

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LETÍCIA NIETO

**DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE AOS VOLÁTEIS ORGÂNICOS DE
UMA BLENDAS POLIMÉRICA DE ALTA BARREIRA**

PORTO ALEGRE

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LETÍCIA NIETO

**DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE AOS VOLÁTEIS ORGÂNICOS DE
UMA BLENDAS POLIMÉRICA DE ALTA BARREIRA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico – Química” do Curso de Química, como requisito parcial para obtenção do grau em Química Industrial

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

M^a. Bárbara Íria da Silva Mano
Co-orientadora

PORTO ALEGRE

2016

AGRADECIMENTOS

Ao professor João Henrique, por ter aceitado o convite de ser orientador deste projeto. Agradeço pela sua disponibilidade, pela troca de conhecimento, pelo incentivo dado nestes últimos meses e por seus questionamentos que me fizeram refletir e querer buscar cada vez mais.

A Bárbara Íria, por seu apoio, principalmente no início da formação deste projeto, pelas oportunidades de discussões, por ter repassado seu conhecimento e dividido sua experiência, tanto profissional como pessoal.

A empresa Braskem, por ter tornado possível a realização deste trabalho através de seus recursos da área de Inovação e Tecnologia. Agradeço também aos integrantes do Centro de Tecnologia e Inovação (CT&I), em especial ao Alexandre Ozório Soares, Marcelo Farah e a Mariele Kaipers Stocker, pela colaboração, apoio e paciência em retirar minhas dúvidas pertinentes.

A minha família e aos amigos, pelo carinho, pela motivação que fizeram com que eu não desistisse dos meus objetivos e pela compreensão de minhas ausências nestes últimos meses. E a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

RESUMO

O mercado de poliolefinas encontra-se em expansão sendo que a demanda de resinas poliméricas nos setores de embalagens e automobilísticos vem crescendo nos últimos anos. O polietileno de alta densidade (PEAD) pode ser aplicado na fabricação de recipientes para armazenamento de produtos agroquímicos e de tanques de combustíveis. Apesar das inúmeras vantagens da aplicação deste material, ele permite a permeação de vapores orgânicos por sua estrutura, podendo acarretar em perdas econômicas e poluição do meio ambiente. Neste projeto tecnológico buscou-se investigar a viabilidade de obtenção de blendas de PEAD com diferentes concentrações de poliamida (PEAD/PA) e de copolímero de etileno e álcool vinílico (PEAD/EVOH) a fim de aumentar a propriedade de barreira. A avaliação da permeação de vapores orgânicos foi feita através do método *Cup Weight Loss Method*, segundo a SAE J2665, no qual utiliza uma mistura 1:1 de tolueno e isooctano. Além disso, as blendas foram caracterizadas via MEV, DSC e Impacto Izod. Todas as blendas produzidas apresentaram um ganho de barreira se comparado ao PEAD puro, porém pode-se observar uma má compatibilização dos polímeros e um decaimento da resistência ao impacto. O melhor resultado foi observado na PEAD/PA (50/50 em porcentagem) na qual apresentou um ganho de barreira de, aproximadamente, 99% e uma morfologia co-contínua. Ao compararmos as blendas obtidas com EVOH com as de PA, observou-se que com uma adição menor de EVOH obtemos uma menor permeação, mostrando assim a maior eficácia deste polímero para potencial aplicação em bombonas agroquímicas e em tanques de combustíveis.

Palavras-chave: PEAD, permeação de vapores orgânicos, blendas poliméricas, PA, EVOH.

ABSTRACT

The polyolefin market has been expanding as the demand for polymer resin in packaging and automotive sectors has been growing lately. The high density polyethylene (HDPE) can be applied in the production of containers for storage of agrochemicals e fuel tanks. Although countless advantages of application this material, it enables the permeation of organic vapor through its structure, which may cause economic losses and environmental pollution. This technological project investigated the viability of obtaining blends of HDPE with different concentration of polyamide (HDPE/PA) and of ethylene vinyl alcohol copolymer (HDPE/EVAL), aiming at enhancing barrier property. The evaluation of permeation of organic vapor was made through the method of *Cup Weight Loss Method*, according to SAE J2665, in which a mixture of toluene and isooctane (1:1) is used. Furthermore, the blends were characterized by SEM, DSC and Impact Izod. All the resulting blends showed a barrier gain, if compared to HDPE pure, but it was observed a bad compatibility between polymers and a reduction in decay impact resistance. The best result was observed for HDPE/PA (50/50 in percentage) which presented a barrier gain of ca. 99% and co-continue morphology. The comparison of the blends bearing EVAL with those with PA, it was observed that with lower addition of EVAL content, the permeation is reduced, showing a larger effectiveness of this polymer for potential application in agrochemical bottles and fuel tanks confection.

Keywords: HDPE, permeation of organics vapor, polymer blends, PA, EVAL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo médio dos principais polímeros no ano de 2012.....	13
Figura 2 - Unidade repetitiva da poliamida 6.6.....	14
Figura 3 - Unidade repetitiva do copolímero de etileno e álcool vinílico.....	15
Figura 4 - Ilustração de uma embalagem multicamada.....	16
Figura 5 - Etapas do processo de permeação de moléculas em um material polimérico.....	18
Figura 6 - Esquema do perfil de rosca utilizado para a extrusão das amostras.....	19
Figura 7 - Montagem do vaso metálico para análise de CPVOC.....	21
Figura 8 - Zonas do gráfico da análise de CPVOC.....	22
Figura 9 - Equipamento de impacto pendular para ensaios de materiais poliméricos.....	18
Figura 10 - Comparativo da permeação de oxigênio com o aumento da umidade.....	20
Figura 11 - Comparativo da permeação de oxigênio com o volume livre de diferentes polímeros.....	25
Figura 12 - Ilustração esquemática da permeabilidade de blendas poliméricas em função da sua morfologia.....	26
Figura 13 - Imagens obtidas das blendas poliméricas via MEV: a) PA 25 com resolução de 1,5kx, b) PA 25 com resolução 5kx, c) PA 50 com resolução de 1,5kx, d) PA 50 com resolução 5kx, e) PA 75 com resolução de 1,5kx, f) PA 75 com resolução 5kx, g) EVOH 25 com resolução de 1,5kx, h) EVOH 25 25 com resolução 5kx.....	27
Figura 14 - Imagem obtida da blenda polimérica EVOH 25 via MEV com magnificação de 13,2kx.....	28
Figura 15 - Tipos de distribuição de fases em blendas poliméricas: a) dispersiva, b) cocontínua.....	28
Figura 16 - Termogramas das blendas: a) PE/PA, b)PE/EVOH.....	29
Figura 17 - Relação gráfica da resistência ao impacto com a concentração de PA ou EVOH na blenda polimérica	30
Figura 18 - Tipos de quebra observadas no ensaio de resistência ao impacto Izod: a) Tipo "C", b) Tipo "P"	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura (° C) das zonas da extrusora para a granulação das amostras.....	19
Tabela 2 - Formulação das blendas poliméricas (%).....	20
Tabela 3 - Coeficiente de permeação e ganho de barreira das blendas poliméricas.....	24
Tabela 4 – Resultados de DSC das amostras produzidas.....	30
Tabela 5 – Custos envolvidos na extrusão e na caracterização das blendas poliméricas.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

EVOH – Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico

PEAD/PA – Blenda polimérica de Polietileno de Alta densidade com Poliamida

PEAD/EVOH – Blenda polimérica de Polietileno de Alta Densidade com Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico

PA – Poliamida

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

M.F.I. – Índice de Fluidez (do inglês, *Melt Flow Index*)

PEgMA – Polietileno grafitizado com Anidrido Maleico

CPVOC – Coeficiente de permeabilidade aos Voláteis Orgânicos

SAE – *Society of Automotive Engineers*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura (acronímia da técnica em português)

DSC – Calorimetria Exploratória de Varredura (acronímia da técnica em inglês)

R² - Coeficiente de Correlação

T_c – Temperatura de Cristalização

T_m – Temperatura de Fusão

ΔH_f – Entalpia de Fusão

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	10
OBJETIVOS	12
OBJETIVOS GERAIS.....	12
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
1.1. POLIETILENO.....	13
1.2. POLIAMIDA.....	14
1.3. COPOLÍMERO DE ETILENO E ÁLCOOL VINÍLICO.....	14
1.4. BOMBONAS AGROQUÍMICAS E TANQUES DE COMBUSTÍVEIS.....	15
1.4.1. Inovações tecnológicas	15
1.4.1.1. Blendas poliméricas.....	16
1.4.2. Propriedade de barreira	17
2. MATERIAIS E MÉTODOS	19
2.1. PREPARAÇÃO DA BLENDA POLIMÉRICA.....	19
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	20
2.2.1. Coeficiente de permeabilidade aos vapores orgânicos (CPVOC)	20
2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
2.2.3. Resistência ao impacto	22
2.2.4. Calorimetria exploratória de varredura (DSC)	23
3. RESULTADOS	24
3.1. COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AOS VAPORES ORGÂNICOS.....	24
3.2. MORFOLOGIA.....	26
3.3. ANÁLISE TÉRMICA.....	29
3.4. RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....	31
4. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROJETO	33
5. CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
ANEXO 1 – PROPRIEDADE DE BARREIRA DE OXIGÊNIO DE DIFERENTES POLÍMEROS	39

INTRODUÇÃO

O interesse por materiais poliméricos tem crescido continuamente em diversos setores, como automotivo, elétrico, eletrônico, de embalagem, de construção, aeronáutica e de utensílios domésticos. O polietileno, tanto de alta densidade (PEAD), como de baixa densidade (PEBD), é o polímero mais produzido no mundo devido ao seu baixo custo e fácil processabilidade. Devido às suas ótimas propriedades mecânicas, tais como alta resistência ao impacto, à tensão, à compressão e à tração, o PEAD é empregado em diversos tipos de frascos e recipientes.

