

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DO POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE ADITIVO PRÓ-
DEGRADANTE E ESTABILIZANTES**

Marcela Caroline Antunes Lellis

São Carlos
2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DO POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE ADITIVO PRÓ-
DEGRADANTE E ESTABILIZANTES**

Marcela Caroline Antunes Lellis

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Sílvia Helena Prado Bettini

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2016

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus pais Marcelino e Edna, meu marido André e minha irmã Rafaela, que sempre acreditam em mim, e mesmo nas horas difíceis me apoiaram e me incentivaram dando forças para continuar trilhando até a conclusão deste trabalho.

“Eu gostaria tanto de pensar um pensamento que fosse tão difícil que eu não conseguisse pensá-lo. Mas não consigo...”

Jostein Gaarder

VITAE DA CANDIDATA

Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos (2012)

Engenheira de Materiais, pelo Centro Universitário de FEI- FEI (2009)

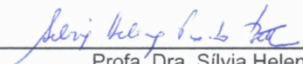


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

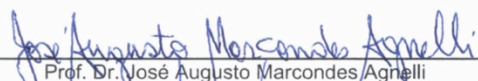
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação


Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Marcela Caroline Antunes Lellis, realizada em 28/11/2016:



Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar



Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
UFSCar



Prof. Dr. José Donato Ambrósio
UFSCar



Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse
FEI

Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro
UEPG

Certifico que a sessão de Defesa realizou-se com a participação à distância do membro Luis Antonio Pinheiro e, depois das arguições e deliberações realizadas, o participante à distância está de acordo com o conteúdo do Parecer da Comissão Julgadora redigido neste Relatório de Defesa.



Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini – Presidente de Comissão Julgadora

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer aos meus pais Marcelino e Edna, meu marido André e minha irmã Rafaela, por terem me ajudado a vencer todas as barreiras com as quais me deparei na vida, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando em tudo que fiz.

Gostaria de agradecer imensamente a Prof. Dr^a. Sílvia Helena Prado Bettini pela orientação e dedicação, que tornaram possível a realização deste trabalho assim como pela paciência, atenção e por ser além de orientadora uma verdadeira amiga, que pude contar em momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli, ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela atenção e disposição em ajudar na realização deste trabalho pelas concessões de infraestrutura de processamento e equipamentos de análises.

Aos amigos Alex Sandro Babetto, Talita Rocha Rigolin e Delne Parize, pela enorme ajuda para que este trabalho pudesse ser concluído.

Aos técnicos do laboratório, Osvaldo José Correa, Fernando Passareli, Lourival Varanda, Osvaldo Francisco de Souza Júnior, pela prontidão em me ajudar sempre com muito respeito e carinho.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) pela formação.

Agradeço à CAPES pela concessão de bolsa de doutorado, à empresa HELMUT FISCHER® pelas análises de Fluorescência de Raios X para a quantificação dos metais.

RESUMO

A conveniência de embalagens de uso único de polietileno de alta densidade (PEAD), gerou o interesse em tentar convertê-los em materiais biodegradáveis em tempos menores, com o objetivo de minimizar os problemas ambientais que o seu descarte indevido provoca. Uma alternativa é a utilização de aditivos pró-degradantes. No entanto, as propriedades mecânicas das embalagens precisam ser preservadas durante o uso e a ação pró-degradante deve ser intensificada somente após seu descarte. Para se atingir este equilíbrio entre desempenho e degradabilidade, estabilizantes podem ser adicionados ao PEAD/pró-degradante. Por se tratar de uma poliolefina estável quimicamente, os tempos de degradação abiótica, mesmo na presença de pró-degradante, são longos, por isso, a necessidade de se realizar estudos cinéticos se torna fundamental. Para isso, as formulações com diferentes teores nominais de estearato de manganês (50, 200 e 400 ppm) na presença ou ausência de estabilizantes (primários ou secundários) foram submetidas à degradação termo-oxidativa em três temperaturas (60, 70 e 80 °C). Para o desenvolvimento dos estudos cinéticos, ensaios de tração, espectroscopia de infravermelho e cromatografia por exclusão de tamanho foram realizados em diferentes tempos de termo-oxidação. Os resultados mostraram que o estearato de manganês, independente da concentração avaliada, além de acelerar a termo-oxidação do PEAD, promoveu um nível de degradação maior, caracterizado por menores massas molares e maiores índices de carbonila, ao final do tempo de degradação. A adição do estabilizante primário aumentou o tempo de indução sem alterar as taxas de degradação, o que possibilita sua utilização em conjunto com o pró-degradante, para retardar o início do processo de degradativo. No entanto, o estabilizante secundário não causou diferenças significativas, para as concentrações estudadas. A avaliação cinética (extrapolações de Arrhenius), permitiu realizar estudos de previsões de tempos de degradação relevantes para a análise da degradação.

Palavras chave: Polietileno; Pró-degradante; Estabilizante; Termo degradação.

**ASSESSMENT OF ABIOTIC DEGRADATION KINETICS OF HIGH DENSITY
POLYETHYLENE IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF
PRODEGRADANTS AND STABILIZERS**

ABSTRACT

The convenience of single-use packaging of high density polyethylene (HDPE) led to the need to convert them into biodegradable materials in less time to minimize the environmental problems caused by disposal. An alternative is the use of prodegradants. However, mechanical properties of packaging materials must be preserved during use and pro-degrading action should increase only after disposal. To achieve this balance between performance and degradability, stabilizers can be added to HDPE/prodegradant. HDPE is a chemically stable polyolefin, hence abiotic degradation times, even in the presence of prodegradant, are long. Therefore, the need for kinetic studies has become critical. To this end, formulations with different manganese stearate levels (50, 200 and 400 ppm) in the presence or absence of stabilizers (primary and secondary) were subjected to thermo-oxidative degradation at three temperatures (60, 70 and 80 °C). For the development of the kinetic studies, tensile tests, infrared spectroscopy and size exclusion chromatography were performed at different thermo-oxidation times. The results showed that manganese stearate, regardless of concentration, in addition to accelerating thermal oxidation of HDPE caused a higher level of degradation, characterized by lower molar masses and higher levels of carbonyl index at the end of the degradation time. Addition of the primary stabilizer increased induction time without altering degradation rates, which enables it to be used in conjunction with the prodegradant to delay the onset of the degradative process. However, the secondary stabilizer caused no significant difference for the levels studied. The kinetic assessment (Arrhenius extrapolations) allowed us to conduct studies predicting degradation times relevant to the analysis of degradation.

Key words: Polyethylene; Prodegradant; Stabilizing; Thermo degradation.

PUBLICAÇÕES

- Babetto A. S., Antunes M. C., Agnelli J. A. M., Bettini, S.H.P. Assessment of the pro-degrading action of FeII, FeIII and MnII stearates on the thermo-oxidative degradation of HDPE, submetido a Journal of Applied Polymer Science

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO.....	3
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Polietileno	5
3.1.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)	9
3.2 Degradação em Polímeros.....	10
3.3 Degradação Abiótica em Polímeros.....	11
3.3.1 Formas de se promover reações de Degradação Abióticas	16
3.3.1.1 Química	16
3.3.1.2 Térmica	16
3.3.1.3 Fotoquímica.....	17
3.3.1.4 Mecânica e Termomecânica	18
3.4 Degradação Abiótica do PEAD	21
3.4.1 Degradação Abiótica por termo-oxidação do PEAD	24
3.4.2 Formas de acelerar ou retardar a degradação abiótica	34
3.4.2.1 Aditivos pró-degradantes	34
3.4.2.2 Aditivos Estabilizantes.....	46
3.5 Cinética de degradação	50

3.6	Degradação Biótica ou Biodegradação	53
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	55
4.1	Materiais	55
4.1.1	Polietileno de alta densidade (PEAD).....	55
4.1.2	Pró-degradante	55
4.1.3	Estabilizantes.....	55
4.2	Metodologia	56
4.2.1	Extrusão.....	56
4.2.1.1	Primeiro lote de formulações	58
4.2.1.2	Segundo lote de formulações	59
4.2.2	Preparação dos corpos de prova.....	60
4.2.3	Ensaio de Caracterização das Formulações	60
4.2.4	Acompanhamento da termo-degradação oxidativa abiótica do PEAD, na presença ou ausência, de aditivos pró-degradantes ou estabilizantes.....	61
4.2.4.1	Ensaio mecânico.....	62
4.2.4.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	63
4.2.4.3	Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	Avaliações Preliminares.....	65
5.1.1	Determinação da concentração de manganês nos filmes	65
5.1.2	Seleção de uma banda de referência do PEAD no espectro na região do infravermelho	67
5.1.3	Ajuste matemático de deconvolução	71
5.2	Avaliação da influência da concentração de manganês na termo-degradação abiótica do polietileno de alta densidade	73
5.3	Avaliação da influência de estabilizantes, primário ou secundário, na termo-degradação do polietileno de alta densidade aditivado com manganês	98
5.4	Avaliação cinética da termo-degradação abiótica do polietileno de alta densidade na presença ou ausência de pró-degradantes ou estabilizantes.....	108

6	CONCLUSÕES	117
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	119
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
	APÊNDICE A.....	131
	APÊNDICE B.....	135
	APÊNDICE C	137
	APÊNDICE D	139
	APÊNDICE E.....	141
	APÊNDICE F.....	145

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais diferenças no processo de obtenção e propriedades do PEAD e PEBD [23].	7
Tabela 3.2 – Parâmetros obtidos pela análise interativa e otimizada entre os resultados experimentais e calculados [adaptado [70]].	31
Tabela 3.3 – Grupos funcionais identificados pelas derivadas da banda de carbonila [71].	32
Tabela 3.4 – Tabela comparativa entre os autores em relação ao número de onda atribuído aos principais grupos funcionais produto da oxidação do PE.	33
Tabela 4.1 – Composições nominal dos concentrados e das formulação do primeiro lote.	58
Tabela 4.2 - Composições nominal das formulação do segundo lote.	59
Tabela 5.1 - Composições experimental, obtidas através da técnica de Fluorescência de Raios X.	66
Tabela 5.2 – Grupos funcionais suas respectivas posições [58, 71]	71
Tabela 5.3 – Índice de carbonila por tempos de tratamento térmico à 60°C	74
Tabela 5.4 – Índice de carbonila por tempos de tratamento térmico à 70°C.	74
Tabela 5.5 – Índice de carbonila por tempos de tratamento térmico à 80°C.	75
Tabela 5.6 – Equações das retas ($y = ax + b$) que descrevem as inclinações das curvas de IC para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn.	84
Tabela 5.7 – Resultado dos ensaios de cromatográfica por exclusão de tamanho (SEC) para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn tratado termicamente à 60, 70, e 80°C.	92
Tabela 5.8 – Equações das retas ($y = ax + b$) que descrevem as inclinações das curvas de IC para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.	104
Tabela 5.9 – Resultado dos ensaios de cromatográfica por exclusão de tamanho (SEC) para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn tratado termicamente à 60, 70, e 80°C.	105

Tabela 5.10 – Tempos e energias de ativação estimados à 25 °C, para atingir a degradação previsto por norma e um equivalente para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES. 114

Tabela 5.11 – Comparação entre critérios para se prever a vida útil do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES. 116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema simplificado da polimerização do etileno [19].	5
Figura 3.2 – Representação esquemática das cadeias de PEAD e PEBD [22].	7
Figura 3.3 – Esquema simplificado dos principais grupos de insaturações presentes das cadeias poliméricas dos polietilenos, em que P representa a continuação da cadeia polimérica [autoral].	8
Figura 3.4 - Representação esquemática das reação de iniciação e propagação da degradação de polímeros na ausência de oxigênio [adaptado de 35].	12
Figura 3.5 – Representação esquemática das reações de iniciação e propagação do processo de degradação na presença de oxigênio [autoral].	13
Figura 3.6 – Representação esquemática do ciclo de auto-oxidação [35].	15
Figura 3.7 – Exemplo das reações Norrish tipo I e II [adaptado de 35].	17
Figura 3.8 – Reação de adição de radicais alquilas a um grupo vinil [31].	19
Figura 3.9 – Diagrama esquemático da dependência da CSDF com Log(MMi) para os diversos processos, a parte superior representa quebra de cadeias e a parte inferior a ramificação [adaptado de 54].	20
Figura 3.10 – Esquema simplificado das possíveis rotas de estabilização do grupo alcóxila do PE [autoral].	25
Figura 3.11 – Reação proposta por Costa e colaboradores para o início da oxidação [autoral].	25
Figura 3.12 – Rota de reação de degradação por termo-oxidação do PE proposta por Gugumus [62] [autoral].	26
Figura 3.13 - Rotas de reações de hidroperóxidos, primários ou secundários, com grupos aldeídos proposta por Gugumus [62] [autoral].	26
Figura 3.14 – Rota, proposta por Gugumus [62], de formação de éster através da interação de hidroperóxido primário com aldeídos [autoral].	27
Figura 3.15 – Reação proposta por Liu [64] para o estabilização do hidroperóxido secundário pela formação de ácido carboxílico [autoral].	27
Figura 3.16 – Esquema simplificado de possíveis reações de oxidação de ácidos carboxílico [autoral].	28
Figura 3.17 – Esquema simplificado das reações de Norrish [autoral].	28

Figura 3.18 – Ajuste matemático de curvas Lorentziana para identificação de picos secundários da banda de carbonila do PE foto-oxidado [69].	29
Figura 3.19 – Análise matemática do ajuste de curva de FTIR da banda de carbonila do filme de PEBD. y_{II} e y_{IV} são as segunda e quarta funções derivadas da curva experimental, respectivamente [70].	30
Figura 3.20 – Mecanismo de Haber-Weiss: decomposição do hidroperóxido por metal de transição (R = macromolécula; M = metal de transição) [2, 4, 35, 75].	35
Figura 3.21 – Mecanismos propostos da ação pró-degradante de metais [4].	35
Figura 3.22 – Curvas de índice de Carbonila por tempo de degradação às temperaturas de 40, 60 e 80 °C e envelhecimento acelerado do tipo Weather Ometer (SEPAP) para filmes de PE com adição de TDPA® [adaptado de 76].	37
Figura 3.23 – Evolução das bandas de carbonila para o PE_nA (polietileno controle) e PE_A (polietileno com adição de d_2w^{TM}) durante a oxidação térmica.	40
Figura 3.24 – Evolução das bandas de carbonila do PE_nA (polietileno controle) e PE_A (polietileno com adição de d_2w^{TM}) durante a foto-degradação.	41
Figura 3.25 – Representação esquemática e simplificada da atuação do estabilizante primário [adaptado de 35].	46
Figura 3.26 – Reação que exemplifica a atuação do estabilizantes secundários.	47
Figura 3.27 – Representação esquemática do mecanismo de atuação do estabilizante secundários, segundo Hiatt [adaptado de 92].	47
Figura 3.28 – Representação esquemática dos mecanismos em cela (do inglês “cage”) do estabilizante secundário [92].	47
Figura 3.29 – Índice de carbonila em função do tempo de termo-oxidação à 120 °C, para o polietileno aditivado com (a) Irganox 1010 e (b) Irgafos 189 [adaptado de 92, 96].	49
Figura 3.30 – Comportamento não-Arrhenius do polipropileno [97].	51

Figura 3.31 – Alongamento na ruptura por tempo envelhecimento térmico [adaptado de 98].	51
Figura 3.32 – Curvas de ajuste linear (Arrhenius), utilizando como critério de avaliação da degradação, tempo para que a porcentagem de alongamento atinja 50% ou 5% do valor inicial [adaptado de 98].	52
Figura 4.1 – Estruturas química dos estabilizantes: primário (Songnox 1010) e secundário (Songnox 1680).	55
Figura 4.2 – Fotografia da (a) extrusora (b) matriz de filme plano.	56
Figura 4.3 – Configuração das roscas utilizadas na extrusão.	56
Figura 4.4 – Fotografia do (a) conjunto com a unidade de estiramento (puxador) e da matriz de filme plano (b) acoplada à extrusora e (c) seu interior.	57
Figura 4.5 – Cortador de filmes, marca Frank Prüfgeräte, modelo GmbH [autor].	60
Figura 4.6 – (a) Equipamento FISCHERSCOPE® X-RAY e (b) esquema ilustrativo do princípio da geração da fluorescência de raios X [105, 106].	61
Figura 4.7 – Fotografia do suporte para os corpos de prova de tração (a) e infravermelho (b) e vial (c).	62
Figura 4.8 – Espectrômetro de infravermelho por transformada Varian 640-IR.	63
Figura 5.1 – Espectro no infravermelho completo do PEAD no tempo zero e com 5568 horas de tratamento térmico de envelhecimento acelerado a 80 °C.	67
Figura 5.2 – bandas espectrais em formato de duplete associadas a vibração de flexão fases cristalina (1474 e 730 cm^{-1}) e amorfa (1464 e 720 cm^{-1}).	68
Figura 5.3 – Variação das alturas dos possíveis picos de referência do PEAD sem adição de manganês tratado termicamente à 80 °C, em função do tempo.	69
Figura 5.4 - Bandas de carbonila, estáveis e normalizadas, do PEAD e PEAD/200Mn, à 70 °C por 7204 e 1104 horas, respectivamente	70
Figura 5.5 – Ajuste matemático de deconvolução das bandas de carbonila, estáveis e normalizadas, do PEAD e PEAD/200Mn.	72
Figura 5.6 – Variação do IC em função da espessura da amostra.	76

Figura 5.7 – Índice de Carbonila em função do tempos de tratamento térmico a 60, 70 e 80°C, quebra de escala em 2500, 1000 e 400 horas, respectivamente.	77
Figura 5.8 – Esquema simplificado das principais reações de oxidação do PEAD na presença de manganês [autoral].....	78
Figura 5.9 – Porcentagem de alongamento na ruptura em função do tempos de tratamento térmico a 60, 70 e 80°C.....	80
Figura 5.10 – Variação de (a) Índice de Carbonila e (b) alongamento na ruptura com o tempo para as composições PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn.	81
Figura 5.11 – Curvas de índice de carbonila e porcentagem de alongamento na ruptura, com as retas que descreve as taxas.	84
Figura 5.12 – Curvas que descrevem as equações de ajustes das taxas de oxidação, em um mesmo intervalo de tempo, para o PEAD, sem e com pró-degradante, em concentrações variantes (50, 200 e 400 ppm).	85
Figura 5.13 – Bandas de carbonila do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn em diferentes tempos de tratamento térmico a 80 °C.....	87
Figura 5.14 – Concentração dos principais grupos funcionais ao longo do tempo de tratamento térmico a 70 °C para o PEAD e PEAD/200Mn.	89
Figura 5.15 – Massa molar ponderal média (M_w) e massa molar numérica média (M_n) por tempo de tratamento térmico à 60°C, para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn.....	93
Figura 5.16 – Distribuição da massa molar do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn, no tempo zero, isto é, sem tratamento térmico.	94
Figura 5.17 – Distribuição da massa molar, em diferentes tempos de tratamento térmico à 60°C, do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn.	95
Figura 5.18 – Resultados dos ensaios de tração, FTIR e SEC por tempos de tratado térmico à 60°C, para o PEAD/200Mn.	96
Figura 5.19 – Índice de carbonila em função do tempo de tratamento térmico à 60°C, para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES. As curvas codificadas como _G, _H e _I representam cada uma das amostras do	

PEAD/200Mn/EP e aquela, representada como o quadrado cheio, apresenta o valor médio de todas as amostras.	98
Figura 5.20 – Índice de carbonila em função do tempo de tratamento térmico à 70 e 80 °C, para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.	100
Figura 5.21 – Bandas de carbonila do PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES em diferentes tempos de tratamento térmico à 80 °C.	101
Figura 5.22 – Esquema simplificado das principais reações envolvidas no processo de degradação oxidativa do PEAD na presença do pró-degradante Mn e dos estabilizantes, primário (XH) e secundário (Y) [autoral].	102
Figura 5.23 – Distribuição da massa molar do PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES, após a extrusão, isto é, sem tratamento térmico prévio.	105
Figura 5.24 – Alongamento na ruptura por do tempo de tratamento térmico à 60, 70 e 80 °C, para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.	106
Figura 5.25 – Distribuição da massa molar, em diferentes tempos de tratamento térmico à 60°C para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.	107
Figura 5.26 – Curvas de ajuste linear por Arrhenius, utilizando como critério de avaliação da degradação, a taxa de formação de carbonila do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.	109
Figura 5.27 – Curvas de ajuste linear por Arrhenius, critério de avaliação da degradação, o tempo para a estabilização da carbonila (t_{est}) do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.	111
Figura 5.28 – Curvas de ajuste linear por Arrhenius, utilizando como critério de avaliação da degradação a norma ASTM D3826, tempo para que 75 % dos corpos de prova apresentem alongamento na ruptura $\leq 5\%$ (t_n) do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/20Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.	113
Figura 5.29 – Exemplo de como foram determinado os tempos necessários para a retenção alongamento na ruptura em relação ao seu valor inicial.	115

SÍMBOLOS E ABREVIações

a – absorvidade molar

ρ – densidade

% Along.Rup – Porcentagem de alongamento na ruptura

A_{ref} – Absorbância da banda de referência

A_i – Absorbância da banda de interesse

BHT – 2,6-di-terc,butil-4-metilfenol

C=O – carbonila

Co – cobalto

CO₂ – molécula de dióxido de carbono (gás carbônico)

C_{2n}H_(2n+2) – fórmula geral do polietileno

d2wTM – pró-degradante comercial, produzido pela Symphony Environmental

DSC – calorimetria exploratória diferencial

EP – estabilizante primário

ES – estabilizante secundário

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

IC – índice de carbonila

MM – massa molar

Mn – manganês

M_n – massa molar numérica média

M_w – massa molar ponderal média

M_w/M_n – índice de polidispersividade

P• – macrorradical alquila

PO• – radical alcoxila

POO• – radical peroxila

POOH – hidroperóxido

OH• – radical hidroxila

PE – polietileno

PEs – polietilenos

PEAD – polietileno de alta densidade

PEAP – polietileno de alta pressão

PEBD – polietileno de baixa densidade

PELBD – polietileno linear de baixa densidade

PELMD – polietileno linear de média densidade

PEMD – polietileno de média densidade

PEUAMM – polietileno de ultra alta massa molar

PEUBD – polietileno de ultra baixa densidade

PE-LLD-TD[®] – pró-degradante comercial, produzido pela CIBA SpA, Itáliy

PP – polipropileno

Q-UV – método de ensaio de envelhecimento acelerado (radiação UV-A e UV-B)

Renatura[®] – pró-degradante comercial a base de ferro

SEC – cromatografia por exclusão de tamanho

TDPA[®] – Totally Degradable Plastic Additive, produzido e comercializado pela EPI (Environmental Products)

UV – ultravioleta

1 INTRODUÇÃO

O uso cotidiano de materiais poliméricos na área de embalagens tem crescido acentuadamente devido as suas características intrínsecas de baixa densidade, propriedades mecânicas adequadas e baixo custo. Em decorrência deste crescimento e do descarte inadequado de tais embalagens em aterros sanitários (descarte em lixões foi proibido pela Lei (nº 12.305/10), esta instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS [1]), observa-se a geração de inúmeros desafios associados ao seu impacto sobre o meio ambiente. Dentre os principais polímeros utilizados na área de embalagens estão os polietilenos, que representam valores percentuais superiores a 50 % do total dos polímeros utilizados em embalagens [2–8].

Embora os índices de reciclagem de embalagens poliméricas estejam aumentando, esta ainda não é uma opção economicamente viável em algumas das aplicações dos polietilenos. Além disso, devido a sua elevada massa molar média e hidrofobicidade, a ação dos microrganismos e de suas enzimas é dificultada. Com isso, as poliolefinas não são facilmente degradadas no ambiente natural e dependendo do destino oferecido ao produto após seu consumo, podem demorar dezenas ou até centenas de anos para serem decompostas em moléculas simples, ou seja, para se biodegradar [9–13].

Um outro ponto a ser levado em consideração é a evidente substituição de materiais biodegradáveis, como o papel, por polímeros. Um exemplo são as comumente denominadas “sacolas plásticas”. Estas sacolas começaram a ser produzidas no Brasil na década de 70 e, em poucos anos, tornaram-se quase que exclusivamente produzidas em polietileno de alta densidade. O produto é fabricado para uso único, porém uma grande parcela das sacolas de polietileno são reutilizadas pelos consumidores para embalar rejeitos domésticos. Com isso, observa-se um aumento significativo do descarte deste material no ambiente e em aterros sanitários [14, 15].

Portanto, pode-se dizer que a conveniência de embalagens de uso único associada à crescente demanda de polietilenos gerou a necessidade de convertê-los em materiais biodegradáveis em tempos significativamente menores, o que torna o assunto um importante tópico de pesquisa [2–13].

Uma possível solução seria a utilização de aditivos, chamados de aditivos pró-degradantes, supostamente capazes de acelerar degradação oxidativa do polímero, em meio abiótico, e, desta forma, reduzir os tempos necessários para que a biodegradação ocorra,. Os metais de transição, especialmente ferro (Fe), manganês (Mn) e cobalto (Co), são os principais constituintes dos aditivos pró-degradantes, principalmente na forma de estearatos [16]. Estes aditivos são comumente utilizados em produtos que possuam ciclo de vida útil curto e destino pós-consumo incerto, como é o caso das sacolas plásticas [17].

No entanto, estes aditivos não podem interferir no desempenho original do produto, isto é, eles são concebidos para que as propriedades das embalagens sejam preservadas durante o uso e a ação pró-degradante deve ser intensificada só após seu descarte [2]. Para isso, pode-se utilizar estabilizantes (antioxidantes) como uma alternativa para se atingir o delicado equilíbrio entre a vida útil do produto e uma eficiente degradação de polímeros aditivados com pró-degradante fundamentado em metal de transição [6, 18].

Neste projeto, aprofundou-se os conhecimentos relativos às atuações dos aditivos pró-degradantes e dos estabilizantes (antioxidantes), pelo estudo da cinética de degradação termo-oxidativa abiótica do polietileno de alta densidade, com o objetivo de se estabelecer este delicado equilíbrio entre a vida útil e uma posterior eficiente degradação. Para isso, foram avaliados os tempos necessários para que o polietileno de alta densidade aditivado (pró-degradante e/ou estabilizantes) cumpra sua função como sacola plástica e posteriormente apresente degradação em tempos relativamente curtos (estudo cinético da degradação térmica dos polietilenos), reduzindo assim seu impacto ambiental.

2 OBJETIVO

Avaliar a influência da concentração do pró-degradante, estearato de manganês (50, 200 e 400 ppm), e da presença de dois tipos de estabilizantes, antioxidantes primário e secundário, sobre a termo-degradação oxidativa (60, 70 e 80 °C) abiótica do polietileno de alta densidade, em busca de se obter parâmetros para a realização do estudo cinético da degradação destes materiais.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polietileno

O polietileno (PE) não foi o primeiro polímero sintetizado pelo homem, mas sem dúvida foi, e continua sendo, um entre os mais importantes materiais poliméricos já produzidos. Este polímero é produzido através do processo de polimerização por adição do monômero etileno (Figura 3.1), hidrocarboneto alifático insaturado e bifuncional, formando uma macromolécula constituída apenas por carbono e hidrogênio, sendo assim classificado como uma poliolefina. Quanto ao comportamento termomecânico, o polietileno é denominado de termoplástico e possui fórmula geral $C_{2n}H_{(2n+2)}$ [19–23].

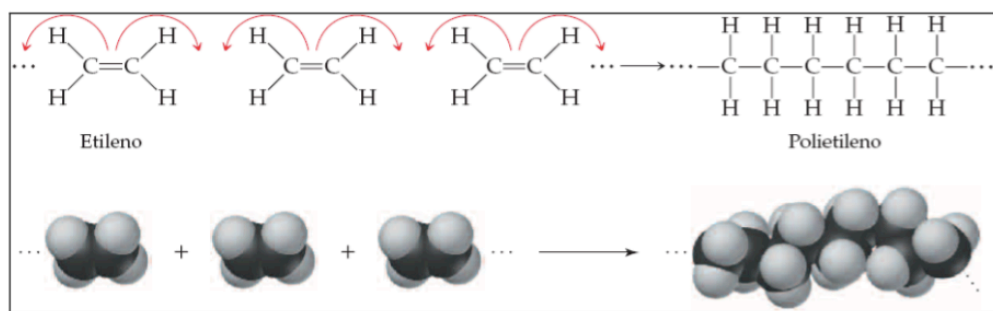


Figura 3.1 – Esquema simplificado da polimerização do etileno [19].

Uma macromolécula linear teórica de polietileno é constituída, exclusivamente, por ligações covalentes simples, em que, um carbono está ligado a outro carbono e cada um destes carbonos tem dois hidrogênios ligados, completando as quatro ligações disponíveis do carbono. Nos finais de cadeia da macromolécula linear teórica de PE, os carbonos das extremidades possuem três hidrogênios. Entretanto, os processos de polimerização não são perfeitos, produzem PE com defeitos estruturais, como por exemplo: carbonos terciários (ramificações), insaturações (final de cadeia) e grupos contaminantes oxigenados (principalmente: ácido carboxílico, éster e cetona), que serão discutidos posteriormente neste trabalho.

Em função das condições reacionais (temperatura e pressão) e do sistema catalítico empregado na produção do polietileno, pode-se obter diferentes tipos desta poliolefina, que são classificados em função da sua densidade (ρ), massa molar e tipo de cadeia [11, 20–25], como apresentados abaixo:

- $\rho > 0,941\text{g/cm}^3$ – polietileno de alta densidade (PEAD);
- $0,926 < \rho < 0,940\text{g/cm}^3$ – polietileno linear de média densidade (PELMD);
- $0,926 < \rho < 0,940\text{g/cm}^3$ – polietileno de média densidade (PEMD);
- $0,919 < \rho < 0,925\text{g/cm}^3$ – polietileno linear de baixa densidade (PELBD);
- $0,910 < \rho < 0,925\text{g/cm}^3$ – polietileno de baixa densidade (PEBD);
- $\rho > 0,940\text{g/cm}^3$ – polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) e
- $0,855 < \rho < 0,915\text{g/cm}^3$ – polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD).

São dois os principais processos utilizados para a polimerização do etileno: (1) iniciação via radical livre ou (2) via catalisador fundamentado em metal de transição. Na polimerização via radical livre, o processo de crescimento da cadeia ocorre pela adição de outro monômero ao radical livre em crescimento e em condições de reações de temperatura e pressão elevadas. Estes fatores promovem uma alta concentração de ramificações longas no PE, o que induz às reduções de cristalinidade e densidade, com isto, o PE produzido por este processo é denominado: polietileno de baixa densidade (PEBD) [20–26].

Quando a polimerização do etileno ocorre na presença de compostos de metal de transição, as condições reacionais são relativamente amenas. Tais condições, associadas à elevada estereo-especificidade do sistema catalítico, permitem a construção mero a mero do polietileno, produzindo macromoléculas próximas das teóricas, ou seja, com poucos defeitos estruturais [20, 27]. Os sistemas catalíticos de polimerização, fundamentados em metal de transição mais usados são: Ziegler-Natta, cromo suportado (sistema Phillips) e sistemas de catalisadores metalocênicos [20, 23]. Os polietilenos produzidos por estes métodos apresentam macromoléculas lineares (baixa concentração de ramificações curtas), o que proporciona uma maior cristalinidade e consequentemente maior densidade ao polietileno denominado: polietileno de alta densidade (PEAD).

Na Figura 3.2 é possível observar uma ilustração esquemática das cadeias dos polietilenos de alta e baixa densidade, onde fica evidente a presença de longas ramificações no PEBD e uma baixa concentração de ramificações curtas no PEAD [22, 28].

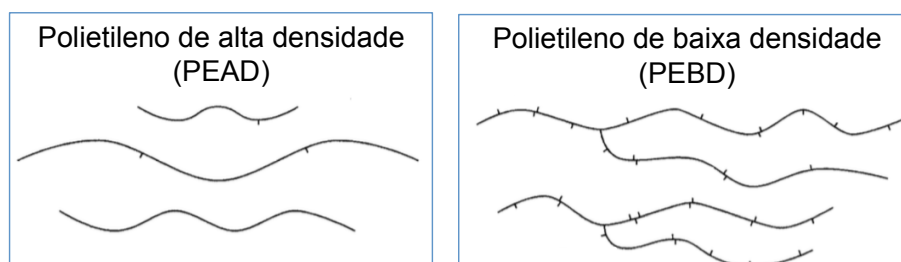


Figura 3.2 – Representação esquemática das cadeias de PEAD e PEBD [22].

Ou seja, a estrutura molecular do PE é função do processo de obtenção do mesmo, ou seja, o PEBD é obtido a partir da polimerização do etileno por iniciação via radical livre sob condições drásticas de temperatura e pressão, enquanto que o PEAD é obtido, principalmente, a partir da polimerização do etileno por sistema catalítico via metal de transição (Ziegler-Natta ou Phillips) sob condições brandas de temperatura e pressão. A Tabela 3.1 apresenta uma comparação entre as principais diferenças dos sistemas de produção e conseqüentes variações nas propriedades dos polietilenos de alta e baixa densidade.

Tabela 3.1 – Principais diferenças no processo de obtenção e propriedades do PEAD e PEBD [23].

Propriedades	PEBD	PEAD
Pressão de polimerização (atm)	1.000 – 3.000	10 - 50
Temperatura reacional (°C)	100 - 300	20 - 100
Tipo de cadeia	Ramificada	Linear
Densidade (g/cm ³)	0,91 – 0,94	0,94 – 0,97
Cristalinidade (%)	50 - 70	até 95
Temperatura de fusão (°C)	110 -125	130 - 135
Limite de escoamento (MPa)	6,2 – 11,5	25 – 35
Resistência à tração (MPa)	7 – 16	20 – 40
Alongamento máximo (%)	100 – 800	50 – 1200
Módulo elástico (MPa)	102 – 240	800 – 900

O sistema catalítico empregado na polimerização também influencia no valor do índice de polidispersividade (M_w/M_n) da resina produzida, que, conseqüentemente, influenciam nas propriedades físicas dos polietilenos. Os sistemas Ziegler-Natta e cromo suportado (sistema Phillips) produzem PEAD com polidispersividade entre 4-6 e 8–20, respectivamente [20].

No entanto, produzir um polímero puro e livre de defeitos, independente do sistema de produção, é praticamente impossível, pois defeitos estruturais e impurezas sempre estarão presentes [20, 23, 29–31]. Pode-se considerar que alguns destes defeitos são pontos na cadeia polimérica que apresentam ligações duplas entre os carbonos, ou seja, insaturações. Os principais grupos de insaturações presentes no PEAD são os grupos: vinil, vinilideno e trans-vinileno, estruturas mostradas na Figura 3.3. As concentrações relativas entre estes grupos são diretamente influenciadas pelo sistema catalítico empregado na polimerização. Quando comparados, o PEAD obtido pelo sistema Phillips apresenta uma maior concentração de grupos vinil, enquanto que o PEAD produzido por Ziegler apresenta uma maior concentração de grupos trans-vinileno e vinilideno [28, 30–34].

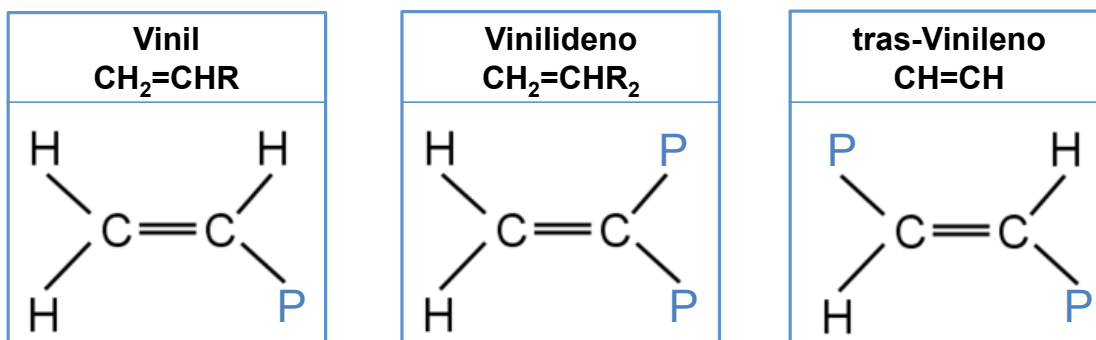


Figura 3.3 – Esquema simplificado dos principais grupos de insaturações presentes das cadeias poliméricas dos polietilenos, em que P representa a continuação da cadeia polimérica [autoral].

Outro ponto vulnerável da estrutura do PEAD, gerado na síntese, são as pequenas ramificações, pois a energia de ligação do hidrogênio ao carbono terciário é menor que aquela entre o hidrogênio e o carbono secundário e/ou primário, tornando o hidrogênio da ramificação mais lábil [22, 35].

A relevância dos diferentes tipos de PEs em termos científicos é incalculável, porém em termos comerciais os principais PEs mais utilizados são: PEBD, o PELBD e PEAD. Neste trabalho, o foco está no comportamento de filmes de polietileno de alta densidade.

3.1.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade (PEAD) é comercialmente obtido, principalmente, através da polimerização do etileno em processos catalisados por sistema Ziegler-Natta ou sistema Phillips (cromo suportado), que produzem cadeias preferencialmente lineares. A heterogeneidade dos seus sítios ativos promove a formação de cadeias poliméricas com diferentes massas molares, o que contribui para elevar a polidispersividade. Este aspecto pode ser minimizado com o advento dos sistemas metalocênicos portadores de sítio ativo único. Os polietilenos produzidos por esses sistemas apresentam propriedades muito mais regulares e definidas. No entanto, ainda não há produção comercial significativa de PEAD através deste sistema catalítico [20, 36, 37]. Uma outra forma de obter PEAD com propriedades físicas aprimoradas é através do chamado sistema “dual-site”. Para isso, utiliza-se uma mistura de diferentes tipos de catalisadores metalocênicos que promovem a polimerização do etileno sob diferentes atividades, com isto, diferentes frações de massas molares são obtidas, produzindo assim o PEAD bimodal [38]. PEAD bimodal também pode ser obtido por outros sistemas.

Como o PEAD é constituído principalmente por moléculas lineares, isto é não ramificadas, com níveis extremamente baixos de defeitos, fatores que facilitam a organização, o alinhamento e o empacotamento das cadeias tornam-se relevantes para o aumento das interações intermoleculares. A partir disto, pode-se alcançar elevados graus de cristalinidade (entre 62 e 90 %), conseqüentemente, atinge-se altos valores de densidade (0,94 - 0,97 g/cm³). Devido a maior porcentagem de cristalinidade e a maior perfeição deste cristais, a fusão cristalina ocorrerá em temperatura mais alta (aproximadamente 130 °C) do que as observadas para os PEBD (aproximadamente 110 °C) [23]. Este elevado grau de cristalinidade também confere uma maior rigidez e menor permeabilidade. Um balanço adequado entre as regiões cristalinas e amorfas do PEAD conferem propriedades físicas desejadas para inúmeras aplicações, de tanques de combustível automotivos a filmes de sacolas de supermercado. Isto só é possível devido a versatilidade em processamento do PEAD (injeção, extrusão, sopro, termoformagem, entre outras) [20–26, 39].

Filmes finos de PEAD são translúcidos, menos transparentes do que o PEBD, que é menos cristalino, isto ocorre devido à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina [23]. A resistência à tração de filmes de PEAD o torna apto a suportar cargas de curto prazo, tais como as solicitadas por sacolas de supermercado [22].

3.2 Degradação em Polímeros

A ciência e a engenharia, que estudam os materiais, utilizam o termo “deterioração” para caracterizar a degradação das três principais classes que os diferenciam: metais, cerâmicas e polímeros. Quando estudados separadamente, o termo “corrosão” é frequentemente utilizado para as duas primeiras classes (metais, cerâmicas) enquanto que a deterioração dos polímeros é denominada degradação [40].

O estudo da degradação de polímero é de grande importância científica e tecnológica, pois a sua degradação sob condições normais de uso e/ou processamento é constantemente observada [41, 42]. Como isso, este estudo tem sido o foco de um grande esforço de investigações em todo o mundo, que começou há mais de meio século atrás, com o reconhecimento de que os polímeros, principalmente quando utilizados como embalagens, se tornaram um problema ambiental, devido ao seu rápido e abundante descarte [43]. Por ser um assunto amplamente estudado, é possível encontrar em diferentes referências, inúmeros conceitos para definir degradação dos materiais poliméricos, com isso, neste trabalho, utilizou-se como referência a definição descrita por de Paoli, que diz que “degradação é qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico” [35], por “qualidade” entende-se propriedade.

Agentes de degradação (físicos, químicos e biológicos) são responsáveis por promover estas reações químicas que alteram as propriedades de interesse de um polímero. Estes agentes, podem atuar individualmente ou combinados, causando modificações irreversíveis nas propriedades dos materiais poliméricos, configurando assim o processo de degradação [44, 45].

O estudo da degradação pode ser dividido em duas sub classes (abiótica e biótica) dependendo do tipo de agente atuante. A degradação biótica ocorre na presença de agentes biológicos (macro ou microrganismos), detalhado na seção 3.6. Já a degradação abiótica, ocorre na ausência de agentes biológicos, ou seja, na presença de agentes físicos ou químicos. A maioria destes agentes físicos estão presentes desde a síntese até o uso final dos produtos confeccionados como a grande maioria dos polímeros [44–47].

3.3 Degradação Abiótica em Polímeros

A definição para degradação abiótica utilizada neste trabalho é uma adaptação da definição descrita por de Paoli [35], sendo assim definida como: “degradação abiótica é qualquer reação química, promovida por agentes físicos ou químicos, que alterem as propriedades de interesse de um polímero”.

Os agentes físicos que promovem a degradação abiótica são a energia térmica, energia (radiação) eletromagnética e energia mecânica, que permitem classificar em termo-degradação, foto-degradação e degradação mecânica, respectivamente [35, 44–47].

Em termos gerais, as reações químicas responsáveis pela degradação abiótica dos polímeros são iniciadas através da geração de espécies reativas (radicais livres) e, portanto, é necessário fornecer energia suficiente para romper ligações químicas da cadeia polimérica, isto é, promover cisões de ligações. Estas espécies reativas serão responsáveis pela propagação das reações de degradação, que podem ocorrer na presença ou ausência de oxigênio e geralmente, na presença de oxigênio são cíclicas ou auto-catalíticas. A partir disso, o processo de degradação abiótico dos polímeros pode ser dividido em três principais etapas: *iniciação*, *propagação* e *terminação* [30, 31].

Os tipos de reações químicas que ocorrem nas etapas de *iniciação* e *propagação*, promovem diferentes formas de degradação, como: degradação por cisão ou reticulação de cadeia, degradação sem cisão de cadeia, despolimerização, auto-oxidação, entre outras. O que influencia na suscetibilidade a um determinado tipo de reação de degradação são fatores como: estrutura e processo de polimerização [20, 35, 41–43, 48].

As reações de iniciação da degradação ocorrem através da cisão homolítica da cadeia principal ou de grupo lateral. No primeiro caso, são formados dois macrorradicais alquila com pontos reativos nas extremidades das cadeias. No segundo caso, formam-se um macrorradical alquila com um ponto reativo na cadeia polimérica e um radical de baixa massa molar (R^\bullet), que pode facilmente se difundir da massa polimérica. Estas possibilidades de formação dos primeiros radicais livres estão ilustradas na Figura 3.4.

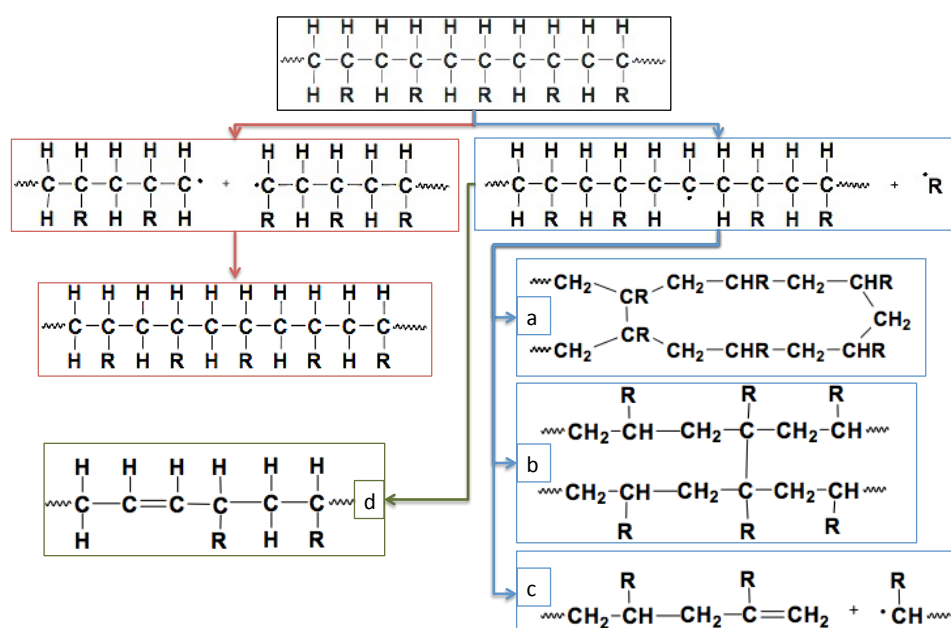


Figura 3.4 - Representação esquemática das reação de iniciação e propagação da degradação de polímeros na ausência de oxigênio [adaptado de 35].

As reações de propagação e terminação da degradação são diferentes na presença ou na ausência de oxigênio. A Figura 3.4 mostra algumas das possíveis rotas de reações de degradação em poliolefinas na ausência de oxigênio. A primeira possibilidade seria a recombinação dos dois macrorradicais alquila com pontos reativos nas extremidades das cadeias, provocando um aumento na massa molar do polímero, esta rota está destacada em vermelho na Figura 3.4. Já os macrorradicais alquila com um ponto reativo no meio cadeia polimérica podem se recombinar através da ciclicação ou reticulação, como destacado, respectivamente, na rota azul da Figura 3.4(a) e (b). Estas rotas promovem uma acentuada elevação na massa molar. A reação também pode se propagar pela, denominada, cisão β (Figura

3.4(c)), que pode ocorrer tanto na presença quanto na ausência de oxigênio. Esta forma de cisão ocorre, principalmente, quando o ponto reativo está próximo ao final da cadeia e pode levar a uma acentuada redução da massa molar acompanhada da formação de insaturações terminais e/ou grupos funcionais com carbonilas (C=O) em suas estruturas (aldeído, cetona, éster, entre outros), quando na presença de oxigênio. Há também a possibilidade da reação de eliminação, com a formação de insaturações (Figura 3.4(d), rota verde), em que não se observa alteração expressiva da massa molar, mas sim nas propriedades da poliolefina [29, 35].

Na presença de oxigênio, a degradação ocorre por reações radicalares que são, quase invariavelmente, reações em cadeia. O que pode tornar o processo auto-catalítico, chamada de auto-oxidação. A compreensão deste processo de degradação é de fundamental importância, pois em praticamente todos os processos de produção e durante a utilização de um produto polimérico, o oxigênio está presente [29, 35].

A Figura 3.5 apresenta um esquema das principais reações envolvidas na degradação abiótica na presença de oxigênio.

