

Efeito dos Solventes Orgânicos sobre o Comportamento Físico-Químico do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polipropileno (PP)

Thieres Magaive Costa Pereira, Eloilson Domingos, Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, Wanderson Romão, Geovane Lopes de Sena
Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo

Denise Rocco de Sena
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo

Resumo: O mercado brasileiro de embalagens empregado ao armazenamento de petróleo e seus derivados vem crescendo a cada ano, sendo constituídas basicamente por polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP). Contudo durante o armazenamento, a matriz polimérica fica exposta ao óleo, comprometendo suas propriedades físicas e consequentemente a durabilidade do material. Portanto, estudos relacionados com a interação entre solventes orgânicos e a matriz polimérica tornam-se importantes. Neste trabalho, a interação do PEAD e PP com diferentes solventes apolares (tolueno, n-heptano, n-decano e n-tetradecano) foram estudadas em função da temperatura (25, 50 e 80 °C). Os valores de ganho de massa, coeficientes de difusão, sorção, permeabilidade e parâmetros de mecanismo de transporte foram calculados. O ganho de massa observado para o PP foi maior do que para o PEAD, em todas as temperaturas, sendo que o tolueno foi o solvente responsável pelo maior ganho de massa, atingindo o equilíbrio em um menor intervalo de tempo. Esse resultado corrobora com os valores de coeficiente de difusão e de permeabilidade, que aumentaram na seguinte ordem: n-heptano > n-decano > n-tetradecano. Uma ordem inversa foi observada para os solventes alifáticos quando os valores de coeficiente de sorção foram calculados. O mecanismo de transporte foi também estudado através da regressão dos dados de sorção, sendo classificado como anômalo.

Palavras-chave: *Polietileno de alta densidade, PEAD, polipropileno, PP, envelhecimento, ganho de massa, difusão, sorção, permeabilidade.*

Effect of Organic Solvents on the Physical-Chemistry Behavior of High Density Polyethylene (HDPE) and Polypropylene (PP)

Abstract: Recently, the Brazilian packing market of polymeric materials applied to storage of petroleum and its derived is growing every year, being basically constituted from two polymers: high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP). However, during the storage process, the polymeric matrix can interact with the oil, thus compromising, its physical-chemical properties and durability. Therefore, it is necessary to study the migration mechanism existent between organic solvents and polymeric materials. In this work, the interaction of HDPE and PP with different organic solvents (toluene, n-heptane, n-decane and n-tetradecane) was studied as function of temperature (25, 50 and 80 °C). Values of weight gain, coefficients of diffusion, sorption and permeability and mechanism of transport were calculated. The values of weight gain for PP were higher than PEAD in all temperatures studied. Among the solvents used, the toluene had the highest weight gain, reaching consequently, an equilibrium plateau in a lower time period. This result is good agreement with the diffusion and permeability coefficients, which the values increased in the following order: toluene > n-heptane > n-decane > n-tetradecane. An appositive behavior was observed for aliphatic solvents when the sorption coefficient values were analyzed. The mechanism of transport phenomenon was also studied, being classified as anomalous transport.

Keywords: *High density polyethylene, HDPE, polypropylene, PP, aging, weight gain, diffusion, sorption, permeability.*

Introdução

O mercado brasileiro de embalagens empregado ao armazenamento de petróleo e seus derivados vem crescendo a cada ano. Durante o período de 2010 até 2012, a demanda anual do mercado de combustíveis e óleos lubrificantes foi superior a 100 bilhões de litros (2010: 105,4 bilhões; 2011: 109,4 bilhões e 2012: 85,4 bilhões^[1]). Conseqüentemente, para atender a demanda de óleos lubrificantes, estão sendo produzidas anualmente cerca de 305 milhões de embalagens, que em sua grande maioria apresentam um volume de 1 L e massa de ≈ 50 g. Essas embalagens são constituídas basicamente por dois polímeros: o polietileno e alta densidade (PEAD) e o polipropileno (PP)^[2]. Contudo durante o armazenamento, a matriz polimérica fica exposta ao óleo, comprometendo assim, as suas propriedades físico-químicas e conseqüentemente a durabilidade do material^[3-5]. Portanto, estudos relacionados com a interação entre solventes orgânicos e a matriz polimérica tornam-se importantes.

A degradação do PEAD e PP podem ocorrer principalmente por três mecanismos: i) fotodegradação – degradação química induzida pela presença da luz catalisando a deterioração progressiva das propriedades mecânicas, da massa molar e o aumento da cristalinidade^[6]; ii) termomecânica - mecanismo de cisão de cadeia através da tensão provocada por elementos da rosca catalisada pela temperatura^[7]; e iii) físicos - *stress cracking*, no qual há perda das propriedades mecânicas e formação de fissuras; e processos de migração, onde os fenômenos de difusão e sorção de um líquido em uma matriz polimérica causam um envelhecimento físico^[5]. Envelhecimentos físicos ocorrem isentos de degradação química^[8].

