

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PEDRO ALBERTO TEIXEIRA CORDEIRO**

**ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE LONAS DE POLIETILENO USADAS NA  
PRODUÇÃO DE SILAGEM DE FORRAGEIRAS DESTINADA A NUTRIÇÃO  
BOVINA BRASILEIRA**

**BELO HORIZONTE**

**2016**

PEDRO ALBERTO TEIXEIRA CORDEIRO

**ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS LONAS DE POLIETILENO USADAS NA  
PRODUÇÃO DE SILAGEM DE FORRAGEIRAS DESTINADA A NUTRIÇÃO  
BOVINA BRASILEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Aline Bruna Da Silva

BELO HORIZONTE

2016

PEDRO ALBERTO TEIXEIRA CORDEIRO

**ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS LONAS DE POLIETILENO USADAS NA  
PRODUÇÃO DE SILAGEM DE FORRAGEIRAS DESTINADA A NUTRIÇÃO  
BOVINA BRASILEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no  
Curso de Graduação em Engenharia de  
Materiais do Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais como requisito  
parcial para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Materiais

Aprovado em:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Aline Bruna Da Silva - Orientadora

---

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Roberta Viana Ferreira

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pela educação, base de tudo aquilo que me faz trilhar o meu caminho e alcançar gradativamente meus objetivos e acima de tudo pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos, por estarem sempre ao meu lado nas horas boas ou ruins apoiando e auxiliando minhas decisões com o companheirismo de sempre. Mais que irmãos.

Às minhas avós pelo apoio, amizade e amor.

À minha namorada, que acompanha de perto a minha trajetória com muito amor e, principalmente, com muita paciência.

Aos meus tios Ciro, Rita, Stael e Ester, pelo apoio e pela amizade, com participação direta em meu processo educativo até aqui.

À minha orientadora, Profa. Dra. Aline Bruna da Silva pelo empenho, dedicação e pela paciência.

A todos aqueles que trabalharam para realizar todas as caracterizações necessárias ao desenvolvimento desse trabalho nos laboratórios do CEFETMG.

Aos meus primos, Andréia, Rodrigo, Silvio, Alberto, Andrei, Álvaro e Bruna, pelo companheirismo.

Ao Gabrielzinho, amigo promovido a irmão.

Ao Roberto da Gama, por escutar reclamações diárias com bom humor e sensatez.

Ao Tetenho, Lucas Magrelo, Lucas Baiano, Bruno Gedy, Bruno Pitbull e Mariana Maggi por representarem minha família no período em que moramos na Itália.

Aos amigos do Colégio Santo Agostinho, Instituto Coração de Jesus e da cidade de Pompeu.

A todos os amigos do CEFETMG.

Ao meu Cruzeiro Esporte Clube, um gigante incontestado no presente e no passado.

À República Mata Burro, da Universidade Federal de Lavras, todos os seus moradores e ex-moradores.

## RESUMO

Neste trabalho foram avaliados os efeitos da foto oxidação nas propriedades mecânicas, estrutura química e morfologia de duas marcas de lonas feitas de polietileno de baixa densidade (PEBD), utilizadas na produção de silagem destinada à nutrição bovina brasileira. As alterações foram comparadas com o objetivo de indicar qual dos filmes é mais susceptível a esse tipo de degradação. Para isso, os materiais foram sujeitos à degradação acelerada em laboratório provocada pela exposição a luz ultravioleta. Os resultados obtidos após o envelhecimento em dois intervalos de tempos diferentes foram analisados e comparados com o estado inicial. As mudanças nas propriedades mecânicas foram observadas por meio de ensaios de tração. Com o objetivo de avaliar as mudanças na composição química dos filmes, eles foram submetidos à análise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), principalmente para detectar a presença de carbonila, um grupo cromóforo. As variações nas quantidades da fase cristalina puderam ser observadas por meio da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os picos correspondentes a essa fase e os halos amorfos no PEBD por Difração de Raios-X (DRX) também foram detectados. As análises dos resultados indicaram enrijecimento diferenciado dos corpos de prova de cada marca, surgimento e aumento da quantidade do grupamento carbonila, sendo que em uma delas esse grupo cromóforo é derivado ainda do processamento. Além disso, ocorreu aumento distinto do teor cristalino em cada tipo de filme estudado.

Palavras chaves: Lona de silagem, Polietileno de Baixa Densidade, Degradação Acelerada, Foto Oxidação.

## ABSTRACT

In this work, the effects of photo oxidation on the mechanical properties, chemical structure and morphology of two brands of tarpaulins made of low density polyethylene (LDPE), used in the production of silage for the Brazilian bovine nutrition were evaluated. The changes were compared with the aim of indicating which of the films is most susceptible to this type of degradation. For this, the materials were subjected to accelerated degradation in the laboratory caused by exposure to ultraviolet light. The results obtained after aging in two different time intervals were analyzed and compared with the initial state. The changes in mechanical properties were observed by tensile tests. In order to evaluate the changes in the chemical composition of those films, they were submitted to analysis by Infrared Spectroscopy by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), mainly to detect the presence of carbonyl, a chromophore group. The variations in the crystalline phase quantities could be observed by Differential Scanning Calorimetry (DSC). The peaks corresponding to this phase and the amorphous halos in LDPE were also detected by X-ray Diffraction (XRD). The analysis of the results indicated differentiated stiffness of the test specimens of each brand, appearance and increase of the carbonyl group amount, being that in one of them formed in the processing. In addition, there was a distinct increase of the crystalline content in each type of film studied.

