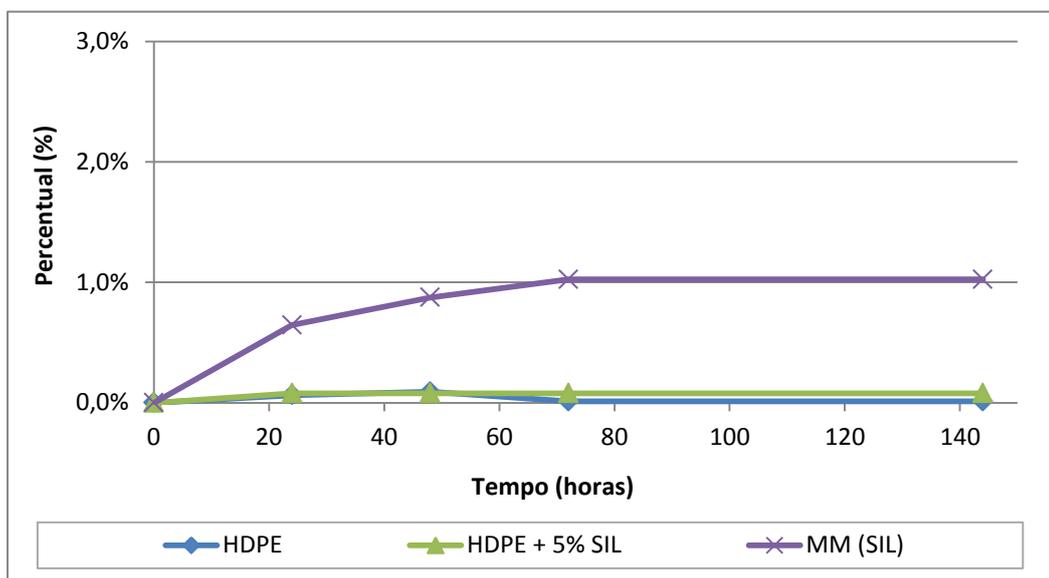


Figura 32: Testes de inchamento em água para os filmes contendo nanopartículas de sílica à 25°C.

Os filmes com sílica apresentaram valores para o inchamento em água bem baixos, como já era esperado. Todavia, conforme ocorreu para o teste de inchamento em água para o negro de fumo, os resultados de inchamento para a sílica são muito suscetíveis ao erro experimental ($\pm 0,4$) e, portanto, não serão feitas afirmações mais detalhadas.

c) Pervaporação

Testes de pervaporação também foram realizados para avaliar a permeabilidade da solução modelo isoctano/tolueno (50% em volume). Os resultados estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Percentual de Barreira para os filmes contendo nanopartículas de sílica à 40°C.

Filme	Fluxo (g.mm/m ² .dia)	Efeito Barreira (%)
HDPE	90,64	-
HDPE + 1% SIL	74,38	18%
HDPE + 3% SIL	94,41	-4%
HDPE + 5% SIL	100,14	-10%
MM (SIL)	95,66	-6%

Todos os resultados de barreira foram negativos, com exceção apenas do filme com 1% de sílica, que apresentou barreira de 18% em relação ao HDPE puro. Nesta concentração, a presença de aglomerados não foi tão intensa e as nanopartículas aumentaram a tortuosidade do sistema a ponto de diminuir a difusão e promover barreira, visto que não há variação na sorção dos filmes em relação ao HDPE.

Por sua vez, os filmes contendo 3 e 5% de sílica não tiveram possuíam maior quantidade de aglomerados em um nível que não produziu barreira. O valor negativo do efeito barreira foi próximo a zero (-4% e -10%, respectivamente), evidenciando que as nanopartículas de sílica em composições acima de 3% são quase inertes em filmes de HDPE.