Nas últimas décadas, o PEAD ganhou espaço na confecção de bombonas para o transporte e armazenamento de agroquímicos e na produção de tanques de combustíveis. O uso deste material polimérico tem como vantagens a ausência de corrosão por meio de uma ação química, leveza, versatilidade de formas e *design*, resistência à explosão e ao impacto. Porém, como qualquer material polimérico, o polietileno apresenta uma determinada susceptibilidade ao transporte de massa por sua estrutura, e ao usarmos este polímero na confecção de embalagens, deve-se considerar que haverá permeação de vapores orgânicos através do material devido a sua porosidade e aos espaços intermoleculares. Este fenômeno é conhecido como permeação de vapor e a sua ocorrência pode acarretar desde perdas econômicas, uma vez que o produto teria um menor tempo de armazenamento, até poluição do meio ambiente.

Novas tecnologias para suprir essa deficiência do polietileno vêm sendo estudadas e empregadas nos últimos anos. Uma das alternativas encontradas no mercado é a co-extrusão de multicamadas, processo no qual produz-se um artigo com diferentes camadas de materiais. Geralmente, são aplicadas a partir de três camadas e cada uma delas tem uma função específica, como barreira química e mecânica. Em geral, em embalagens de produtos químicos e agroquímicos, as camadas mais externas são de PEAD e as mais internas de polímeros polares, como por exemplo, o copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) ou poliamida (PA), já que são polímeros com maior resistência à permeação de vapores orgânicos do que o PEAD. Outra solução para diminuir a permeação de vapores orgânicos é a fluoretação. Este método consiste em um tratamento de superfície através da injeção de gás flúor na peça moldada, formando um recobrimento sobre a mesma.

Uma terceira alternativa tecnológica é a utilização de blendas poliméricas, que são misturas de dois ou mais polímeros com o objetivo de obter uma combinação de propriedades

desejadas. Os componentes desta blenda são selecionados de modo a preservar as vantagens de cada polímero para que o material resultante tenha características físicas, químicas e mecânicas melhores do que aquelas com o polímero individual. Ao combinarmos o PEAD com um polímero polar que possua um pequeno volume livre e certa cristalinidade, pode-se melhorar a sua propriedade de barreira. Assim, o escopo do presente projeto tecnológico é combinar o PEAD com EVOH e PA, visando produzir blendas de PEAD/EVOH e PEAD/PA com melhores propriedades de barreira aos voláteis orgânicos se comparado ao PEAD, com potencial aplicação em embalagens para produtos químicos e/ou agroquímicos e como tanques de combustíveis.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O presente projeto tecnológico tem como objetivo geral investigar a viabilidade de obtenção de blendas poliméricas de PEAD com diferentes polímeros polares (EVOH e PA) com potencial aplicação em embalagens para produtos químicos e/ou agroquímicos e como tanques de combustíveis.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

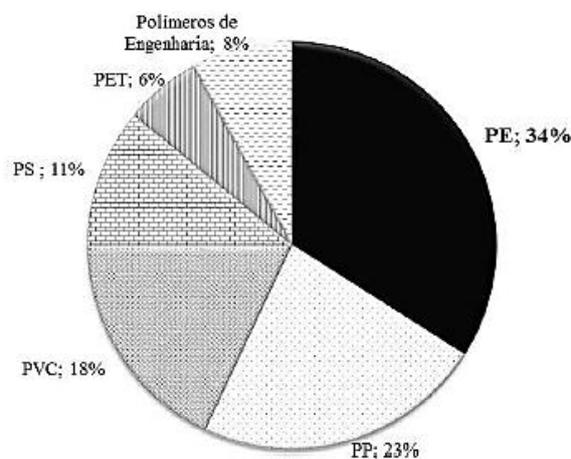
Os objetivos específicos são:

- (i) Avaliar a permeabilidade das blendas poliméricas obtidas aos voláteis orgânicos a fim de verificar a sua eficácia em função do ganho de propriedade de barreira comparado ao polietileno puro;
- (ii) Avaliar as propriedades mecânicas a fim de verificar se a adição de um polímero polar pode prejudicar as boas propriedades do polietileno puro ou afetar o seu balanço de propriedades.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O mercado de poliolefinas cresceu significativamente desde a sua descoberta até os dias de hoje devido a sua versatilidade e facilidade de processamento. O polietileno destaca-se como a resina termoplástica de maior demanda no mundo sendo que no ano de 2012 o seu consumo médio anual foi de aproximadamente 80 milhões de toneladas, representando 34 % do consumo de polímeros (Figura 1).¹

Figura 1: Consumo médio dos principais polímeros no ano de 2012. Retirada da Ref. [1].



Os polímeros de engenharia são aqueles que apresentam propriedades superiores às resinas comuns do mercado.² As poliamidas e o copolímero de etileno e álcool vinílico são polímeros de engenharia largamente aplicados em embalagens devido a, em parte, suas excelentes propriedades de barreira ao oxigênio.³

1.1. POLIETILENO

O polietileno possui a estrutura mais simples entre os polímeros comerciais uma vez que sua unidade repetitiva é composta por moléculas de eteno. Esta resina pode ser classificada em quatro tipos de acordo com suas densidades: polietileno de baixa densidade (910 – 930 kg/m³), polietileno de alta densidade (940 – 970 kg/m³), polietileno linear de baixa densidade (915 – 930 kg/m³) e polietileno de ultra baixa densidade (860 – 915 kg/m³).^{3,4} Essas variações podem ser obtidas através das condições reacionais e do sistema catalítico empregado. Por exemplo, para a polimerização do PEBD são necessárias altas temperaturas e

pressões enquanto que para o PEAD utiliza-se condições mais brandas na presença de catalisadores. Consequentemente, suas propriedades e suas aplicações são diferentes.^{2,4}

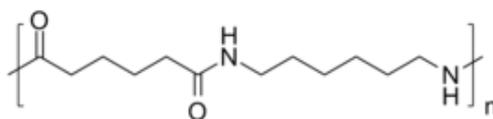
Por ser altamente cristalino, inerte à grande maioria dos produtos químicos e por possuir um bom equilíbrio de propriedades mecânicas, tais como alta resistência ao impacto e à tração, elevada dureza e bom alongamento no ponto de ruptura, o PEAD é empregado em diversos tipos de filmes, frascos e recipientes.^{5,6}

1.2. POLIAMIDA

A poliamida, também conhecida como *nylon*, é um polímero linear que possui um grupo amida como unidade repetitiva separadas por unidades de carbono ligado ao hidrogênio, apresentando, assim, uma sequência carbono-amida-carbono.^{5,6} A classificação da poliamida é feita de modo que identifique os monômeros utilizados na sua policondensação através da adição do número de carbonos dos mesmos ao final da sua nomenclatura usual. Por exemplo, o nylon 6,6 possui dois monômeros de 6 átomos de carbonos nos quais são o ácido adípico e a hexametilenodiamina, conforme a Figura 2.^{5,6,7}

Embora cada tipo de poliamida tenha suas características, há uma similaridade nas suas propriedades. Este polímero possui alta polaridade, boa barreira a gases e aromas, alta resistência mecânica, tais como flexão, resistência ao impacto e abrasão, boa resistência térmica e a produtos químicos. Porém, a poliamida é difícil de ser processada, limitando as suas aplicações. Geralmente, este polímero é aplicado na indústria automobilística, têxtil e na fabricação de embalagens rígidas e flexíveis.^{5,6}

Figura 2 - Unidade repetitiva da poliamida 6.6. Adaptada da Ref. [5].

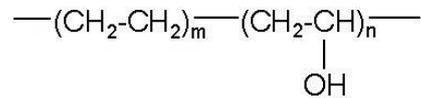


1.3. COPOLÍMERO DE ETILENO E ÁLCOOL VINÍLICO

O copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) é obtido através da hidrólise do copolímero de etileno e acetato de vinila, transformando o grupo acetato em álcool vinílico (Figura 3). As suas propriedades dependem da concentração relativa dos seus comonômeros, porém é característica deste copolímero possuir uma alta barreira aos vapores orgânicos,

óleos, gorduras e ao oxigênio que podem diminuir conforme aumente o conteúdo de etileno em sua composição polimérica.^{5,7}

Figura 3 - Unidade repetitiva do copolímero de etileno e álcool vinílico. Adaptada da Ref. [5].