Keywords: Silage tarpaulin, Low Density Polyethylene, Accelerated Degradation, Photo Oxidation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Silo em forma de trincheira horizontal.....	12
Figura 2 – Transferência de cadeia intermolecular.....	16
Figura 3 – Transferência de cadeia intermolecular.....	16
Figura 4 – Estrutura da cadeia do PEBD.....	17
Figura 5 – Componentes principais da extrusora.....	18
Figura 6 – Sistema “cast” de extrusão. (a): A – extrusora, B – matriz plana, C – resfriamento, D – Acabamento final, (b) A, B, C – camadas múltiplas.....	20
Figura 7 – Curva Tensão versus Deformação.....	21
Figura 8 – Cisões heterolítica e homilítica.....	22
Figura 9 – Reações de oxidação do PEBD.....	23
Figura 10 – Esquema do ciclo auto-catalítico onde PH é uma poliolefina e P· é um macro radical alquila.....	24
Figura 11 – Estrutura química do polietileno.....	26
Figura 12 – Equipamento Weather-Ometer.....	27
Figura 13 – Equipamento Q-Panel QUV.....	28
Figura 14 – Fluxograma do trabalho.....	32
Figura 15 – Corpos de prova L à esquerda e N à direita.....	33
Figura 16 – Câmara de envelhecimento.....	34
Figura 17 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca N sem envelhecimento.....	36
Figura 18 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca L sem envelhecimento.....	37
Figura 19 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca N com 33 dias de envelhecimento.....	38
Figura 20 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca L com 33 dias de envelhecimento.....	40
Figura 21 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca N com 65 dias de envelhecimento.....	41

Figura 22 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca L com 65 dias de envelhecimento .....	42
Figura 23 – Médias dos limites de resistência à tração das marcas N e L para as três condições de envelhecimento .....	44
Figura 24 – Médias das deformações na ruptura das marcas N e L para as três condições de envelhecimento .....	44
Figura 25 – Médias dos módulos de elasticidade das marcas N e L para as três condições de envelhecimento .....	45
Figura 26 – Espectros FTIR para amostras da marca N para as três condições de envelhecimento .....	47
Figura 27 – Ampliação da região onde se observa a banda de carbonila para a lona N.....	48
Figura 28 – Espectros FTIR para amostras da marca N nas três condições de envelhecimento .....	49
Figura 29 – Ampliação da região da banda de carbonila para a lona L.....	50
Figura 30 – Curvas de DSC para a lona N em cada etapa do envelhecimento acelerado .....	52
Figura 31 – Curvas de DSC para a lona L em cada etapa do envelhecimento acelerado .....	52
Figura 32 – Gráfico de DRX da lona de marca N em cada etapa do envelhecimento .....	55
Figura 33 – Gráfico de DRX da lona de marca L em cada etapa do envelhecimento .....	56



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas PEBD.....	17
Tabela 2 – Variação do Alongamento na Ruptura (%) do PEBD com e sem estabilizante em resposta à degradação acelerada .....	30
Tabela 3 – Variação da Resistência à tração (%) do PEBD com e sem estabilizante em resposta à degradação acelerada .....	30
Tabela 4 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca N sem envelhecimento .....	36
Tabela 5 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca L sem envelhecimento .....	37
Tabela 6 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca N com 33 dias de envelhecimento .....	39
Tabela 7 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca L com 33 dias de envelhecimento .....	40
Tabela 8 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca N com 65 dias de envelhecimento .....	42
Tabela 9 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca L com 65 dias de envelhecimento.....	43
Tabela 10 – Bandas do Polietileno ativas no infravermelho e os respectivos comprimentos de onda observados.....	46
Tabela 11 – Bandas do Polietileno ativas no infravermelho para a lona de marca N nas três etapas de envelhecimento .....	48
Tabela 12 – Bandas do Polietileno ativas no infravermelho para a lona de marca L nas três etapas de envelhecimento .....	50
Tabela 13 – Índices de carbonila para a lona de marca L em cada etapa de envelhecimento ..	51
Tabela 14 – Temperaturas e entalpias de fusão das lonas N e L em cada etapa de envelhecimento .....	53
Tabela 15 – Picos cristalinos e halos amorfos do PEBD .....	54
Tabela 16 – Halos amorfos e picos cristalinos característicos do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) observados na lona de marca N .....	55

Tabela 17 – Halos amorfos e picos cristalinos característicos do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) observados na lona de marca L.....	56
---	----