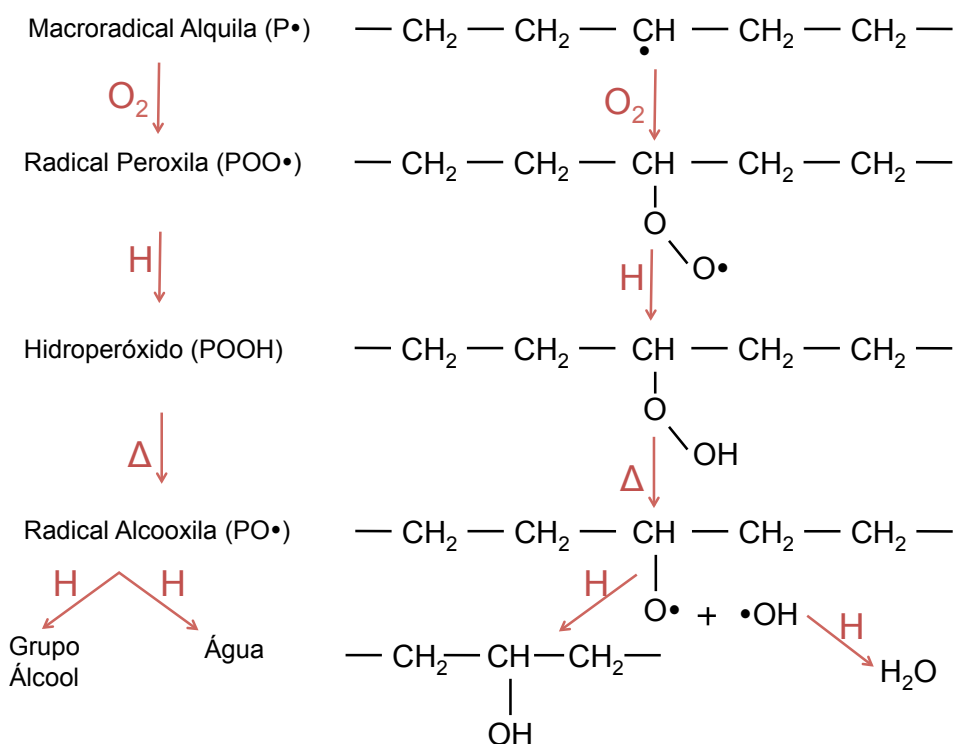


Figura 3.5 –Representação esquemática das reações de iniciação e propagação do processo de degradação na presença de oxigênio [autoral].

Como a auto-oxidação é um processo auto-catalítico, a origem do primeiro macrorradical alquila, como iniciador das reações em cadeia, é importante, porém ainda não é completamente conhecida. Uma possível explicação seria que, resíduos de catalisadores ou impurezas presentes no polímero abstraíam hidrogênio da cadeia polimérica formando os primeiros macrorradicais alquila ($P\bullet$). Além desta possível forma de iniciação, a auto-oxidação, mesmo sendo incomum, pode ocorrer com maior intensidade em regiões urbanas, devido à presença de poluentes atmosféricos que, associados à radiação ultravioleta (UV), podem iniciar o processo de degradação [29, 35].

A partir deste primeiro macrorradical formado, as reações em cadeia se iniciarão, com a reação deste radical alquila com o oxigênio molecular (O_2), formando o radical peroxila ($POO\bullet$), que poderá se formar tanto na extremidade da cadeia como no meio da macromolécula, Figura 3.5(1). Além desta rota, para iniciar as reações em cadeia da auto-oxidação, radicais peroxila ($POO\bullet$) também podem ser formados por reações de oxidação durante o processamento, sob calor e cisalhamento.

Na etapa de propagação, o radical peroxila pode abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica ou outro segmento da mesma cadeia formando um hidroperóxido ($POOH$), e um novo macrorradical alquila (Figura 3.5(2)). A energia da ligação do O-O do hidroperóxido é relativamente baixa (≈ 138 kJ/mol) isto é, a decomposição do hidroperóxido em dois radicais, um alcóxila ($PO\bullet$) e um hidroxila ($OH\bullet$) é uma reação com uma baixa energia de ativação, que pode ser acelerada com o aumento da temperatura, íons metálicos e luz (Figura 3.5(3)). O radical alcóxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica, gerando outro macrorradical alquila e um grupo álcool (POH). O radical hidroxila poderá também abstrair hidrogênio (H) de uma outra cadeia polimérica, gerando água e um outro macrorradical alquila (Figura 3.5(4)).

A terminação, ou interrupção do ciclo auto-catalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. Também pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido. O ciclo completo de reações do processo de auto-oxidação está esquematizado na Figura 3.6 [29, 35].

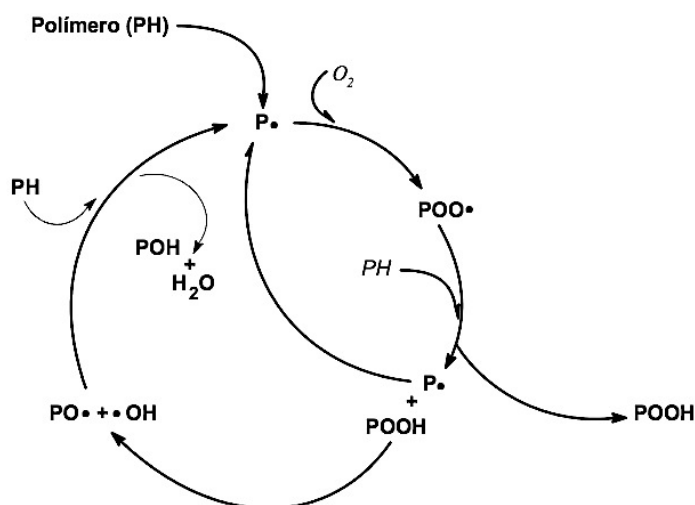


Figura 3.6 – Representação esquemática do ciclo de auto-oxidação [35].

Em relação à velocidade com que estas reações acontecem, pode-se dizer que, o radical alquila ($P\cdot$) reage com oxigênio molecular (O_2) formando os radicais peroxila ($POO\cdot$) praticamente sem energia de ativação, ou seja, a reação ocorre praticamente a uma mesma taxa em qualquer temperatura. Já a abstração de um hidrogênio pelo radical peroxila, através da cisão de uma ligação C-H, requer uma relevante energia de ativação, tornando-se assim o passo que determina a taxa de auto-oxidação [2, 7, 29, 35].

Um ponto a ser ressaltado na degradação de poliolefinas é que, a resistência à oxidação aumenta com o aumento da densidade do polímero. Este efeito é explicado pela maior permeabilidade aos gases, como por exemplo o oxigênio, em polímeros com maior número de ramificações, que conseqüentemente apresentam uma menor densidade. Além disso, polímeros mais ramificados possuem um número maior de carbonos terciários, que apresentam menores energias de ligação com o hidrogênio e, portanto, são mais propensos à abstração e, como conseqüência, ao ataque de oxigênio [2].

A degradação oxidativa, além de ser um processo auto-catalítico que se inicia pela formação espontânea do primeiro macrorradical alquila, também pode ser iniciada por fontes externas energia, principalmente a térmica (calor) ou a eletromagnética (radiação solar), chamadas de termo-oxidação e a foto-oxidação, respectivamente. Estas diferentes fontes de energia influenciam nas reações de propagação e terminação dos processos de degradação oxidativos.

3.3.1 Formas de se promover reações de Degradação Abióticas

As reações de degradação abiótica são promovidas por diferentes fontes de energia (térmica, eletromagnética, etc), na presença ou ausência de oxigênio. Esta energia deve ser suficiente para romper ligações covalentes da cadeia polimérica, que, darão origem os primeiros macrorradicais alquilas e promoverão as subseqüentes reações radicalares de degradação abiótica.

Os polímeros são frequentemente expostos a diferentes fontes de energia simultaneamente, que podem atuar na degradação de maneira drástica ou amena, dependendo da situação de utilização e/ou condições de processamento. As fontes de energia mais comuns são: química, térmica, radiação eletromagnética (fotoquímica) e mecânica [35, 41–43].

3.3.1.1 Química

Os agentes químicos que promovem processos de degradação em polímeros, são divididos em *agentes químicos externos*, como a água, solventes, óleos, combustíveis e oxigênio, e *agentes químicos internos*, como contaminações resultantes da etapa de síntese, resíduos de catalisadores, aditivos (carga, agente de cor, etc.), entre outros. Como isso, os polímeros apresentarão uma pré-disposição, (estabelecida durante sua síntese) à degradação por ataque químico interno e à propagação desta degradação durante o uso. Alguns destes agentes não são reativos em atmosfera inerte e no escuro, mas quando expostos à luz ou na presença de oxigênio se tornam eficientes pró-degradantes [35].

3.3.1.2 Térmica

Quando se aborda a degradação térmica ou termo-degradação, as reações químicas que caracterizam este processo, se iniciam e se propagam a partir do fornecimento de energia térmica, provocando alterações químicas sem que haja a interferência simultânea de outros agentes físicos. O estudo da termo-degradação de polímeros é de extrema importância para o entendimento dos seus mecanismos de atuação e, como isso, possibilita o aprimoramento de novas tecnologias de processamento e de utilização dos polímeros [35, 49–52].

3.3.1.3 Fotoquímica

Quando um polímero é exposto à radiação eletromagnética da fonte mais importante, a luz solar, nos comprimentos de onda que vão do ultravioleta (200 a 370 nm) ao visível (370 a 700 nm), os grupos cromóforos podem absorver esta radiação gerando estados eletrônicos excitados. Fenômenos que envolvem moléculas no estado excitado, são chamados de reações fotoquímicas. Com isso, pode-se dizer que, a degradação fotoquímica ou foto-degradação envolve cisões de ligações químicas promovidas pela absorção de radiação, por grupos cromóforos intrínsecos (presentes na estrutura do polímero) ou extrínsecos (que são externos à estrutura do polímeros ou decorrência de modificações causadas no polímero). A foto-degradação é considerada um fenômeno de superfície e na presença de oxigênio, este fenômeno pode ser chamado de degradação por foto-oxidação. Quando desejado, agentes foto-sensibilizadores e foto-estabilizadores podem ser adicionados aos polímeros para acelerar ou retardar, respectivamente, esta forma de degradação [35].

Relativo a foto-oxidação, as carbonilas (grupos cromóforos) podem rapidamente absorver a radiação ultravioleta (UV), gerando estados excitados, que podem se decompor, através de reações químicas, que são classificadas como reações de Norrish I ou Norrish II, apresentadas na Figura 3.7. A reação Norrish I é caracterizada pela formação de grupo instável de cetona, que pode se estabilizar formando: ácido carboxílico, éster, lactona, entre outros. Na reação Norrish II, a cisão da cadeia promove a manutenção da carbonila de cetona na cadeia principal e a formação de um grupo, possivelmente de menor massa molar, com uma insaturação vinílica no fim de cadeia [12, 22, 35, 43].

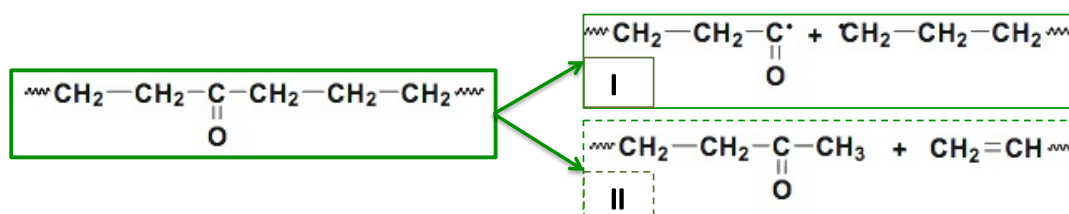


Figura 3.7 – Exemplo das reações Norrish tipo I e II [adaptado de 35].

3.3.1.4 Mecânica e Termomecânica

Como em todos os processos degradativos, a ruptura de ligações covalentes da cadeia polimérica se faz necessária para que a degradação se inicie, o que diferencia um processo do outro é a forma com que estas ligações são rompidas. Na degradação termomecânica ou mecânica, como o nome sugere, estas cisões de cadeia são induzidas por esforços mecânicos, estáticos ou dinâmicos (tração, compressão ou cisalhamento), sob a influência ou não da temperatura. Como consequência, promove variações nas massas molares, que dependem do tipo de polímero e sua estrutura [12, 35, 53–55].

Fatores que limitam a mobilidade das cadeias, aumentando sua rigidez estrutural, favorecem a ocorrência de degradação mecânica, assim como o aumento no tempo durante o qual o polímero é sujeito à solitação mecânica. Já o aumento da temperatura, devido à diminuição da viscosidade, desfavorece à degradação mecânica [33].

Um dos processamentos que provocam uma maior probabilidade de ocorrer degradação termomecânica é a extrusão, pois durante este processamento, o polímero é exposto a altos níveis cisalhamento sob elevadas temperaturas. Dependendo do tipo e da extensão da degradação provocada, observa-se que tanto a massa molar como a distribuição de massas molares do polímero se alteram. Em termos gerais, se a degradação é provocada preferencialmente por cisão da cadeia, a curva de distribuição de massa molar se desloca para o lado de menor massa molar. O efeito é o oposto se a degradação promover a reticulação ou a ramificação [55]. A literatura [32, 33, 53, 54] sugere que a degradação mecânica em polímeros fundidos não é um processo aleatório.

Bueche [53] mostrou, através de cálculos, que as macromoléculas poliméricas se rompem preferencialmente no centro e que a probabilidade de uma molécula sofrer cisão de cadeia aumenta quanto maior for sua massa molar. O autor também observou que, o oxigênio favorece as cisões de cadeias, pois quando inserido na macromolécula, diminui a energia de ativação necessária para a ruptura.

Hinsken e colaboradores [31] estudaram as degradações do PEAD (obtido pelo processo Phillips) e do Polipropileno (PP) através de múltiplas extrusões. Os resultados observados pelos autores sugerem que, as múltiplas extrusões promoveram formas opostas de degradação nestas poliolefinas. observaram que o PP apresentou uma maior tendência à degradação por cisão de cadeia, observado pela maior concentração de carbonilas, para um mesmo numero de extrusões, e pela redução na massa molar. Já o PEAD apresentou uma tendência à reticulação, verificada pelo aumento da massa molar. Segundo os autores, a reticulação observada no PEAD foi causada pela adição de um radical alquila aos grupos vinílicos (Figura 3.8), conduzindo à ramificação da cadeia, conseqüentemente, promoveu o aumento da massa molar do PEAD. Segundo os autores, os resultados de FTIR confirmam esta suposição, pois a concentração de grupos vinílicos é reduzida com o maior número de extrusões. Já a concentração de grupos trans-vinileno aumentou quando os números de extrusões aumentaram, indicando a formação de insaturações na estrutura do PEAD tipo Phillips.

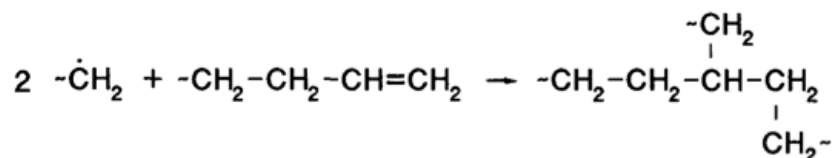


Figura 3.8 – Reação de adição de radicais alquilas a um grupo vinil [31].

Canevarolo e colaboradores [55] desenvolveram metodologias de cálculo para quantificar a degradação durante o processamento termo-mecânico, que permite quantificar o deslocamento total da curva de distribuição de massa molar de uma amostra degradada com relação à amostra não degradada, não se limitando apenas a calcular a alteração de seus valores médios. Essa metodologia foi, inicialmente, chamada de “função de distribuição das cisão de cadeias” (*chain scission distribution function*) e posteriormente adaptada para abranger processos de degradação termo-mecânicos em que a formação de ramificações e/ou a cisões de cadeia tornaram-se relevantes, chamado de “função de distribuição de ramificação e cisão de cadeia” (“chain scission and branching distribution function”) [33, 32, 54–57].

Estes métodos consistem em calcular uma função de distribuição de cisão da cadeia (CSDF) como uma função da massa molar ponderal inicial ($M_{w(0)}$), isto é, $CSDF = \text{Log}(Ns + 1)$, onde Ns é a razão entre a massa molar ponderal inicial ($M_{w(0)}$) e a massa molar ponderal do material média degradado mecanicamente ($M_{w(D)}$), isto é, $Ns = M_{w(0)}/M_{w(D)}$. Segundo os autores, um processo de cisão de cadeia aleatório fornece um valor CSDF constante, que, quanto mais longe estiver do valor zero, maior nível de degradação atingido pela amostra. Já uma inclinação positiva, significa que a degradação depende da massa molar do polímero. Uma curva contendo duas inclinações, uma inclinação zero e outra positiva, indica um processo combinado. Valores de CSDF positivos, indicam diminuição na massa molar em relação à referência, portanto ocorre cisão; valores negativos indicam um aumento da massa molar, isto é, ramificação de cadeias [32, 33] (Figura 3.9).

Os autores também observaram que, quando as cadeias poliméricas de alguns polímeros específicos (PE, por exemplo) ultrapassam um valor de massa molar crítico, o mecanismo de cisão de cadeia prevalece, promovendo o deslocamento das massas molares para valores mais baixos. Entretanto, cadeias mais curtas tendem a formação de ramificações a partir da interação com outros macrorradicais disponíveis [55].

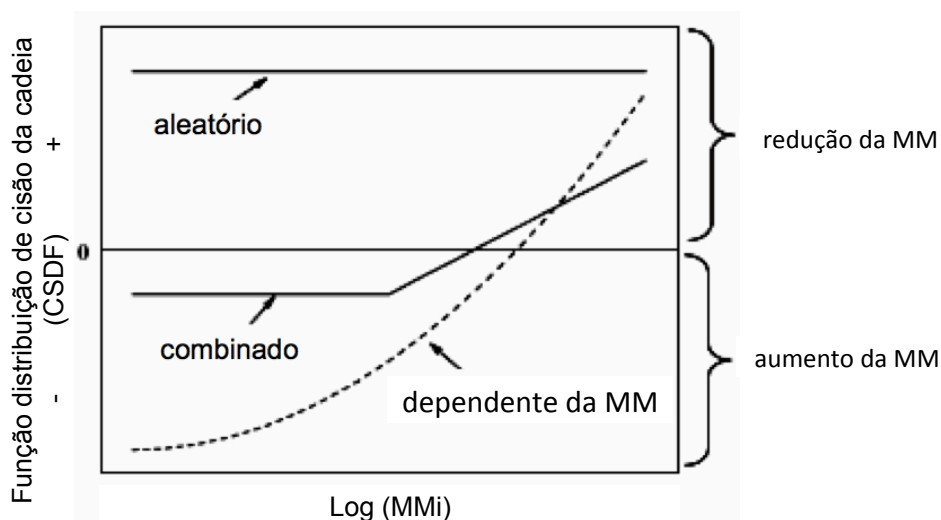


Figura 3.9 – Diagrama esquemático da dependência da CSDF com Log(MMi) para os diversos processos, a parte superior representa quebra de cadeias e a parte inferior a ramificação [adaptado de 55].

3.4 Degradação Abiótica do PEAD

Em função da estrutura molecular do PEAD, este polímero apresenta elevada resistência química à maioria dos agentes externos e/ou internos que provocam a sua degradação. O oxigênio pode ser considerado o agente químico de maior relevância, pois este promove o processo de auto-oxidação, através do ataque ao PEAD preferencialmente nos pontos vulneráveis, como: vizinhança de insaturações (gerados na etapa de terminação das reações de síntese) e os poucos carbonos terciários (pequenas ramificações) [35]. Devido ao fato deste estudo tratar da cinética de degradação abiótica de PEAD em atmosfera ambiente, a degradação auto-oxidativa do PEAD será abordada a seguir. Além do oxigênio, existem agentes químicos (pró-degradantes) que podem ser adicionados ao PEAD e que aceleram a sua degradação oxidativa. Estes aditivos serão, discutidos na seção 3.4.2.1.

Em condições de processamento, o polietileno (PE) pode degradar por tensionamento mecânico associada à ação da temperatura (termo-mecânica). Tais processos podem ser acompanhados em processos de extrusão. Por isso, diferentes estudos encontrados na literatura avaliaram a degradação oxidativa dos diferentes tipos de PEs através de múltiplas extrusões. Alguns destes resultados são discutidos neste trabalho.

Em utilizações cotidianas externas, o PEAD está sob intensa exposição à radiação solar. A ausência de grupos cromóforos (absorvedores de radiação) intrínsecos na estrutura do PEAD permite dizer que a foto-degradação, observada neste material, é causada por cromóforos extrínsecos. Este grupos são introduzidos na cadeia do PEAD em alguma etapa de produção e/ou uso do polímero, assim como durante os processos degradativos. Os principais cromóforos extrínsecos na cadeia do PEAD são as carbonilas, os hidroperóxidos e insaturações [35], sendo que a carbonila é o cromóforo extrínseco de maior relevância, pois estes quando expostos a radiação (luz do sol, por exemplo), absorvem radiação UV levando a reações de Norrish I e II. Com isso, pode-se dizer que a presença de carbonila torna o PEAD fotoquimicamente instável, pois mesmo em concentrações mínimas, sua presença pode iniciar o processo de degradação foto-oxidativo [12, 35, 44].

Além da cotidiana exposição à radiação solar, que pode promover a foto-degradação, o PEAD também está sujeito a um dos agentes físicos de maior relevância para a sua degradação, calor, que promove a termo-degradação ou degradação por termo-oxidação.

Em temperatura ambiente (25°C), a energia térmica fornecida ao PEAD é de aproximadamente 2,4 kJ/mol, valor que corresponde a menos de 10 % das principais energias de ligações presentes nas cadeias de PEAD e, mesmo assim, a termo-degradação é observada, à temperatura ambiente. De Paoli [35] justifica este fato através da probabilidade de ocorrer dois diferentes fenômenos, o primeiro seria uma interação construtiva entre os movimentos vibracionais das ligações C-C ao longo da cadeia, promovendo assim a sua ruptura. Já o segundo possível fenômeno refere-se a uma fração de ligações químicas que poderão estar em um estado vibracional excitado. Ambas possibilidades citadas levam à degradação por cisão de cadeia em temperatura ambiente. Além disso, o PEAD comercial apresenta defeitos (insaturações e/ou pequenas ramificações) ao longo da cadeia, que podem diminuir algumas das energias das ligações ao longo da cadeia do PEAD, tornando-o mais susceptível à termo-degradação.

Como discutido anteriormente, as concentrações destas insaturações (vinil, vinilideno e trans-vinileno) são diferentes em PEAD produzidos por sistemas catalíticos distintos. Geralmente o sistema Phillips produz PEAD com uma maior concentração de grupos vinílicos que o sistema Ziegler-Natta. As diferentes insaturações podem influenciar no mecanismos de degradação abiótica (predominância de reticulação ou cisão), conseqüentemente, influenciam na massa molar resultante.

Pinheiro e colaboradores [32] estudaram a influência dos sistemas catalíticos (Phillips e Ziegler-Natta) na degradação abiótica do PEAD, através de múltiplas extrusões. A degradação foi avaliada pelo método CSDF, citado anteriormente e pelo cálculo do número de cisão de cadeias. Os resultados mostraram que o PEAD tipo Phillips é mais susceptível à formação de ramificações de cadeia, enquanto que o tipo Ziegler-Natta mostrou uma predominância maior a sofrer cisão de cadeias.

Pesquisadores [30–33, 35, 54] verificaram a ação simultânea dos mecanismos de cisão e ramificação das cadeias poliméricas e a sua dependência com massa molar, isto é, quanto menor a massa molar das cadeias, maior a tendência em haver ramificação das cadeias poliméricas, enquanto que um número maior de cisões de cadeias tende a ocorrer nas cadeias com massas molares maiores. Para ambos os PEAD (Phillips e Ziegler-Natta), o aumento na temperatura favoreceu o mecanismo de ramificação das cadeias, fato atribuído pelos autores a uma elevação na reatividade de radicais presentes na cadeias com terminações vinílicas. O PEAD tipo Phillips apresentou maior número de ramificações de cadeia, fato atribuído à grande concentração de grupos vinílicos decorrentes do processo de polimerização. No entanto, com o aumento do número de extrusões, a concentração de grupos trans-vinilenos aumentou para ambos os polímeros, já concentração de grupos vinilidenos permaneceu, praticamente constante. Como conclusão, os autores sugerem que, apesar destes dois mecanismos competirem entre si durante o processo de degradação, o PEAD, polimerizado pelo processo Phillips, é mais propenso a se degradar pelo mecanismo de ramificação de cadeia, que promove um aumento na massa molar, enquanto que o PEAD, obtido pelo processo Ziegler-Natta, tende a se degradar por cisão de cadeia, promovendo redução na massa molar.

Quando se retoma a definição de degradação abiótica proposta neste estudo, que diz que *“degradação abiótica é qualquer reação química, promovida por agentes químicos ou físicos (calor, radiação, esforços mecânicos), que altere propriedades de interesse de um polímero”*, pode-se notar que todas as formas de se promover a degradação abiótica estão presentes desde a síntese (agentes químicos), passando pelo processamento (esforços mecânicos) até o uso final (exposição a radiação e ao calor). No entanto, este trabalho teve como foco a degradação abiótica por termo-oxidação do PEAD, assim como a influência de agentes químicos que provocam a aceleração ou o retardo da degradação, os pró-degradantes (íons de metais de transição) ou estabilizantes (fenóis estericamente impedidos e/ou fosfitos), respectivamente.

3.4.1 Degradação Abiótica por termo-oxidação do PEAD

O processo de degradação abiótica termo-oxidativo do polietileno é um assunto de alta complexidade, do ponto de vista químico e, principalmente, físico-químico. Este fato é devido às inúmeras rotas de reações de oxidação possíveis e seus diferentes produtos formados. Além disso, tem sido demonstrado que, as regiões amorfas do PE são mais permeáveis às moléculas de oxigênio do que as regiões cristalinas. A partir desta observação, pode-se dizer que as regiões amorfas do PE são mais susceptíveis à degradação por oxidação ou termo-oxidação, quando comparadas as regiões cristalinas [50]. Com isso, espera-se que os efeitos nas propriedades dos diferentes tipos de PEs causados pela degradação abiótica termo-oxidativa sejam diferentes, tornando o tema inda mais complexo.

Quando se avalia separadamente as reações de degradação por termo-oxidação do PE, outras reações que ainda não foram citadas neste trabalho se tornam relevantes, principalmente as reações decorrentes da decomposição do hidroperóxido (POOH) em alcoxila ($PO\bullet$) e hidroxila ($OH\bullet$). A Figura 3.10 exemplifica as principais reações de termo-oxidação do PEAD, onde se pode observar que, o radical alcoxila (extremamente instável) pode se estabilizar através de três principais rotas [58]. Na rota (1) a estabilização é decorrente da abstração de um hidrogênio, que pode ser da mesma ou de outra cadeia de polietileno, formando um novo macrorradical alquila ($P\bullet$) e um grupo álcool (POH), reação esta característica da auto-oxidação já mostrada anteriormente na Figura 3.6. Na rota (2) o radical alcoxila se estabiliza formando uma dupla ligação com o oxigênio, gerando um grupo cetona. Este grupo funcional pode estar conjugado (próximo a outro grupo funcional). A rota (3), ocorre através da chamada cisão- β , caracterizada pela formação de um grupo aldeído e uma insaturação no final de cadeia e pode promover a redução na massa molar. Os grupos aldeído, cetona e vinila podem se oxidar novamente, promovendo a formação de outros grupos, como o ácido carboxílico, éster, lactona, entre outros [58–64].

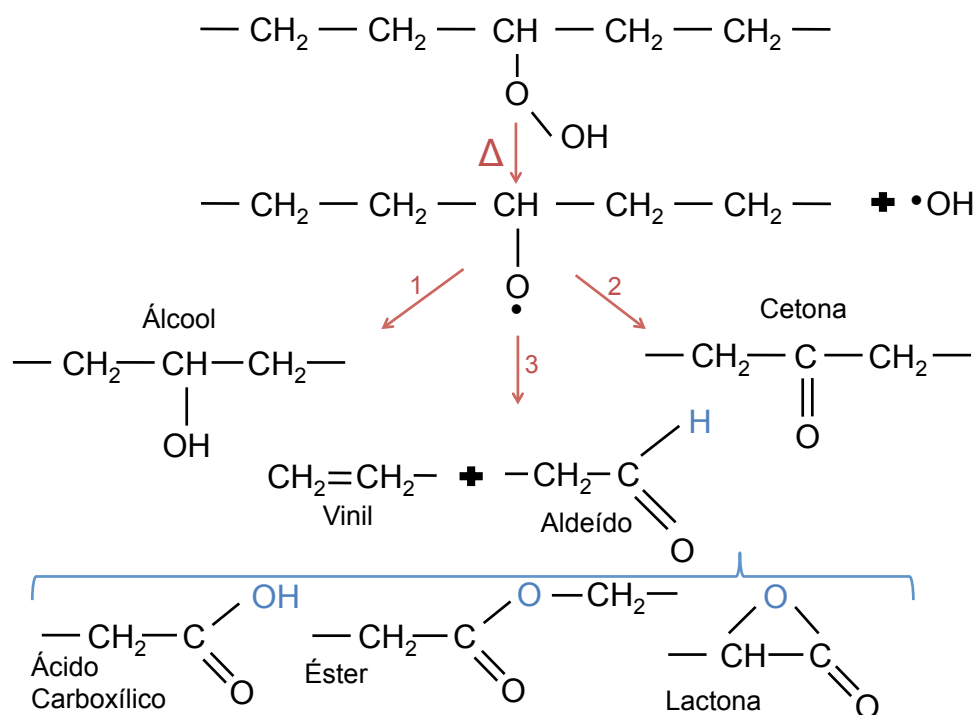


Figura 3.10 – Esquema simplificado das possíveis rotas de estabilização do grupo alcoxila do PE [autoral].

A Figura 3.10 representa um esquema simplificado das principais reações decorrentes da decomposição de um hidroperóxido presente em uma cadeia de polietileno [58]. No entanto, estas reações apresentam um elevado grau de complexidade, e por isso, diferentes modelos já foram propostos por diferentes autores [59, 62, 64].

Costa e colaboradores [59] propõem que a espécie responsável pelo início do processo de oxidação são os hidroperóxidos, produzidos pela degradação oxidativa mecânica e que, através de um mecanismo não-radicalar, este peróxido se decompõem formando éster e hidrogênio molecular (Figura 3.11). Além desta suposição, um segundo processo termo-oxidativo foi sugerido neste trabalho e este segue, basicamente, as rotas da Figura 3.10.



Figura 3.11 – Reação proposta por Costa e colaboradores para o início da oxidação [autoral].

Segundo Gugumus [62], o produto de maior relevância formado pela termo-oxidação do PE seria a cetona conjugada a um hidroperóxido (ceto-hidroperóxido) e sua decomposição promoveria a cisão da cadeia com a formação simultânea de ácido carboxílico e metil-cetona, rota mostrada na Figura 3.12.

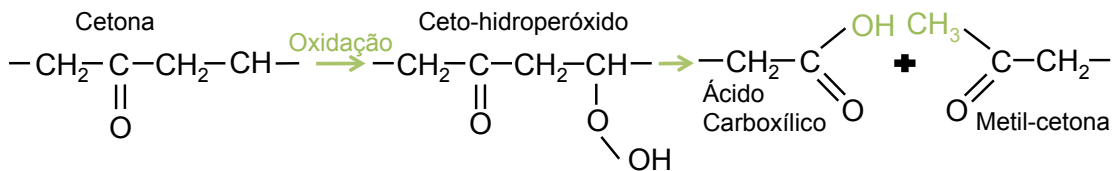


Figura 3.12 – Rota de reação de degradação por termo-oxidação do PE proposta por Gugumus [62] [autoral].

Além desta rota de reação, Gugumus [62] também propõem que uma quantidade significativa de aldeídos são formados durante a termo-oxidação do polietileno e que existe uma possibilidade considerável da sua interação com hidroperóxidos, tanto primários como secundários (localizados no final ou no meio da cadeia polimérica, respectivamente). Esta interação pode transformar o aldeído em ácido carboxílico e os hidroperóxidos, primários ou secundários, em aldeído ou cetona, respectivamente, como mostra o esquema, simplificado, de reações da Figura 3.13).

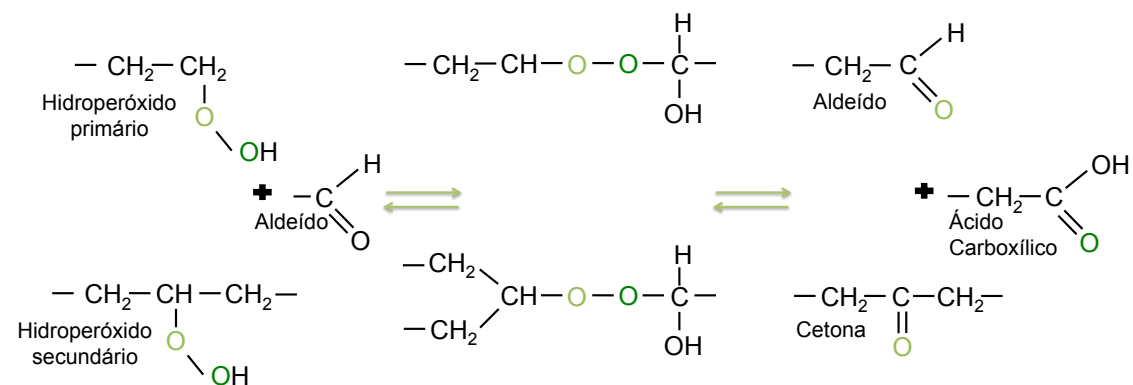


Figura 3.13 - Rotas de reações de hidroperóxidos, primários ou secundários, com grupos aldeídos proposta por Gugumus [62] [autoral].

No entanto, Gugumus [62] afirma que se esta interação acontecer na presença de hidrogênio, a decomposição do hidroperóxidos primários resultará na formação de grupos ésteres (Figura 3.14). Outras rotas de termo-oxidação

do PE são propostas neste trabalho, como a catálise ácida da decomposição do hidroperóxido, promovendo a formação de cetona e a eliminação de uma molécula de água. de la Ordem e colaboradores [63] também adotaram estas rotas de degradação em seus estudos.

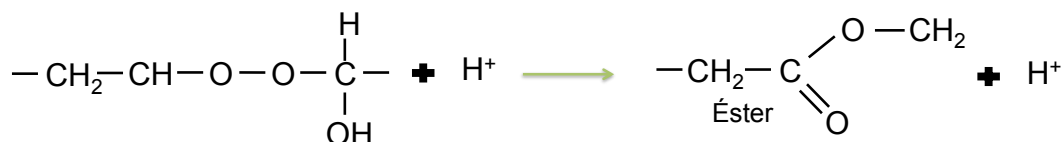


Figura 3.14 – Rota, proposta por Gugumus [62], de formação de éster através da interação de hidroperóxido primário com aldeídos [autoral].

Liu e colaboradores [64] propõem que, dependendo da posição em que o hidroperóxido está na cadeia polimérica, os produtos de sua decomposição são diferentes. Quando o hidroperóxido está em um carbono secundário, além da sua decomposição seguir basicamente as rotas propostas na Figura 3.10, Liu e colaboradores propõem que este hidroperóxido secundário se estabilize formando um ácido carboxílico sem que haja sua decomposição, rota apresentada na Figura 3.15. Entretanto, quando o hidroperóxido está em um carbono terciário, sua decomposição favorece a formação de grupos cetonas, enquanto que grupos aldeídos não são formados.

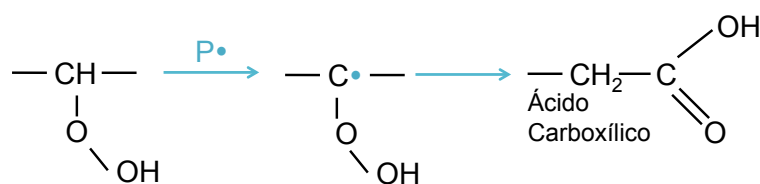


Figura 3.15 – Reação proposta por Liu [64] para o estabilização do hidroperóxido secundário pela formação de ácido carboxílico [autoral].

Além disso, Liu e colaboradores [64] também sugerem que a formação de grupos ésteres e lactonas sejam decorrentes de reações do ácido carboxílico, produto da decomposição do hidroperóxido, com outros grupos funcionais. Um esquema simplificado destas reações podem ser observado na Figura 3.16. Outras rotas de reações de decomposição do hidroperóxido também foram apresentadas em seu trabalho, porém não estão demonstradas neste trabalho.

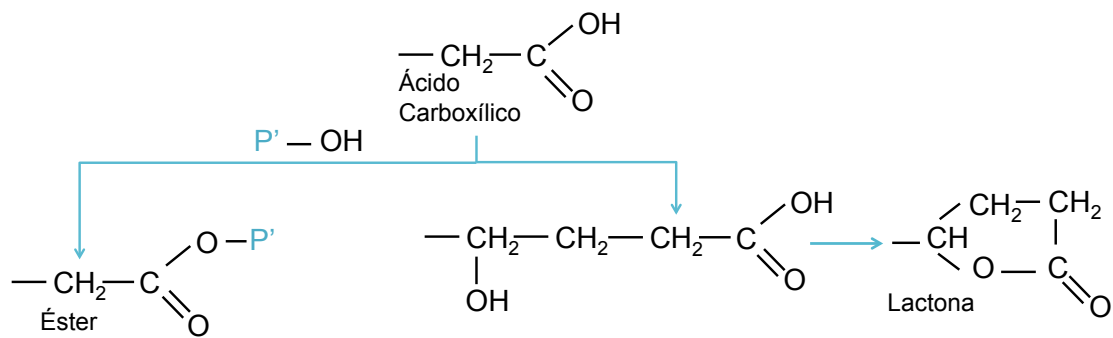


Figura 3.16 – Esquema simplificado de possíveis reações de oxidação de ácidos carboxílico [autoral].

Isto posto, pode-se observar que os mecanismos propostos pelos diferentes autores ao longo do tempo se diferem principalmente em relação as rotas de reações, mas concordam que os mesmos grupos funcionais (cetona, ácido carboxílico, éster, aldeídos e lactonas) sejam formados.

Além disso, alguns estudos mostram que, tanto na degradação por termo-oxidação como por foto-oxidação, os principais grupos formados estão presentes, porém em concentrações relativas diferentes [58–60, 63]. Esta diferença é observada, principalmente, na maior quantidade de cetona e/ou cetona conjugada, detectadas na termo-oxidação do que na foto-oxidação, e na maior concentração de grupos ácidos e insaturações de final de cadeias (grupo vinílicos) na foto-oxidação. As reações de Norrish (Figura 3.17), que acontecem somente na foto-oxidação, podem ser responsáveis por estas diferenças de concentração. Uma vez que, estas reações ocorrem a partir da interação da radiação com grupos cetona, formando outros grupos funcionais e/ou insaturações de final de cadeias. Desta forma, pode-se dizer que, as reações de Norrish promovem a redução da concentração de cetona e o aumento a quantidade de grupos vinílicos na foto-oxidação [58–60].

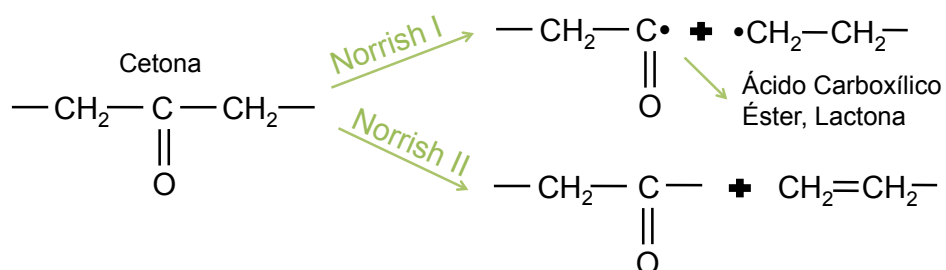


Figura 3.17 – Esquema simplificado das reações de Norrish [autoral].

Uma das técnicas de caracterização mais utilizadas para detectar estes grupos funcionais, produtos da oxidação de polímeros, é a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), utilizada para este fim desde a década de 1940 [65, 66]. A principal forma de análise dos produtos formados pela termo-oxidação do PE é através da análise da banda de absorção característica da carbonila, situada na região entre 1800 a 1600 cm^{-1} . Nesta região, as bandas associadas às diferentes carbonilas se sobrepõem, dificultando a identificação e quantificação de cada produto formado [28, 58, 67]. No entanto, diferentes estratégias têm sido desenvolvidas e utilizadas para contornar esta situação, como no trabalho pioneiro de Rugg e colaboradores [68], no qual partir de amostras referências, os autores identificaram e atribuíram à banda de carbonila, formada pela oxidação do PE, os grupos ácidos, ésteres, cetonas e aldeídos. Neste trabalho, os autores também relatam diferenças nos formatos das bandas de carbonilas formadas pelos diferentes tipos de degradação (térmica ou foto).

Carlsson e Wiles [69] apresentaram em seu trabalho uma abordagem inovadora para sua época (1969), para identificar os grupos de carbonilas formados pela oxidação do PE, através do ajuste matemático de curvas, hoje conhecido por deconvolução de picos (Figura 3.18). Apesar das incertezas iniciais, os picos dos principais componentes foram identificados com suficiente precisão neste trabalho pioneiro.

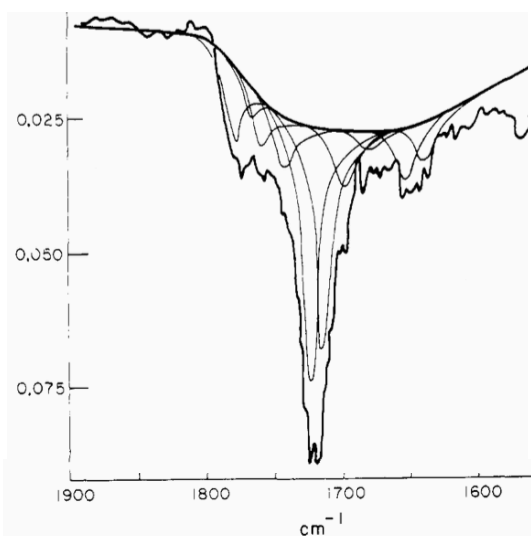


Figura 3.18 – Ajuste matemático de curvas Lorentzianas para identificação de picos secundários da banda de carbonila do PE foto-oxidado [69].

Mais recentemente (2006), Salvalaggio e colaboradores [70] desenvolveram um método para a realização do ajuste matemático (do inglês “*fitting*”) de deconvolução de picos, específico para os picos de carbonila, utilizando para isso o software GRAMS/AI (Thermo Galactic, USA). Segundo os autores, para adequada realização deste método é necessário levar-se em consideração cinco parâmetros: (a) número de picos que compõem a banda, (b) suas posições, (c) tipo de curva que os descreve (Lorentziana e Gaussiana), (d) meia largura do pico e (e) o formato da linha base. Com isso, foram realizadas análises das segunda e quarta funções derivadas da curva experimental de FTIR. A partir dos resultados, atribuiu-se aos 10 picos encontrados matematicamente, os principais grupos funcionais relatados em literatura presentes nas amostras de PEBD.

Na Figura 3.19 é possível observar um exemplo, apresentado neste trabalho, de uma banda de carbonila do PEBD oxidado a 160 °C por 80 min e as correspondentes funções de derivadas que possibilitam a identificação do picos.

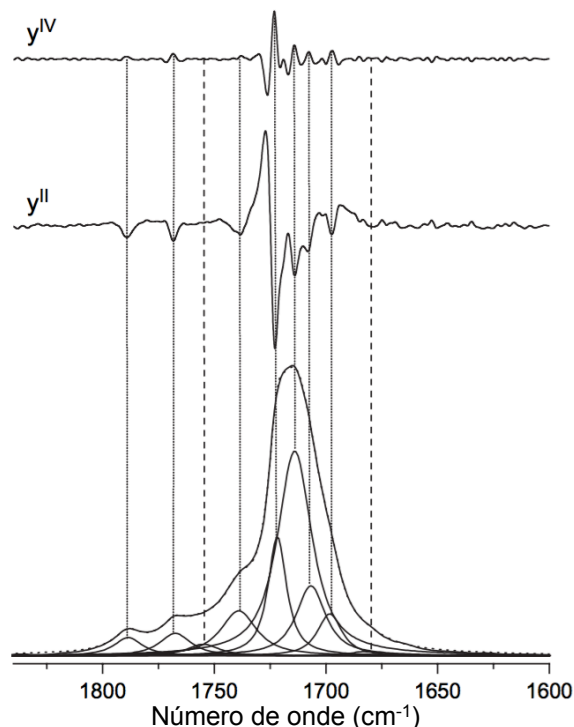


Figura 3.19 – Análise matemática do ajuste de curva de FTIR da banda de carbonila do filme de PEBD. y^{II} e y^{IV} são as segunda e quarta funções derivadas da curva experimental, respectivamente [70].

Nesta figura é possível observar que a linha correspondente ao espectro experimental e a curva de ajuste (negrito) sobrepõem-se quase que completamente, as duas linhas tracejadas correspondem a grupos funcionais que tiveram que ser introduzidos no ajuste matemático, para corresponder às informações da literatura, no entanto, segundo os autores, estes picos não estão claramente apontados pela deconvolução. O conjunto de parâmetros que melhor se ajustou à amostra de PEBD termo-oxidada neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros obtidos pela análise interativa e otimizada entre os resultados experimentais e calculados [adaptado [70]].

Grupo funcional	Posição (cm ⁻¹)	Largura do Pico (cm ⁻¹)	Contribuição Lorentziana(%)
γ-Lactona	1788	17	90 – 94
Perésteres	1779	12 – 15	90 – 94
Ácido Carboxílico (isolado)	1767	20 – 23	90
Perácidos	1750	15	90
Ester e aldeído*	1737	19	85 – 90
Cetona	1721	11 – 13	90 – 93
Ácido Carboxílico (conjugado)	1714	16 – 18	85 – 95
γ-Ceto-ácido, grupo ácido	1707	16	90 – 94
γ-Ceto-ácido, grupo cetona	1698	15	90
Cetona, insaturações ácidas α,β	1684	15 – 20	90

*este pico contém a contribuição do éster (1739 cm⁻¹) e do aldeído (1733 cm⁻¹), porém não foi possível separá-los por este método.

O trabalho de Yagoubi e colaboradores [71] de 2015, apresenta uma abordagem muito semelhante ao trabalho supracitado para a realização do ajuste matemático, com o objetivo de identificar os picos secundários da banda de carbonila do PEBD sob intemperismo (ISO 4607). Neste trabalho o software utilizado foi o OriginPro (versão 8.6) e curvas Gaussianas para realizar a deconvolução, obtendo assim um $R^2 > 0,9998$, que mostra uma qualidade de ajuste expressiva. As funções derivadas de segunda e quarta ordem também foram utilizadas para identificar os picos dos possíveis produtos de oxidação do PEBD. A Tabela 3.3 mostra os grupos funcionais identificados e suas posições.

Tabela 3.3 – Grupos funcionais identificados pelas derivadas da banda de carbonila [71].