Na década de 70, a aplicação do EVOH em embalagens que requeriam propriedades de barreira se expandiu rapidamente. No entanto, devido a sua alta higroscopicidade, o seu emprego fica mais restrito a embalagens multicamadas, entre camadas de poliolefinas, de modo a evitar o seu contato com a umidade.⁵

1.4. BOMBONAS AGROQUÍMICAS E TANQUES DE COMBUSTÍVEIS

O armazenamento de agroquímicos é feito em recipientes de diferentes materiais, tais como, vidro, metal e plástico sendo que este último vem se destacando no mercado.⁸ Os tanques de combustíveis até os anos 70 eram produzidos por chapas metálicas recobertas por ligas de chumbo e estanho e, com o avanço da tecnologia, passou a ser substituído por materiais poliméricos.⁹

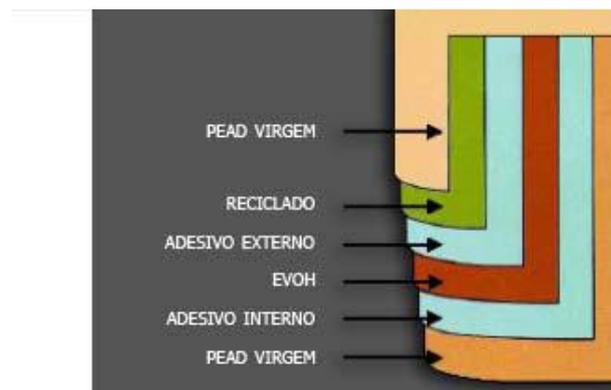
O uso do PEAD para a fabricação de bombonas agroquímicas e de tanques de combustíveis tem como vantagem a ausência de corrosão por meio de uma ação química, baixo custo de produção, leveza, versatilidade de formas e *design*, resistência à explosão e ao impacto.⁹ No entanto, este material possui uma alta permeabilidade aos vapores orgânicos podendo liberar voláteis para o meio externo, indesejáveis para este tipo de aplicação. Esse transporte de massa de vapores ocorre devido à porosidade e aos espaços intermoleculares da poliolefina podendo acarretar em perdas econômicas e poluição ao meio ambiente.^{6,9,10}

1.4.1. Inovações tecnológicas

Novas tecnologias para bombonas agroquímicas e tanques de combustíveis vêm sendo estudadas nos últimos anos a fim de suprir a deficiência de barreira do polietileno. Uma das alternativas encontradas no mercado é a co-extrusão de multicamadas que consiste na produção de várias camadas de dois ou mais tipos de polímeros, obtidos em uma única etapa

de extrusão onde cada material é alimentado em uma camada diferente.^{9,11} Geralmente, as embalagens são fabricadas com pelo menos três camadas a fim de que se formem barreiras químicas e mecânicas, sendo que as mais externas são de PEAD e as mais internas de polímeros polares, como por exemplo, o EVOH, conforme ilustra a Figura 4.⁹ Esta tecnologia além de ser complexa e cara, faz com que o produto final seja não reciclável.¹²

Figura 4 - Ilustração de uma embalagem multicamada. Reproduzida da Ref. [9].



O processo de fluoretação de embalagens também pode ser realizado para diminuir a permeação de vapores orgânicos para o meio externo. Este método consiste em um tratamento de superfície através da injeção de gás flúor na peça moldada, sendo que este possui um custo mais elevado do que a co-extrusão de multicamadas.^{7,9} No entanto, esse custo vem caindo nos últimos anos devido ao avanço da tecnologia.

A modificação do PEAD através da incorporação de outros polímeros que possuam boa propriedade de barreira pode acarretar em um ganho de propriedade para o polietileno.⁷

1.4.1.1. Blendas poliméricas

Conforme a IUPAC, uma blenda polimérica é “uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros” sendo que cada componente é selecionado de modo a conservar as vantagens de cada polímero para que o material resultante tenha características físicas, químicas e mecânicas melhores do que aquelas do polímero individual.^{8,13} Além disso, este material possui como vantagem bom processamento, baixo custo e seu produto final é facilmente reciclável quando comparado a outros processos.¹⁴

A blenda polimérica pode ser preparada através de: mistura mecânica em extrusoras, dissolução com auxílio de um solvente, *látex blending** ou dispersão em outro monômero seguido de uma polimerização. Além disso, elas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo que neste caso pode-se utilizar um agente compatibilizante para melhorar a incorporação dos polímeros.^{15,16}

Nas últimas décadas, as blendas poliméricas vêm sendo usada em diversas aplicações comerciais como, por exemplo, na indústria de embalagens.⁸ Ao combinarmos o PEAD com um polímero que tenha propriedade de barreira, geralmente polímeros polares, pode-se diminuir o problema de permeabilidade de solventes orgânicos dos recipientes plásticos.^{9,17} Esses polímeros polares podem ser mais cristalinos e/ou terem menor volume livre, fatores que contribuem para minimizar os espaços intermoleculares da cadeia, aumentando a propriedade de barreira.

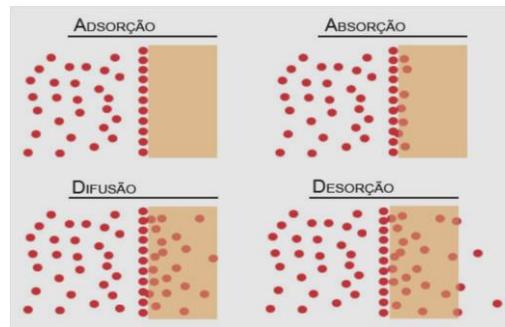
1.4.2. Propriedade de barreira

A propriedade de barreira de embalagem polimérica pode ser definida através da sua capacidade de resistir à absorção ou à liberação de gases, vapores ou líquidos, sendo que essa é inversamente proporcional à permeabilidade sofrida. Essa propriedade é muito importante para embalagens plásticas, uma vez que todos os polímeros possibilitam a permeação. Sendo assim, a propriedade de barreira definirá a perda do produto embalado ou a entrada de contaminantes externos para o mesmo.^{6,7,9}

A permeação de uma molécula pelo polímero ocorre em quatro etapas: (i) adsorção na superfície através de contato direto, (ii) adsorção no volume próximo à superfície por meio dos poros existentes, (iii) difusão através do material devido a um gradiente de concentração, transportando-o para o lado oposto da superfície, e (iv) dessorção na superfície oposta, seguida da evaporação para o meio, conforme ilustra a Figura 5.^{6,9}

* *Látex blending*: técnica de preparação de blendas poliméricas com alta dispersão dos componentes uma vez que utiliza-se o auxílio de tensoativos. Ref. [16]

Figura 5 - Etapas do processo de permeação de moléculas em um material polimérico. Reproduzida da Ref. [9].



A etapa da difusão é de extrema importância, pois é nesta fase que os vapores orgânicos iniciam a sua passagem pela embalagem, chegando ao meio externo.⁹ Este fenômeno se refere ao transporte de massa das moléculas por uma unidade de área sob a influência de um gradiente de concentração, ocorrendo do mais concentrado para o menos concentrado.¹⁸ A difusão depende tanto da concentração das moléculas quanto dos espaços intermoleculares existentes na cadeia polimérica, já que os orifícios existentes favorecem o caminho do permeante.⁶

De um ponto de vista geral, a permeação de uma molécula por meio de um polímero pode ser determinada por fatores termodinâmicos e cinéticos de acordo com a seguinte equação:

$$P = D \times S \quad (1)$$

sendo

P = Coeficiente de permeação;

D = Coeficiente de difusão;

S = Coeficiente de solubilidade.⁶

As características das moléculas que migram pelo polímero tais como tamanho, forma e estrutura química controlam a velocidade da difusão e conseqüentemente da permeação. Além disso, a polaridade das moléculas influencia este fenômeno, uma vez que quanto menor o gradiente de polaridade com o polímero, maior será a sua afinidade com o material e conseqüentemente maior a sua solubilidade.⁶

