

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE  
POLIETILENO DE ALTA E DE BAIXA DENSIDADE

ANDRÉ CORRÊA DA COSTA

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof.Dr. Fernando Galembeck

CAMPINAS

1982

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**

À meus pais Irênio e Lavina, àACY, e a minha esposa  
Maria Amélia.

## Agradeço

ao Fernando pela segura orientação a este trabalho.

aos colegas: Miguel, Inês, Alfredo, Lúcia, Suzana, Carminha, Paulo Cezar, Caetano, Tereza e Bety, pelo incentivo e participação.

especialmente ao Nilton e Maria Lúcia pelo carinho e incentivo.

ao Nilso Barelli, pelas micrografias eletrônicas de varredura.

à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de Mestrado concedida.

à Fundação Universidade Federal de Mato-Grosso, pela oportunidade oferecida.

aos professores e colegas do Instituto de Química, e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

à Lúcia e João, pela dedicação na datilografia desta dissertação.

# I N D I C E

RESUMO	01
ABSTRACT	02
I- INTRODUÇÃO	03
1.1. Materiais Poliméricos Sintéticos: Propriedades Gerais e Importância.	03
1.1.1. Polietileno (PE) , $(-CH_2-CH_2-)_n$	04
1.2. Propriedades de Superfícies de Polímeros	06
1.3. Energia Livre Superficial	06
1.3.1. Aspectos Gerais	06
1.3.2. Adesão	07
1.4. Modificação de Superfícies de Polímeros	10
1.4.1. Polietileno	11
1.5. Pentacarbonilferro, $Fe(CO)_5$	14
1.6. Sorção de Líquidos em Polímeros	15
1.6.1. Aspectos Gerais	15
1.6.2. O Sistema PE/ $Fe(CO)_5$	17
1.7. Generalidades sobre Métodos Utilizados neste trabalho	19
1.7.1. Difração de Raios X	19
1.7.2. Espectroscopia no Infravermelho	20
1.7.3. Catálise da Decomposição de Água Oxigenada	21
1.7.4. Superfície Específica	24
1.7.5. Microscopia Eletrônica	29
1.7.6. Fluorescência de Raios X	31

1.8.	Objetivos deste Trabalho	33
II-	PARTE EXPERIMENTAL	34
2.1.	Materiais	34
2.2.	Instrumentação Usada	34
2.3.	Metodologia de Preparação das Amostras	35
2.3.1.	Sorção	35
2.3.2.	Oxidação do Pentacarbonilferro	37
III-	RESULTADOS	39
3.1.	Sorção	39
3.2.	Sorção - Oxidação em $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$	39
3.3.	Oxidação em $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$ sem sorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$	44
3.4.	Sorção-Oxidação em Solução alcalina de $\text{KMnO}_4$	46
3.5.	Efeito de Concentração da Solução Oxidante	49
3.6.	Efeito da Temperatura de Oxidação na Impregnação de Poliolefinas com $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{MnO}_2$	52
3.7.	Resistência a Ataque Químico (ácido)	54
3.8.	Propriedades Catalíticas de Poliolefinas Modificadas	59
3.9.	Superfície Específica	63
3.10.	Análise Cristalográfica dos Óxidos	64
3.11.	Microscopia	66
3.12.	Fluorescência de Raios X	69
IV-	DISCUSSÃO	70
4.1.	Quanto ao Método: Sorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /Oxidação In Situ	70

4.2.	Quanto à quantidade de Óxidos incorporada aos Polímeros	71
4.3.	Quanto à coloração dos Compósitos	72
4.4.	Quanto à impregnação das Poliolefinas com $MnO_2$ sem sorção de $Fe(CO)_5$	73
4.5.	Quanto ao efeito da temperatura de oxidação no incremento de massa nos compósitos	75
4.6.	Quanto ao ataque com ácido (CH1)	76
4.7.	Quanto ao efeito de concentração da solução Oxidante	77
4.8.	Quanto a atividade catalítica dos Compósitos	78
4.9.	Quanto a uniformidade de superfície dos compósitos	78
V-	CONCLUSÃO	80
VI-	BIBLIOGRAFIA	82
VII-	APÊNDICE	88

## RESUMO

Superfícies de polietileno de alta e de baixa densidade podem ser modificadas por impregnação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$ , ou sã  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou sã  $\text{MnO}_2$  os quais possuem elevada energia superficial<sup>19</sup>. O método consiste na sorção do pentacarbonilferro pelo plástico e sua oxidação in situ com solução ácida ou básica de permanganato de potássio, ou na simples oxidação das poliolefinas - em solução ácida de  $\text{KMnO}_4$  a quente ( $t > 40^\circ\text{C}$ ).

Neste trabalho foram verificados os efeitos de algumas variáveis (temperatura de oxidação, concentração de reagentes, tempo de sorção e de oxidação) sobre a quantidade de óxido(s) incorporado(s) aos plásticos. Os óxidos incorporados às poliolefinas são removidos por lavagem com HCl 37%. A dificuldade de remoção dos óxidos depende do meio oxidante em que foram obtidos os compósitos, isto é, a remoção dos óxidos dos compósitos obtidos em solução alcalina de  $\text{KMnO}_4$  é mais difícil do que dos obtidos em solução ácida do mesmo sal. Quando a lavagem é realizada após a fusão dos compósitos a remoção dos óxidos é possível em PEBD fundido a  $135^\circ\text{C}$ ; em PEAD a  $190^\circ\text{C}$  ocorre reação química (demonstrada por alterações em bandas de absorção no IV) em grau mais acentuado e migração de material colorido (ainda não identificado) para o interior do polímero. Difractogramas de Raio X foram obtidos, mas não permitem conclusões definitivas. Exames de microfotografias ópticas e de microscopia eletrônica de varredura revelam que a impregnação dos plásticos pelos óxidos é bastante uniforme recobrando quase toda superfície dos plásticos. Esta uniformidade se acentua mais nos compósitos obtidos em meio alcalino.

## ABSTRACT

Polyethylene (HDPE and LDPE) surfaces can be modified by impregnation with Fe and Mn oxides. The method used consists in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorption by the plastic and its in situ oxidation. Oxidants used are acidic or basic solutions of  $\text{KMnO}_4$ . Polyethylene can also be impregnated with  $\text{MnO}_2$  only, by immersion in acidic  $\text{KMnO}_4$  solutions at temperatures higher than  $50^\circ\text{C}$ .

In the present work the effects of some variables (oxidation temperature, reagent concentration, sorption and oxidation times) on the amounts of oxides incorporated to the polymers were investigated.

LDPE is corroded to a larger extent than HDPE under exposure to acidic permanganate solutions.  $\text{MnO}_2$  - impregnated HDPE undergoes extensive degradation when heated to  $190^\circ\text{C}$ .

Surface modified polyolefins display a peroxidasic catalytic activity and are thus unprecedented examples of polyolefin-supported heterogeneous catalysts.

## I. INTRODUÇÃO

### 1.1 - Materiais Poliméricos Sintéticos: Propriedades Gerais e Importância.

Os polímeros sintéticos desfrutam de grande importância tecnológica por apresentarem propriedades peculiares, quer de superfície, quer de volume, se comparados a outros materiais: vidro, materiais metálicos, materiais cerâmicos, etc.. Tornam-se ainda mais importantes para a Tecnologia se levarmos em consideração a variação de propriedades que ocorre dentro desta classe de compostos. Há, por exemplo, consideráveis variações de propriedades físicas e químicas, tais como, elasticidade, dureza, resistência à tração, reatividade, condutividade elétrica e térmica, permeabilidade a gases, etc., entre os diferentes polímeros.

Essas propriedades, entre outras, individualmente ou conjuntamente é que tornam essas substâncias aplicáveis como materiais em processos industriais e na fabricação de muitos produtos de consumo. O polietileno e o polipropileno estão entre os polímeros sintéticos que tem sido empregados em maior escala. Para atender ao consumo total de termoplásticos no Brasil<sup>39</sup>, estimado em 953 mil toneladas em 1979, existe no país uma capacidade instalada de 288.200 t/a de polietileno de baixa densidade, 110 mil t/a de polietileno de alta densidade e 100 mil t/a de polipropileno. São previstos aumentos, devido a projetos em implantação no Rio Grande do Sul. Eles apresentam uma boa inércia química, baixa condutividade elétrica e térmica, pequena energia

livre superficial e propriedades mecânicas que são função, basicamente, de sua constituição química, massa molecular e do tipo de interação inter-cadeias, isto é, reticulação e cristalinidade. Devido a baixa condutividade elétrica e térmica, eles são bons isolantes. A pequena energia livre superficial torna-os quase isentos de contaminação por adsorção, o que é, na maioria das vezes, uma útil qualidade. Mas, por absorção estes polímeros são mais suscetíveis de contaminação do que o vidro, o que é uma desvantagem no emprego dos plásticos em embalagens.

Quando comparados a outros materiais, suas propriedades características, tais como, estabilidade, facilidade de manufatura e manuseio, processamento e baixo preço por unidade de volume lhes conferem uma posição muito destacada.

### 1.1.1 - Polietileno (PE)<sup>9</sup>, $(-CH_2-CH_2-)_n$

Polietileno é sintetizado a partir do gás etileno ( $H_2C = CH_2$ ). Dependendo da maneira de sintetizá-lo, podemos obter polietilenos de alta ou de baixa densidade (PEAD e PEBD). Na síntese do polietileno de baixa densidade são usadas alta pressão e alta temperatura sobre o gás etileno ( $H_2C = CH_2$ ) e o iniciador, e para sintetizar o de alta densidade utiliza-se catalizadores de coordenação ou óxidos metálicos. É claro que a diferença de densidade entre os dois tipos de PE mais comuns reside na diferença do grau de cristalinidade dos mesmos. Assim sendo, o de baixa densidade tem um grau de cristalinidade em torno de 50% e o ponto de fusão varia de 104 a 120<sup>o</sup>, dependendo da densidade, grau de ramificação, grau de insaturação e outras

características; o de alta densidade tem até 90% de cristalinidade, ( $T_m \approx 135 - 138^\circ\text{C}$ )<sup>11a</sup>. Por outro lado, a existência de ramificações na cadeia ou não é que proporciona essa diferença de cristalinidade, daí a igualdade, até recentemente, das expressões PE de baixa densidade ou PE ramificado\* e PE de alta densidade ou PE linear.

Tanto PE de baixa densidade como o de alta densidade são resistentes ao impacto. De uma maneira geral, o PE não é um polímero duro e sua elasticidade é pequena, se comparado a um elastômero. É classificado como um plástico porque quando esticado rapidamente, facilmente ultrapassa o ponto de recuperação elástica. A resistência química dos dois tipos de PE é muito boa, sendo que o de alta densidade é mais resistente que o de baixa densidade. Mecanicamente eles são ligeiramente diferentes, isto é, o PE ramificado é mais flexível que o PE linear, pois este último possui maior conteúdo cristalino. Na fabricação de utensílios industriais e domésticos, é transformado através de moldagens por injeção e por sopro; na forma de filme é utilizado como material de recobrimento, de embalagens, e em "sanduíche", unindo outros materiais.

É um termo-plástico (material que pode ser moldado por aumento da temperatura) que apresenta facilidades de processamento, uma vez que sua viscosidade é baixa quando fundido.

---

\* Atualmente já se conhece polietileno linear de baixa densidade.

## 1.2 - Propriedades de Superfícies de Polímeros:

Entre as propriedades dos materiais as características de superfície ocupam um lugar de destaque<sup>21</sup>.

Sabe-se que a superfície de materiais, não necessariamente tem as mesmas propriedades e constituição do interior dos mesmos e adesão, corrosão, lubrificação, contaminação, comportamento frente a cargas elétricas, dependem essencialmente das propriedades de superfície.

Polímeros sintéticos de uma maneira geral, são substâncias pouco polares, conseqüentemente têm baixa energia livre de superfície. Do ponto de vista de contaminação superficial, a baixa energia livre de superfície é uma vantagem, como referimos acima, pois a contaminação das superfícies é bem dificultada. Por outro lado, essa mesma propriedade é uma desvantagem se considerarmos a adesão, pois é difícil de realizar adesão em materiais de baixa energia livre superficial.

Polietileno é um polímero altamente hidrofóbico (apolar) com tensão superficial crítica<sup>55</sup> (grandeza introduzida por Zisman) de  $31 \text{ mNm}^{-1}$ . Esta propriedade (baixa energia livre de superfície) é ainda parcialmente responsável pela boa capacidade de isolamento elétrica, devido ser difícil contaminar (formação de filme aquoso, por exemplo) suas superfícies. Finalmente este polímero apresenta grandes facilidades de limpeza.

## 1.3 - Energia Livre Superficial:

### 1.3.1 - Aspectos Gerais

No interior da substância todas as moléculas -

encontram-se sujeitas à ação de forças tipo Van der Waals em todas as direções, ao passo que com as moléculas que constituem a superfície isto não se verifica. Por ser diferente do interior à superfície foram atribuídas funções termodinâmicas, também. Por exemplo, a energia livre de superfície e a tensão superficial, definida como a variação da energia livre de superfície com a variação da área da superfície<sup>35</sup>,  $\gamma = (\delta G / \delta A)_{T,P,n}$ . Portanto a tensão superficial é o trabalho necessário para aumentar uma superfície de uma unidade de área, reversivelmente.

As moléculas da superfície têm uma contínua tendência a penetrar para o interior da fase, devido a assimetria do potencial atrativo a que estão sujeitas. Como consequência disto, o atingimento da forma geométrica com menor área superficial é procurado, por exemplo, o formato esférico de gotas em líquidos. Assim sendo, muitas vezes a tensão superficial de um líquido é definida como a força que atua paralelamente à superfície por unidade de comprimento. Mas, se considerarmos os sólidos verificaremos que não ocorre equivalência entre os átomos que constituem a superfície, tal como ocorre nos líquidos, daí a limitação da definição acima. O arranjo dos átomos de um sólido depende grandemente do seu passado, isto é, da sua história, e a velocidade com que eles podem se arranjar de maneira a se tornarem equivalentes é pequena.

### 1.3.2 - Adesão

A baixa energia livre de superfície dos polímeros limita a utilização destes. Antigamente pensava-se que exis

tia uma dependência (relação direta) entre adesão e tensão superficial, mas segundo Schonhorn<sup>49</sup> não há essa relação direta. A idéia antiga estava baseada no conceito de que, quanto maior a energia livre superficial de um sólido, maior a sua capacidade de adesão e maior a estabilidade das juntas adesivas formadas por ele. De acordo com Schonhorn, a energia livre superficial elevada consiste apenas em um requisito para um melhor espalhamento do adesivo sobre o aderendo ("adherend" -peça ou objeto que se pretende fazer aderir a outro). Em outras palavras, o ângulo de contato<sup>4</sup> adesivo-aderendo, será tanto menor, quanto maior for a energia livre superficial. É evidente que quanto menor for o ângulo de contato, mais intimamente estarão se contactando as partes a serem juntadas, e mais eficiente será a ação de forças de Van der Waals. Considerando duas placas absolutamente planas e limpas (em uma escala molecular), bastaria colocar as duas superfícies em contato, para que houvesse uma boa adesão proporcionada pela atuação das forças de Van der Waals. Considerando que as duas placas fossem constituídas por moléculas idênticas, chegaríamos ao ponto em que o trabalho de adesão entre elas seria nivelado ao trabalho de coesão do conjunto final, obtendo-se assim um material homogêneo mecanicamente, que quando fracionado mecanicamente não necessariamente se quebraria no lugar de junção das duas placas.

Resumidamente podemos dizer: antigamente imaginava-se que se um dos aderendos possuísse energia livre de superfície muito elevada, isto bastaria. Mas, Schonhorn<sup>6</sup> demonstrou que a energia superficial elevada é necessária apenas para um bom espalhamento do adesivo sobre o aderente, de maneira

a tornar máxima a sua área interfacial.

As noções expostas por Schonhorn foram aplicadas a superfícies reais de polímeros.

A permanência de uma gota d'água sob um filme de polipropileno ou polietileno suspenso no ar, é um fenômeno de adesão, o qual é, por outro lado, um contribuinte para a formação de uma junta resistente entre dois materiais. Se formos aumentando o volume da gota, chegará um momento em que uma parte da mesma se desprenderá, devido o aumento de volume (e massa) de água suspenso, sem aumento correspondente na área de contato interfacial entre o líquido e o plástico (apolar, de pequena "tensão superficial crítica"). Poderíamos dizer o mesmo de formação de juntas de adesão que podem ser conseguidas sem o uso de adesivos (por exemplo, é possível conseguir juntas adesivas metal-polietileno e metal-polipropileno sem uso de nenhum adesivo). Para se obter uma junção forte, por fusão de um substrato qualquer sobre um polímero (ou qualquer outro material) é necessário e essencial que a área de contato interfacial seja máxima, ou seja, que o ângulo de contato entre eles seja o mínimo possível, para que a ação das forças intermoleculares seja também maximizada. Se o material fundido fizer com o sólido um ângulo de zero (0) grau teremos fenômenos de miscibilidade e uma vez concretizada a solidificação do substrato fundido, não existirá uma definição de interfase entre os sólidos em questão, já nesta altura. Mesmo se a miscibilidade não ocorrer, haverá penetração do substrato (ainda quando fundido) nos poros e microporos do material sólido, quando o ângulo de contato for pequeno. Tanto em uma como na outra situação haverá formação de boa junta.

Em materiais poliméricos ainda ocorrem possibilidades de formação de ligações cruzadas entre os aderendos, e o entrelaçamento de cadeias.

Se realizarmos uma análise crítica sobre situações como as descritas acima veremos que apresentam vários fatores limitantes e que, portanto, não são interessantes como processo sistemático. Por exemplo, a fusão pode ser impraticável, ou a distribuição do adesivo (ou do substrato fundido) ser impossibilitada, por motivos como: problemas de tensão superficial e por dificuldades intrínsecas de escoamento do líquido (aderendo fundido), ou seja, viscosidade.

Atualmente os adesivos desempenham o papel do material fundido descrito acima. E a tecnologia dos adesivos já se encontra bem desenvolvida, e mesmo assim, a incapacidade de adesão (formação de junção) dos polímeros ainda continua, pela sua baixa energia superficial e pela dificuldade de se utilizar os procedimentos preconizados por Schonhorn. A modificação de superfície dos mesmos, de maneira a diminuir ou acabar com este problema, é então uma solução necessária.

#### 1.4 - Modificação de Superfícies de Polímeros.

Os polialcanos e os polímeros fluorados são os polímeros sobre os quais se concentram mais as pesquisas com objetivos de modificação de superfícies, isto por serem quimicamente pouco reativos e por apresentarem os mais baixos valores de tensão superficial crítica, tornando-se assim os mais interessantes, pelas possibilidades de aplicação após-tratamento-

e por serem os mais difíceis de serem modificados, do ponto de vista de método.

#### 1.4.1 - Polietileno

Os principais métodos de modificação de superfície de polietileno se baseiam principalmente em: fotoenxertia<sup>53</sup>, oxidação superficial<sup>16,48,2</sup>, enxertia radiolítica<sup>12</sup>, e aumento da fração cristalina da superfície<sup>49</sup>.

Foto e radioenxertia (grafting) estão baseados na geração de radicais livres<sup>36</sup> ou íons na matriz polimérica em questão. Os radicais livres ou íons podem ser gerados encontrando-se a matriz polimérica imersa no monômero que se deseja enxertar, ou fazendo a imersão da matriz após a geração das espécies ativas. A modificação superficial vai depender do monômero enxertado. Se ele possuir grupamentos polares, observaremos uma elevação da tensão superficial crítica, caso contrário não.

Oxidação de superfície das poliolefinas é realizada por simples exposição dos polímeros ao oxidante. Bruyne<sup>16</sup> foi quem desenvolveu o método para modificar a superfície de polietileno por oxidação com dicromato. O método de Bruyne é o método mais simples e rápido, e um dos mais antigos.

A modificação por aumento da quantidade cristalina na superfície constitui um método muitíssimo interessante. Este método é também bastante simples, consiste na fusão do polímero sobre metais (prata, por exemplo). O papel do metal é nuclear a cristalização da superfície do polímero. Como resultado, obteremos um aumento expressivo da tensão superficial,

e se trata de um método em que a formação de camadas pouco coesas com o interior da fase é improvável, pois como descrevemos acima, não há introdução de novos grupos químicos, e o que se verifica é uma mudança na morfologia superficial.

SABRA<sup>10</sup> (Surface Activation beneath reactive adhesives) é também um método muito importante, sob o ponto de vista de formação de excelente junção adesivo-polímero. O método SABRA tem por base a formação de radicais livres na superfície polimérica, na presença de um adesivo, que é neste caso, o monômero que se deseja enxertar. O adesivo reage com os radicais livres, formando assim uma excelente junção com o plástico em estudo.

Borisova, F.K. e outros desenvolveram um método de modificação de superfície de polietileno<sup>11</sup>, qual consiste na oxidação da superfície do plástico por solução de  $\text{KMnO}_4$  e de cromato. Após o tratamento a superfície torna-se hidrofílica, o que caracteriza uma elevação da tensão superficial crítica, e aderente ao duralumínio. A elevação da tensão superficial crítica é confirmada pela constatação de grupos polares como OH e carbonila pelo espectro no IR.

H. Yasuda<sup>58</sup>, descreve uma maneira de modificar superfícies de plásticos pelo uso de plasma. Neste caso se verifica uma dependência da estrutura do polímero e do gas usado. Na polimerização de monômeros induzida por plasma pode ocorrer decomposição de monômero(s) ou perda de grupos funcionais e ainda pode ocorrer polimerização dos monômeros mesmo após a interrupção da aplicação do plasma, por causa da existência de sí-

tios reativos (radicais livres). Tratando-se um plástico por plasma pode ocorrer neste um aumento de molhabilidade, formação de ligações cruzadas, e ainda pode se verificar um aumento na limpeza do polímero.

Para polímeros com maior resistência ao ataque químico (Politetrafluoretileno, por exemplo), a modificação superficial pode ser induzida pelo ataque de sódio metálico dissolvido em amônia líquida<sup>17</sup> ou em naftaleno/tetrahidrofurano - (que retira fluor da superfície e introduz oxigênio em Politetrafluoretileno); enxertia radiolítica<sup>53,36</sup>; deposição de óxidos metálicos coloidais<sup>33</sup>; exposição a descargas elétricas<sup>13</sup>; e a amalgamas metálicas<sup>29</sup>.

Desses métodos o mais drástico é o ataque com sódio metálico<sup>17</sup>, altera a superfície, alterações estas que podem levar à formação de camadas superficiais pouco coesas com o resto da fase, daí nem sempre serem desejáveis estas alterações.

As amalgamas metálicas também remove grupamentos químicos da superfície do polímero, fixando novos grupos no lugar destes.

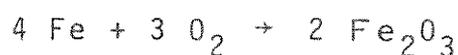
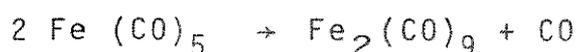
A radiólise e a fotólise provocam alterações também no interior da fase, com formação de radicais livres de vida longa; no caso do polietileno pode ocorrer, em proporção apreciável, recombinação ou formação de ligações cruzadas, alterando-se as propriedades mecânicas do polímero.

Ricardo Baumhardt Neto<sup>3</sup> e outros descreveram o método para modificação superficial do teflon que consiste na sorção de pentacarbonilferro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) pelo plástico<sup>23,24,22,3</sup>.