A difusão, sorção e a permeabilidade são processos de transporte que podem provocar um envelhecimento físico quando um polímero como PEAD ou PP entra em contato com solventes orgânicos^[5,9-12]. Em uma interação desses polímeros com a fase líquida, as moléculas de solvente se difundem no volume livre existente entre as cadeias da matriz polimérica, sem que ocorra qualquer reação química. Dessa forma, a simples difusão de um líquido caracteriza o envelhecimento físico. Esse mecanismo de difusão dependerá principalmente da morfologia do polímero, do grau de cristalinidade e do grau de reticulação^[5]. A interação entre um polímero e um líquido pode ser estimada pela equação de Flory-Huggins:

$$X_{sp} = V/RT \cdot |\delta_p - \delta_s|^2 \cdot X_s \quad (1)$$

sendo X_{sp} = o coeficiente de interação da afinidade de um polímero com um solvente; V = volume molar do solvente ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$); R = constante dos gases perfeitos ($\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$); T = temperatura (K); δ_p = parâmetro de solubilidade do polímero ($\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$; δ_s = parâmetro de solubilidade do solvente ($\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$; X_s = termo de entropia (≈ 0.34). Em geral, se a diferença $|\delta_p - \delta_s|^2$ é pequena, a afinidade líquido-polímero será alta e o fenômeno de difusão do líquido dentro da matriz

polimérica será favorecido. Por outro lado, se esta diferença for grande, a difusão será reduzida.

Alguns estudos de envelhecimento físico por processos de migração são reportados na literatura. Em 2002, Sauvant-Moynot et al. monitoraram a variação da temperatura de transição vítrea, T_g , em função do tempo para o polímero éter de polifenileno exposto à água do mar a 160 °C por um período de 50 dias. Uma redução na T_g foi observada, sendo atribuída ao fenômeno de plastificação^[13]. Em 2004, Earl e Shenoj avaliaram a evolução do módulo de armazenamento, de perda, o $\tan\delta$ e da T_g para espumas de poli(cloreto de vinila) quando envelhecidos em meio aquoso a 40 e 60 °C. Novamente, fenômenos de plastificação induziram a uma redução progressiva do $\tan\delta$ e da T_g ^[14]. Um similar comportamento foi também observado por Guermazi et al. para amostras de PEAD envelhecidas em água destilada e em água do mar simulada (temperatura de 70 °C) e alterações em suas propriedades mecânicas como a redução do módulo elástico, resistência à tração e resistência ao desgaste foram reportadas^[3]. Obasi et al. estudaram o mecanismo de difusão e sorção do tolueno em blendas de polietileno de baixa densidade/borracha natural, PEBD/NR, em função da temperatura (35, 55 e 65 °C) e do tempo de envelhecimento (0 a 7 h)^[4]. Um respectivo aumento no ganho de massa e conseqüentemente, do coeficiente de difusão, sorção, e permeabilidade, foi observado quando a porcentagem de NR aumentou na blenda de PEBD/NR (25/75 wt % para 75/25 wt %). Em 2010, Torres e D'Almeida estudaram os efeitos causados por um fluido parafínico sobre as propriedades físico-químicas de dutos de PEAD. Os dutos foram induzidos por processos de plastificação e deformação^[5]. Posteriormente, Ulloa-Habas et al. avaliaram além de fluidos parafínicos, a influência de fluidos aromáticos em contatos com o PEAD. Os fluidos eram absorvidos na matriz polimérica devido a um processo de plastificação. Conseqüentemente, espécies de baixa massa molar eram extraídas da matriz polimérica provocando o enrijecimento gradativo do termoplástico^[15].

Alguns trabalhos são reportados na literatura estudando o efeito de solventes em embalagens de PP^[16,17]. Zaki et al. monitoraram o efeito da absorção de solução aquosa de acetato de *n*-pentil em embalagens de PP usando medidas de calorimetria diferencial de varredura. Eles observaram que a taxa de absorção e tempo necessário para que o equilíbrio de saturação seja atingido são influenciados pela temperatura de envelhecimento. Além disso, um aumento da temperatura de fusão e redução da temperatura de cristalização em função do tempo de envelhecimento foi observado. A cristalinidade era também alterada quando a concentração de *n*-pentil acetato era variada^[16].

Neste trabalho, a interação do PEAD e PP com diferentes solventes apolares (tolueno, heptano, decano e tetradecano) foram estudadas em função da temperatura (25, 50 e 80 °C). Os valores de coeficientes de difusão, sorção e permeabilidade foram calculados. A partir da regressão dos dados de sorção, estudos sobre o mecanismo de transporte são discutidos. Os solventes parafínicos e aromáticos escolhidos para o desenvolvimento

* Em 2012 os dados são referentes ao período de janeiro a setembro.

deste trabalho representam um sistema homogêneo e monofásico e estão presentes na composição química de óleos lubrificantes. Portanto, os resultados obtidos podem representar um modelo simples para entender o comportamento desses polímeros em contato com petróleos leves, médios, pesados e derivados.