Grupo funcional	Posição (cm⁻¹)
γ-Lactona	1785
Perésteres	1777
Ácido Carboxílico (isolado)	1767
Perácidos	1750
Ester	1739
Aldeído	1733
Cetona	1722
Ácido Carboxílico (conjugado)	1714
γ-Ceto-ácido, grupo ácido	1708
Cetona conjugada	1702
γ-Ceto-ácido, grupo cetona	1697
Cetona, insaturações acidas α,β	1686

A comparação das Tabelas 3.2 e 3.3 permite observar que, apesar das diferenças nos métodos de ajuste matemático (software e formato de curva, principalmente), a posição dos picos obtidos são extremamente similares, com variações de máxima de 3 cm⁻¹ para a lactona.

A partir disto, pode-se dizer que é possível se obter informações sobre os grupos funcionais presentes no PE através da técnica de caracterização de FTIR. No entanto, independente do método utilizado para identificar os diferentes tipos de carbonilas, existem, mesmo que pequenas, variações nas posições dos picos. Outros autores utilizaram métodos matemáticos similares, porém os parâmetros para a análise não foram explicitados [58, 63].

A absorvância de grupos carbonílicos tem sido o critério mais utilizado para a avaliação do grau de oxidação do PE a décadas. No entanto, os inúmeros possíveis produtos formados tornam este um assunto complexo e algumas vezes contraditórios na literatura existente, pois os diferentes autores associam aos principais grupos funcionais, valores de número de onda máximo (cm⁻¹) diferente, como apresentou Gugumus F. em dois dos seus trabalhos [72, 73].

Para exemplificar esta observação, a Tabela 3.4 apresenta os valores de número de onda máximo para os principais grupos funcionais encontrados em literatura para diferentes PEs.

Tabela 3.4 – Tabela comparativa entre os autores em relação ao número de onda atribuído aos principais grupos funcionais produto da oxidação do PE.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)					
	Moss [30]	Carlsson [69]	Gugumus* [73]	Liu [64]	Gardette [58]	Orden [63]
	PEAD	PE		PEBD	PEAD	PEAD
Lactona			1789 - 1790	1778	1785	1780
Éster		1746	1755 - 1739	1737	1735	1738*
Aldeído		1736	1730 - 1736	1732		1738*
Cetona		1726 - 1717	1720 - 1715	1718	1720	1714
Ácido Carboxílico		1710 - 1700	1705 - 1714	1713	1713	1700
trans-vinileno	964				965	
vinil	991				909	
vinilideno	889				888	

*neste trabalho há uma considerável revisão bibliográfica, por isso os valores de números de ondas estão apresentados como faixas de valores.

Esta variação na posição dos picos, decorrentes da deconvolução, pode ser explicada por fatores como, forma de degradação (térmica, foto entre outros), tipo de PE, porcentagem de impurezas, sistema catalítico, grau de defeitos na estrutura, entre outros. Este fatores podem provocar pequenos deslocamentos nos picos devido a suas interações com as vizinhanças.

Para se obter informações quantitativas dos grupos funcionais presentes no PE através do espectros de infravermelho, é possível calcular a concentração (c) de uma banda de absorção (por exemplo: da carbonila) a partir da equação de Lambert-Beer (equação 3.1), onde A é a absorbância, b é a caminho óptico, e a é a absortividade molar. No entanto a maneira mais encontrada em literatura é o cálculo de um índice (equação 3.2), como o de carbonila (IC). Este cálculo leva em consideração a intensidade de absorção de uma banda de referência (A_{ref}), que pode ser a altura ou área desta banda, em relação a banda de interesse (A_i). A absorbância da banda referência é proporcional à concentração de material analisado e deve ser obtida para grupos que não se alteram, ou se alteram pouco, com o processo degradativo.

$$c = A/ab \quad (3.1)$$

$$IC = A_i/A_{ref} \quad (3.2)$$

3.4.2 Formas de acelerar ou retardar a degradação abiótica

3.4.2.1 Aditivos pró-degradantes

Apesar das poliolefinas se degradarem naturalmente, o processo pode se estender por décadas. Como a demanda de utilização destes polímeros em embalagens, que são rapidamente descartadas, cresce constantemente, criou-se a necessidade de convertê-los em materiais biodegradáveis em tempos significativamente menores. Para isso, uma possível alternativa seria a incorporação de aditivos pró-degradantes, aditivos estes capazes de acelerar o processo de degradação abiótica.

Atualmente, íons de metais de transição como o ferro, cobalto e manganês, são os aditivos pró-degradantes mais amplamente divulgados e são geralmente introduzidos ao polímero em níveis considerados residuais sob a forma de complexos orgânicos. O ferro é altamente eficaz na aceleração da fotodegradação enquanto que o manganês e o cobalto são considerados mais eficientes quando submetidos à degradação térmica [2, 11, 46].

Entretanto, o foco dos estudos não deve ser apenas a degradação do PEAD, uma vez que os resíduos, principalmente os metais dos aditivos utilizados, podem gerar problemas ambientais ainda maiores que o próprio PEAD e, por este motivo, os metais de transição de maior interesse são o ferro (Fe) o manganês (Mn), pois estes são metais que não apresentam expressivos riscos ao meio ambiente, isto é, baixa toxicidade [2, 4, 12, 35].

Os precursores orgânicos mais comumente utilizados em PEAD, os quais formam os complexos metálicos que podem atuar com pró-degradantes, são di-tio-carbamatos, amidas, e, principalmente, estearatos. Além dos sais orgânicos, outros compostos de metais de transição são utilizados como pró-degradantes, destacando o ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) e os óxidos metálicos, principalmente o dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) [2, 3, 35]. Recentemente foram desenvolvidos aditivos pró-degradantes a base de ácidos graxo e terras raras, como a Go Green P-Life[®] [74]. No entanto, resíduos dos principais processos de síntese (sistemas catalíticos fundamentados em metal de transição) também podem desencadear a degradação do PEAD.

O principal atrativo destes aditivos é a sua capacidade de catalisar a decomposição de hidroperóxidos em radicais livres, mecanismo proposto em 1932 por Haber-Weiss [75] e apresentado na Figura 3.20. Este mecanismo consiste em, acelerar o processo de oxidação através da decomposição de hidroperóxidos e, como consequência, promover a fragmentação e introdução de grupos funcionais como carbonilas em suas estruturas (ácido carboxílico, álcool, cetona e lactona) nas macromoléculas de PEAD [45].

O mecanismo de atuação é o mesmo para qualquer metal de transição, decompor o hidroperóxido, mas a intensidade com que cada metal atua é uma característica particular de cada elemento químico. A presença dos agentes abióticos, físicos (principalmente energia térmica e eletromagnética) e químicos (principalmente o oxigênio), é fundamental para que estes pró-degradantes apresentem desempenho satisfatório [2–4, 35].

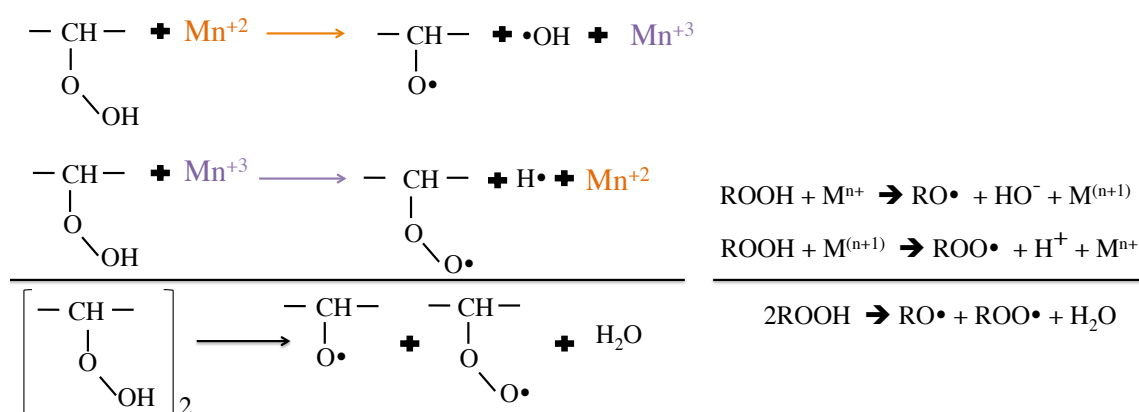


Figura 3.20 – Mecanismo de Haber-Weiss: decomposição do hidroperóxido por metal de transição (R = macromolécula; M = metal de transição) [2, 4, 35, 75].

Além do mecanismo proposto por Haber-Weiss existem outros possíveis modos de atuação de compostos metálicos como pró-degradante, mostrados na Figura 3.21.

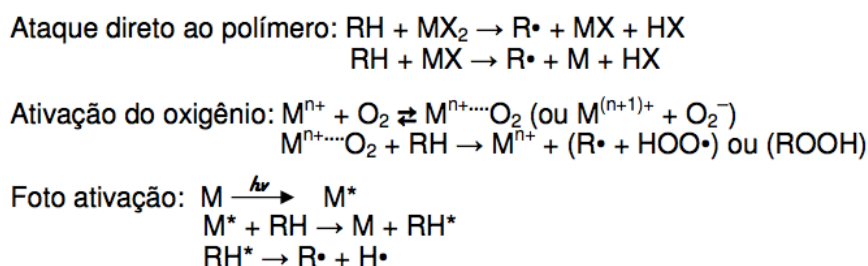


Figura 3.21 – Mecanismos propostos da ação pró-degradante de metais [4].

Atualmente, muitos aditivos pró-degradantes comerciais estão sendo adicionados ao PE em diversas aplicações, principalmente em filmes, como o TDPA[®] e suas subclasses (DCP540[®] e ZSK1314[®]) [76–78], o Renatura[®] [79], o PE-LLD-TD[®] [80] e o d₂w[™] [5, 45, 46, 63]. No entanto, na grande maioria dos trabalhos, os autores não mencionam claramente qual é a composição destes pró-degradantes, como por exemplo qual é o metal de transição em que é fundamentado e em que concentração do metal foi adicionado ao PE. Esta falta de informação dificulta a completa compreensão dos efeitos da adição dos pró-degradantes fundamentados em metais de transição da degradação do PE.

Ammala e colaboradores [2] afirmam que as poliolefinas contendo o pró-degradante TDPA[®] [81], o qual é fundamentado em metais de transição (Fe, Ce e Co) e ácido cítrico, podem ser reprocessadas antes que a degradação se inicie. Além disso, os autores também sugerem que, apesar dos baixos níveis de concentração da fase ativa do aditivo em poliolefinas (de 2 a 3 % em peso), a sua presença resultará na degradação do PE em torno de 20 a 36 meses, quando disposto em ambiente apropriado [2].

O aditivo TDPA[®], incorporado ao PE, foi avaliado em ensaios de degradação abiótica por Bonhomme [76] e Chiellini [77]. Em ambos os trabalhos, a especificação da quantidade de aditivo incorporado e o tipo de PE utilizado não foram revelados pelos autores. No primeiro trabalho, os autores avaliaram a termo-oxidação em estufa com circulação de ar nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C por 1800 horas, e avaliaram também uma amostra em uma máquina de envelhecimento acelerado do tipo Weather Ometer, caracterizando um ensaio de foto-oxidação. O segundo trabalho, avaliou o efeito do tempo (11 dias) sobre a termo-oxidação à temperatura de 55 °C. Em ambos os trabalhos os resultados mostraram que o pró-degradante promove a degradação, observados pelo aumento da banda de carbonila nos espectros de infravermelho das amostra foto-oxidação ou termo-oxidadas. Os resultados de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) mostraram que, tanto a termo-oxidação como a foto-oxidação promovem reduções na massa molar. Chiellini [77] também observou um aumento inicial, seguido por um rápido decréscimo na resistência à ruptura das amostras avaliadas neste trabalho.

Bonhomme [76] também observa que há um tempo de indução para que a degradação se inicie e, a partir deste tempo, o aumento da oxidação, observado através do aumento do pico a 1715 cm^{-1} , se torna significativo. Estes efeitos são intensificados com o aumento da temperatura de exposição, como mostra a Figura 3.22. Com isso, os autores mostraram que, no processo de termo-oxidação, a degradação aumenta com o aumento da temperatura e estes resultados são importantes para determinação, através da cinética do processo, do tempo de vida útil do produto sob condições específicas de temperatura.

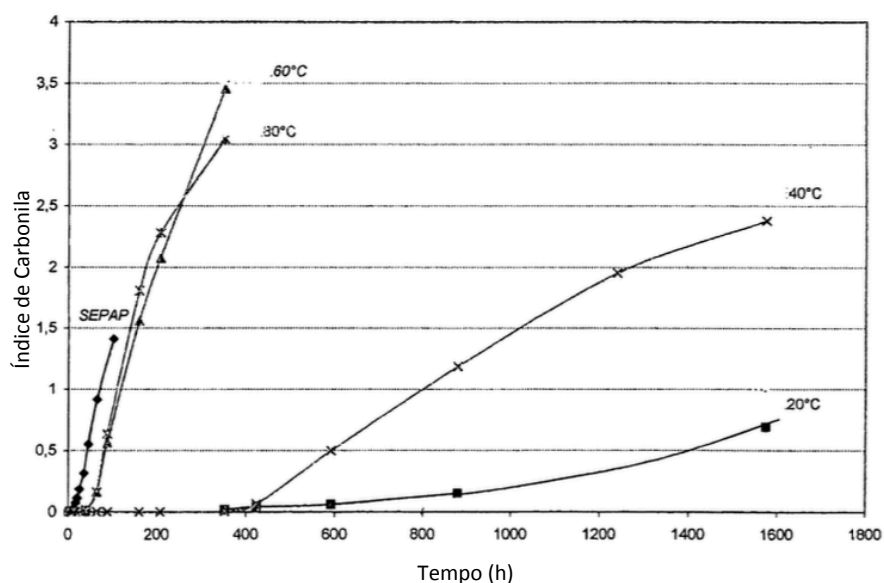


Figura 3.22 – Curvas de índice de Carbonila por tempo de degradação às temperaturas de 40, 60 e 80 °C e envelhecimento acelerado do tipo Weather Ometer (SEPAP) para filmes de PE com adição de TDPA[®] [adaptado de 76].

Este comportamento do tempo de indução para a formação de carbonila em função da temperatura de degradação também foi descrito por Chiellini e colaboradores [78] em um outro trabalho, em que os autores estudaram os efeitos da adição das subclasses (DCP540[®] e ZSK1314[®]) do o pró-degradante comercial TDPA[®], em PE. Neste estudo, os autores avaliaram o efeito da temperatura (50 e 75 °C) e a presença ou ausência de umidade (0 e 70% de umidade), na formação de carbonila, em filmes de PEBD aditivados com 15% do concentrado de DCP540[®] e duas porcentagens do concentrado de

ZSK1314[®], 10 e 15. Relativo à presença ou ausência de umidade no PEBD aditivado com 10 % de ZSK1314[®], pouca influência foi observada na formação de carbonila. Já no PEBD aditivado com 15 % de DCP540[®], a umidade influenciou no tempo de indução, retardando o início da geração de carbonila, mas ao final do ensaio, mesmo que em tempos diferentes, a porcentagem de degradação em ambos os ambientes foram semelhantes. Os resultados dos ensaios de variação de massa molar mostraram que os dois aditivos pró-degradantes avaliados (DCP540[®] e ZSK1314[®]) se comportam de maneira semelhante quando estão na mesma concentração (15%), já a amostra com uma porcentagem menor de pró-degradante (10%) apresenta degradação mais lenta, efeito observado nas duas temperaturas avaliadas. Estes resultados, segundo os autores, comparados aos resultados da amostra sem aditivo, indicam a efetiva atuação dos pró-degradantes DCP540[®] e ZSK1314[®] sobre a degradação do PEBD, promovendo a redução da massa molar e introduzindo grupos funcionais com carbonila à macromolécula do polímero [78].

Alguns pró-degradantes comerciais têm sido desenvolvidos com o objetivo de serem utilizados em contato com alimentos, como é o caso do Renatura[®], que contem apenas ferro em sua composição. Este pró-degradante patentado é um concentrado de estearato de ferro e estabilizantes de longo prazo (absorvedores de UV) vendidos em concentrados para PP e PE [2]. Vogt e Kleppe [79] avaliaram o efeito da presença do Renatura[®] (2% em peso) em filmes de uma blenda de PEBD/PELBD, quando submetido à degradação abiótica. Os autores submeteram as amostras a ciclos de foto-oxidação acelerada, em diferentes tempos, e, posteriormente, à termo-oxidação (70°C), na ausência de luz. Os resultados mostraram que, quando esta blenda é exposta à foto-oxidação acelerada (independente do tempo) antes da termo-oxidação, as propriedades mecânicas apresentam quedas significativas e estas quedas se intensificam com o tempo sob termo-oxidação, na ausência de luz. Isto indica que filmes desta blenda podem apresentar significativa degradação abiótica, mesmo na ausência de luz, uma vez pré-expostos à radiação UV.

Este comportamento sinérgico entre a exposição natural à radiação e o envelhecimento térmico também foi observado por Corti e colaboradores [80], estudo em que os autores avaliaram os efeitos da exposição natural de filmes de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) aditivados com dois tipos de pró-degradantes comerciais diferentes, PE-LLD-TD1 (TD1) e PE-LLD-TD2 (TD2) (composição não especificada), e compararam os resultados com uma amostra controle (sem a adição do pró-degradantes). As composições dos pró-degradantes não foram apresentadas no trabalho. Os filmes foram expostos ao ambiente por 93 dias e posteriormente submetidas aos tratamentos térmicos à 45, 55 e 65 °C e analisados por FTIR. Os resultados mostraram que após 93 dias, houve um aumento significativo das bandas de carbonila nos filmes aditivados (TD1 e TD2) em relação ao controle, indicando um nível elevado de oxidação em filmes com pró-degradantes. Os autores concluíram que a exposição à radiação natural pode auxiliar o processo de degradação do PE.

O pró-degradante d_2w^{TM} [82] foi inicialmente comercializado tendo como metal de transição o cobalto. No entanto, este é um metal de elevada toxicidade cujo descarte inadequado pode ser, tão ou mais prejudicial ao ambiente do que as poliolefinas. Por isso, o cobalto do d_2w^{TM} foi substituído por manganês, mas alguns trabalhos utilizaram tanto o d_2w^{TM} a base de cobalto como estearatos de cobalto, em suas pesquisas. Ojeda e colaboradores [5] avaliaram os efeitos da exposição natural (foto-oxidação) na degradação de uma blenda de polietilenos (PEAD/PELBD - 70/30, em peso) contendo o pró-degradante d_2w^{TM} , cuja formulação apresentava o cobalto como metal de transição. A inspeção visual mostrou que após 13 semanas, as amostras contendo o d_2w^{TM} já apresentavam fraturas, enquanto que as amostras sem o d_2w^{TM} só apresentaram fraturas com 26 semanas, indicando a efetividade do d_2w^{TM} em acelerar a degradação foto-oxidativa desta blenda. Segundo os autores, os resultados de SEC, FTIR e ensaios mecânicos sugerem que, períodos de exposição natural superiores a três meses, exercem pouca influência sobre a degradabilidade da blenda PEAD/PELBD contendo o pró-degradante d_2w^{TM} , indicando que a partir de um determinado tempo de exposição a radiação, os efeitos da degradação tendem a se estabilizar.

Orden e colaboradores [63] estudaram a foto-degradação e a degradação térmica do polietileno de alta densidade, sintetizado pelo grupo, na presença ou ausência do pró-degradante d_2w^{TM} (2% em peso), cuja formulação apresentava o manganês como metal de transição, denominados PE_A e PE_nA, respectivamente. A degradação térmica foi conduzida em estufa com circulação de ar à 70 °C por 129 dias. A foto-degradação foi realizada à 35 °C por 38 dias sob exposição a uma lâmpada de mercúrio (Hg). Os resultados mostraram que os processos de oxidação, promovidos quer termicamente ou por irradiação de UV, conduziram a aumentos significativo de cristalinidade. No entanto, de acordo com os autores, o pró-degradante utilizado nesta pesquisa (d_2w^{TM}) acelera consideravelmente a termo-oxidação, mas na foto-oxidação, os efeitos promovidos pela adição do d_2w^{TM} são menos intensos. Este efeito pode ser observado a partir as bandas de carbonilas (obtidas por FTIR), para as duas formas de degradação (térmica e foto), apresentadas nas Figuras 3.23 e 3.24, onde a intensidade das bandas de carbonilas após o processo de termo-degradação são expressivamente maiores para as formulações contendo o pró-degradante, enquanto que, para a foto-degradação as intensidades são equivalentes para os dois materiais. Nesta figuras também é possível observar que, os mesmos produtos, mas em diferentes concentrações relativas, são geradas em ambos os processos de oxidação. A foto-oxidação favorece a formação de lactonas (1780 cm^{-1}). Enquanto que, na degradação termo-oxidativa, a concentração relativa de cetonas (1714 cm^{-1}) e ácidos carboxílicos (1700 cm^{-1}) são mais elevadas.

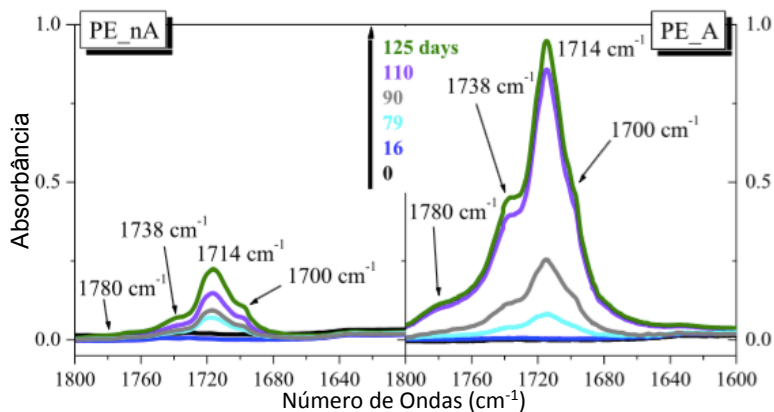


Figura 3.23 – Evolução das bandas de carbonila para o PE_nA (polietileno controle) e PE_A (polietileno com adição de d_2w^{TM}) durante a oxidação térmica.

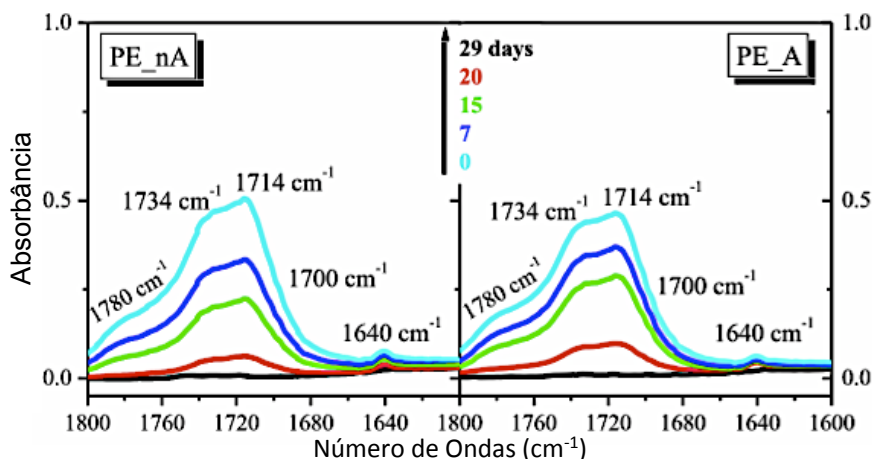


Figura 3.24 – Evolução das bandas de carbonila do PE_nA (polietileno controle) e PE_A (polietileno com adição de d_2w^{TM}) durante a foto-degradação.

Como já mencionado anteriormente, os complexos orgânicos mais comumente utilizados como aditivos pró-degradantes em polietilenos são os estearatos fundamentados em metais de transição [16], principalmente os estearatos de ferro (Fe), manganês (Mn) e cobalto (Co) [2]. No entanto, outros complexos orgânicos também podem ser utilizados, como os palmitatos e os lauratos. O trabalho de Roy e colaboradores [16] avaliou a influência de diferentes complexos orgânicos de cobalto (estearato, palmitato e laurato) sob a degradação foto-oxidativa do PEBD. Estes complexos orgânicos foram adicionados ao PEBD em diferentes concentrações (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 % em massa). Os resultados de FTIR mostraram que, todas as concentrações dos diferentes complexos orgânicos de cobalto avaliados podem promover a degradação foto-oxidativa pois, em todas as amostras avaliadas, o índice de carbonila aumenta com o aumento do tempo de exposição à radiação de quatro lâmpadas de 40 W UV-B. Os autores também observaram que, a ordem de intensidade de degradação seria: estearato > palmitato > laurato. A partir deste resultado, Roy e colaboradores [83] também avaliaram o efeito do teor de estearato de cobalto na degradação térmica, natural e foto (UV) onde a taxa de degradação mostrou ser dependente da quantidade de estearato de cobalto.

Maryudi e colaboradores avaliaram a influência da concentração (entre 0 e 1 %, em massa) do estearato de manganês na foto-degradação (ensaio de intemperismo acelerado) [84] e do laurato de manganês na termo-degradação

(estufa à 70 °C) [85] do PEAD durante 1.000 horas de exposição. Os resultados no tempo zero (sem tratamento prévio) foram iguais para todas as formulações, nos dois trabalhos, o que indica que, tanto processamento utilizado pelos autores quanto os diferentes complexos orgânicos atuaram, relativo à degradação, de forma igual em todas as formulações. Os resultados também mostram que, o estearato de manganês promove a degradação do PEAD sob intemperismo acelerado, assim como o laurato de manganês promove a aceleração do processo termo-oxidativo, e que a degradação é diretamente proporcional à concentração do pró-degradante para os dois sais orgânicos avaliados. Após 1.000 horas de exposição ao intemperismo acelerado (UV), a amostra contendo 1 % de estearato de manganês apresentou redução de 96,3 % na deformação na ruptura e redução de 88,5 % na massa molar, enquanto que o PEAD puro apresentou, no mesmo intervalo de tempo de ensaio, redução de 65,2 % e 42,5 %, respectivamente. Enquanto que, para 1 % de laurato de manganês no PEAD, neste mesmo tempo de exposição à termo-oxidação, a formulação apresentou redução de, aproximadamente, 43 % e 56 % nas respectivas propriedades mecânicas de resistência à tração e deformação na ruptura e uma redução da massa molar de, aproximadamente, 67 %. O reflexo da redução da massa molar é claramente observado na variação do índice de fluidez do PEAD, o qual aumenta com o aumento da concentração do laurato de manganês e com o aumento do tempo de termo-oxidação a 70 °C.

Além dos complexos orgânicos utilizados, o estado de oxidação dos metais de transição também é um fator relevante ao estudo da degradação. Isto posto, Roy e colaboradores [86] estudaram os efeitos do estado de oxidação dos metais de transição (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} e Co^{3+}) na degradação por foto-oxidação (Xênon 550 Wm^{-1}) ou termo-oxidação (70 °C) do PEBD. Os resultados mostraram que, apesar da intensa degradação apresentada pelo PEBD, o estado de oxidação dos metais de transição avaliados, na concentração de 0,5 % em peso, não interfere no desempenho dos pró-degradantes. Este mesmo resultado também foi observado por Focke e colaboradores [18] quando os pesquisadores avaliaram a degradação por

foto-oxidação de PEBD aditivado com 0,2 % de estearato de Fe^{2+} e Fe^{3+} , isto é, o estado de oxidação do Fe também não influenciou a capacidade fotodegradativa do PEBD. Roy e colaboradores [86] também observaram que na foto-oxidação, a intensidade de degradação provocada pelos metais avaliados foi semelhante, já na termo-oxidação, o cobalto apresentou os maiores índices de degradação e o ferro os menores valores, confirmando o que outros estudos já haviam mostrado, que o ferro é mais efetivo na foto-oxidação [2, 6].

Com citado anteriormente, o cobalto foi substituído pelo manganês no pró-degradante comercial $\text{d}_2\text{w}^{\text{TM}}$. Com isso, Magagula e colaboradores [87] realizaram um estudo comparativo dos efeitos dos estearatos de cobalto e manganês. Para isso, os autores avaliaram o efeito da concentração de estearato de manganês (Mn) e estearato de cobalto (Co) (0.1, 0.2 e 0.48 %, em massa), em PEBD, sob a degradação promovida por intemperismo artificial em um Q-UV, com lâmpadas A340 UV. Os resultados dos ensaios de FTIR mostraram que, mesmo em baixas concentrações dos estearatos, todas as amostras avaliadas apresentaram um aumento expressivo no índice de carbonila (IC), indicando intensa degradação do PEBD. Observaram também que, o efeito da concentração de estearato de cobalto sobre o aumento do índice de carbonila é mais evidente do que o estearato de manganês. Porém, ambos os estearatos, provocam a mesma intensidade de degradação quando submetidas a 250 horas de ensaio, pois todas as amostras avaliadas atingem IC próximos.

Fontanella e colaboradores [6] estudaram o efeito da combinação de estearatos (Fe, Mn e Co) em filmes de PEAD, PEBD e PELBD submetidos a degradação foto-oxidativa (10, 20, 30 e 40 horas à $\lambda = 300\text{nm}$) seguida por termo-oxidação (192 - 1224 horas à $60\text{ }^\circ\text{C}$). As amostras de PEAD, PEBD e PELBD foram aditivadas com três diferentes combinações dos estearatos (P1 e P2 associavam Mn e Fe em diferentes concentrações de Mn; P3 associava Mn, Fe e Co) e estabilizadas com antioxidantes fenólicos, o que segundo os autores, levou a um período de indução térmica maior. Com o objetivo de se possibilitar uma adequada comparação dos resultados, amostras controles, isto é, PEAD, PEBD e PELBD não aditivadas também foram submetidas aos

mesmos ensaios. Os resultados mostraram que, nas amostras controle, o tratamento de degradação avaliado não foi capaz de promover a degradação dos polímeros. Em contraste, os autores observaram uma extensa oxidação dos polímeros aditivados. O complexo P3 induziu o maior grau de oxidação para as três matrizes analisadas, indicando que o Co, mesmo sendo considerado tóxico, pode ser utilizado como pró-degradante em concentrações controladas e limitadas. Na presença de cada um dos complexos, a matriz de PEAD apresentou a menor degradação oxidativa, isto é devido, provavelmente, à menor quantidade de defeitos (insaturações) e de carbonos terciários.

Babetto [45] realizou um estudo comparativo dos efeitos da adição, em PEAD, dos agentes pró-degradantes estearatos de Mn e de Fe e aditivo comercial d_2w^{TM} (fundamentado em sal orgânico de manganês e estabilizantes). O estudo também avaliou a influência da concentração de Mn, de Fe na degradação do PEAD nos processos de degradação por termo-oxidação (80 °C e 60 °C de temperatura) e foto-oxidativo acelerado (Q-UV). Segundo o autor, os resultados de FTIR, SEC e ensaios de mecânicos de tração mostraram que a degradação do PEAD, tanto por termo-oxidação quanto por foto-oxidação, são aceleradas pela adição dos pró-degradantes, em todas as concentrações avaliadas. Os resultados também indicam que, o manganês, comparado ao ferro, é mais eficiente nas duas formas de degradação avaliadas, no entanto na termo-oxidação este efeito foi mais pronunciado. Além disso, segundo o autor, há uma concentração ótima de manganês, acima da qual o nível de degradação do PEAD não apresenta diferença expressivas, seja no tempo de indução ou na intensidade. Relativo ao aditivo comercial d_2w^{TM} , o estudo mostrou que, este pró-degradante apresentou um comportamento intermediário entre o estearato de ferro e estearato de manganês, na degradação por termo-oxidação. Em relação à acelerar a degradação foto-oxidativa, a formulação com d_2w^{TM} mostrou um desempenho inferior ao observado pela formulação com estearato de ferro. Este efeito foi explicado, pelo autor, pela presença dos estabilizantes incorporados ao aditivo d_2w^{TM} e que este estabilizante promovem maior proteção na foto-oxidação do que na termo-oxidação.

A partir dos resultados apresentados por Babetto [45], este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da concentração de Mn e da adição de estabilizantes. Outros autores, como Roy [88] e Jakubowicz [89, 90], avaliaram o comportamento deste pró-degradante, porém não no PEAD. Segundo Roy [88] o polímero base apresenta grande influência na degradação, tanto na termo-oxidativa quanto na foto-oxidativa, pois os resultados de seu trabalho mostraram que, para todos os polímeros avaliados (PEBD, PELBD e em blendas PEBD/PELBD) e, principalmente, na foto-oxidação acelerada, a degradação aumenta com o aumento da concentração de estearato de manganês. Este efeito foi ainda mais evidente no PEBD devido, provavelmente, ao grande número de ramificações, isto é, carbonos terciários presentes em maior concentração, o que tornam o hidrogênio ligados à eles mais lábil, mais facilmente abstraível.

Jakubowicz e colaboradores [89, 90] utilizaram o estearato de manganês como pró-degradante para realizarem dois estudos de termo-degradação em filmes de PE. O primeiro estudo [89] avaliou a influência da temperaturas (50, 60 e 70 °C) e do teor de oxigênio (5, 10 e 20 %) na degradação de PE (não especificado) aditivado com estearato de manganês em duas concentrações não especificadas, porém uma concentração sendo o dobro da outra. O segundo estudo [90] avaliou o efeito da umidade relativa do ar (0, 60, 80 e 100 %) nas mesmas formulações. Os resultados mostraram que, para os teores de oxigênio e de umidade avaliados, não foram observadas diferenças significativas na degradação do PE, porém a presença de umidade, quando comparada a sua ausência, acelera a degradação. Já a variável temperatura se mostrou significativa para a degradação, pois, quanto mais alta a temperatura mais rápido o PE atingiu valores de massa molar abaixo de 5.000 Daltons. No entanto, a concentração de estearato de manganês do PE se mostrou a variável mais relevante na degradação do PE. A partir de estudos cinéticos, os autores determinaram que o tempo necessário para se atingir uma massa molar de 10.000 Daltons a 25 °C foi 45 % menor quando se dobrou a concentração de estearato de manganês [89, 90].

3.4.2.2 Aditivos Estabilizantes

A partir da necessidade de se prolongar a vida útil dos materiais, pois a sua degradação em maior ou menor intensidade sempre ocorre, aditivos estabilizantes podem ser incorporados aos polímeros. A principal função destes aditivos é retardar o processo de degradação do polímero, não eliminá-lo por completo. Existem inúmeros tipos de estabilizantes e estes podem ser adicionados ao polímero de acordo com as propriedades que se deseja preservar ou também de acordo com o tipo de ambiente ao qual este será exposto quando utilizado em sua aplicação final. Pode-se citar como exemplo os estabilizantes denominados antioxidantes, cuja principal função é retardar especificamente as reações de oxidação responsáveis pela degradação oxidativa descrita na seção 3.4.1 [35].

São dois os principais mecanismos de atuação dos estabilizantes denominados antioxidantes: desativar os produtos reativos da degradação ou consumir os produtos da reação de degradação, impedindo a sua propagação, isto é, o primeiro atua, durante toda a vida útil do polímero, doando hidrogênio para os radicais livres formados e o segundo é um decompositor de hidroperóxido [91].

Como já discutido anteriormente, as reações de degradação se iniciam e se propagam através da espécies reativas, os radicais livres. A forma com a qual o estabilizante vai atuar nestes radicais formados o classifica como estabilizantes primários (EP) ou estabilizantes secundários (ES).

Os estabilizantes primários atuam diretamente na desativação dos radicais peroxila ou alcooxila através da doação de hidrogênio (H), impedindo assim que o radical formado abstraia hidrogênios da cadeia polimérica. O radical do estabilizante, que doou o H, pode se estabilizar por ressonância ou através da formação de uma quinona. Os fenóis estericamente impedidos são os antioxidantes primários mais utilizados em poliolefinas e seu mecanismo de atuação está apresentado esquematicamente na Figura 3.25 [35].

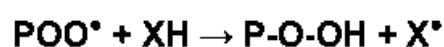


Figura 3.25 – Representação esquemática e simplificada da atuação do estabilizante primário [adaptado de 35].

Já os estabilizantes secundários, fosfitos, são utilizados para estabilizar poliolefinas durante o processamento e atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos, através da formação de moléculas mais estáveis (álcool). Esta é uma reação de oxi-redução, com oxidação do fosfito a fosfato e redução do hidroperóxido a álcool, como mostra a Figura 3.26[35, 91].



Figura 3.26 – Reação que exemplifica a atuação do estabilizantes secundários.

A literatura atual apresenta divergências em relação ao mecanismo de atuação dos fosfitos [92]. O mecanismo mais difundido foi proposto por Hiatt [93], onde o autor sugere que o mecanismo de atuação dos fosfitos seja polar e não radicalar, isto é, o fósforo pode interagir diretamente com um átomo de oxigênio do grupo hidroperóxido, conduzindo a uma transferência assistida do hidrogênio, como esquematicamente mostrado na Figura 3.27.

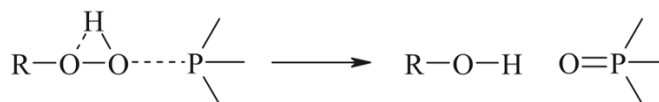


Figura 3.27 – Representação esquemática do mecanismo de atuação do estabilizante secundários, segundo Hiatt [adaptado de 92].

No entanto, outro tipos de mecanismos também são propostos por diferentes autores (Scott [94]; Pobeminskii e Buchachenko [95]), como mostra esquematicamente a Figura 3.28.

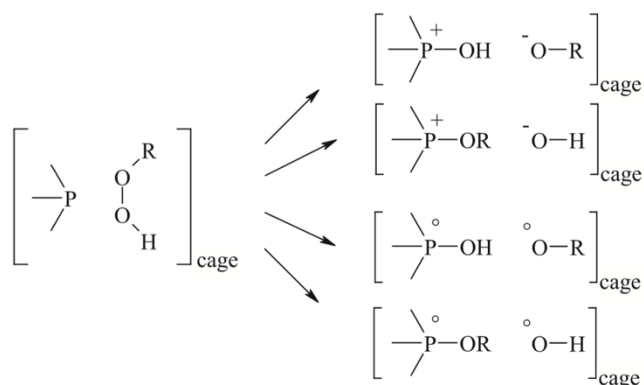


Figura 3.28 – Representação esquemática dos mecanismos em cela (do inglês “cage”) do estabilizante secundário [92].

O uso de antioxidantes pode ser uma alternativa para se atingir o delicado equilíbrio entre a vida útil e uma eficiente degradação de polímeros aditivados com agente pró-degradante fundamentado em metal de transição. Desta forma, Focke e colaboradores [18] estudaram o efeito da presença de diferentes estabilizantes (Irganox MD 1024, Curcumin, Naugard P, Alkanox P240, Cyasorb 3346, Tinuvin 783 e 622) sob a degradação do PEBD aditivado com estearato de cobalto (0,2 % em massa). Para isso, ensaios de Q-UV (lâmpadas A340 UV) foram realizados e monitorados por FTIR. Os resultados mostraram que, nenhum dos estabilizantes avaliados inibem completamente a ação do pró-degradante, porém retardam o processo de foto-oxidação, efeito este observado pelo deslocamento para tempos mais longos da presença de carbonila obtida por FTIR, isto é, a adição de estabilizantes altera o tempo de indução da o início da formação de carbonilas.

Este efeito no tempo de indução também foi relatado por Jakubowicz e colaboradores [7], em que os pesquisadores avaliaram os efeitos do uso de antioxidante primário (Irganox 1010) na degradação do PEBD aditivado com pró-degradantes comerciais na propriedade mecânica de % de alongamento na ruptura e na formação de carbonila (por FTIR). Para isso, formulações de PEBD, estabilizadas ou não com 1000 ppm de Irganox 1010, aditivadas com 10 ou 20% de dois concentrados de pró-degradantes comerciais distintos (Nor-X e P-Life) foram submetidas a ensaios de termo-oxidação à 70 °C e avaliados segundo ensaios de ensaios de tração e espectroscopia de infravermelho. O pró-degradante comercial Nor-X tem o ferro como metal de transição e o P-Life o manganês. Os resultados mostraram que, todas as formulações aditivadas com os dois pró-degradantes, atingiram valores de 50 % de retenção do alongamento na ruptura em tempos consideravelmente maiores que as não estabilizadas, isto é, o estabilizante prolongou o tempo de indução. Pode-se citar como exemplo deste comportamento que, a formulação de PEBD aditivada com 10 % de Nor-X, não estabilizada, atinge 50 % de retenção do alongamento na ruptura em aproximadamente 5 dias de termo-oxidação, enquanto que, a formulação com o mesmo teor de pró-degradante atinge esta mesma % de retenção de alongamento em aproximadamente 80 dias. Já a

análise das bandas de carbonilas permite observar que, sob termo-oxidação, o pró-degradante Nor-X (base de ferro) foi mais eficiente em promover a degradação do PEBD do que o P-Life (base de manganês), pois esta atinge valores maiores em tempos menores. Esta observação contradiz outros trabalhos [45, 46], que mostram que, sob termo-oxidação, os pró-degradantes fundamentados em manganês são mais eficientes quando comparados aos fundamentados em ferro.

A influência da concentração de estabilizantes, primário [96] e secundário [92], na degradação do polietileno foi estudada por um mesmo grupo de pesquisadores e publicadas em dois trabalhos distintos. Em ambos os trabalhos, o polietileno (PE) base utilizado não continha qualquer estabilizante em sua composição. As amostras com adição dos estabilizantes, primário (Irganox 1010) e secundário (Irgafos 168), foram moldadas por compressão a quente (200 °C) e submetidas a ensaios de espectroscopia de infravermelho em tempos de termo-oxidação em estufa com circulação de ar à 120 °C. Os resultados mostraram que, independente do estabilizante utilizado, o aumento da sua concentração pode retardar o início da formação de carbonila, como mostra a Figura 3.29. Além disso, esta figura também permite observar que, no que diz respeito a retardar a formação de carbonila, o estabilizante primário (Irganox 1010) é consideravelmente mais eficiente do que o estabilizante secundário (Irgafos 168), visto que os tempos de indução são mais de dez vezes maiores.

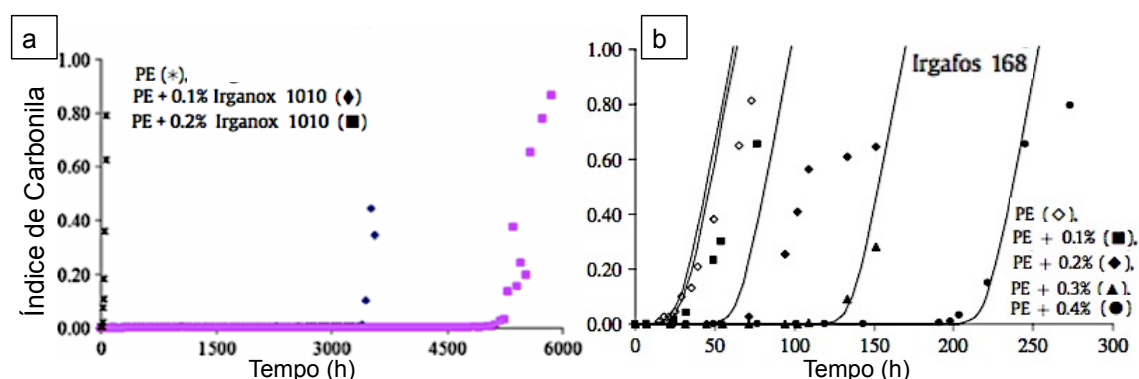


Figura 3.29 – Índice de carbonila em função do tempo de termo-oxidação à 120 °C, para o polietileno aditivado com (a) Irganox 1010 e (b) Irgafos 189 [adaptado de 92, 96].

3.5 Cinética de degradação

Avaliação da degradação abiótica, por muitas vezes, requer extrapolação de dados de envelhecimento acelerado, pois os ensaios em temperatura ambiente podem levar longos tempos para produzir o nível de degradação desejada [97]. Para permitir que a extrapolação dos dados de curto prazo possam prever o desempenho a longo prazo, uma curva adequada deve ser gerada através dos valores obtidos a curto prazo, isto é, em temperaturas elevadas. A técnica mais comum é uma extrapolação linear seguindo a relação de Arrhenius. Extrapolações Arrhenius assumem que, um processo de degradação é controlado por uma taxa reação (k), que é proporcional a exponencial de (E_a/RT) , em que E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases (8,3 J/molK), T é a temperatura em escala absoluta e A é o fator pré-exponencial (Equação 3.3). Portanto, ao gerar um gráfico do logaritmo (natural ou neperiano) da taxa de reação (k) ou do tempo de degradação (t) em função do inverso da temperatura ($1/T$), o resultado é um linha reta, que permite simples extrapolações para temperaturas mais baixas [97, 98].

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A + \frac{-E_a}{RT} \quad (3.3)$$

Dois critérios são de grande importância para a avaliação da degradação dos materiais poliméricos. O primeiro considera o tempo para promover alterações nas propriedades mecânicas que determinam a vida útil do material em serviço. Na maioria dos casos, este tempo é definido como 50 % de retenção da % alongamento na ruptura. O segundo critério está associado ao ponto em que a degradação se torna suficiente para que a assimilação pelos microrganismos seja possível, isto é, quando a biodegradação é possível [98]

Estudos têm mostrado que, existem mudanças na energia de ativação dos processos degradativos em função da temperatura, isto é, observa-se que os processos degradativos de polímeros podem seguir um comportamento não-Arrheniano e o ajuste dos comportamentos podem ser descritos por curvas e não por retas, como previsto por Arrhenius. Segundo Celina e colaboradores [97] a curvatura em gráficos de Arrhenius resultará da combinação de duas reações concorrentes com energias de ativação individuais (Figura 3.30).

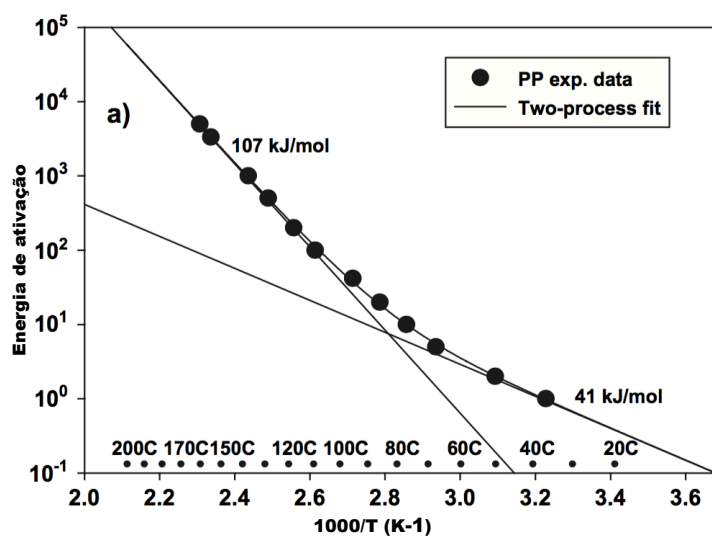


Figura 3.30 – Comportamento não-Arrhenius do polipropileno [97].