Uma vez sorvido, o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é oxidado in situ, cujo produto final é o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Quando o agente oxidante usado for solução ácida ou básica de Permanganato de Potássio ocorre também a incorporação de  $\text{MnO}_2$ . Sendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$  materiais de alta energia superficial, isto provocará uma elevação na energia superficial da matriz polimérica, uma vez incorporados nesta. Neste trabalho, este método foi utilizado para modificar superfícies de polietileno.

### 1.5 - Pentacarbonilferro, $\text{Fe}(\text{CO})_5$

É um agente redutor muito forte e nas condições ambiente ( $25^\circ\text{C}$  e 1 atmosfera de pressão) é líquido muito volátil. É solúvel em hidrocarbonetos, álcoois e insolúvel em água. Oxida-se ao ar, mais rapidamente em presença de água. Reage com peróxido de hidrogênio ou com solução aquosa alcalina ou ácida de permanganato de potássio, formando como produto final óxido de ferro III hidratado. Pode ainda sofrer fotólise por luz visível e ultravioleta, sendo que posteriormente ocorre oxidação do ferro pelo oxigênio do ar, cujas reações<sup>18</sup> são as seguintes:



Ocorre formação de metalocarbonilos polinucleares. Aos 110°C se verifica a sua decomposição térmica.

Em quase todos os compostos organometálicos carbonílicos, o metal se encontra em baixo estado de oxidação, e no  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  o ferro exibe o número de oxidação zero.

Apresenta uma estrutura<sup>28</sup> altamente simétrica (fig.1) aproximando de uma esfera, o que lhe confere um caráter altamente apolar; devido a polarização do grupo carbonilo, apresenta uma carga superficial fracamente negativa.

O baixo valor do parâmetro de solubilidade de Hildebrand ( $\delta$ )<sup>26</sup>, é uma outra propriedade interessante desse composto. O valor desta propriedade para o pentacarbonilferro é igual a  $1,64 \times 10^4 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$ <sup>21</sup>, que é um valor bastante baixo, menor mesmo que os valores de  $\delta$  tabelados para os líquidos pouco polares como o benzeno ( $\delta = 1,87 \times 10^4 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$ ).

## 1.6 - Sorção de líquidos em Polímeros

### 1.6.1 - Aspectos Gerais

No fenômeno de sorção primeiramente ocorre a adsorção e posteriormente se verifica a difusão do líquido para o interior do material<sup>56</sup> sólido.

Ocorrendo a formação de um filme líquido contínuo na superfície de um material, por ocasião da imersão deste no líquido, podemos afirmar que houve uma boa adsorção e que este material sólido é um bom adsorvente para aquele líquido.

Ser bom adsorvente é uma qualidade necessária e indispensável para um material ser bom absorvente. Mesmo que algumas vezes passa ocorrer a adsorção e não ocorrer a difusão do líquido para o interior do material.

A penetração de um líquido em um sólido se verifica basicamente através de poros e/ou microporos, ou através de processo de difusão do líquido no sólido. Quando a penetração se dá por poros e/ou microporos, não existe nenhuma influência estrutural do sólido na sorção, mas a difusão só se verifica se for possível a solubilização líquido/sólido. Em polímeros a difusão de um líquido se verifica sempre através da fração amorfa da massa polimérica, isto é, a solubilização dificilmente ocorre na fração cristalina<sup>34</sup> dos mesmos. Fica mais fácil de imaginar, que é na região amorfa do plástico que se verificará a difusão do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , se considerarmos a denominação que lhe é conferida: "líquido super-resfriado". Na literatura encontramos narrado assim: "quanto maior o grau de cristalinidade, mais lenta é a sorção e menor é a quantidade do pentacarbonilferro<sup>24</sup> sorvido". Assim sendo teflon 70% cristalino submetido a sorção/oxidação de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  apresenta um incremento de massa (incorporação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de 0,50% e teflon 50% cristalino já apresenta um incremento da ordem de 1,33%. Só se verifica difusão em cristais através de canais ou lâminas que podem ser permeadas por moléculas pequenas, e no caso do polietileno ainda não foram observados tais condutos em suas porções cristalinas. Turmalinas e argilas são materiais cristalinos que apresentam estruturas permeáveis por moléculas pequenas.

Portanto a quantidade de material sorvido por um polímero será tanto maior quanto menor for a sua fração cristalina.

### 1.6.2 - O Sistema PE/Fe(CO)<sub>5</sub>

A teoria das soluções regulares de Hildebrand<sup>27, 35, 22</sup>, explica a sorção de pentacarbonilferro pelo polietileno. Essa teoria diz que quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade de dois compostos, maior o seu grau de miscibilidade.

Os parâmetros de solubilidade não devem ser aplicados onde se verifica fortes interações intermoleculares, pois neste caso os resultados podem não coincidir com a realidade. Mas, para o sistema polietileno-ferrocarbonilo sendo as substâncias envolvidas apolares, não ocorrerá fortes interações intermoleculares e a aplicação dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand está dentro das condições impostas pela teoria.

De acordo com a teoria das soluções regulares<sup>27</sup> de Hildebrand, a variação de entropia na mistura ( $\Delta S_m$ ) é positiva portanto, implica em miscibilidade espontânea, entropicamente, e a variação de entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) tem um valor diferente de zero (para solução ideal  $\Delta S_m$  é positivo e  $\Delta H_m = 0$ ). Assim sendo, para a miscibilidade acontecer ( $\Delta G_m$  negativo) depende somente do sinal e magnitude de  $\Delta H_m$ , pois  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ .

Hildebrand demonstrou que  $\Delta H = V_1 V_2 |\delta_1 - \delta_2|^2$  para molecular apolares, entre as quais não existem pontes de hidrogênio, e com volumes aproximadamente iguais; onde  $V_1$  é a fração de volume do solvente, e  $V_2$  a fração de volume do soluto, e  $\delta^2$  é a densidade de energia coesiva, e finalmente  $\delta$  é o parâmetro de solubilidade, como afirmamos acima.  $\delta$  é a energia de vaporização por unidade de volume, para moléculas pequenas.

No ítem 1.5 afirmamos que o pentacarbonilferro é um composto altamente volátil, de onde podemos concluir que sua energia de vaporização é pequena, o que justifica seu baixo  $\delta$  e  $\delta^2$ , também referido no mesmo ítem. Estas propriedades (baixa energia de vaporização e baixo  $\delta$  e  $\delta^2$ ) são consequência de sua alta simetria molecular e da sua distribuição de carga, que tendem a contrabalançar parcialmente a sua elevada massa molecular.

O polietileno apresenta as seguintes características moleculares e estruturais: apolar, alto peso molecular, ausência de ligações cruzadas e cadeias lineares (alta densidade). Como não podemos interrelacionar densidade de energia coesiva, volatilidade e energia de vaporização dos polímeros como fizemos para o pentacarbonilferro, verificaremos a inter-relação existente entre as propriedades moleculares e estruturais referidas acima. Analizando: as forças intermoleculares são pequenas, ligações cruzadas ou ramificações, são pouco frequentes, então  $\delta$  deve ser, obrigatoriamente, pequeno, e a baixíssima volatilidade dos plásticos se dá, devido seus altos pesos

moleculares e a ação das forças atuantes cooperativamente.

Imaginar que  $\delta$  da parte cristalina de um polímero é maior que  $\delta$  da sua fração amorfa é viável, uma vez que as forças intermoleculares dependem da distância entre as moléculas. O parâmetro de Hildebrand ( $\delta$ ) para os compostos em questão vale:  $\text{Fe}(\text{CO})_5^{21} = 8,0 \text{ Cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ ,  $\text{PE}^{46} = 7,9 \text{ Cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ .

## 1.7 - Generalidades

### 1.7.1 - Difração de Raios X<sup>57</sup>

Fazendo incidir fótons sobre estruturas ordenadas que apresentam distâncias de dimensões próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, ocorrerá fenômenos de difração. Neutrons, raios X, e feixes de elétrons são, basicamente, os tipos de radiação que se usa em cristalografia. Para ocorrer difração de uma radiação incidente em um cristal é necessário - que satisfaça a condição expressa pela equação de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .

Examinamos filmes de polietileno impregnados com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$ , e impregnados apenas com  $\text{MnO}_2$ , e filmes intactos (como os recebemos); por difração de raios X, através de uma das variações do método Debye-Scherrer: incidência de um feixe monocromático de raios X, que após ser difratado, é detectado por um contador de pulsos (que é acoplado a um goniômetro). O sinal elétrico resultante é amplificado e colocado na forma de um difratograma (intensidade x ângulo de difração).

As finalidades do uso de difração de raios X foram:

a) determinação do conteúdo cristalino<sup>47</sup> das amostras de PE. Sabe-se que as áreas correspondente as difrações cristalinas e não cristalinas,  $I_c$  e  $I_a$ , dos picos de difrações são proporcionais a  $M_c$  e  $M_a$  (Massa cristalina e amorfa da amostra):  $\frac{M_c}{M_a} = K \frac{I_c}{I_a}$ . Portanto podemos escrever que

$$\%C = \frac{100}{\frac{M_a \cdot K}{M_c} + 1}, \text{ onde } \%C \text{ é a fração cristalina do polímero.}$$

$M_c$  e  $M_a$  foram determinadas por pesagem dos recortes das áreas cristalina e amorfa do pico de maior intensidade dos difractogramas.

b) determinação das estruturas cristalinas dos óxidos de ferro e manganês incorporados ao polímero para, comparativamente aos valores conhecidos, identificar os óxidos depositados. A difração de raios-X ainda pode ser útil para a determinação da concentração de óxidos incorporados.

### 1.7.2 - Espectroscopia no Infravermelho

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas<sup>15</sup>.

A radiação no infravermelho de frequência menor que aproximadamente  $100 \text{ cm}^{-1}$ , quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de rotação molecular. O processo

de absorção é quantizado e o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. A radiação infravermelha de frequência na faixa de  $10.000 - 100 \text{ cm}^{-1}$  quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. A porção de maior utilidade para o químico está situada entre  $4000$  e  $666 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5$  a  $15,0 \text{ }\mu\text{m}$ ). O interesse nas regiões do infravermelho próximo,  $14.290 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,7 - 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ ), e do infravermelho distante,  $700 - 200 \text{ cm}^{-1}$  ( $14,3 - 50 \text{ }\mu\text{m}$ ), vem aumentando muito, ultimamente. Em polímeros, espectrometria no infravermelho é utilizada principalmente para análise qualitativa e quantitativa, tal como: identificação, acompanhamento de experimentos (degradação, enxertia, etc.), determinação do conteúdo amorfo, e determinação quantitativa de grupos terminais de cadeias (para cálculo de  $\overline{PM}$ ).

Utilizamos espectroscopia no infravermelho para acompanhar a sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  pelos polímeros, para verificar se todo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  estava ou não oxidado, e para observar se ocorria ou não reação química entre polímero(s) e óxido(s).

### 1.7.3 - Catálise da Decomposição de Água Oxigenada

Óxidos metálicos apresentam a propriedade de catalizar reações químicas como oxidação de monóxido de carbono,

decomposição de água oxigenada e outras<sup>4,42,6</sup>, especialmente o  $MnO_x$ , onde  $1,5 \leq x \leq 2$ , tem alta atividade catalítica<sup>32,31</sup>, nas reações acima e em mais algumas, tal como, transformação de 3 ou 4-piridinacarbonitrilas<sup>38</sup> em correspondentes piridina-carboxiamidas.

Na referência 44 Charles U. Pittman e outros descreve um método de preparação de óxidos metálicos (de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) solúveis em hidrocarbonetos e utilizados em catálise (homogênea) de reações, como: oxidação de ciclohexano, tolueno, xileno, hidrogenação de 1-penteno, polibutadieno, poli-isopreno e compostos aromáticos; etc., que obtiveram usando esses óxidos como catalizadores. Além disso, na mesma referência estão descritos métodos de fixar tanto os óxidos como os próprios metais em sílica, alumina e Keiselguhr, os quais, quando suportados, ainda podem ser considerados bons catalizadores, segundo os autores.

Realizamos experimentos de decomposição de água oxigenada em solução com a finalidade de observar o desempenho catalítico dos compósitos e compará-los com a atividade catalítica dos óxidos em pó.

Para medir a atividade catalítica dos compósitos, utilizamos do sistema que se encontra ilustrado na figura 2, pelo qual se mede o volume de oxigênio liberado ao longo da reação.

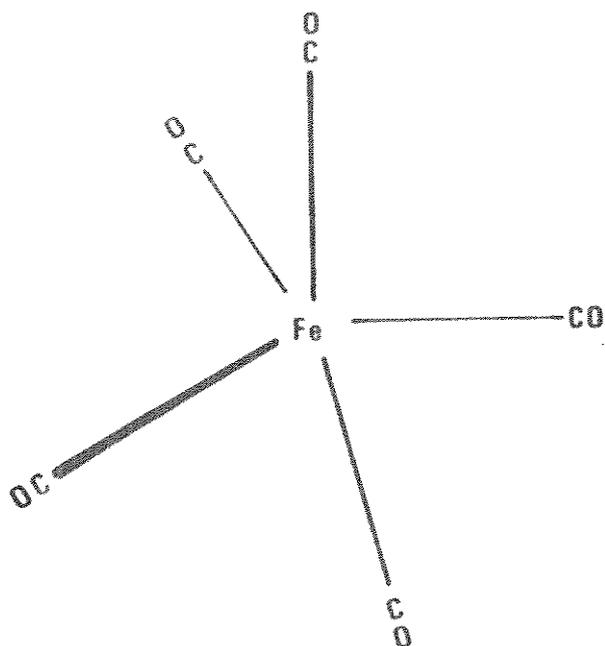


Figura 1 - Pentacarbonilferro

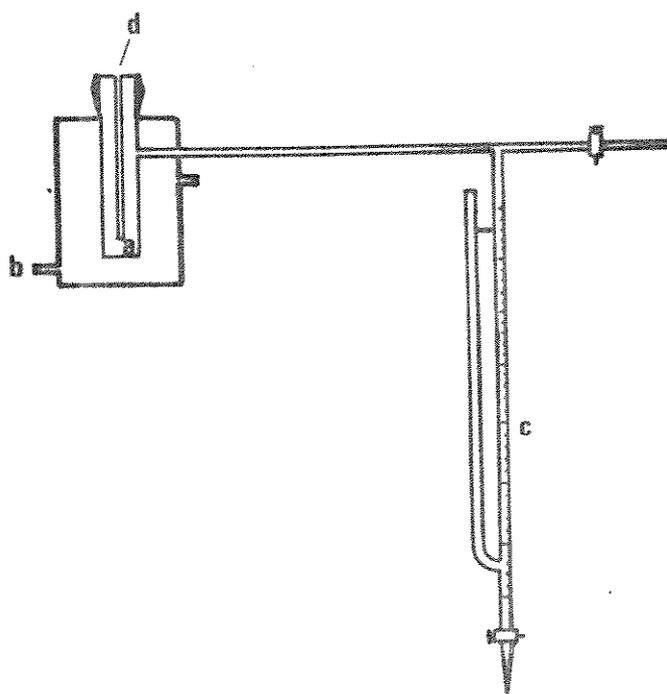


Figura 2 - Esquema da instrumentação utilizada para determinação da atividade catalítica dos compósitos na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . a: reator; b: entrada de água de termostatização; c: bureta para medida de volume de oxigênio liberado (direita) e tubo com água (esquerda) para manutenção de pressão constante no interior do sistema; d: termômetro.

#### 1.7.4 - Superfície Específica<sup>25</sup>

O ponto de partida da técnica de medição é a adsorção isotérmica, e o problema reside no cálculo, por uma análise matemática ou por outra maneira, da "capacidade de adsorção de monocamada do adsorvente". A capacidade de adsorção de monocamada é definida como a quantidade do adsorvido (adsorbato), a qual pode ser acomodada em uma camada de moléculas, completamente preenchida (uma monocamada) na superfície do sólido. A superfície específica  $S$  ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) é diretamente proporcional à capacidade de adsorção de monocamada; sendo que a relação entre os dois parâmetros é dada pela simples equação:

$$S = \frac{x_m N}{M 10^4} \text{ Am} \times 10^{-16} \quad \text{ou} \quad S = \frac{x_m}{M} \cdot N \cdot \text{Am} \cdot 10^{-20}, \quad \text{onde } x_m \text{ é a ca-}$$

pacidade de adsorção de monocamada em gramas do adsorvido por gramas do sólido e  $M$  é o peso molecular do adsorvido,  $\text{Am}$  é a área em Angstrom ocupada por molécula do adsorvido na monocamada, daí o aparecimento do fator  $10^{-16}$ . O fator  $10^4$  é introduzido no sentido de se obter  $S$  em  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , pois em geral é muito inconveniente expressá-la em  $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ .

Para encontrar o valor de  $X_m$  para a isoterma é necessário interpretá-la em termos quantitativos. Um número de diferentes teorias tem sido proposto com o objetivo de interpretar essas isotermas, mas nenhuma com completo sucesso. A mais conhecida delas, e talvez a mais útil para sólidos não-porosos (que é o nosso caso), é a de Brunauer, Emmett e Teller. Ela é baseada em um modelo simples e já foi criticada por várias ra

zões, mas conduz a uma equação- a equação BET - a qual quando corretamente aplicada tem provado ser útil na determinação de superfície específica de material não-poroso.

### A Equação BET

Brunauer, Emmett e Teller trataram o problema de adsorção cineticamente. Eles focalizaram a atenção no processo de intercâmbio de moléculas entre a fase gás e a fase adsorvida no sólido.

Langmuir estimou a superfície do sólido como sendo um arranjo em filas de sítios de adsorção, cada sítio sendo capaz de adsorver uma molécula. Tais sítios são essencialmente as fontes de potencial de adsorção. Ele postulou que quando uma molécula da fase gás colide com um sítio de adsorção vazio, ela condensa e fica presa no sítio por um tempo de permanência dado pelo parâmetro  $\tau$  e então re-evapora. Langmuir citou a possibilidade de se aplicar o mecanismo evaporação-condensação na 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup>, etc., camada molecular em que moléculas incidentes da fase gás pudessem condensar, sobre moléculas nesta altura já condensadas, e re-evaporar depois; mas focalizou sua atenção principalmente naquele caso onde a adsorção foi restrita à primeira camada. Em 1938, todavia, Brunauer, Emmett e Teller estenderam o mecanismo de Langmuir para 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, etc., camada molecular: evidência experimental, acumulada nesse meio tempo, tem feito crer, de modo crescente, que adsorção em multi camadas é de fato uma ocorrência frequente. Quando o equilíbrio é atingido em uma dada pressão, de acordo com Brunauer, Emmett

e Teller o modelo pode ser representado como mostra a figura 12. Interiormente em cada camada prevalece um equilíbrio dinâmico, na camada  $i$ , por exemplo, o nº de moléculas evaporadas - por segundo - é igual ao número de moléculas condensadas por segundo na camada imediatamente abaixo, a camada  $(i-1)^a$ .

Analisando matematicamente e considerando a  $1^a$  camada teremos: o número de moléculas que alcança a fase gás por unidade de área de superfície livremente exposta é dado pela teoria cinética dos gases como  $\frac{N}{(2\pi MRT)^{1/2}} p$ , onde  $p$  é a

pressão. Se  $\theta_0$  é a fração de superfície, a qual é descoberta de moléculas adsorvidas, então a taxa de condensação de moléculas dentro da  $1^a$  camada será:  $n_1 = \frac{N}{(2\pi MRT)^{1/2}} p a_1 \theta_0$ ; o

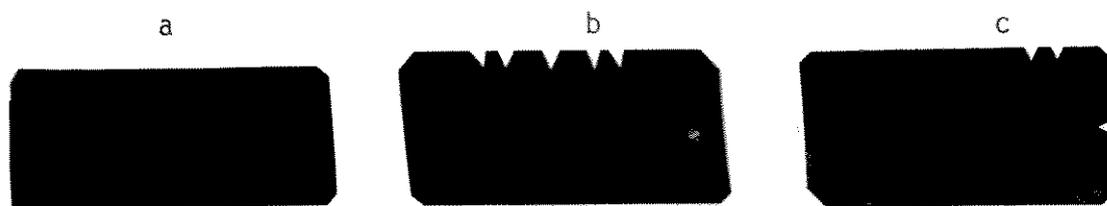
fator  $a_1$  (coeficiente de condensação) é introduzido para garantir que somente uma porção e não a totalidade das moléculas incidentes condense em um sítio vazio.

Seguindo esta linha de raciocínio chegaram na equação final:  $\frac{X}{X(P_0 - P)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$

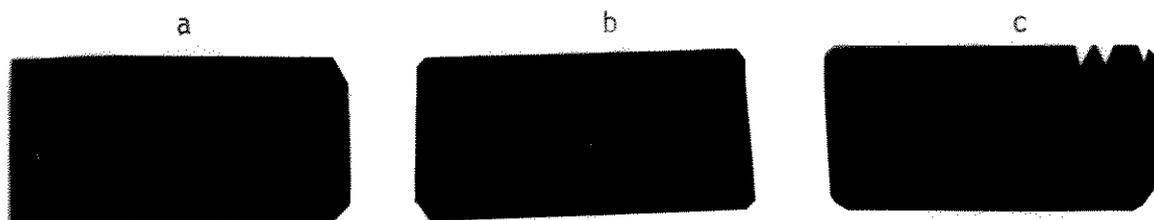
Se por alguma razão o nº de camadas é limitado a um nº finito  $n$ , a equação BET assume a seguinte forma:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{C(P/P_0)}{1 - P/P_0} - \frac{1 - (n+1)(P/P_0)^n + n(P/P_0)^{n+1}}{1 + (C-1)(P/P_0) - C(P/P_0)^{n+1}} ; C = \text{Constante}$$

Figura 6.



PEBD (50x20x0,5mm; 41,90% cristalino) submetido aos seguintes tratamentos: a - oxidado em  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M sem sorção, durante 8 horas, acusando um aumento de massa de  $0,22 \text{ mg/cm}^2$ , devido a impregnação de  $\text{O}_2$ ; b - imerso em  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por 2 horas e oxidado em  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M durante 6 horas a  $25^\circ\text{C}$ , acusando um aumento de massa de  $0,28 \text{ mg/cm}^2$ ; c - imerso em  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por 2 horas e oxidado em  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{NaHCO}_3$  0,50M durante 6 horas a  $25^\circ\text{C}$ , acusando um aumento de massa de  $0,35 \text{ mg/cm}^2$ .



PEAD (50x20x0,5mm; 74% cristalino) submetido aos seguintes tratamentos: a - oxidado em  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M a  $80^\circ\text{C}$ , durante 8 horas, acusando um aumento de massa de  $0,10 \text{ mg/cm}^2$ , devido a impregnação de  $\text{O}_2$ ; b - imerso em  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por 2 horas e oxidado em  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M durante 6 horas a  $25^\circ\text{C}$ , acusando um aumento de massa de  $0,12 \text{ mg/cm}^2$ ; c - imerso em  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por 2 horas e oxidado em  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{NaHCO}_3$  0,50M durante 6 horas a  $25^\circ\text{C}$ , acusando um acréscimo de massa de  $0,12 \text{ mg/cm}^2$ .