Procedimento Experimental

Materiais e reagentes

Amostras de PEAD e PP, na forma de placas $2 \times 1 \text{ m}^2$ foram fornecidas pela empresa EPLASS Comercial Ltda. e caracterizadas via calorimetria diferencial de varredura em um equipamento da TA Instruments modelo MSQ200. As amostras de PEAD e PP apresentaram: i) cristalinidade (X_c): PEAD = 66,7% e PP = 40,4%; temperatura de fusão: PEAD = 133 °C e PP = 166 °C; e temperatura de cristalização: PEAD = 120 °C e PP = 115 °C. Os valores de X_c para o PEAD e PP foram obtidos a partir da Equação 2 onde o ΔH_c corresponde à entalpia de cristalização e ΔH_0 a entalpia de cristalização para o PEAD e PP com $\approx 100\%$ de cristalinidade (ΔH_0 para o PEAD = 290 J/g^[8]; e ΔH_0 para o PP = 190 J/g^[18]).

$$X_c = \Delta H_c / \Delta H_0 \quad (2)$$

Os corpos de prova foram cortados, apresentando uma dimensão final de $30,0 \times 10,0 \times 5,0 \text{ mm}^3$. Os solventes utilizados foram *n*-heptano, *n*-decano, *n*-tetradecano e tolueno (grau de pureza P.A., VETEC S.A, RJ - Brasil) foram usados para os ensaios de envelhecimento.

Ensaios de envelhecimento

Os ensaios de envelhecimento acelerado, realizados em triplicata, foram utilizados para simular as condições ambientais de armazenamento. Eles foram realizados por um período de 150 dias, onde corpos de prova de PEAD e PP foram imersos em *n*-heptano, *n*-decano, *n*-tetradecano e tolueno à pressão atmosférica, sendo condicionados dentro de frascos de 50 mL a temperaturas de 25, 50 e 80 °C no interior de estufas (marca Nova Ética, modelos 400/2 ND e 440/2D). O volume total de armazenagem dos corpos de prova foi mantido constante. O monitoramento da variação da massa, Q_t , foi realizado periodicamente para estudar o mecanismo de absorção do solvente durante o período de imersão. Após cada retirada, os corpos de prova foram secos com papel adsorvente e expostos ao ar livre pelo período de 30 minutos. Este período era necessário para que houvesse a volatilização total do solvente da superfície do corpo de prova. Posteriormente, as massas das amostras foram medidas usando uma balança analítica Sartorius modelo TE214S com precisão de 0,1 mg. Os valores de Q_t ao longo do envelhecimento foram calculados a partir da Equação 3^[3,5,19]:

$$Q_t = [(M_w - M_0)/M_0].100 \quad (3)$$

onde M_w corresponde à massa do corpo de prova após um determinado período de envelhecimento e M_0 corresponde à massa inicial do corpo de prova.

A partir dos dados experimentais obtidos pelas curvas de absorção, o coeficiente de difusão, D , e sorção, S , foram calculados a partir da Equação 4 e 5^[4,20]:

$$D = (\pi/4).(L^2/t).(Q_t/Q_\infty)^2 \quad (4)$$

$$S = M_\infty/M_0 \quad (5)$$

Note que D é uma função da espessura do corpo de prova (L), do tempo (t), da variação da massa de solvente absorvida (Q_t) e variação da massa de solvente absorvida no equilíbrio (Q_∞). Enquanto que S é função apenas da massa de solvente absorvida no equilíbrio (M_∞) e da massa inicial do corpo de prova (M_0).

A partir das Equações 4 e 5, pode-se estimar o coeficiente de permeabilidade, P (Equação 6)^[4] e parâmetros de mecanismo de transporte (Equação 7)^[4]:

$$P = D.S \quad (6)$$

$$\log(Q_t/Q_\infty) = \log k + n.\log t \quad (7)$$

Sendo Q_t o quociente da relação da massa absorvida e massa inicial há um tempo t e M_∞ a massa no equilíbrio de saturação. O termo k é uma constante que depende da morfologia do polímero e da interação polímero-solvente. O valor do termo n determina o mecanismo de transporte dos solventes ao longo da matriz polimérica. Quando $n < 0,5$, o sistema é regido pelo modelo de transporte Fickiano; se $n > 1,0$ o sistema indica um comportamento de relaxação controlada, e quando um valor intermediário existir, $0,5 < n < 1,0$, o sistema apresenta um comportamento de transporte anômalo^[4]. Os valores de n e k foram obtidos a partir da regressão de $\log(Q_t/Q_\infty)$ em função de $\log t$.