O filme de MM (SIL) também apresentou valor negativo para barreira (-6%), mostrando que não houve efeitos sinérgicos entre o PVA e a sílica para fomentar barreira em filmes de HDPE. Contudo, vale ressaltar que a formulação usada para esse filme não apresentou problemas de processamento durante etapas de prensagem como foi observado para o filme similar contendo negro de fumo (MM (NF)).

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Tabela 23 foi construída a fim de comparar os valores extraídos da literatura com os melhores fluxos encontrados nas três metodologias abordadas, a saber: HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10), T31, HDPE + 3% NF e HDPE + 1% SIL .

Embora as soluções orgânicas utilizadas para aferir a permeabilidade dos filmes não sejam exatamente as mesmas, é possível perceber tendências, visto que os componentes que permeiam são alifáticos ou aromáticos presentes em gasolina. Nota-se que os fluxos obtidos nos filmes deste trabalho revelam efeitos de barreira maiores (isto é, fluxos de permeação menores) do que aqueles que a literatura registra. A exceção fica por conta da patente desenvolvida por MEHRA (1991), onde se utilizou poliamida e PVA, além de um compatibilizante produzido com funcionalização do HDPE por ácido fumárico e obteve permeação de 2,3 (g.mm/m².dia) em solvente orgânico de Xileno/Metanol (90/10).

Para o caso dos filmes formulados com nanopartículas neste trabalho, atingiu-se o valor máximo de barreira com o filme com 3% de negro de fumo (45%), enquanto que as nanopartículas de sílica conferiram barreira máxima de 18% no filme com 1% de sílica. Vale lembrar que, apesar da existência de aglomerados em fotomicrografias da seção transversal nos filmes citados, a barreira pode ser atribuída à tortuosidade dos caminhos difusivos provocada pela presença de nanopartículas, visto que estas não influenciam na sorção em meios orgânicos.

No caso de misturas poliméricas de HDPE com PVA, o filme HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10) apresentou um resultado de barreira expressivo de 30%. Este efeito é atribuído à presença do PVA que reduziu a sorção do filme em solventes orgânicos.

No entanto, a presença de PVA também contribui de modo adverso para a melhoria do efeito barreira, ao reduzir a cristalinidade dos filmes. O aumento de zonas amorfas contribui para aumento da sorção e, portanto para a passagem em maior quantidade de permeantes. Este efeito é percebido nos filmes com reticulação via MAH, para os quais se observa valores de sorção maiores do que para filme de HDPE puro. Ainda assim, a reticulação dos filmes mostra-se mais efetiva ao compensar o efeito da redução da cristalinidade, e conferir um valor de barreira positiva no balanço final dos dois efeitos. O filme mais reticulado (T31) alcançou maior valor de barreira de todos os filmes funcionalizados.

Assim, fica a indicação de que um critério de controle das permeabilidades emergiu desta pesquisa, e que pode ser útil em uma otimização de propriedades envolvendo filmes de misturas de HDPE/PVA, conferindo eventualmente valores ainda maiores de barreira.

Tabela 23: Permeabilidade de filmes poliolefínicos a soluções orgânicas.

Filme ^A	Solução Testada (T = 40°C)	Fluxo (g.mm/m ² .dia)	Referência
HDPE ^B	Isoctano/Tolueno (50% vol.)	80,78	<u>Este Trabalho</u>
LLDPE	Tolueno	1450	(KIM e CHUN, 1999)
HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10)	Isoctano/Tolueno (50% vol.)	56,65	<u>Este Trabalho</u>
T31	Isoctano/Tolueno (50% vol.)	62,90	<u>Este Trabalho</u>
LLDPE/EVOH (90/10)	Tolueno	1050	(KIM e CHUN, 1999)
LLDPE/EVOH (90/10) (com morfologia estirada)	Tolueno	200	(KIM e CHUN, 1999)
HDPE + 3% NF	Isoctano/Tolueno (50% vol.)	44,25	<u>Este Trabalho</u>
HDPE + 1% SIL	Isoctano/Tolueno (50% vol.)	74,38	<u>Este Trabalho</u>
HDPE:PA (90:10)	Gasolina/Metanol (80/10)	120	(YEH <i>et al.</i> , 2001)
HDPE/PA/PVA/Cp ^C (86,5/5,0/5,0/3,5)	Xileno/Metanol (90/10)	2,3	(MEHRA, 1991)

^A Os filmes deste trabalho tiveram permeabilidades medidas por pervaporação, enquanto que os filmes referenciados por tiveram permeabilidades medidas por perda de peso (*weight loss*).