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	14
<b>2.1. Objetivos gerais</b> .....	14
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	14
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
<b>3.1. Polietilenos</b> .....	15
<b>3.1.1. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)</b> .....	15
<b>3.2. Processamento de filmes poliméricos</b> .....	18
<b>3.2.1. Extrusora</b> .....	18
<b>3.2.2. Extrusão de filmes planos</b> .....	19
<b>3.2.3. Coextrusão de filmes</b> .....	19
<b>3.3. Propriedades Mecânicas</b> .....	20
<b>3.4. Degradação de poliolefinas</b> .....	21
<b>3.4.1. Degradação oxidativa das poliolefinas</b> .....	23
<b>3.4.2. Degradação fotoquímica</b> .....	25
<b>3.4.3. Degradação do polietileno de baixa densidade sob ação de luz UV</b> .....	26
<b>3.4.4. Equipamentos de envelhecimento artificial acelerado</b> .....	27
<b>3.5. Degradação acelerada</b> .....	28
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	572
<b>4.1. Descrição geral do trabalho</b> .....	32
<b>4.2. Materiais</b> .....	32
<b>4.3. Espessura dos filmes</b> .....	33
<b>4.4. Corpos de prova</b> .....	33
<b>4.5. Envelhecimento acelerado</b> .....	34
<b>4.6. Propriedades mecânicas</b> .....	34

<b>4.7. Caracterização dos filmes</b> .....	35
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	36
<b>5.1. Espessuras dos filmes</b> .....	36
<b>5.2. Propriedades mecânicas</b> .....	36
<i>5.2.1. Análise das amostras sem envelhecimento</i> .....	36
<i>5.2.2. Análise das amostras com 33 dias de envelhecimento</i> .....	38
<i>5.2.3. Análise das amostras com 65 dias de envelhecimento acelerado</i> .....	41
<b>5.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)</b> .....	46
<b>5.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</b> .....	51
<b>5.5. Difratometria de Raios-X (DRX)</b> .....	54
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	57
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	58

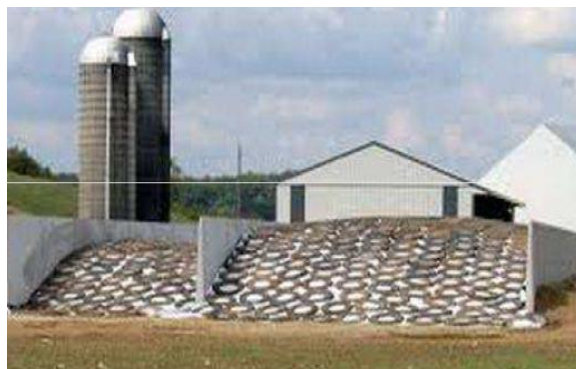
## 1. INTRODUÇÃO

É sabido que a maneira mais econômica de alimentar o rebanho bovino brasileiro é o consumo de forragens diretamente das pastagens. No entanto, é claro que as variações climáticas ao longo do ano influenciam de forma notória a quantidade de biomassa acumulada e o crescimento das mesmas. No Brasil Central, por exemplo, 80% da produção de forragens é concentrada no verão enquanto o restante é diluído nas outras fases no ano que contam com menor disponibilidade de chuva (NOVAES; LOPES; CARNEIRO, 2004).

Nesse contexto, uma forma eficiente e econômica de alimentar o gado de leite e de corte no período de entressafra é a utilização de silagem. Esse alimento é formado através do corte da forragem na época correta, armazenada após moagem das plantas em partículas de tamanho adequado, compactação para expulsão do oxigênio e redução do PH do meio possibilitada pela formação de ácido láctico a partir dos açúcares em um processo anaeróbico. Dessa maneira, é possível manter o valor nutritivo das forragens próximo ao original (NOVAES; LOPES; CARNEIRO, 2004).

O cenário brasileiro atualmente apresenta a grande maioria dos silos em forma de trincheira horizontal como o apresentado na Figura 1, o que indica grande área superficial que deve ser vedada com lona polimérica da melhor maneira possível para minimizar a entrada de  $O_2$ , prejudicial ao alimento. A maioria desses filmes é feita de polietileno (PE), suas cores podem ser principalmente preta ou dupla face sendo uma preta e outra branca, a espessura das lonas disponíveis no mercado varia entre 150  $\mu m$  e 300  $\mu m$ , e o material deve apresentar elevada resistência mecânica até o término da silagem (BERNARDES; AMARAL, 2008; BERNARDES, 2009).

**Figura 1 – Silo em forma de trincheira horizontal**



Fonte: BERNARDES, 2009.

Quando essas lonas são expostas à radiação ultravioleta em presença de umidade e oxigênio, entre outros gases, ocorre a degradação do polietileno de baixa densidade (PEBD), material mais comumente utilizado na produção das mesmas. Esse processo altera não só as características estéticas do polímero, como cor e brilho, mas contribuem para mudanças em suas propriedades físicas e químicas que normalmente provocam diminuição de sua resistência mecânica. Com o objetivo de estudar a degradação do PE que é uma atividade complexa, utilizam-se dispositivos de degradação acelerada o que possibilita a obtenção de um diagnóstico em tempo e custo reduzido (GULMINE, 1999; DILARA; BRIASSOULIS, 2000).