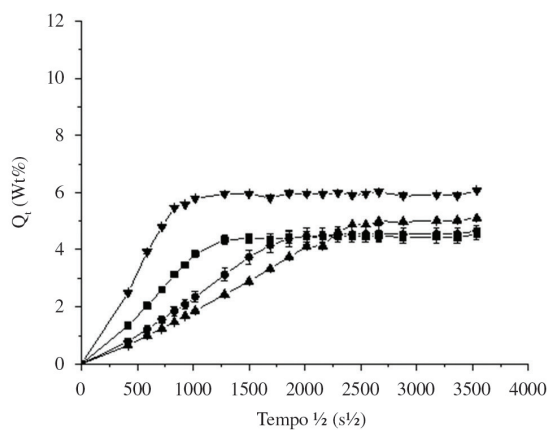
Resultados e Discussões

A variação de Q_t em função da raiz quadrada do tempo, $t^{1/2}$, (processo de difusão Fickiana^[3,5]) para os polímeros PEAD e PP são mostrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. O efeito dos solventes apolares *n*-heptano, *n*-decano, *n*-tetradecano e tolueno às temperaturas de 25, 50 e 80 °C foi analisado. Em todos os casos, a curva $Q_t \times t^{1/2}$, apresentou um aumento exponencial, onde o patamar de equilíbrio, $t_{\text{equilíbrio}}^{1/2}$, é dependente da temperatura. Nas Figuras 1 e 2, o $t_{\text{equilíbrio}}^{1/2}$ no qual a curva atinge o patamar a 25 (Figuras 1a e 2a), 50 (Figuras 1b e 2b) e 80 °C (Figuras 1c e 2c) foi de aproximadamente 2000 (Figuras 1a e 2a), 750 (Figuras 1b e 2b) e 500 s^{1/2} (Figuras 1c e 2c), respectivamente. Esses resultados são similares para ambos os polímeros. A única exceção é para o solvente tolueno, onde $t_{\text{equilíbrio}}^{1/2}$, em geral, é sempre menor ($t_{\text{equilíbrio}}^{1/2} = 1000, 500 \text{ e } 250 \text{ s}^{1/2}$ a 25, 50 e 80 °C para o PEAD, respectivamente, Figura 1c). Portanto, de um modo geral pode-se afirmar que o aumento da temperatura tende a deslocar o $t_{\text{equilíbrio}}^{1/2}$ para valores menores.

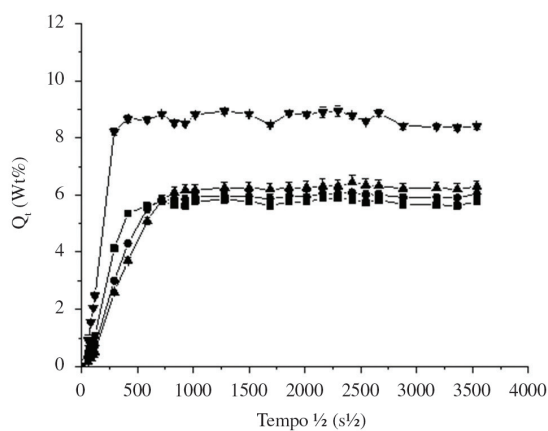
Em 2010, Ulloa-Habas et al. estudaram o envelhecimento do PEAD em contato com gasóleo durante 150 dias a 25 °C. Eles observaram um $t_{\text{equilíbrio}}^{1/2} = 2078 \text{ s}^{1/2}$ ^[15]. Esses resultados são similares ao

PEAD envelhecido pelos solventes n-heptano, n-decano, n-tetradecano, Figura 1a. Portanto, os resultados apresentados nesse trabalho podem ser extrapolados para combustíveis e óleos lubrificantes.

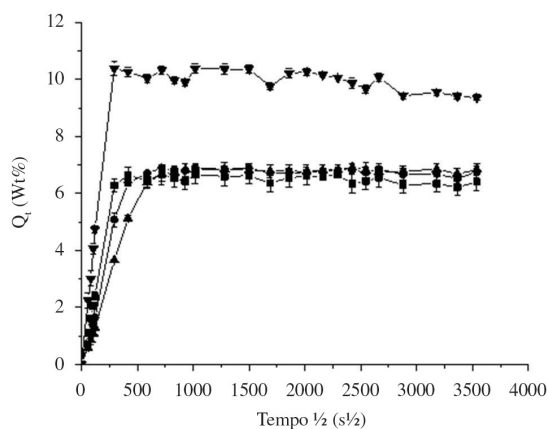
A curva $Q_t \times t^{1/2}$ pode ser analisada em duas partes: (i) pelo crescimento inicial e (ii) pelo patamar de equilíbrio.