^B Filme testado no sistema [1]

^C Cp (compatibilizante utilizado) = HDPE *funcionalizado* com ácido fumárico.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

É possível fabricar filmes poliméricos a partir de misturas de HDPE/PVA com e sem uma funcionalização com anidrido maleico a partir da técnica de solubilização dos polímeros com posterior secagem e formação de filmes planos em condições de altas pressões e temperaturas. Estas formulações são destinadas a materiais passíveis de serem utilizados na fabricação de tanques de armazenagem de solventes orgânicos, tais como combustíveis para veículos automotivos.

Também é possível se produzir filmes de HDPE com a incorporação de nanopartículas de negro de fumo e sílica, com os mesmos propósitos.

A incorporação de anidrido maleico às misturas de HDPE/PVA permite alterar a permeabilidade dos filmes a solventes orgânicos, como a da solução-modelo isoctano/tolueno (50% em volume), em função do grau de reticulação provocado pela reação entre o anidrido maleico e as hidroxilas do PVA.

Nas condições testadas nesta pesquisa, mostrou-se que podem ser obtidas reduções significativas de permeabilidade a solventes orgânicos com efeito de barreira nos valores de:

- (i) 31% para filmes de HDPE/PVA reticulados com anidrido maleico em razão molar de PVA:MAH (3:1);
- (ii) 30% para filmes com composição HDPE:PEgMA:PVA (80:10:10);
- (iii) 45% para filmes de HDPE contendo 3% de NF; e
- (iv) 18% para filmes de HDPE contendo 1% de sílica.

A caracterização estrutural e morfológica, aliada a medidas de permeabilidade e de sorção de soluções orgânicas e de água pura, permite propor uma interpretação dos efeitos competitivos provocados pela reticulação e pela presença de nanopartículas inorgânicas em termos do mecanismo de transporte sorção-difusão. Análises de infravermelho, que comprovaram reticulação entre MAH e as hidroxilas do PVA,

análises térmicas (DSC e DMA), que evidenciaram reduções de cristalinidade do HDPE na mistura com PVA e um efeito reduzido sobre T_g, e a morfologia revelada por microscopia eletrônica de varredura, são técnicas úteis para orientar as metodologias de alteração das permeabilidades na direção desejada.

Então, os filmes contendo apenas misturas de HDPE/PVA apresentam redução da cristalinidade, mas a hidrofiliabilidade do PVA se mostra efetiva na redução da sorção e redução da permeabilidade a solventes orgânicos. Já, as mudanças estruturais promovidas pelas reações de reticulação nos filmes com MAH compensam o aumento de inchamento e promovem redução nos espaçamentos das cadeias poliméricas, reduzindo a permeabilidade. Por fim, as nanopartículas de negro de fumo e sílica se mostraram eficazes para aumentar a tortuosidade dos caminhos difusivos no sistema de HDPE e, assim, promover redução da permeabilidade pela diminuição da difusão.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando dar continuidade ao trabalho desenvolvido nesta Dissertação, são propostas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- a) Avaliar o efeito da temperatura nos filmes obtidos;
- b) Avaliar a permeabilidade dos filmes obtidos a outros solventes orgânicos e soluções contendo compostos oxigenados (metanol ou etanol);
- c) Estudar melhor a cinética de reação e decomposição do anidrido maleico, trabalhando com outras concentrações;
- d) Investigar o uso de PEgMA com maior porcentagem de meros funcionalizados com anidrido maleico;
- e) Estudar o comportamento mecânico das misturas produzidas a fim de viabilizar o processamento final de peças plásticas;
- f) Estudar outras misturas de HDPE com outros polímeros (PA e EVOH).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. "O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais", *Química Nova*, v. 23, p. 496-503. 2000.