Jakubowicz e colaboradores [98] estudaram a cinética de termo-degradação do PEBD com o agente pró-degradante comercial P-Life, a base de manganês (concentração não especificadas) com o objetivo de prever o tempo de vida útil deste material. Para isso, ensaios de tração foram realizados em filmes tratados termicamente nas temperaturas de: 75, 65, 55 40 e 23 °C. Os resultados são mostrados na Figura 3.31. Nesta figura é possível observar que os autores adotaram como critério para avaliação cinética, o tempo para que a porcentagem de alongamento atinja 50 % ou 5 % do valor inicial, THV50 e THV5, respectivamente. A partir destes valores, os autores construíram as curvas mostradas na Figura 3.32.

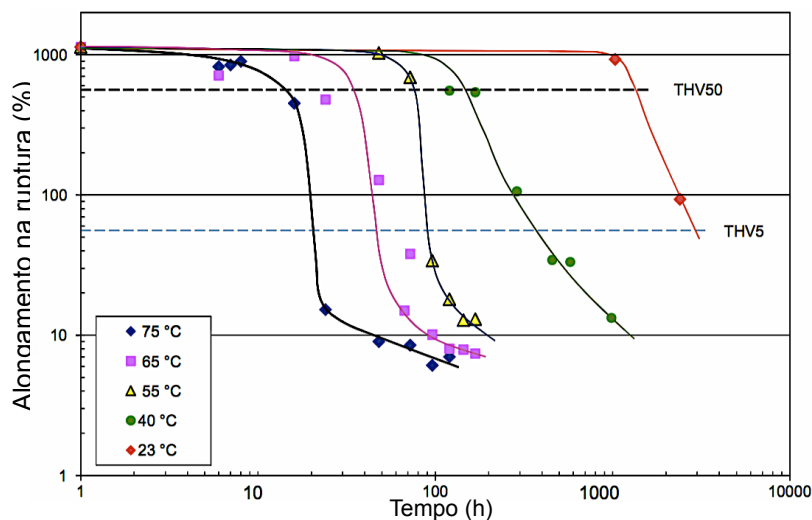


Figura 3.31 – Alongamento na ruptura por tempo envelhecimento térmico [adaptado de 98].

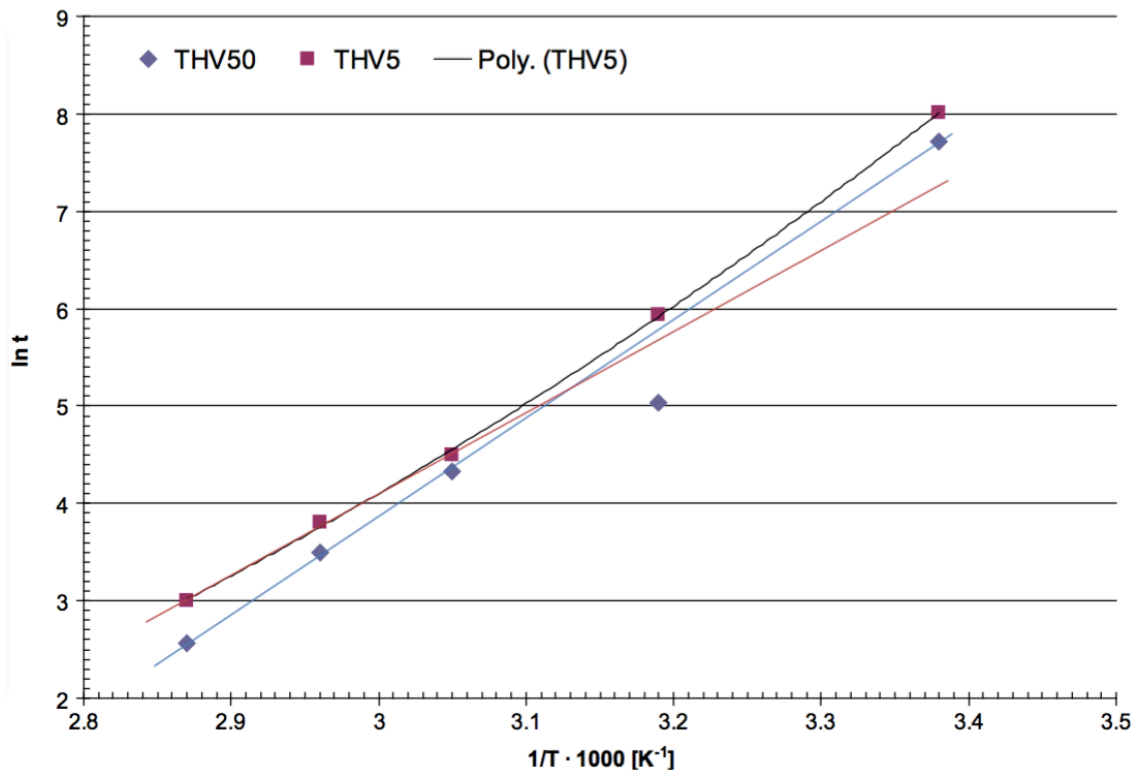


Figura 3.32 – Curvas de ajuste linear (Arrhenius), utilizando como critério de avaliação da degradação, tempo para que a porcentagem de alongamento atinja 50% ou 5% do valor inicial [adaptado de 98].

A partir das equações das retas obtidas na Figura 3.32, os autores calcularam as energias de ativação para os dois critérios, THV50 e THV5, o resultado foi, 84 kJ/mol e 69 kJ/mol, respectivamente. Os resultados mostraram também que, para um determinado filme de PEBD (não especificado), se a vida útil à temperatura de 70 °C for de uma semana, dependendo do tipo de pró-degradante e da concentração utilizada (fatores que determinam a energia de ativação do processo de degradação), a vida útil a 23°C pode ser de dois ou sete anos. A Figura 3.32 também sugere que, quando o THV5 é usado como critério, o comportamento não-Arrhenius (curvatura) é observado. Segundo os autores, este comportamento é explicado pela intensa oxidação, em temperaturas elevadas.

3.6 Degradação Biótica ou Biodegradação

A degradação biótica ou biodegradação é um processo natural de degradação de polímeros, em que, através da ação de microrganismos (principalmente bactérias ou fungos), compostos orgânicos de baixa massa molar, resultado da degradação abiótica e/ou biótica, são convertidos em compostos mais simples. Geralmente, derivam deste processo: água, metano (na ausência de O_2), CO_2 (na presença de O_2) e outros componentes celulares microbianos. Este processo pode ocorrer em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos. A definição do termo biodegradação pode apresentar algumas distinções, mas o conteúdo fundamental é consensual, isto é, a degradação biótica é um processo que altera as características e/ou propriedades de um material através de reações químicas promovidas por agentes biológicos, que podem agir via mecânica, química e/ou enzimática [2, 9–13]. Segundo a American Society for Testing and Materials - ASTM (D6002 ou D6400), esta definição é simplificada, e diz que “um polímero biodegradável é um polímero no qual a sua degradação resulta da ação de microrganismos que ocorrem naturalmente, tais como bactérias, fungos e algas” [61, 99–101].

Considera-se que a biodegradação ocorra em três diferentes graus ou estágios: *biodeterioração*, *biofragmentação* e *assimilação*. Mecanismos abióticos também podem ser observados ao longo do processo de biodegradação, atuando de maneira sinérgica na decomposição de materiais orgânicos, porém o termo biodegradação indica a predominância de atividades biológicas nestes fenômenos [12].

O estágio de *biodeterioração* consiste em promover uma degradação superficial que modifique as propriedades mecânicas, físicas e químicas. Este estágio pode ser decorrente de efeitos abióticos e/ou bióticos. Quando bióticos, as propriedades do material são modificadas principalmente pela atividade dos microrganismos se desenvolvendo (*crescendo*) na superfície e/ou dentro de um dado material, o que pode provocar trincas, que reduzem a resistência e durabilidade do material polimérico. Este desenvolvimento microbiano depende de fatores como: constituição e propriedades do material polimérico e das condições ambientais (umidade, temperatura, poluentes, etc). As principais

metodologias de análise dos efeitos da biodeterioração são: avaliação das alterações macroscópicas superficiais no material; análise de mudanças nas propriedades reológicas e mecânicas; quantificação através do uso de normas específicas da perda de massa e observação da formação de subprodutos, como por exemplos ácidos [12].

A *fragmentação*, como o nome sugere, consiste em fragmentar a cadeia polimérica para que esta atinja tamanhos suficientemente pequenos (monômeros ou oligômeros), tornando assim possível a assimilação pelos microorganismos (etapa posterior). Este fenômeno por ser abiótico ou biótico. No caso da biofragmentação, os microorganismos usam diferentes maneiras para promover esta fragmentação da cadeia polimérica, como secretar enzimas específicas que promovam a cisão das cadeias. O principal método para avaliar a ocorrência da biofragmentação é analisar a massa molar do polímero. Para o PEAD, estudos mostram que a massa molar destes fragmentos de cadeias devem estar na ordem de 5.000 Daltons para os microorganismos possam assimilá-los [35, 89, 90, 102].

No estágio da *assimilação*, estes fragmentos de cadeias são transportados para o interior do microrganismo, onde ocorrerá a bioassimilação e mineralização, finalizando o processo de biodegradação. A presença ou ausência de O₂ definirá a eficiência bioassimilação [12].

Um outro ponto importante, que a definição para polímeros biodegradáveis usado pela ASTM não abrange, é a redução da massa molar por degradação abiótica que podem ocorrer, por exemplo, na hidrólise em poliésteres lineares ou por degradação oxidativa de poliolefinas, que precedem a etapa *assimilação* dos produtos da hidrólise ou oxidação. Neste contexto, uma definição mais abrangente com aceitação universal para polímeros biodegradável diz que: “biodegradação em que a cisão da cadeia polimérica é principalmente devido à oxidação, pode ocorrer mediante: degradação abiótica, por ação de microorganismos ou uma combinação de ambos” [61].

O polímero, para ser considerado biodegradável, sob condições específicas de temperatura, meio e presença ou não de oxigênio, dependem de normas, como mostra a norma ASTM D6954-04 [103].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

4.1.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade foi fornecido pela empresa Braskem, sob o código GM9450F, que é indicado para produção de filmes tubulares soprados. A polimerização do PEAD estudado ocorre em dois reatores em série com utilização do processo Ziegler. O primeiro reator dedica-se a produção de cadeias de baixa massa molar, enquanto que o segundo produz cadeias de alta massa molar, gerando um PEAD com distribuição de massa molar bimodal. Este PEAD apresenta um índice de fluidez (IF) de 0,33 g/10 min (190 °C e 5 kg) e 9,3 g/10min (190 °C e 21,6 kg) e densidade de 0,952 g/cm³.

4.1.2 Pró-degradante

O aditivo pró-degradante estudado neste trabalho foi o estearato de manganês, sob o código CAS 3353-05-7, fórmula molecular C₃₆H₇₀O₄Mn, pureza de 99,99%, teor de Mn entre 8,5 ± 0,5 %, temperatura de fusão entre 100 e 110 °C, umidade máxima de 2 % e tamanho de partícula de, no mínimo 99 % das partículas, em 200 mesh.

4.1.3 Estabilizantes

Os estabilizantes (Figura 4.1), utilizados neste trabalho, foram o Songnox 1010 (fenol estericamente impedido, que atua como antioxidante primário, doador de H) e Songnox 1680 (fosfito, que atua como estabilizante secundário, conhecido também como decompositor de hidroperóxido), ambos produzidos pela Songwon International AG.

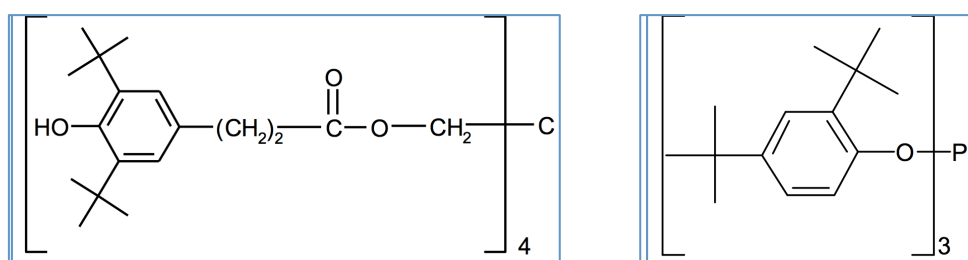


Figura 4.1 – Estruturas química dos estabilizantes: primário (Songnox 1010) e secundário (Songnox 1680).

4.2 Metodologia

4.2.1 Extrusão

Todos os processos de extrusão foram conduzidos em uma extrusora de bancada de rosca dupla corrotacional da marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19, Figura 4.2. Esta extrusora possui roscas com diâmetro de 19 mm, com relação de L/D igual a 25, e a configuração utilizada neste trabalho é apresentada na Figura 4.3. O barril desta extrusora possui quatro zonas de aquecimento e uma zona de aquecimento relativa ao cabeçote. No cabeçote, a matriz de extrusão pode ser alterada de acordo com o perfil que se deseja extrudar (matriz de fiação, filme plano e tubular).

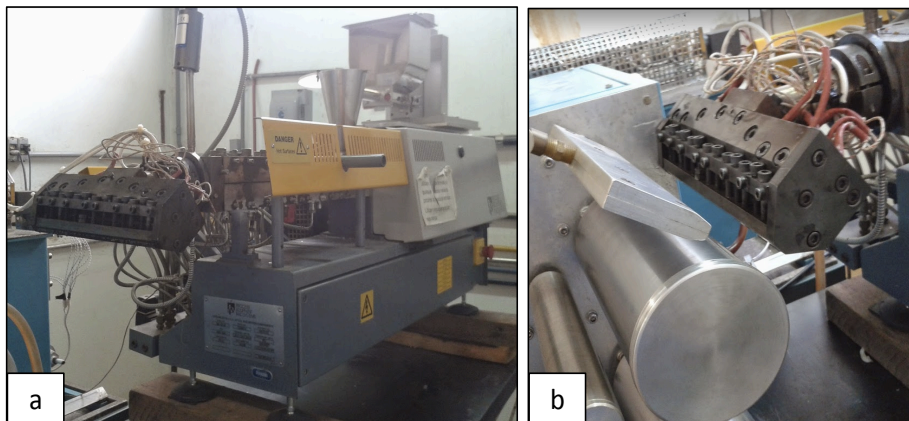


Figura 4.2 – Fotografia da (a) extrusora (b) matriz de filme plano.

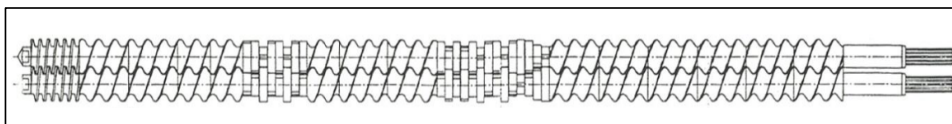


Figura 4.3 – Configuração das roscas utilizadas na extrusão.

Para uma melhor distribuição dos aditivos, fornecidos em pó, nos grãos de PEAD, os filmes das formulações foram preparados em duas etapas de extrusão. Inicialmente foram preparados grãos de concentrados de PEAD e estearato de manganês, com e sem a adição dos estabilizantes. Na segunda etapa de extrusão, estes concentrados foram diluídos para se obter as concentrações nominais, e assim produzir filmes de PEAD com pró-degradante adequadamente disperso.

Na *primeira etapa de extrusão*, os grãos dos concentrados foram produzidos de acordo com as seguintes condições de processamento:

- perfil de temperatura no barril: 170 °C, 175 °C, 180 °C e 185 °C;
- perfil de temperatura no cabeçote (matriz de fiação): 195 °C;
- rotação da rosca: 140 rpm;
- vazão do alimentador: 1,5 kg/h;
- pressão do ar de resfriamento: 30 lb/in²
- resfriamento em banheira com água e
- tempo de residência do polímero na extrusora: ≈ 60 segundos.

A segunda etapa de extrusão foi realizada na mesma extrusora de bancada, porém, a matriz foi alterada para uma matriz de filme plano (220 mm de largura, marca AX Plásticos). Próximo à saída da matriz, foi posicionado um conjunto com uma unidade de estiramento (puxador) com um soprador de ar acoplado, marca AX Plásticos, modelo Chill Roll 16, como mostra a Figura 4.4.

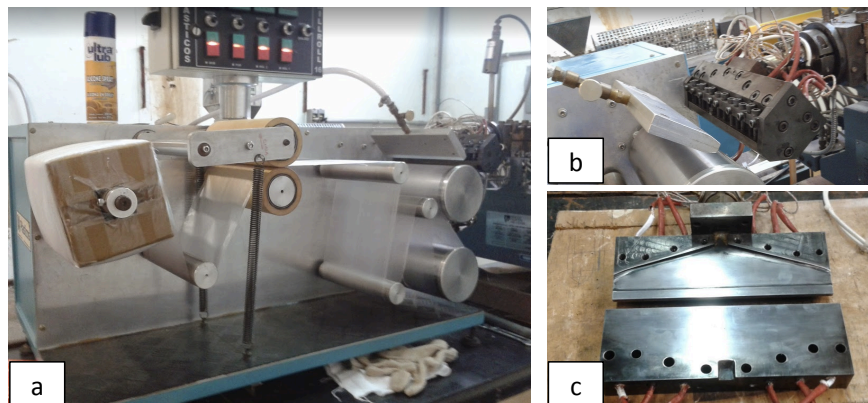


Figura 4.4 – Fotografia do (a) conjunto com a unidade de estiramento (puxador) e da matriz de filme plano (b) acoplada à extrusora e (c) seu interior.

Os filmes foram produzidos conforme a Norma ABNT NBR 14937 [104], sob as seguintes condições de processamento:

- perfil de temperatura no barril: 170°C, 175°C, 180°C e 185°C;
- perfil de temperatura no cabeçote (matriz de filme plano): 195°C;
- rotação da rosca: 120 rpm;
- vazão do alimentador: 1,5 kg/h;
- velocidade linear do rolo puxador: 2,6 mm/min;
- pressão do ar de resfriamento igual a 35 lb/in²;
- tempo de residência do polímero na extrusora: ≈ 160 segundos.

Após o processo de extrusão, todos os filmes produzidos foram devidamente identificados e armazenados em um congelador (temperatura média de - 6 °C), com o objetivo de garantir que o processo de degradação das formulações fossem o mínimo possível. Este procedimento de armazenagem das amostras foi mantido ao longo de todo o trabalho, isto é, as amostras só foram retiradas do congelador no dia da sua utilização, respeitando sempre, no mínimo, 2 horas para realização de qualquer um dos ensaios realizados.

4.2.1.1 Primeiro lote de formulações

O primeiro lote de formulações foi preparado seguindo os passos previamente descritos com o objetivo de se obter formulações com concentrações nominais apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composições nominal dos concentrados e das formulação do primeiro lote.

Formulação	Mn (ppm)	Irganox 1010 (EP) (ppm)	Irgafos 168 (ES) (ppm)
Concentrado.1	5000	-	-
Concentrado.2	5000	12500	-
Concentrado.3	5000	-	12500
PEAD	-	-	-
PEAD/50Mn	50	-	-
PEAD/200Mn	200	-	-
PEAD/400Mn	400	-	-
PEAD/200Mn/EP	200	500	-
PEAD/200Mn/ES	200	-	500

Como é possível observar, através da análise da Tabela 4.2, o concentrado.1 foi obtido de maneira que os grãos (pellets) fossem incorporados ao PEAD nas concentrações de 1 %, 4 % e 8 %, em massa, para se obter os filmes PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn, respectivamente. A mesma lógica se aplica aos concentrado.2 e concentrado.3, que quando incorporados ao PEAD na concentração de 4 %, possibilitaram obtenção das formulações PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES, respectivamente.

As determinações das concentrações de manganês adotadas nas formulações, sem a adição de estabilizantes, tiveram como base outros estudos realizados pelo mesmo grupo de pesquisa [45]. Com relação às formulações com os estabilizantes, tanto primário quanto o secundário, optou-se em adicioná-los na concentração intermediária de manganês de 200 ppm, objetivando-se obter um comportamento comparativo às formulações sem a adição dos estabilizantes.

4.2.1.2 Segundo lote de formulações

O preparo de um segundo lote de formulações se tornou necessário pois resultados dos ensaios de caracterização para a quantificação dos metais presentes, pela técnica de Fluorescência de Raios X, mostraram que as concentrações experimentais do manganês nas formulações apresentaram valores comparativos entre as formulações nominais PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES ligeiramente diferentes. Com isso, optou-se por uma nova tentativa de se obter uma formulação (PEAD/190Mn) com concentrações de Mn mais próximas possíveis das obtidas nas formulações PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES, a fim de se corrigir a concentração desta formulação referencia. Além desta formulação, também foram preparadas duas outras formulações (PEAD/25Mn e PEAD/300Mn) com a finalidade de se avaliar com maior profundidade o efeito da concentração de Mn no comportamento de degradação do PEAD.

Para isso, utilizou-se do concentrado.1 para repetir o procedimento descrito como *segunda etapa de extrusão* para se obter as formulações apresentas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Composições nominal das formulação do segundo lote.

Formulação	Mn (ppm)
PEAD/25Mn	25
PEAD/190Mn	190
PEAD/300Mn	300

4.2.2 Preparação dos corpos de prova

Com o auxílio de um medidor de espessura, da marca Fischer – Permascope MPOR, obteve-se um valor médio de espessura dos filmes extrudados de $45 \pm 7\mu\text{m}$. Este valor foi calculado através de 30 medições, de cada uma das formulações, realizadas em diferentes pontos do centro dos filmes planos.

Todos os corpos de prova utilizados neste trabalho foram obtidos a partir do corte dos filmes extrudados utilizando-se para isso o equipamento de corte marca Frank Prüfgeräte, modelo GmbH, Figura 4.5. Este equipamento proporciona o corte de um conjunto de corpos de prova com de 250 mm de comprimento divididos em: quatro corpos de prova centrais com largura de 25,4 mm cada e dois corpos de prova em cada lateral com 15 mm de largura. Para a realização dos ensaios de tração, foram utilizados exclusivamente os corpos de prova centrais, com largura de 25,4 mm.



Figura 4.5 – Cortador de filmes, marca Frank Prüfgeräte, modelo GmbH [autor].

4.2.3 Ensaio de Caracterização das Formulações

A caracterização de maior relevância no início do trabalho foi a Fluorescência de Raios X, com a qual foi possível determinar as concentrações experimentais (reais) de manganês presentes nos filmes extrudados e suas possíveis dispersões. Para isso, ensaios não destrutivos em cinco diferentes pontos de cada amostra foram realizados no equipamento da marca HELMUT FISCHER® (conduzidos na empresa FISCHER DO BRASIL), modelo FISCHERSCOPE® X-RAY XDV®-SDD (Figura 4.6(a)) em todas as formulações estudadas.

Esta técnica permite a quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras pois cada elemento químico quando irradiado com feixes de raios X, emite raios X em comprimento de onda ($K\alpha$) em energias específicas (Figura 4.6(b)), e a quantidade de raios X emitida em um determinado comprimento de onda é função da concentração deste elemento químico, permitindo assim sua identificação e quantificação em quantidade extremamente baixas de cada elemento.

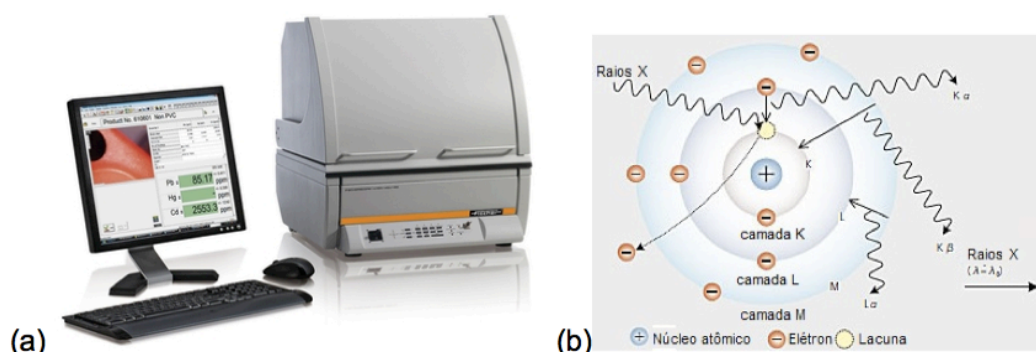


Figura 4.6 – (a) Equipamento FISCHERSCOPE® X-RAY e (b) esquema ilustrativo do princípio da geração da fluorescência de raios X [105, 106].

4.2.4 Acompanhamento da termo-degradação oxidativa abiótica do PEAD, na presença ou ausência, de aditivos pró-degradantes ou estabilizantes

O estudo da termo-degradação oxidativa abiótica foi realizada através do acompanhamento, ao longo do tempo e em três temperaturas, das alterações nas propriedades de interesse das formulações: PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

Para a adequada realização deste estudo, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento acelerado em estufas, com circulação de ar, nas temperaturas de 60, 70 e 80°C e seus comportamentos em relação às variações de propriedades mecânicas de tração, índice de carbonila e massa molar foram monitorados em intervalos de tempos pré-estipulados e diferentes para cada tipo de ensaio. Para isso, corpos de prova de tração foram dispostos, em suporte, de maneira que o ar quente de dentro das estufas pudesse circular, como mostra a Figura 4.7(a).

Para os ensaios de infravermelho, as amostras dos filmes planos foram fixadas em porta amostras de papel cartão e dispostas em um suporte de metal que também permitia a livre circulação de ar, Figura 4.7(b). Para o monitoramento por SEC, os corpos de prova foram previamente pesados e introduzidos em recipientes específicos para análise de SEC, chamados de vial, isto é, tubos de vidro em dimensões pré-determinadas com tampas de plástico, que foram mantidas abertas durante o tempo de estufa para permitir a circulação de ar quente, Figura 4.7(c).

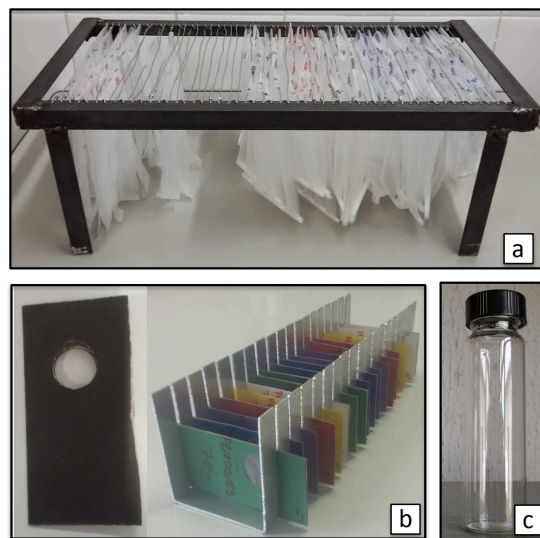


Figura 4.7 – Fotografia do suporte para os corpos de prova de tração (a) e infravermelho (b) e vial (c).

4.2.4.1 Ensaio mecânico

As propriedades mecânicas no tempo zero e durante o monitoramento dos ensaios de degradação foram obtidas a partir de 4 a 8 corpos de prova ensaiados sob tração. Estes ensaios foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio, marca Instron, modelo 5569, com distância inicial entre garras igual a 50 mm, velocidade do ensaio de 500 mm/min e largura e espessura dos corpos de prova iguais a 25,4 mm e $45 \pm 7 \mu\text{m}$, respectivamente, conforme norma ASTM D882 [107] e o monitoramento da degradação das amostras seguiu as diretrizes da norma ASTM D3826 [108].

4.2.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Três corpos de prova (cp) de uma mesma formulação, utilizados para esta análise, foram retirados de diferentes regiões ao longo do comprimento dos filmes extrudados, com espessuras próximas a 39 μm e variações de ± 3 μm , a fim de se obter um desvio-padrão pequeno.

Para essa análise foi utilizado um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, da marca Varian 640-IR, Agilent Technologies (Figura 4.8). As amostras foram analisadas, em triplicata, por absorbância em filmes na região de 4.000 à 400 cm^{-1} , utilizando-se resolução de 2 cm^{-1} e 64 varreduras, a fim de se determinar o índice de carbonila (IC), um indicativo de ocorrência da degradação.

O cálculo do índice de carbonila é realizado a partir da razão entre as absorções em 1713 cm^{-1} (vibração por estiramento da ligação carbonila, C=O) e um pico referência. A partir de um estudo prévio discutido na seção 5.1.2, foi pré-estabelecido como referência o pico a 730 cm^{-1} (vibração tipo balanço dos grupos CH_2) devido sua estabilidade e intensidade de absorção apresentada em todo o intervalo de tempo estudado.



Figura 4.8 – Espectrômetro de infravermelho por transformada Varian 640-IR.

4.2.4.3 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As análises de massas molares foram executadas em um cromatógrafo de exclusão de tamanho (SEC) de alta temperatura da marca Malvern, modelo Viscotek HT-GPC, que possui uma pré-coluna e 3 colunas marca Shodex, modelo HT-806M-Leito Misto, com limite de exclusão de 20.000.000 Daltons (faixa de permeação entre, aproximadamente 500 e 10.000.000 Daltons)

Para as análises de SEC, utilizou-se o solvente 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) pré-estabilizado com 1% de 2,6-di-terc,butil-4-metilfenol (BHT) ambos da empresa Tedia. Este solvente, pré-estabilizado, foi filtrado sob vácuo e degaseificado com auxílio de um banho de ultrassom. Esta etapa de preparação do solvente se mostrou de fundamental importância para realização adequada dos ensaios cromatográficos. As condições de análise foram:

- temperatura de solubilização de 140 °C,
- tempo de solubilização de 2 horas,
- temperatura de análise de 135 °C,
- tempo de ensaio cromatográfico para cada amostra foi de 45 minutos,
- vazão na bomba principal 1 ml/min,
- vazão na bomba auxiliar de 0,5 ml/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliações Preliminares

5.1.1 Determinação da concentração de manganês nos filmes

Neste trabalho de pesquisa, a quantificação do metal (neste caso o manganês), responsável pela aceleração dos mecanismos de reação de termo-oxidação do polietileno de alta densidade (PEAD), presentes nas formulações estudadas, foi de fundamental relevância, visto que um dos principais objetivos deste trabalho foi avaliar a influência da sua concentração no processo de degradação térmica por envelhecimento acelerado do PEAD.

Para esta quantificação, optou-se pela técnica de Fluorescência de Raios X, realizado no laboratório da empresa FISCHER DO BRASIL. Esta técnica se mostrou adequada, pois foi possível determinar a quantidade de manganês (Mn) presente nas amostras de PEAD com um pequeno desvio padrão, de no máximo 3 ppm (valor este fornecido pela empresa). Os resultados também apresentaram repetitividade entre as cinco leituras realizadas, o que demonstra homogeneidade na distribuição do Mn nas amostras processadas conforme descrito anteriormente. No entanto, os resultados experimentais apresentados na Tabela 5.1, mostram uma ligeira diferença em relação à quantidade nominal. As formulações sem estabilizantes, apresentaram valores experimentais de manganês maiores que as nominais, sendo que, a formulação PEAD/200Mn apresentou a maior variação em relação ao valor nominal, concentração de Mn cerca de 14% superior à quantidade nominal. Já as formulações com a adição de estabilizantes, produzidas a partir de diferentes concentrados, apresentaram valores inferiores aos nominais. Pode-se atribuir estas variações nas concentrações de Mn, nos filmes extrudados, a possíveis variações nas concentrações de Mn nos diferentes concentrados (1, 2 e 3), que não foram previamente determinadas devido à indisponibilidade do equipamento, impossibilitando assim a correção dos cálculos para a obtenção de concentrações de Mn experimentais mais próximas às nominais. Estas variações dificultam a comparação precisa entre as formulações PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

Por isso, optou-se por extrudar um segundo lote de formulações, com o objetivo de se obter uma formulação com um valor experimental de Mn em sua composição mais próxima aos valores encontrados nas formulações PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES, isto é, aproximadamente 190 ppm de Mn em sua composição. Além desta formulação, outras duas formulações foram propostas (PEAD/25Mn e PEAD/300Mn) com o objetivo de ampliar o estudo do efeito da concentração de Mn na degradação abiótica do PEAD.

Tabela 5.1 - Composições experimental, obtidas através da técnica de Fluorescência de Raios X, das formulação dos dois lotes.

Formulação	Mn Nominal (ppm)	Mn Experimental (ppm)	Fe Experimental (ppm)	Co Experimental (ppm)	Varição em relação ao Nominal
PEAD	-	*	*	*	-
PEAD/50Mn	50	53,86	1,44	*	8%
PEAD/200Mn	200	227,9	1,31	*	14%
PEAD/400Mn	400	437,2	1,29	*	9%
PEAD/200Mn/EP	200	193,6	*	*	-3%
PEAD/200Mn/ES	200	185,6	1,76	*	-7%
PEAD/25Mn	25	10,3	48,7	*	-143%
PEAD/190Mn	190	152,2	52,9	*	-25%
PEAD/300Mn	300	277,3	62,2	*	-8%

*Valor não representativo

Seguindo o mesmo critério, as formulações do segundo lote também foram avaliadas por Fluorescência de Raios-X. Os resultados (Tabela 5.1) mostram que, neste segundo lote, a variação em relação ao valor nominal de Mn foi ainda maior, além de apresentar uma contaminação expressiva por ferro (Fe) em todas as formulações. Como descrito anteriormente na seção 4.2.1, na primeira etapa de extrusão, a matriz de filme plano foi aberta e polida. Enquanto que, na segunda etapa, foi realizada apenas a limpeza convencional da extrusora, com passagem de PEAD. Devido ao fato desta etapa ser a única que diferenciou as duas composições, esta contaminação por Fe foi atribuída a ausência do polimento da matriz de extrusão de filmes planos (esta etapa não foi realizada afim de se prolongar a vida útil da matriz). A partir destes resultados, optou-se por continuar o trabalho com apenas as formulações do primeiro lote, pois a presença de ferro poderia comprometer as análises de envelhecimento, visto que este metal atua com pró-degradante em poliolefinas, conforme estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa [45, 46].

5.1.2 Seleção de uma banda de referência do PEAD no espectro na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia por infravermelho (FTIR) tem provado ser uma técnica analítica útil e frequentemente utilizada para avaliar o processo de degradação por oxidação de diferentes polímeros [28, 58]. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada principalmente para acompanhar o índice de carbonila (IC), ou seja, a quantidade relativa de carbonila (C=O) presente nas amostras. Este índice pode ser utilizado como indicativo da degradação por oxidação de PEAD, pois carbonilas são formadas a partir da oxidação do PEAD. Carbonilas podem estar presentes em diferentes tipos de grupos funcionais formados pela oxidação: ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres, lactonas, entre outros. Por isso, são observadas, no espectro de infravermelho, em um intervalo largo de números de onda ($1850 - 1550 \text{ cm}^{-1}$) [67, 70], onde uma banda nesta região pode abranger diferentes grupos funcionais sobrepostos.

A Figura 5.1 faz uma comparação de dois espectros no infravermelho completos do PEAD no tempo zero e com 5568 horas de tratamento térmico à temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesta figura fica evidente a formação das bandas características de carbonila, no PEAD submetido ao tratamento térmico a 80°C por 5568 horas. A altura do pico desta banda, localizado em 1715 cm^{-1} , foi utilizado para o cálculo do IC.

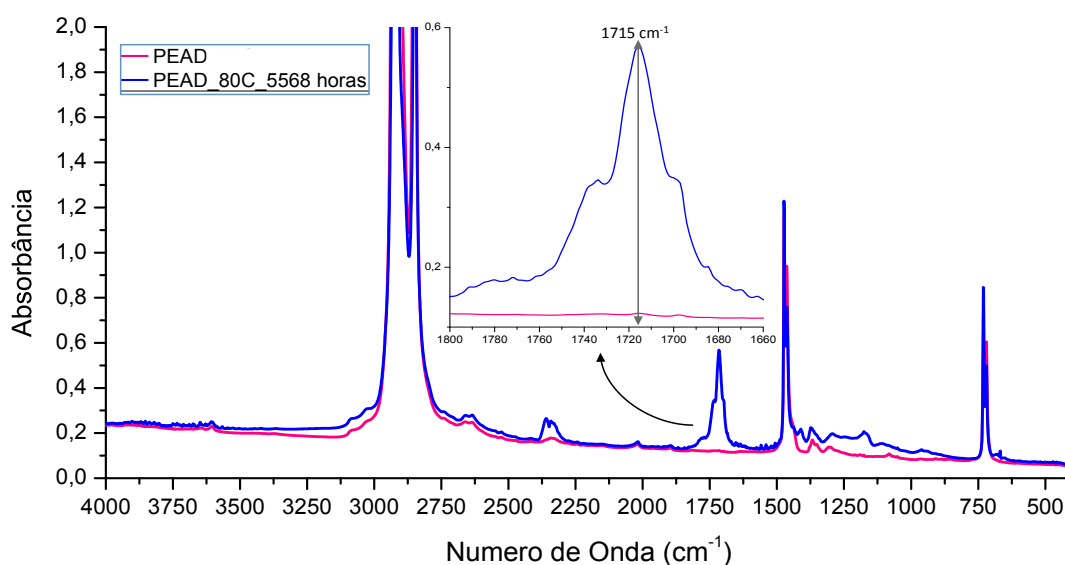


Figura 5.1 – Espectro no infravermelho completo do PEAD no tempo zero e com 5568 horas de tratamento térmico de envelhecimento acelerado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para o cálculo do índice de carbonila (IC) é necessário a utilização de uma banda de referência que se mantenha estável ao longo do processo de degradação do PEAD. No caso do PEAD, existem duas bandas espectrais em formato de duplete que são normalmente utilizadas para este cálculo, localizadas entre os números de onda de 1480 cm^{-1} à 1450 cm^{-1} e 740 cm^{-1} à 710 cm^{-1} , como exemplificado da Figura 5.2. Estas bandas são associadas às vibrações de balanço (do inglês “rocking”) simétrica ou assimétrica de grupos CH_2 , que usualmente são associadas às fases: cristalina (1474 e 730 cm^{-1}) ou amorfa (1464 e 720 cm^{-1}) [67, 109–112].

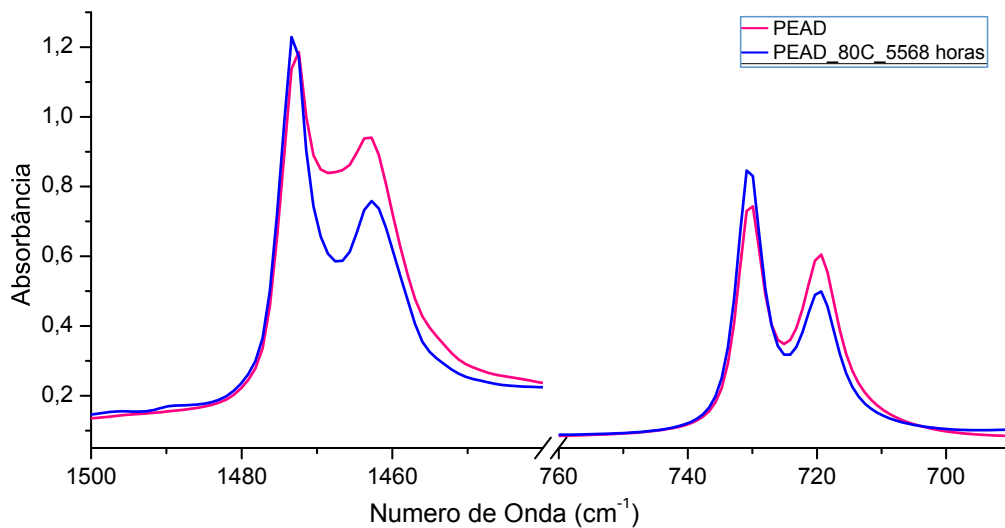


Figura 5.2 – bandas espectrais em formato de duplete associadas a vibração de flexão fases cristalina (1474 e 730 cm^{-1}) e amorfa (1464 e 720 cm^{-1}).

Como a Figura 5.2 sugere, as bandas referentes à fase cristalina são mais estáveis do que aquelas referentes à fase amorfa, pois a altura de seus picos variam menos com o tempo de degradação, em uma mesma amostra analisada. Para confirmar esta suposição, foram medidas as alturas dos quatro picos (1474 , 1464 , 730 e 720 cm^{-1}) em todos os espectros no infravermelho obtidos neste trabalho. A Figura 5.3 apresenta os valores das alturas destes quatro picos para um mesmo corpo de prova de PEAD sem adição de manganês tratado termicamente à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todos os valores das alturas dos picos de referência e de carbonila utilizados para os cálculos de IC foram obtidos a partir de uma linha base. As análises foram realizadas no software Varian Resolutions Pro[®], mesmo software utilizado para obter os espectros.

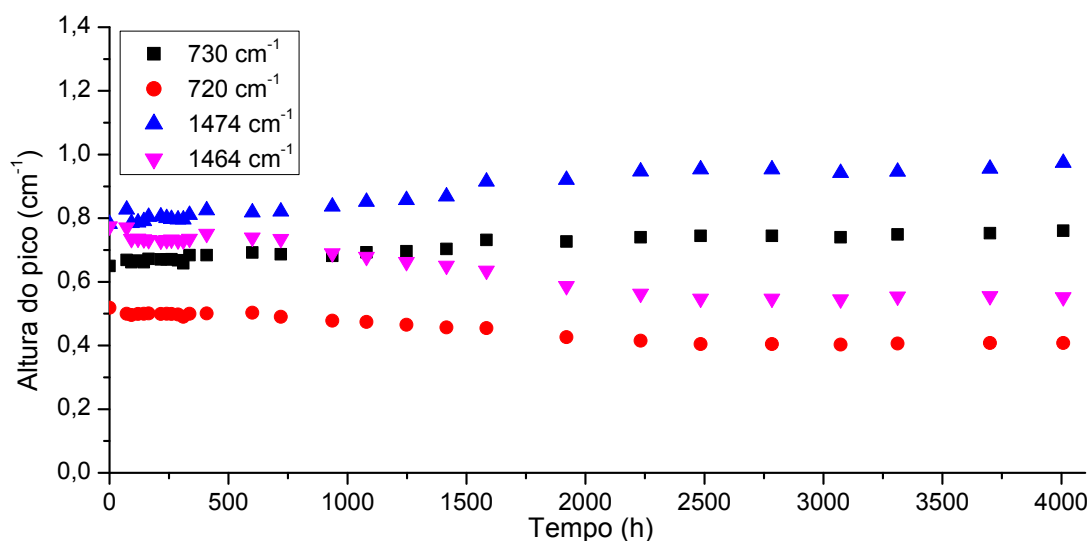


Figura 5.3 – Variação das alturas dos possíveis picos de referência do PEAD sem adição de manganês tratado termicamente à 80 °C, em função do tempo.

Nesta figura pode-se observar que os picos associados às fases cristalina (1474 e 730 cm⁻¹) apresentam uma tendência de aumento durante o tratamento térmico, já picos associados as fases amorfa (1464 e 720 cm⁻¹) apresentaram uma tendência de queda, ambos pouco significativos (queda mais evidente para o pico 1464 cm⁻¹). Estas variações nas alturas dos picos referência indicam que a cristalinidade do PEAD pode ter se alterado durante o processo de degradação.

Curvas similares foram plotadas para todas as formulação avaliadas neste trabalho e a partir dos resultados, optou-se por utilizar como referência o pico localizado a 730 cm⁻¹, pois este apresentou a menor variação de altura ao longo do processo de degradação entre aqueles avaliados. Com isso, calculou-se o IC de acordo com a equação 5.1, onde A_{730} corresponde a intensidade de absorção da banda de referência (altura do pico à 730 cm⁻¹) e A_{BC} corresponde à intensidade de absorção da banda de carbonila (altura do pico de carbonila).

$$IC = A_{BC}/A_{730} \quad (5.1)$$

Os mesmos critérios foram utilizados para o cálculo do IC das formulações com adição de manganês. No entanto, o pico da banda de carbonila, para as formulações com Mn, apresenta um pequeno deslocamento em relação ao pico do PEAD sem adição de Mn, localizado em 1713 cm^{-1} e não à 1715 cm^{-1} . Para evidenciar esta pequena diferença no deslocamento dos picos das bandas de carbonila, com e sem adição de Mn, foi construído um gráfico onde são apresentadas as bandas de carbonila normalizadas do PEAD e PEAD/200Mn envelhecidos termicamente a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 7204 e 1104 horas, respectivamente, como mostrado na Figura 5.4. Para uma visualização mais clara, optou-se por apresentar esta comparação a partir de bandas de carbonila estáveis, mesmo que os tempos de tratamento térmico sejam diferentes.

Nesta figura, pode-se observar que a banda de carbonila do PEAD, sem adição de Mn, apresenta o maior pico localizado à 1715 cm^{-1} e dois “ombros” menores de cada lado. Já para as formulações com Mn, o pico maior está em 1713 cm^{-1} e o pico da lateral à direita é menos evidente, já o pico lateral à esquerda (1738 cm^{-1}) é expressivamente mais alto na formulação com Mn. Estas variações de formatos e posição dos picos de carbonila, com e sem adição de Mn, pode ser explicada a partir do ajuste matemático de deconvolução.

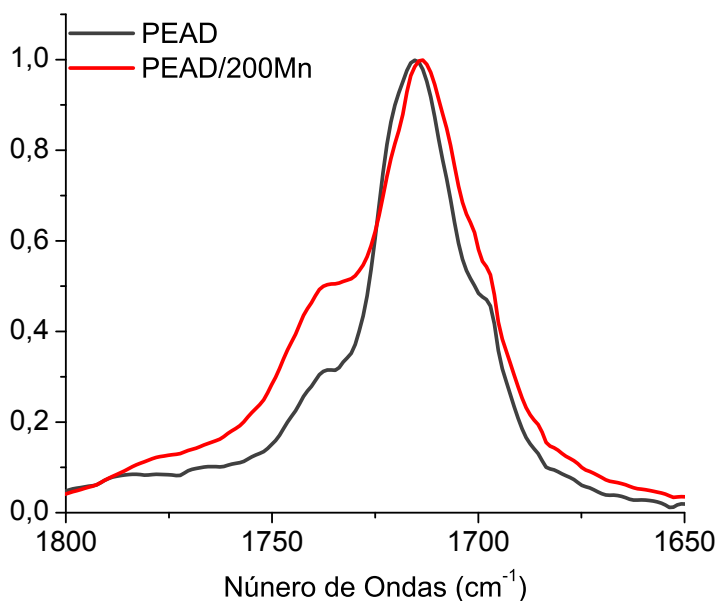


Figura 5.4 - Bandas de carbonila, estáveis e normalizadas, do PEAD e PEAD/200Mn, à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 7204 e 1104 horas, respectivamente

5.1.3 Ajuste matemático de deconvolução

O método, utilizado neste trabalho, para a realização do ajuste matemático (do inglês “*fitting*”) de deconvolução de picos específicos para o pico de carbonila, foi baseado no trabalho realizado por Salvalaggio e colaboradores [70] onde, segundo os autores, para adequada realização deste método é necessário se levar em conta parâmetros como: (a) número de picos que compõem a banda, (b) suas posições e (c) tipo de curva que os descreve (Lorentziana e Gaussiana). Levando isso em consideração, foram realizadas análises no software *Fityk*[®], versão 0.9.8, disponibilizada gratuitamente pelo site oficial [113]. A metodologia desenvolvida para a realização deste ajuste matemático consistiu-se em ajustar uma linha base determinando o início e fim da banda de carbonila, posicionados precisamente em 1800 à 1650 cm^{-1} . Com isso, foram adicionadas curvas Lorentziana ou Gaussiana nos pontos em que, possivelmente, estariam posicionados os picos referentes aos principais grupos funcionais descritos em literatura [70, 71]. Esta análise foi realizada em tempos de tratamento térmico específicos, possibilitando o acompanhamento da degradação em todas as formulações avaliadas neste estudo.