(a) 25 °C



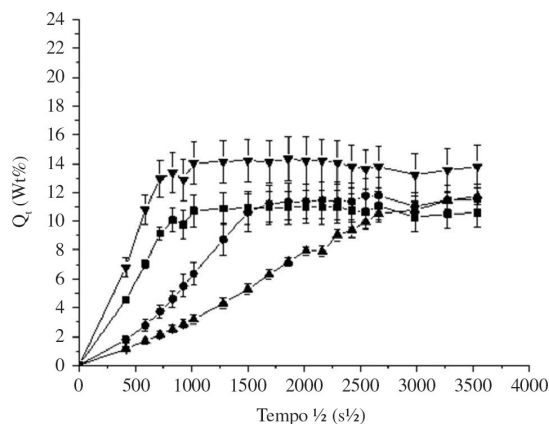
(b) 50 °C



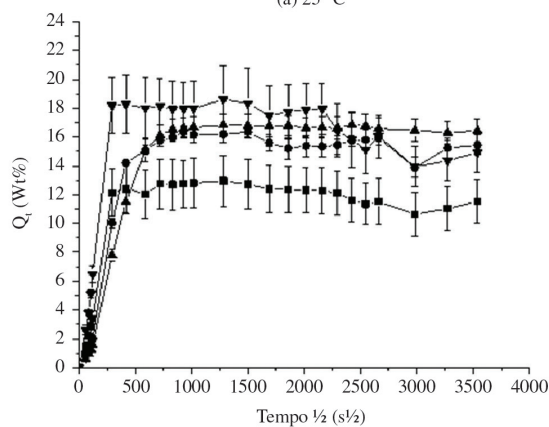
(c) 80 °C

Figura 1. Curvas de ganho de massa, Q_t (wt %) vs tempo de imersão ($s^{1/2}$) para o PEAD à (a) 25 °C; (b) 50 °C; (c) 80 °C em diferentes solventes: (■) n-heptano; (●) n-decano; (▲) n-tetradecano e (▼) Tolueno.

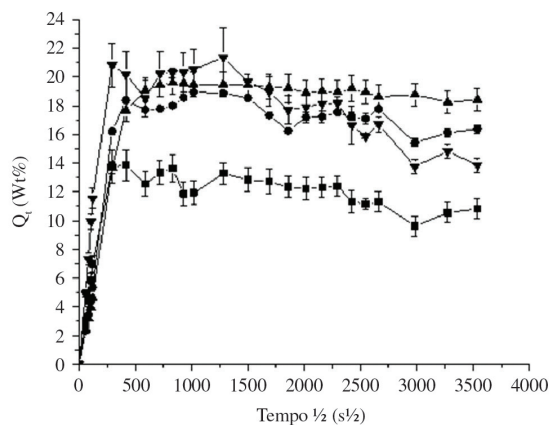
No primeiro caso, o aumento inicial de Q_t corresponde ao processo de difusão do solvente para o interior da matriz polimérica, terminando somente quando o patamar de equilíbrio é atingido. No equilíbrio, o fenômeno de saturação ocorre, onde o fluido absorvido estabelece uma circulação contínua com o solvente que envolve



(a) 25 °C



(b) 50 °C



(c) 80 °C

Figura 2. Curvas de ganho de massa, Q_t (wt %) vs tempo de imersão ($s^{1/2}$) para o PP à (a) 25 °C; (b) 50 °C; (c) 80 °C em diferentes solventes: (■) n-heptano; (●) n-decano; (▲) n-tetradecano e (▼) tolueno.

o corpo de prova. Esse fenômeno é também conhecido como “equilíbrio de saturação”^{13,51}. Portanto, a máxima quantidade de fluido que um polímero pode absorver é representada pelo valor de $t_{\text{equilíbrio}}^{1/2}$, sendo uma função do volume livre presente no polímero e da natureza do fluido absorvido^{21,22}. Em todos os casos, os diferentes valores de Q_t observado no equilíbrio são função da temperatura de envelhecimento e aumento do volume livre, que promovem a aceleração do processo de difusão. Caso deseja-se aumentar ainda mais os valores de $t_{\text{equilíbrio}}^{1/2}$ dos polímeros PEAD e PP, uma alternativa seria modificar a matriz polimérica usando algum agente de ligação cruzada como reportado por Obasi et al.¹⁴.

Quando os resultados obtidos entre os dois polímeros são comparados, observa-se que o valor de Q_t no equilíbrio referente ao PP é maior do que o PEAD, em todas as temperaturas (Figuras 1 e 2). Isso é devido principalmente às diferenças morfológicas e químicas como o grau de cristalinidade e massa molar existente entre o PP e PEAD. Em geral, PEAD apresenta uma maior massa molar e conseqüentemente, um maior grau de cristalinidade, dificultando assim, o mecanismo de difusão nesse polímero^{21,23}.