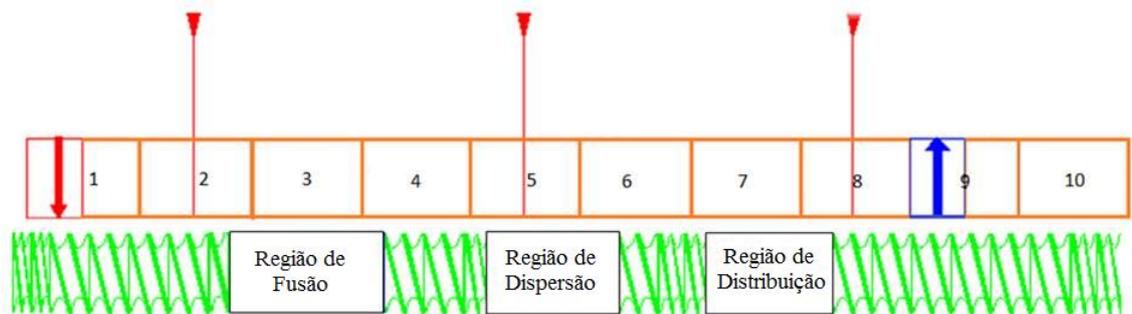
No Anexo 1, podemos observar a propriedade de barreira de diferentes polímeros quando submetidos a um determinado meio. Na literatura há uma carência de dados sobre a propriedade de barreiras aos vapores orgânicos. Assim, este trabalho busca determinar esta propriedade para blendas de PEAD/PA e PEAD/EVOH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. PREPARAÇÃO DA BLENDA POLIMÉRICA

As blendas poliméricas de PEAD/PA e PEAD/EVOH foram preparadas no estado fundido através de uma extrusora de rosca dupla (ZSK18, Coperion, L/D = 40, D = 18 mm) com uma produtividade de 1,5 kg/h. Devido à baixa compatibilidade dos polímeros polares em uso com o polietileno,⁶ utilizou-se um agente compatibilizante e um perfil de rosca com alto cisalhamento, alternando elementos de transporte e de mistura, conforme a Figura 6.

Figura 6 - Esquema do perfil de rosca utilizado para a extrusão das amostras.



Para que ocorra uma melhor fusão e dispersão dos materiais, foram utilizadas temperaturas diferentes em cada zona da extrusora.

Tabela 1 – Perfil de temperatura (° C) da extrusora para a granulação das amostras.

Tipo de amostra	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7
PEAD	180	190	200	210	220	225	230
PEAD/PA	180	190	200	210	220	225	230
PEAD/EVOH	170	180	200	205	215	220	215

PEAD = Polietileno de Alta Densidade; PEAD/ PA = Blenda de Polietileno de Alta Densidade com Poliamida;
PEAD/EVOH = Blenda de Polietileno de Alta Densidade com Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico.

As formulações são descritas na Tabela 2 e compostas por:

i) polietileno de alta densidade, densidade = 0,955 g/cm³, M.F.I = 0,30 g/ 10 min a 190 °C e 5 kg,

- ii) compatibilizante de polietileno grafitizado[†] com anidrido maleico (PEgMA),
- iii) poliamida PA 6,6/6, densidade = 1,12 g/cm³,
- iv) copolímero de etileno e álcool vinílico, densidade = 1,19 g/cm³, M.F.I. = 1,6 g/ 10 min a 190 °C e 2,2 kg.

Tabela 2 - Formulação das blendas poliméricas (%).

Amostra	PEAD (%)	PEgMA (%)	PA (%)	EVOH (%)
PEAD 100	100	-	-	-
PA 25	72	3	25	-
PA 50	47	3	50	-
PA 75	22	3	75	-
PA 100	-	-	100	-
EVOH 25	72	3	-	25
EVOH 100	-	-	-	100

PEAD = Polietileno de Alta Densidade; PEgMA = Polietileno grafitizado com Anidrido Maleico; PA = Poliamida; EVOH = Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

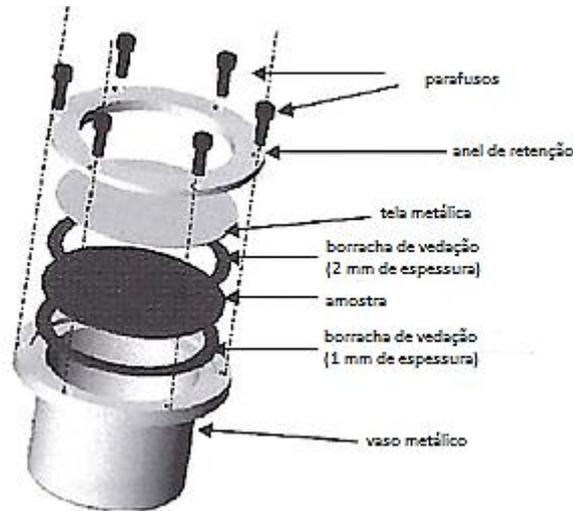
2.2.1. Coeficiente de permeabilidade aos vapores orgânicos (CPVOC)

A análise de permeabilidade aos vapores orgânicos está baseada na solubilidade e na difusão de um determinado vapor orgânico através de um polímero. A técnica empregada neste projeto para a determinação de CPVOC é conhecida como *Cup Weight Loss Method*.¹⁹

Esta análise constitui-se de inserção de uma mistura de solventes orgânicos, solução de tolueno e isooctano (1:1) (MERCK), em um vaso metálico. Sobre este, colocam-se borrachas de vedação e o corpo de prova do polímero, sem que haja contato direto com o líquido, conforme ilustrado na Figura 7. Em seguida, submete-se o sistema a uma temperatura de 60 °C e inicia-se a análise.¹⁹

[†] O termo grafitizado é utilizado para definir a distribuição de diferentes meros (unidade de repetição da cadeia polimérica) em uma cadeia polimérica. Neste caso, ocorre uma ligação covalente de um novo mero sobre a cadeia de um homopolímero. Ref. [2].

Figura 7- Montagem do vaso metálico para análise de TPVOC. Adaptada da Ref. [19].



A avaliação da permeação do solvente é feita por gravimetria, em duplicata de amostra, uma vez que se conhece o peso inicial do sistema que sofre perda de massa devido à permeação. O resultado é calculado através da seguinte fórmula:

$$A^{t'} = A^t - B_m^t \quad (2)$$

sendo

$A^{t'}$ = perda de solvente pela amostra (g), no determinado tempo t, com fator de correção do branco[‡];

A^t = perda de solvente pela amostra (g), no determinado tempo t;

B_m^t = perda média de solvente pelo branco (g), após t horas na estufa.¹⁹

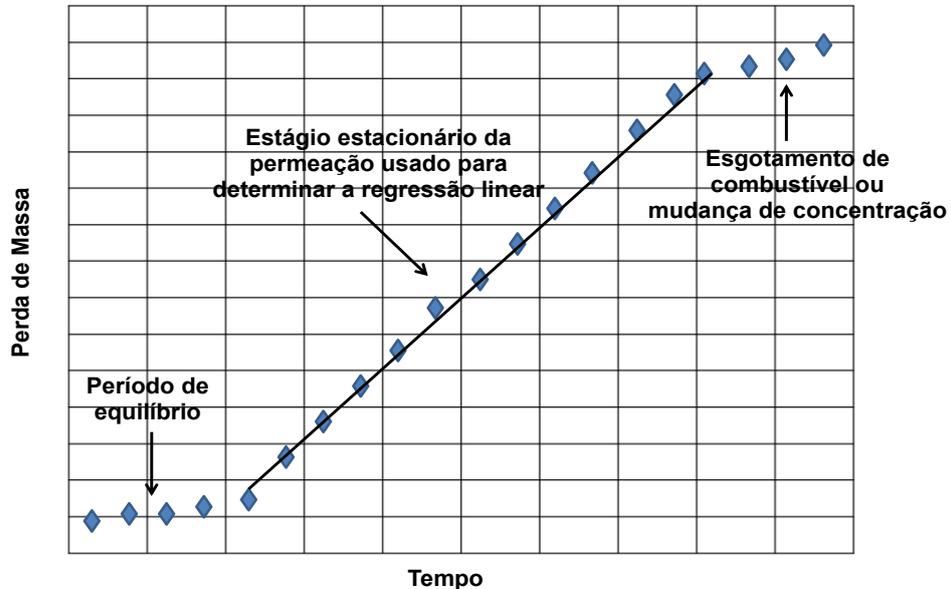
Assim é possível obter um gráfico da perda de massa em função do tempo, possibilitando a determinação da taxa de permeação aos vapores orgânicos. O teste é encerrado quando a regressão linear dos dados exibe um fator de determinação (r^2) maior que 99 %, consideradas, no mínimo, 10 medidas consecutivas.¹⁹ O coeficiente de permeabilidade é calculada através do coeficiente angular da reta e da área de permeação do corpo de prova.

Na avaliação da permeabilidade de um material é comum que o seu comportamento inicial não seja o mesmo de quando atingido o equilíbrio, pois é necessário certo período de tempo de exposição para que ocorra a migração do solvente para atingir o seu valor em estado

[‡] O branco consiste em um sistema igual ao representado na Figura 9, porém substituindo a amostra por um material de alta barreira, no caso, uma placa metálica. Assim, pode-se avaliar a vedação do sistema. Ref. [19]

estacionário depois da primeira exposição. Então, para determinação da propriedade de barreira utiliza-se somente o estado estacionário linear da permeação, conforme mostrado na Figura 8, descartando os primeiros resultados.¹⁹ Para o sistema estudado foram, em geral, descartado os dados dos três primeiros dias de avaliação.