A partir dos resultados de deconvolução, atribuiu-se aos seis principais picos encontrados matematicamente, os principais grupos funcionais presentes na banda de carbonila do PEAD relatados em literatura, como mostra a Tabela 5.2. Esta tabela também apresenta os valores das absorvidades molares, que permitem o cálculo das concentrações dos grupos funcionais segundo a equação de Lambert-Beer (equação 3.1).

Tabela 5.2 – Grupos funcionais suas respectivas posições [58, 71]

Grupo funcional	Posição (cm^{-1})	Contribuição Lorentziana(%)	Absortividade molar ($\text{mol}^{-1}\text{L.cm}^{-1}$)
Cetona conjugada	1698	90 – 94	-
Ácido Carboxílico	1707	90 – 94	680 ^a
Cetona	1714	85 – 90	350 ^a
Aldeído	1722	90 – 93	155 ^b
Ester	1738	85 – 95	500 ^a
Lactona	1775	90 – 94	720 ^a

a: Gardette e colaboradores [58]

b: Yagoubi e colaboradores [71]

A Figura 5.5 mostra um exemplo dos resultados obtidos, através do ajuste matemático de deconvolução, para as bandas de carbonilas, estáveis e normalizadas, do PEAD e PEAD/200Mn envelhecidos termicamente à 70 °C por 7204 e 1104 horas, respectivamente.

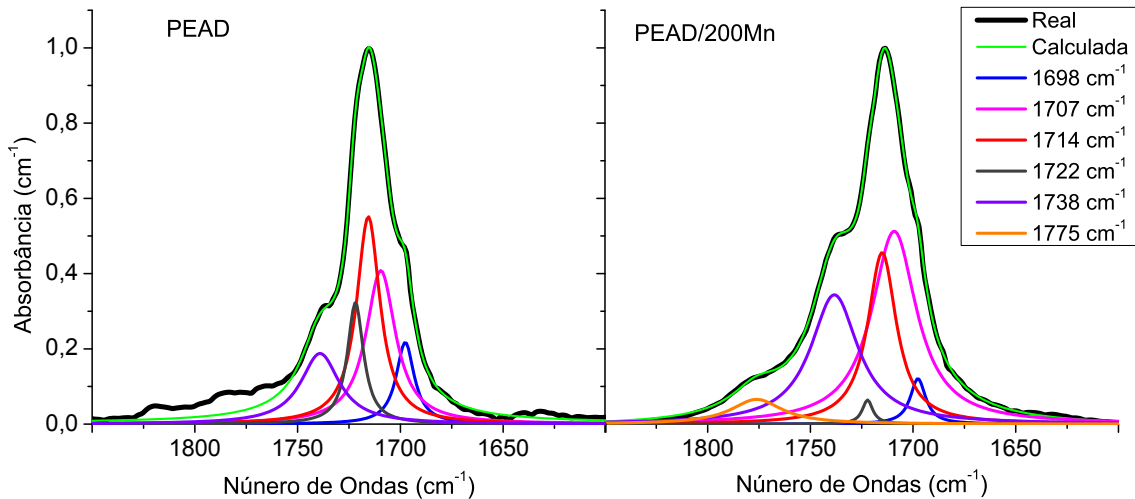


Figura 5.5 – Ajuste matemático de deconvolução das bandas de carbonila, estáveis e normalizadas, do PEAD e PEAD/200Mn.

A Figura 5.5 permite observar que o ajuste matemático foi realizado de maneira adequada, pois as curvas reais e calculadas praticamente se sobrepõem, para as duas formulações. Além disso, observa-se que, os mesmos picos, isto é, picos localizados nas mesmas posições do espectro, apresentam intensidades diferentes nas duas formulações apresentadas, caracterizados por alturas diferentes, principalmente os picos referentes aos grupos de aldeídos e ésteres localizados à 1722 cm^{-1} e 1738 cm^{-1} , respectivamente. Isto indica que, a ação do pró-degradante Mn de acelerar a decomposição dos hidroperóxidos presentes no PEAD, gerando uma maior concentração de radicais peroxila ($\text{POO}\cdot$) e alcoxila ($\text{PO}\cdot$), pode ter influenciado na formação dos diferentes grupos funcionais com carbonilas em suas estruturas, isto é, a adição de Mn influencia na formação dos produtos gerados pela degradação do PEAD. Este comportamento pode explicar os diferentes formatos das bandas de carbonila e a pequena variação da posição dos picos utilizado para o cálculo do índice de carbonila (IC) das formulações de PEAD, com e sem adição de Mn, como discutida anteriormente.

5.2 Avaliação da influência da concentração de manganês na termo-degradação abiótica do polietileno de alta densidade

O estudo que avaliou a influência da concentração de manganês na termo-degradação abiótica do polietileno de alta densidade (PEAD), foi realizado através do acompanhamento, ao longo do tempo e em três temperaturas (60, 70 e 80 °C), das alterações nas propriedades de interesse do PEAD sem aditivos e com 50, 200 e 400 ppm de manganês, denominados da seguinte forma: PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn.

Este acompanhamento foi conduzido de modo que fosse possível avaliar a formação de grupos funcionais, produtos da degradação, por espectroscopia no infravermelho (FTIR); a variação da massa molar por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e ensaios de tração para avaliar as propriedades mecânicas, com o objetivo de estabelecer uma possível relação entre os efeitos causados pela degradação, detectados pelas diferentes técnicas de caracterização. Para isso, foram realizados ensaios de tração, FTIR e SEC em todas as formulações no denominado “tempo zero”, isto é, amostras sem tratamento térmico prévio, para que assim fosse possível uma comparação com os resultados obtidos ao longo do tempo de tratamento térmico.

A análise dos espectros de infravermelho de todas as formulações permite observar que a principal alteração ocorreu na região de absorção característica da carbonila (1850 - 1550 cm^{-1}). A partir disso, optou-se por calcular os índices de carbonila (IC) (como descrito na seção 5.1.2) e, inicialmente, analisar os principais resultados destes cálculos, associados às reações de oxidação propostas em literatura, para que, em uma segunda etapa, uma análise mais profunda pudesse ser realizada a partir do ajuste matemático de deconvolução (como descrito na seção 5.1.3).

Os resultados dos IC são apresentados nas Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5, para as temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C, respectivamente, onde é possível observar que, para as formulações com adição de Mn, os resultados de IC deixaram de ser coletados em tempos menores do que os tempos para o PEAD sem aditivos. Isto ocorreu devido à ruptura dos filmes fragilizados pela degradação, impossibilitando a realização segura dos ensaios de FTIR.

Tabela 5.3 – Índice de carbonila por tempos de tratamento térmico à 60°C

Tempo (h)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
0	0	0	0	0
984	0	0,118 ± 0,09	0,146 ± 0,14	0,681 ± 0,48
1104	0	0,229 ± 0,18	0,463 ± 0,21	0,984 ± 0,40
1320	0	0,548 ± 0,16	1,011 ± 0,10	1,253 ± 0,05
1460	0	0,695 ± 0,13	1,162 ± 0,05	1,273 ± 0,02
1630	0	0,822 ± 0,10	1,228 ± 0,14	1,288 ± 0,04
1800	0	0,870 ± 0,07	1,225 ± 0,06	1,285 ± 0,03
1968	0	0,910 ± 0,06	1,222 ± 0,01	1,259 ± 0,04
2610	0	0,919 ± 0,03	1,184 ± 0,01	1,241 ± 0,04
3456	0	0,918 ± 0,02	1,166 ± 0,02	1,229 ± 0,06
3700	0	0,917 ± 0,02	1,167 ± 0,02	1,300 ± 0,06
4704	0	0,906 ± 0,03	1,155 ± 0,003	1,217 ± 0,06
6000	0	0,887 ± 0,02	1,132 ± 0,007	1,152 ± 0,03
7204	0,016 0,001	-	-	-
7752	0,019 0,001	-	-	-
8376	0,033 0,001	-	-	-
8928	0,045 0,001	-	-	-
9744	0,060 0,001	-	-	-

Tabela 5.4 – Índice de carbonila por tempos de tratamento térmico à 70°C.

Tempo (h)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
0	0	0	0	0
288	0	0,053 ± 0,07	0,206 ± 0,18	0
330	0	0,135 ± 0,13	0,331 ± 0,32	0
384	0	0,246 ± 0,21	0,563 ± 0,31	0
456	0	0,462 ± 0,19	0,906 ± 0,09	0,294 ± 0,23
500	0	0,577 ± 0,17	1,066 ± 0,04	0,520 ± 0,39
624	0	0,790 ± 0,16	1,264 ± 0,03	1,208 ± 0,12
672	0	0,860 ± 0,13	1,297 ± 0,01	1,313 ± 0,05
720	0	0,915 ± 0,17	1,315 ± 0,01	1,348 ± 0,02
984	0	1,051 ± 0,12	1,302 ± 0,01	1,319 ± 0,04
1104	0	1,086 ± 0,04	1,315 ± 0,01	1,337 ± 0,06
2610	0	1,055 ± 0,01	1,252 ± 0,01	1,265 ± 0,03
3168	0,028 ± 0,02	1,054 ± 0,02	1,264 ± 0,01	1,264 ± 0,01
3456	0,043 ± 0,02	1,052 ± 0,01	1,262 ± 0,01	1,262 ± 0,03
3700	0,052 ± 0,03	1,053 ± 0,01	1,262 ± 0,01	1,262 ± 0,03
4080	0,058 ± 0,03	1,052 ± 0,01	1,262 ± 0,01	1,262 ± 0,03
4392	0,064 ± 0,03	-	-	-
4704	0,073 ± 0,04	-	-	-
5040	0,084 ± 0,04	-	-	-
5352	0,104 ± 0,05	-	-	-
5736	0,113 ± 0,04	-	-	-
6000	0,138 ± 0,06	-	-	-
6500	0,182 ± 0,07	-	-	-
7204	0,225 ± 0,08	-	-	-

Tabela 5.5 – Índice de carbonila por tempos de tratamento térmico à 80°C.

Tempo (h)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
0	0	0	0	0
72	0	0,401 ± 0,11	0,710 ± 0,10	1,084 ± 0,10
92	0	0,618 ± 0,11	1,081 ± 0,03	1,306 ± 0,06
120	0	0,756 ± 0,10	1,248 ± 0,03	1,468 ± 0,04
144	0	0,895 ± 0,11	1,353 ± 0,02	1,510 ± 0,03
164	0	0,967 ± 0,09	1,432 ± 0,01	1,522 ± 0,04
216	0	1,113 ± 0,07	1,499 ± 0,01	1,507 ± 0,03
310	0	1,203 ± 0,05	1,488 ± 0,01	1,479 ± 0,03
336	0	1,219 ± 0,04	1,487 ± 0,01	1,470 ± 0,04
936	0,024 ± 0,03	1,203 ± 0,03	1,362 ± 0,01	1,358 ± 0,03
1080	0,089 ± 0,01	1,198 ± 0,03	1,352 ± 0,01	1,345 ± 0,03
1248	0,128 ± 0,01	1,185 ± 0,01	1,334 ± 0,01	1,333 ± 0,04
1416	0,156 ± 0,02	1,162 ± 0,01	1,325 ± 0,02	1,319 ± 0,03
1584	0,206 ± 0,02	1,165 ± 0,02	1,314 ± 0,01	1,312 ± 0,03
1920	0,338 ± 0,04	1,154 ± 0,02	1,323 ± 0,02	1,298 ± 0,04
2232	0,448 ± 0,04	1,150 ± 0,02	1,290 ± 0,01	1,289 ± 0,04
2784	0,544 ± 0,01	1,151 ± 0,01	1,289 ± 0,02	1,290 ± 0,04
3700	0,570 ± 0,01	1,140 ± 0,02	1,249 ± 0,02	1,279 ± 0,02
4008	0,565 ± 0,01	1,125 ± 0,01	1,243 ± 0,01	1,271 ± 0,02
4320	0,573 ± 0,01	1,105 ± 0,01	1,233 ± 0,01	1,267 ± 0,02
5568	0,502 ± 0,01	1,079 ± 0,01	1,197 ± 0,02	1,233 ± 0,02

Deve-se ressaltar que, principalmente à temperatura de 60°C e para o PEAD, foram realizados ensaios em tempos de tratamento térmico em que não foi possível detectar a banda de carbonila. Isto pode ter ocorrido, devido a fatores inerentes a técnica, consequentes da fina espessura dos filmes (42,02 µm), porém não é possível afirmar que a formação de carbonila não tenha se iniciado. Para uma análise mais clara dos resultados, estes tempos de tratamento térmico não estão presentes nas tabelas apresentadas nesta discussão, porém é possível encontrar as tabelas completas no Apêndice A. No entanto, todos gráficos aqui apresentados foram gerados a partir das tabelas completas.

Nas três tabelas acima citadas, foram destacados (em negrito) os valores de IC a partir dos quais, não há aumentos significativos nos valores de IC com o tempo de tratamento, ou seja, os IC se tornaram praticamente estáveis. A partir desta estabilização do IC também é possível observar que os valores dos desvios-padrão tendem a diminuir, chegando até, em alguns casos, a estabilizar, isto é, os valores de desvios-padrão são consideravelmente maiores antes que a estabilidade do IC seja atingida.

Estas variações nos desvios-padrão podem ter ocorrido devido, além de fatores inerentes à técnica, a pequenas variações de espessura entre os corpos de prova de uma mesma formulação, isto é, corpos de prova com uma espessura maior podem demorar mais para que a banda de carbonila seja detectada, porém todas atingem um mesmo nível de IC com o decorrer do tratamento térmico, indicando que o nível de degradação atingido não está relacionado com a espessura da amostra, mas sim com outros fatores que serão discutidos com maior profundidade posteriormente.

Para exemplificar este efeito de espessura foi construído um gráfico (Figura 5.6) focando a região onde o aumento do IC aconteceu para a amostra PEAD/400Mn_60°C, em que, os valores de IC dos três corpos de prova são apresentadas separadamente, em vez do valor médio e seu desvio, como apresentados na Figura 5.6. Neste gráfico fica claro que a amostra com a maior espessura (42,02 μm) levou um tempo maior para atingir o nível de IC estável.

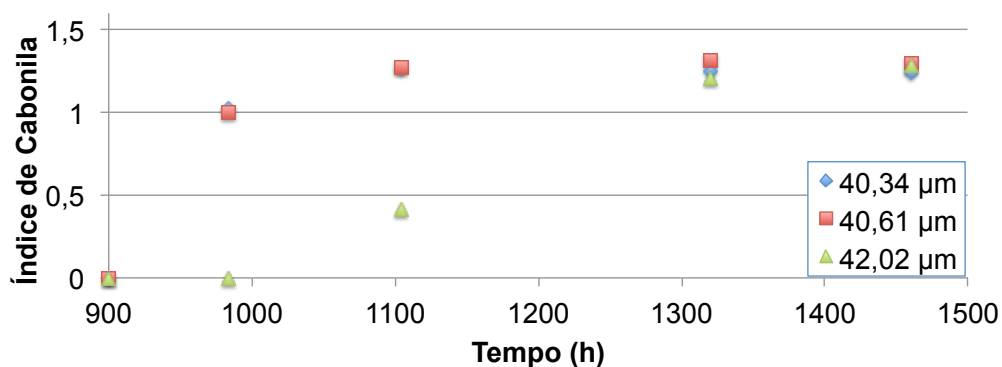


Figura 5.6 – Variação do IC em função da espessura da amostra.

Estes comportamentos, tanto da estabilização do IC como do desvio-padrão, ficam mais claros quando os dados das Tabelas são apresentados em forma de gráficos, como mostrados na Figura 5.7, onde fica evidente esta diminuição do desvio-padrão com a estabilização do IC, nas três temperaturas avaliadas. Este efeito pode ser observado em todas as formulações com adição de Mn, nas três temperaturas avaliadas. Para o PEAD sem adição de Mn, a estabilização do IC só foi atingida quando tratado termicamente a 80°C e em níveis de IC expressivamente menores aos atingidos pelas formulações com adição de Mn, indicando a efetividade do Mn, na forma de estearato de Mn, em promover a degradação do PEAD.

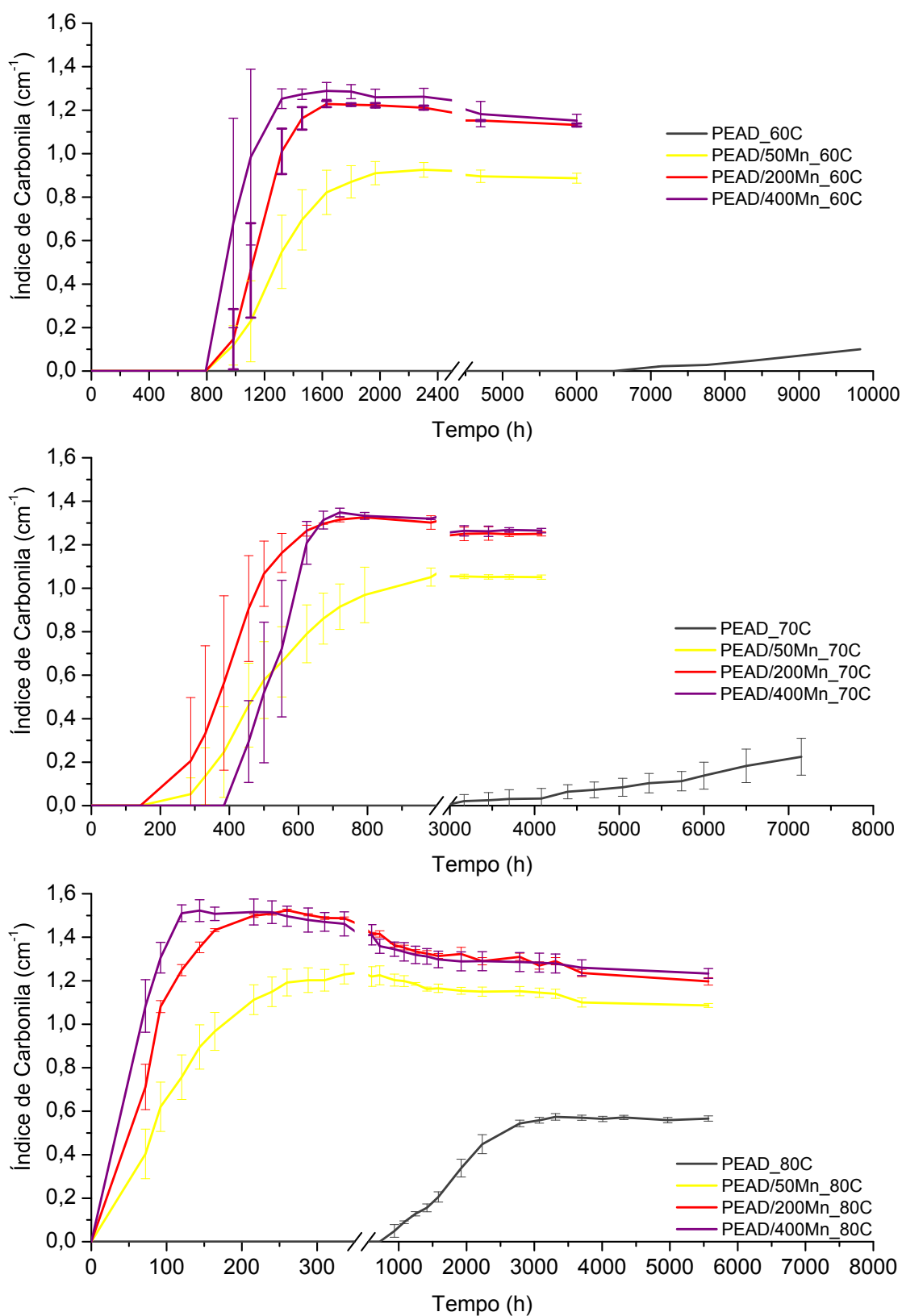


Figura 5.7 – Índice de Carbonila em função do tempos de tratamento térmico a 60, 70 e 80°C, quebra de escala em 2500, 1000 e 400 horas, respectivamente.

Para uma análise adequada dos resultados apresentados na Figura 5.7, é importante ressaltar a necessidade de se introduzir uma quebra na escala do tempo, em diferentes tempos para as três temperaturas. Este artifício gráfico foi utilizado para possibilitar a visualização adequada de todas as formulações em um único gráfico, de maneira que os valores de IC das formulações com adição de Mn, obtidos em tempos expressivamente menores que o PEAD, fossem destacados. Estas observações mostram claramente que é possível acelerar o processo de degradação do PEAD através da adição de manganês em qualquer concentração aqui avaliada, caracterizado pelos menores tempos para se atingir maiores níveis de IC. Com isso, pode-se considerar que o Mn atua como pró-degradante, pois os resultados indicam que sua adição, promove um nível de oxidação, e por consequência, degradação superior. Estes comportamentos também foram observados por Jakubowicz e colaboradores [7], Fontanella e colaboradores [6] e Babetto [46].

Para explicar os principais mecanismos das reações de oxidação envolvidas no processo de degradação do PEAD na presença de Mn a Figura 5.8 foi elaborada a partir de diferentes estudos [4, 30, 31, 58, 62, 75].

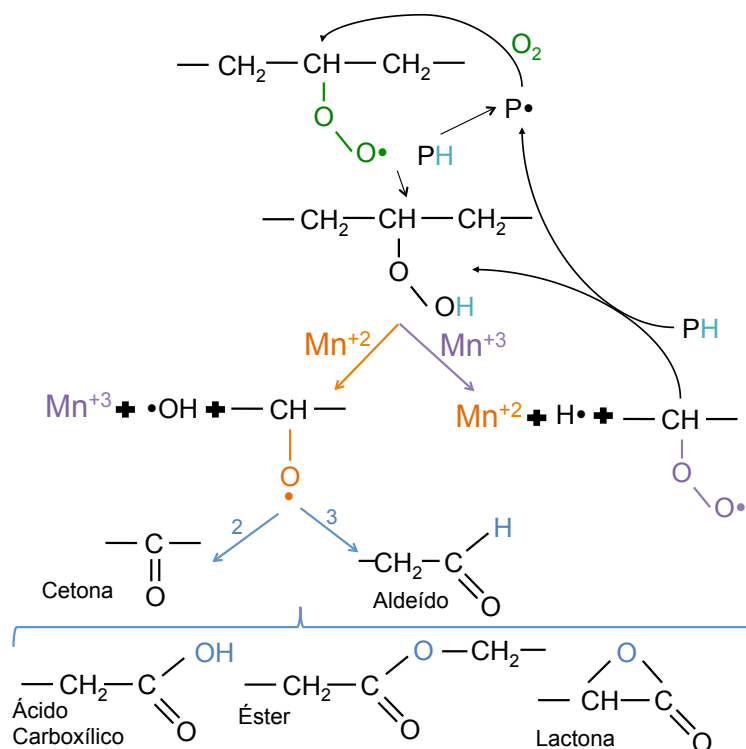


Figura 5.8 – Esquema simplificado das principais reações de oxidação do PEAD na presença de manganês [autoral].

Nesta figura, pode-se observar que o Mn atua na reação de decomposição dos hidroperóxidos (POOH), gerando radicais peroxilas (POO•) e alcoxila (PO•). Os radicais peroxilas podem se estabilizar formando novos hidroperóxidos, através da abstração de um hidrogênio de uma cadeia polimérica próxima, gerando um novo macrorradical (P•) que, ao reagir com oxigênio, forma outro radical peroxila, tornando o processo cíclico. Com isso, pode-se presumir que o Mn, ao acelerar a decomposição dos hidroperóxidos, promove a formação de uma maior concentração de hidroperóxidos, tornando o processo de degradação mais rápido e intenso.

Já os radicais alcoxila, também produtos da decomposição dos hidroperóxidos, podem se estabilizar por três principais rotas, como mostra a Figura 3.10. Nesta tese, a degradação foi acompanhada através da banda de carbonila, portanto a Figura 5.8 apenas apresenta as rotas dois e três, isto é, rotas nas quais grupos funcionais com carbonila são formadas. Esta figura ilustra, de maneira resumida, o que os diferentes autores descrevem em seus estudos [58–64], isto é, radicais alcoxila (PO•) podem se estabilizar formando, principalmente, aldeídos ou cetonas. No entanto, ácidos carboxílicos, ésteres ou lactonas também podem ser formados. Como sugerido anteriormente, o Mn pode promover uma maior formação de hidroperóxidos, que conseqüentemente aumentam a formação de radicais alcoxila, aumentando assim a concentração de grupos funcionais como carbonila. Este comportamento pode explicar os maiores índices de carbonilas detectados pelo FTIR quando o Mn é adicionado ao PEAD, em qualquer concentração avaliada.

Este efeito provocado pela adição de Mn de acelerar consideravelmente a degradação do PEAD pode ser confirmada através de ensaios mecânicos de tração, onde, em todas as temperaturas avaliadas, as formulações com adição de Mn apresentaram quedas nos valores de porcentagem de alongamento na ruptura (% Along.Rup) em tempos expressivamente menores que as obtidas pelo PEAD sem adição de Mn, como apresentado na Figura 5.9. Esta propriedade mecânica indica não só a viabilidade do uso mas também a vida útil de filmes produzidos com os materiais estudados neste trabalho, além de ser a propriedade mecânica mais sensível aos efeitos da degradação.

A avaliação destas curvas (Figura 5.9) permite observar semelhanças com as curvas da Figura 5.7, como da necessidade de se utilizar quebra de escala. Os gráficos apresentados nesta figura foram gerados a partir de um acompanhamento semelhante ao realizado para os ensaios de FTIR e as tabelas com os resultados são apresentadas no Apêndice B.

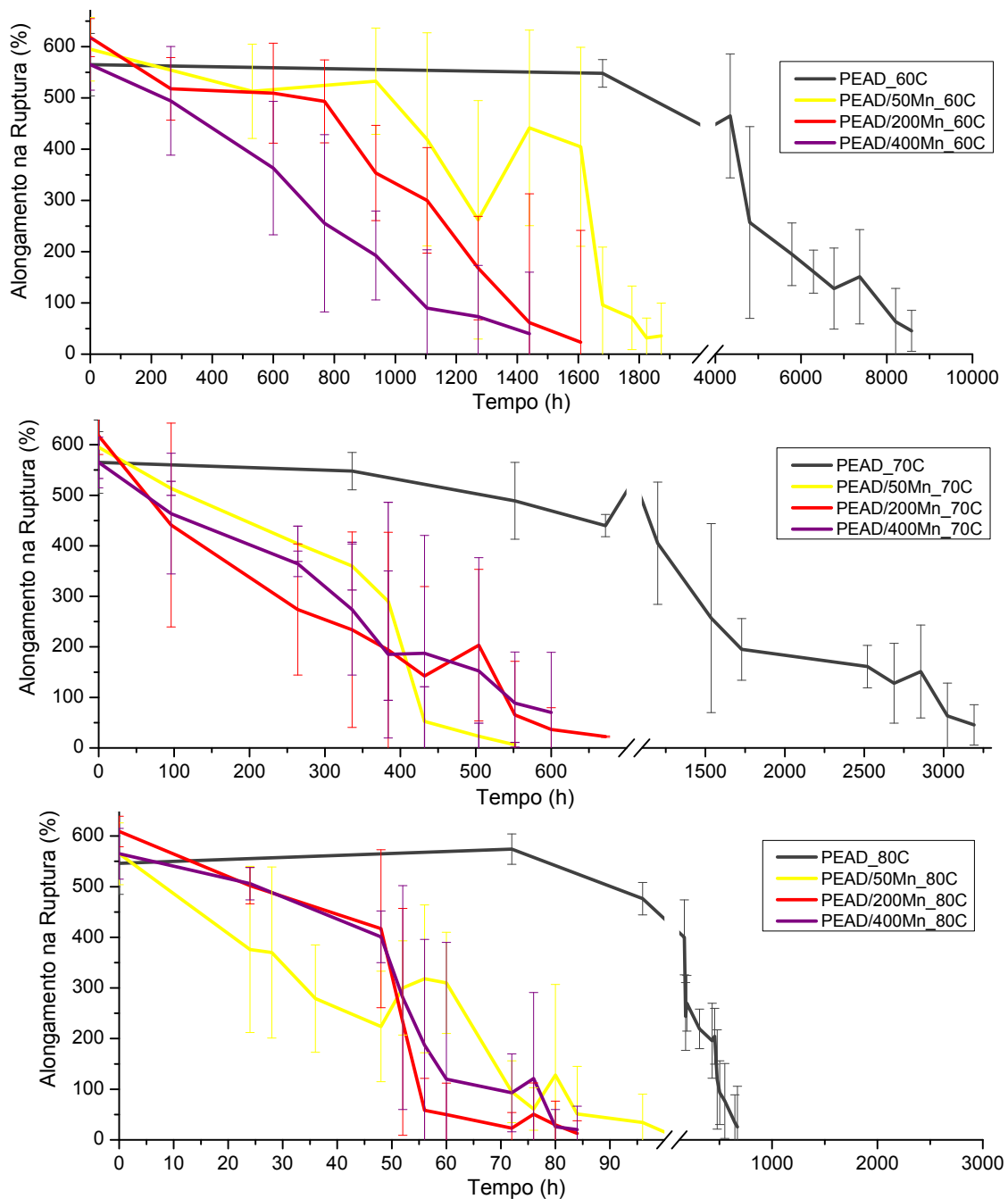


Figura 5.9 – Porcentagem de alongamento na ruptura em função do tempos de tratamento térmico a 60, 70 e 80°C.

Para que a influência da temperatura de tratamento térmico, nos filmes de PEAD, associada aos efeitos da concentração de Mn, pudessem ser claramente avaliados, foram construídos gráficos (Figura 5.10) que apresentam os valores de IC ou % Along.Rup ao longo do tempo, para as formulações com diferentes concentrações de Mn (50, 200 e 400 ppm), nas três temperaturas.

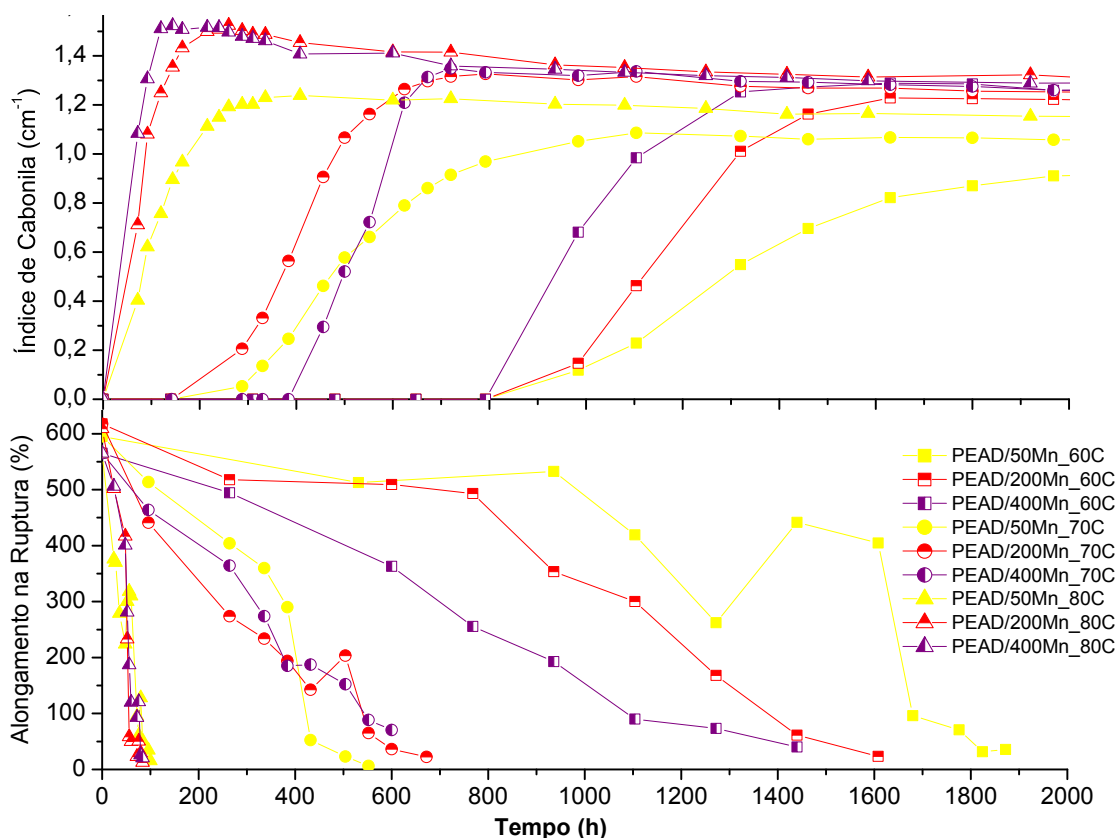


Figura 5.10 – Variação de (a) Índice de Carbonila e (b) alongamento na ruptura com o tempo para as composições PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn.

Quando compara-se os resultados de IC com aqueles de % Along.Rup (Figura 5.10), pode-se observar que, em todas as temperaturas, quando o IC se estabiliza, a redução da propriedade de % de alongamento na ruptura (% Along.Rup), em relação aos valores iniciais, é de aproximadamente 85%. Isto pode ser explicado pelo fato de que o alongamento na ruptura apresenta uma maior sensibilidade às falhas geradas pelo processo de degradação, isto é, qualquer mínima concentração de defeitos, de superfície ou não, introduzida nos filmes pela degradação, pode promover a sua ruptura. Este efeito também explica a grande variação nos resultados de % Along.Rup, consequentemente valores expressivos de desvios-padrão, exemplificado pelo Apêndice C.

A avaliação da Figura 5.10 também permite observar a clara influência do aumento de temperatura em acelerar o processo de degradação do PEAD aditivado com Mn em todas as concentrações avaliadas, destacado pelo menor tempo de indução obtido quanto maior a temperatura de tratamento térmico avaliada. Isto é, quanto maior a quantidade de energia térmica fornecida (maiores temperatura) maiores são as taxas com as quais as reações de abstração de um hidrogênio acontecem, gerando assim uma maior quantidade de hidroperóxidos em um menor tempo. Portanto, quanto maior a temperatura, mais rápido os hidroperóxidos são gerados, mais rápido o Mn atua, promovendo a formação de grupos funcionais com carbonilas presentes em suas estruturas, tais como, ácidos carboxílicos, aldeídos, ésteres, em tempos menores, portanto, reduz o tempo de indução. Estes efeitos, causados pelo aumento de temperatura, promovem o início do aumento do IC em tempos menores, e como consequência, reduções nas propriedades mecânicas, tais como a % Along.Rup, também em tempos menores.

Quando se avalia o efeito da concentração de Mn em uma mesma temperatura, pode-se considerar que, quanto maior a quantidade de Mn disponível (maior concentração), maior a probabilidade da interação com os hidroperóxidos acontecer, promovendo assim as reações de oxidação (degradação) a partir dos radicais alcóxila ($PO\bullet$) e peróxila ($POO\bullet$), formando as carbonilas. Este efeito pode explicar outras observações feitas através da análise da Figura 5.10, isto é, para a formulação PEAD/50Mn, os índices de carbonilas se estabilizaram, além de em tempos maiores, em níveis de IC relativamente menores que os alcançados pelas formulações PEAD/200Mn e PEAD/400Mn, e este efeito é minimizado com o aumento da temperatura, desencadeando os efeitos acima descritos. Este comportamento indica que, mesmo em concentrações relativamente baixas de Mn (50ppm), este pró-degradante promove a degradação do PEAD, porém os resultados de FTIR sugerem que, os níveis de degradação atingidos por esta formulação (PEAD/50Mn) sejam inferiores aos das formulações PEAD/200Mn e PEAD/400Mn, para as temperaturas avaliadas.

Já as formulações PEAD/200Mn e PEAD/400Mn alcançaram níveis de IC similares, nas três temperaturas (Figura 5.10), indicando que a partir de uma determinada concentração, mesmo que haja uma maior disponibilidade do pró-degradante Mn, a sua interação com o hidroperóxido pode ser limitada por outros fatores, como por exemplo a própria concentração de hidroperóxido disponível. Isto é, o efeito da concentração de Mn na eficiência da degradação pode apresentar um valor máximo e, a partir deste valor, o aumento da concentração de Mn não apresentaria benefícios expressivos em relação aos níveis de degradação alcançados pelo PEAD. Para confirmar se a maior concentração de Mn adicionada ao PEAD promoveu maiores níveis de degradação, isto é, uma maior redução na massa molar, foram realizados ensaios de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Os resultados serão discutidos com maior profundidade posteriormente.

Observa-se também pela Figura 5.10 e Tabelas 5.5 e 5.3 que, para as temperaturas de 80°C e 60°C, independente na concentração de Mn adicionada, a formação de carbonila foi detectada com 72 e 984 horas de tratamento térmico, respectivamente. Já para a temperatura de 70°C, este tempo de indução variou com a concentração de Mn, de 288 a 456 horas. Em relação ao tempo para que se atinja a estabilidade do IC, tanto à 80°C quanto à 70°C, as formulações PEAD/200Mn e PEAD/400Mn estabilizaram em tempos próximos. Já a formulação PEAD/50Mn atingiu a estabilidade do IC em tempos expressivamente maiores que as outras duas formulações, o que indica que a taxa com a qual a degradação do PEAD ocorre é influenciada pela concentração de Mn adicionada a ele.

Estas taxas de degradação foram calculadas a partir das inclinações das retas que representam este intervalo de tempo, entre início e estabilização do IC, para as formulações com ou sem adição de Mn ao PEAD, e estão apresentadas na Tabela 5.6. O mesmo procedimento foi realizado para a propriedade mecânica de porcentagem de alongamento na ruptura (% Along.Rup). A Figura 5.11 exemplifica como estas curvas foram determinadas para o IC na formulação PEAD e para % Along.Rup com a formulação PEAD/200Mn.

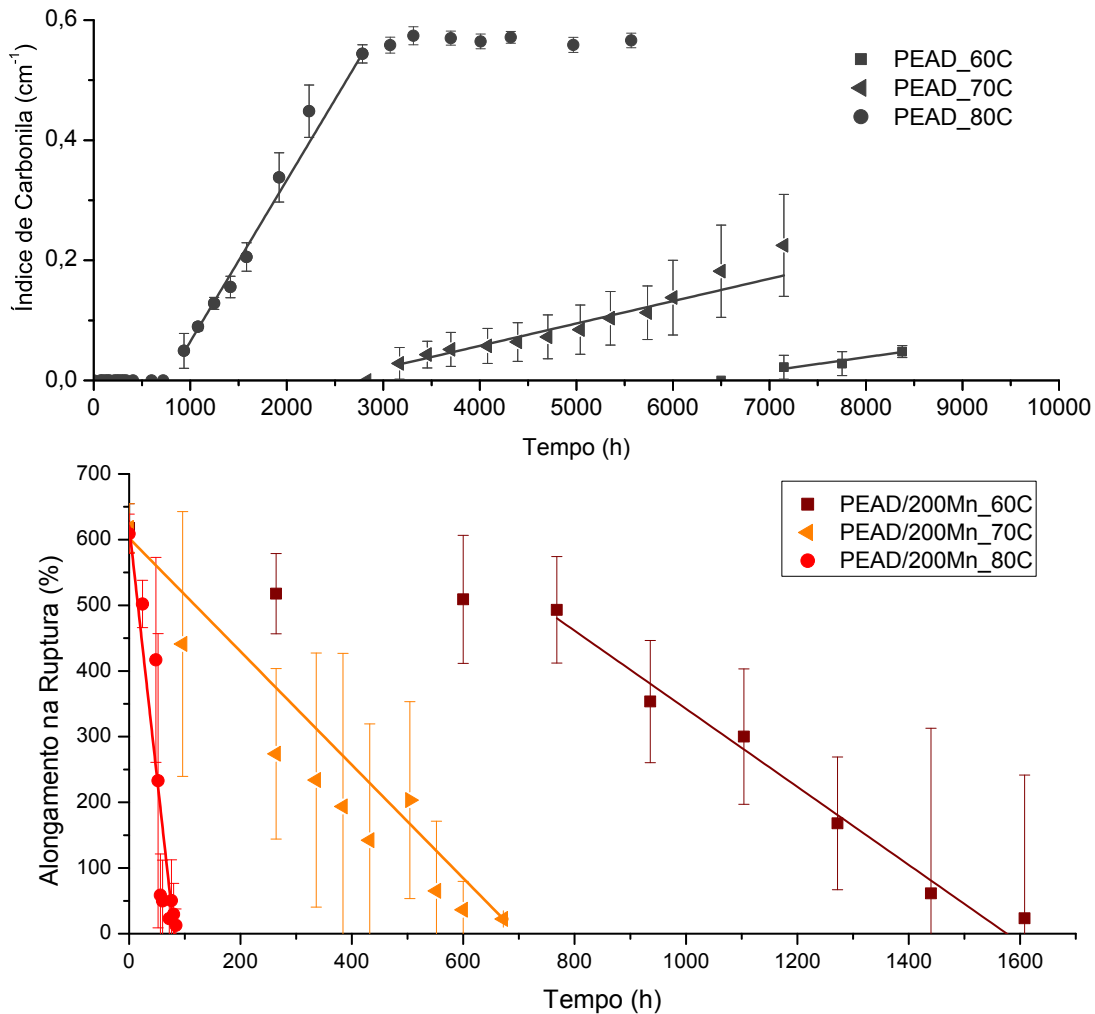


Figura 5.11 – Curvas de índice de carbonila e porcentagem de alongamento na ruptura, com as retas que descreve as taxas.

Tabela 5.6 – Equações das retas ($y = ax + b$) que descrevem as inclinações das curvas de IC para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn.

Índice de Carbonila (IC)				
Temperatura (°C)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
60	$y = 0,00001x - 0,11$	$y = 0,001x - 0,78$	$y = 0,0021x - 1,97$	$y = 0,0025x - 1,75$
70	$y = 0,00005x - 0,16$	$y = 0,0019x - 0,45$	$y = 0,0039x - 0,91$	$y = 0,005x - 1,95$
80	$y = 0,0003x - 0,21$	$y = 0,005x + 0,10$	$y = 0,0113x - 0,16$	$y = 0,013x + 0,05$
% de Alongamento na Ruptura (%Along.Rup)				
Temperatura (°C)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
60	$y = - 0,063x + 584$	$y = - 0,52x + 1029$	$y = - 0,57x + 911$	$y = - 0,40x + 576$
70	$y = - 0,13x + 472$	$y = - 1,13x + 643$	$y = - 0,80x + 543$	$y = - 0,84x + 554$
80	$y = - 0,88x + 562$	$y = - 5,3x + 532$	$y = - 8,01x + 640$	$y = - 8,44x + 712$

A partir das equações apresentadas na Tabela 5.6, em que os valores das constantes **a** de cada equação representam as taxas com a quais as carbonilas foram formadas durante os processos de degradação termo-oxidativa, isto é, taxas de oxidação, foram construídos gráficos (Figura 5.12) em um mesmo intervalo de tempo (valores iguais de **x** para todas as equações) e obteve-se os valores de **y**, que representam os valores dos índices de carbonila. A geração destas curvas teve como objetivo avaliar a influência da concentração de Mn e da temperatura no processo degradativo do PEAD. Devido às expressivas diferenças nas taxas de formação de carbonila (valores de **a**), com e sem adição de Mn, os gráficos foram construídos separadamente. Este comportamento evidencia que, a adição de Mn ao PEAD acelera significativamente a sua degradação.

Curvas similares foram geradas a partir das equações de porcentagem de alongamento na ruptura e as observações em relação aos efeitos de concentração de Mn e da temperatura no processo degradativo do PEAD, com e sem adição de Mn, nesta propriedade foram similares aos observados para o índice de carbonila apresentados na Figura 5.12.

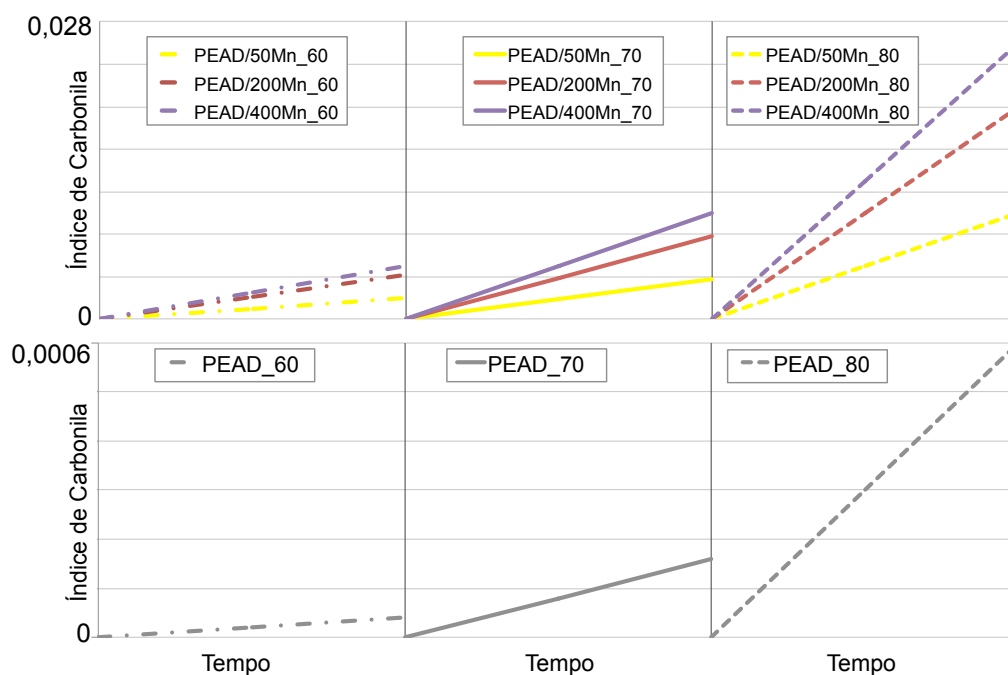


Figura 5.12 – Curvas que descrevem as equações de ajustes das taxas de oxidação, em um mesmo intervalo de tempo, para o PEAD, sem e com pró-degradante, em concentrações variantes (50, 200 e 400 ppm).

A análise destas curvas (Figura 5.12) permite observar que, o aumento da concentração de Mn acelera o processo de degradação do PEAD, evidenciado pelo aumento nas inclinações das retas, em todas as temperaturas avaliadas. Já para a % Along.Rup, este efeito é menos evidente (valores de a próximos), como mostra a Tabela 5.6. Além disso, esta figura também indica que, o aumento da temperatura apresenta uma maior influencia em acelerar o processo de degradação do que a concentração de Mn. Este efeito de temperatura é ainda mais evidente na análise do PEAD sem adição de Mn.