O estudo de difusão do PP a temperaturas de 50 e 80 °C (Figuras 2b, c) mostra um declínio no patamar de equilíbrio para a maioria dos solventes estudados (com exceção do tetradecano). Esse decréscimo pode ser atribuído à reorganização de suas cadeias poliméricas, fenômenos de lavagem ou migração de aditivos^{24,25}.

A natureza do solvente também influencia no mecanismo de difusão. Observa-se que em ambos os polímeros e temperaturas estudadas, o tolueno foi o responsável pelo maior valor de Q_t , atingindo o equilíbrio em um menor intervalo de tempo. Por outro lado, uma maior resistência à absorção foi observada para o solvente tetradecano, de forma que a 25 °C o ponto de equilíbrio de saturação é difícil de determinar, mesmo após 150 dias. Esses resultados sugerem que o volume molar de solventes influencia na velocidade de difusão na matriz polimérica, de forma que moléculas menores e planares possuem maiores facilidades de difusão na matriz polimérica²².

Os dados experimentais das curvas de absorção foram analisados usando-se o modelo de difusão de Fick (Equação 3) e são mostrados na Tabela 1. O fenômeno de difusão provocado por hidrocarbonetos em polímeros hidrofóbicos como PP e PEAD não é um fato surpreendente, visto que ambos apresentam semelhanças químicas e estruturais. Entre os solventes saturados e acíclicos, o coeficiente de difusão é maior na

seguinte ordem: n-heptano > n-decano > n-tetradecano, para as três temperaturas estudadas (25, 50 e 80 °C). Por outro lado, quando um solvente aromático é usado, como o tolueno, o valor de D aumenta em 500 e 300%, aproximadamente, em relação ao n-heptano para as temperaturas de 50 e 80 °C, respectivamente. Isso é devido ao tolueno apresentar um menor volume molar (84,49 cm³ mol⁻¹) quando comparado com os demais solventes: n-heptano (113,66 cm³ mol⁻¹), n-decano (155,71 cm³ mol⁻¹) e n-tetradecano (264,98 cm³ mol⁻¹)¹²⁶. Adicionalmente, os valores de D calculados para o PP são significativamente maiores do que os do PEAD, veja a Tabela 1.

A temperatura é outra variável importante que influencia no valor de D. Ela promove o aumento do coeficiente de difusão devido ao aumento da mobilidade das moléculas do solvente e do volume livre. O valor de D em tolueno, por exemplo, aumentou 31 e 25 vezes quando a temperatura variou de 25 a 80 °C para os polímeros PEAD e PP.

O comportamento do PEAD em contato com fluido parafínico (20 e 50 °C) foi estudado por Torres e D’Almeida⁵¹. Valores de D = 2,07 × 10⁻¹³ m² s⁻¹ (20 °C) e 15,4 × 10⁻¹³ (50 °C) m² s⁻¹ foram obtidos. Quando comparamos com os resultados observados na Tabela 1, o solvente n-heptano é o que melhor representa o comportamento do fluido parafínico (valores de D = 2,35 × 10⁻¹³ m².s⁻¹ a 25 °C e D = 6,56 × 10⁻¹³ m².s⁻¹ a 50 °C).

A Tabela 2 mostra os dados obtidos para os valores de S a partir da Equação 4. O valor de S aumenta na seguinte ordem: tolueno > n-tetradecano > n-decano > n-heptano para ambos os polímeros. A ordem para os solventes alifáticos é inversa em relação aos resultados observados para os valores de D, Tabela 1, devido a S ser uma função dependente da massa molar do solvente, M_{∞} .

Quando os valores de S obtidos entre os polímeros PP e PEAD são comparados, novamente o PP mostra-se mais suscetível à sorção de solventes. Adicionalmente, como o aumento da temperatura contribui para a variação da massa de solvente absorvida no equilíbrio (M_{∞}), os valores de S, tornam-se dependentes da temperatura, Tabela 2. Entretanto, quando comparamos com os valores observados para D, Tabela 1, uma menor dependência é observada, respectivamente.

A partir dos valores obtidos pelo coeficiente de difusão e sorção, é possível determinar P (Equação 5). Os resultados são mostrados na Tabela 3. A permeabilidade de um solvente na matriz polimérica depende, portanto, da difusividade do meio e da solubilidade ou sorção²⁰. Como

Tabela 1. Coeficiente de Difusão, D, (10⁻¹³ m² s⁻¹) do PEAD e PP às temperaturas de 25, 50 e 80 °C.

Solvente/ Polímero	D × (10 ⁻¹³ m ² s ⁻¹)					
	25 °C		50 °C		80 °C	
	PEAD	PP	PEAD	PP	PEAD	PP
n-heptano	0,24	2,35	1,27	6,56	6,54	46,7
n-decano	0,08	0,42	0,65	3,68	2,69	19,7
n-tetradecano	0,05	0,14	0,25	2,10	1,85	20,1
Tolueno	0,75	4,58	6,12	34,4	23,6	116

Tabela 2. Coeficiente de Sorção, S (%), do PEAD e PP às temperaturas de 25, 50 e 80 °C.