Figura 8 - Zonas do gráfico da análise de CPVOC. Adaptada da Ref. [19].



2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

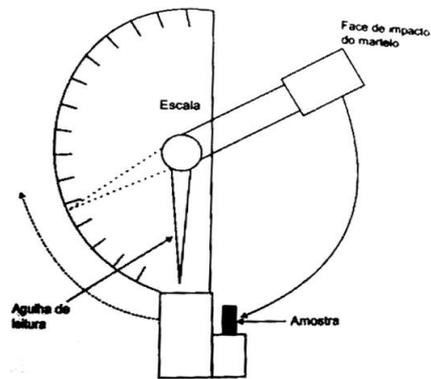
A morfologia foi determinada através do microscópio eletrônico de varredura, capaz de produzir imagens de alta resolução de uma região de interesse.²⁰ As amostras foram preparadas via fratura criogênica de uma placa, previamente prensada, seguida de metalização com ouro. As análises foram realizadas em MEV da marca Zeiss, modelo EVO MA-10.

2.2.3. Resistência ao impacto

A resistência ao impacto é uma das principais análises das propriedades mecânicas feitas para embalagens e tanques de combustível. Esse ensaio fornece informações da capacidade do material absorver e dissipar energia por meio de um choque até a sua fratura. Assim, é possível avaliar o comportamento dúctil-frágil e sua resistência quando submetida a um impacto.^{5, 20} O método utilizado para a análise de resistência ao impacto nesse trabalho é conhecido como *Izod* no qual consiste no impacto exercido por um pêndulo de massa e

comprimento conhecidos sobre a amostra, conforme a Figura 9.²⁰ Os corpos de prova foram preparados previamente por prensagem e usinagem e analisados em temperatura ambiente.

Figura 9 - Equipamento de ensaio de impacto pendular para ensaios de materiais poliméricos. Retirada da Ref. [20].



2.2.4. Calorimetria exploratória de varredura (DSC)

A análise de DSC constitui-se de uma análise térmica muito utilizada para a caracterização de polímeros. Através dela é possível obter dados como a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_f).²¹ A cristalinidade das blendas poliméricas foi calculada através da seguinte relação:

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

sendo

X_c = Teor de cristalinidade;

ΔH_f = Calor de fusão do polietileno na blenda (área da curva endotérmica);

ΔH_f° = Calor de fusão do polietileno completamente cristalino ($286,18 \text{ J.g}^{-1}$);

C = Concentração de polietileno na blenda.^{8,21}

As análises foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura modelo Q20 (TA Instruments) sob atmosfera inerte de N_2 , com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e faixa de temperatura entre -85 e $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes para eliminação da história térmica, sendo que apenas o segundo aquecimento foi considerado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AOS VAPORES ORGÂNICOS

A adição de poliamida e de copolímero etileno e álcool vinílico em uma matriz de polietileno de alta densidade acarretaram em ganho de barreira aos vapores orgânicos, conforme a Tabela 3. Isso se deve ao fato que a adição de uma fase polar em uma matriz de PEAD diminui consideravelmente a permeação de um determinado vapor orgânico que tenha afinidade com o polietileno.²²

Tabela 3 - Coeficiente de permeação e ganho de barreira das blendas poliméricas.

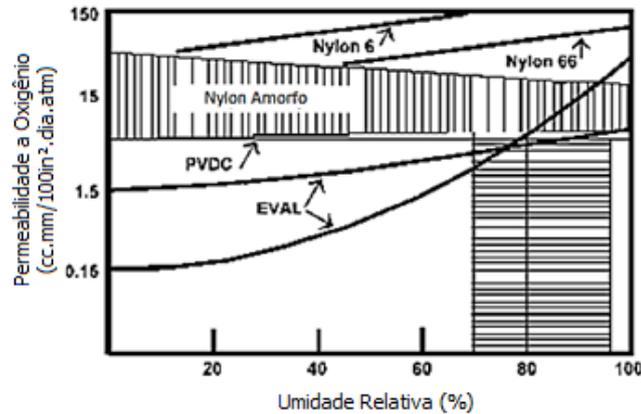
Amostra	Coeficiente de Permeabilidade (g.mm/m ² .dia)		Ganho de Barreira (%)**
	Valor unitário*	Valor médio	
PEAD	234	253	-
	272		
PA 25	161	149	41
	137		
PA 50	2	3,2	99
	4,4		
PA 75	21	23	91
	24		
PA 100	26	53	79
	80		
EVOH 25	96	92	64
	88		
EVOH 100	-	<0,1	> 99%
	-		

* Análise realizada em duplicata de corpo de prova

**O ganho de barreira é calculado tomando-se a permeação do PEAD puro como referência (zero).

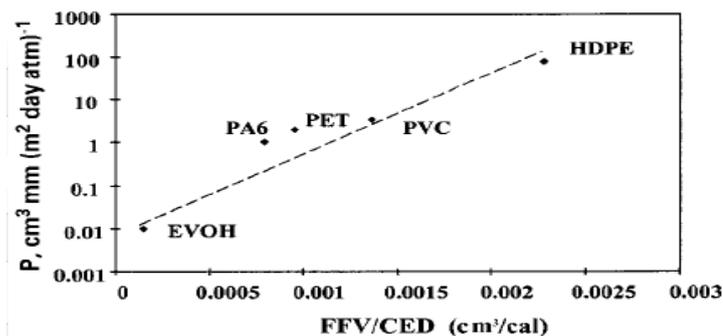
A amostra PA 50 apresentou o melhor resultado, fornecendo 99 % de ganho de barreira. Ao aumentarmos a concentração de poliamida na blenda para 75 % (amostra PA 75), observa-se que há um decaimento na propriedade. Isso pode estar ligado ao efeito de plastificação devido à alta sensibilidade à umidade da poliamida no qual ocorre a incorporação de água entre as cadeias poliméricas, aumentando, assim, o seu volume livre.^{22,23} Na Figura 10, observa-se que o aumento da umidade presente no polímero acarreta uma maior permeabilidade de oxigênio para diferentes tipos de poliamidas.

Figura 10 - Comparativo da permeação de oxigênio com o aumento da umidade. Adaptada da Ref. [7].



O método não foi sensível para detectar a permeação do EVOH puro (amostra EVOH 100), podendo-se concluir que esse polímero possui uma permeação inferior ao limite de detecção do método, dado pelo branco ($< 0,1 \text{ g.mm/m}^2.\text{dia}$). É possível verificar, no entanto, que ele é mais eficiente em barreira que a poliamida, para a qual obteve-se barreira de 79%, aproximadamente, comparada ao PEAD puro. Sabe-se que o volume livre de um polímero é um fator que deve ser levado em conta quando se fala sobre propriedade de barreira, uma vez que microcavidades permitem que um determinado vapor permeie mais facilmente pelo polímero. Assim, quanto maior o número e dimensão dessas cavidades, maior deverá ser a permeação.²² Conforme a Figura 11, estudos constataram que as poliamidas possuem um volume livre maior que o EVOH, explicando, assim, o seu pior desempenho em relação à esse último.²² Esse comportamento se propagou para as blendas: ao compararmos blendas de mesma concentração de PA e EVOH (PA 25 e EVOH 25), observa-se que a amostra com o copolímero de etileno e álcool vinílico apresenta um coeficiente de permeação menor que a blenda com a poliamida (maior barreira)

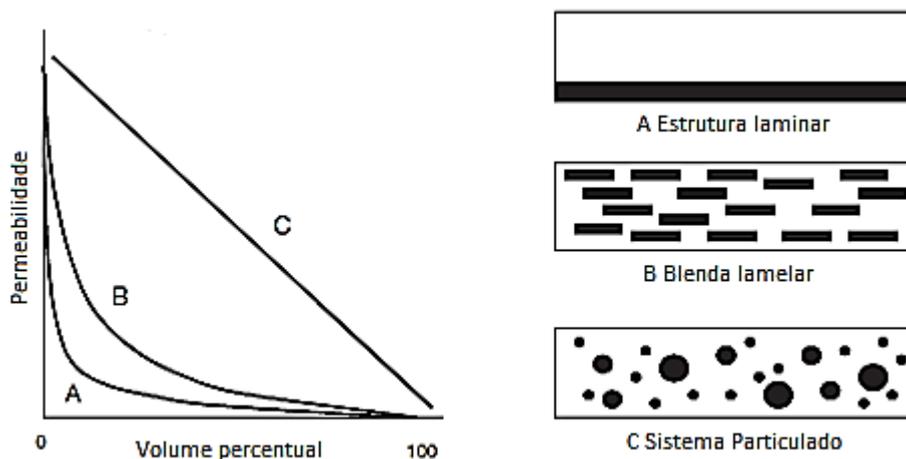
Figura 11 – Gráfico que correlaciona a permeação de oxigênio (P) com a fração de volume livre pela densidade de energia coesiva (FFV/CED) de diferentes polímeros. Adaptada da Ref. [22].