Portanto, a partir dos resultados dos ensaios de tração e espectroscopia na região do infravermelho pode-se concluir que, não somente a presença de manganês (Mn) no PEAD, mas também o aumento da sua concentração e da temperatura de tratamento térmico, podem acelerar o processo termo-oxidativo de degradação do PEAD.

Além disso, é importante ressaltar que os níveis de índice de carbonila alcançados são expressivamente diferentes na presença ou ausência de Mn (Figura 5.7), indicando uma maior de degradação do PEAD quando aditivado com Mn, pois maiores valores de IC indicam que a concentração dos produtos de degradação gerados é maior. No entanto, a influência da concentração de Mn, nos níveis de degradação atingidos pelo PEAD, apresentou uma menor relevância, pois os níveis de carbonila atingidos são similares, principalmente nas concentrações de 200 e 400 ppm.

Este comportamento fica mais evidente quando compara-se as bandas de carbonilas obtidas pelas formulações (PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn) ao longo do tempo de tratamento térmico, como ilustrado na Figura 5.13. Nesta figura, fica claro que, tanto o nível (altura do pico) de carbonila atingido, como o formato da banda, se alteram com a adição de Mn ao PEAD. No entanto, a concentração de Mn apresenta uma menor influência no formato da banda de carbonila. Estas alterações nos formatos das bandas de carbonila do PEAD, com e sem adição de pró-degradante, também foram apresentadas por Orden [63]. No entanto, neste trabalho os autores utilizaram o pró-degradante comercial d2wTM, em uma única concentração, 2% em massa.

Características como: formato e altura da banda de carbonila são resultados das diferentes concentrações dos principais produtos formados pela degradação do PEAD, os grupos funcionais, tais como cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, entre outros. Isto indica que, a adição de Mn resultou em concentrações de cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, etc., diferentes das obtidas pelo PEAD sem adição de Mn. Este efeito também foi relatado por Orden [63] quando o d2wTM foi adicionado.

Para que os picos dos diferentes produtos da degradação, que compõem a banda de carbonila, possam ser analisados separadamente é necessário a realização do ajuste matemático de deconvolução, como explicado na seção 5.1.3.

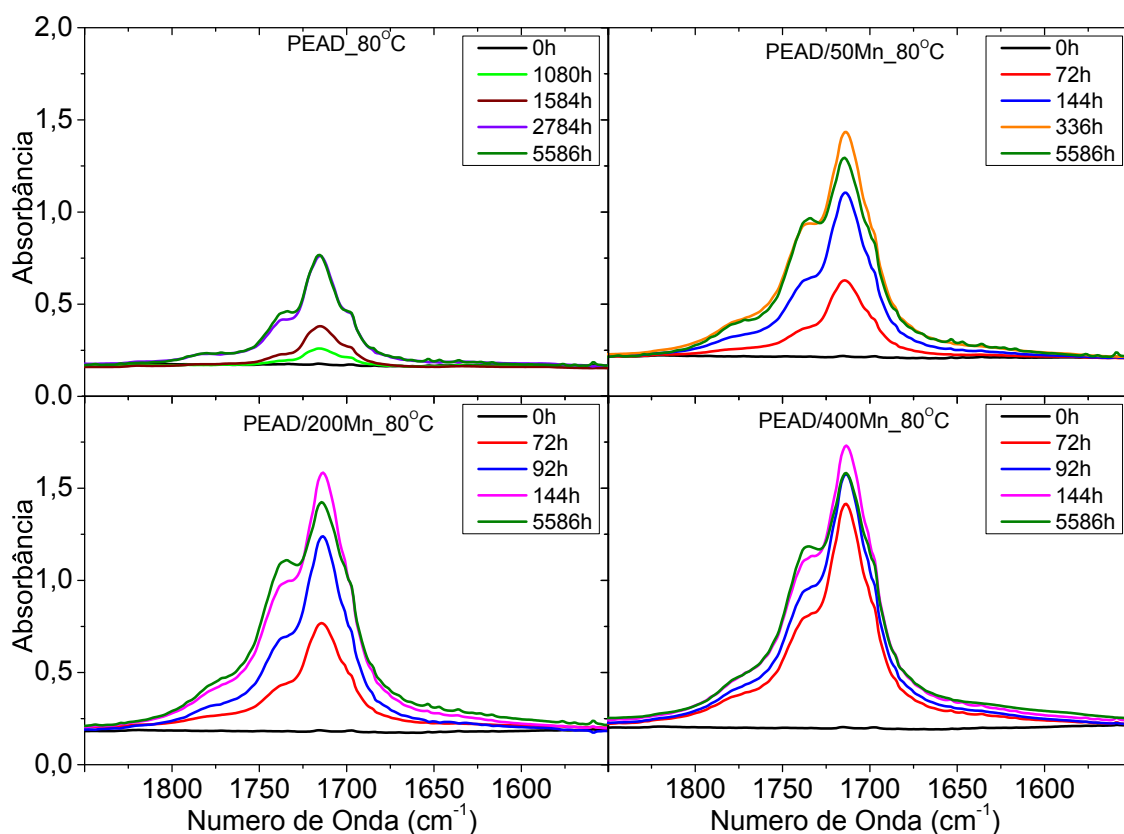


Figura 5.13 – Bandas de carbonila do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn em diferentes tempos de tratamento térmico a 80 °C.

A análise da Figura 5.13 também permite observar que, em um mesmo tempo de tratamento térmico, como por exemplo, em 72 horas (curvas vermelhas), o aumento de concentração de Mn gerou bandas de carbonilas mais altas, indicando que uma maior concentração de grupos funcionais foi gerado para um mesmo tempo de degradação. Porém, quando compara-se as bandas a 5586 horas (curvas verdes), estas curvas apresentam alturas similares independente da concentração de Mn adicionada, indicando que níveis de degradação similares foram atingidos independente da concentração de Mn adicionada, principalmente quando se comparam as formulações PEAD/200Mn e PEAD/400Mn. Estas observações corroboram a suposição de que, uma maior concentração de Mn pode aumentar a probabilidade da sua atuação na decomposição dos hidroperóxidos, justamente por estar em uma maior quantidade disperso no filme, isto é, pode atuar em uma maior área ou vizinhança, intensificando assim as reações de oxidação e conseqüentemente na maior concentração de carbonilas formadas. Porém os níveis dos índices de carbonilas atingidos são similares, isto é, a possibilidade da interação com os dos hidroperóxidos pode ter atingido um valor máximo, mesmo que isso ocorra em tempos diferentes para as diferentes concentrações.

A Figura 5.13 também permite a comparação das bandas de carbonila obtidas quando os IC foram considerados praticamente estáveis, isto é, as curvas com 144 horas de tratamento térmico para as formulações PEAD/200Mn e PEAD/400Mn e 336 horas para a PEAD/50Mn (curvas rosa e laranja) com bandas com o mais longo tempo de tratamento térmico, ou seja, as curvas com 5586 horas (curvas verdes). Esta comparação permite observar que o pico mais alto, localizado à 1713 cm^{-1} , apresenta uma ligeira queda, enquanto que o pico relativo aos grupos ésteres (1738 cm^{-1}) tende a aumentar. Este comportamento indica que, a concentração dos diferentes grupos funcionais com carbonila presentes em sua estrutura estão variando com o tempo de tratamento térmico, confirmando o que alguns autores, como Gugumus [62] e Liu [64], relatam em seus trabalhos, que grupos funcionais como cetona e aldeídos podem se oxidar novamente formando outros grupos funcionais, como exemplificado pelas Figuras 5.8; 3.10; 3.12; 3.13 e 3.16.

Para uma análise mais aprofundada dos efeitos das diferentes concentrações dos principais grupos funcionais nos produtos da degradação, apresentados pelas quatro formulações aqui avaliadas, o recurso matemático de deconvolução foi utilizado como descrito na seção 5.1.3 e a partir dos resultados calcularam-se as concentrações segundo a equação 3.1 de Lambert-Beer. Como o caminho óptico é o mesmo para a mesma amostra e a absorvidade para os grupos funcionais podem ser encontradas em referências bibliográficas [58, 71], pode-se calcular as concentrações relativas das carbonilas geradas para cada grupo funcional diferente. Os resultados destes cálculos para o PEAD e PEAD/200Mn, tratados termicamente a 70 °C, em uma mesma escala de tempo, estão apresentados na Figura 5.14 e à temperatura de 80 °C no Apêndice D. O comportamento dos diferentes grupos funcionais apresentados pelo PEAD (Figura 5.14) foram semelhantes aos descritos por Gardette [58], isto é, independente do tempo de tratamento térmico, a concentração de grupos cetonas é maior que a de ácido carboxílico que são maiores que as dos grupos ésteres.

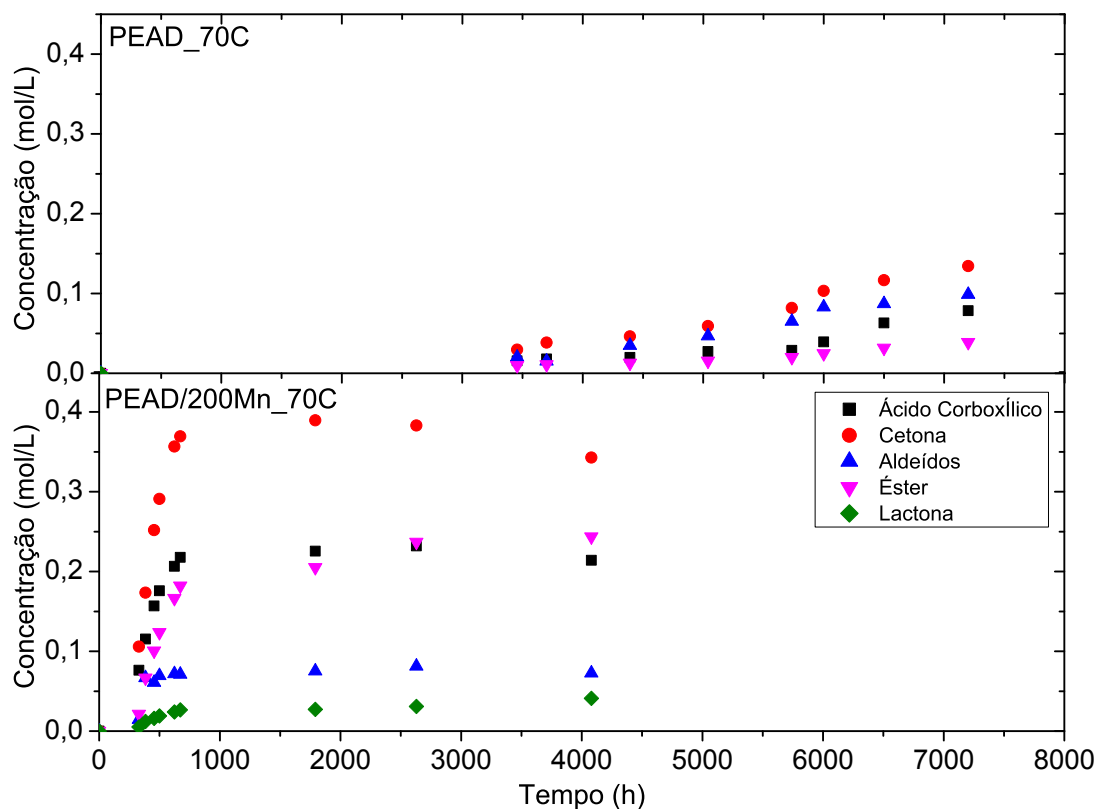


Figura 5.14 – Concentração dos principais grupos funcionais ao longo do tempo de tratamento térmico a 70 °C para o PEAD e PEAD/200Mn.

A análise da Figura 5.14 também permite observar que, em ambos materiais (PEAD e PEAD/200Mn), as carbonilas dos grupos aldeídos estão presentes em níveis de concentração similares. No entanto, a concentração dos grupos de ácidos carboxílicos, cetonas e ésteres gerados na formulação com adição de Mn são expressivamente maiores. Este comportamento se mantém mesmo após a estabilização do IC, obtido a 80 °C (Apêndice D). Este efeito pode ser explicado pela maior concentração de radicais alcóxila ($\text{PO}\bullet$) e peróxila ($\text{POO}\bullet$), gerados pela ação do pró-degradante Mn, que acentuam a formação destes grupos funcionais, como sugere a Figura 5.8.

Também é importante destacar que, para PEAD/50Mn, com o decorrer do tratamento térmico, a concentração de grupos cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos apresentaram valores máximos e depois tiveram uma tendência a reduzir, enquanto que a concentração dos grupos ésteres e lactonas tendem a aumentar após a estabilização. Esta observação pode explicar o motivo das inversões das alturas dos picos localizados a 1713 cm^{-1} e a 1738 cm^{-1} com o tempo de tratamento térmico, mostrados na Figura 5.13. Este comportamento pode ser explicado através das rotas de reações propostas por alguns autores [58, 62, 64], como descrito na seção 3.4.1, onde eles sugerem que, grupos como cetonas e ácidos carboxílicos podem sofrer novas reações de oxidação formando grupos ésteres e/ou lactonas. Com isso, as concentrações de cetonas e ácidos carboxílicos podem diminuir, enquanto que as concentrações de ésteres e lactonas podem aumentar.

Este mesmo comportamento foi observado para as formulações com as concentrações de Mn de 200 e 400 ppm e os valores das concentrações dos grupos funcionais, obtidos a partir da estabilização do índice de carbonila, foram extremamente similares. No entanto, as concentrações determinadas para todos os grupos funcionais, em um mesmo tempo de degradação, antes da estabilização do IC, foram ligeiramente maiores quanto maior a concentração de Mn, confirmando que a maior concentração avaliada do pró-degradante Mn pode acelerar o processo de degradação através da formação de grupos funcionais em tempos menores, porém não influencia no nível de degradação final atingido, para as temperaturas estudadas.

Tanto os grupos ésteres como os ácidos carboxílicos são grupos preferencialmente de finais de cadeias e suas elevadas concentrações presentes nas formulações com adição de Mn, quando comparadas ao PEAD sem Mn, sugerem a ocorrência de cisões de cadeias de PEAD. No entanto, como sugerido por Gugumus [62] e mostrado na Figura 3.12 a presença de cetonas conjugadas a hidroperóxidos (ceto-hidroperóxido) pode promover a cisão da cadeia com a formação de metil-cetona e ácido carboxílico. Isto indica que nem todo ácido carboxílico gerado é consequência da conversão de cetona em ácido, mas pode também ser decorrente de reações secundárias de oxidação que conduzem à quebra de cadeia, consequentemente, redução na massa molar, com a manutenção da concentração do grupo cetona original e formação de ácido carboxílico.

Para verificar se estas reações de oxidação que aumentam a concentração de grupos ácidos carboxílicos e ésteres promoveram uma maior quantidade de cisões de cadeia levando a variações significativas na massa molar do PEAD degradado, foram realizados ensaios de cromatográfica por exclusão de tamanho (SEC) para o acompanhamento de possíveis variações nas massas molares com o tempo. Os resultados da massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e o índice de polidispersividade (M_w/M_n) são apresentados na Tabela 5.7.

A análise desta tabela permite observar que, independente da temperatura avaliada ou da concentração de Mn adicionada ao PEAD, os níveis de degradação atingidos pelas formulações com manganês (Mn), são superiores aos atingidos pelo PEAD sem adição de Mn, porém similares em si. Confirmando que a adição de Mn promove reações de oxidação que resultam em uma maior concentração de grupos funcionais de finais de cadeias que levam a uma maior ocorrência dos mecanismos de degradação por cisões de cadeias do PEAD, isto é, promoveram um maior nível de degradação. No entanto, o aumento da concentração de Mn não promoveu reduções expressiva nas massas molares nos tempos de análise avaliados, confirmando que a concentração dos grupos funcionais de finais de cadeias similares promovem um número de cisões de cadeias similares.

Tabela 5.7 – Resultado dos ensaios de cromatográfica por exclusão de tamanho (SEC) para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn tratado termicamente à 60, 70, e 80°C.

60°C												
Tempo (h)	PEAD			PEAD/50Mn			PEAD/200Mn			PEAD/400Mn		
	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw
0	24.703	717.353	29	22.441	879.203	40	23.538	731.871	31	22.276	765.404	34
1488	24.230	863.018	35	20.003	894.927	44	19.941	707.909	46	21.439	914.055	43
3168	20.429	860.860	42	4.473	13.351	3	5.177	13.657	3	4.631	13.830	3
6024	19.791	579.741	30	3.717	10.405	3	3.590	10.025	3	4.460	13.251	3
7728	18.993	662.832	34	3.844	12.354	3	4.200	11.351	4	4.425	12.558	3
70°C												
Tempo (h)	PEAD			PEAD/50Mn			PEAD/200Mn			PEAD/400Mn		
	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw
0	24.703	717.353	29	22.441	879.203	40	23.538	731.871	31	22.276	765.404	34
1488	23.126	778.556	34	16.355	736.642	43	14.343	710.969	40	17.606	799.038	45
3168	19.790	441.164	22	3.299	8.502	3	3.301	8.646	3	3.289	8.843	3
6024	19.039	314.781	17	3.314	8.397	3	3.252	8.884	3	3.579	9.840	3
7008	12.886	91.466	13	3.732	9.767	3	3.321	8.413	3	3.908	10.348	3
80°C												
Tempo (h)	PEAD			PEAD/50Mn			PEAD/200Mn			PEAD/400Mn		
	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw
0	24.703	717.353	29	22.441	879.203	40	23.538	731.871	31	22.276	765.404	34
816	17.067	441.741	26	3.691	19.684	3	2.964	5.604	2	3.424	7.174	2
1488	11.524	64.383	6	4.358	15.499	4	2.903	6.277	2	2.921	6.184	3
3168	10.201	41.585	4	3.522	12.095	3	3.091	8.269	3	3.165	8.699	3
6528	10.858	65.762	6	3.991	12.942	3	3.403	9.638	3	3.637	10.407	3

Os pró-degradantes têm como um dos objetivos acelerar os processos degradativos em presença de oxigênio de forma a gerar produtos que possuam massas molares tais que, quando em contato com microrganismos, os processos de biodegradação, subsequentes destes materiais, sejam facilitados. Tem sido relatado na literatura [2, 46] que, para alcançar a biodegradação significativa, em um período de tempo, a massa molar viscosimétrica média das poliolefinas oxidadas deve estar entre 5.000 a 2.000 Daltons.

A partir da Tabela 5.7 foram construídos gráficos (Figura 5.15) para ilustrar este comportamento da massa molar ponderal média (M_w) e massa molar numérica média (M_n), para as quatro formulações tratados termicamente à 60 °C. Nesta figura fica evidente que a presença de Mn, em todas as concentrações avaliadas, promove uma acentuada redução na \bar{M}_n e \bar{M}_w . Resultados similares foram obtidos para as temperaturas de 70 e 80 °C.

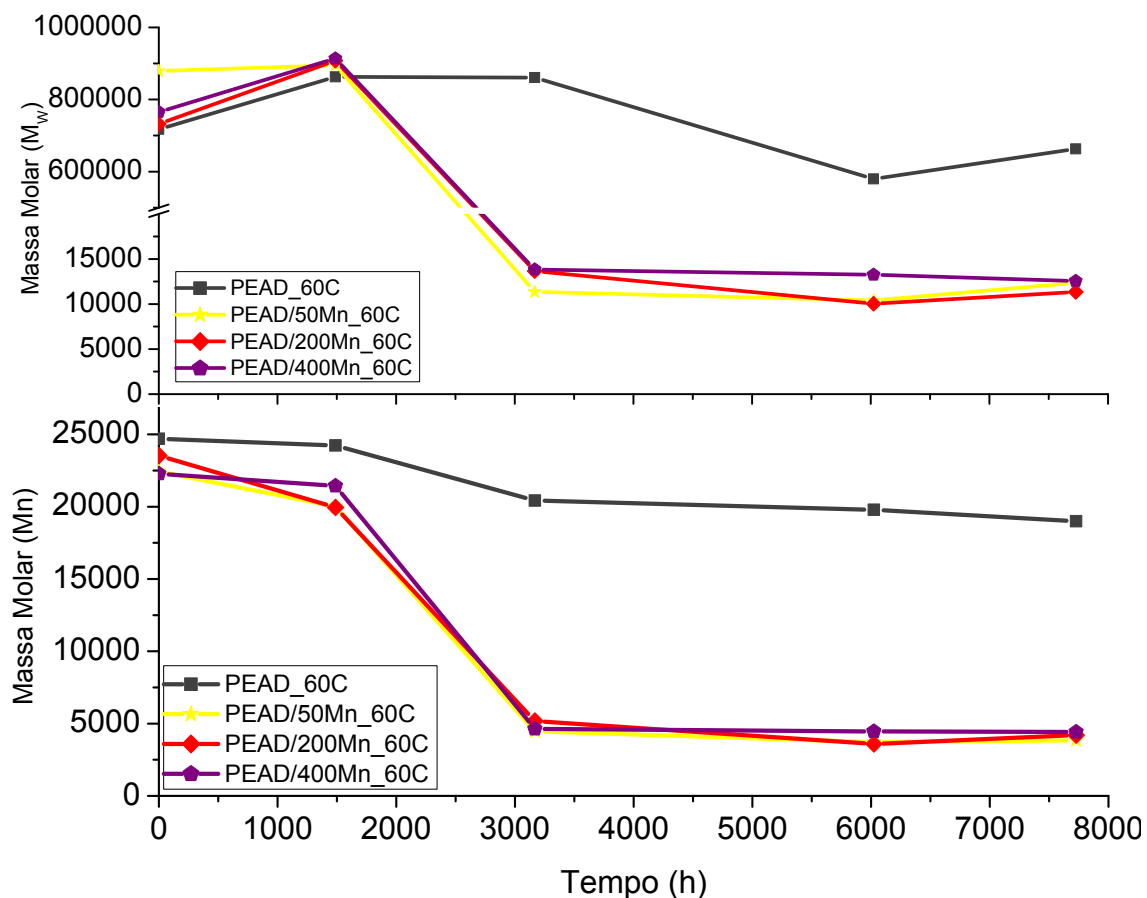


Figura 5.15 – Massa molar ponderal média (M_w) e massa molar numérica média (M_n) por tempo de tratamento térmico à 60°C, para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn.

A análise da Tabela 5.7 sugere que a adição de Mn, em concentrações relativamente baixas de Mn (50 ppm), possa ter promovido um aumento na massa molar ponderal média (M_w) no denominado tempo zero, isto é, antes do tratamento térmico ser realizado. Este efeito indicaria que uma possível degradação com a formação de ramificações ou reticulações poderia ter ocorrido durante o processo de extrusão dos filmes.

No entanto, quando as curvas de distribuição de massa molar são analisadas, como mostra a Figura 5.16, fica claro que as curvas são similares. Portanto, tais variações na massa molar ponderal média (\bar{M}_w) podem ser referentes à variações inerentes à técnica de SEC utilizada nesta tese, isto é, qualquer mínima alteração durante a análise das curvas, realizadas no

software OmniSEC[®] 4.7, pode resultar em variações nos valores calculados do software das massas molar. Os resultados de massas molar aqui apresentados foram obtidos através do cálculo em função de uma curva de calibração, portanto, não são valores absolutos. Por isso, não é possível afirmar que estas variações foram causadas pela ação do Mn durante o processamento dos filmes.

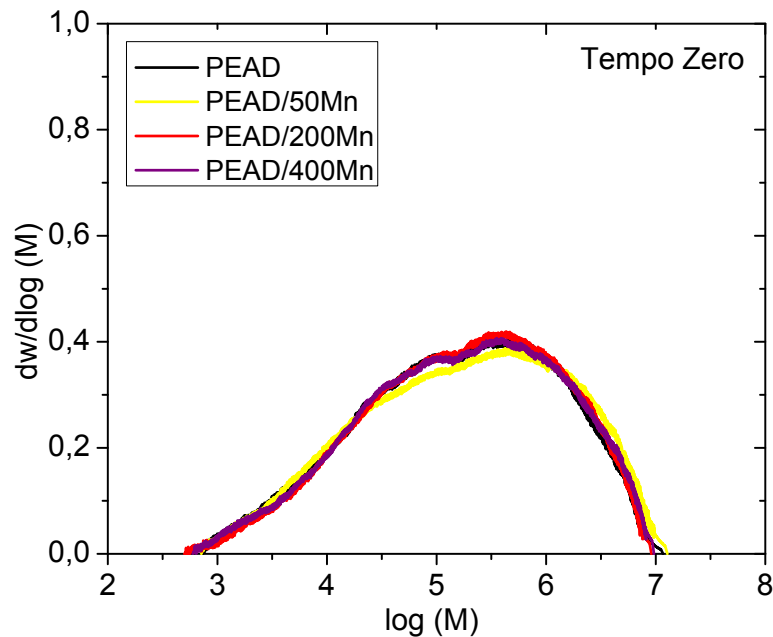


Figura 5.16 – Distribuição da massa molar do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn, no tempo zero, isto é, sem tratamento térmico.

A literatura sugere que a cisão de cadeia aconteça preferencialmente em cadeias mais longas [53, 56], o que provocaria um estreitamento das curvas de distribuição de massa molar. Para avaliar se este efeito pode ser observado durante o processo de degradação realizado nesta tese, foram construídos gráficos (Figura 5.17) com as distribuições das massa molares, para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn, em diferentes tempos de tratamento térmico à 60°C. Nesta figura pode-se observar a ocorrência deste comportamento descrito em literatura de estreitamento da distribuição de massa molar. Além disso, é possível observar que, a concentração de Mn pouco influenciou na redução da massa molar, pois as curvas são similares em todos os tempos analisados.

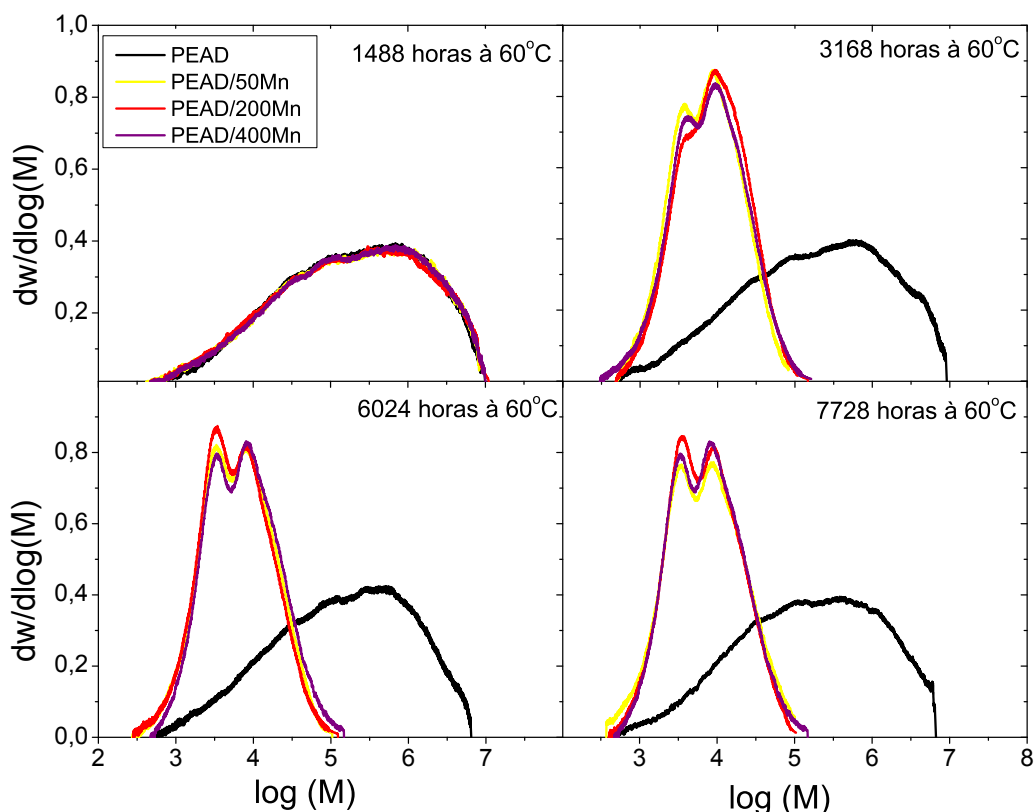


Figura 5.17 – Distribuição da massa molar, em diferentes tempos de tratamento térmico à 60°C, do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn.

Portanto, pode-se concluir que, em todas as técnicas de análises utilizadas neste estudo, a adição de manganês ao PEAD se mostrou ser extremamente eficiente em acelerar os processos de degradação, em presença de oxigênio, caracterizado por acelerar as reações de decomposição dos hidroperóxidos, elevando consideravelmente as concentrações dos grupos funcionais com carbonilas em suas estruturas, principalmente as carbonilas de grupos de finais de cadeia. Este efeito promoveu uma redução expressiva nos tempos para que a degradação se inicie, assim como nos níveis de degradação alcançados, observados pela redução das massas molares médias e de suas distribuições das massas molares, elevação dos IC nas formulações com a adição do Mn e redução no tempo para que as propriedades mecânicas se deteriorassem, ao ponto de tornar os produtos produzidos com as formulações com a adição do Mn inviáveis para o uso. Estes efeitos comprovam que, na forma de estearato, o Mn pode ser utilizado com o pró-degradante.

No entanto, esta tese também mostrou que, o aumento da concentração de Mn, nos teores avaliados, pode acelerar o processo degradativo, porém os níveis de degradação alcançados pelo PEAD são similares, para as temperaturas avaliadas. Os resultados indicam que este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, quanto maior a concentração de Mn adicionado ao PEAD, mais rápido e em maior concentração, os radicais formados pela decomposição dos hidroperóxidos são gerados, até um ponto em que esta geração de radicais chega a um limite máximo e estabiliza o processo de degradação por cisão de cadeia, isto é, existe um limite máximo de degradação que o Mn pode promover no PEAD.

Este estudo também permite observar que, cada técnica utilizada permitiu analisar o comportamento da adição do Mn por diferentes perspectivas e a Figura 5.18 ilustra todos os resultados, obtidos nesta tese, para o PEAD/200Mn tratado termicamente à 60°C. Comportamentos similares foram observados para as outras formulações, nas temperaturas de 70°C e 80°C.

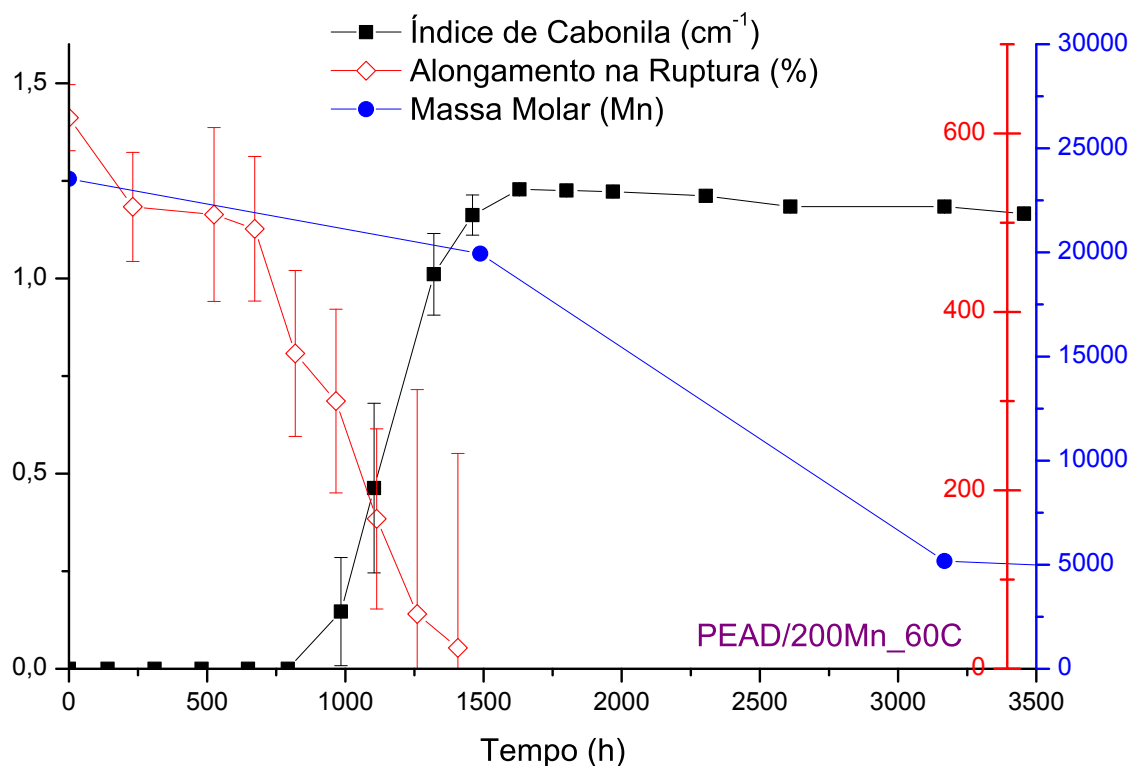


Figura 5.18 – Resultados dos ensaios de tração, FTIR e SEC por tempos de tratado térmico à 60°C, para o PEAD/200Mn.

Esta figura indica que, quando o IC se estabiliza, a propriedade mecânica já atingiu níveis que inviabilizam o seu uso, com redução pouco expressiva de sua massa molar. Através deste comportamento, pode-se observar que as propriedades mecânicas são reduzidas drasticamente mesmo antes dos níveis de índice de carbonila atingirem sua estabilidade e que, apesar de haver redução das massas molares em tempos em que se observa a intensa elevação do índice de carbonila, a redução drástica das massas molares, decorrentes das cisões de cadeias, só ocorre após a estabilização deste índice.

Cada propriedade avaliada neste trabalho apresentou tempos de indução e de estabilização diferentes. Os tempos de indução efetivos para iniciar a cisão de cadeia do PEAD, medidas por SEC, não foram detectados com precisão pois as amostras foram envelhecidas em estufas, em temperaturas controladas, e de tempos em tempos, as amostras das formulações acondicionadas em vials de vidro foram retiradas e congeladas em freezer para posterior análise por cromatografia. Desta forma, os intervalos escolhidos não foram tão precisos para que se detectasse o início da degradação. Os valores finais de massas molares, no entanto, são de grande importância visto que a biodegradação destes produtos é possível, pois de acordo com a literatura [2, 3, 12, 46] para o PEAD, massas molares médias entre 2.000 e 5.000 Dalton possuem significativa fração de fragmentos com massa molar inferior a 500 Dalton, valor este que possibilita a efetiva assimilação do PEAD, pelos microrganismos. Com relação ao IC, obtidos por FTIR, quando é possível detectar as carbonilas para os filmes (espessura média de 39 μm), verifica-se que suas propriedades mecânicas, aqui analisadas por porcentagem de alongamento na ruptura, já atingiram níveis inadequados para a sua utilização como produto. Portanto, para a avaliação de cada propriedade deve se estabelecer um critério específico de avaliação.

5.3 Avaliação da influência de estabilizantes, primário ou secundário, na termo-degradação do polietileno de alta densidade aditivado com manganês

O estudo que avaliou a influência de estabilizantes, primário ou secundário, na termo-degradação abiótica do polietileno de alta densidade (PEAD) aditivado com o pró-degradante estearato de manganês foi realizado através do acompanhamento por: espectroscopia por infravermelho; cromatografia por exclusão de tamanho e ensaios de tração, ao longo do tempo e em três temperaturas (60, 70 e 80 °C), das alterações nas propriedades de interesse do PEAD com 200 ppm de manganês, PEAD com 200 ppm de manganês e 500 ppm de estabilizante primário (EP) e PEAD com 200 ppm de manganês e 500 ppm de estabilizante secundário (ES), denominados, respectivamente, da seguinte forma: PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES. Este acompanhamento foi conduzido de modo que fosse possível avaliar os efeitos dos estabilizantes (EP e ES) a partir da comparação com o PEAD contendo Mn.

A Figura 5.19 apresenta os valores médios (três amostras) dos índices de carbonila (IC) em função do tempo de tratamento térmico à 60°C, para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES. Estas curvas foram geradas a partir dos dados nas tabelas apresentadas no Apêndice E.

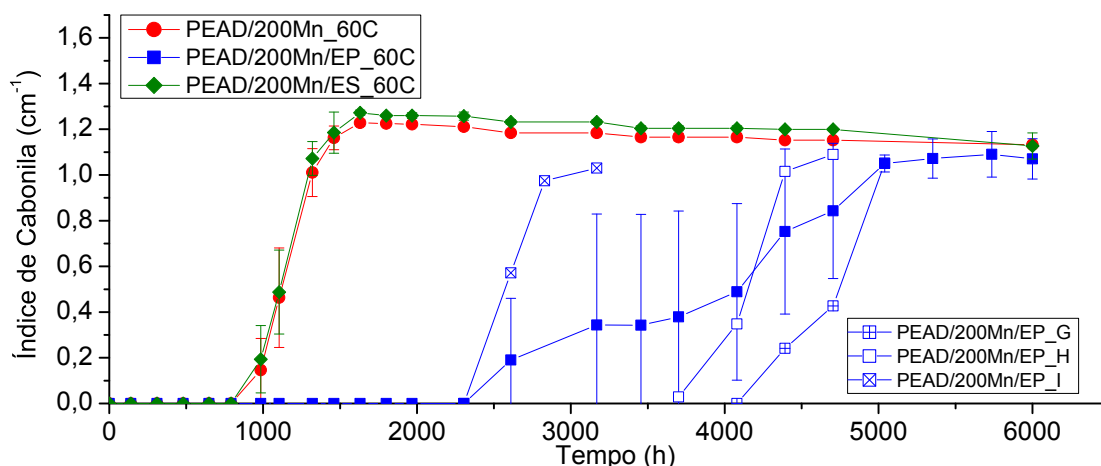


Figura 5.19 – Índice de carbonila em função do tempo de tratamento térmico à 60°C, para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES. As curvas codificadas como _G, _H e _I representam cada uma das amostras do PEAD/200Mn/EP e aquela, representada como o quadrado cheio, apresenta o valor médio de todas as amostras.

A avaliação da Figura 5.19 permite observar que, a adição de estabilizante secundário (ES) não promoveu variações significativas no avanço do índice de carbonila (IC) com o tempo, pois a curva que descreve este comportamento, praticamente, se sobrepõe à curva do PEAD/200Mn sem adição de ES (curvas vermelha e verde). Já adição de estabilizante primário (EP) promoveu, além de um aumento expressivo no tempo de indução (tempo para que a detecção de carbonila seja significativo), variações significativas nos valores médios dos IC quando comparados àqueles observados para as formulações PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/ES. A avaliação da curva média do PEAD/200Mn/EP sugere que há um aumento no IC seguido por um pequeno patamar e um novo aumento do IC até atingir valores de IC similares aos obtidos pelas formulações PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/ES, indicando que a adição de EP promoveria uma taxa de degradação menor, isto é, sua adição tornaria o processo de degradação mais lento. No entanto, quando se avaliam as amostras separadamente (PEAD/200Mn/EP_G, PEAD/200Mn/EP_H e PEAD/200Mn/EP_I), este comportamento não se confirma. Cada uma das três diferentes amostras de FTIR apresentaram inclinações similares entre si (taxas equivalentes), porém o tempo de indução foi consideravelmente diferente para cada uma delas (o tempo de indução da PEAD/200Mn/EP_I foi menor que para as demais réplicas em um tempo maior que mil horas), como mostra a Figura 5.19. Este efeito explica o comportamento tão distinto (pequeno patamar) observado pela curva média da formulação PEAD/200Mn/EP.

Esta grande diferença no tempo de indução entre as amostras de uma mesma formulação pode ser explicada pela possível irregularidade na distribuição do estabilizante primário (EP) nos filmes, promovendo pequenas alterações de concentração do EP ao longo do filme produzido para esta formulação, afetando o tempo de indução. Os resultados indicam que, a partir do momento em que o EP é totalmente consumido, as reações de oxidação, que promovem a formação de carbonilas, ocorrem sem a sua interferência, evidenciado pelas inclinações das curvas serem próximas para as três formulações. Este efeito na formulação com EP só foi evidente para esta temperatura de tratamento térmico (60°C), como mostra a Figura 5.20.

A Figura 5.20 apresenta a variação do índice de carbonila médio (IC) em função do tempo de tratamento térmico à 70°C e 80°C, para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES. Esta curvas foram geradas a partir dos dados nas tabelas apresentadas no Apêndice E.

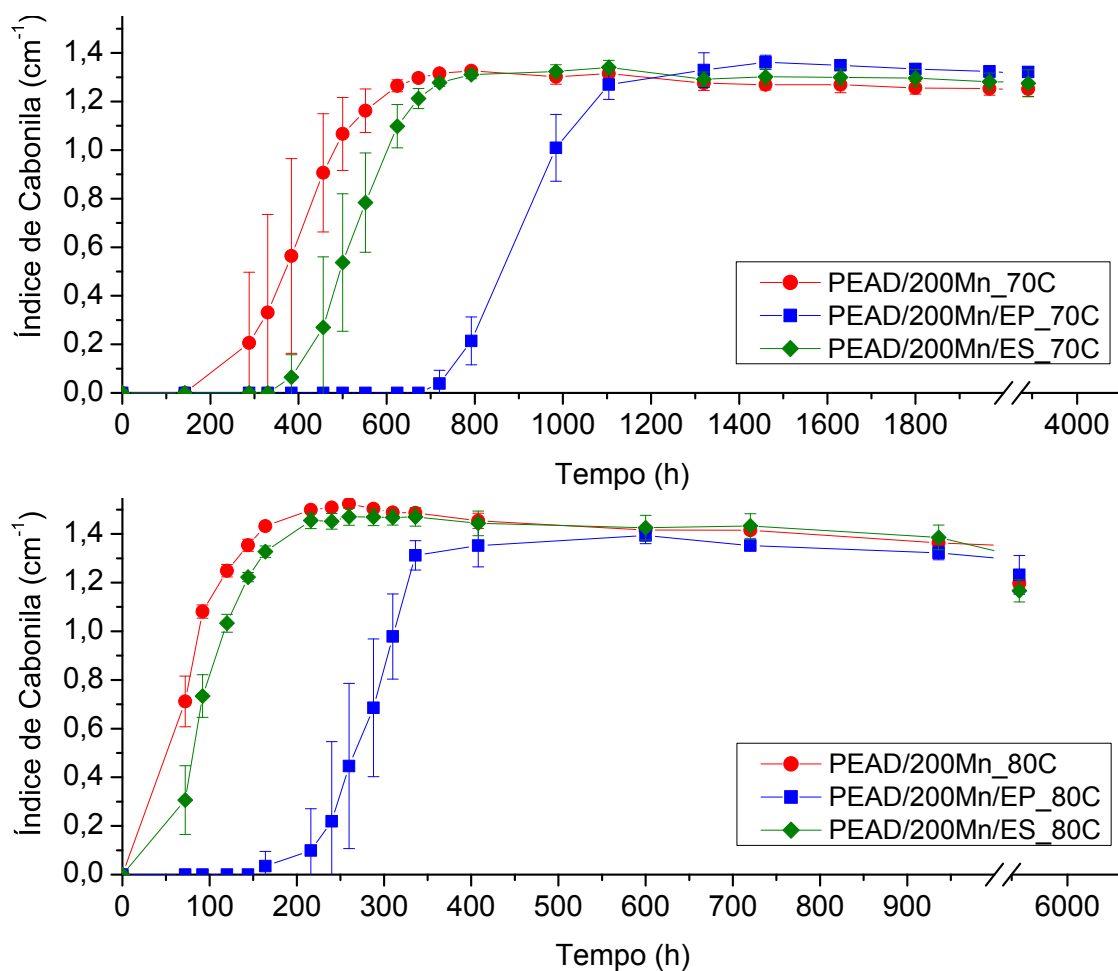


Figura 5.20 – Índice de carbonila em função do tempo de tratamento térmico à 70 e 80 °C, para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

A avaliação da Figura 5.20 permite-nos observar que, o principal efeito promovido pela adição dos estabilizantes é relativo ao tempo de indução. O estabilizante primário (EP) promoveu um aumento significativo no tempo de indução, enquanto que a adição de estabilizante secundário (ES) não promoveu variações significativas nos tempos de indução nas temperaturas estudadas. Este comportamento se repetiu para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C, como mostram as Figura 5.19 e Figura 5.20.

Esta observações também podem ser analisadas através da Figura 5.21, onde as bandas de carbonilas, para as três formulações são apresentadas ao longo do tempo de tratamento térmico à 80 °C. Nesta figura fica claro que, quando as bandas de carbonilas das formulações PEAD/200Mn e PEAD/200Mn/ES atingem valores que foram considerados estáveis (com 144 horas de tratamento, curvas rosa), esta banda, na formulação PEAD/200Mn/EP, ainda não era possível de ser detectada. Este comportamento mostra o maior tempo de indução para a significativa formação de produtos da termo-degradação oxidativa, promovido pela adição do estabilizante primário ao PEAD aditivado com pró-degradante Mn. Isso mostra que, até um determinado tempo de tratamento térmico, a ação do estabilizante prevaleceu sobre a ação do pró-degradante. No entanto, quando compara-se as banda de carbonilas consideradas estáveis para as três formulações, observa-se que estas são muito similares, praticamente se sobrepõem.

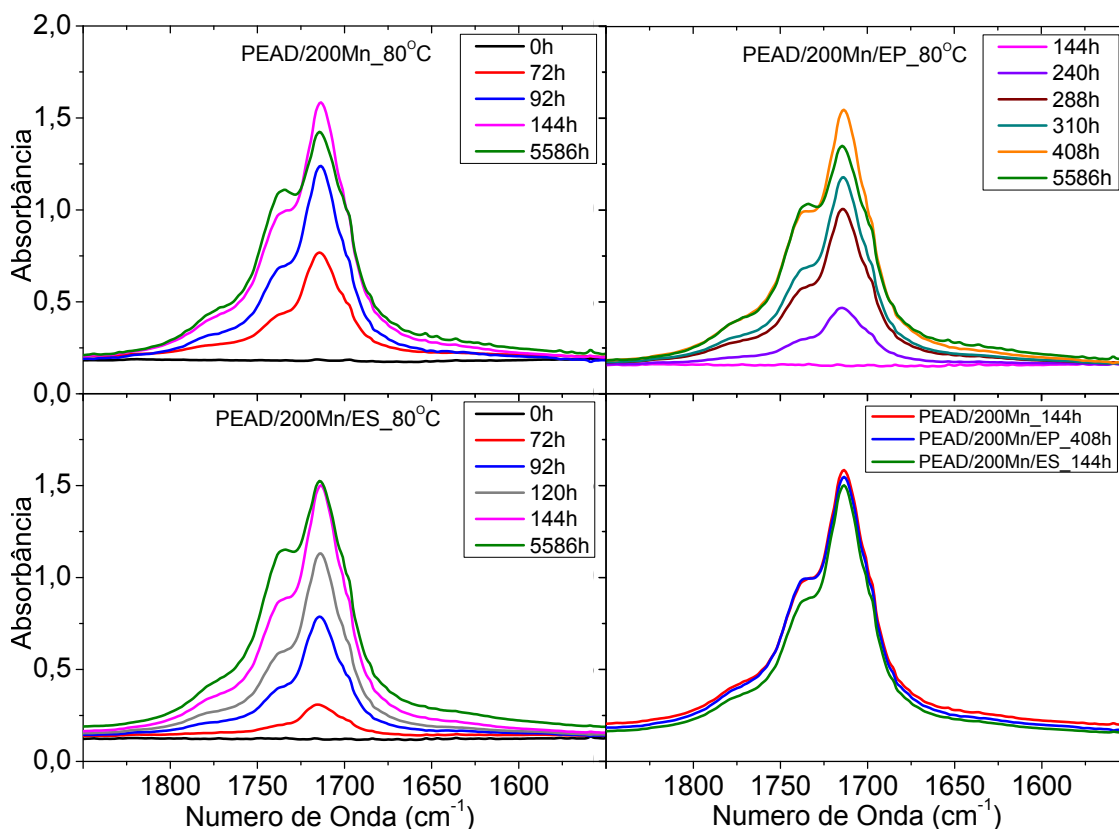


Figura 5.21 – Bandas de carbonila do PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES em diferentes tempos de tratamento térmico à 80 °C.