- ALFAIA, R. G. S. M. **Membranas de Matriz Mista Nanoestruturadas para Transporte de CO₂ Facilitado**. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- AMARAL, R. A. **Dessulfurização de Combustíveis por Pervaporação usando Membranas Anisotrópicas Compostas de Poli(uretano)**. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.
- ANDRADE, G. I.; BARBOSA-STANCIOLI, E. F.; MANSUR, A.A. P.; VASCONCELOS, W.L.; MANSUR, H.S. “Small-angle X-ray Scattering and FTIR Characterization of Nanostructured Poly (vinyl alcohol)/Silicate Hybrids for Immunoassay Applications, *Journal of Materials Science*, **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 450–463, 2008.
- ALEXANDRE, M; DUBOIS, P. “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1–63, 2000.
- BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. 2^a Ed., John Wiley & Sons, England, 2004.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 1^a Ed., Editora Artliber, Brasil, 2004.
- CASTILLO-CASTRO, T.; CASTILLO-ORTEGA, M. M.; HERRERA-FRANCO, P. J.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, D. E. “Compatibilization of Polyethylene/Polyaniline Blends with Polyethylene-graft-Maleic Anhydride”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 2895–2901, 2011.
- CHATTERJEE, T.; MITCHELL C. A.; HADJIEV V. G.; KRISHNAMOORTI R. “Hierarchical polymer-nanotube composites”, **Advanced Materials**, v. 19, p. 3850–53, 2007.
- CHERNEV, B. S.; e EDER, G. C. “Side effects in the application of polyamide 6 barrier materials for fuel tanks”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 230–236, 2013.

- CHRISOPOULOU, K.; ANASTASIADIS, S. H. “Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers”, **European Polymer Journal**, v. 47, p. 600–613, 2011.
- CORBIN, G. A.; COHEN, R. E.; BADDOUR, R. F. “Solvent Permeation in Plasma-Fluorinated Polyethylene”, **Journal Applied Polymer Science**, v. 30, p. 1407, 1985.
- DELPHI, **Worldwide Emissions Standards – Passengers Cars and Light-duty Vehicles**, 2015. Disponível em: <<http://delphi.com/docs/default-source/catalogs/delphi-worldwide-emissions-standards-pc-ldv-15-16.pdf?sfvrsn=2>>. Acesso em 16 de julho de 2015.
- DHOOT, S. N.; FREEMAN, B. D.; STEWART, M. E., “Barrier Polymers”. In: MARK, H. F.; BIKALES N. M.; OVERBERGER C. G.; MENGES G., KROSCWITZ J. (eds), **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 4ª Edição, volume 1, New York, USA, John Wiley & Sons Inc., 2014.
- DORIGATO, A.; D’AMATO, M.; PEGORETTI, A. “Thermo-mechanical properties of high density polyethylene – fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment”, **Journal of Polymer Research**, v. 19, p. 9889, 2012.
- EL-TANTAWY, F.; AAL, N. A. "New Gasoline and Gas Barrier from Plasticized Carbon Black Reinforced Butyl Rubber/High-Density Polyethylene Blends", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 1237–1247, 2006.
- EVAL. **European Emission Regulations**, 2014. Disponível em <<http://www.eval.eu/en/applications/automotive/emission-regulations.aspx>>. Acesso em 17 de julho de 2015.
- EVAL EUROPE. **The better barrier for fuel containment**, 2007. Disponível em: <<http://www.evalevoh.com/media/15438/eval%20for%20fuel%20containment.pdf>>. Acesso em 13 de julho de 2015.