3.2.MORFOLOGIA

A caracterização da morfologia de uma blenda polimérica é de extrema importância, pois é possível avaliar as suas variações microestruturais e a dispersão do polímero adicionado à matriz polimérica.²⁴ Além disso, estudos indicam que a morfologia está diretamente associada com a permeabilidade. Quando há um sistema predominantemente particulado, há a necessidade de um alto volume do polímero polar para aumentar a propriedade de barreira, conforme mostra a Figura 12. Porém, quando obtém-se uma morfologia lamelar há uma diminuição da permeabilidade devido ao impedimento do caminho do permeante por tortuosidade.^{8,25}

Figura 12 - Ilustração esquemática da permeabilidade de blends poliméricas em função da sua morfologia. Adaptada da Ref. [25].



Na Figura 13 pode-se observar que a amostra PA 25 apresentou uma boa dispersão, do tipo aleatória,²⁴ da poliamida na matriz de PEAD aproximando-se de uma forma esférica, podendo ser classificado como um sistema particulado. Já na amostra EVOH 25 observa-se que o copolímero de etileno e álcool vinílico está disperso tanto na forma de esferas como de domínios mais alongados, assemelhando-se a lamelas, sendo que a primeira está em maior concentração. Assim, é possível explicar, também por efeito de morfologia, o maior ganho de barreira na EVOH 25 do que na PA 25. Além disso, em ambas as amostras há partículas dos polímeros polares soltas na matriz e outras que estão emaranhadas por meio de fibras, podendo ser um indício de uma compatibilização heterogênea do sistema (Figura 14).

Figura 13 - Imagens obtidas das blendas poliméricas via MEV: a) PA 25 com magnificação de 1,5k× e 5k×, b) PA 50 com magnificação de 1,5k× e 5k×, c) PA 75 com magnificação de 1,5k× e 5k×, d) EVOH 25 com magnificação de 1,5k× e 5k×.

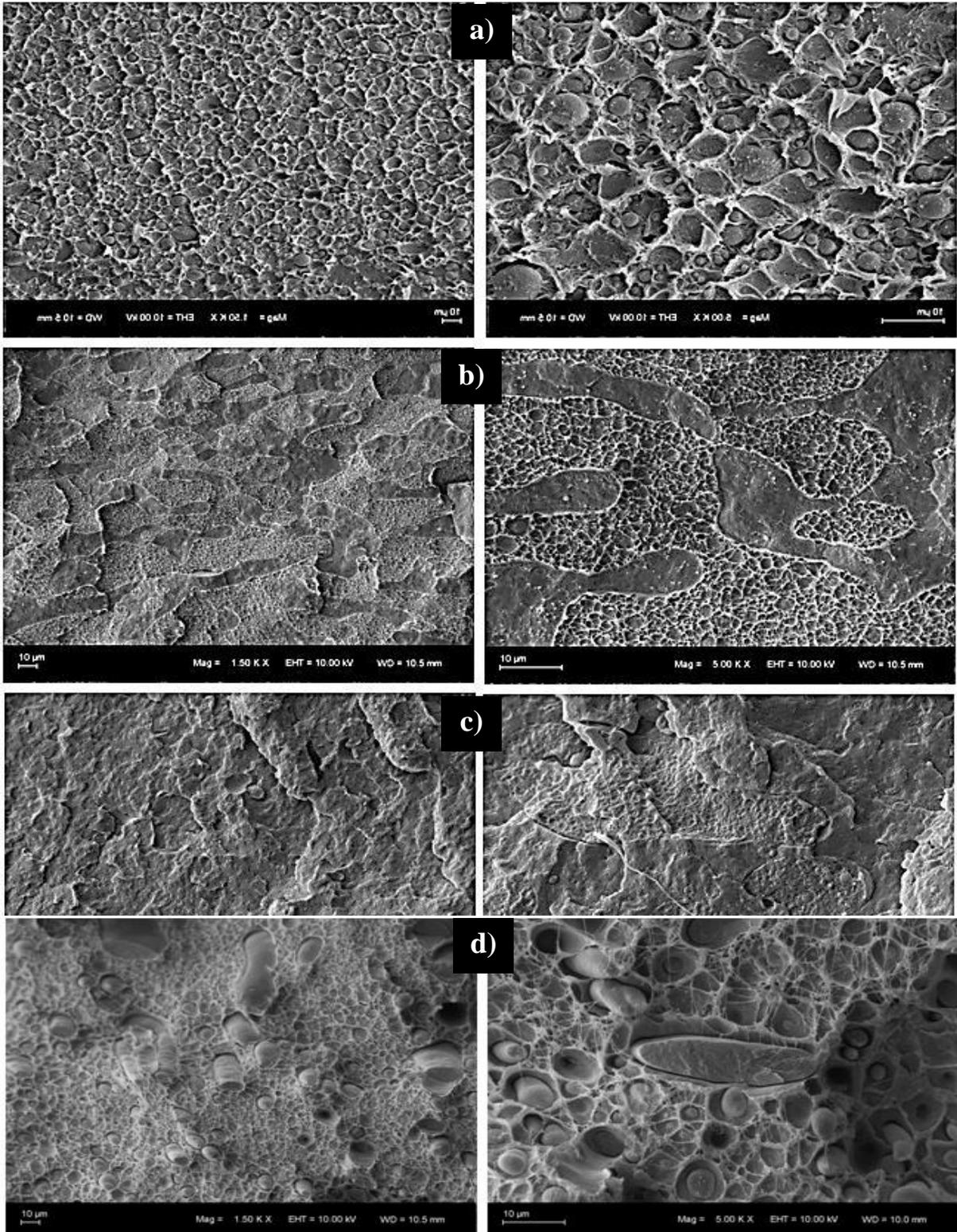
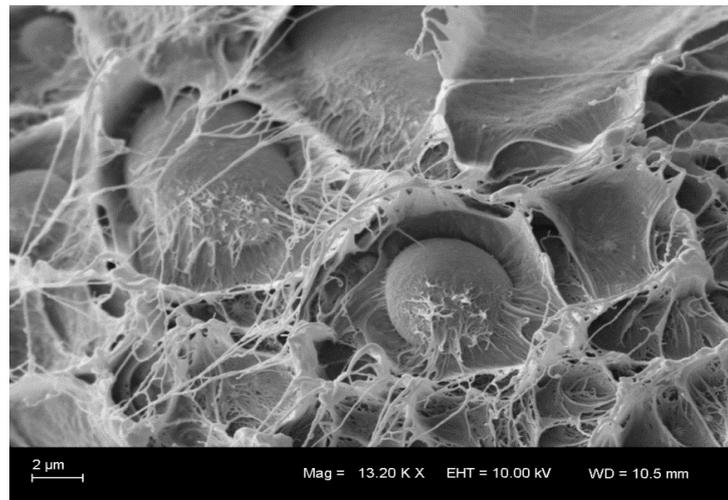
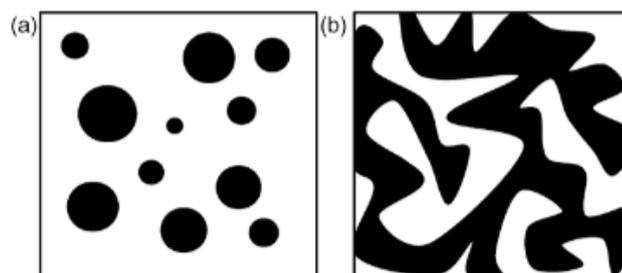


Figura 14 - Imagem obtida da blenda polimérica EVOH 25 via MEV com magnificação de 13,2k \times .



A amostra que obteve melhor propriedade de barreira (PA 50) apresentou uma morfologia cocontínua (Figura 13b). Esta classificação só pode ser considerada quando ambas as fases estão totalmente contínuas e entrelaçadas, ou seja, quando estas fazem parte de uma única estrutura (Figura 15). A morfologia cocontínua pode ocorrer devido ao aumento da concentração de uma fase, onde os seus domínios dispersos tornam-se muito próximos e começam a coalescer até alcançar o ponto de percolação, ou quando a relação de viscosidade dos seus componentes é perto da unidade, proporcionando uma máxima transferência de tensões entre as fases.^{26,27} Como as condições de processamento das blendas de PEAD/PA foram mantidas em todas as amostras, a primeira hipótese seria a que melhor explicaria a formação deste tipo de morfologia. Favis e Chalifoux também observaram a co-continuidade em composição 50% em volume em blendas de policarbonato com polipropileno.²⁸

Figura 15 - Tipos de distribuição de fases em blendas poliméricas: a) dispersiva, b) cocontínua. Adaptada da Ref. [26].