A principal função do estabilizante primário (EP) é atuar na desativação (estabilização) dos radicais livres, principalmente dos radicais peroxilas ($\text{POO}\cdot$), através da doação de hidrogênio (H), impedindo assim que novos radicais alquila ($\text{P}\cdot$) sejam formados pela abstração de um hidrogênio de uma cadeia polimérica próxima. A desativação do radical alcóxila ($\text{PO}\cdot$) através da formação de aldeído também é possível. No entanto, a desativação do radical alquila é desfavorecida, pois a energia de ativação da reação do radical alquila com oxigênio é extremamente baixa, tornando esta reação praticamente imediata, desfavorecendo a atuação do estabilizante primário, ou seja, a ação do estabilizante primário reduz a degradação, porém não a impede.

O estabilizante secundário (ES) atua a partir da reação de oxi-redução, em que, o fosfito (base do ES) se oxida formando um fosfato e o hidroperóxido (POOH) reduz a álcool (POH), radical este menos reativos e termicamente mais estáveis. Esta reação ocorre preferencialmente em temperaturas de processamento, por isso este estabilizante é considerado de processo. A Figura 5.22 apresenta um esquema, simplificado, das principais reações envolvidas no processo de degradação oxidativa do PEAD na presença do pró-degradante Mn e dos estabilizantes, primário e secundário.

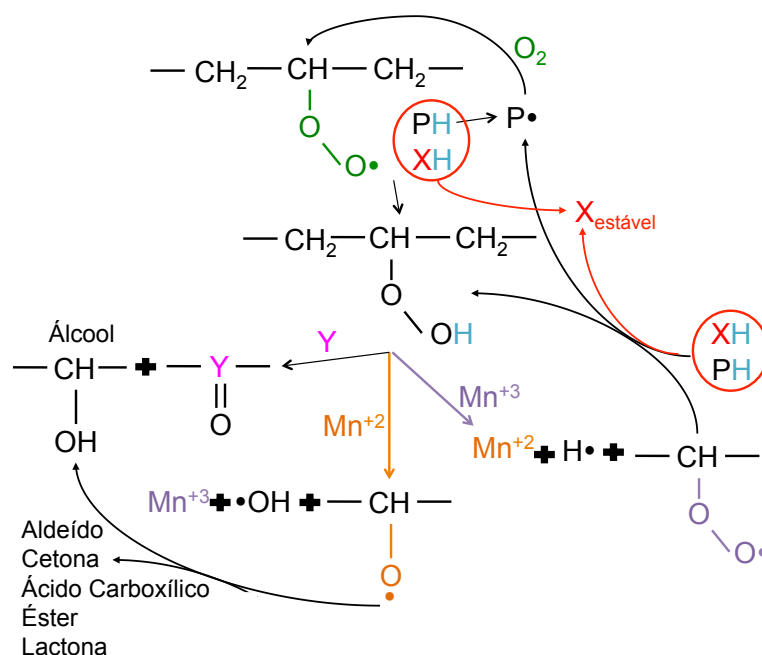


Figura 5.22 – Esquema simplificado das principais reações envolvidas no processo de degradação oxidativa do PEAD na presença do pró-degradante Mn e dos estabilizantes, primário (XH) e secundário (Y) [autoral].

Esta figura sugere que, ao fornecer hidrogênio para estabilizar os radicais peroxilas ($\text{POO}\bullet$), o estabilizante primário (XH) reduz a formação de novos radicais alquilas ($\text{P}\bullet$) e, conseqüentemente, reduz a formação de novos radicais peroxilas. Como isso, a concentração de hidroperóxidos (POOH) formados é menor, que reduz a probabilidade da sua (hidroperóxido) interação com o pró-degradante estearato de Mn. Como este catalisa a formação de radicais, quando alguma etapa do ciclo é desfavorecida, reduz-se também a formação de novos radicais peroxilas. No entanto, isto não quer dizer que a formação de radicais alquilas, conseqüentemente, de hidroperóxidos, seja completamente inibida.

É plausível considerar que o estabilizante primário (EP), em função da concentração adicionada, tenha uma quantidade finita de hidrogênios possíveis de serem doados para estabilização de radicais livres, e que, a partir de um ponto, a sua atuação não seja mais efetiva. Com isso, quando o estabilizante primário for completamente consumido, o processo de oxidação aconteceria sem a sua interferência, isto é, sob as mesmas taxas que PEAD só com adição de Mn. A variação da formação de carbonila, ou seja, suas taxas de formação foram avaliadas a partir das equações das retas apresentadas na Tabela 5.8, e observou-se que as taxas (valores de **a**) com as quais os IC variaram, sob uma mesma temperatura, foram similares para as formulações PEAD/200Mn e PEAD/200Mn/EP. Já os coeficientes lineares, são expressivamente diferentes.

Portanto, as equações das formulação PEAD/200Mn e PEAD/200Mn/EP indicam que, as retas que descrevem a formação de carbonila tem um mesma inclinação (**a** próximos), porém estão deslocadas no eixo x, o que representa o tempo (valores de **b**), isto é, as taxas são equivalentes, mas o tempo de indução é diferente, e esta diferença aumenta com a redução da temperatura.

Como discutido na seção 5.2, a temperatura de tratamento térmico pode acelerar as reações envolvidas do processo de degradação, pois o aumento da temperatura implica em fornecer mais energia (térmica), o que promove o aumento as taxas das reações envolvidas. Este efeito de temperatura pode ser observado pela Tabela 5.8, onde os coeficientes angulares (**a**) passaram de 0,002 para 0,01 quando a temperatura aumentou de 60 °C para 80 °C.

Tabela 5.8 – Equações das retas ($y = ax + b$) que descrevem as inclinações das curvas de IC para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

Índice de Carbonila (IC)			
Temperatura (°C)	PEAD/200Mn	PEAD/200Mn/EP	PEAD/200Mn/ES
60	$y = 0,0021x - 1,97$	$y = 0,0019x - 8,40^*$	$y = 0,0020x - 1,61$
70	$y = 0,0039x - 0,91$	$y = 0,0034x - 4,41$	$y = 0,0039x - 1,40$
80	$y = 0,0113x - 0,16$	$y = 0,0109x - 2,19$	$y = 0,0124x - 0,50$

*esta equação foi obtida através da inclinação da curva média das formulações PEAD/200Mn/EP_G, PEAD/200Mn/EP_H.

Em relação ao estabilizante secundário (ES), este é considerado um estabilizante de processo, pois a sua efetiva atuação ocorre em temperaturas de processamento (aproximadamente 180°C). Esta pode ser uma das possíveis explicações para a sua menor eficiência em estabilizar os filmes de PEAD avaliados para as formulações analisadas neste trabalho, uma vez que, os tratamentos térmicos foram realizados abaixo desta temperatura. A principal forma de atuação deste estabilizante é como decompositor de hidroperóxido em produtos estáveis (Figura 5.22), que é uma reação concorrente com a atuação do Mn. Além disso, os dois aditivos necessitam que haja uma certa concentração de hidroperóxido próximas a eles para que sejam efetivos.

O comportamento observado na Figura 5.20 sugere que, o estabilizante secundário (ES) pode ter atuado durante o processamento, o que promoveu o aumento do tempo de indução, efeito mais expressivo à 70 °C. Uma das possíveis formas de se avaliar se o estabilizante secundário atuou durante o processamento é através da comparação das massas molares após a extrusão (sem tratamento térmico prévio). A Tabela 5.9 mostra que o valor de M_w para o PEAD/200Mn/ES é maior que o do PEAD/200Mn, indicando que o estabilizante pode ter atuado durante a extrusão. No entanto, as curvas de distribuição de massas molares (Figura 5.23) sugerem que esta variação não foi significativa. É importante mencionar que, o PEAD utilizado neste estudo foi de um tipo comercial, no qual há uma estabilização básica de antioxidantes, que para os processamentos realizados (extrusões) parece ser suficientes para proteger o polímero para a formação de compostos oxidados.

Tabela 5.9 – Resultado dos ensaios de cromatográfica por exclusão de tamanho (SEC) para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn tratado termicamente à 60, 70, e 80°C.

60°C									
Tempo (h)	PEAD/200Mn			PEAD/200Mn/EP			PEAD/200Mn/ES		
	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw
0	23.538	731.871	31	20.567	736.266	35	23.974	831.420	34
1488	19.941	707.909	46	21.675	833.985	38	21.500	906.211	42
3168	5.177	13.657	3	18.694	711.070	38	5.457	12.973	3
6024	3.590	10.025	3	9.839	119.258	12	4.118	11.283	3
7728	4.200	11.351	4	3.567	10.361	3	3.354	9.796	3
70°C									
Tempo (h)	PEAD/200Mn			PEAD/200Mn/EP			PEAD/200Mn/ES		
	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw
0	23.538	731.871	31	20.567	736.266	35	23.974	831.420	34
1488	14.343	710.969	40	22.420	813.753	40	17.626	681.261	38
3168	3.301	8.646	3	3.119	7.329	2	3.124	7.307	2
6024	3.252	8.884	3	3.158	6.959	2	3.243	7.865	2
7008	3.321	8.413	3	3.317	7.286	2	3.528	8.210	2
80°C									
Tempo (h)	PEAD/200Mn			PEAD/200Mn/EP			PEAD/200Mn/ES		
	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw	Mn	Mw	Mn/Mw
0	23.538	731.871	31	20.567	736.266	35	23.974	831.420	34
816	2.964	5.604	2	3.257	6.674	2	2.885	7.450	2
1488	2.903	6.277	2	2.746	5.440	2	2.780	5.780	2
3168	3.091	8.269	3	2.962	6.879	2	2.940	7.473	2
6528	3.403	9.638	3	2.972	8.470	3	3.164	9.605	3

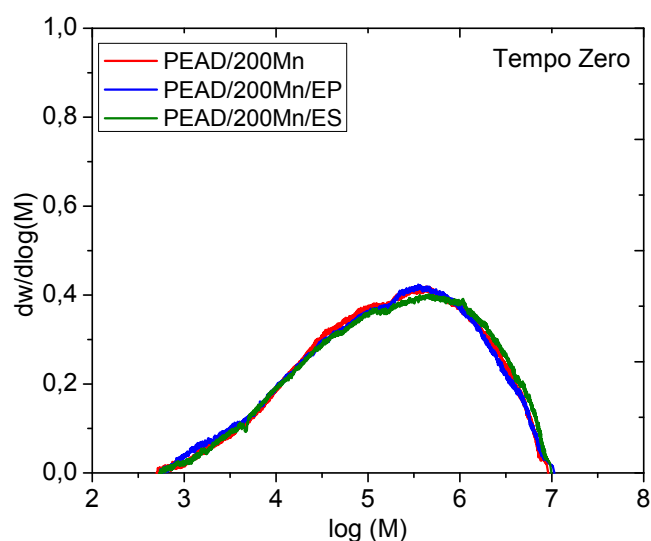


Figura 5.23 – Distribuição da massa molar do PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES, após a extrusão, isto é, sem tratamento térmico prévio.

A formação de grupos funcionais, com carbonilas, na estrutura do PEAD, durante a termo-oxidação, resultado das reações de oxidação (Figuras 5.19 e 5.20), são responsáveis por alterações tanto nas propriedades mecânicas (efeito macro), como na massa molar (efeito microestrutural). Desta forma, os efeitos causados pelas reações de oxidação também podem ser avaliados por ensaios de tração (Figura 5.24) e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) (Figura 5.25) e se mostraram similares aos observados para o IC.

Na Figura 5.24, pode-se observar que a adição do estabilizante primário aumentou consideravelmente o tempo de indução (tempo para que a porcentagem de alongamento na ruptura apresentasse quedas expressivas), já o estabilizante secundário apresentou uma menor influência. Este comportamento foi observado nas três temperaturas avaliadas, porém, à temperatura de 60°C, estas diferenças são mais evidentes. Os valores dos desvios-padrões foram omitidos desta figura com o objetivo de facilitar a clara visualização dos resultados, no entanto, os dados completos estão apresentados nas tabelas no Apêndice F. O mesmo comportamento foi observado na distribuição de massa molar apresentado na Figura 5.25.

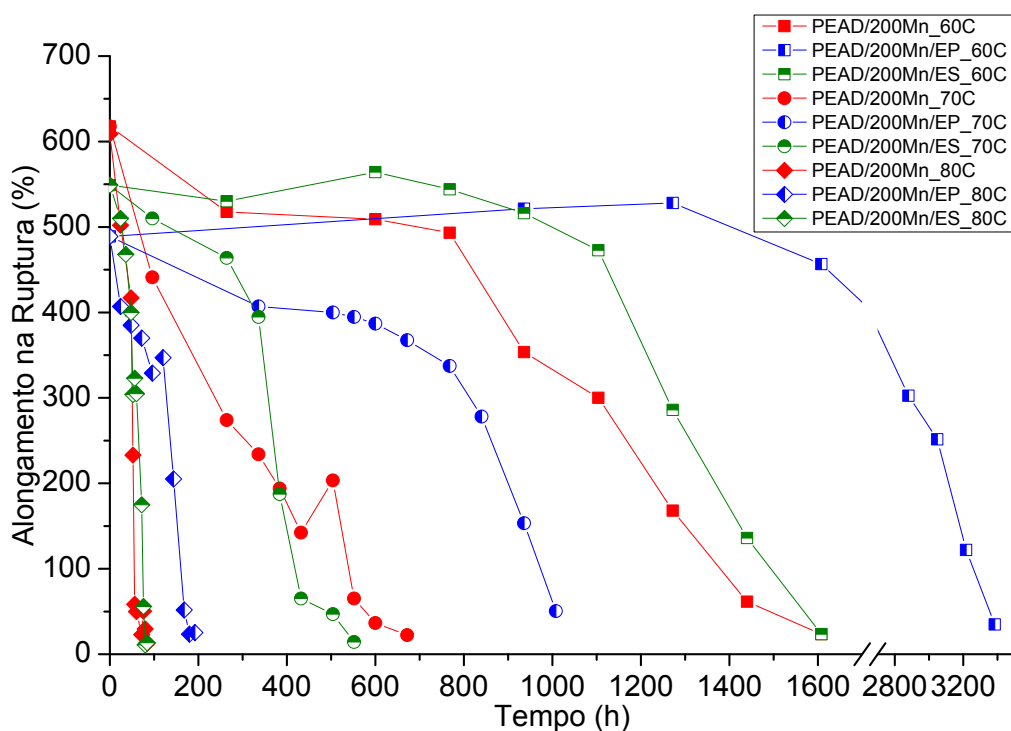


Figura 5.24 – Alongamento na ruptura por do tempo de tratamento térmico à 60, 70 e 80 °C, para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

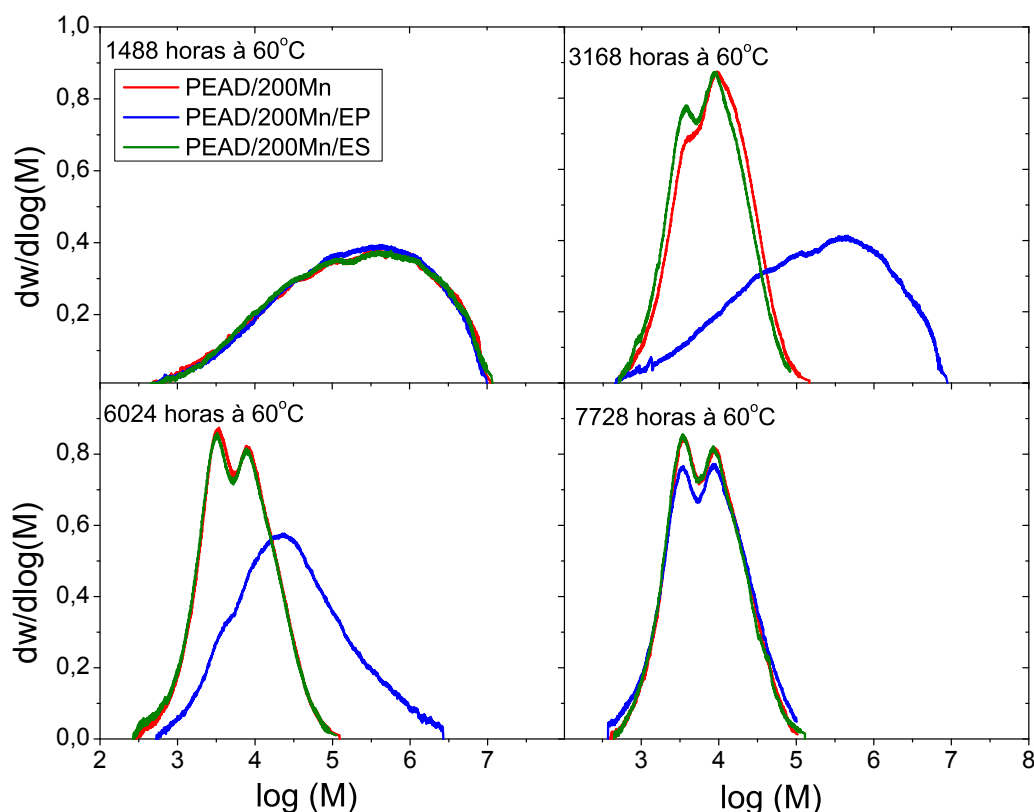


Figura 5.25 – Distribuição da massa molar, em diferentes tempos de tratamento térmico à 60°C para o PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

Como pode ser observado pela Figura 5.25, a formulação de PEAD com 200 ppm de Mn e aquelas aditivadas com antioxidantes primário (EP) e secundário (ES) apresentam, ao final do processo de envelhecimento (tratamento) térmico, curvas de distribuição de massas molares muito semelhantes, que praticamente se sobrepõem. No entanto, a presença de EP retarda o processo de degradação por cisão de cadeias (altera o tempo de indução), evidenciado pelas largas curvas de distribuição de massa molar nos tempos de tratamento térmico (à 60°C) de 3168 e 6024 horas. Devido a este comportamento, conclui-se que a adição de estabilizante primário em conjunto com o aditivo pró-degradante auxiliaria no controle do tempo de indução.

Em termos tecnológicos, o tempo de indução poderia ser entendido como o tempo de prateleira que um determinado produto, como por exemplo, uma sacola plástica, poderia ser estocado antes de perder suas características adequadas, traduzidas como porcentagem de alongamento na ruptura.

5.4 Avaliação cinética da termo-degradação abiótica do polietileno de alta densidade na presença ou ausência de pró-degradantes ou estabilizantes

Com a avaliação cinética pretende-se realizar estudos de previsões de tempos de degradação relevantes para a análise da degradação, como por exemplo, a vida útil dos materiais poliméricos aqui avaliados. Para isso, diferentes critérios foram adotados, como por exemplo o tempo para que 75 % das amostras apresentem valores de % de alongamento na ruptura iguais ou inferiores à 5 %, critério este descrito pela norma ASTM D3826 [108]. Este estudo foi realizado pela exposição dos materiais em questão à termo-oxidação em elevadas temperaturas e, a partir dos resultados, tempos de degradação ou taxas de degradação foram estimados à temperatura ambiente.

A metodologia mais comumente aplicada para os estudos cinéticos em polietilenos, que tem sido utilizada durante décadas, é a extrapolação linear seguindo a relação de Arrhenius. Extrapolações de Arrhenius assumem que, um processo de degradação é controlado por uma taxa de reação (k), que pode ser representada, também, por um tempo de degradação (t), que são proporcionais à energia de ativação (E_a) e a um fator de pré-exponencial (A) e também são inversamente proporcionais à temperatura, em escala absoluta, e à constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J/molK}$), como mostra a Equação 5.3. Portanto, ao aplicar o logaritmo na referida equação, obtém-se a equação de uma reta, que relaciona o logaritmo neperiano (\ln) da taxa de reação (k) ou tempo de degradação (t) em função do inverso da temperatura ($1/T$). Desta forma, a partir dos resultados obtidos para uma determinada propriedade (critério pré-determinado) em temperaturas elevadas, é possível construir um gráfico de $\ln k$ ou $\ln t$ *versus* $1/\text{temperatura}$ e, a partir do ajuste linear, obtém-se a equação da reta que descreve o processo degradativo. Como consequência, pode-se prever os tempos necessários para que a propriedade avaliada atinja valores pré-determinados, pelo critério adotado, em temperaturas inferiores àquelas utilizadas durante as mesmas condições de envelhecimento térmico [97, 98].

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \ln k = A + \frac{-E_a}{RT} \quad (5.3)$$

A partir dos resultados das análises de FTIR, discutidos nas seções 5.2 e 5.3, as taxas de formação de grupos carbonila (valores de a) foram obtidas para as formulações: PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn (Tabela 5.6), PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES (Tabela 5.8). Estes resultados permitiram a construção de gráficos (Figura 5.26) do logaritmo neperiano das taxas de formação de carbonila ($\ln(a)$) em função do inverso das temperaturas ($1000/T$) de tratamento térmico, em escala absoluta (Kelvin), onde as equações das retas que descrevem os comportamentos cinéticos tendo como critério de degradação a taxa de formação de carbonila, podem ser observadas.

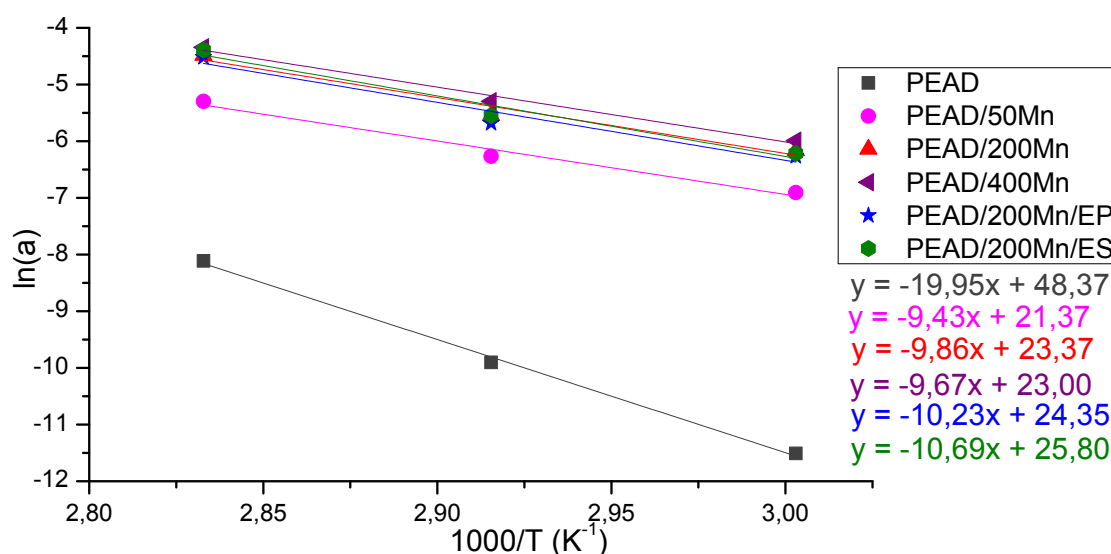


Figura 5.26 – Curvas de ajuste linear por Arrhenius, utilizando como critério de avaliação da degradação, a taxa de formação de carbonila do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

Pode-se observar pela Figura 5.26 que, como as taxa de formação de carbonila são muito próximas, para as formulações com teores de manganês equivalentes (200 ppm) na ausência ou presença de estabilizantes, primário ou secundário, (PEAD/200Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES) (Tabela 5.8), as curvas que representam a cinética da taxa de formação de carbonila também são equivalentes e, praticamente, se sobrepõem. Este comportamento indica que a taxa formação de carbonila, à temperatura ambiente, também serão equivalentes. Porém, este critério de avaliação não leva em consideração um fator extremamente relevante para o estudo da degradação termo-oxidativa

destes materiais, o tempo de indução para a formação de carbonila, que, como discutido na seção 5.3, é consideravelmente diferente quanto o estabilizante primário é adicionado ao PEAD com adição de manganês, pois este antioxidante tem como principal função retardar o início do processo auto-catalítico de oxidação através da doação de hidrogênio para estabilização de radicais que desencadeiam este processo degradativo.

Este comportamento promovido pelo EP também não fica claro quando as energias de ativação (E_a) são calculadas, pois os valores de E_a para todas as formulações com o estearato de manganês são próximos. O maior valor de energia de ativação foi obtido para a formulação PEAD/200Mn/ES, 89 kJ/mol, seguido pela PEAD/200Mn/EP com 85 kJ/mol e PEAD/200Mn, com 82 kJ/mol de E_a . As formulações com diferentes teores de Mn também apresentam valores de E_a próximos, PEAD/400Mn/EP com 80 kJ/mol, PEAD/50Mn, com 78 kJ/mol. Estas diferenças são pouco expressivas e podem ser atribuídas a variações experimentais, pois uma pequena variação na taxa promove variações nos valores dos coeficientes angulares das retas que descrevem a cinética e, conseqüentemente, nos valores das E_a .

No entanto, quando comparadas com a energia de ativação obtida para o PEAD puro (166 kJ/mol), observa-se uma variação significativa. Este comportamento corrobora a confirmação de que o Mn pode acelerar os processos de degradação do PEAD, pois a energia de ativação para a formação de carbonila do PEAD é expressivamente maior do que nas formulações com Mn.

Estas equações de cinética podem ser utilizadas para estimar as taxas de formação de carbonila à temperatura ambiente, considerada aqui à temperatura de 25 °C. Os valores calculados para as formulações com Mn estão entre $3,4 \cdot 10^{-5}$ e $7,8 \cdot 10^{-5}$ (h^{-1}), já para o PEAD, a taxa de formação de carbonila estimada é de $8,3 \cdot 10^{-9}$ (h^{-1}), isto corresponde uma taxa com quatro ordens de grandeza menor que na presença de Mn, indicando que a formação de carbonila no PEAD, na ausência de Mn, é expressivamente mais lenta.

Quando se utiliza a taxa de formação de carbonila como critério para a avaliação cinética, não é possível estimar valores de tempos relevantes para a

análise da degradação, como por exemplo o tempo de indução ou tempo para a estabilização da formação de carbonila. Por isso, novos gráficos foram gerados tendo como critério o tempo de estabilização da formação de carbonila (t_{est}), valores estes destacados, em negrito, nas Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5. É importante esclarecer que o tempo de indução não foi utilizado como critério devido à dificuldade experimental de se obter precisamente seus valores para as formulações com Mn, principalmente em temperaturas mais elevadas.

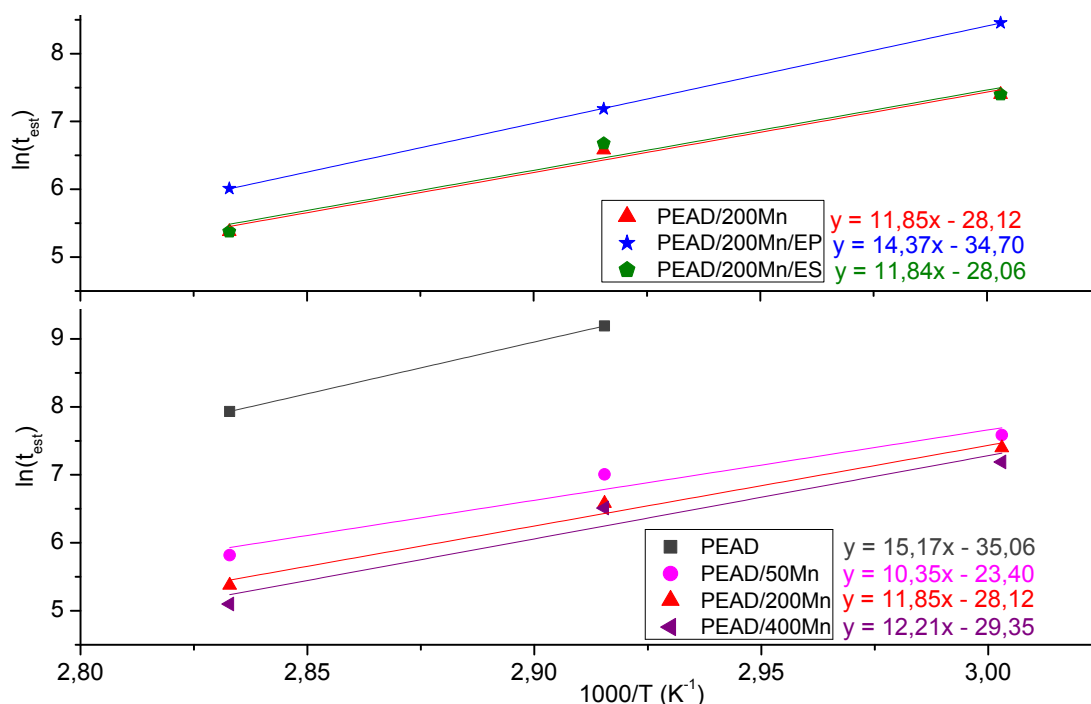


Figura 5.27 – Curvas de ajuste linear por Arrhenius, critério de avaliação da degradação, o tempo para a estabilização da carbonila (t_{est}) do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

Quando se comparam as Figura 5.26 e 5.27, observar-se que, quando o critério utilizado é o tempo ao invés da taxa, fica evidente a ação do estabilizante primário em atrasar o processo degradativo, observado pelos valores mais elevados de $\ln(t_{est})$ da curva cinética do PEAD/200Mn/EP correspondente ao tempo de estabilização da carbonila. Apesar de se utilizar o tempo de estabilização, e não o tempo de indução; devido ao fato das taxas para a formação de carbonila serem as mesmas, o tempo de indução para a formação de carbonila também será deslocado para tempos maiores para a formulação que tem em sua composição o estabilizante primário.

O deslocamento desta curva, promove valores estimados de tempo para estabilização da carbonila à temperatura ambiente (25 °C) expressivamente maiores aos obtidos para as formulações PEAD/200Mn/ES e PEAD/200Mn, isto é, para o PEAD/200Mn/EP a formação de carbonilas estabilizaria em 85 anos, enquanto que para o PEAD/200Mn/ES e PEAD/200Mn o valor estimado seria reduzido para 13 anos.

Na Figura 5.27 também observa-se que, para o PEAD não foi possível determinar o tempo para estabilização da carbonila à 60 °C, no intervalo de tempo utilizado neste trabalho (10 mil horas), por isso, utilizou-se apenas os valores à 80 e 70 °C. A extrapolação para a temperatura de 25 °C, para o PEAD, resulta em um tempo para estabilização da carbonila de 887 anos.

A partir deste critério de avaliação também foram calculadas as energias de ativação (E_a) para todas as formulações e os resultados variam entre: 126 kJ/mol para o PEAD, 119 kJ/mol para PEAD/200Mn/EP e aproximadamente 100 kJ/mol para PEAD/200Mn/ES, PEAD/200Mn e PEAD/400Mn. Já para o PEAD/50Mn, a energia de ativação obtida foi de 86 kJ/mol, porém esta foi a formulação que apresentou o menor R^2 , isto é, maior erro experimental.

Estes critérios de avaliação da cinética de degradação, que levam em consideração a formação de carbonila, não podem prever tempos de degradação relevantes para a determinação da degradação das propriedades mecânicas do material, que são fundamentais para previsões de vida útil do material. Para isso, é preciso utilizar-se de critérios obtidos através dos ensaios de tração.

A norma ASTM D3826 [108] considera degradada, do ponto de vista mecânico, a amostra que apresentar 75 %, ou mais, dos corpos de prova com alongamento na ruptura menor ou igual a 5 %. Um segundo critério também importante em relação à vida útil do material em serviço, que é utilizado na maioria dos estudos de cinética de degradação de polímeros, é o tempo necessário para a retenção da propriedade de 5 % alongamento na ruptura em relação ao seu valor inicial.

A Figura 5.28 apresenta as curvas que descrevem o comportamento cinético quando o critério previsto pela norma ASTM D3826 é considerado, isto

é, o tempo para que 75 % dos corpos de prova apresentassem valores de alongamento na ruptura menor ou igual a 5 %, representado por tempo por norma (t_n). Nesta figura, fica evidente que a adição de Mn apresenta forte influência nas curvas cinéticas, deslocando para valores de $\ln(t_n)$ expressivamente menores, para o mesmo tempo de envelhecimento térmico. No entanto, as variações nas concentrações de Mn (50, 200 e 400 ppm) não promoveram mudanças significativas nas curvas cinéticas, assim com a adição de estabilizante secundário. No entanto, a adição de estabilizante primário promoveu o deslocamento da curva para valores maiores de $\ln(t_n)$, mais próximos ao PEAD sem adição de Mn.

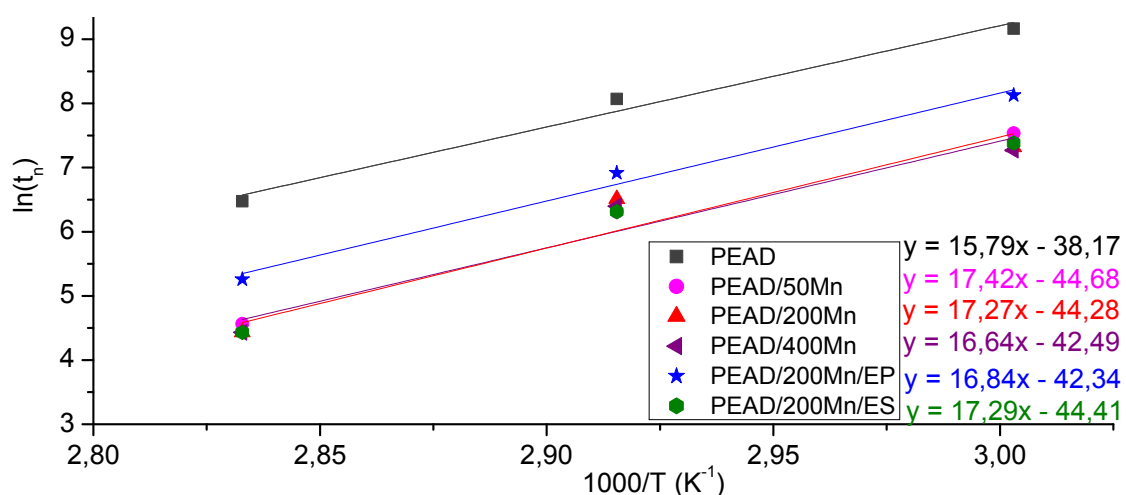


Figura 5.28 – Curvas de ajuste linear por Arrhenius, utilizando como critério de avaliação da degradação a norma ASTM D3826, tempo para que 75 % dos corpos de prova apresentem alongamento na ruptura $\leq 5\%$ (t_n) do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/20Mn/EP e PEAD/200Mn/ES

Um dos principais objetivos de se calcular as curvas cinéticas é a possibilidade que ela proporciona de estimar os tempos de degradação em temperaturas ambientes, pois a realização de ensaios que descrevem o comportamento da degradação destes materiais em temperaturas ambiente se tornam inviáveis, pois os tempos são muito longos, como mostra a Tabela 5.10, na qual se estima que o tempo para o PEAD, sem adição de Mn, se degrade por norma, em temperatura ambiente (25 °C), seria de 315 anos. Nesta tabela também é possível observar os tempos estimados (à 25 °C) para degradação,

segundo a norma ASTM D3826, para as formulações PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES, assim como a energia de ativação para todas as formulações.

Tabela 5.10 – Tempos e energias de ativação estimados à 25 °C, para atingir a degradação previsto por norma e um equivalente para o PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

Formulação	75 % dos corpos de prova com Along.Rup \leq 5 %		Along.Rup igual a 5 % do Along.Rup inicial	
	E _a (kJ/mol)	Tempo estimado (anos)	E _a (kJ/mol)	Tempo estimado (anos)
PEAD	131	315	135	377
PEAD/50Mn	145	113	149	136
PEAD/200Mn	140	100	149	123
PEAD/400Mn	138	70	139	73
PEAD/200Mn/EP	140	160	143	191
PEAD/200Mn/ES	144	95	143	90

A Tabela 5.10 também proporcionada a comparação entre os critérios apresentados para os valores dos tempos e as energias de ativação, estimados à 25 °C, determinados a partir de um critério de avaliação da cinética equivalente ao previsto por norma e utilizado por outros autores [98]. Este utiliza o tempo para que as curvas médias, que descrevem o comportamento sob tração, apresentem 5 % do valor inicial de alongamento na ruptura como critério para elaboração das curvas de $\ln(t)$ pelo inverso de temperatura. A Figura 5.29 exemplifica com estes tempos foram por norma e de 80 % para o segundo critério. Para as outras concentração a redução no tempo foram equivalentes. Isto é válido somente em condições em atmosfera ambiente (em presença de ar). Além disso, a adição de estabilizante primário, aumenta a vida útil do material, mesmo quando este contém o pró-degradante e esta redução no tempo de degradação foi de 50 %, independente o critério adotado, porém menos expressiva do que na sua ausência. Com isso, pode-se dizer que, apesar das taxas de degradação serem similares entre as formulações de PEAD/200Mn e PEAD/200Mn/EP, os tempos de indução são diferentes, o que permite que, com sua adição na formulação, seja possível controlar o “tempo

de prateleira”, mas depois que o processo se inicia, o processo degradativo torna-se bastante similar ao da formulação PEAD/200Mn.

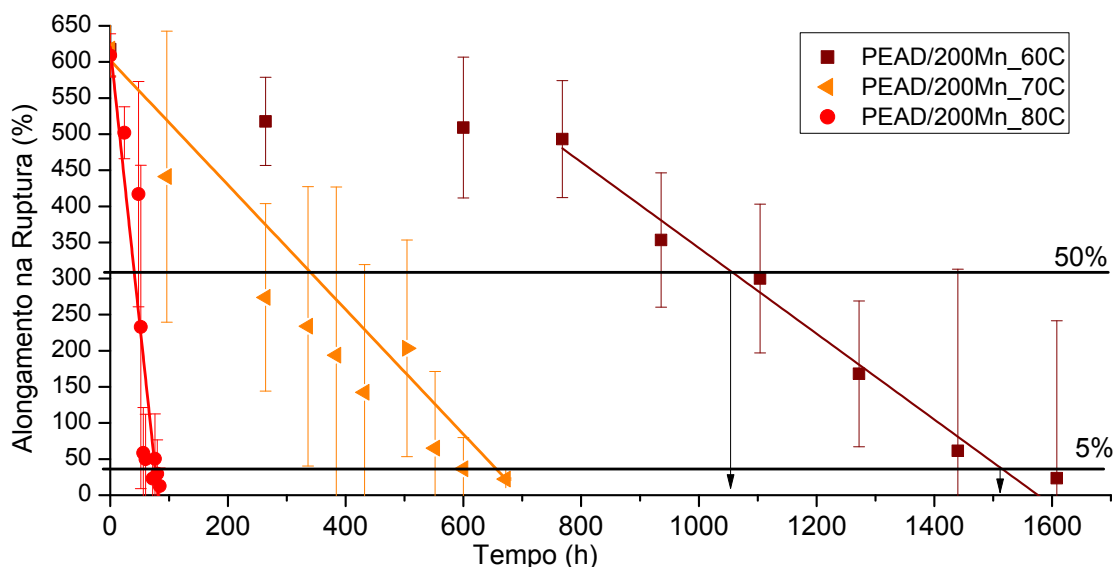


Figura 5.29 – Exemplo de como foram determinado os tempos necessários para a retenção alongamento na ruptura em relação ao seu valor inicial.

Para se determinar a vida útil do material em serviço, os outros dois critérios, similares entre si, podem ser utilizados, como mostra a Tabela 5.11. O primeiro critério também baseia na norma ASTM D3826 [108], isto é, este critério considera que a vida útil do material em serviço é alcançada quando este apresentar 50% dos corpos de prova com alongamento na ruptura menor ou igual a 5%. O segundo critério utiliza o tempo para que as amostras apresentem 50% do alongamento na ruptura inicial, como exemplificado na Figura 5.29. Os resultados obtidos a partir destes critérios de vida útil são similares aos observados para os critérios que determina, por norma, quando os materiais estão degradados. No entanto, como esperado, os tempos para se atingir a vida útil dos materiais são menores determinados.

A comparação entre os critérios, proporcionada pela Tabela 5.11, mostra que, independente do critério adotado, os tempos para se atingir a degradação à temperatura ambiente são longos, mesmo na presença do pró-degradante Mn. No entanto, estes aceleram o processo degradativo e reduzem os tempos de vida útil e a relação de queda no tempo de degradação é praticamente a

mesma, independente o critério adotado. A maior diferença observada entre os critérios foi promovida pela adição de 400 Mn ao PEAD, em que esta adição promoveu uma redução no tempo de degradação de 78 % para critério previsto

Tabela 5.11 – Comparação entre critérios para se prever a vida útil do PEAD, PEAD/50Mn, PEAD/200Mn, PEAD/400Mn, PEAD/200Mn/EP e PEAD/200Mn/ES.

Formulação	50% dos corpos de prova com Along.Rup \leq 5 %		Along.Rup igual a 50% do Along.Rup inicial	
	E _a (kJ/mol)	Tempo estimado (anos)	E _a (kJ/mol)	Tempo estimado (anos)
PEAD	132	282	139	225
PEAD/50Mn	142	92	164	166
PEAD/200Mn	141	77	157	113
PEAD/400Mn	137	60	140	43
PEAD/200Mn/EP	141	155	149	195
PEAD/200Mn/ES	143	84	158	130

Apesar das extrapolações de Arrhenius aqui realizadas se mostrarem coerentes, existem trabalhos na literatura [97, 98] que afirmam que estes ajustes não são os mais adequados para descrever o comportamento do processo de degradação dos polímeros, isto é, este comportamento não pode ser descrito por uma única reta. No entanto, para a realização deste outro ajuste é necessário a realização dos envelhecimentos em um maior numero de temperaturas de tratamento térmico.

Este trabalho também pretendia utilizar como critério de avaliação cinética o tempo para que a massa molar atingisse valores considerados adequados para que a biodegradação ocorresse. Porém, diferente do esperado, os resultados indicaram que a adição de estearato de manganês provoca uma queda abrupta na massa molar dos PEAD até que este alcance valor estável de massa molar. Devido a este comportamento não foi possível determinar precisamente, com os ensaios realizados, este tempo.

No entanto, os resultados também indicam que, esta queda na massa molar aconteceria em tempos próximos a estabilização do índice de carbonila, como mostra a Figura 5.18. Para confirmar esta relação novas análises são fundamentais.

6 CONCLUSÕES

O objetivo desta tese de Doutorado foi avaliar a influência da concentração do pró-degradante estearato de manganês e da presença de dois tipos de estabilizantes, primário e secundário, sobre a termo-degradação oxidativa abiótica do polietileno de alta densidade, afim de se obter parâmetros para a realização do estudo cinético da degradação destes materiais. Assim, as principais conclusões desta tese são:

Dentre os picos referência propostos para o acompanhamento da degradação por índice de carbonila (IC), 1480 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 740 cm^{-1} e 710 cm^{-1} , o pico localizado a 730 cm^{-1} foi aquele que apresentou a menor variação de altura ao longo do processo de degradação entre aqueles avaliados e, portanto, optou-se por utilizá-lo como referência.

O método para a realização do ajuste matemático de deconvolução da banda de carbonila, realizados no software *Fityk*[®], utilizado neste trabalho se mostrou adequado, pois a partir dele foi possível identificar os picos (ácido carboxílico, cetona, aldeído, éster e lactona) que compunham as bandas de carbonila e acompanhar a formação destes grupos com o tempo de degradação, para as temperaturas de envelhecimento avaliadas.

A adição de manganês ao polietileno de alta densidade se mostrou eficiente em acelerar os processos de degradação, caracterizado por acelerar as reações de decomposição dos hidroperóxidos, elevando consideravelmente as concentrações dos grupos funcionais com carbonilas em suas estruturas, principalmente as carbonilas de grupos de finais de cadeia. Este efeito promoveu reduções expressivas nos tempos para que a degradação se inicie, assim como nos níveis de degradação alcançados, observados pelas reduções das massas molares médias e da distribuição da massa molar atingidas, elevações dos IC nas formulações com a adição do manganês e redução no tempo para que as propriedades mecânicas se deteriorassem, ao ponto de tornar os produtos produzidos com as formulações com a adição do manganês inviáveis para o uso. Estes efeitos comprovam que o estearato de manganês pode ser utilizado com pró-degradante.

O aumento da temperatura de tratamento térmico fornece mais energia para que as reações de oxidação envolvidas nos processos de degradação do polietileno de alta densidade aditivado com manganês aconteçam. Portanto, quanto maior a temperatura, mais rápido os hidroperóxidos são gerados, mais rápido o manganês atua, isto é, a degradação termo-oxidativa é acelerada pelo aumento da temperatura.

O aumento da concentração estudada de manganês no polietileno de alta densidade pode aumentar as taxas com as quais o processo de degradação ocorrem (aumento da formação de carbonila e queda na propriedade mecânica), porém os níveis de degradação atingidos são similares (massa molar), para as temperaturas avaliadas.

O principal efeito promovido pela adição dos estabilizantes é relativo ao tempo de indução e o estabilizante primário se mostrou mais eficiente para este propósito do que o estabilizante secundário. Outro ponto importante a ser destacado é que a adição dos estabilizantes não interferiu na massa molar final atingida pelas formulações, isto é, os mesmos níveis de degradação são atingidos independente da adição dos estabilizantes.

Em termos tecnológicos, o tempo de indução poderia ser entendido como o tempo de prateleira que um determinado produto, como por exemplo, uma sacola plástica, poderia ser estocado antes de perder suas características adequadas, traduzidas como porcentagem de alongamento na ruptura. Com isso, pode-se dizer que a adição de estabilizante primário pode auxiliar no controle deste tempo de prateleira.

A avaliação cinética, realizada através de extrapolações de Arrhenius, permitiu realizar estudos de previsões de tempos de degradação relevantes para a análise da degradação.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudo da influência de diferentes teores de estabilizantes primários nos tempos de indução da degradação termo-oxidativa abiótica do polietileno de alta densidade aditivado com pró-degradante estearato de manganês.

Determinação da curva de ajuste pela equação de Arrhenius (tempo e temperatura) em função da massa molar na degradação termo-oxidativa abiótica do polietileno de alta densidade aditivado com pró-degradante estearato de manganês.

Avaliação da relação entre as variações das propriedades obtidas para os diferentes ensaios, permitindo assim que ensaios mais acessíveis determinem tempos de degradação para que, por exemplo, as massas molares atinjam níveis adequados para que os microrganismos assimilem os produtos de degradação e os converta em produtos como CO₂, sais minerais, etc .