Esse processo provoca aberturas no material em uso, o que provoca perda na silagem e com isso, queda em seu valor nutritivo com perdas econômicas. Por isso, neste trabalho, será apresentado um estudo de degradação acelerada de duas marcas distintas lonas de silagem de polietileno de baixa densidade (PEBD) encontradas no mercado, aqui denominadas como N e L.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo desse trabalho é a análise comparativa entre duas lonas de PE usadas na produção de silagem, através da avaliação da espessura e caracterização das propriedades mecânicas e químicas antes e depois da degradação com exposição das lonas a radiação ultravioleta (UV).

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Medir a espessura das diferentes lonas utilizadas e compará-las com as especificações fornecidas pelo fornecedor;
- Comparar as propriedades mecânicas de lonas de diferentes fornecedores disponíveis no mercado;
- Investigar o comportamento de degradação por UV do polietileno de baixa densidade, principal componente da lona de silagem, e seu efeito nas propriedades mecânicas dos filmes.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Polietilenos

O polietileno (PE) é uma poliolefina que tem fórmula geral  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ , e figura entre os termoplásticos como o polímero mais utilizado e apresenta uma vasta gama de tipos e propriedades. Ele pode ser encontrado com baixa densidade caracterizado pela flexibilidade e tenacidade, alta ou baixa densidades cujas características mais marcantes são rigidez e resistência mecânica. Em geral, eles apresentam baixo peso, são baratos, facilmente processados e contam ainda com propriedades elétricas e boa resistência química (ALBUQUERQUE, 2001). O PE é um polímero termoplástico semicristalino. Suas cadeias apresentam grupos terminais que podem ser formados por metila ( $-\text{CH}_3$ ) ou vinilas ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) (GULMINE, 1999). Segundo Albuquerque (2001), pode-se destacar como principais atrativos dos polietilenos a sua boa resistência à abrasão, o coeficiente de atrito quase nulo, sua boa resistência química, a baixa densidade, uma boa aceitação de aditivos, o fato de ser atóxico, ter boa resistência ao calor durante uso contínuo, a baixa absorção de umidade e boa resistência ao impacto. Por combinar tantas características importantes o PE pode ser utilizado em diversas aplicações, como por exemplo, produção de bacias, baldes, brinquedos, conta – gotas para bebidas, banheira infantil, potes para alimentos, boias para raias de piscinas, bombonas tanques e tambores. O PE ainda é aplicado para produção de embalagens de detergentes, defensivos agrícolas, tubos para redes de saneamento e distribuição de gás, sacos de lixo, filmes para embalagens de produtos agrícolas, embalagens de alimentos, brinquedos, utilidades domésticas, entre outros (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

Normalmente, o polietileno é classificado pela sua densidade com destaque para os seguintes tipos mais encontrados no mercado: polietileno de baixa densidade (PEBD) (que será abordado neste trabalho), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno de baixa densidade reticulado (GULMINE, 1999).

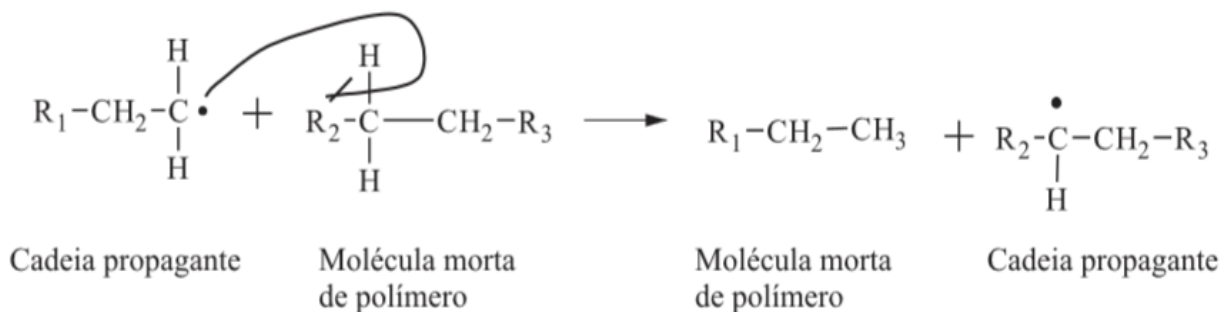
##### ***3.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)***

O PEBD é normalmente sintetizado sob pressões que variam entre 1000 atmosferas e 3000 atmosferas e entre temperaturas que normalmente permanecem entre 100 e 300 °C, não