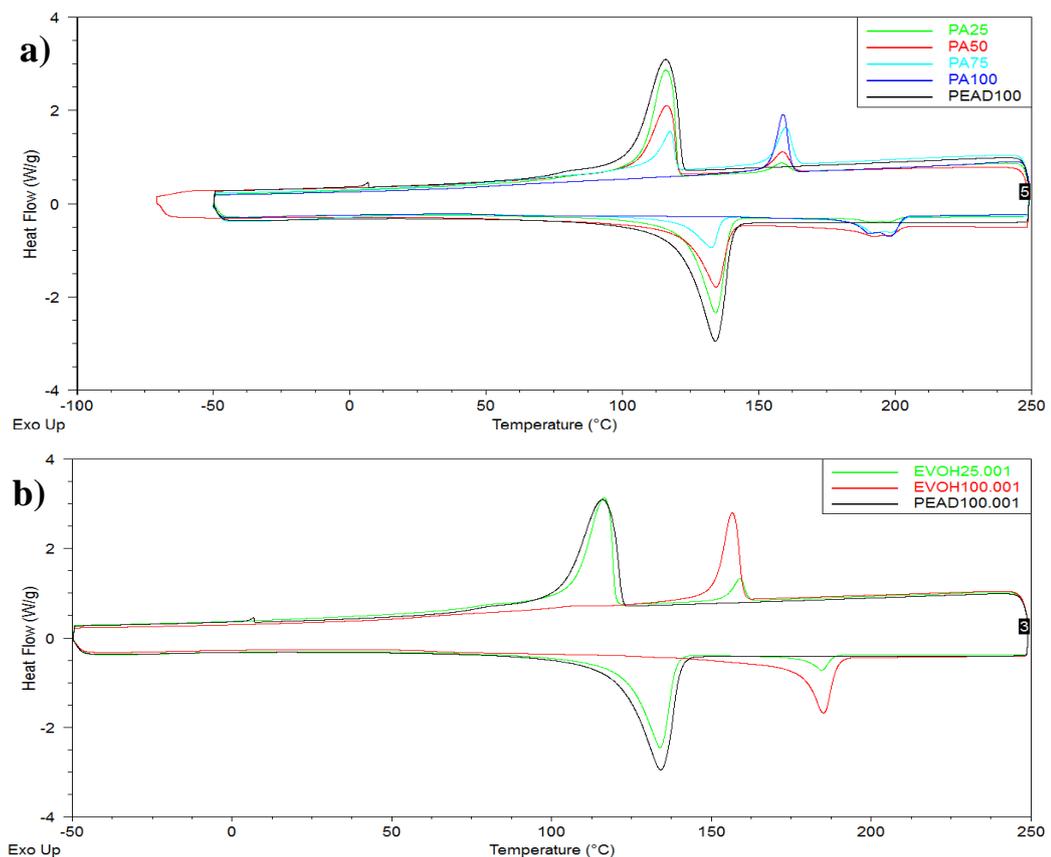
Na amostra PA 75, observa-se uma inversão de fase devido à presença de uma concentração menor de PEAD do que de poliamida (Figura 13c). Além disso, verifica-se que

a morfologia cocontínua encontrada na PA 50 não foi observada neste caso. Moreira *et. all*, relataram, para uma blenda de poliestireno com copolímero de etileno-acetato de vinila, que para concentrações acima de 50 % em massa ocorre a mudança de uma estrutura do tipo cocontínua para outra, do tipo dispersiva.²⁷

3.3. ANÁLISE TÉRMICA

Nas blendas estudadas, pode-se observar a presença da matriz de PEAD e de suas adições através da análise térmica, uma vez que há a indicação de duas temperaturas de cristalização e de fusão nos termogramas (Figura 16).

Figura 16 - Termogramas das blendas: a) PE/PA, b) PE/EVOH.



Quando comparamos com seus polímeros puros, identifica-se a faixa de temperatura para cada polímero e, assim, determinam-se suas respectivas temperaturas de transição (Tabela 4). Nas blendas compostas por PEAD e PA não houve mudanças significativas na Tc

e na T_m com o aumento do teor de poliamida, podendo este ser o indício de uma má compatibilização do sistema e/ou imiscibilidade da blenda.²⁹

Em geral, a cristalinidade da fase poliolefínica diminuiu quando comparado ao polietileno puro, exceto para a amostra PA 50. Dado o comportamento das demais blendas, esperava-se que o PEAD nessa última tivesse uma cristalinidade ainda menor que a obtida, ao contrário do que é observado experimentalmente. A cristalinidade é inversamente proporcional à permeação de vapores, tendo em vista que quanto maior a cristalinidade do material, menor será a difusividade uma vez que os vapores não permeiam pelos cristais, representando barreiras e aumentando a tortuosidade do caminho de difusão.²⁶ Assim, podemos observar que a cristalinidade é um fator que influi na permeação de vapores por meio de um polímero, porém esta não é uma propriedade vital para o ganho de barreira já que a cristalinidade do PEAD puro é maior do que as blendas. Entretanto, esse comportamento pode se somar aos demais efeitos observados, contribuindo para a maior barreira observada para a blenda PA50.

Já para as blendas de PEAD/EVOH não é possível definir o seu comportamento uma vez que há apenas dois pontos de análise.

Tabela 4 - Resultados de DSC das amostras produzidas.

Amostra	T_{c1} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔHf (J/g)	Xc (%)
PEAD 100	116	134	-	-	229	80
PA 25	116	134	158	199	155	72
PA 50	116	134	159	192	106	74
PA 75	118	133	160	193	41	57
PA 100	-	-	159	198	-	-
EVOH 25	116	134	159	185	127	59
EVOH 100			157	185	-	-

T_{c1} = Temperatura de Cristalização do PEAD; T_{m1} = Temperatura de Fusão do PEAD; T_{c2} = Temperatura de Cristalização do polímero polar; T_{m2} = Temperatura de Fusão do polímero polar; ΔHf = Entalpia de Fusão do PEAD; Xc = Grau de Cristalinidade correspondente ao PEAD.

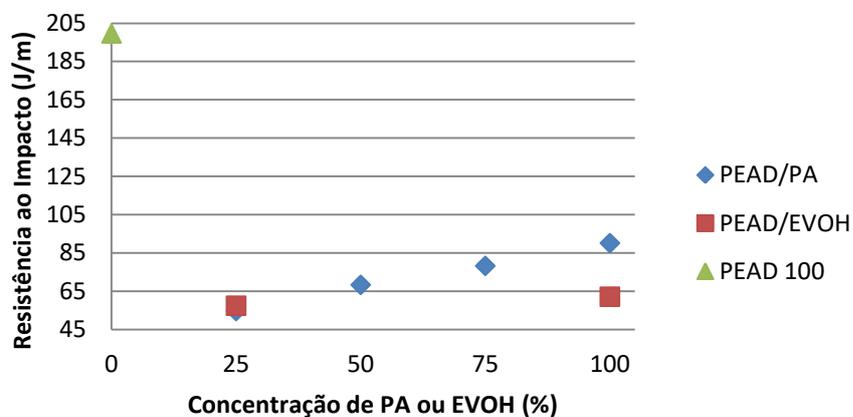
Na Figura 16a é possível observar que na temperatura de fusão da poliamida (198 °C, aproximadamente) tem-se 2 picos, podendo estar relacionado com as diferentes formas cristalinas que são comumente encontradas para as poliamidas, denominadas como α e γ sendo que a forma α é reconhecida como mais estável termodinamicamente.³⁰

3.4. RESISTÊNCIA AO IMPACTO

A propriedade de impacto de um material polimérico está diretamente relacionada à sua tenacidade.^{1,2} Na Figura 17, observa-se que as blendas de PEAD/PA são mais frágeis que as resinas puras, evidenciando uma transferência ineficiente de tensões entre as fases, fazendo com que a combinação dos dois polímeros tenha um efeito antagônico para essa propriedade. É possível observar que há uma tendência linear no aumento da sua resistência com o aumento da concentração de poliamida, aproximando-se da resistência ao impacto da PA pura. A queda da resistência ao impacto nas blendas analisadas pode ser explicada pela má compatibilização do sistema, uma vez que causaria interações fracas entre as fases fazendo com que as propriedades mecânicas sejam inferiores àsquelas dos seus polímeros puros.³¹ Essa incompatibilidade entre as fases foi observada por MEV e DSC.

Já para a blenda com EVOH, também observou-se queda da resistência ao impacto em relação ao PEAD, mantendo-se similar a do EVOH puro.

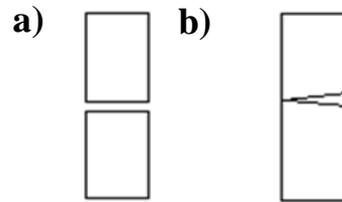
Figura 17 – Efeito da concentração de PA ou EVOH na blenda polimérica na resistência ao impacto resultante.



Quando as amostras foram submetidas ao ensaio, foi possível observar a ocorrência de diferentes tipos de falhas. As amostras PEAD 100, PA 25 e EVOH 25 apresentaram uma falha conhecida como Tipo “P” que consta em uma quebra parcial do corpo de prova com uma fratura de pelo menos 90% da distância entre o entalhe inicial até o lado oposto (Figura 18b). Já nas amostras PA 50, PA 75, PA 100 e EVOH 100 houve uma falha do Tipo “C” sendo essa, uma quebra total do corpo de prova, separando-se em duas partes (Figura 18a).^{1,32} Assim, é possível afirmar que nas blendas que contém uma fração maior de poliolefina, o seu

comportamento foi semelhante ao PEAD puro e nas com concentrações maiores de EVOH ou PA apresentou o mesmo tipo de falha de que seus polímeros puros.