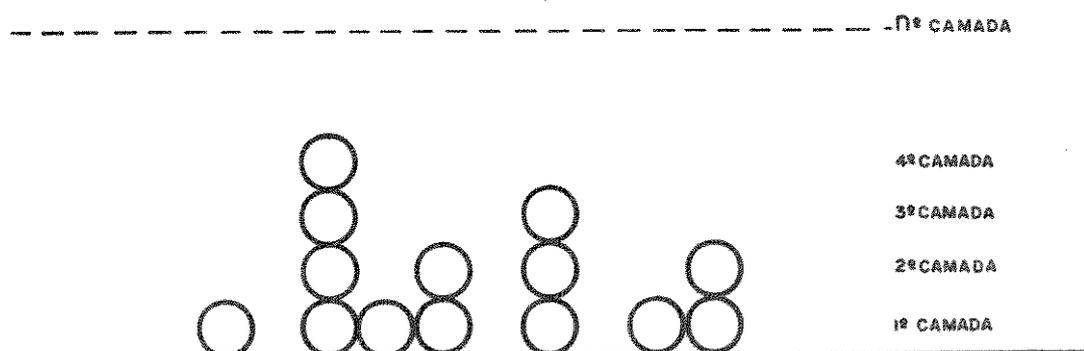


FIGURA 12. MODELO BET PARA ADSORÇÃO

### Críticas ao Modelo BET:

Este modelo assume que a superfície é energeticamente uniforme, isto é, que todos os sítios de adsorção são exatamente equivalentes; mas é evidente que a superfície da maioria dos sólidos é heterogênea. De fato os três apontaram a falha de sua equação para dados experimentais corretos a baixas pressões, como uma consequência da não uniformidade dos sítios de adsorção, mas não foram capazes de fazer correções quantitativas para tal. Uma outra crítica para o modelo seria devido a não consideração das interações horizontais entre as moléculas no interior da camada adsorvida, e considerar nos cálculos somente as interações verticais (direção normal a superfície). Todavia existe casos (raros) em que as forças horizontais podem ser negligenciadas. A negligência de interações laterais está em divergência com o postulado segundo o qual o calor de adsorção na mais alta camada é igual ao calor latente de condensação. Cada molécula teria 12 vizinhos mais próximos, em média, enquanto que na camada adsorvida, em geral, teria somente 2 vizinhos verticais (1 acima e outro abaixo); mesmo se contarmos os próximos vizinhos verticais seriam apenas 3 abaixo e talvez 3 acima. Assim de acordo com o modelo, no qual o tratamento BET é baseado, o calor de adsorção nunca excederia a metade do calor latente. Tem sido também questionado se as moléculas em todas as camadas após a primeira seriam tratadas como totalmente equivalentes. É de se esperar que o potencial de adsorção diminua progressivamente conforme aumenta a distância da superfície.

Uma outra crítica feita à equação BET, é que o número de camadas moleculares torna-se infinito quando a pressão de vapor saturante é atingida, embora sabendo-se que são razoavelmente numerosos os casos nos quais o número de camadas moleculares é finito, mesmo quando o sólido é exposto ao vapor saturado.

### 1.7.5 - Microscopia Eletrônica<sup>30</sup>

A fonte de luz original do microscópio óptico, no microscópio eletrônico é substituída por um filamento incandescente de tungstênio, o qual dá origem ao feixe de elétrons. O filamento a uma alta tensão, e o ânodo (o qual tem potencial de terra), formam o canhão de elétrons do instrumento. As lentes de vidro ou de quartzo do microscópio óptico são substituídas, no microscópio eletrônico por lentes magnéticas. Como elétrons são capazes de se movimentarem (livremente) somente em vácuo, o interior do aparelho permanece, portanto, em alto vácuo, durante todo o período de trabalho.

A formação da imagem no microscópio óptico é devido a diferenças em coeficientes de refração de duas estruturas adjacentes, ou por causa de suas diferentes absorções. No microscópio eletrônico o contraste da imagem no anteparo é devido a diferenças em densidade (e em massa) em diferentes partes do objeto através do qual os elétrons passam. A absorção de elétrons do feixe produz manchas opacas na imagem final e faz o objeto visível em um anteparo fluorescente.

O microscópio eletrônico tem uma "profundidade

de foco" extraordinariamente grande, 100 a 150 vezes maior que um microscópio óptico de grande ampliação. Assim significa que o objeto pode ser consideravelmente deslocado na direção do eixo óptico sem nenhuma alteração perceptível na nitidez da imagem final. Detalhes do interior da espécime podem assim aparecer no anteparo tão vivamente definidos como aqueles da superfície. Por causa da nitidez da imagem, ela pode ser facilmente amplificada. O aumento pode ser maior que 400.000 (diâmetros) vezes. Aumentos acima de 3.000.000 vezes tem sido descritos<sup>41</sup>.

A capacidade de resolução de um microscópio (a distância  $d$ ) e a capacidade de resolução do olho humano (a distância  $K$ ) são relatadas pela expressão:  $dM = K$ , onde  $M$  é a capacidade de aumento do microscópio.

A capacidade de resolução de um microscópio óptico depende da abertura da objetiva "A" e do comprimento de onda da luz incidente " $\lambda$ ":  $d = \frac{\lambda}{2A}$ . A abertura da objetiva "A"

depende do índice de refração do meio onde se encontra o objeto a ser observado e o ângulo  $\alpha$  entre os raios incidentes e o objeto:  $A = n \sin \alpha$ .

O poder de resolução de um microscópio óptico é limitado pela natureza da onda de luz e pela difração da luz visível nas partículas cujo tamanho é comensurável com o comprimento de onda. Consequentemente, para observar partículas realmente pequenas o comprimento de onda deve ser consideravelmente reduzido.

Comprimentos de onda de elétrons são muito pequenos, e podem ser variados em grande escala submetendo-se

o feixe de elétrons a campos de diferentes intensidades. O comprimento de onda  $\lambda$  ( $\text{\AA}$ ) de um elétron é igual a  $\lambda = \sqrt{\frac{150}{E}}$ , onde

de  $E$  é a força do campo. A 50.000 V o comprimento de onda de um elétron é cerca de  $10^5$  vezes menor que o comprimento de onda da luz visível, e portanto a capacidade de resolução e aumento de um microscópio usando essa onda de elétrons será 5 ordens de grandeza maior.

Existem dois métodos diferentes de investigação morfológica por microscopia eletrônica: varredura (MEV) e transmissão (MET).

Na MEV a preparação das amostras é bem mais fácil quando comparada com MET. Na microscopia de varredura, um feixe colimado (de pequeno diâmetro) de elétrons é espalhado pela amostra e detectado por contadores Geiger. A imagem se forma eletronicamente. Sua resolução é cerca de 10 vezes menor que da MET, dependendo do diâmetro do feixe incidente.

Em polímeros, a aplicação de ambos os tipos de microscopia se dá no reconhecimento de estruturas moleculares, da fase ou da superfície, e no estudo de superfícies.

Obtivemos microfotografias (ópticas e de MEV) dos compósitos com a finalidade de verificarmos se a aderência dos óxidos na matriz polimérica é uniforme ou não.

#### 1.7.6 - Fluorescência de Raios $X^{57}$

Trata-se de um método que permite a obtenção de informações analíticas qualitativas e quantitativas. É basea

do em emissão característica de cada elemento originada por transições eletrônicas nas camadas próximas ao núcleo, provocadas pela incidência de Raios X de curto comprimento de onda. O feixe emitido pela amostra incide sobre um cristal analisador - onde é desdobrado em suas linhas espectrais seguindo as características de emissão de cada elemento presente na amostra, resultando ângulos de difração definidos, que são detectados - por um goniômetro acoplado a um contador de cintilação.

A leitura de tais ângulos é comparada a tabelas com as características de emissão de cada elemento, obtendo-se assim a informação qualitativa.

Conhecido o elemento, ele pode ser analisado quantitativamente, fixando-se o goniômetro no ângulo correspondente à transição mais intensa e fazendo a contagem do número de pulsos emitidos, por unidade de tempo (cps, "Counts" por segundo) e a concentração é obtida através de uma curva de calibração.

Trata-se de um método com o qual se pode atingir elevada precisão, com exatidão comparável à de análises químicas em solução. Sua sensibilidade é boa, detectando elementos, eficientemente, até concentrações de uma parte em 10.000.

Utilizamos fluorescência de Raios X para obtermos informações quantitativas da relação  $MnO_2/Fe_2O_3$ , realizando contagem de pulsos emitidos (cps) nas transições  $K\alpha$  destes elementos ( $Fe = 57,45^{\circ}$  e  $Mn = 62,91^{\circ}$ ) usando no goniômetro cristal de fluoreto de lítio (LiF).

## 1.8 - Objetivos deste trabalho

Este trabalho tem por objetivo o domínio sobre o método de modificação superficial de polietileno via incorporação de óxidos metálicos. Trata-se de uma linha de pesquisa em desenvolvimento em nosso laboratório, que se revelou bastante eficiente com o teflon<sup>3</sup> (veja item 1.4).

Portanto, mais detalhadamente os objetivos deste trabalho são:

- o estabelecimento de uma metodologia efetiva para o processo de modificação de superfícies de polietileno através do estudo das variáveis envolvidas (temperatura, tempo, concentração, etc...) .
- a caracterização química dos compósitos obtidos.
- o estudo de suas propriedades superficiais (morfologia, propriedades catalíticas e adesão).

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Materiais

Usamos em nossos experimentos filmes de polietileno - de baixa densidade, de espessura igual a  $100 \mu$ ,  $\rho = 0,918 \text{g cm}^{-3}$  e  $M_i = 1,15 \text{g}/10 \text{min}$ ; fornecido pela Poliolefinas; e de polietileno de alta densidade de espessura igual a  $500 \mu$ , de densidade,  $\rho = 0,954 \text{g cm}^{-3}$  fornecido pela Polibrasil.

Pentacarbonilferro fornecido pela BASF, foi purificado por destilação em nosso laboratório. A água foi destilada em aparelho metálico convencional e em seguida bidestilada a partir de uma solução alcalina de permanganato de potássio em aparelho de vidro. Os demais reagentes eram de grau "para análise".

### 2.2 - Instrumentação Usada

Difração de Raios X: Difratorômetro Phillips, utilizando um gerador Phillips PW 1130 do IF.

Usada na determinação de cristalinidade dos polietilenos e na detecção da estrutura cristalina dos óxidos metálicos.

Na obtenção dos difractogramas foi utilizado um tubo de cobre ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ), aplicando sobre o mesmo uma tensão de 40 KW e 24 MA.

Espectrofotometria no Infravermelho: Perkin-Elmer 399B.

Para obtenção dos espectros, as amostras foram montadas em suportes metálicos sem janelas. Os espectros foram obtidos logo após cada passagem deste desenvolvimento.

Gravimetria: balança Mettler H54AR, semimicroanalítica.

Encerrado o ciclo sorção/oxidação ou simplesmente oxidação (no caso das amostras apenas oxidadas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$ ) os filmes eram lavados em água e secados com lenço de papel com o objetivo de retirar a camada de óxidos pouco aderente. Em seguida eram colocados em estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante uma hora, são então, pesados novamente, e a determinação do incremento de massa foi realizada pela equação:

$$\Delta M\% = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100, \text{ onde } M_i \text{ é a massa da amostra antes do tratamento e } M_f \text{ é a massa dos filmes após o tratamento.}$$

As medidas de superfície específicas foram realizadas em um medidor de Superfície Específica GC 2000 - Instrumentos Científicos GC LTDA..

## 2.3 - Metodologia de Preparação das Amostras

### 2.3.1 - Sorção

As amostras de polietileno foram cortadas na medida de 4,0cm x 3,0cm. Quando indicado os filmes foram previa

mente tratados termicamente em nosso laboratório. Esse tratamento consiste na fusão do polietileno recebido das fábricas (PEBD fundido a  $135^{\circ}\text{C}$ , e PEAD a  $190^{\circ}\text{C}$ ), seguida de resfriamento rápido por imersão em água ou em álcool a  $5^{\circ}\text{C}$ . Realizamos este tratamento com o objetivo\* de diminuir a fração cristalina dos plásticos.

Em seguida as amostras foram lavadas com detergente, enxaguadas em água e em álcool etílico comercial, em seguida secadas em lenços de papel, e finalmente colocadas em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  durante uma hora, e são então pesadas.

As amostras poliméricas eram então colocadas a sorver Pentacarbonilferro, por imersão das mesmas no líquido.

Realizamos sorção sob a atmosfera de nitrogênio, em um tubo de vidro dotado de saída lateral, e na extremidade superior, de tampa esmerilhada. Pela saída lateral introduzíamos nitrogênio, quando colocávamos e retirávamos as amostras, cujo fluxo pela extremidade superior evitava a entrada de ar. Para proteger o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  da luz o tubo era revestido com papel alumínio. Realizamos ainda sorção em recipientes comuns (vidro de reagente) sem a proteção de nitrogênio.

A temperatura de sorção de todos os experimentos realizados foi a temperatura ambiente, por ser o pentacarbonilferro muito instável frente ao calor; variamos apenas o tem

---

\* Não foi realizado nenhum tratamento prévio com finalidade de modificar especificamente a superfície do polietileno.

po de sorção e o tipo de amostra (tratadas e não-tratadas termicamente)

O comportamento da sorção do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em função do tempo nas várias amostras, foi acompanhado por gravimetria (diferença de peso antes da sorção e depois da sorção), e ainda pela espectrometria no infravermelho<sup>21</sup> (diferenças na absorvância do grupo  $-\text{CO}$ ,  $2100\text{cm}^{-1}$  -  $1900\text{cm}^{-1}$ ).

### 2.3.2 - Oxidação do Pentacarbonilferro

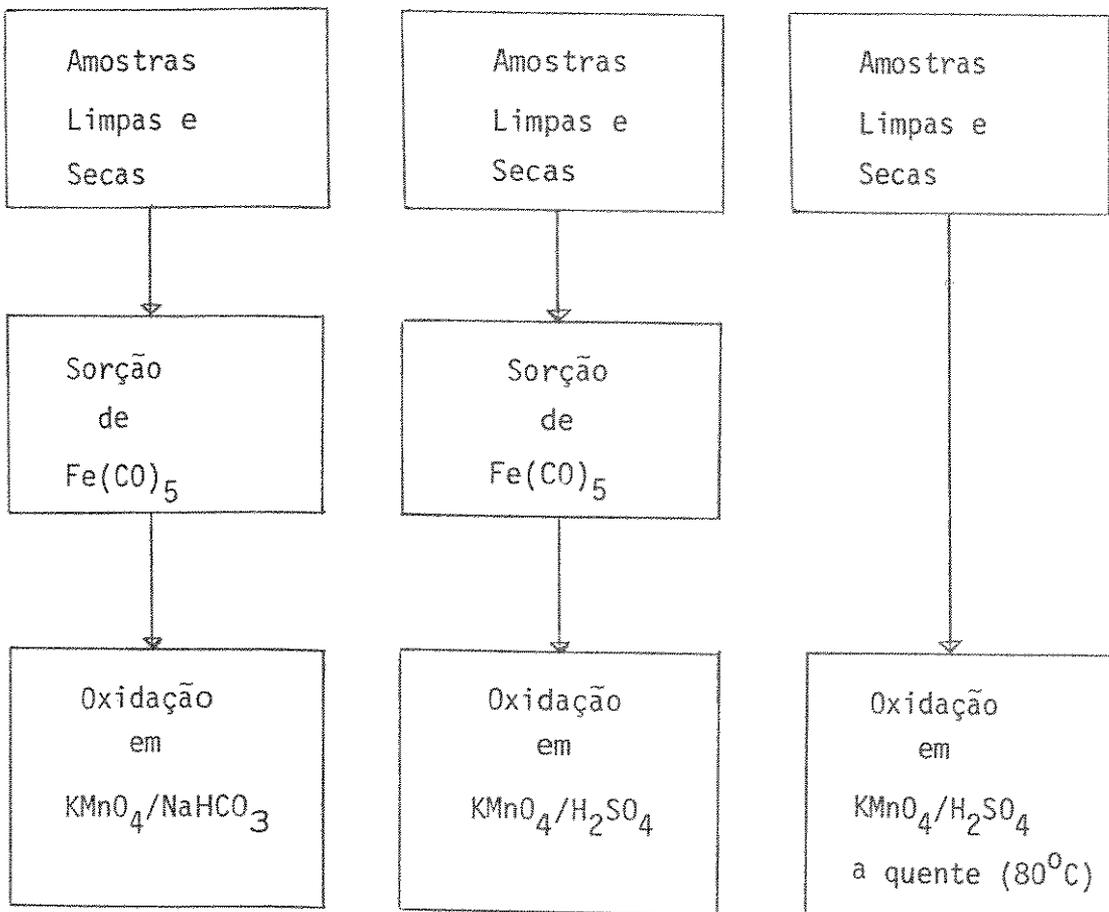
Após a sorção as amostras eram retiradas do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , imersas em álcool etílico, retiradas rapidamente e em seguida secadas em lenço de papel. A finalidade destas operações era remover o excesso de pentacarbonilferro das amostras (filme superficial que forma sobre as amostras). São então, o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  era submetido à oxidação, por imersão das amostras, que ficavam suspensas por um estilete de vidro, no agente oxidante. Usamos para oxidar o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  solução aquosa de permanganato de potássio em meio ácido e em meio básico.

Seguindo esta sistemática verificamos a variação de comportamento das amostras frente a variação de concentração dos reagentes do oxidantes ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ), frente a variação de temperatura, frente a variação do tempo de oxidação. A variação de massa das amostras foi determinada por gravimetria.

Quando realizávamos a oxidação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em permanganato de potássio em meio ácido em temperaturas elevadas ( $>70^\circ\text{C}$ ) verificamos que ocorria deposição de  $\text{MnO}_2$  na su-

perfície do polietileno, sem que houvesse  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvido. O efeito do tempo de oxidação, temperatura, e concentrações de permanganato de potássio, e de ácido sulfúrico sobre este fenômeno foi também investigado.

Assim sendo, poderemos esquematizar o tratamento sofrido pelas amostras como segue:



### III. RESULTADOS

#### 3.1 - Sorção

A sorção, em todos os experimentos, foi realizada à temperatura ambiente por motivos já expostos anteriormente, imergindo-se as amostras no pentacarbonilferro. Os dois tipos de polietileno se comportam de maneira bem semelhante em relação a sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . A figura 3 mostra a variação de massa das amostras em função do tempo de imersão do polietileno no organometálico. A quantidade (em massa) de pentacarbonilferro sorvida aumenta com o tempo de imersão. Em tempos pequenos de imersão a velocidade de aumento é mais acentuada que em tempos mais longos, por exemplo, em 4 horas de imersão, polietileno sofreu um aumento de massa de 1,17%, devido à sorção e em 72 horas de 2,41%. Usamos tanto  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  puro (destilado sob atmosfera de nitrogênio) e armazenado na ausência de luz em recipiente hermeticamente fechado, quanto uma amostra impura contendo óxidos de ferro e ferro metálico. Não houve diferença na quantidade do organometálico sorvida pelas poliolefinas quer quando imersas no pentacarbonilferro puro quer em amostras contendo produtos de oxidação deste. A quantidade sorvida foi sempre a mesma, quer quando realizamos a sorção sob atmosfera de nitrogênio quer sem proteção nenhuma.

#### 3.2 - Sorção-Oxidação em $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$

Retiramos amostras (40,0 x 30,0 x 0,10 mm de PEBD, e

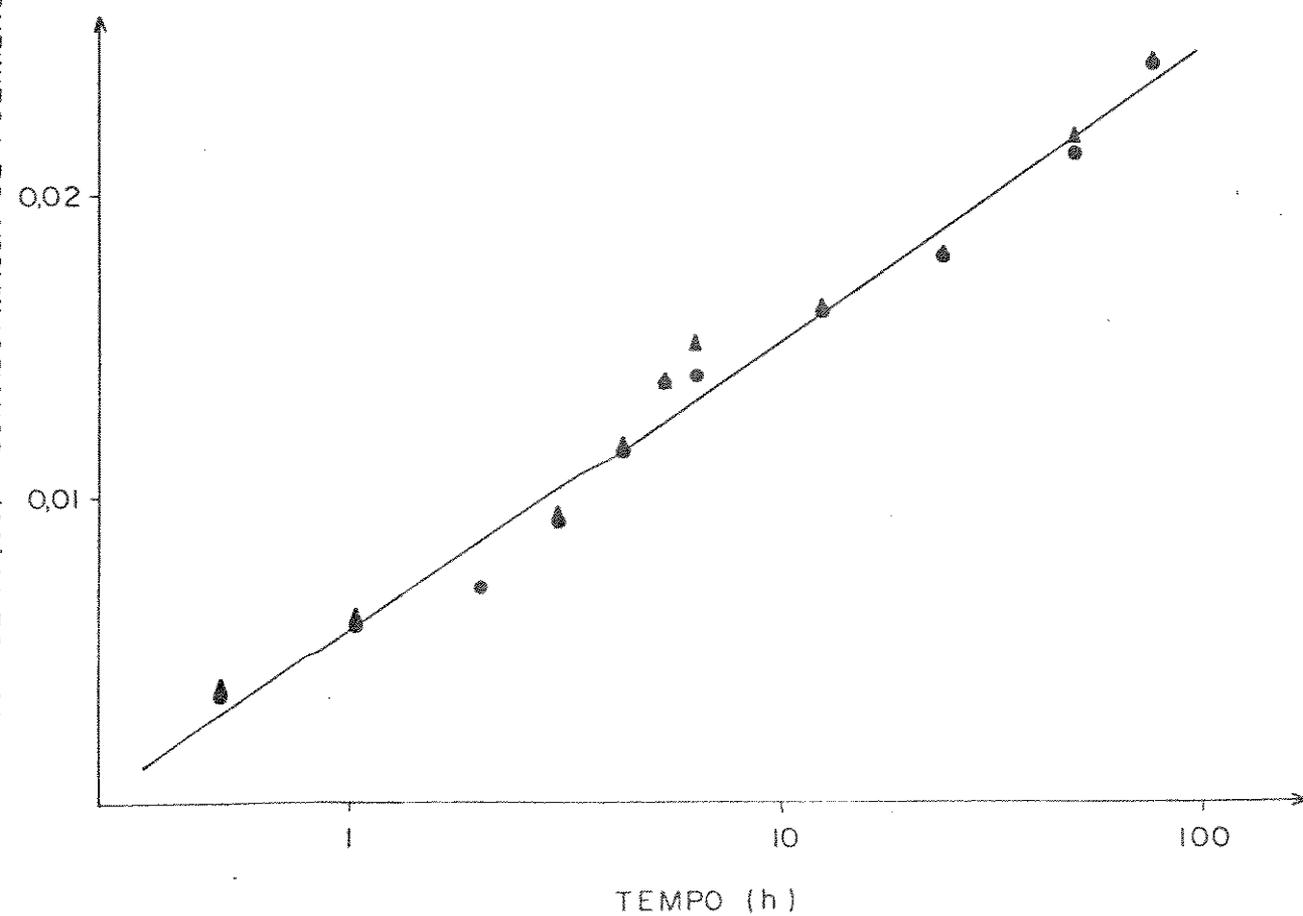


Figura 3 - Variação de massa de (▲) polietileno de baixa densidade (40 x 30 x 0,1 mm; 41,90% cristalino) e de (●) polietileno de alta densidade (40 x 30 x 0,5mm; 74% cristalino) em função do tempo de imersão em  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  puro.