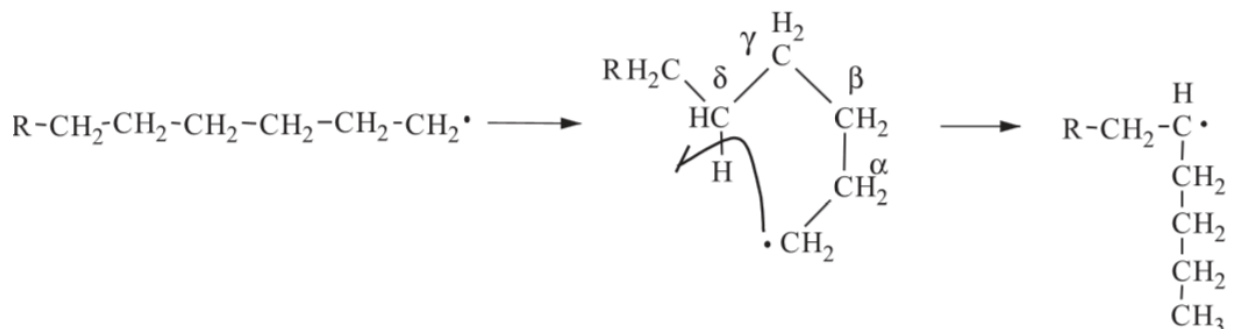
superiores a este segundo valor uma vez que a partir daí tem-se a degradação do polímero. As temperaturas de de transição vítrea ( $T_g$ ) e fusão ( $T_m$ ) e do PEBD são em torno de  $-109\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-125\text{ }^\circ\text{C}$  e  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. O processamento do PEBD pode ser feito por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). Uma das maiores dificuldades da síntese do PEBD é a grande quantidade de calor liberada no processo de polimerização iniciada por peróxidos orgânicos ou oxigênio. Essa característica aliada às elevadas pressões promovem o surgimento de grande número de ramificações. Como mostrado nas Figuras 2 e 3, é devido à transferência de cadeia intermolecular que elas surgem e estão intimamente relacionadas às propriedades do PEBD (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). Essas ramificações formadas por sua vez reduzem a possibilidade de aproximação das cadeias, o empacotamento e também a organização da estrutura o que não permite elevada cristalinidade, que gira normalmente em torno de 30 % a 40 % atingindo um máximo de 60 %. É sabido que quanto maior a porção amorfa em relação à totalidade do polímero, maior a taxa de degradação (GULMINE, 1999; RIBEIRO, 2004).

**Figura 2 – Transferência de cadeia intermolecular**



Fonte: COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003.

**Figura 3 – Transferência de cadeia intermolecular**



Fonte: COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003.

Segundo Coutinho, Mello e Maria (2003), a cadeia ramificada do PEBD pode ser representada esquematicamente como na Figura 4 abaixo.

**Figura 4 – Estrutura da cadeia do PEBD**



Fonte: COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003.

Ainda de acordo com Coutinho, Mello e Maria (2003), esse polímero combina propriedades como facilidade de processamento, boas propriedades elétricas, alta flexibilidade, resistência ao impacto elevada e tenacidade como mostrado na Tabela 1 que segue.

**Tabela 1 – Propriedades mecânicas PEBD**

<b>Propriedade</b>	<b>PEBD</b>
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,912 - 0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	102 - 112
Índice de refração, <i>n<sub>d</sub></i>	1,51 - 1,52
Tração no escoamento, MPa	6,2 - 11,5
Alongamento no escoamento, %	100 - 800
Resistência à tração, MPa	6,9 - 16
Alongamento máximo, %	100 - 800
Módulo elástico, MPa	102 - 240
Dureza, Shore D	40 - 50

Fonte: COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003, p. 3 (adaptada).

Devido ao conjunto de todos esses fatores, o PEBD é utilizado para produção de filmes que originam embalagens agrícolas e industriais, concentrados (*masterbatches*), embalagens

compostas por filmes laminados e plásticos empregados na proteção de alimentos sólidos e líquidos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares em geral, mangueiras, tubos, revestimentos de cabos em fios, entre outros (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

### 3.2. Processamento de filmes poliméricos

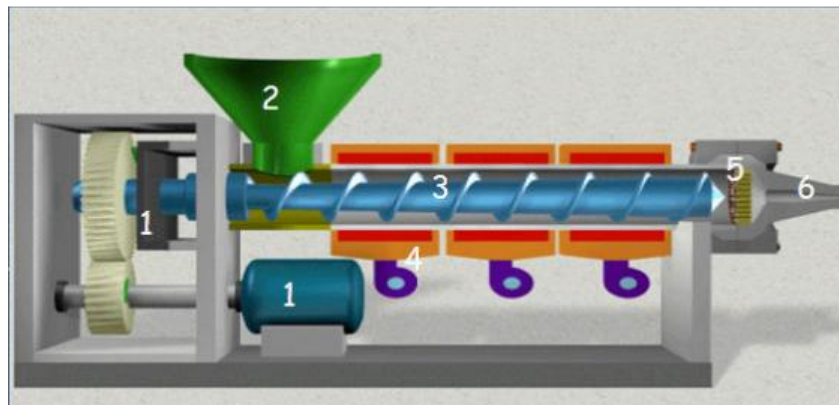
De acordo com Otterbach (2011), a extrusão de filmes é frequentemente utilizada na produção de lonas, uma vez que esse processo permite elevada produtividade aliada a um baixo custo do produto final.