Estudo da relação entre aditivos pró-degradante e estabilizantes na degradação abiótica foto-oxidativa do polietileno de alta densidade aditivado com pró-degradante estearato de manganês.

Estudar a degradação do PEAD, puro e aditivado com pró-degradantes, ao intemperismo acelerado em tempos de ensaio maiores e utilizar espectroscopia no infravermelho e SEC como técnicas de monitoramento. Sendo assim, será necessário adequar a amostra e o equipamento para viabilizar o monitoramento, principalmente por SEC.

Estudar espécies químicas que possam ser incorporadas ao PEAD, que absorvam radiação em comprimentos de onda do espectro de infravermelho e que não sejam susceptíveis aos processos de degradação aos quais o PEAD será submetido. Sendo assim, esta espécie poderá ser utilizada como referência à absorção dos grupos carbonilas na determinação do índice de carbonila.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Política Nacional de Resíduos Sólidos. <http://www.mma.gov.br/política-de-resíduos-sólidos>. Acessado em 30 de setembro de 2016
- [2] Anne Ammalaa SB (2010) An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science* 36:1015–1049. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002
- [3] Gisha E. Luckachan CKSP (2011) Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *Journal of Polymers and the Environment* 19:637–676. doi: 10.1007/s10924-011-0317-1
- [4] Osawa Z (1988) Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability* 20:203–236. doi: 10.1016/0141-3910(88)90070-5
- [5] Ojeda TFM, Dalmolin E, Forte MMC, et al (2009) Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability* 94:965–970. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.011
- [6] Fontanella S, Bonhomme S, Koutny M, et al (2010) Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability* 95:1011–1021. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.009
- [7] Jakubowicz I, Enebro J (2012) Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. *Polymer Degradation and Stability* 97:316–321. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.011
- [8] Lorenzetti JB, Rizzatti CB, Lorenzetti DB, Godoy LP (2013) Sacolas plásticas: uma questão de mudança de hábitos. *REMOA* 11:2446–2454. doi: 10.5902/223613087725
- [9] Bastioli C (2005) *Handbook of Biodegradable Polymers*. Smithers Rapra Press, Shrewsbury
- [10] Kalia S, Avérous L (2011) *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*, 1 edition. Wiley-Scrivener, Hoboken, N.J
- [11] Koutny M, Lemaire J, Delort A-M (2006) Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere* 64:1243–1252. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.060
- [12] Lucas N, Bienaime C, Belloy C, et al (2008) Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere* 73:429–442. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064

- [13] Franchetti SMM, Marconato JC (2006) Biodegradable polymers - a partial way for decreasing the amount of plastic waste. *Química Nova* 29:811–816. doi: 10.1590/S0100-40422006000400031
- [14] Tisott, S. T., Tonello, D., Lilian Soares Guissoni, L. S. e Ribeiro, S. P. - *Gestão Ambiental - Redução e Extinção do Uso das Sacolas Plásticas – XIII Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente – São Paulo, dezembro – 2011.*
- [15] Conselho Regional de Química, região IV – *Jornal do Conselho Regional de Química – IV Regional - Sacolas plásticas são mesmo prejudiciais? – São Paulo, SP - ano 20, nº110, jul/ago - 2011.*
- [16] Roy PK, Surekha P, Rajagopal C, Choudhary V (2006) Effect of cobalt carboxylates on the photo-oxidative degradation of low-density polyethylene. Part-I. *Polymer Degradation and Stability* 91:1980–1988. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.02.007
- [17] Fabro, A. T., Lindemann, C. e Vieira, S. C. – *Utilização de sacolas plásticas em supermercados – Revista Ciências do Ambiente On-Line Fevereiro, v. 3, nº1 - 2007.*
- [18] Focke WW, Mashele RP, Nhlapo NS (2011) Stabilization of low-density polyethylene films containing metal stearates as photodegradants. 21–27.
- [19] Torres AAU (2007) Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
- [20] Malpass DB (2010) *Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, processes.* Scrivener [u.a.], Salem, MA
- [21] Canevarolo S (2002) *Ciência dos polímeros.* Artliber Editora Ltda, São Paulo
- [22] Peacock A (2000) *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications.* CRC Press
- [23] Coutinho FMB, Mello IL, Maria S, De LC (2003) Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros - Ciência e Tecnologia* 13:01–13.
- [24] Kissin Y (2012) *Polyethylene: End-Use Parameters and their Physical Meaning,* 1 edition. Hanser
- [25] Brydson JA (1999) *Plastics Materials,* 7 edition. Butterworth-Heinemann
- [26] Sperling L. (2006) *Introduction to physical polymer science.* Wiley, Hoboken, N.J

- [27] Machado F, Pinto JC (2011) Uma Revisão sobre Polimerização de Olefinas Usando Catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos. *Polímeros - Ciência e Tecnologia* 21:321–334. doi: 10.1590/S0104-14282011005000058
- [28] Hamid SH (2000) *Handbook of Polymer Degradation, Second Edition*, 2 edition. CRC Press, New York
- [29] Zweifel H, Maier RD, Schiller M (2009) *Plastics additives handbook*. Hanser Publications, Cincinnati, Ohio
- [30] Moss S, Zweifel H (1989) Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. *Polymer Degradation and Stability* 25:217–245. doi: 10.1016/S0141-3910(89)81009-2
- [31] Hinsken H, Moss S, Pauquet J-R, Zweifel H (1991) Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer Degradation and Stability* 34:279–293. doi: 10.1016/0141-3910(91)90123-9
- [32] Pinheiro LA, Chinelatto MA, Canevarolo SV (2004) The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polymer Degradation and Stability* 86:445–453. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.016
- [33] PINHEIRO LA (2002) Influência das condições de processamento na degradação do polietileno de alta densidade. Dissertação, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
- [34] Andersson MG, Jarvid M, Johansson A, et al (2015) Dielectric strength of γ -radiation cross-linked, high vinyl-content polyethylene. *European Polymer Journal* 64:101–107. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.11.042
- [35] Paoli MAD (2008) Degradação e estabilização de polímeros. Artliber
- [36] Vega JF, Muñoz-Escalona A, Santamaría A, et al (1996) Comparison of the Rheological Properties of Metallocene-Catalyzed and Conventional High-Density Polyethylenes. *Macromolecules* 29:960–965. doi: 10.1021/ma9504633
- [37] Oliveira EI da S, Silveira F, Viveiros AMV, et al (2015) A versatilidade dos compostos de coordenação na produção de polietilenos: uma revisão dos sistemas catalíticos. *Química Nova* 38:97–105. doi: 10.5935/0100-4042.20140282
- [38] Santos JHZ dos, Fisch AG, Cardozo NSM, Secchi AR (2008) Broadening of molecular weight distribution of polymers synthesized by metallocene-based dual-site catalysts. *Química Nova* 31:1199–1207. doi: 10.1590/S0100-40422008000500049

- [39] Zehev Tadmor, Gogos CG (2006) Principles of Polymer Processing, 2 edition. Wiley-Interscience
- [40] Callister WD (2006) Materials Science and Engineering: An Introduction, 7 edition. Wiley, New York
- [41] Grassie N, Scott G (1988) Polymer Degradation and Stabilisation. CUP Archive
- [42] Hawkins WL (2012) Polymer degradation and stabilization. Springer, [S.I.]
- [43] Kale G (2009) Polymer Degradation and Performance, 1 edition. American Chemical Society, Washington, D.C.
- [44] Agnelli JAM (2007) Degradação e Estabilização de Polímeros.
- [45] Babetto AS (2015) Influência de aditivos pró-degradantes nas degradações abiótica e biótica do polietileno de alta densidade. Tese, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
- [46] Babetto AS, Agnelli JAM, Bettini SHP, et al (2015) Avaliação de sistemas pró-degradantes na degradação termooxidativa do PEAD. Polímeros 25:68–76. doi: 10.1590/0104-1428.2022
- [47] Rosa DS, Filho RP (2003) Biodegradação: um ensaio com polímeros. Moara
- [48] Corrales T, Catalina F, Peinado C, et al (2002) Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 147:213–224. doi: 10.1016/S1010-6030(01)00629-3
- [49] Pielichowski K, Njuguna J (2008) Thermal Degradation of Polymeric Materials. Smithers Rapra Press, Shawbury
- [50] Crompton TR (2010) Thermo-oxidative Degradation of Polymers. iSmithers Rapra Publishing, Shrewsbury
- [51] Gugumus F (1997) Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 5. Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD. Polymer Degradation and Stability 55:21–43. doi: 10.1016/S0141-3910(96)00109-7
- [52] Gugumus F (1996) Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 1. Experimental kinetics of functional group formation. Polymer Degradation and Stability 52:131–144. doi: 10.1016/0141-3910(95)00229-4

- [53] Bueche F (1960) Mechanical degradation of high polymers. *J Appl Polym Sci* 4:101–106. doi: 10.1002/app.1960.070041016
- [54] Luís A. Pinheiro MAC (2006) Evaluation of Philips and Ziegler–Natta high-density polyethylene degradation during processing in an internal mixer using the chain scission and branching distribution function analysis. *Polymer Degradation and Stability - POLYM DEGRAD STABIL* 91:2324–2332. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.005
- [55] Canevarolo SV (2000) Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions. *Polymer Degradation and Stability* 70:71–76. doi: 10.1016/S0141-3910(00)00090-2
- [56] Cáceres CA, Canevarolo SV (2008) Cisão de cadeia na degradação termo-mecânica do poliestireno sob múltiplas extrusões. *Polímeros* 18:348–352. doi: 10.1590/S0104-14282008000400015
- [57] Cáceres CA, Canevarolo SV (2009) Polypropylene degradation during extrusion and the formation of volatile organic compounds. *Polímeros* 19:79–84. doi: 10.1590/S0104-14282009000100017
- [58] Gardette M, Perthue A, Gardette J-L, et al (2013) Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability* 98:2383–2390. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017
- [59] Costa L, Luda MP, Trossarelli L (1997) Ultra high molecular weight polyethylene—II. Thermal- and photo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability* 58:41–54. doi: 10.1016/S0141-3910(97)00010-4
- [60] Karlsson S, Hakkarainen M, Albertsson A-C (1997) Dicarboxylic Acids and Ketoacids Formed in Degradable Polyethylenes by Zip Depolymerization through a Cyclic Transition State. *Macromolecules* 30:7721–7728. doi: 10.1021/ma961489c
- [61] Smith R, Smith R (2005) *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*. Woodhead Publishing
- [62] Gugumus F (2002) Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers3. Various reactions in polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 77:147–155. doi: 10.1016/S0141-3910(02)00093-9
- [63] de la Orden MU, Montes JM, Martínez Urreaga J, et al (2015) Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups. *Polymer Degradation and Stability* 111:78–88. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.023

- [64] Liu Z, Chen S, Zhang J (2011) Photodegradation of ethylene–octene copolymers with different octene contents. *Polymer Degradation and Stability* 96:1961–1972. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.08.009
- [65] Thompson HW, Torkington P (1945) The Infra-Red Spectra of Polymers and Related Monomers. I. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 184:3–20. doi: 10.1098/rspa.1943.0036
- [66] Thompson HW, Torkington P (1945) The Infra-Red Spectra of Polymers and Related Monomers. II. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 184:21–41. doi: 10.1098/rspa.1943.0037
- [67] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ (2005) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7 edition. Wiley, Hoboken, NJ
- [68] Rugg FM, Smith JJ, Bacon RC (1954) Infrared spectrophotometric studies on polyethylene. II. Oxidation. *J Polym Sci* 13:535–547. doi: 10.1002/pol.1954.120137202
- [69] Carlsson DJ, Wiles DM (1969) The Photodegradation of Polypropylene Films. II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products. *Macromolecules* 2:587–597. doi: 10.1021/ma60012a006
- [70] Salvalaggio M, Bagatin R, Fornaroli M, et al (2006) Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability* 91:2775–2785. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.024
- [71] Yagoubi W, Abdelhafidi A, Sebaa M, Chabira SF (2015) Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra. *Polymer Testing* 44:37–48. doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.03.008
- [72] Gugumus F (1999) Physico-chemical aspects of polyethylene processing in open mixers1: Review of published work. *Polymer Degradation and Stability* 66:161–172. doi: 10.1016/S0141-3910(99)00077-4
- [73] Gugumus F (2000) Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 2. Functional group formation on PE–LD processing. *Polymer Degradation and Stability* 67:35–47. doi: 10.1016/S0141-3910(99)00115-9
- [74] Eco Ventures Bioplastics. In: *Eco Ventures Bioplastics*. <http://ecoventuresbrasil.com/>. Accessed 11 Oct 2016
- [75] Koppenol WH (2001) The Haber-Weiss cycle--70 years later. *Redox Rep* 6:229–234. doi: 10.1179/135100001101536373

- [76] Bonhomme S, Cuer A, Delort A-M, et al (2003) Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 81:441–452. doi: 10.1016/S0141-3910(03)00129-0
- [77] Chiellini E, Corti A, Swift G (2003) Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability* 81:341–351. doi: 10.1016/S0141-3910(03)00105-8
- [78] Chiellini E, Corti A, D'Antone S, Baciú R (2006) Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability* 91:2739–2747. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.022
- [79] Vogt NB, Kleppe EA (2009) Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light. *Polymer Degradation and Stability* 94:659–663. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.002
- [80] Corti A, Muniyasamy S, Vitali M, et al (2010) Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polymer Degradation and Stability* 95:1106–1114. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.018
- [81] Home | EPI Environmental Products Inc. <http://www.epi-global.com/>. Accessed 30 Jul 2014
- [82] Symphony Environmental Technologies | Making Plastic Smarter. In: Symphony Environmental Technologies Plc. <http://www.symphonyenvironmental.com/>. Accessed 18 Oct 2016
- [83] Roy PK, Surekha P, Rajagopal C, et al (2005) Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. *Polymer Degradation and Stability* 90:577–585. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.017
- [84] Maryudi RMY, Nour AH, Bag MDH, et al (2012) The degradation of high density polyethylene containing manganese stearate under accelerated weathering. Ahmad Dahlan University 11–20.
- [85] Maryudi, Hisyam A, Yunus RM, Bag MDH (2013) Thermo-oxidative Degradation of High Density Polyethylene Containing Manganese Carboxylate. *International Journal of Engineering Research and Applications*
- [86] Roy PK, Surekha P, Raman R, Rajagopal C (2009) Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. *Polymer Degradation and Stability* 94:1033–1039. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.025

- [87] Magagula B, Nhlapo N, Focke WW (2009) Mn₂Al-LDH- and Co₂Al-LDH-stearate as photodegradants for LDPE film. *Polymer Degradation and Stability* 94:947–954. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.007
- [88] Roy PK, Singh P, Kumar D, Rajagopal C (2010) Manganese stearate initiated photo-oxidative and thermo-oxidative degradation of LDPE, LLDPE and their blends. *J Appl Polym Sci* 117:524–533. doi: 10.1002/app.31252
- [89] Jakubowicz I (2003) Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polymer Degradation and Stability* 80:39–43. doi: 10.1016/S0141-3910(02)00380-4
- [90] Jakubowicz I, Yarahmadi N, Petersen H (2006) Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. *Polymer Degradation and Stability* 91:1556–1562. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.018
- [91] Pritchard G (2008) *Plastics Additives: A Rapra Market Report*, illustrated edition. Smithers Rapra Press, Shrewsbury
- [92] Djouani F, Richaud E, Fayolle B, Verdu J (2011) Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 96:1349–1360. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.014
- [93] Hiatt R, Smythe RJ, McColeman C (1971) The Reaction of Hydroperoxides with Triphenylphosphine. *Can J Chem* 49:1707–1711. doi: 10.1139/v71-277
- [94] Scott G (1972) Mechanisms of polymer stabilization. *Pure Appl Chem, PAC* 30:267–290. doi: 10.1351/pac197230010267
- [95] Pobedimskii DG, Buchachenko AL (1968) Mechanism of the inhibiting action of phosphites and sulfides. *Russ Chem Bull* 17:2579–2582. doi: 10.1007/BF00907777
- [96] Richaud E (2013) Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation. *European Polymer Journal* 49:2223–2232. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.04.027
- [97] Celina M, Gillen KT, Assink RA (2005) Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability* 90:395–404. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004
- [98] Jakubowicz I, Yarahmadi N, Arthurson V (2011) Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities. *Polymer Degradation and Stability* 96:919–928. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.031

- [99] Narayan R, Pettigrew CA (1999) ASTM STANDARDS HELP DEFINE AND GROW A NEW BIODEGRADABLE PLASTICS INDUSTRY.
- [100] Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities.
- [101] Standard Specification for Labeling of End Items that Incorporate Plastics and Polymers as Coatings or Additives with Paper and Other Substrates Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities.
- [102] Klemchuk PP (1990) Degradable plastics: A critical review. *Polymer Degradation and Stability* 27:183–202. doi: 10.1016/0141-3910(90)90108-J
- [103] ASTM D6954 - 04(2013) Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation.
- [104] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR 14937 - Sacolas plásticas tipo camiseta - Requisitos e métodos de ensaio , 2010.
- [105] XRF Measuring Instrument | XDV-SDD. <http://www.fischer-technology.com/en/us/coating-thickness/xrf/fischerscope-xdv-sdd/>. Accessed 6 Sep 2016
- [106] Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva EDX-7000/8000 : SHIMADZU. http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml. Accessed 6 Sep 2016
- [107] ASTM D882 - 12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.
- [108] ASTM D3826 - 98(2013) Standard Practice for Determining Degradation End Point in Degradable Polyethylene and Polypropylene Using a Tensile Test.
- [109] Zerbi G, Gallino G, Del Fanti N, Bainsi L (1989) Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy. *Polymer* 30:2324–2327. doi: 10.1016/0032-3861(89)90269-3
- [110] Colomw X, CaÑavate J, Pagés P, et al (2000) Changes in Crystallinity of the HDPE Matrix in Composites with Cellulosic Fiber Using DSC and FTIR. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 19:818–830. doi: 10.1177/073168440001901003
- [111] Muasher M, Sain M (2006) The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polymer Degradation and Stability* 91:1156–1165. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.024

[112] Solomons TWG, Fryhle CB, Snyder SA (2013) Organic Chemistry, 11th Edition, 11 edition. Wiley

[113] Fityk — curve fitting and peak fitting software. <http://fityk.nieto.pl/>. Accessed 8 Aug 2016

APÊNDICE A

Índice de carbonila em função do tempo de termo-oxidação em estufa a 60°C.

Tempo (h)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
0	0	0	0	0
140	0	0	0	0
310	0	0	0	0
480	0	0	0	0
648	0	0	0	0
792	0	0	0	0
984	0	0,118 ± 0,09	0,146 ± 0,14	0,681 ± 0,48
1104	0	0,229 ± 0,18	0,463 ± 0,21	0,984 ± 0,40
1320	0	0,548 ± 0,16	1,011 ± 0,10	1,253 ± 0,05
1460	0	0,695 ± 0,13	1,162 ± 0,05	1,273 ± 0,02
1630	0	0,822 ± 0,10	1,228 ± 0,14	1,288 ± 0,04
1800	0	0,870 ± 0,07	1,225 ± 0,06	1,285 ± 0,03
1968	0	0,910 ± 0,06	1,222 ± 0,01	1,259 ± 0,04
2304	0	0,926 ± 0,04	1,211 ± 0,01	1,262 ± 0,04
2610	0	0,919 ± 0,03	1,184 ± 0,01	1,241 ± 0,04
3168	0	0,920 ± 0,04	1,184 ± 0,01	1,244 ± 0,04
3456	0	0,918 ± 0,02	1,166 ± 0,02	1,229 ± 0,06
3700	0	0,917 ± 0,02	1,167 ± 0,02	1,300 ± 0,06
4080	0	0,916 ± 0,03	1,160 ± 0,02	1,229 ± 0,06
4392	0	0,905 ± 0,02	1,157 ± 0,002	1,212 ± 0,06
4704	0	0,906 ± 0,03	1,155 ± 0,003	1,217 ± 0,06
5040	0			
5352	0	0,891 ± 0,03	1,145 ± 0,003	1,188 ± 0,04
5736	0			
6000	0	0,887 ± 0,02	1,132 ± 0,007	1,152 ± 0,03
6500	0	-	-	-
7204	0,016 ± 0,01	-	-	-
7752	0,019 ± 0,01	-	-	-
8376	0,033 ± 0,02	-	-	-
8928	0,045 ± 0,02	-	-	-
9744	0,060 ± 0,02	-	-	-

Índice de carbonila em função do tempo de termo-oxidação em estufa a 70°C.

Tempo (h)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
0	0	0	0	0
142	0	0	0	0
288	0	0,053 ± 0,07	0,206 ± 0,18	0
330	0	0,135 ± 0,13	0,331 ± 0,32	0
384	0	0,246 ± 0,21	0,563 ± 0,31	0
456	0	0,462 ± 0,19	0,906 ± 0,09	0,294 ± 0,23
500	0	0,577 ± 0,17	1,066 ± 0,04	0,520 ± 0,39
552	0	0,661 ± 0,20	1,162 ± 0,03	0,722 ± 0,38
624	0	0,790 ± 0,16	1,264 ± 0,03	1,208 ± 0,12
672	0	0,860 ± 0,13	1,297 ± 0,01	1,313 ± 0,05
720	0	0,915 ± 0,17	1,315 ± 0,01	1,348 ± 0,02
792	0	0,970 ± 0,10	1,326 ± 0,01	1,332 ± 0,02
984	0	1,051 ± 0,12	1,302 ± 0,01	1,319 ± 0,04
1104	0	1,086 ± 0,04	1,315 ± 0,01	1,337 ± 0,06
1320	0	1,073 ± 0,03	1,276 ± 0,01	1,296 ± 0,04
1460	0	1,060 ± 0,02	1,268 ± 0,01	1,292 ± 0,01
1630	0	1,067 ± 0,02	1,269 ± 0,01	1,282 ± 0,01
1800	0	1,066 ± 0,02	1,256 ± 0,01	1,275 ± 0,01
1968	0	1,058 ± 0,02	1,252 ± 0,01	1,260 ± 0,01
2304	0	1,054 ± 0,02	1,254 ± 0,01	1,263 ± 0,01
2610	0	1,055 ± 0,01	1,252 ± 0,01	1,265 ± 0,03
2830	0	1,054 ± 0,02	1,264 ± 0,01	1,264 ± 0,01
3168	0,028 ± 0,03	1,052 ± 0,01	1,262 ± 0,01	1,262 ± 0,03
3456	0,043 ± 0,02	1,052 ± 0,01	1,262 ± 0,01	1,262 ± 0,03
3700	0,052 ± 0,03	1,053 ± 0,01	1,262 ± 0,01	1,262 ± 0,03
4080	0,058 ± 0,03	1,052 ± 0,01	1,262 ± 0,01	1,262 ± 0,03
4392	0,064 ± 0,03	-	-	-
4704	0,073 ± 0,04	-	-	-
5040	0,084 ± 0,04	-	-	-
5352	0,104 ± 0,05	-	-	-
5736	0,113 ± 0,04	-	-	-
6000	0,138 ± 0,06	-	-	-
6500	0,182 ± 0,07	-	-	-
7204	0,225 ± 0,08	-	-	-

Índice de carbonila em função do tempo de termo-oxidação em estufa à 80°C.

Tempo (h)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
0	0	0	0	0
72	0	0,401 ± 0,11	0,710 ± 0,10	1,084 ± 0,10
92	0	0,618 ± 0,11	1,081 ± 0,03	1,306 ± 0,06
120	0	0,756 ± 0,10	1,248 ± 0,03	1,468 ± 0,04
144	0	0,895 ± 0,11	1,353 ± 0,02	1,510 ± 0,03
164	0	0,967 ± 0,09	1,432 ± 0,01	1,522 ± 0,04
216	0	1,113 ± 0,07	1,499 ± 0,01	1,507 ± 0,03
240	0	1,150 ± 0,07	1,508 ± 0,01	1,516 ± 0,05
260	0	1,192 ± 0,06	1,524 ± 0,01	1,515 ± 0,04
288	0	1,202 ± 0,06	1,503 ± 0,01	1,496 ± 0,04
310	0	1,203 ± 0,05	1,488 ± 0,01	1,479 ± 0,05
336	0	1,229 ± 0,04	1,487 ± 0,01	1,470 ± 0,04
408	0	1,238 ± 0,04	1,454 ± 0,03	1,461 ± 0,03
600	0	1,219 ± 0,05	1,416 ± 0,01	1,407 ± 0,04
720	0	1,224 ± 0,04	1,415 ± 0,02	1,411 ± 0,05
936	0,024 ± 0,03	1,203 ± 0,03	1,362 ± 0,01	1,358 ± 0,03
1080	0,089 ± 0,01	1,198 ± 0,03	1,352 ± 0,01	1,345 ± 0,03
1248	0,128 ± 0,01	1,185 ± 0,01	1,334 ± 0,01	1,333 ± 0,04
1416	0,156 ± 0,02	1,162 ± 0,01	1,325 ± 0,02	1,319 ± 0,03
1584	0,206 ± 0,02	1,165 ± 0,02	1,314 ± 0,01	1,312 ± 0,03
1920	0,338 ± 0,04	1,154 ± 0,02	1,323 ± 0,02	1,298 ± 0,04
2232	0,448 ± 0,04	1,150 ± 0,02	1,290 ± 0,01	1,289 ± 0,04
2784	0,544 ± 0,01	1,151 ± 0,01	1,289 ± 0,02	1,290 ± 0,04
3072	0,558 ± 0,01	1,150 ± 0,01	1,266 ± 0,02	1,286 ± 0,03
3312	0,574 ± 0,01	1,147 ± 0,01	1,287 ± 0,02	1,283 ± 0,02
3700	0,570 ± 0,01	1,140 ± 0,02	1,249 ± 0,02	1,279 ± 0,02
4008	0,565 ± 0,01	1,125 ± 0,01	1,243 ± 0,01	1,271 ± 0,02
4320	0,573 ± 0,01	1,105 ± 0,01	1,233 ± 0,01	1,267 ± 0,02
4968	0,559 ± 0,01	-	-	-
5352	0,546 ± 0,02	1,099 ± 0,01	1,217 ± 0,02	1,243 ± 0,02
5568	0,502 ± 0,01	1,079 ± 0,01	1,197 ± 0,02	1,233 ± 0,02

APÊNDICE B

Porcentagem alongamento na ruptura à 60°C

Tempo (h)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
0	565 ± 31	595± 61,8	617± 37	565± 50
264	-	-	517± 61	494± 106
600	-	-	509± 98	363± 130
768	-	512± 92	493± 81	255± 173
936	-	532± 104	353± 93	192± 87
1104	-	419± 208	300± 103	89,9± 114
1272	-	262± 233	168± 101	73,2± 100
1440	-	441± 191	61,4± 251	40± 120
1608	-	404± 194	23,4± 218	-
1680	547± 27	95,9± 113	-	-
1776	-	70,9± 62	-	-
1824	-	31,6± 39	-	-
1872	-	35,8± 64	-	-
2544	440± 22	-	-	-
4344	465± 121	-	-	-
4800	257± 187	-	-	-
5784	195± 61	-	-	-
6288	161± 42	-	-	-
6768	128± 79	-	-	-
7368	151± 92	-	-	-
8208	63,3± 65	-	-	-
8580	45,5± 40	-	-	-

Porcentagem alongamento na ruptura à 70°C

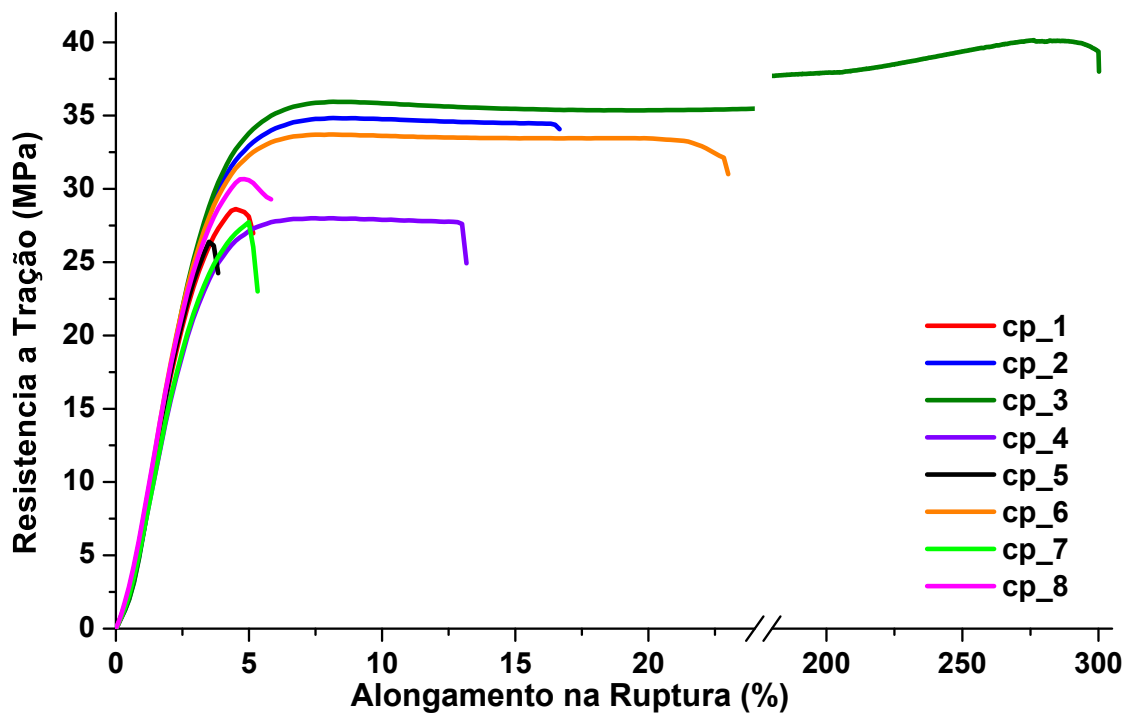
Tempo (h)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
0	565± 31	594± 61	617± 37	565± 50
96	-	513± 13	441± 102	463± 119
264	-	404± 35	273± 130	364± 25
336	548± 37	359± 47	233± 193	273± 130
384	-	290± 195	193± 233	185± 165
432	-	52± 68	142± 177	187± 233
504	-	23± 25	203± 150	152± 224
552	489± 76	6,2± 4,8	65± 106	88± 101
600	-	-	36± 43	70± 119
672	440± 22	-	22± 45	-
936	532± 174	-	-	-
1200	405 ±121	-	-	-
1536	257± 187	-	-	-
1728	195± 61	-	-	-
2520	161± 42	-	-	-
2688	128± 79	-	-	-
2856	151± 92	-	-	-
3024	63± 65	-	-	-
3192	45± 40	-	-	-

Porcentagem alongamento na ruptura à 80°C

Tempo (h)	PEAD	PEAD/50Mn	PEAD/200Mn	PEAD/400Mn
0	546,1 ± 63	565 ± 61	609 ± 30	565 ± 50
24		376 ± 164	502 ± 36	506 ± 32
28		370 ± 169	-	-
36		279 ± 106	-	-
48		224 ± 109	417 ± 156	401 ± 51
52		300 ± 93	233 ± 224	281 ± 221
56		318 ± 146	58,5 ± 63	187 ± 209
60		310 ± 100	50,0 ± 62	120 ± 270
72	574,2 ± 30	95,0 ± 61	23,2 ± 31	92,9 ± 77
76		61,1 ± 42	50,5 ± 62	121 ± 170
80		128 ± 179	29,6 ± 47	25,8 ± 34
84		51,2 ± 94	12,7 ± 25	20,4 ± 46
96	476,3 ± 32	34,3 ± 56		
100		15,5 ± 23		
144	476,3 ± 55			
168	399,9 ± 74			
180	243,75 ± 67			
192	269,79 ± 55			
312	219,25 ± 39			
432	195,89 ± 74			
456	204,65 ± 55			
480	119,25 ± 98			
504	93,25 ± 63			
552	76,93 ± 74			
648	34,13 ± 55			
672	25,75 ± 80			

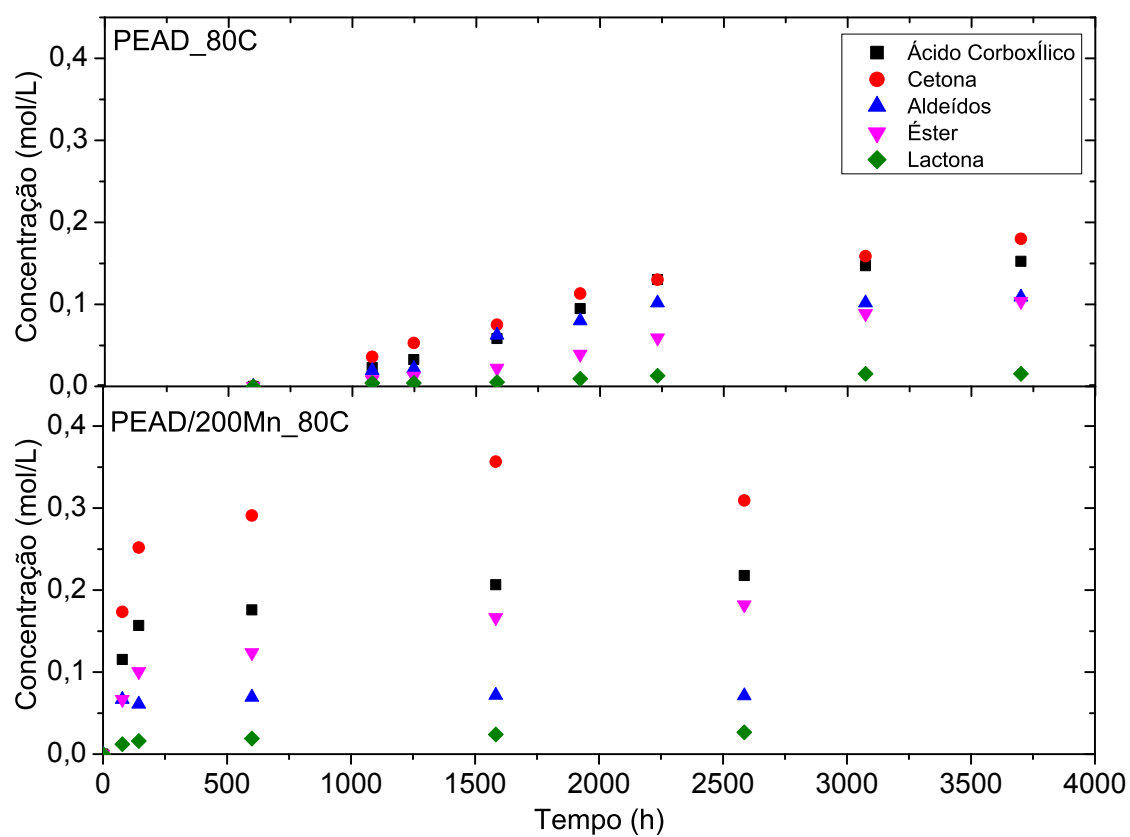
APÊNDICE C

Curva tensão deformação que exemplifica a grande variação na porcentagem de alongamento entre as amostras em um mesmo tempo de degradação. Este comportamento é ainda mais evidente quando as amostras apresentam elevados níveis de degradação, isto é, a porcentagem de alongamento de alguns corpos de prova é inferior a 5%.



APÊNDICE D

Concentração dos principais grupos funcionais ao longo do tempo de tratamento térmico à 80 °C para o PEAD e PEAD/200Mn



APÊNDICE E

Índice de carbonila em função do tempo de termo-oxidação em estufa a 60°C.

Tempo (h)	PEAD	PEAD/200Mn	PEAD/ 200Mn/EP	PEAD/200Mn/ES
0	0	0	0	0
140	0	0	0	0
310	0	0	0	0
480	0	0	0	0
648	0	0	0	0
792	0	0	0	0
984	0	0,146 ± 0,14	0	0,193 ± 0,14
1104	0	0,463 ± 0,21	0	0,487 ± 0,18
1320	0	1,011 ± 0,10	0	1,072 ± 0,07
1460	0	1,162 ± 0,05	0	1,185 ± 0,09
1630	0	1,228 ± 0,14	0	1,272 ± 0,01
1800	0	1,225 ± 0,06	0	1,260 ± 0,01
1968	0	1,222 ± 0,01	0	1,259 ± 0,01
2304	0	1,211 ± 0,01	0,082 ± 0,12	1,258 ± 0,02
2610	0	1,184 ± 0,01	0,190 ± 0,26	1,232 ± 0,01
2830	0	1,19 ± 0,014	0,325 ± 0,47	1,232 ± 0,01
3168	0	1,184 ± 0,01	0,343 ± 0,49	1,233 ± 0,01
3456	0	1,166 ± 0,02	0,343 ± 0,48	1,204 ± 0,01
3704	0	1,167 ± 0,02	0,373 ± 0,46	1,203 ± 0,01
4080	0	1,160 ± 0,02	0,490 ± 0,38	1,201 ± 0,01
4392	0	1,157 ± 0,002	0,752 ± 0,36	1,199 ± 0,01
4704	0	1,155 ± 0,003	0,842 ± 0,29	1,120 ± 0,01
5040	0	-	1,050 ± 0,04	-
5352	0	-	1,072 ± 0,08	-
5736	0	-	1,091 ± 0,10	-
6000	0	1,132 ± 0,007	1,070 ± 0,01	1,127 ± 0,01
7204	0,022 ± 0,001	-	-	-
7752	0,028 ± 0,001	-	-	-
8376	0,048 ± 0,001	-	-	-

Índice de carbonila em função do tempo de termo-oxidação em estufa a 70°C.

Tempo (h)	PEAD	PEAD/200Mn	PEAD/ 200Mn/EP	PEAD/200Mn/ES
0	0	0	0	0
142	0	0	0	0
288	0	0,206 ± 0,18	0	0
330	0	0,331 ± 0,32	0	0
384	0	0,564 ± 0,31	0	0,065 ± 0,09
456	0	0,906 ± 0,09	0	0,300 ± 0,27
500	0	1,067 ± 0,04	0	0,537 ± 0,28
552	0	1,162 ± 0,03	0	0,784 ± 0,20
624	0	1,264 ± 0,03	0	1,098 ± 0,09
672	0	1,297 ± 0,01	0	1,212 ± 0,04
720	0	1,315 ± 0,01	0,039 ± 0,05	1,270 ± 0,01
792	0	1,326 ± 0,01	0,214 ± 0,01	1,310 ± 0,02
984	0	1,302 ± 0,01	1,010 ± 0,13	1,323 ± 0,03
1104	0	1,315 ± 0,01	1,270 ± 0,06	1,340 ± 0,03
1320	0	1,276 ± 0,01	1,330 ± 0,07	1,292 ± 0,03
1460	0	1,269 ± 0,01	1,362 ± 0,03	1,302 ± 0,03
1630	0	1,268 ± 0,01	1,350 ± 0,01	1,299 ± 0,03
1800	0	1,256 ± 0,01	1,334 ± 0,02	1,295 ± 0,03
1968	0	1,252 ± 0,01	1,324 ± 0,02	1,281 ± 0,03
2304	0	1,254 ± 0,01	1,318 ± 0,02	1,280 ± 0,03
2610	0	1,252 ± 0,01	1,310 ± 0,01	1,289 ± 0,04
2830	0	1,264 ± 0,01	1,313 ± 0,01	1,290 ± 0,04
3168	0,028 ± 0,03	1,262 ± 0,01	-	-
3456	0,043 ± 0,02	1,262 ± 0,01	-	-
3700	0,052 ± 0,03	1,262 ± 0,01	-	-
4080	0,058 ± 0,03	1,262 ± 0,01	1,311 ± 0,01	1,292 ± 0,04
4392	0,064 ± 0,03	-	-	-
4704	0,073 ± 0,04	-	-	-
5040	0,084 ± 0,04	-	-	-
5352	0,104 ± 0,05	-	-	-
5736	0,113 ± 0,04	-	-	-
6000	0,138 ± 0,06	-	-	-
6500	0,182 ± 0,07	-	-	-
7204	0,125 ± 0,08	-	-	-

Índice de carbonila em função do tempo de termo-oxidação em estufa a 80°C.

Tempo (h)	PEAD	PEAD/200Mn	PEAD/ 200Mn/EP	PEAD/200Mn/ES
0	0	0	0	0
72	0	0,710 ± 0,10	0	0,305 ± 0,14
92	0	1,081 ± 0,03	0	0,734 ± 0,09
120	0	1,248 ± 0,03	0	1,033 ± 0,04
144	0	1,353 ± 0,02	0	1,222 ± 0,02
164	0	1,432 ± 0,01	0	1,327 ± 0,03
216	0	1,499 ± 0,01	0,035 ± 0,05	1,455 ± 0,04
240	0	1,508 ± 0,01	0,101 ± 0,14	1,452 ± 0,04
260	0	1,524 ± 0,01	0,219 ± 0,27	1,471 ± 0,04
288	0	1,503 ± 0,01	0,446 ± 0,28	1,469 ± 0,04
310	0	1,488 ± 0,01	0,686 ± 0,23	1,468 ± 0,04
336	0	1,487 ± 0,01	0,978 ± 0,14	1,470 ± 0,05
408	0	1,454 ± 0,03	1,312 ± 0,05	1,444 ± 0,06
600	0	1,416 ± 0,01	1,352 ± 0,07	1,426 ± 0,06
720	0	1,415 ± 0,02	1,394 ± 0,03	1,433 ± 0,06
936	0,024 ± 0,03	1,362 ± 0,01	1,352 ± 0,01	1,386 ± 0,06
1080	0,089 ± 0,01	1,352 ± 0,01	1,322 ± 0,03	1,323 ± 0,07
1248	0,128 ± 0,01	1,334 ± 0,01	1,298 ± 0,02	1,302 ± 0,07
1416	0,156 ± 0,02	1,325 ± 0,02	1,293 ± 0,02	1,293 ± 0,07
1584	0,206 ± 0,02	1,314 ± 0,01	1,280 ± 0,02	1,285 ± 0,06
1920	0,338 ± 0,04	1,323 ± 0,02	1,238 ± 0,06	1,277 ± 0,04
2232	0,448 ± 0,04	1,290 ± 0,01	1,232 ± 0,04	1,279 ± 0,04
2784	0,544 ± 0,01	1,289 ± 0,02	1,234 ± 0,03	1,274 ± 0,04
3072	0,558 ± 0,01	1,266 ± 0,02	1,232 ± 0,02	1,276 ± 0,04
3312	0,574 ± 0,01	1,287 ± 0,02	1,234 ± 0,01	1,279 ± 0,04
3700	0,570 ± 0,01	1,249 ± 0,02	1,236 ± 0,01	1,280 ± 0,04
4008	0,565 ± 0,01	1,243 ± 0,01	1,245 ± 0,01	1,196 ± 0,06
4320	0,573 ± 0,01	1,233 ± 0,01	-	-
4968	0,559 ± 0,01	-	-	-
5352	0,546 ± 0,02	1,217 ± 0,02	1,232 ± 0,01	1,162 ± 0,04
5568	0,502 ± 0,01	1,197 ± 0,02	1,232 ± 0,05	1,166 ± 0,05

APÊNDICE F

Porcentagem alongamento na ruptura à 60°C

Tempo (h)	PEAD	PEAD/200Mn	PEAD/200Mn/EP	PEAD/200Mn/ES
0	565 ± 31	617 ± 37	489 ± 29	549 ± 57
264	-	517 ± 61	-	530,16 ± 38
600	-	509 ± 98	-	564,21 ± 51
768	-	493 ± 81	-	544,16 ± 65
936	-	353 ± 93	521,45 ± 66	516,17 ± 43
1104	-	300 ± 103	-	472,67 ± 126
1272	-	168 ± 101	528,02 ± 35	285,97 ± 123
1440	-	61,4 ± 251	-	135,94 ± 131
1608	-	23,4 ± 218	456,58 ± 32	23,47 ± 87
1680	547 ± 27	-	-	-
1776	-	-	403,48 ± 33	-
1872	-	-	428,18 ± 42	-
2208	440 ± 22	-	440,01 ± 53	-
2544	-	-	398,4 ± 90	-
2880	-	-	302,42 ± 102	-
3048	-	-	251,42 ± 106	-
3216	-	-	121,95 ± 126	-
3384	-	-	34,82 ± 103	-
4344	465 ± 121	-	-	-
4800	257 ± 187	-	-	-
5784	195 ± 61	-	-	-
6288	161 ± 42	-	-	-
6768	128 ± 79	-	-	-
7368	151 ± 92	-	-	-
8208	63,3 ± 65	-	-	-
8580	45,5 ± 40	-	-	-

Porcentagem alongamento na ruptura à 70°C

Tempo (h)	PEAD	PEAD/200Mn	PEAD/200Mn/EP	PEAD/200Mn/ES
0	565± 31	617± 37	489 ± 29	549 ± 57
96	-	441± 102		510 ± 40
264	-	273± 130		463,79 ± 119
336	548± 37	233± 193	407,72 ± 122	394,71 ± 11
384	-	193± 233		187,46 ± 233
432	-	142± 177		65,13 ± 106
504	-	203± 150	400,23 ± 89	46,98 ± 77
552	489± 76	65± 106	394,71 ± 12	14,43 ± 24
600	-	36± 43	386,82 ± 39	-
672	440± 22	22± 45	367,42 ± 80	-
768	-	-	337,25 ± 127	-
840	-	-	278,12 ± 25	-
936	532± 174	-	153,25 ± 102	-
1008	-	-	50,45 ± 174	-
1200	405 ±121	-	-	-
1536	257± 187	-	-	-
1728	195± 61	-	-	-
2520	161± 42	-	-	-
2688	128± 79	-	-	-
2856	151± 92	-	-	-
3024	63± 65	-	-	-
3192	45± 40	-	-	-

Porcentagem alongamento na ruptura à 80°C

Tempo (h)	PEAD	PEAD/200Mn	PEAD/200Mn/EP	PEAD/200Mn/ES
0	546,1 ± 63	609 ± 30	489 ± 29	549 ± 57
24	-	502 ± 36	407 ± 122	510 ± 40
28	-	-	-	-
36	-	-	-	468 ± 54
48	-	417 ± 156	385 ± 130	400 ± 36
52	-	233 ± 224	-	304 ± 198
56	-	58,5 ± 63	-	323 ± 40
60	-	50,0 ± 62	-	305 ± 62
72	574,2 ± 30	23,2 ± 31	329 ± 57	175 ± 123
76	-	50,5 ± 62	-	55,81 ± 99
80	-	29,6 ± 47	-	13,40 ± 11
84	-	12,7 ± 25	-	11,05 ± 8
96	476,3 ± 32	-	329 ± 34	-
120	-	-	347 ± 43	-
144	476,3 ± 55	-	205 ± 25	-
168	399,9 ± 74	-	51,8 ± 79	-
180	243,75 ± 67	-	23,4 ± 84	-
192	269,79 ± 55	-	25,3 ± 41	-
312	219,25 ± 39	-	-	-
432	195,89 ± 74	-	-	-
456	204,65 ± 55	-	-	-
480	119,25 ± 98	-	-	-
504	93,25 ± 63	-	-	-
552	76,93 ± 74	-	-	-
648	34,13 ± 55	-	-	-
672	25,75 ± 80	-	-	-