- FENG, X.; HUANG, Y. M. “Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review”, **Industrial and Engineering of Chemistry Research**, v. 36, pp. 1048-1066, 1997.
- FILLOT, L.-A.; GHIRINGHELLI, S.; PREBET, C.; ROSSI, S. “Biofuels Barrier Properties of Polyamide 6 and High Density Polyethylene”, **Oil & Gas Science and Technology**, 2014.
- GAGNARD, C.; GERMAIN, Y.; KERAUDREN, P.; e BARRIÈRE, B. “Permeability of semicrystalline polymers to toluene/methanol mixture”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 2727–2733, 2003.
- GOHIL, J. M.; BHATTACHARYA A.; RAY, D. P. “Studies on the Cross-linking of Poly(Vinyl Alcohol)”, **Journal of Polymer Research**, v. 13, p. 161–169, 2006.
- GONG, J.; NIU, R.; TIAN N; CHEN, X.; WEN, X.; LIU, J.; SUN, Z.; MIJOWSKA, E.; TANG, T. “Combination of fumed silica with carbon black for simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene”, **Polymer**, v. 55, p. 2998–3007, 2014.
- GOODSHIP, V.; JACOBS, D. “Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications”, **Rapra Review Reports**, v. 16, n. 12, 2005.
- ISMAIL, H.; NORDIN, R.; AHMAD, Z.; RASHID, A. "Processability and Miscibility of Linear Low-density Polyethylene/Poly(vinyl alcohol) Blends: In Situ Compatibilization with Maleic Acid", **Iranian Polymer Journal**, v. 19, p. 297–308, 2010.
- JANG, J.; LEE, D. K. “Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene/polyvinyl alcohol blend films”, **Polymer**, v. 45, p. 1599–1607, 2004.
- KIM, S. W.; CHUN, Y. H., “Barrier Property by Controlled Laminar Morphology of LLDPE/EVOH Blends”, **Korean J. Chem. Eng.**, v. 16, p. 511-517, 1999.

- KUMAR P. V. A.; VARUGHESE K. T.; THOMAS, S. “Effect of Rubber–Filler Interaction on Transport of Aromatic Liquids through High Density Polyethylene/Ethylene Propylene Diene Terpolymer Rubber Blends”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 6697-6704, 2012.
- KUMAR, S. K.; KRISHNAMOORTI, R. “Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties”, **Annual Reviews of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 1, p. 37–58, 2010.
- LEE, J.; LEE, K. J.; JANG, J. “Effect of silica nanofillers on isothermal crystallization of poly(vinyl alcohol): In-situ ATR-FTIR study”, **Polymer Testing**, v. 27, p. 360–367, 2008.
- LUCAS, E. F, SOARES, B. G. e MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros**, 1^a Edição, E-papers, Brasil, 2001.
- MALLAPRAGADA, S.K.; PEPPAS, N.A. “Dissolution Mechanism of Semicrystalline Poly(vinyl alcohol) in Water”, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 34, p. 1339, 1996.
- MATSUYAMA, H.; TERAMOTO, M.; URANO, H., “Analysis of Solute Diffusion in Poly(vinyl alcohol) Hidrogel Membrane”, **Journal of Membrane Science**, v. 126, pp. 151-160, 1997.
- McKEEN, L. W. **Films Properties of Plastics and Elastomers**, 3^a Edição, Elsevier, 2012.
- MECA – Manufacturers of Emission Controls Association. **Evaporative Emission Control Technologies for Gasoline Powered Vehicles**, 2010. Disponível em: <http://www.meca.org/galleries/files/MECA_Evap_White_Paper_Final.pdf>. Acesso em 15 de julho de 2015.
- MEHRA, V. K. “Process of making laminar articles of a polyolefin and a nylon/polyvinyl alcohol blend”, US5330696 A, 7 Junho, 1991.