#### 3.2.1 Extrusora

Uma extrusora é um equipamento dotado de um parafuso de rosca sem fim que transporta o material plástico ao longo do canhão. Este é aquecido, plastificado, comprimido e forçado por uma matriz encontrada no cabeçote localizado na extremidade do cilindro. Este aquecimento pode ser obtido por atrito entre as partículas poliméricas, entre elas e a matriz e por meio de resistência elétrica, vapor ou óleo. Portanto o material é amolecido, conformado e resfriado e o papel da extrusora é plastificar, homogeneizar e transportar o plástico até a matriz onde ele ganha forma (OTTERBACH, 2011).

De acordo com Ferreira (2012), os componentes principais da extrusora de rosca simples representados pela Figura 5 são o sistema de acionamento (1), funil de alimentação (2), sistema de plastificação (3), sistema de aquecimento / resfriamento (4), conjunto de placa perfurada e telas filtro (5) e cabeçote / matriz de conformação (6).

**Figura 5 – Componentes principais da extrusora**



Fonte: FERREIRA, 2012.

### 3.2.2 *Extrusão de filmes planos*

Basicamente, após passar pela extrusora, o filme é logo resfriado por imersão em água ou mesmo em decorrência do contato com os rolos metálicos que contam com resfriamento interno. O filme é tracionado pelos roletes de tração e bobinado em rolos após o aparato das laterais que normalmente apresentam espessura maior que aquela encontrada no restante do filme sendo então utilizada em reprocessamentos futuros. Esse tipo de processo é horizontal, ou seja, não são exigidos ambientes de coberturas muito altas para alojar os equipamentos (OTTERBACH, 2011).

De acordo com Crippa (2006) e Otterbach (2011), uma forma de obter filmes com boas propriedades mecânicas aliadas à impermeabilidade a gases, características indispensáveis para as aplicações do material estudado neste trabalho, é a coextrusão de filmes que será abordada na sequência.

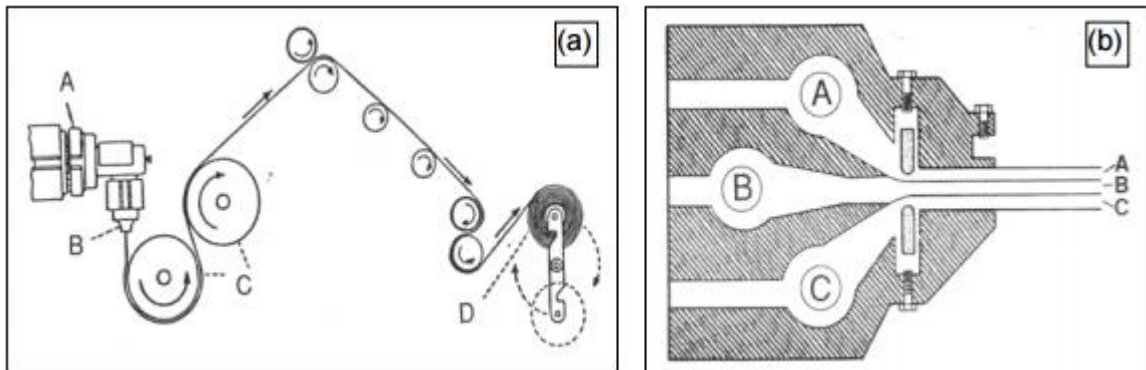
### 3.2.3 *Coextrusão de filmes*

Segundo Otterbach (2011), alguns produtos não podem permitir a troca de gases ou umidade com a atmosfera. Assim faz-se necessária a produção de filmes com mais de uma camada (coextrusão) que combinam vedação e boa resistência mecânica.

Com isso, foram desenvolvidas formas de processamento que permitem realizar a extrusão de dois ou mais filmes do mesmo material, ou de diferentes materiais, a partir de uma mesma matriz. Nesse processo, o termoplástico é colocado em cilindro aquecido e o material já amolecido é forçado por um parafuso rotativo a passar pela abertura da matriz permitindo a obtenção de formas contínuas. Após passar por essas etapas, o material extrudado deve ser resfriado por meio de jato de ar ou com água abaixo da sua temperatura de transição vítrea de forma a garantir a estabilidade dimensional do material. A resistência mecânica do filme obtido é igual à soma das suas resistências individualmente (CRIPPA, 2006).

De acordo com Crippa (2006), esses filmes poliméricos podem ser processados por um sistema simples chamado “*cast*” que originam filmes não orientados ou por sistema mais complexo denominado “*blow*” por meio do qual é possível obter filmes com orientação biaxial. É ilustrado na Figura 6 o processamento de filmes pelo sistema “*cast*”, que possibilita a utilização de múltiplas extrusoras.

**Figura 6 – Sistema “cast” de extrusão. (a): A – extrusora, B – matriz plana, C – resfriamento, D – Acabamento final, (b) A, B, C – camadas múltiplas.**



Fonte: CRIPPA, 2006.