40,0 x 30,0 x 0,50 mm de PEAD) tanto dos filmes tratados termicamente (veja ítem 2.3.1) como dos filmes originais, as quais foram submetidas aos mesmos tratamentos (sorção/oxidação em  $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$ ). As figuras 4 e 5 resumem os resultados que encontramos em nossos experimentos. No caso do PEAD e em mesmas condições as amostras tratadas termicamente incorporam maior quantidade de óxidos, que as não tratadas. Também se observa que nas temperaturas de oxidação de 25 a 50°C, o PEBD incorpora maior quantidade de óxidos que o PEAD. As duas poliolefinas apresentam o mesmo comportamento frente a sorção seguida de oxidação em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50 M) de  $\text{KMnO}_4$  0,20 M, ou seja, a massa de óxidos incorporada às matrizes poliméricas varia pouco com o aumento do tempo de sorção sendo mantido o tempo de oxidação fixo (10 horas neste caso), bem como as outras variáveis. A figura 5 mostra que se se fixar o tempo de sorção e as outras variáveis, a massa de óxidos incorporada às poliolefinas cresce pouco com o tempo de oxidação, além das primeiras 2 horas. A aderência dos óxidos aos plásticos é boa e a camada superficial dos mesmos é praticamente uniforme, o que pode ser observado na figura 6.

Quando realizávamos estes estudos, observamos que as amostras sem  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (controle) também incorporavam uma certa quantidade de óxido, quando tratadas com solução ácida do  $\text{KMnO}_4$  em temperaturas altas ( $t > 70^\circ\text{C}$ ). Daí desenvolvemos um estudo aprofundando esta observação.

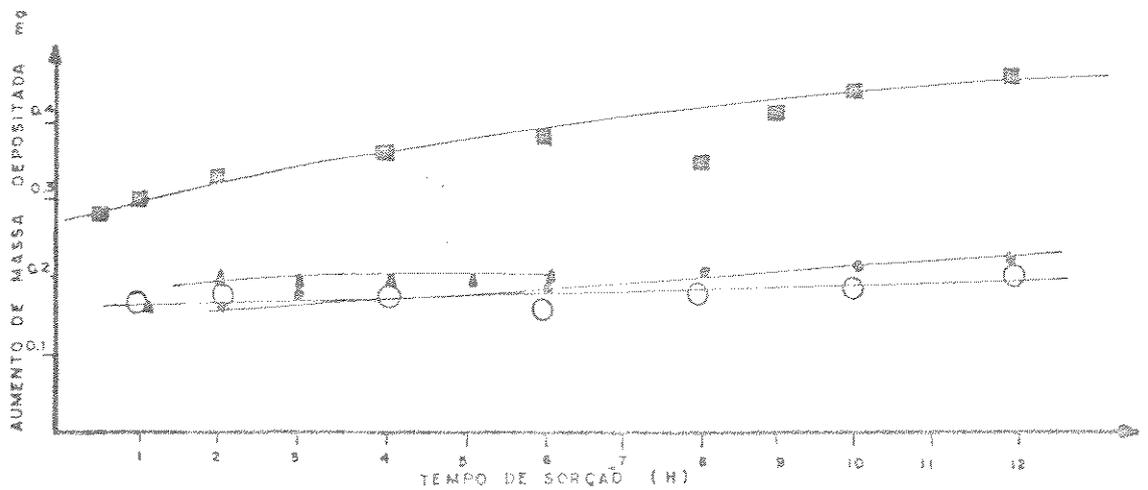


Figura 4a - Efeito do tempo de sorção sobre o aumento de massa de PEBD (40x30x0,1mm, 41,90% cristalino, não-tratado termicamente) submetido a modificação por sorção e oxidação em  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M. Tempo de oxidação = 10 horas. Temperaturas de oxidação: (●)  $t = 25^\circ\text{C}$ ; (▲)  $t = 50^\circ\text{C}$ ; (■)  $t = 50^\circ\text{C}$ ; (○)  $t = 60^\circ\text{C}$ . A sorção no experimento da curva (▲) foi feita sob nitrogênio.

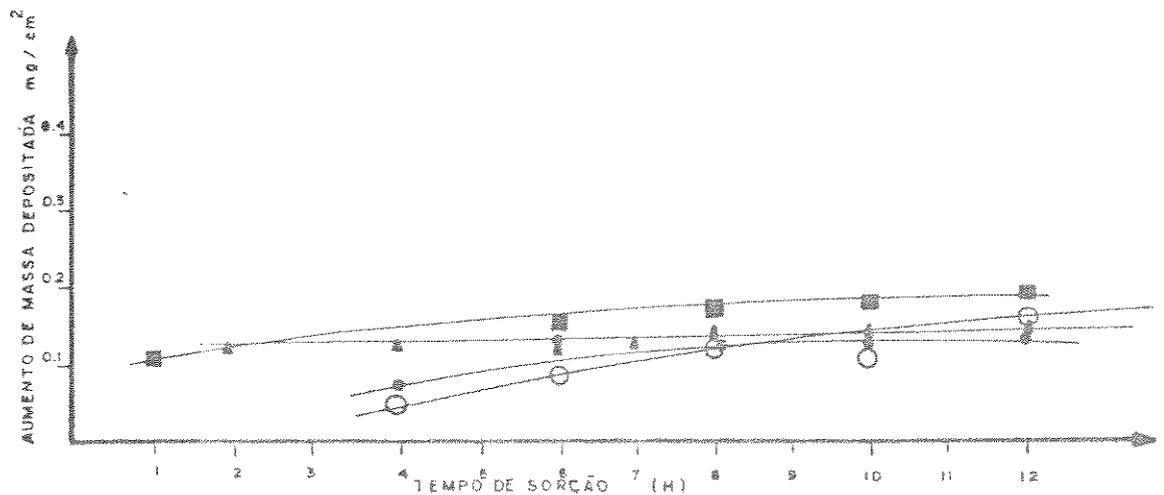


Figura 4b - Efeito do tempo de sorção sobre o aumento de massa de PEAD (40x30x0,5mm) submetido a modificação por sorção e oxidação em  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M. Tempo de oxidação: 10 horas. Temperaturas de oxidação: (●)  $t = 25^\circ\text{C}$ ; (▲)  $t = 50^\circ\text{C}$ ; (■)  $t = 60^\circ\text{C}$ ; (○)  $t = 25^\circ\text{C}$  (sorção de nitrogênio). Os experimentos das curvas: ●, ■, ▲ foram realizados com amostras não-tratadas termicamente (74% cristalino) e as amostras da curva ○ foram tratadas termicamente.

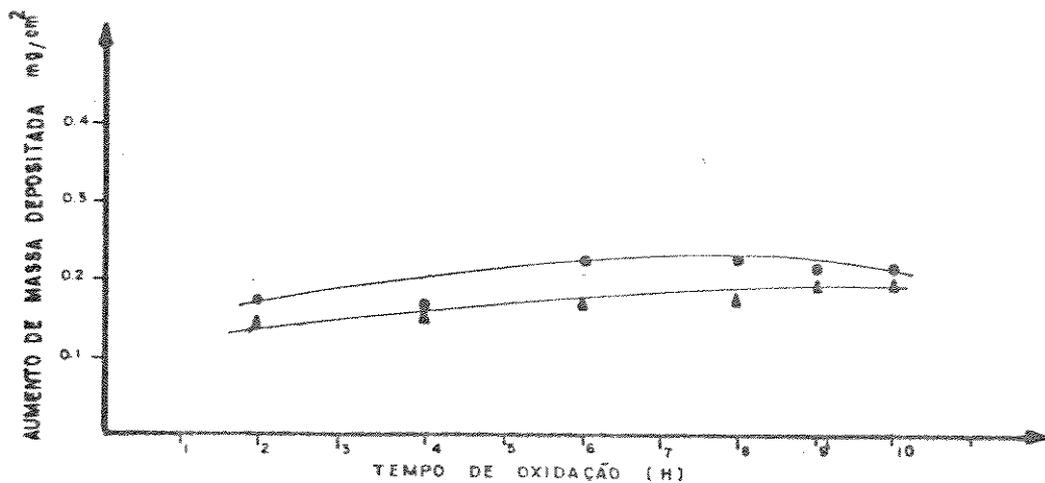


Figura 5a - Aumento de massa de PEBD (40x30x0,1mm) em função do tempo de oxidação. Tempo de sorção = 3 horas. A oxidação foi realizada em uma solução  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M a  $60^\circ\text{C}$ .

(●) - Amostras tratadas termicamente

(▲) - Amostras não-tratadas termicamente, 41,90% cristalino.

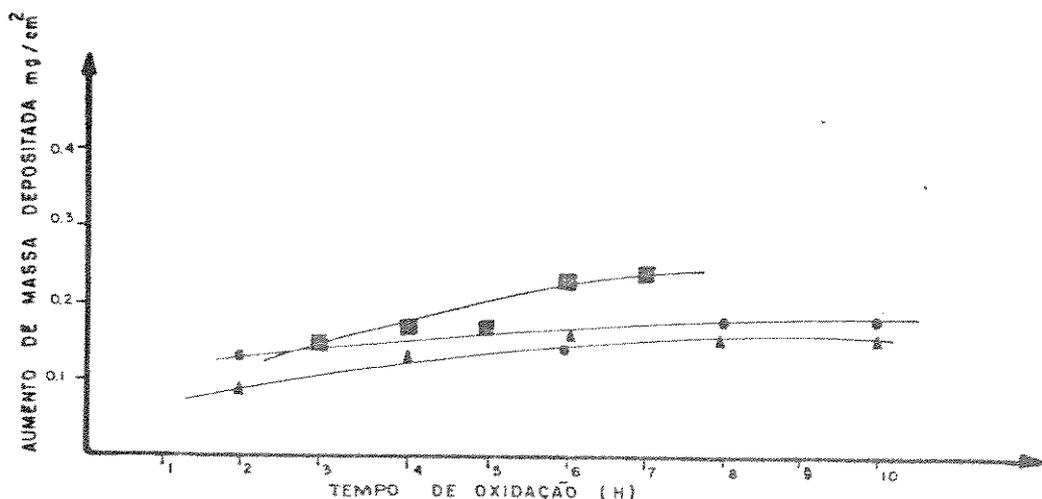


Figura 5b - Aumento de massa de PEAD (40x30x0,5mm) em função do tempo de oxidação. Tempo de sorção = 3 horas. A oxidação foi realizada em uma solução  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M. Temperaturas de oxidação:

(●) t =  $60^\circ\text{C}$  amostras tratadas termicamente

(▲) t =  $60^\circ\text{C}$  amostras não-tratadas termicamente 74% cristalino

(■) t =  $70^\circ\text{C}$  amostras tratadas termicamente sorção  $\text{N}_2$ .

### 3.3 - Oxidação em $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$ sem sorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$

As amostras de polietileno foram preparadas e imersas em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,20 M) de  $\text{KMnO}_4$  0,20 M a quente ( $80^\circ\text{C}$ ). Os dois plásticos apresentaram aproximadamente a mesma variação de massa em função da variação do tempo de imersão na solução. Na figura 7, estão sintetizados os resultados obtidos ao longo dos experimentos realizados a  $80^\circ\text{C}$ . A quantidade de massa de  $\text{MnO}_2$  incorporada aos plásticos aumenta quase linearmente com o aumento do tempo de oxidação. As amostras tratadas termicamente incorporam maior quantidade de massa de óxido que as não tratadas, em idênticas condições experimentais.

Posteriormente verificamos que mesmo em temperaturas menores ( $70^\circ\text{C}$ , por exemplo) ocorre incorporação de óxido pelos plásticos. A tabela 1 contém os resultados que conseguimos para alguns tempos a  $70^\circ\text{C}$ , para amostras tratadas termicamente.

Tabela 1.

Efeito do tempo sobre a massa de óxidos depositada em PEBD (40 x 30 x 0,1 mm, 41,90% cristalino) e em PEAD (40 x 20 x 0,5 mm, 74% cristalino) a  $t = 70^\circ\text{C}$ .

Poliole- fina	Tempo (h)	Massa de óxido incorporada $\text{mg}/\text{cm}^2$	Poliole- fina	Tempo (h)	Massa de óxido incorporada $\text{mg}/\text{cm}^2$
PEBD	3	$0,08 \pm 0,01$	PEAD	5	$0,14 \pm 0,01$
	8	$0,17 \pm 0,01$		6	$0,18 \pm 0,01$
	9	$0,36 \pm 0,01$		9	$0,22 \pm 0,01$
	10	$0,43 \pm 0,01$		10	$0,23 \pm 0,01$

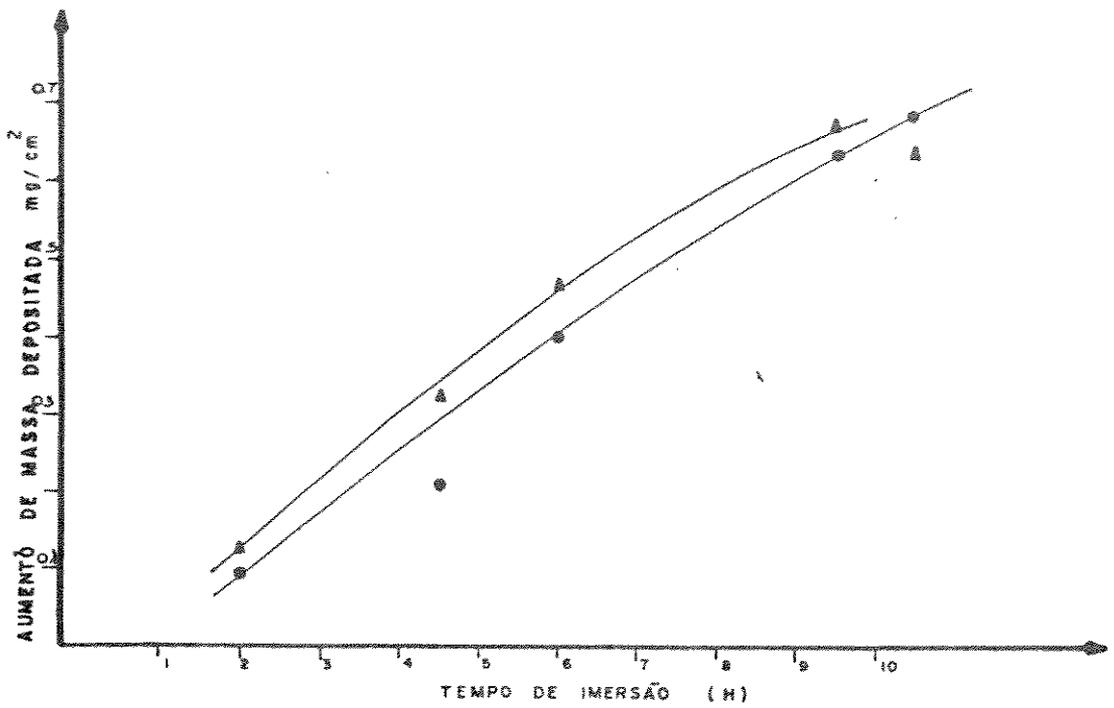


Figura 7a - Aumento de massa de PEBD (40x30x0,1mm) em função do tempo de oxidação (sem sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), em solução  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,20M a  $80^\circ\text{C}$ .

- (▲) - Amostras tratadas termicamente
- (●) - Amostras não-tratadas termicamente (41,90% cristalino).

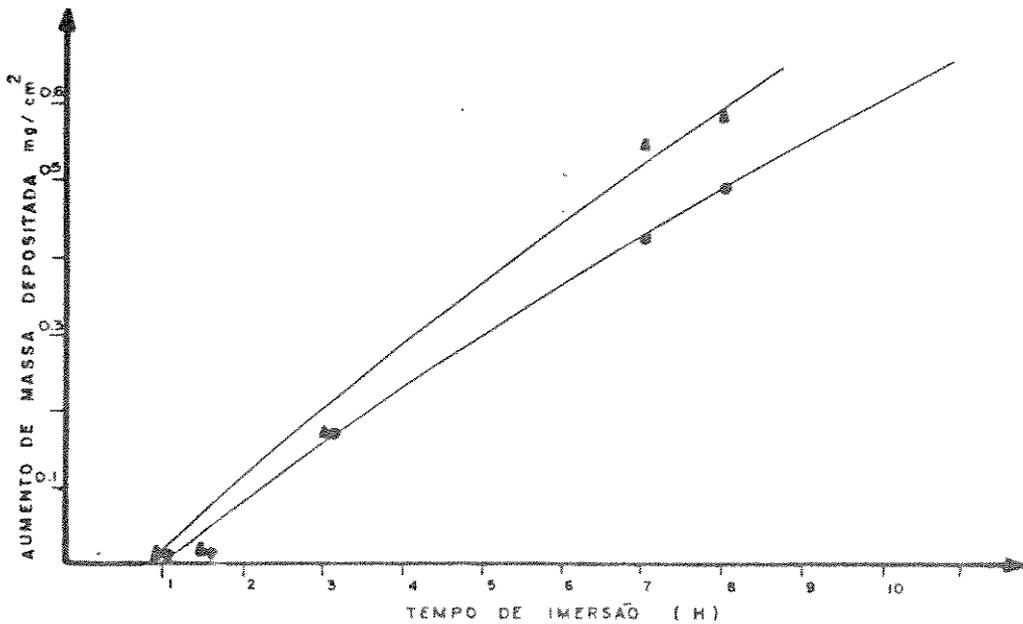


Figura 7b - Aumento de massa de PEAD (40x30x0,5mm) em função do tempo de oxidação (sem sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), em solução  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,20M a  $80^\circ\text{C}$ .

- (▲) - Amostras tratadas termicamente
- (●) - Amostras não-tratadas termicamente (74% cristalino).

A única diferença que observamos foi em relação ao aumento de massa de  $MnO_2$  aderida às poliolefinas, isto é, a massa de óxido aderida às amostras aumenta mais rapidamente em temperaturas mais elevadas. Mas, em qualquer temperatura que se realize a impregnação dos plásticos com  $MnO_2$  a camada superficial do óxido incorporada aos plásticos fica bem uniforme e muito bem aderida.

### 3.4 - Sorção-oxidação em solução alcalina de $KMnO_4$

Foi também estudada a oxidação em meio alcalino. Estudos preliminares mostraram que meios fortemente alcalinos não levaram à formação de óxidos em forma aderente, o mesmo ocorrendo em meio neutro. Portanto foram utilizadas soluções de  $KMnO_4$  em  $NaHCO_3$ . As figuras 8 e 9 resumem os resultados que encontramos. O comportamento das duas poliolefinas, foi mais uma vez bem semelhante quando submetidas à sorção/oxidação em solução alcalina de  $KMnO_4$ . A única diferença é em relação à quantidade de massa de  $Fe_2O_3/MnO_2$  aderida às amostras, isto é, nas mesmas condições experimentais o PEBD incorpora maior massa de  $MnO_2/Fe_2O_3$  que o PEAD.

Fixando o tempo de oxidação (10 horas) e todas as outras variáveis, a massa de óxidos aderida às matrizes poliméricas aumenta pouco com o tempo de sorção de  $Fe(CO)_5$ , além das primeiras 2 horas.

Analogamente, mantendo fixo o tempo de sorção e as outras variáveis o acréscimo da quantidade de  $MnO_2/Fe_2O_3$  incorporada às poliolefinas aumenta muito pouco com o aumento do tempo

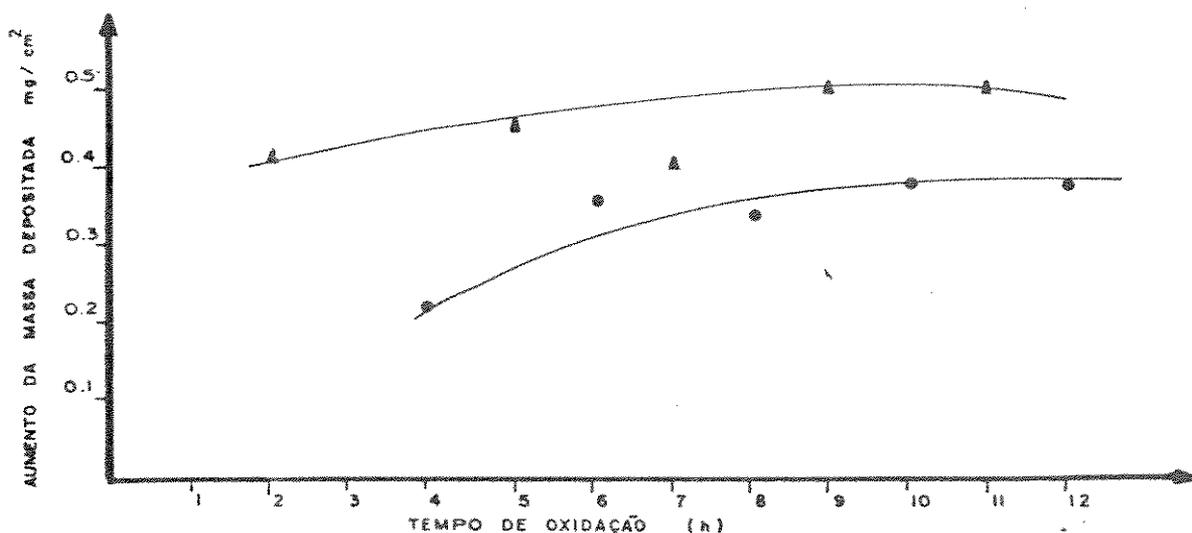


Figura 8a - Aumento de massa de PEBD (40x30x0,1mm; 41,90% cristalino; não-tratado termicamente) em função do tempo de oxidação, com o tempo de sorção fixo (2 horas). A oxidação foi realizada em uma solução  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{NaHCO}_3$  0,25M nas temperaturas:

(▲)  $t = 25^\circ\text{C}$ ;      (●)  $t = 60^\circ\text{C}$ .

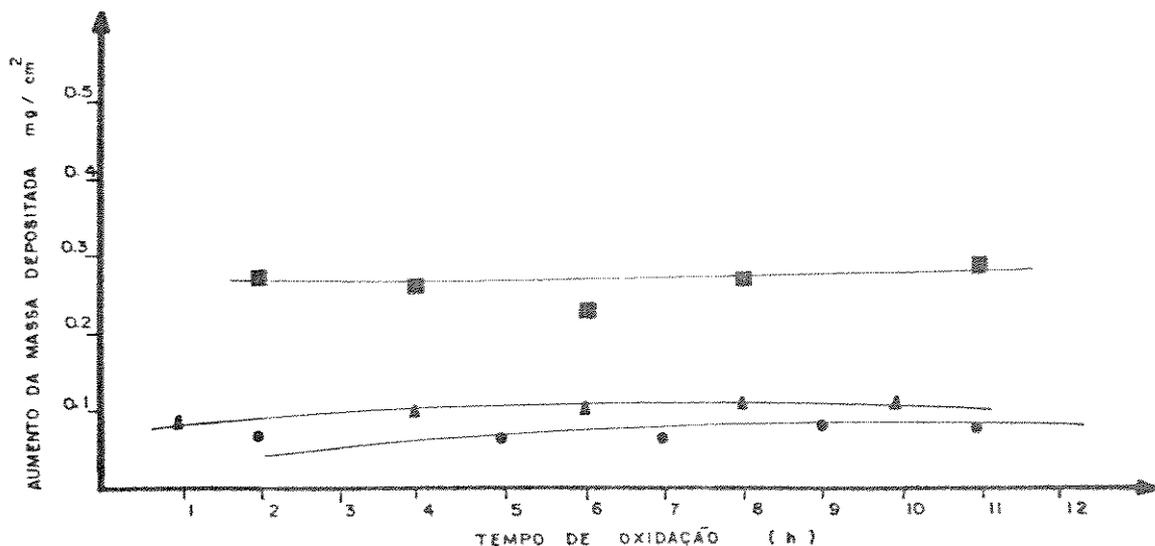


Figura 8b - Aumento de massa de PEAD (40x30x0,5mm; 74% cristalino; não-tratado termicamente) em função do tempo de oxidação com o tempo de sorção fixo (2 horas). A oxidação foi realizada em uma solução  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{NaHCO}_3$  0,25M nas temperaturas:

(●)  $t = 25^\circ\text{C}$ ;      (▲)  $t = 40^\circ\text{C}$ ;      (■)  $t = 60^\circ\text{C}$ .