Solvente/ Polímero	S (%)					
	25 °C		50 °C		80 °C	
	PEAD	PP	PEAD	PP	PEAD	PP
n-heptano	4,35	10,9	5,62	12,1	6,62	13,8
n-decano	4,49	11,2	5,85	15,1	6,90	18,4
n-tetradecano	4,87	11,8	6,09	16,1	6,83	19,5
Tolueno	5,95	13,4	8,66	18,2	10,4	20,8

Tabela 3. Coeficiente de Permeabilidade, P ($10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) para o PEAD e PP a temperaturas de 25, 50 e 80 °C.

Solvente/ Polímero	P ($10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)					
	25 °C		50 °C		80 °C	
	PEAD	PP	PEAD	PP	PEAD	PP
n-heptano	0,010	0,26	0,07	0,80	0,43	6,43
n-decano	0,004	0,05	0,04	0,55	0,19	3,62
n-tetradecano	0,002	0,02	0,02	0,34	0,13	3,91
Tolueno	0,045	0,61	0,53	6,26	2,45	24,2

Tabela 4. Parâmetro de mecanismo de transporte n e k para o PEAD e PP a temperaturas de 25, 50 e 80 °C.

Temperatura (°C)	Solvente	PEAD		PP	
		n	$k \times 10^{-5}$	n	$k \times 10^{-5}$
25	n-heptano	0,5	0,9186	0,5	4,951537
	n-decano	0,6	0,2341	0,7	0,122008
	n-tetradecano	0,6	0,2389	0,6	0,384778
	Tolueno	0,6	1,1310	0,6	1,837807
50	n-heptano	0,7	0,7920	0,7	1,725599
	n-decano	0,7	0,6164	0,8	0,443149
	n-tetradecano	0,8	0,1128	0,8	0,490106
	Tolueno	0,7	1,5530	0,6	6,310445
80	n-heptano	0,5	5,3464	0,5	24,66494
	n-decano	0,6	1,6681	0,6	6,186144
	n-tetradecano	0,5	3,4184	0,5	16,57525
	Tolueno	0,5	16,5752	0,4	49,77256

os valores de D apresentaram uma maior dependência da temperatura e do solvente usado, a tendência observada para os valores de P são similares aos da Tabela 1.

O fenômeno do mecanismo de transporte foi estudado através da regressão dos dados de sorção, segundo a Equação 6^[4] e os valores de k e n (constantes dependentes da morfologia do polímero e do mecanismo de transporte) são mostrados na Tabela 4.

Em geral, os valores de n obtidos para as amostras imersas nos diferentes solventes em função da temperatura podem ser descritos como um fenômeno de transporte anômalo. As únicas exceções são com n-heptano a 25 e 80 °C, n-tetradecano a 80 °C e tolueno a 80 °C para o PEAD; e com n-heptano a 25 e 80 °C, n-tetradecano a 80 °C e tolueno a 80 °C para o PP. Nessas situações a interação polímero-solvente obedece ao comportamento Fickiano^[4]. Já os valores de k apresentam uma boa correlação com a temperatura e com a redução do volume molar dos solventes, sugerindo um indicativo do grau de interação do PEAD e PP com os respectivos solventes.

Conclusão

A interação dos polímeros, polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP), com diferentes solventes apolares (tolueno, n-heptano, n-decano e n-tetradecano) foram estudadas em função da temperatura (25, 50 e 80 °C). Os valores de ganho de massa, coeficientes de difusão, sorção, permeabilidade, e parâmetros de mecanismo de transporte foram calculados. O ganho de massa observado para o PP foi maior do que o PEAD em todas as temperaturas. Isso é devido principalmente às diferenças morfológicas e químicas como o grau de cristalinidade e massa molar existente entre os polímeros. Entre os solventes analisados, o tolueno foi o responsável pelo maior valor de ganho de massa, atingindo o equilíbrio em um menor intervalo de tempo. Por outro lado, uma maior resistência à absorção foi observada para o solvente n-tetradecano, de forma que a 25 °C o ponto de equilíbrio de saturação foi difícil de determinar, mesmo após 150 dias. Esses resultados sugerem que o volume molar de solventes influenciou na velocidade de difusão na matriz polimérica, de forma que moléculas menores

possuem maior facilidade de difusão na matriz polimérica. Esse resultado corrobora com os valores de coeficiente de difusão e de permeabilidade, que aumentaram na seguinte ordem: tolueno > n-heptano > n-decano > n-tetradecano, para as três temperaturas estudadas (25, 50 e 80 °C). Uma ordem inversa foi observada para os solventes alifáticos quando os valores de sorção foram calculados: tolueno > n-tetradecano > n-decano > n-heptano, onde agora essa grandeza é dependente da massa molar do solvente, M_{∞} .