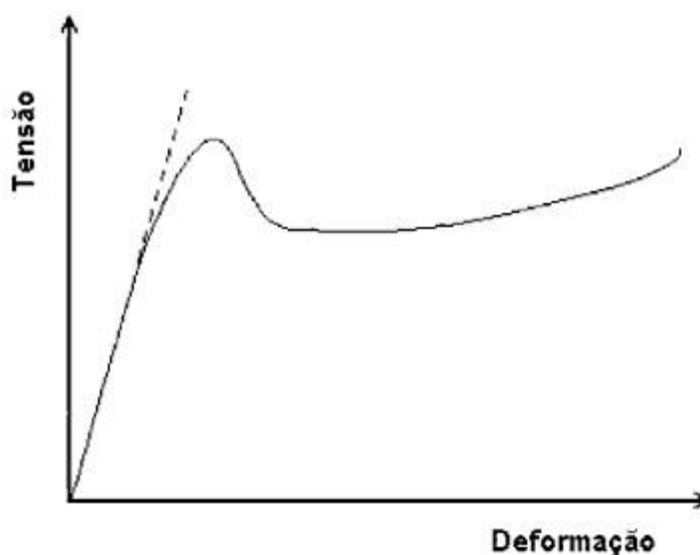
Dessa forma essa técnica de processamento apresenta vantagens em relação a outros tipos de processamento que resultam em monocamadas, como as blendas por exemplo, que apresentam propriedades intermediárias entre os polímeros utilizados devido a possíveis problemas de não homogeneização (CRIPPA, 2006).

### 3.3. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas basicamente determinam as respostas dos materiais aos estímulos mecânicos e devem ser analisadas na escolha dos mesmos para cada uma das diversas aplicações existentes. Podem ser obtidas através de ensaios mecânicos realizados em laboratório com destaque para as solicitações sob tração, flexão e compressão que possibilitam análise da capacidade dos materiais de resistirem à fratura e deformarem elástica e plasticamente (MANO, 1991; CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

De acordo com Canevarolo Junior (2004), o comportamento mecânico de um polímero é decorrente da sua estrutura molecular particular diferente daquela observada nos materiais metálicos e cerâmicos. Através dele é possível caracterizar um material polimérico em termos de sua rigidez, fragilidade e tenacidade observando principalmente curvas de tensão *versus* deformação como pode ser visto na Figura 7.

Segundo Ribeiro (2004), as variações dessas propriedades mecânicas podem ser tomadas como evidências de processos oxidativos, assunto a ser abordado mais a frente neste trabalho.

**Figura 7 – Curva Tensão versus Deformação**

Fonte: SANTANA; CABREIRA, 2009.

A partir da análise desse tipo de curva podem-se classificar os polímeros como dúctil, ou seja, material cujo escoamento é evidente assim como a deformação plástica, ou frágil que por sua vez se deforma somente elasticamente sem ponto de escoamento (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

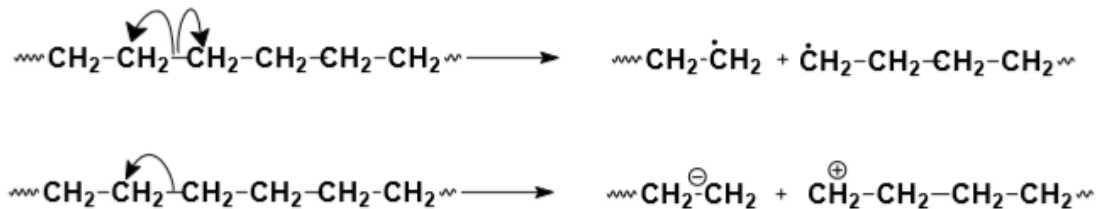
### 3.4. Degradação de poliolefinas

Normalmente a degradação de um polímero inicia-se através do rompimento de ligações covalentes na cadeia principal ou lateral o que origina uma espécie altamente reativa sendo esta normalmente um radical livre. A iniciação desse processo pode ser dada por inúmeros fatores sendo os principais luz, calor, radiação de alta energia, tensão mecânica, entre outros (PAOLI, 2008).

Segundo De Paoli (2008), esse processo de degradação promove a quebra de ligação química das poliolefinas (formados por polimerização via adição) que ocorre basicamente pela cisão de ligação carbono – carbono simples na cadeia principal o que provoca redução da massa molar da cadeia polimérica. Essa cisão pode ser homolítica, processo mais comum através do qual permanece um elétron ligado a cada um dos fragmentos gerados e que origina macroradicaís alquila. Ou, por outro lado, ela pode ser heterolítica. Esse processo é caracterizado pela permanência do par de elétrons em um dos fragmentos. É sabido que para

ocorrer a cisão heterolítica o polímero deve ser exposto a uma fonte capaz de fornecer energia muito superior à energia de ligação. Esses dois processos estão esquematizados na Figura 8.

**Figura 8 – Cisões heterolítica e homilítica**



Fonte: PAOLI, 2008.