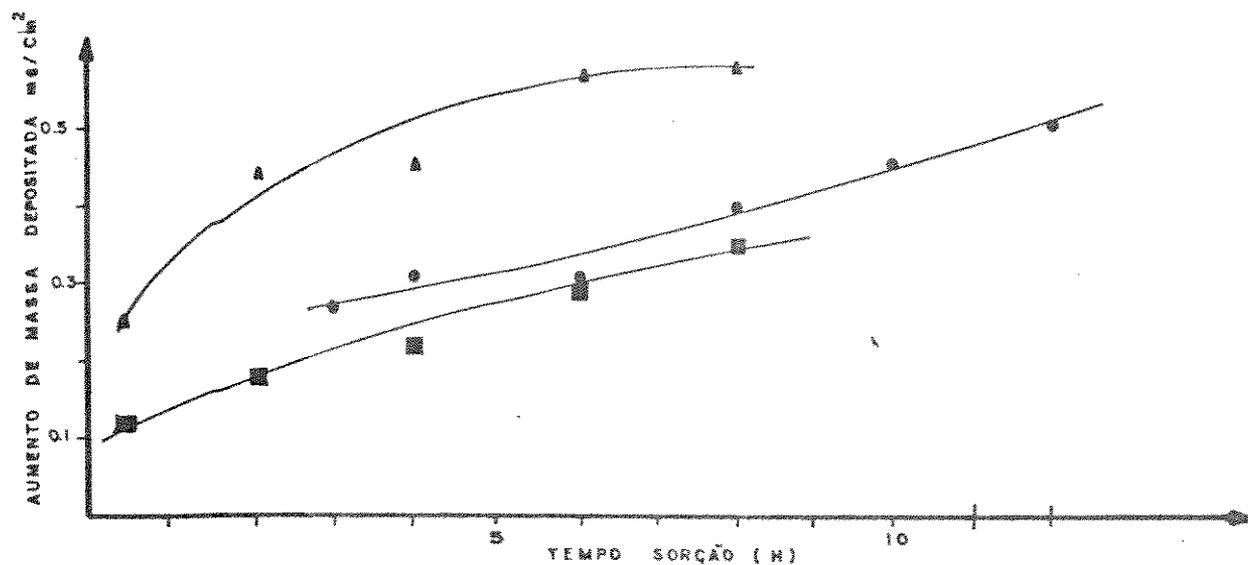


Figura 9a - Aumento de massa de PEBD (40x30x0,1mm; 41,90% cristalino; não-tratado termicamente) em função do tempo de sorção a 25°C, seguido de oxidação por 10 horas em uma solução  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{NaHCO}_3$  0,25M. Temperaturas de oxidação:

(●)  $t = 25^\circ\text{C}$ ; (▲)  $t = 40^\circ\text{C}$ ; (■)  $t = 50^\circ\text{C}$ .

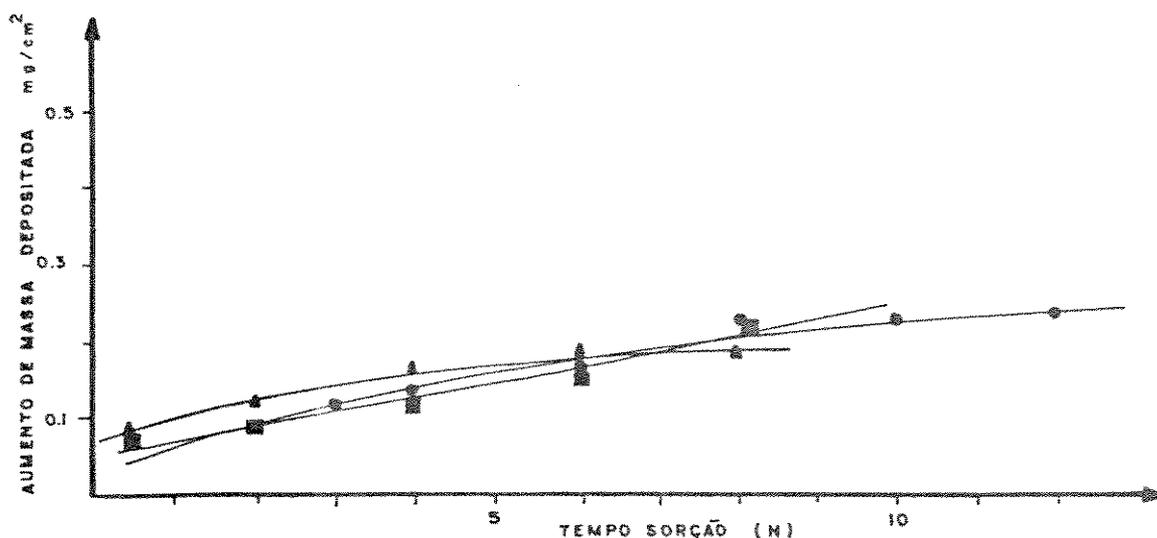


Figura 9b - Aumento de massa de PEAD (40x30x0,5mm; 74% cristalino; não-tratado termicamente) em função do tempo de sorção a 25°C, seguido de oxidação por 10 horas em uma solução  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{NaHCO}_3$  0,25M. Temperaturas de oxidação:

(●)  $t = 25^\circ\text{C}$ ; (▲)  $t = 40^\circ\text{C}$ ; (■)  $t = 50^\circ\text{C}$ .

de oxidação. A aderência dos óxidos metálicos aos plásticos é muito boa e a camada superficial de  $MnO_2/Fe_2O_3$  é bem uniforme.

### 3.5 - Efeito de concentração da solução oxidante

Realizamos experimentos utilizando a concentração de  $KMnO_4$  fixa (0,20M) e variando a concentração de ácido sulfúrico. As soluções de ácido sulfúrico usadas foram: 0,20M, 0,50M e 1,00M. A Tabela 2 resume os resultados que conseguimos. As condições dos experimentos foram 2 horas de sorção e 10 horas de oxidação a  $60^{\circ}C$ . Nas concentrações 0,20M e 0,50M não ocorre diferença muito grande na quantidade de massa de óxidos aderidos na matriz polimérica, mas quando usamos a solução 1,0 M a quantidade de óxidos diminui sensivelmente.

Tabela 2.

Efeito de concentração de  $H_2SO_4$  sobre as massas de óxidos depositadas em PEBD (40 x 30 x 0,1mm 41,90% cristalino).

Concentração de $KMnO_4$	Concentração de $H_2SO_4$	Massa de óxidos incorporados $mg/cm^2$
0,20M	0,20M	0,37 $\pm$ 0,01
0,20M	0,50M	0,49 $\pm$ 0,01
0,20M	1,00M	0,15 $\pm$ 0,01

Por outro lado, fixando a concentração do  $KMnO_4$  e fazendo variar a quantidade de hidróxido de sódio não conseguimos boa

impregnação (com massa razoável de óxido bem aderida e uniforme) em concentração nenhuma. A camada de óxidos aderida as poliolefinas foi sempre irregular e irreprodutível (Tabela 4). Já em meio fracamente alcalino ( $\text{NaHCO}_3$ ) a quantidade de óxidos aderidos aumenta levemente com a elevação da concentração do  $\text{NaHCO}_3$ . Testamos ainda carbonato e borato de sódio como geradores de meios levemente alcalinos, com os quais conseguimos resultados idênticos àqueles quando utilizamos  $\text{NaHCO}_3$ . Portanto, a impregnação de poliolefinas com óxidos metálicos é favorecida em pH levemente alcalino e em pH ácido. As Tabelas 3 e 4 resumem os resultados experimentais que acabamos de apresentar. Os experimentos, cujos resultados estão contidos nas tabelas, foram realizados à temperatura ambiente, e os tempos de sorção e oxidação foram 2 e 10 horas respectivamente.

Tabela 3.

Efeito da concentração de  $\text{NaHCO}_3$  sobre as massas de óxido depositadas em PEBD (40 x 30 x 0,1mm 41,90% cristalino).

Concentração de $\text{KMnO}_4$	Concentração de $\text{NaHCO}_3$	Massa de óxidos aderida
0,20M	0,10	0,38 $\pm$ 0,01
0,20M	0,25	0,56 $\pm$ 0,01
0,20M	0,50	0,63 $\pm$ 0,01

Tabela 4.

Efeito da concentração de NaOH sobre as massas de óxidos depositadas em PEBD (40 x 30 x 0,1mm 41,90% cristalino).

Concentração de $\text{KMnO}_4$	Concentração de NaOH	Massa de óxidos aderida $\text{mg/cm}^2$
0,20M	0,001M	0,17 $\pm$ 0,01
0,20M	0,001M	0,25 $\pm$ 0,01
0,20M	0,10 M	0,23 $\pm$ 0,01
0,20M	0,10 M	0,35 $\pm$ 0,01
0,20M	0,30 M	0,26 $\pm$ 0,01
0,20M	0,30 M	0,29 $\pm$ 0,01
0,20M	0,50 M	0,15 $\pm$ 0,01
0,20M	0,50 M	0,25 $\pm$ 0,01
0,20M	0,70 M	0,04 $\pm$ 0,01
0,20M	0,70 M	0,01 $\pm$ 0,01

Fixando a concentração do ácido e/ou da base e as outras variáveis, e fazendo variar a concentração do permanganato de potássio, observamos o seguinte: a massa de óxidos nas matrizes poliméricas aumenta com o acréscimo da concentração do  $\text{KMnO}_4$ . A Tabela 5 resume os resultados que conseguimos ao longo dos experimentos para PEAD, cujas condições experimentais foram: solução de  $\text{NaHCO}_3$  0,25M, temperatura de oxidação  $25^\circ\text{C}$  e tempo de sorção e oxidação foram 2 e 10 horas respectivamente.

Tabela 5.

Efeito da concentração de  $\text{KMnO}_4$  sobre as massas de óxidos depositadas em PEBD (40 x 20 x 0,1mm 41,90% cristalino).

Concentração de $\text{NaHCO}_3$	Concentração de $\text{KMnO}_4$	Massa de óxidos aderida $\text{mg/cm}^2$
0,25M	0,001M	0,01 $\pm$ 0,01
0,25M	0,010M	0,01 $\pm$ 0,01
0,25M	0,050M	0,05 $\pm$ 0,01
0,25M	0,300M	0,06 $\pm$ 0,01
0,25M	0,500M	0,07 $\pm$ 0,01

### 3.6 - Efeito da Temperatura de Oxidação na Impregnação de Poliolefinas com $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{MnO}_2$ .

A temperatura de oxidação afeta de duas maneiras a impregnação de poliolefinas com óxidos metálicos pelo método em questão (sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /oxidação em solução ácida e alcalina de  $\text{KMnO}_4$ ). Por um lado a elevação da temperatura aumenta a massa de óxido(s) aderida aos plásticos em um dado tempo, mas por outro lado, quando as amostras são imersas na solução oxidante por um tempo longo (maior que 8 horas) em temperatura maior que  $60^\circ\text{C}$  a aderência dos óxidos aos plásticos é enfraquecida, e a camada superficial de óxido(s) torna-se cada vez mais irregular e irreprodutível com o aumento de temperatura e do tempo de oxidação.

dação.

Portanto, para se conseguir uma massa razoável de óxidos incorporada às poliolefinas com boa aderência e uniformidade, as amostras das mesmas devem ser tratadas (oxidadas) em uma temperatura intermediária (50 a 60°C, por exemplo).

As Figuras 4, 5, 8 e 9 já apresentadas, mostram a influência da temperatura de oxidação em várias situações diferentes. Na tabela 6 estão sintetizados os resultados conseguidos a 80°C para PEBD. Para estes experimentos, usamos solução alcalina (NaHCO<sub>3</sub> 0,25M) de KMnO<sub>4</sub> 0,20M e solução ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50M) de KMnO<sub>4</sub> 0,20M e o tempo de sorção foi 2 horas.

Tabela 6.

Deposição de óxidos a 80°C em PEBD (40 x 30 x 0,1mm 41,90% cristalino).

Solução oxidante	Amostra	Massa aderida mg/cm <sup>2</sup>	Tempo de oxidação
KMnO <sub>4</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	3	0,26 ± 0,01	3 horas
KMnO <sub>4</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	1'	0,24 ± 0,01	4 horas
KMnO <sub>4</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	5'	0,35 ± 0,01	6 horas
KMnO <sub>4</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	2'	0,20 ± 0,01	8 horas
KMnO <sub>4</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	4'	0,22 ± 0,01	10 horas
KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,26 ± 0,01	9 horas
KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	0,16 ± 0,01	10 horas
KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	0,21 ± 0,01	11 horas
KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	0,16 ± 0,01	12 horas
KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4'	0,24 ± 0,01	12 horas

### 3.7 - Resistência a Ataque Químico (ácido)

As amostras utilizadas neste ensaio foram preparadas da seguinte maneira: três lotes de amostras de PEBD e PEAD foram imersos em  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (por 2 horas), em seguida oxidados (por 10 horas a  $25^\circ\text{C}$ ) sendo um deles em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M) de  $\text{KMnO}_4$  0,50M, outro em solução alcalina ( $\text{NaHCO}_3$  0,50M) de permanganato de potássio 0,50M; o terceiro lote foi apenas oxidado durante 10 horas a  $80^\circ\text{C}$  em uma solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M) de  $\text{KMnO}_4$  0,50M.

Quando atacadas com HCl, 37% PA, por imersão das mesmas no ácido, a camada superficial de óxido(s) é completamente removida. A única diferença está na velocidade de remoção dos óxidos metálicos, ou seja, a remoção é mais rápida nas amostras apenas oxidadas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$ , em segundo plano ficam aquelas com 2 horas de oxidação e oxidadas em solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$ ; e finalmente, é bem mais difícil remover os óxidos metálicos das amostras oxidadas em solução de  $\text{KMnO}_4/\text{NaHCO}_3$ .

Experimento análogo no qual os pedaços de plástico foram aquecidos até acima de  $T_m$ , em presença de ar, após a impregnação com óxidos, mostrou uma redução de massa de polímero após a lavagem com HCl concentrado. Além disso a remoção completa dos óxidos só é possível em PEBD. A Tabela 7 sintetiza os resultados que obtivemos ao longo destes experimentos. O exame de espectros no infravermelho de filmes de poliolefinas (Figura 10) mostra que no aquecimento dos filmes impregnados ocorre reação química demonstrada por alterações em bandas de absorção. Observa-se também após a lavagem com HCl que houve migração de

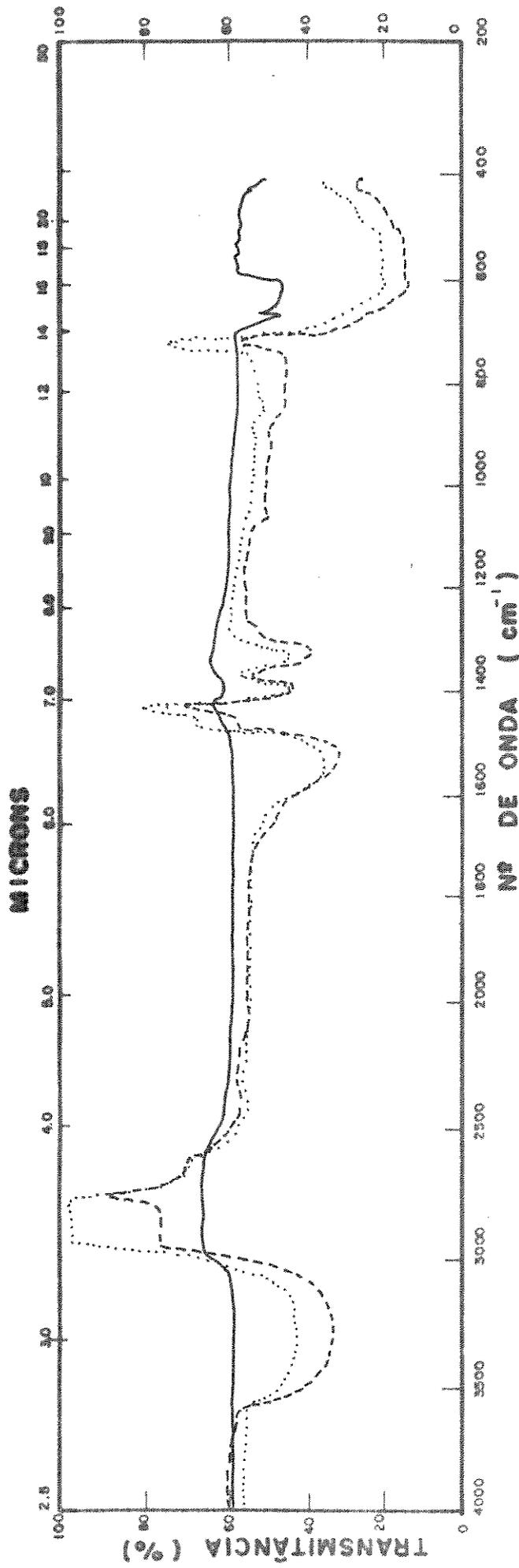


Figura 10a- Espectros no Infravermelho de filmes de PEBD modificados, usando-se no feixe de referência filmes não-tratados. Os filmes foram impregnados com  $MnO_2$  e  $Fe_2O_3$  por sorção de  $Fe(CO)_5$  e oxidação em meio básico. Os espectros foram obtidos (----) antes, (...) após aquecimento até  $T_m$  e comparados ao (—) controle.

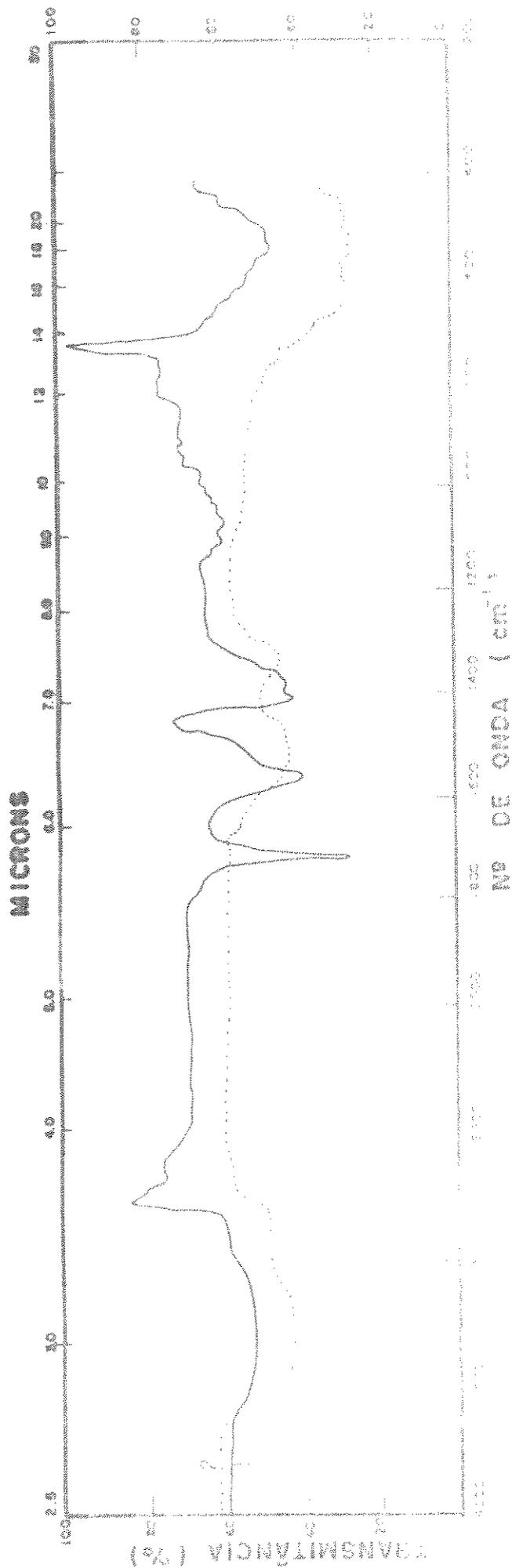


Figura 10b - Espectros no Infravermelho de filmes de PEAD modificados, usando-se no feixe de referência filmes não-tratados. Os filmes foram impregnados com  $MnO_2$  e  $Fe_2O_3$  por sorção de  $Fe(CO)_5$  e oxidação em meio básico. Os espectros foram obtidos (...) antes e ( ) após aquecimento até  $T_m$ .

material colorido (ainda não identificado) para o interior do polímero.

Tabela 7.

Efeito da fusão e lavagem com HCl sobre as massas de óxido depositadas em PEBD (40 x 30 x 0,1mm 41,90% cristalino) e em PEAD (40 x 30 x 0,5mm, 74% cristalino).

## PEBD

Peso inicial	Peso após im- pregnação	Varição de massa	% de massa aderida	Observação	Peso após lavagem	Varição final de massa
0,06069g	0,06359g	0,00290g	4,78 ± 0,01	Amostra apenas fundida	0,06355g	0,00286g
0,05894g	0,06176g	0,00282g	4,78 ± 0,01	Amostra apenas fundida	0,06174g	0,00280g
0,08834g	0,09165g	0,00331g	3,75 ± 0,01	Amostra apenas lavada com HCl a frio	0,08824g	- 0,00009g
0,08157g	0,08479g	0,00322g	3,95 ± 0,01	Amostra apenas lavada com HCl a frio	0,08149g	- 0,00008g
0,07230g	0,07541g	0,00311g	4,30 ± 0,01	Amostra fundida e la- vada com HCl a frio	0,07246g	0,00016g
0,07415g	0,07711g	0,00296g	4,00 ± 0,01	vada com HCl a quente	0,07442g	0,00027g
PEAD						
0,10218g	0,10325g	0,00107g	1,05 ± 0,01	Amostra apenas fundida	0,10181g	- 0,00037g
0,10111g	0,10211g	0,00100g	1,00 ± 0,01	Amostra apenas fundida	0,09868g	- 0,00243g
0,10911g	0,11067g	0,00156g	1,43 ± 0,01	Amostra apenas lavada	0,10909g	- 0,00002g
0,10418g	0,10561g	0,00143g	1,40 ± 0,01	com HCl a frio	0,10419g	- 0,00001g
0,10215g	0,10426g	0,00211g	2,10 ± 0,01	Amostras fundida e la- vadas com HCl a quente	0,09779g	- 0,00436g
0,10213g	0,10412g	0,00199g	2,00 ± 0,01		0,09619g	- 0,00594g

As amostras da Tabela 7 foram impregnadas com  $MnO_2$  por oxidação direta (sem sorção de  $Fe(CO)_5$  em uma solução ácida ( $H_2SO_4$  0,50M) de  $KMnO_4$  0,20M.