O fenômeno do mecanismo de transporte foi estudado através da regressão dos dados de sorção. Em geral, o mecanismo se comportou como anômalo, onde os valores de n estiveram em um intervalo de $0,5 < n < 1,0$.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras/CENPES e a CAPES por auxílio à pesquisa.

Referências Bibliográficas

1. Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes – SINDICOM. Disponível em: <<http://www.sindicom.com.br>>. Acesso em: 01 jul. 2012.
2. Departamento de Meio Ambiente – DMA; Federação das Indústrias do Estado de São Paulo – FIES - “Reciclagem de embalagens plásticas usadas contendo óleo lubrificante”, p.7-9, FIESP, São Paulo (2007).
3. Guermazi, N.; Elleuch, K.; Ayedi, H. F. & Kapsa, P. - J. Mater. Process. Technol., **203**, p.404 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.062>
4. Obasi, H. C.; Ogbobe, O. & Igwe, I. O. - Int. J. Polym. Sci., **2009** (2009).
5. Torres, A. A. U. & D’Almeida, J. R. M. - Polímeros, **20**, p.331 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000001>
6. Mendes, L. C.; Rufino, E. S.; De Paula, F. O. C. & Torres Jr., A. C. - Polym. Degrad. Stab., **79**, p.371 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00337-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00337-3)
7. Cáceres, C.A. & Canevarolo, S.V. - Polímeros, **16**, p.294 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000400008>
8. Ghanbari-Siahkali, A.; Kingshott, P.; Breiby, D. W.; Arleth, L.; Kjelland, C. K. & Almdal, K. - Polym. Degrad. Stab., **89**, p.442 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2005.01.023>
9. Schouwenaars, R.; Jacobo, V. H.; Ramos, E. & Ortiz, A. - Eng. Fail. Anal., **14**, p.1124 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2006.11.066>
10. Pegoretti, A. & Penati, A. - Polym. Degrad. Stab., **86**, p.233 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.05.002>
11. Wan, Y. Z.; Wanga, Y. L.; Huang, Y.; Hea, B. M.; K. Y. & Hanb, K.Y. - Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf., **36**, p.1102 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.01.003>
12. De’Néve, B. & Shanahan, M. E. R. - Polymer, **34**, p.5099 (1993). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90254-8](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(93)90254-8)
13. Sauvart-Moynot, V.; Duval, S. & Grenier, J. - Oil Gas Sci. Technol., **57**, p.269 (2002). <http://dx.doi.org/10.2516/ogst:2002019>
14. Earl, J. S. & Sheno, R. A. - Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf., **35**, p.1237 (2004). [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(04\)00121-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(04)00121-6)
15. Ulloa-Habas, A.; D’Almeida, J. R. M. & Habas, J. P. - Polym. Eng. Sci., **11**, p.2122 (2010).
16. Zaki, O.; Abbès, B. & Safa, L. - Polym. Test., **28**, p.315 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.01.002>
17. Abbès, B.; Zaki, O. & Safa, L. - Polym. Test., **29**, p.902 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.06.002>
18. Otaguro, H.; Artel, B. W. H.; Duclerc, F.; Cardoso, E. C. L.; Lima, L. F. C. P. & Lugão A. B. - Polímeros, **14**, p.99 (2004). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282004000200013>
19. Chen, Y.; Davalos, J. F.; Ray, I. & Kim, H. Y. - Compos. Struct., **78**, p.101 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.08.015>
20. Mathai, A. E.; Singh, R. P. & Thomas, S. - J. Memb. Sci., **202**, p.35 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00700-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00700-1)
21. Akecelrud, L. - “Fundamentos da Ciência dos Polímeros”, Editora Manole, Barueri (2007).
22. Torres, A. A. U. - “Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo”, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica, Brasil (2007).
23. Canevarolo Junior, S. V. - “Técnicas de Caracterização de Polímeros”, Editora Artliber, São Paulo (2003).
24. Guadagno, L.; Fontanella, C.; Vittoria, V. & Long, P. - J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys., **37**, p.173 (1999). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990115\)37:2<173::AID-POLB6>3.3.CO;2-N](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990115)37:2<173::AID-POLB6>3.3.CO;2-N)
25. Buch, X. & Shanahan, M. E. R. - Int. J. Adhes. Adhes., **23**, p.261 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00028-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00028-9)
26. Iloukhani, H.; Rezaei-Sameti, M. & Basiri-Parsa, J. - J. Chem. Thermodyn., **38**, p.975 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2005.10.011>

Received: 08/07/12

Revised: 06/04/13

Accepted: 06/10/13