Figura 18 - Tipos de quebra observada no ensaio de resistência ao impacto Izod: a) Tipo "C", b) Tipo "P".
Adaptação da ref. [1].



4. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROJETO

Os custos envolvidos neste projeto tecnológico foram divididos em duas categorias: extrusão e caracterização (Tabela 5). Nestes estão englobados os custos relacionados ao consumo de energia, reagentes e outros materiais necessários para a realização da análise e do preparo dos corpos de provas, manutenção dos equipamentos e a hora do analista.

Tabela 5 - Custos envolvidos na extrusão e na caracterização das blendas poliméricas.

Categoria	Custo por amostra (R\$)	Custo total (R\$)
Extrusão	122	854
Caracterização	848	5935

Não foi possível comparar os custos da extrusão com as demais tecnologias presentes no mercado, uma vez que as suas informações são restritas. Porém, sabe-se que tanto a co-extrusão de multicamadas como a fluoretação são processos que requerem equipamentos extremamente mais caros do que uma extrusora de rosca dupla, como foi usada neste projeto.^{7,9,25}

5. CONCLUSÃO

Com os resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que a adição de poliamida e de copolímero de etileno e álcool vinílico a uma matriz polimérica de PEAD acarreta uma melhoria na propriedade de barreira aos vapores orgânicos, conforme esperado pelas características dos polímeros utilizados. No entanto, a formulação PA50 apresentou um resultado surpreendente, com ganho de barreira de 99%, aproximadamente. Este resultado pôde ser explicado através, principalmente, da morfologia cocontínua que, para blendas, trata-se de um dos sistemas mais eficazes em agregar propriedade de barreira. Tal morfologia só pode ser obtida em condições especiais de preparo de blendas, como condições de processamento e relação de viscosidade entre as resinas combinadas.

Porém, as blendas propostas apresentaram uma má compatibilização já que as propriedades dos componentes que a constituem se manteve presente, tais como temperatura de fusão, o que pode ter tido influência em outras propriedades, como resistência ao impacto. Tanto nas blendas com poliamida como as com EVOH, observou-se um decaimento na resistência ao impacto quando comparado à poliolefina pura, o que pode dificultar sua aplicação em embalagens que exigem alta tenacidade. No entanto, há possibilidade de melhorar a compatibilização das blendas, reduzindo o impacto da imiscibilidade sobre as propriedades do sistema polimérico. Outro ponto importante é o entendimento dos requisitos de cada aplicação, o que definirá qual o balanço de propriedades necessário.

Além disso, é importante destacar que a amostra EVOH 25 permitiu uma permeação menor de 63,67% com uma adição menor de polímero polar, mostrando assim a maior eficácia deste polímero em relação a poliamida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ FELLOW, R. P. **Polyethylene Fundamentals and Applications**. International Polyolefins Conference. Houston, 2014.
- ² CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- ³ CRIPPA, Agnaldo. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.
- ⁴ COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. de S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e suas Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- ⁵ OLIVEIRA, L. M.; QUEIROZ, G. de C. **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. 1. ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2008.
- ⁶ PEACOCK, A. J. **Handbook of polyethylene: structures, properties and applications**. New York: Marcel Dekker, 2000.
- ⁷ MASSEY, L. K. **Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials**. 2nd. ed. Nova York: Plastics Design Library, 2003.
- ⁸ NUNEZ, R. G. et al. Barrier properties of polyamide-6/high density polyethylene blends. **Polymer Bulletin**, v. 46, p. 323-330, 2001.
- ⁹ RODRIGUES, R. M. **Efeitos da permeabilidade à gasolina em polímeros utilizados para aplicação de tanques de combustível de veículos automotivos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade São Francisco. Itatiba, 2008.

¹⁰ YEH, J. T et all. Influence of compositions of modified blends of polyamide/poly(vinyl alcohol) on the methano/gasoline fuel barrier properties of polyethylene/modified blends of polyamide/poly(vinyl alcohol) bottles. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 1891-1900, 2001.

¹¹ DIETRICH, P. M. **Caracterização de embalagens multicamadas para o uso em *pet food***. Trabalho de conclusão (Bacharelado em Engenharia Industrial Química) – Centro Universitário Feevale. Novo Hamburgo, 2009.

¹² FAISANT, J.B. et all. Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends. **Polymer**, v. 39, n. 3, p. 533-545, 1998.

¹³ IUPAC. Goldbook. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/P04736.html>. Acessado em: 27/09/16.

¹⁴ MITTAL, V.; LUCKACHAN, G. E.; MATSKO, N. B. PE/Chlorinated-PE Blends and PE/Chlorinated-PE/Graphene Oxide Nanocomposites: morphology, phase miscibility, and interfacial interactions. **Macromolecula Chemistry and Physics**, v. 215, p. 255–268, 2014.

¹⁵ UTRACK, L. A. Economics of Polymer Blends. **Polymer engineering and science**, v. 22, p. 1166-1175, 1982.

¹⁶ MANGARAJ, D. Elastomer blends. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 75, p. 365-427, 2001

¹⁷ PAKDAMAN, A. S.; MORSHEDIAN, J.; JAHANI, Y. Effect of organoclay and silane grafting of polyethylene on morphology, barrierity, and rheological properties of HDPE/PA6 blends. **Journal Applied Polymer Science**. 2012, DOI: 10.1002

¹⁸ INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T.L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

-
- ¹⁹ SAE INTERNACIONAL. **SAE J2665**: Test procedure to measure the fuel permeability of materials by the cup weight loss method. 2006.
- ²⁰ CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.
- ²¹ HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- ²² LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. **Materials Science and Technology**, v. 20, p. 1-7, 2004.
- ²³ ZHANG, Z.; BRITT, I. J.; TUNG, M. A. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 1866-1872, 2001.
- ²⁴ PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends**. Volume 1: formulation. New York: Wiley Interscience, 2000.
- ²⁵ LANGE, B. J.; WYSER, Y. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging – a Review. **Packaging Technology and Science**, v. 16, p. 149-158, 2003.
- ²⁶ THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. **Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces**. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
- ²⁷ MOREIRA, A. C. F.; CÁRIO JR., F. O.; SOARES, B. G. Morfologia co-contínua na mistura Poliestireno/Copolímero de etileno-acetato de vinila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 136-146, 2002.
- ²⁸ FAVIS, B. D.; CHALIFOUX, J. P. **Journal P. Polymer**, v. 29, p. 1761-1756, 1988.

²⁹ QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

³⁰ DE OLIVEIRA, M. F. L.; DE OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. A. M. Nanocompositos de poliamida 6 e argila organofílica: estudo da cristalinidade e propriedades mecânicas. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 78-82, 2011.

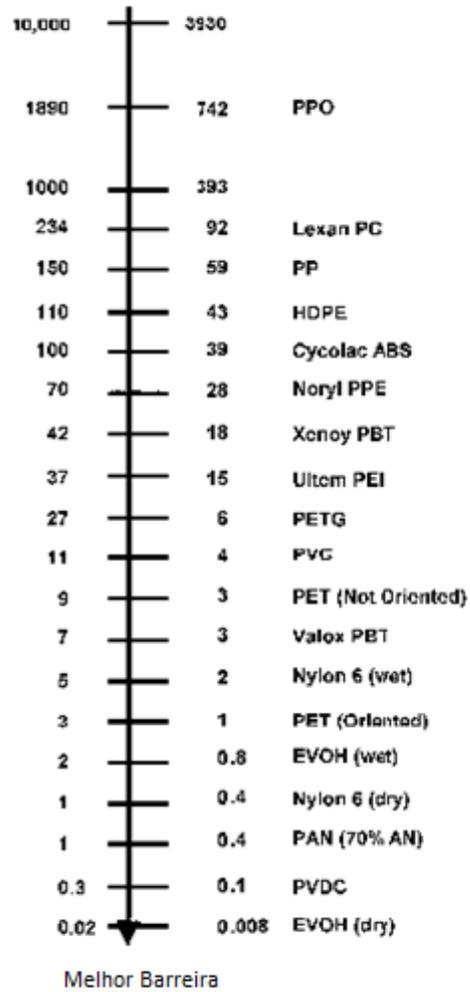
³¹ FONSECA, R. V. **Avaliação de filmes coextrusados de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD usado em embalagens para alimentos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

³² ASTM STANDARDS. **ASTM D256**: Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. 2004.

ANEXO 1 – PROPRIEDADE DE BARREIRA DE OXIGÊNIO DE DIFERENTES POLÍMEROS

cc · mil/24 hr · 100 in² · atm

cm² · mm/m² · day · atm



Adaptada da Ref. [7]