Benham e Pullukat<sup>5</sup>, encontraram em polietileno oxidado em solução ácida de  $KMnO_4$ , picos em  $1720cm^{-1}$  (característico do grupo cetônico) e em  $1735cm^{-1}$  e  $1710cm^{-1}$  característicos do grupo ácido usando espectroscopia no infravermelho, usando compensação no feixe paralelo. Usando esta mesma técnica, conseguimos detectar em PEAD o pico característico do grupo cetônico e picos correspondentes a deformação axial do grupo -OH, o qual pode ser da água de hidratação dos óxidos ou do grupo  $-C(=O)-OH$  formado pela oxidação do polímero. São bem evidenciadas as bandas do  $Fe_2O_3$  e  $MnO_2$  na região de  $800cm^{-1}$  a  $400cm^{-1}$ . Não é possível distinguir as bandas do  $Fe_2O_3$  das bandas do  $MnO_2$ , pois elas se sobrepõem nessa região do espectro.

### 3.8 - Propriedades Catalíticas de Poliolefinas Modificadas

Amostras para estas medidas, foram obtidas da seguinte maneira: filmes de PEBD de 40 x 30 x 0,10mm e de PEAD de 40 x 30 x 0,50mm foram divididos em 3 (três) lotes e submetidos aos seguintes tratamentos: o lote 1 (um) foi imerso em  $Fe(CO)_5$  puro por 4 horas e oxidado em solução alcalina ( $NaHCO_3$  0,50M) de  $KMnO_4$  0,50M por 18 horas; o lote 2 (dois) foi imerso em  $Fe(CO)_5$  puro por 4 horas e oxidado em solução ácida ( $H_2SO_4$  0,50M) de  $KMnO_4$  0,50M por 18 horas; a temperatura de oxidação tanto do lote 1 (um) como do lote 2 (dois) foi a ambiente; o lote 3 (três) foi simplesmente oxidado em solução ácida ( $H_2SO_4$  0,50M) de  $KMnO_4$

a 60°C durante 2 horas e meia, 12 horas e 24 horas, com a finalidade de conseguir diferentes quantidades de  $MnO_2$  aderidas aos plásticos. Para os lotes 1 (um) e 2 (dois) no término do tratamento retiramos algumas amostras, e as restantes foram submetidas ao mesmo tratamento (nas mesmas condições) novamente, para conseguirmos compósitos com diferentes quantidades de óxidos incorporadas às matrizes poliméricas.

Os experimentos de decomposição de água oxigenada ( $H_2O_2$ ) foram realizados introduzindo-se os compósitos em 15 ml de solução de peróxido de hidrogênio 0,088M termostaticada a 25°C, sob forte agitação, e medindo-se o volume de oxigênio liberado em função do tempo. Na Figura 11 estão resumidos os resultados que encontramos para os três (3) tipos de compósitos e também para os óxidos em pó, obtidos por filtração das soluções nas quais foram oxidados os 3 lotes de amostras.

Os compósitos apresentaram boa atividade catalítica para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. PEBD e PEAD impregnados por simples oxidação em meio ácido e PEAD impregnado por sorção e oxidação em meio ácido foram aqueles que exibiram o melhor desempenho catalítico, e poucas vezes menor que a atividade dos óxidos correspondentes, em pó. O acréscimo de massa de óxido(s) nos compósitos não melhorou proporcionalmente e o desempenho catalítico dos mesmos. Acreditamos que o aumento de massa de óxido(s), diminui a sua relação área/volume, devido ao concomitante crescimento dos cristais.

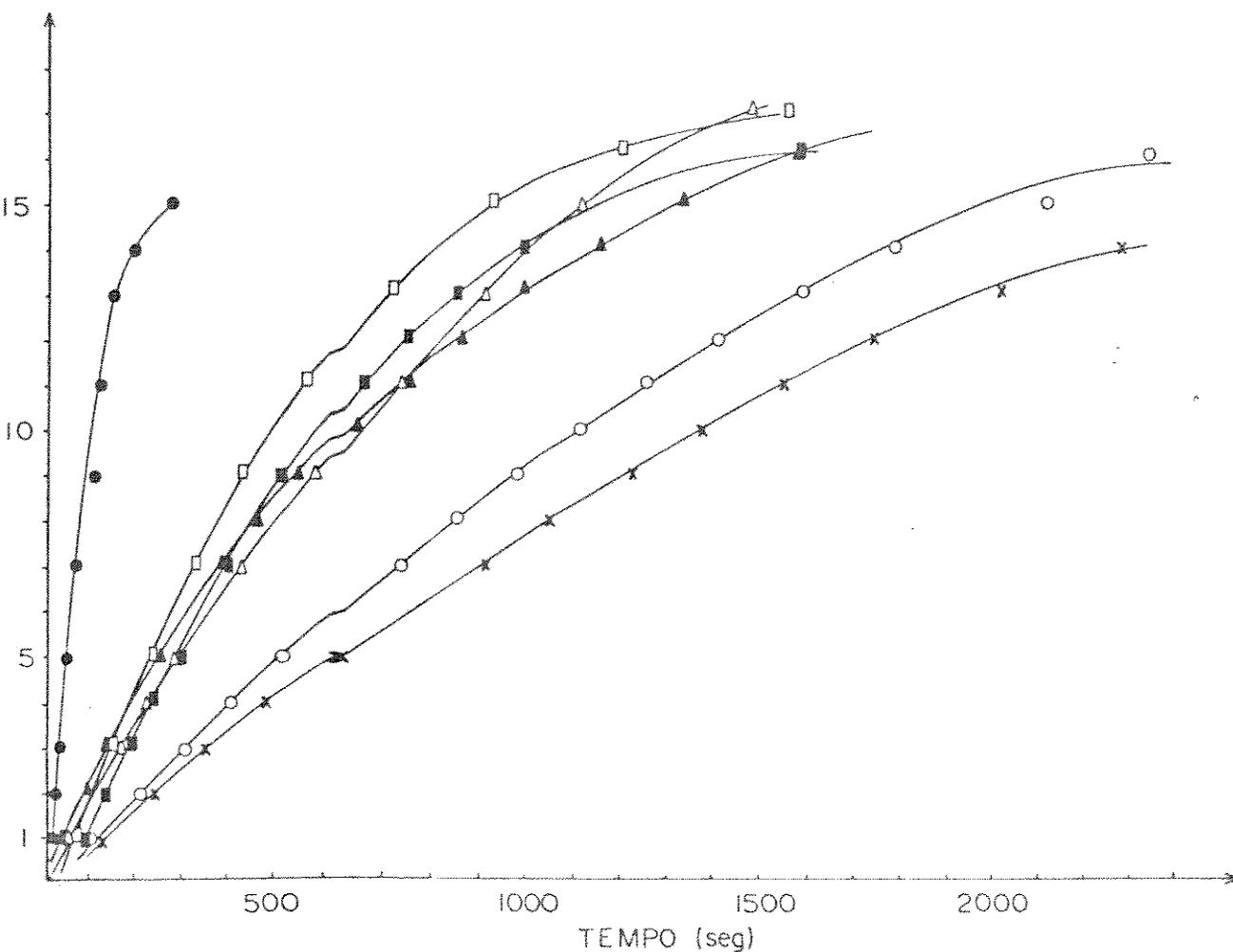


Figura 11a - Decomposição de  $H_2O_2$  por compostos PEBD/ $MnO_2$  e PEBD/ $MnO_2 + Fe_2O_3$ .  
Volume de  $O_2$  liberado de 15 ml de uma solução 0,088M de  $H_2O_2$  a  $25^\circ C$ .

4,00 mg de  $MnO_2$  em pó obtido em meio  $H^+$ , durante a preparação das amostras  $\Delta$ .

Composto PEBD/ $MnO_2 + Fe_2O_3$  obtido em meio  $H^+$ , massa de óxido = 4,08 mg.

Composto PEBD/ $MnO_2$  obtido em meio  $H^+$ , massa de óxido = 3,06 mg.

Composto PEBD/ $MnO_2$  obtido em meio  $H^+$ , massa de óxido = 4,69 mg.

Composto PEBD/ $MnO_2 + Fe_2O_3$  obtido em meio  $H^+$ , massa de óxido = 7,26 mg.

Composto PEBD/ $MnO_2 + Fe_2O_3$  obtido em meio  $OH^-$ , massa de óxido = 8,23 mg.

Composto PEBD/ $MnO_2 + Fe_2O_3$  obtido em meio  $OH^-$ , massa de óxido = 16,01 mg.

(Cada ponto é a média de medidas em triplicata).

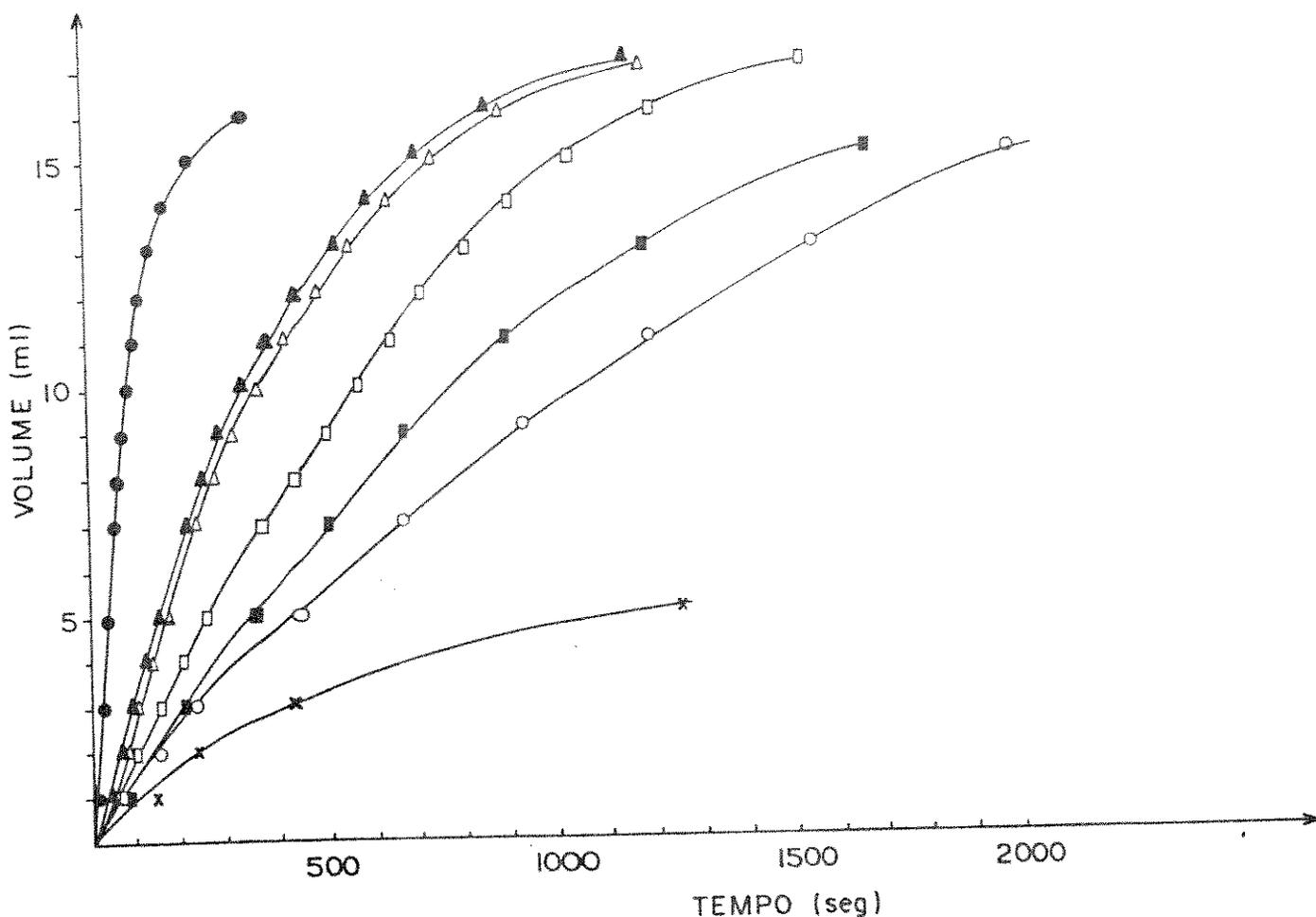


Figura 11b. - Decomposição de  $H_2O_2$  por compósitos  $PEAD/MnO_2$  e  $PEAD/MnO_2 + Fe_2O_3$ . Volume de  $O_2$  liberado a partir de 15 ml de uma solução 0,088M de  $H_2O_2$ , a  $25^\circ C$ .

- 4,00 mg de  $MnO_2$  em pó obtido em meio  $H^+$ , durante a preparação das amostras.
  - ▲ Compósito  $PEAD/MnO_2 + Fe_2O_3$  obtido em meio  $H^+$ , massa de óxido = 6,25 mg.
  - △ Compósito  $PEAD/MnO_2 + Fe_2O_3$  obtido em meio  $H^+$ , massa de óxido = 3,21 mg.
  - Compósito  $PEAD/MnO_2 + Fe_2O_3$  obtido em meio  $OH^-$ , massa de óxido = 6,41 mg.
  - Compósito  $PEAD/MnO_2$  obtido em meio  $H^+$ , massa de óxido = 1,77 mg.
  - Compósito  $PEAD/MnO_2$  obtido em meio  $H^+$ , massa de óxido = 2,15 mg.
  - x Compósito  $PEAD/MnO_2$  obtido em meio  $OH^-$ , massa de óxido = 2,81 mg.
- (Cada ponto é a média de medidas em triplicatas).

### 3.9 - Superfície Específica:

Não conseguimos determinar a superfície específica dos compósitos na forma de filmes devido a dificuldade de conciliar a sua geometria com a do porta-amostra (muito pequeno) do aparelho. Impregnamos polietileno em pó com os óxidos metálicos e tentamos determinar a sua superfície específica, bem como do polietileno em pó puro. A medida de área específica mostrou-se impossível, devido a ocorrência de picos de dessorção contendo uma componente negativa, o que impede a sua utilização em cálculos. Este problema é provavelmente devido à liberação de gases ou vapores pelo compósito, durante a dessorção do nitrogênio. Para ser possível uma estimativa da área específica dos óxidos obtidos nestas condições, foi feito o seguinte: imergimos dois (2) lotes de amostras de PEBD em  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por 4 horas, e oxidamos um lote em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M) de  $\text{KMnO}_4$  0,20M; e o outro lote em solução alcalina ( $\text{NaHCO}_3$  0,25M) de  $\text{KMnO}_4$  0,20M; e um terceiro lote (sem sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) foi simplesmente oxidado em solução idêntica a do primeiro lote, a  $65^\circ\text{C}$ . Depois de 60 horas de oxidação as amostras do plástico foram retiradas, e as três soluções foram filtradas em placa de vidro porosa, permitindo-nos obter os óxidos metálicos em pó, obtidos simultaneamente aqueles aderidos ao plástico. Medimos então, a superfície específica dos óxidos assim obtidos, cujos resultados foram os seguintes:  $\text{MnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos em meio básico  $50 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $\text{MnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtido em meio ácido  $54 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $\text{MnO}_2$  obtido em meio ácido a quente  $62 \pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Isto é, estes óxidos tem superfícies específicas próximas; o que parece ter a maior superfície específica foi também o mais ativo, cataliticamente, quando suportado em polietileno.

### 3.10 - Análise Cristalográfica dos Óxidos

Três lotes de amostras foram preparados da seguinte maneira: o primeiro lote sorveu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por 4 horas (por imersão das amostras no  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  puro) e foi oxidado em uma solução de  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M por 10 horas; o segundo sorveu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  também por 4 horas e foi oxidado em uma solução de  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{NaHCO}_3$  0,50M por 10 horas e o terceiro lote foi simplesmente oxidado em solução idêntica aquela em que foi oxidado o 1º lote por 10 horas. Em seguida foram estudados por difração de raios X com o objetivo de descobrir a estrutura cristalina dos óxidos. São conseguimos observar duas linhas de difração além das apresentadas pelo polímero, cujos valores de  $d$  (com a relação de intensidade entre parênteses) 7,13 (12) e 3,57 (7) nas amostras simplesmente oxidadas em solução ácida de  $\text{KMnO}_4$  (Figura 15). Estes valores são característicos<sup>31</sup> de  $\delta\text{MnO}_2$ . Para que isto seja correto, a difração correspondente a  $d = 3,57 \text{ \AA}$  deve ser de segunda ordem. Linhas mencionadas na literatura e que não aparecem no difratograma são: 4,57 (intensa), 2,44  $\text{ \AA}$  (intensa); 2,12  $\text{ \AA}$ ; 1,67  $\text{ \AA}$ ; 1,42  $\text{ \AA}$  e 1,20  $\text{ \AA}$  (fracas). Em seguida filtramos as soluções em que foram oxidados os três lotes de amostras, em placa porosa de vidro, e os óxidos assim obtidos foram estudados e não apresentaram nenhuma difração. Portanto acreditamos que nestes pós o material cristalino só existia em pequena proporção, ou na forma de micro-cristais.

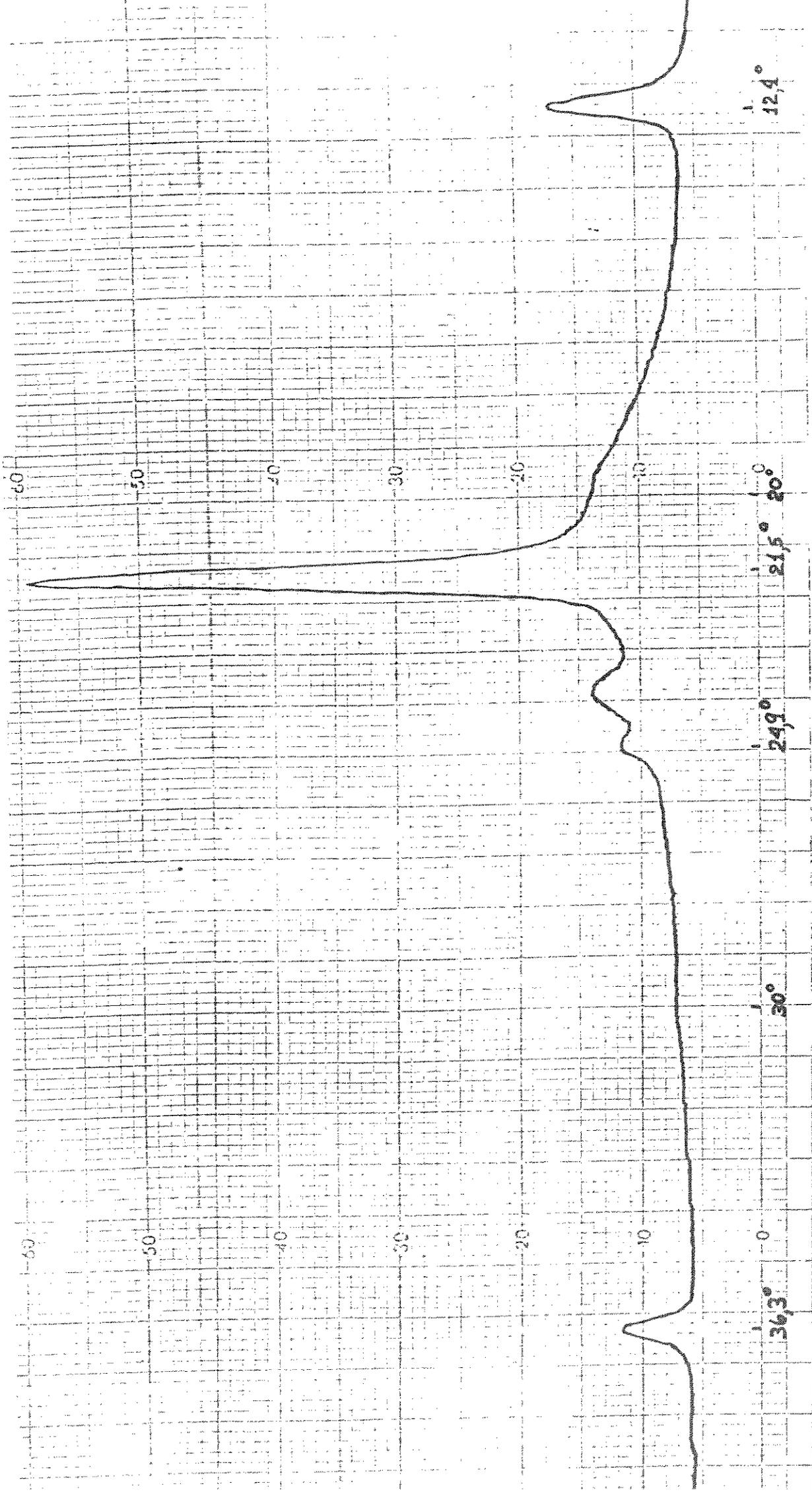


Figura 15 - Difratograma de Raios-X de filme de polietileno de baixa densidade (oxidado em  $\text{KMnO}_4$  0,20M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,20M por 10 horas a  $80^\circ\text{C}$ ), com  $0,41 \text{ mg/cm}^2$  de  $\text{MnO}_2$  impregnado na superfície.

### 3.11 - Microscopia

Um primeiro lote de amostras de PEBD com 4 horas de sorção foi oxidado em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M) de  $\text{KMnO}_4$  0,20M, e um segundo lote foi oxidado em solução alcalina ( $\text{NaHCO}_3$  0,50M) de  $\text{KMnO}_4$  0,20M, e então, examinadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura. As micrografias são mostradas na Figura 16. O filme em sua forma original mostra uma superfície com certas ondulações. Entre as micrografias das amostras tratadas em meio ácido e alcalino observamos diferenças marcantes na superfície dos filmes. Nas amostras oxidadas em meio alcalino a superfície é bem mais uniforme que nas amostras oxidadas em meio ácido. Nos filmes oxidados em meio ácido observamos uma superfície bem irregular com "buracos" e rachaduras, talvez provocados por desgaste dos filmes pela solução oxidante, ou por alterações no depósito dos óxidos, devido o meio oxidante.



Figura 16a - Micrografia eletrônica de varredura de superfície original de PEBD. Aumenta 4000 vezes.

Metalização a ouro.