- MINICK, J.; MOET, A.; BAER, E. "Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories", **Polymer**, v. 36, p. 1923 -1932, 1995.
- MINUS, M. L.; CHAE, H. G.; KUMAR, S. "Single wall carbon nanotube templated oriented crystallization of poly(vinyl alcohol)", **Polymer**, v. 41, p. 3705-3710, 2006.
- MITTAL, V. "Mechanical and Gas Barrier Properties of Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites: A Review", **The Open Macromolecules Journal**, v. 6, p. 37-52, 2012.
- MULLER-PLATHE, F. "Permeation of Polymers - A Computational Approach", **Acta Polymerica**, v. 45, p. 259, 1994.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization**, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2004.
- OLIVEIRA, D. R. **Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Modificadas por Reticulação e por Incorporação de Nanopartículas de Sílica**. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
- OPHIR, A.; DOTAN, A.; BELINSKY, I.; KENIG, S. "Barrier and Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Polymer Blends and Organoclays", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 72–83, 2010.
- PORTO, M. F.; GIROTTO, E. M.; KUNITA, M. H.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. e RADOVANOVIC, E. Atomic force microscopy, scanning electric potential microscopy and contact-angle surface analysis of low-density polyethylene grafted with maleic anhydride, **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 128, p. 86–91, 2004.
- RANGANATHAN, S.; BAKER, W. E.; RUSSELL, K. E.; WHITNEY, R. A. "Peroxide-Initiated Grafting of Maleic Anhydride onto Linear and Branched

Hydrocarbons”, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, p. 3817–3825, 1999.

ROGERS, 1968, In: VILANI, C., “Modificação superficial por plasma de rádio frequência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/MTBE” - Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

SAE International, **J2665: Test Procedure to Measure the Fuel Permeability of Materials by the Cup Weight Loss Method**, 2006.

SERPE, G.; HUIBAN, Y.; LYNCH, J.; DOLE-ROBBE, J. P.; LEGEAY, G. “Polyethylene Plasma Fluorination and Permeability Relationships to Methanol-Gasoline Mixtures”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 1707–1715, 1996.

SILVA, L. F. “**Modificação química de membrana comercial de osmose inversa para aumento da resistência a agentes oxidantes**”, Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.

WANG, M.; GRAY, C. A.; REZNEK, S. R.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y., “Carbon Black”. In: MARK, H. F.; BIKALES N. M.; OVERBERGER C. G.; MENGES G., KROSCWITZ J. (eds), **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 3ª Edição, volume 9, New York, USA, John Wiley & Sons Inc., 1986.

WU, Q.; CHEN, N.; WANG, Q. “Crystallization behavior of melt-spun poly(vinyl alcohol) fibers during drawing process”, **Journal Polymer Research**, v. 17, p. 903–909, 2010.

YEH, J. T.; JOU, W. S.; SU, Y. S. “Permeation barrier properties of polyethylene/modified blends of polyamide and poly(vinyl alcohol) containers against methanol/gasoline fuels”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 2158–2169, 1999.

YEH, J.; WANG, L.; CHEN, K.; e JOU, W. S. “Influence of compositions of modified blends of polyamide/poly (vinyl alcohol) on the methanol/gasoline fuel barrier properties of polyethylene/modified blends of polyamide/poly (vinyl alcohol) bottles”, **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 1891–1900, 2001.

ZELENETSKII, A. N.; VOLKOV, V. P.; ARTEM'EVA, N. Y.; SIZOVA, M.D.; NIKOL'SKAYA, V.P. ; EGOROVA. N. A. “Functionalization of Polyolefins by Reactive Processing”, **Central European Journal Chemistry**, v.3, p. 277–290, 2003.

ZHAO, J.; KANAAN, C.; CLÉMENT, R.; BRULÉ, B.; LENDA, H.; JONQUIÈRES, A. “Permeability of EVOH Barrier Material Used in Automotive Applications: Metrology Development for Model Fuel Mixtures”, **Oil & Gas Science and Technology**, 2013.