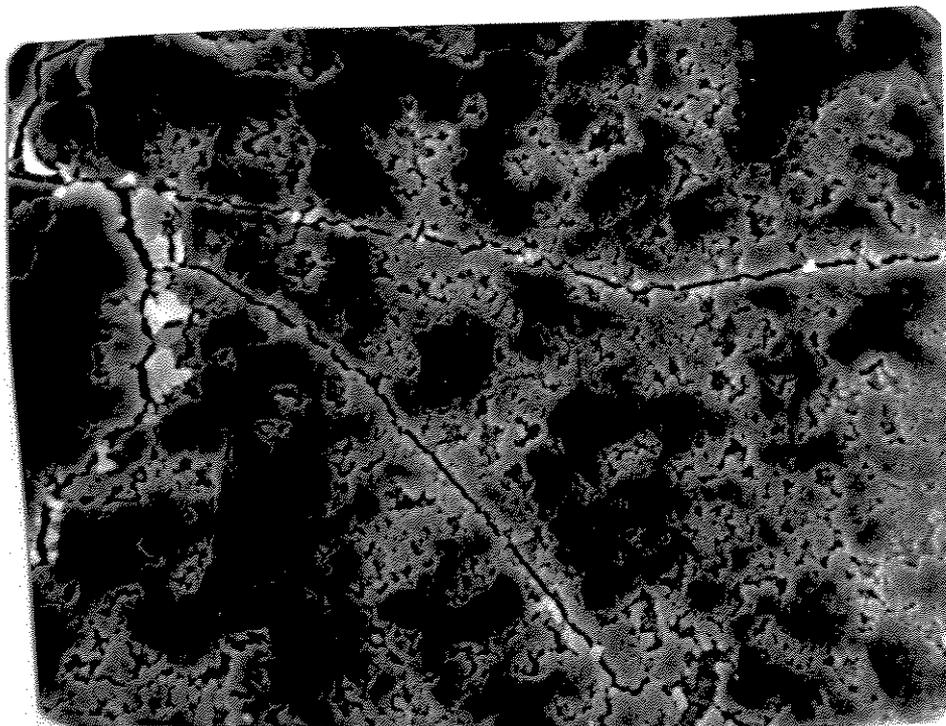


Figura 16b - Micrografia eletrônica de varredura de superfície de PEBD com  $MnO_2/Fe_2O_3$  incorporados em meio ácido. Aumento: 4000 vezes. Metalização a ouro.

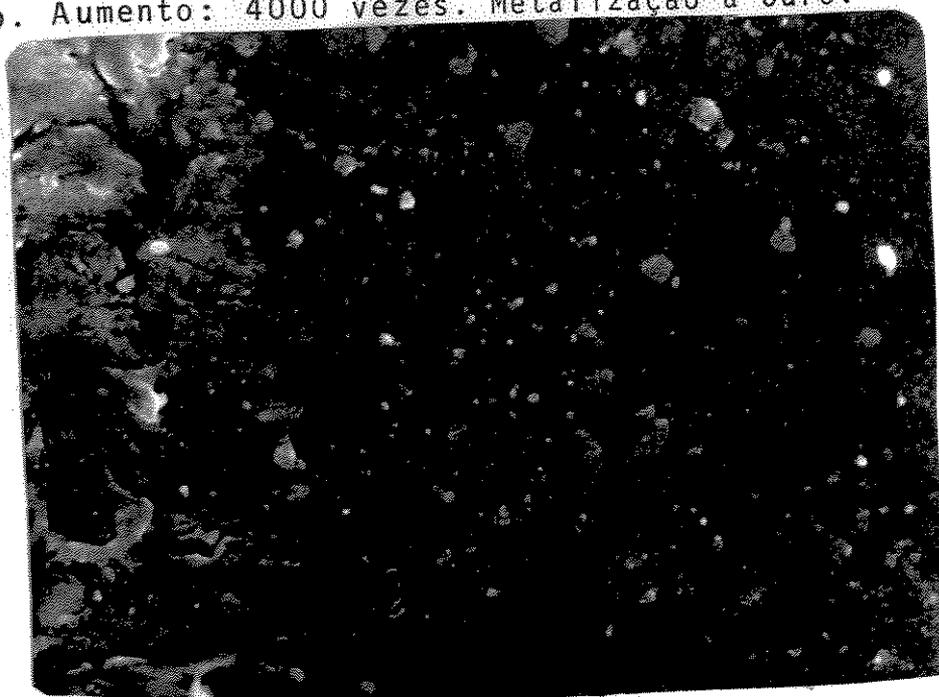


Figura 16c - Micrografia eletrônica de varredura de superfície de PEBD com  $MnO_2/Fe_2O_3$  incorporados em meio alcalino. Aumento: 4000 vezes. Metalização a ouro.

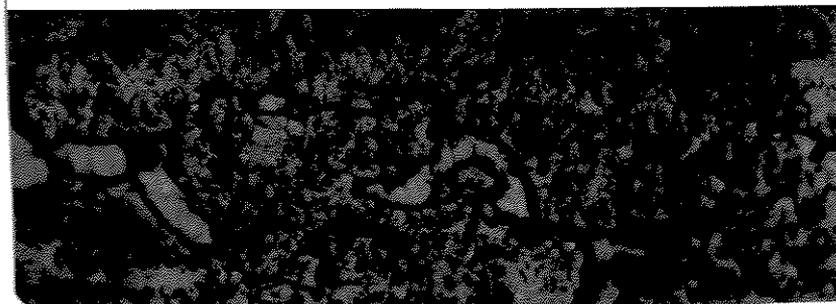


Figura 16d - Micrografia óptica de superfície de PEBD com  $MnO_2/Fe_2O_3$  incorporados em meio ácido. Aumento: 400 vezes.

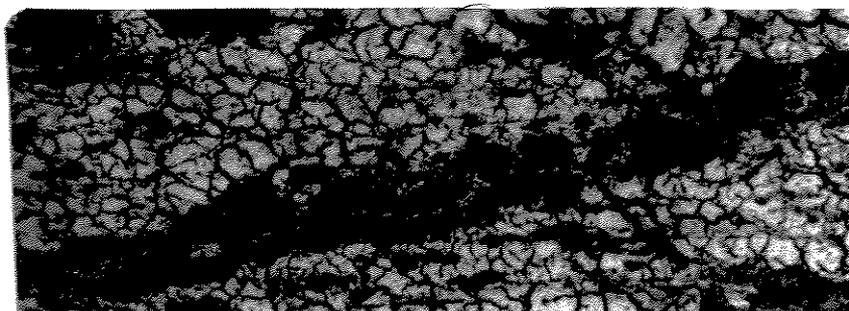


Figura 16e - Micrografia óptica de superfície de PEBD com  $MnO_2/Fe_2O_3$  incorporados em meio alcalino. Aumento: 400 vezes.

## 3.12 - Fluorescência de Raios X.

Tratamos quatro lotes de amostras de PEBD da seguinte maneira: o primeiro lote sorveu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por duas horas e foi oxidado em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50M) de  $\text{KMnO}_4$  0,25M durante 8 horas a  $25^\circ\text{C}$ ; o segundo lote sorveu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por duas horas e foi oxidado em solução alcalina ( $\text{NaHCO}_3$  0,50M) de  $\text{KMnO}_4$  0,25M durante 8 horas a  $25^\circ\text{C}$ ; o terceiro lote sorveu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por quatro horas e foi oxidado em solução idêntica a do primeiro lote, durante 10 horas a  $40^\circ\text{C}$ ; o quarto lote sorveu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por quatro horas e foi oxidado em solução idêntica a do segundo lote, durante 10 horas a  $40^\circ\text{C}$ . Em seguida, realizamos a contagem de pulsos emitidos (cps) nas transições  $K\alpha$  do Fe e do Mn ( $\text{Fe} = 57,45^\circ$  e  $\text{Mn} = 62,91^\circ$ ). Encontramos para a relação  $\frac{\text{cps Mn}}{\text{cps Fe}}$  o mesmo resultado para todas as amostras que medimos. Os resultados revelaram sempre que  $\frac{\text{cps Mn}}{\text{cps Fe}} \cong 1,0$ . Isto significa que a massa de manganês no composto é três vezes maior que a massa de  $\text{Fe}^{3a}$ .

#### IV. DISCUSSÃO

Os resultados por nós conseguidos evidenciam que ocorre sensível mudança nas propriedades de superfície das polilefinas quando submetidas aos tratamentos:

- i) sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /oxidação em solução ácida ou/e básica de  $\text{KMnO}_4$ ;
- ii) oxidação em solução ácida de  $\text{KMnO}_4$ .

Estas mudanças são provocadas pela incorporação de  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aos polímeros. Discutiremos neste capítulo alguns aspectos concernentes ao método de modificação de superfície e aspectos relativos a algumas propriedades dos compósitos.

##### 4.1 - Quanto ao método: sorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /oxidação in Situ

A sorção do pentacarbonilferro pelos polietilenos é um processo relativamente lento: à temperatura ambiente a sorção continua mesmo após longo tempo (70 horas). A dessorção do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  também é um processo relativamente lento. As diferenças de comportamento dos dois tipos de polietileno frente a sorção do organometálico são mínimas, apesar de poder ser esperado, em princípio, sorção mais rápida no polietileno de baixa densidade que é menos cristalino. O resultado obtido pode ser entendido admitindo-se, para a permeação de PEBD por  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  um fator de tortuosidade<sup>33a</sup> superior ao que existe em PEAD. A própria ocorrência de sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por polietileno é predizível à base da teoria das soluções regulares dada a proximidade dos valores de  $\delta$  de PE e  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ : 7,9 e 8,0, (em unidades  $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ )

A sorção e dessorção do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  são fatores determinantes na rapidez e eficiência deste processo de modificação de superfície de polímeros. Desejando-se a incorporação de pequenas quantidades de óxidos às matrizes ( $0,10\text{mg}/\text{cm}^2$ , por exemplo) o processo é relativamente rápido (8 horas), uma vez que os tempos de sorção e oxidação necessários para tal são pequenos (2 e 6 horas respectivamente). Mas, quanto maior for a quantidade desejada de óxidos incorporados aos polímeros mais lento se torna o processo, pois tempos de sorção e oxidação mais longos se fazem necessários. Uma outra maneira de aumentar a quantidade de óxidos incorporada aos plásticos seria dividir o processo em várias etapas de sorção/oxidação, cada uma delas com curta duração, baseando-se no fato de que em pequeno tempo de sorção, a penetração do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  nos polímeros seria de pequena profundidade e, portanto, o tempo necessário para sua dessorção e reação na interface menor que em etapas longas.

#### 4.2 - Quanto à quantidade de óxidos incorporados aos polímeros.

É óbvio que quanto maior for o tempo de sorção, maior será a quantidade de óxidos incorporada às matrizes poliméricas, pois a quantidade de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvida será maior. As amostras que sorvem o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sem proteção do nitrogênio incorporam maior quantidade de óxidos que aquelas que sorvem o organometálico sob atmosfera de nitrogênio. Isto verifica-se, provavelmente, pela oxidação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , ainda que em pequena escala, concomitantemente à sorção, formando assim núcleos que favorecem

o crescimento posterior das partículas dos óxidos, produtos da reação de oxidação do pentacarbonilferro (Figura 4). Por outro lado, as amostras tratadas termicamente também incorporam maior quantidade de óxidos que as não-tratadas (Figura 7). No tratamento térmico que é realizado em presença de ar ocorre oxidação parcial das poliolefinas. E estes "sítios" oxidados, por sua vez podem favorecer o crescimento posterior (servindo como núcleos de crescimento) das partículas dos óxidos resultantes da oxidação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Quanto à existência do patamar, quando fixamos o tempo de sorção e variamos o tempo de oxidação, está relacionada com a quantidade de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvida e com a velocidade de difusão (de dentro para fora) do organometálico nas poliolefinas. Isto é, em um tempo fixo de imersão das poliolefinas no  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a quantidade sorvida é limitada. Assim sendo, a massa de óxidos incorporada aumenta a medida que o pentacarbonilferro for difundido para a superfície e sendo oxidado. A partir do instante em que todo o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  tiver difundido e for totalmente oxidado na interface polímero/solução oxidante, a massa de óxidos aderida às amostras permanecerá constante, desde que a deposição de  $\text{MnO}_2$  por decomposição autocatalítica do permanganato seja pouco importante.

#### 4.3 - Quanto à coloração dos compósitos.

Os compósitos obtidos em meio ácido exibem coloração ligeiramente diferente daqueles obtidos em meio básico. Veja Figura 6. A análise por fluorescência de Raios X revela a

mesma proporção  $\frac{\text{cps Mn}}{\text{cps Fe}}$  para os dois tipos de compósitos. En-

tão esta diferença de aspecto pode ser provocada por uma diferença na morfologia dos depósitos e mesmo na sua natureza química. O  $\text{MnO}_2$ <sup>40</sup> é insolúvel em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mas na presença de um redutor (neste caso pentacarbonilferro) torna-se solúvel em grau apreciável. A solubilidade do  $\text{MnO}_2$ , promovida pela presença do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , nas amostras tratadas em meio ácido, pode proporcionar alterações no depósito, provocando desta maneira diferenças na uniformidade morfológica da camada superficial de óxidos. Veja Figura 16. Por outro lado,  $\text{MnO}_2$  é formado puro somente em soluções ácidas de  $\text{KMnO}_4$ <sup>40</sup>, sendo que a partir de soluções alcalinas de permanganato de potássio obtém-se óxidos que contêm íons alcalinos e água<sup>14</sup>. Estas impurezas do  $\text{MnO}_2$  obtido em meio alcalino também poderão influenciar, de uma maneira ou outra, nas diferenças de uniformidade morfológica da camada superficial dos óxidos dos compósitos.

#### 4.4 - Quanto à impregnação das poliolefinas com $\text{MnO}_2$ sem sorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Para analisar a impregnação dos plásticos com  $\text{MnO}_2$  sem sorção do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , vamos fazer algumas considerações:

- polímeros (como polietileno clorado, polisulfonas, poliestireno e politetrafluoretileno)<sup>37,20</sup> podem acumular cargas positivas e/ou negativas injetadas por um campo elétrico;
- espera-se que poliolefinas, por analogia com parafinas<sup>50</sup>

de baixo peso molecular, adsorvam íons  $\text{OH}^-$ , em solução alcalina, adquirindo uma carga superficial negativa;

c) o  $\text{MnO}_2$ <sup>43</sup> torna-se positivo em meio aquoso, em pH menores que 4 e negativo acima disto;

d) Schonhorn<sup>49</sup> demonstrou que para ocorrer forte aderência, basta que haja interações tipo Van der Waals entre o adesivo e o aderendo;

e) soluções ácidas de  $\text{KMnO}_4$  a quente apresentam acentuada instabilidade (com formação de  $\text{MnO}_2$ ). A distância entre o adesivo e o aderendo é um fator importante para que ocorra aderência entre eles. Há necessidade da distância entre eles ser da ordem de alguns Å, pois as interações de Van der Waals diminuem com a sexta potência do inverso da distância e as interações eletrostáticas, com o inverso do quadrado da distância. A partir destas informações, acreditamos que o método de imersão do polímero em solução ácida de  $\text{KMnO}_4$ , a quente encerre todos os requisitos para que o  $\text{MnO}_2$  formado pela decomposição do  $\text{KMnO}_4$ , na interface polímero/solução adira ao plástico. Neste caso as interações entre cargas de sinais contrários e interações de Van der Waals se somam, e a medida que se formam as partículas de  $\text{MnO}_2$  (que, como é indicado pelo experimento de difração de Raios X, devem ser pequenas) na interface polímero/solução haverá aderência do óxido com a matriz polimérica, proporcionando o aumento de massa de óxido metálico incorporada à matriz quase linear com o tempo de imersão do plástico na solução oxidante. Veja Figura 7.

Por outro lado, a existência do patamar quando os experimentos são realizados com o tempo fixo de sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , é

provocada pela decomposição do  $\text{KMnO}_4$  (catalizada pelo  $\text{MnO}_2$ ) muito lenta em temperaturas menores.

4.5 - Quanto ao efeito da temperatura de oxidação no incremento de massa nos compósitos:

A instabilidade de soluções ácidas de permanganato de potássio e os fatores que influenciam sobre as mesmas são bem conhecidos há muito tempo<sup>45</sup>. O aumento de temperatura afeta a instabilidade das soluções permangânicas. Isto é confirmado - neste trabalho, pelo incremento de massa mais rápido quando as amostras são tratadas em temperaturas elevadas. O incremento de massa no PEBD frente a elevação da temperatura ocorre de maneira diferente do PEAD (Figura 4). No PEAD a massa de óxidos incorporada aumenta com a elevação de temperatura de oxidação, e no PEBD a massa incorporada apresenta um máximo em torno de  $50^\circ\text{C}$  e diminui em temperaturas superiores.

A decomposição do  $\text{KMnO}_4$  ocorre na interface amostra/solução oxidante e a intimidade de contato entre as espécies é suficiente para que ocorra adesão<sup>33</sup> entre elas. Ocorreriam os mesmos fenômenos de crescimento de partículas em solução, com a superfície dos compósitos agora atuando como núcleo de crescimento. Quando as amostras são tratadas em temperaturas elevadas - por longo tempo a adesão óxido/polímero é enfraquecida. Causas possíveis são: corrosão do polímero por reação com o oxidante; crescimento de partículas de óxidos e conseqüentemente aumento de tensão mecânica entre óxido e superfície; cavitação na inter-

face óxido-polímero. Na lavagem e secagem dos filmes uma fração dos óxidos é removida, provocando assim irregularidades (perceptíveis a olho nũ) na camada superficial, que permanece aderida aos plásticos. Entretanto faz-se necessário lembrar nosso interesse em obter compósitos em que os óxidos estejam firmemente aderidos aos polímeros e entre si, e uniformemente distribuídos sobre a superfície polimérica. Por este motivo é feita a retirada do excesso pouco aderente após cada tratamento. Esta limpeza é uma barreira para a compreensão do que acontece no sistema, e também se constitui em fator de diminuição da reprodutibilidade-experimental.

#### 4.6 - Quanto ao ataque com ácido (HCl).

O ataque com HCl aos compósitos demonstra que a remoção total dos óxidos se torna mais fácil ou mais difícil, conforme o tratamento a que são submetidos os polímeros. A remoção total dos óxidos é mais difícil em PEAD. É nos compósitos obtidos pelos tratamentos: sorção/oxidação em solução alcalina-de  $\text{KMnO}_4$  e sorção/oxidação em solução ácida de  $\text{KMnO}_4$  que a dificuldade de remoção total dos óxidos é maior, sendo que no primeiro caso é mais acentuada que no segundo. Essa maior ou menor dificuldade pode ser gerada pela criação de tensões, em maior ou menor grau, nas superfícies poliméricas quando da formação e crescimento das partículas de óxidos. Quando os óxidos vão sendo removidos pelo ácido, as tensões vão sendo diminuídas, dando condição para que o polímero envolva partículas dos óxi-

dos, tornando-as cada vez menos acessíveis ao ácido. Na Tabela 7 estão resumidos os resultados para experimentos de ataque ácido. Observamos diferenças acentuadas de comportamento entre o PEBD e o PEAD. O PEBD é corroído e perde massa no tratamento com  $\text{KMnO}_4$ , seguido de lavagem com ácido. A perda de massa de PEBD impregnado com óxidos, ao ser fundido, é desprezível. Já o PEAD impregnado com óxidos mostra uma perda de massa quando fundido, que torna-se maior quando é fundido e lavado com HCl. Amostras apenas lavadas com HCl mostram perda de massa trivial, se comparadas com o material de partida. Pode-se concluir que: o PEAD é corroído pelo permanganato de potássio em menor escala que o PEBD. Entretanto, fundido a temperatura bem mais elevada que este sofre ataque muito acentuado.

O espectro no infravermelho (Figura 10) mostra as alterações em bandas de absorção, que confirmam o desgaste dos filmes (bandas negativas quando compensado). O aparecimento de bandas características dos grupos  $\text{-C=O}$  e  $\text{-COOH}$  confirmam que os plásticos sofrem oxidação parcial, sendo que esta reação é bem mais pronunciada em PEAD que em PEBD nas condições dos experimentos realizados.

#### 4.7 - Quanto ao efeito de concentração da solução oxidante:

A massa de óxidos incorporada aos polímeros aumenta com o acréscimo da concentração quer de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ou de  $\text{NaHCO}_3$  ou de  $\text{KMnO}_4$ . Com o acréscimo da concentração do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o aumento de massa incorporada as poliolefinas se verifica até uma dada

concentração ( $[H^+] < 1,0M$ ). Estes comportamentos se verificam, provavelmente, pela alteração na estabilidade de solução oxidante de  $KMnO_4$ , tornando-se o agente oxidante mais eficiente e oxidando maior quantidade de  $Fe(CO)_5$  na interfase polímero/solução oxidante proporcionando assim incorporação de maior quantidade de óxidos que soluções menos concentradas.

#### 4.8 - Quanto a atividade catalítica dos compósitos:

A decomposição de  $H_2O_2$ , demonstrou que os compósitos exibem boa atividade catalítica (proporcionada unicamente pelos óxidos), que se constitui em indicação suficiente para que se espere dos mesmos idêntica ação em outros sistemas onde os efeitos dos óxidos são conhecidos, como por exemplo, oxidação, pelo  $MnO_2$ , de alcoois<sup>4</sup>. Pela capacidade de adsorção que  $Fe_2O_3$  e  $MnO_2$  possuem<sup>4,6</sup>, os compósitos poderão ser utilizados, entre outros, no controle de efluentes, ou como etapa intermediária em reações de síntese orgânica.

#### 4.9 - Quanto a uniformidade de superfície dos compósitos:

As micrografias eletrônicas de varredura e óptica revelaram (Figura 16) grandes diferenças na uniformidade de superfície dos compósitos obtidos em meio ácido e alcalino. Os compósitos obtidos em meio alcalino apresentam uma superfície bem mais regular que aqueles obtidos em meio ácido, talvez, pelos mesmos motivos que provocam as diferenças de coloração (item 4.3). Ou seja, a solubilidade do  $MnO_2$ <sup>40</sup> na presença do  $Fe(CO)_5$ ,

em meio ácido ( $H_2SO_4$ ) podem proporcionar alterações no depósito, provocando assim irregularidades na camada superficial de óxidos. Também o desgaste do filme pela solução ácida de  $KMnO_4$  (Veja Figura 10) provavelmente, reforça a ocorrência destas alterações na superfície dos compósitos. Por outro lado, a existência de íons alcalinos e água<sup>14</sup> no  $MnO_2$  obtido em meio básico poderá contribuir para a maior regularidade superficial dos compósitos obtidos em meio alcalino.

## V. CONCLUSÃO

O método de modificação de superfície de polímeros, baseado na sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e sua oxidação in Situ (desenvolvido em nosso laboratório), é tão eficiente para modificação de superfície de polietileno, quanto é para modificação superficial do teflon<sup>3</sup>. Comparando os resultados, acreditamos que a incorporação do(s) óxido(s) é mais rápida no polietileno que no politetrafluoretileno. Observa-se incorporação de óxidos metálicos em quantidades ainda não registradas em literatura, e consequentemente a elevação da energia superficial dos polímeros é apreciável. A formação de  $\text{MnO}_2$  a partir de soluções de  $\text{KMnO}_4$  (soluções permangânicas são instáveis) se revela de excepcional valor para o método.

O aspecto quantitativo se relaciona mais intimamente com as propriedades de catálise e adsorção, pois nem sempre quantidades grandes de massa de óxidos incorporadas aos polímeros serão interessantes. Para adesão, isto será função da energia de coesão do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e do  $\text{MnO}_2$  e da sua energia de adesão ao polímero. Um depósito de óxido metálico de espessura elevada, tendo uma energia de coesão menor que a do polímero, do adesivo, e/ou do outro aderendo, será o ponto frágil da junção. Por outro lado, se o depósito for uma monocamada, a resistência da junção será função somente da energia de adesão entre a monocamada e o polímero, e o adesivo ou aderendo, reduzindo assim consideravelmente o efeito de coesão dos óxidos.

Comparando o método por nós utilizado neste trabalho para modificação superficial de polietileno com os registrados em

literatura podemos afirmar que é um método simples, rápido, de fácil execução, eficiente, barato e reproduzível. É um método que permite impregnar polietileno com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$ , ou só com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou só com  $\text{MnO}_2$ .

O material final (polímero com óxido(s) aderido(s) em sua superfície) é estável, não observamos (ainda) transformações - após obtenção.

## VI. BIBLIOGRAFIA:

1. Ali-Mirafteab, H., Chapiro, A. and Doan, T. Le; Eur. Polym. J., 14, 639 (1978).
2. Amouroux, J., Goldman, M, Tran, M., J. de Chem. Phys. , 75 (6), 662 (1978).
3. Baumhardt-N., R., Galembeck F., Galembeck, S.E., Joekes, I. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. , 19, 819-828 (1981)
- 3a. Baumhardt-N., R., Tese de mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP, pg.31.
4. Aso, I., Nakao, M., Yamazoe, N., Seiyama T., J. Catal., 57, 287 (1979).
5. Benham, J-V., Pullukat, T.J., J. Appl. Polym. Sci. 1976, 20 (12), 3295 - 303 Cf. Chem. Abs. 86, 7355e (1977).
6. Belokoptov, Y.V., Khol'yavenko, K.M., Gerei, S.V., J. Catal., 60 (1979).
7. Bowden, F-P., J. Colloid Sci. 11, 555 (1956).
8. Berry, L.G. (Ed.) - "Powder Diffraction File", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1972.
9. Billmeyer Jr., F.W. - "Textbook of Polymer Science" Wiley-Interscience, 2<sup>a</sup> ed. NY, 1971, pgs.379 a 388.

10. Brenman, M. Lerchenthal, C.H.H, J. App. Polym. Sci. (App. Polym. Symposium), 35, 537 (1978).
11. Borisova, F.K., Kisleyev A.V., Korolev, A.Ya., Lygin, V.J., and Solomonovo, I.N., - Kolloid, Zh. 28 (6), 792 - 6 (1966).
- 11a. Brandrup, J. e Immergut, E.H., "Polymer Handbook", 2<sup>a</sup> ed., Wiley, New York, 1975, ps v-13 a v-20.
12. Chapiro, A., J. Polym. Sci. 34, 439 (1959).
13. Collins, G.C.S., Lowe, A.C., Nicholas, D.; Eur. Polym. J., 9, 1173 (1973).
14. Cotton, F.A. e Wilkinson, G - "Química Inorgânica" Livro Técnicos e Científicos - 1978, pgs. 446 e 535.
15. Colthup, N.B.H. Daly e S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York - and London, 1964.
16. De Bruyne, N.A., Nature, 180, 262 (1957).
17. Dwight, D.W.; Riggs, W.M., J. Coll. Interf. Sci. 47, 650 (1974).
18. Eish, J.J., King, R.B. (Ed.) - "Organo metallic Synthesis", nº 1, Academic, NY, 1965, pg.93.
19. Fowkes, F.M. - "Advances in Chemistry Series", nº 43 (Ed. R.F. Coold) Amer. Chem. Soc., 1964, pg. 110.

20. Fowkes, F.M.; Hielscher, F.W. and Kelley, D.J. - J. Colloid and Interf. Sci., 32, nº 3 (1970).
21. Galembeck, F.; Tese de livre-Docência apresentada ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP.
22. Galembeck, F., J. Polym. Sci. (Polym. Chem. Ed.), 16, 3015 (1978).
23. Galembeck, F.; J. Polym. Sci. (Polym. Lett. Ed.), 15, 107 (1977).
24. Galembeck, F.; Galembeck, S.E., Vargas, H., Ribeiro, C.A., Miranda, L.C.M., Ghizoni, C.C. - "Surface Contamination", - (Ed. K.L. Mittal), Plenum, NY, 1979, pg. 329.
25. Gregg, S.J., and Sing, K.S.W.; "Adsorption Surface Area and Porosity" Academic Press, London (1967), pgs. 35 - 50.
26. Hildebrand, J.H. e Scott, R.L.; "The Solubility of Non-Electrolytes", 3<sup>a</sup> ed. (Reinhold, N. York, 1950) pg. 40.
27. Hildebrand, J.H., Scott, R.L.; - "The Solubility of Non-Electrolytes", 3<sup>a</sup> ed. (Reinhold, N. York, 1950) pg. 38
28. Huheey, J.E.; - "Inorganic Chemistry" Harper and Row, NY, 1975 pg. 280.
29. Jausta, J., Dousek, F.P., Riha, J., J. App. Polym. Sci. 19, 3201 (1975).

30. Jirgensons, B. and Straumanis, M.S.; "A Short textbook of colloid Chemistry"; Second Revised Edition; The Macmillan Company, New York (1962), pgs. 268-273.
31. Kanungo, S.B. - Proc. Symp. Sci. Catal. Its Appl. Ind. 1979, 476-91 Cf. Chem. Abs., 91, 199498 a (1979).
32. Kanungo, S.B., J. Catal., 58, 419 (1979).
33. Kenney, J.T., Tousend, W.P., Emerson, J.A.; J.Coll. Interf. Sci. 42, 589 (1973).
- 33a. Lee, C.H., Separation Science and Techonology 16, 25 (1981).
34. Lenz, R.W. - "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", Willey - Interscience, NY, 1967, pg. 38.
35. Lewis, G.N., Randall, M. - "Thermodynamics", McGraw-Hill, 2<sup>a</sup> ed., NY, 1961, pg. 472.
36. Meleklim, U.T.; Runyautseva, S.A.; Markovich, R.G.; Plast. Massy 1977, (9), 68, Cf. Chem. abs. 87, 168746t (1977).
37. Mittal, K.L., Pure & Appl. Chem., Vol. 52, pp. 1295-1305 (1980).
38. Misra, H.C.; Roy, S.K.; Roy, P.K; Roy, Sisir K.; Roy, S.C.; J. Judian Chem. Soc. 56, (2), 208-9 (1979) Cf. Chem. Abs. 91, 123612n (1979).

39. Oliveira, N.B., "Situação Atual e Perspectiva da Indústria de Polímeros no Brasil", Trabalho apresentado ao IX SELAQ (Rio de Janeiro, 1981).
40. Ohlweiler, O.A. - "Química Analítica Quantitativa", Livros Técnicos e Científicos - 1974 pg. 545.
41. Ohlweiler, O.A. - "Química Inorgânica" Edgard Blücher, S.P., 1973, pg. 588.
42. Otsuka, H., Mokikawa, A., J. Catal., 46, (1977).
43. Parks, G.A., "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems", Chemical Reviews. 65, 177-197 (1964).
44. Pittman, C.U., Jr., Lewis, E.H. and Habib, M., J. Macromol. Sci. - Chem., A15(5), pp. 897-939 (1981).
45. Polissar, M.J., J. Phys. Chem., 39, 1057 (1935).
46. Rodriguez, F. - "Principles of Polymer Systems", McGraw-Hill, NY, 1970 pg. 22.
47. Ryland, A.L., J. of Chem. Education, 35, 80 (1958).
48. Sage, D., Berticat, P., Vallet, G., Dic Angew., Makromol. Chem. 54, 151 (1976).
49. Schonhorn, H.S., em "Adhesion and Bonding". (Ed. N.M. Bikales), Wiley - Interscience, NY, 1971.

50. Shaw, D. J. - "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", Butterworth e Co. (Publishers) Ltd , Second Edition, pgs. 147-154.
51. Shaw, D. J. - "Introdução à Química dos Coloides e de Superfícies", Edgard Blücher, S.P., 1975 pg. 44.
52. Tager, A. - "Physical Chemistry of Surfaces", MIR, 2<sup>a</sup> ed., Moscou, 1973, pg. 112.
53. Tazuke, S., Kimura, H., J. Polymer Sci. (Pol. Lett. Ed.), 16, 497 (1978).
54. Vogel, A.I., - "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Loughman, London, 1971, pg.286.
55. Zisman, W.A., em "Adhesion and Bouding" (Ed. N.M. Bikales), Wiley - Interscience, NY, 1971, pg. 7.
56. Wade, W. H., J. of Coll. and Interf. Sci., 47(3) 1974.
57. Willard, H.H., Merrit, L.L., Dean, J.A. "Instrumental Methods of Analysis" D. Van Nostrand, 5<sup>a</sup> ed., NY, 1974 pgs. 282 e 258.
58. Yasuda, H., Radiat. Phys. Chem. 1977, 9 (4-6) 305-17 Cf. Chem. Abs. 87, 23813C (1977).

## APÊNDICE

## Caracterização do Polietileno

Utilizamos para caracterização do polietileno de baixa e de alta densidade: espectroscopia no infravermelho, medidas de ponto de fusão; de densidade, e difração de raio-X.

Os filmes da poliolefina foram montados em suportes adequados para obtenção dos espectros no infravermelho. A figura 13 mostra o resultado que conseguimos. As bandas de absorção do espectro no I.V. do polietileno de baixa e de alta densidade - conferem com dados publicados<sup>1</sup>.

Para determinação do ponto de fusão do plástico utilizamos um medidor de ponto de fusão - METTLER FP<sub>52</sub>. Observamos para PE de baixa densidade  $T_m = 112^{\circ}\text{C}$  e para PE de alta densidade - o  $T_m$  encontrado é igual a  $(135 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ . Os  $T_m$  observados para os dois tipos de polietileno estão de acordo com aqueles tabelados<sup>2</sup>.

A densidade<sup>ρ</sup> dos dois tipos de polietileno foi determinada por picnometria. Encontramos para polietileno de baixa densidade  $\rho = 0,918 \text{ g/cm}^3$  e para o polietileno de alta densidade encontramos  $\rho = 0,954 \text{ g/cm}^3$ , cujos valores coincidem com aqueles tabelados<sup>2</sup>.

Os difractogramas de raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro Phillips, (veja ítem 2.2.). Os picos cristalinos nos difractogramas assim obtidos coincidem com aqueles da lite

ratura<sup>3</sup> e foram utilizados para obtenção do grau de cristalinidade dos dois tipos de polietileno. A figura 14 mostra os difractogramas que obtivemos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Bovey, F.A. e Winslow, F.H. - "Macromolecules an Introduction to Polymer Science" - Academic Press New York (1979) p. 214.
2. Brandrup, J. e Immergut, E.H., "Polymer Handbook", 2<sup>a</sup> ed., Wiley, New York, 1975, p. v-20.
3. H. Mark e Wiley, J., "Encyclopedia of Polymer Science and Techonology", Wiley, New York, 1966 p.87.

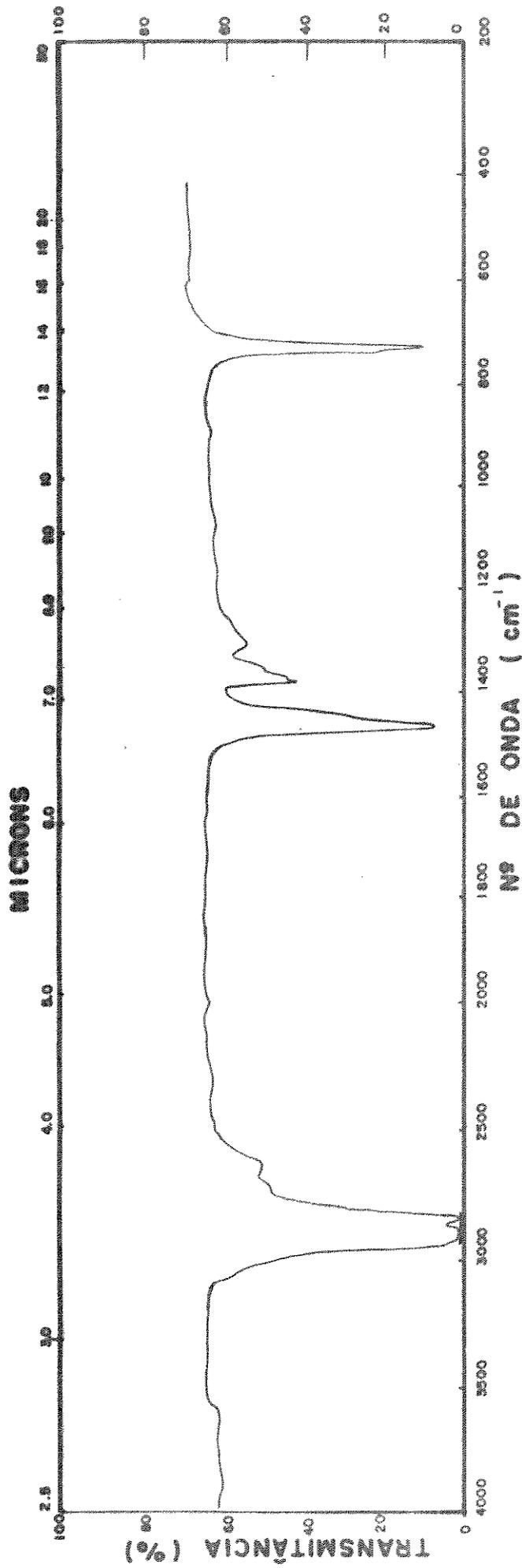


Figura 13a - Espectro no Infravermelho de filme de polietileno de baixa densidade (0,1mm de espessura).

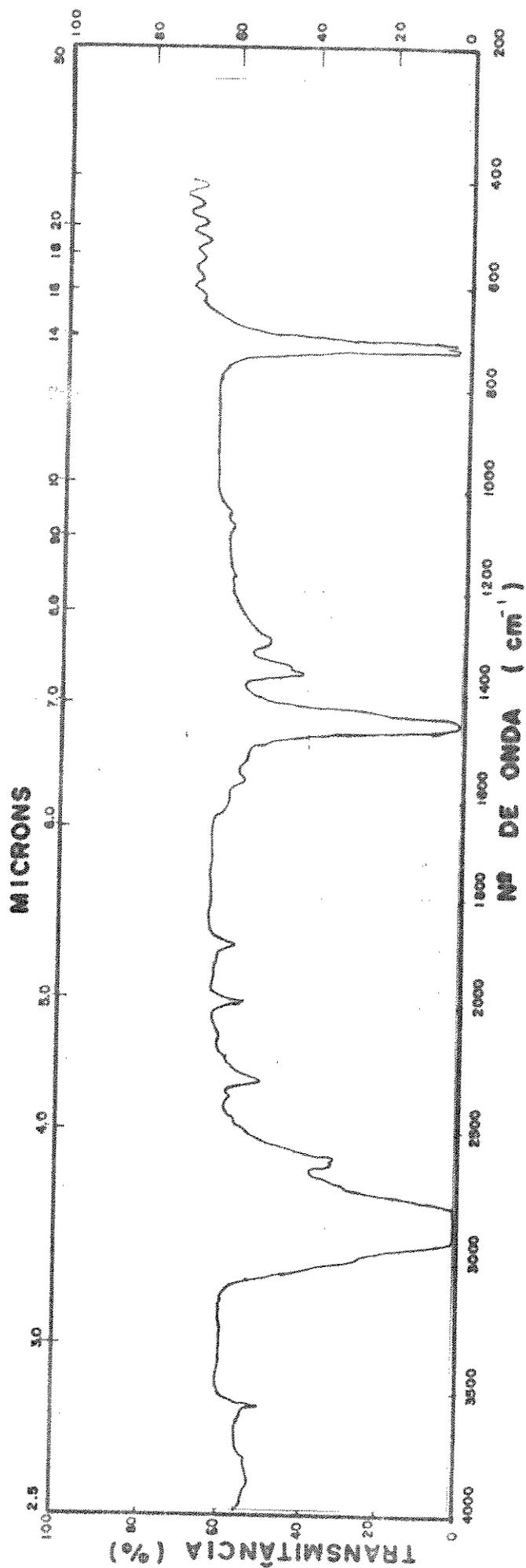


Figura 13b - Espectro no Infravermelho de filme de polietileno de alta densidade (0,5mm de espessura).

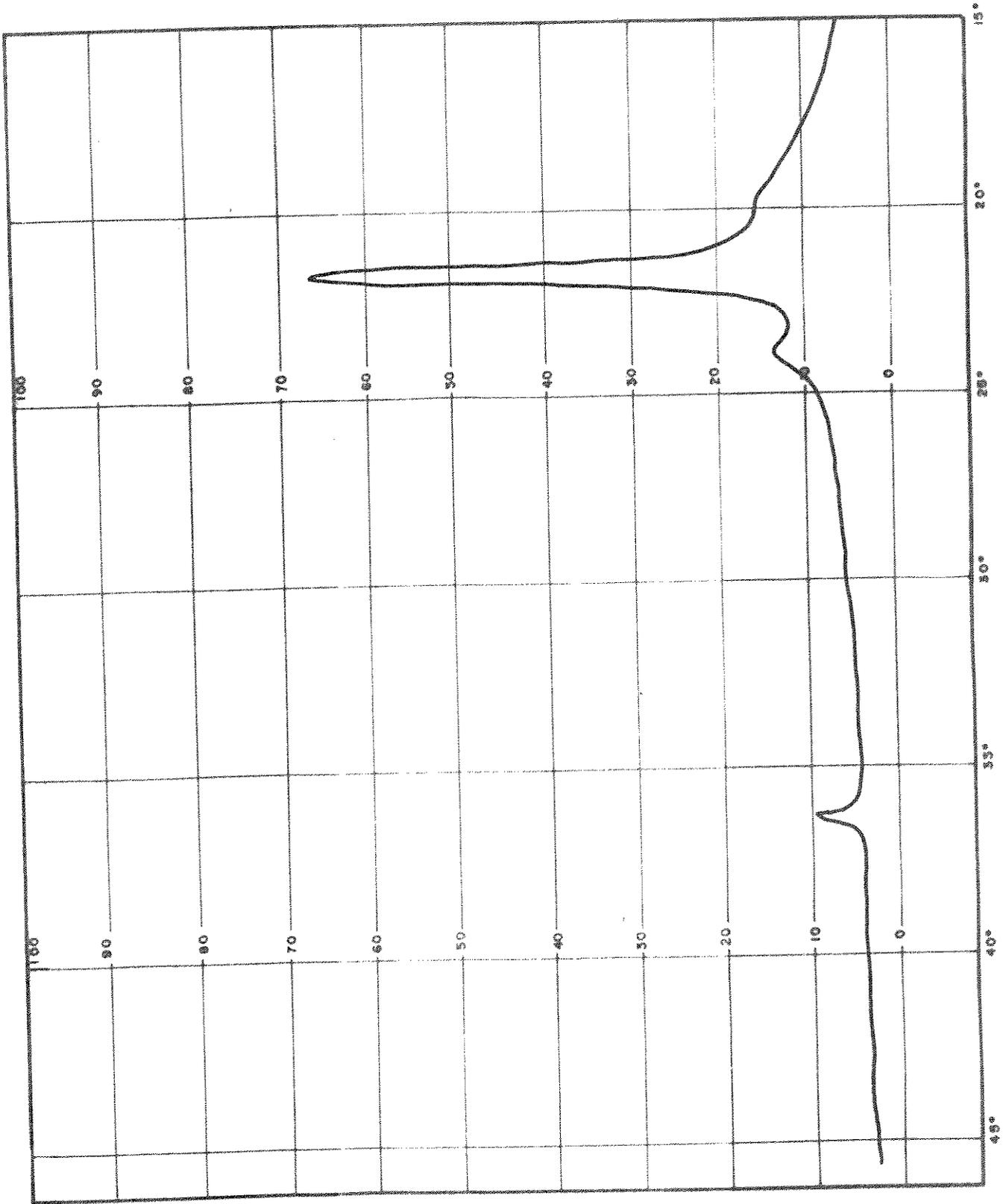


Figura 14a - Diffractograma de Raios-X de filmes de polietileno de baixa densidade.

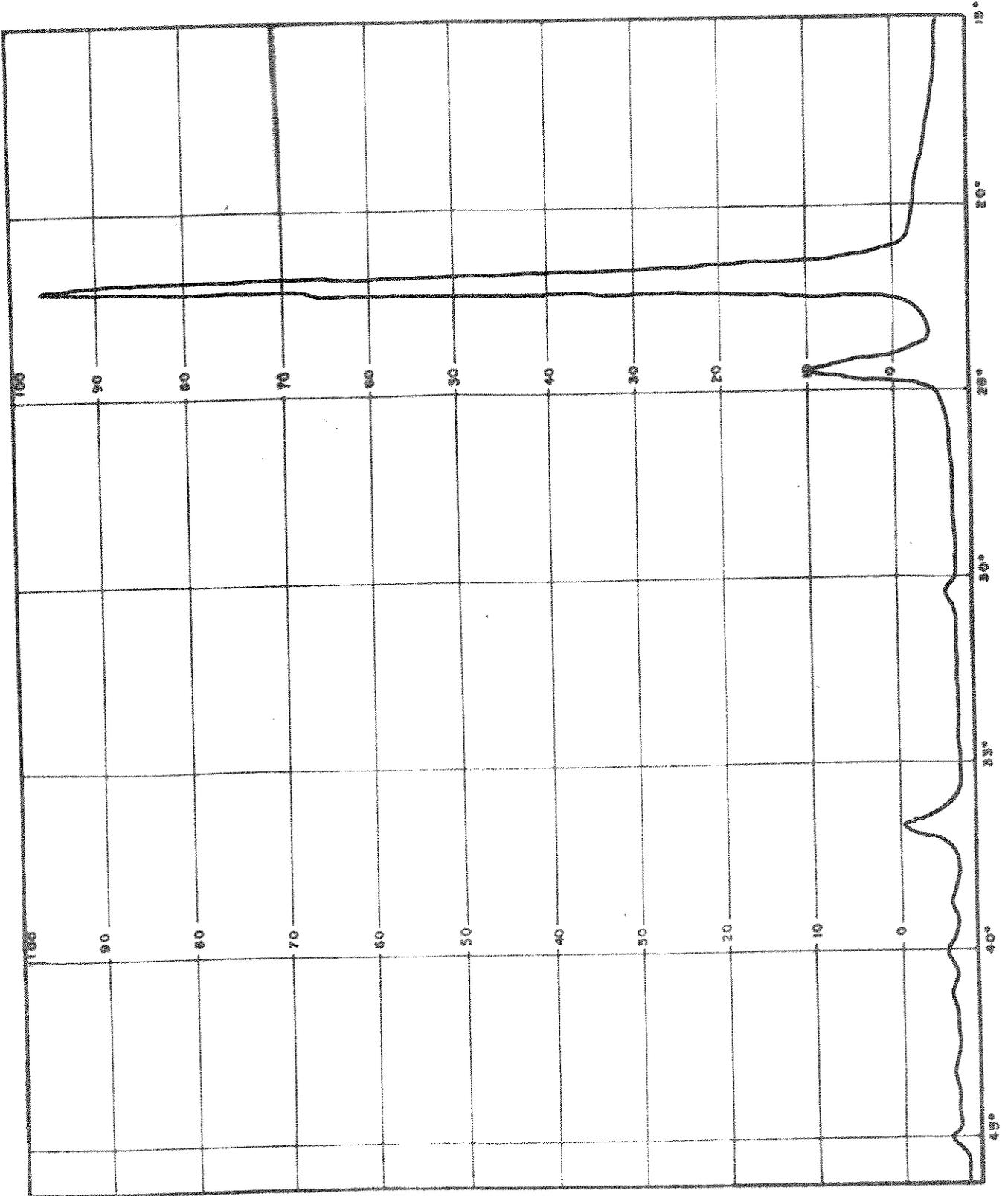


Figura 14b - Diffractograma de Raios-X de filme de polietileno de alta densidade.