Caso o rompimento da ligação C-C seja dado na cadeia principal, temos a formação de dois macro radicais alquila, que podem se recombinar ou difundir na massa polimérica dependendo das condições às quais o polímero está submetido. Se o rompimento desta ligação química for dado com a cadeia lateral ou substituinte um macro radical alquila que permanece na molécula principal é formado no carbono secundário e outro de baixa massa molar se difunde facilmente na massa polimérica. Isso dificulta a união dos dois fragmentos novamente, o que favorece a propagação da reação. Assim sabemos que ocorre recombinação de radicais que pode ser intermolecular e gera reticulação, ou intramolecular que culmina em ciclização e provoca aumento da massa molar do polímero. Caso a reação radicalar prossiga observa-se a diminuição da massa molar média do polímero (De PAOLI, 2008).

Ainda de acordo com de Paoli (2008), carbonos terciários presentes na estrutura do polietileno implicam energia de ligação mais baixa do que nos secundários. Eles ocorrem em pontos de ramificação sendo este um dos motivos pelos quais o PEBD apresenta menor estabilidade quanto à degradação em decorrência da exposição à luz solar comparado, por exemplo, ao PEAD. Formado o radical livre no carbono terciário a propagação pode ocorrer via reticulação (caso do polietileno em ambiente sem oxigênio) ou cisão-β como no caso do polipropileno. Outros tipos de cisão podem ser observados, por exemplo, a hidrólise em materiais como poliamida, poliéster.

### 3.4.1. Degradação oxidativa das poliolefinas

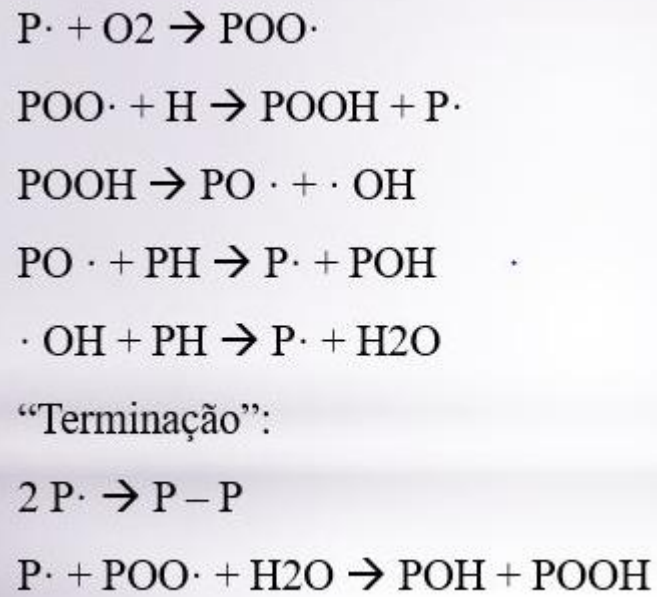
De acordo com Ribeiro (2004), as reações que caracterizam esse tipo de degradação ocorrem via radical livre que é um composto muito instável e cuja formação é dependente da absorção de oxigênio e da temperatura. Esse processo é auto catalítico e é de grande importância uma vez que os danos sofridos ao longo do processamento a temperaturas elevadas geralmente acarretam deteriorações futuras quando o plástico é submetido a condições de oxidação. Suas causas estão relacionadas a diversos fatores. Podem ser decorrentes de condições do próprio polímero, como presença de impurezas, resíduos catalisadores, carbono terciário e porções cristalinas e amorfas. Quando suas causas estão ligadas às características de processo, pode estar relacionada à tensão de cisalhamento, oferta de oxigênio e ozônio no ambiente, a temperatura na qual o processamento ocorre e ainda contato direto com metais.

A iniciação se dá pois o oxigênio, com dois elétrons não compartilhados, reage com o macro radical alquila e forma assim um peroxila no meio ou em uma das extremidades da molécula. Já durante a propagação, a peroxila ( $R'-O-O\cdot$ ) reage com uma parte da própria cadeia ou com alguma próxima a ela que provoca a formação de um hidroperóxido e mais um macro radical alquila. Sabe-se que a energia de ligação O-O é muito baixa e com isso o hidroperóxido sofre termólise à temperatura ambiente originando mais dois radicais (alcoxila e hidroxila –  $R'OOH \rightarrow R' O\cdot + OH$ ). Assim, outro H da cadeia pode ser abstraído pelo radical alcoxila o que provoca a formação de um outro macro radical alquila e um grupamento álcool terminal. Existe ainda a possibilidade de formação de água e outro macro radical alquila a partir da reação da hidroxila com outra cadeia. Por fim, pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com água o que gera um álcool terminal e um hidroperóxido ou pela recombinação de dois radicais livres (PAOLI, 2008). O esquema de reações de auto-oxidação é mostrado na Figura 9 a ideia de que é um processo cíclico é bem ilustrado na Figura 10.

De acordo com Ribeiro (2004), esse processo de degradação oxidativa depende de vários fatores como temperatura, concentração de oxigênio, tempo de absorção do oxigênio, pressão, entre outros e muitos são os prejuízos causados no plástico em resposta às alterações ocorridas como descoloração, perda de brilho de superfície, redução do índice de fluidez além da perda de propriedades mecânicas.

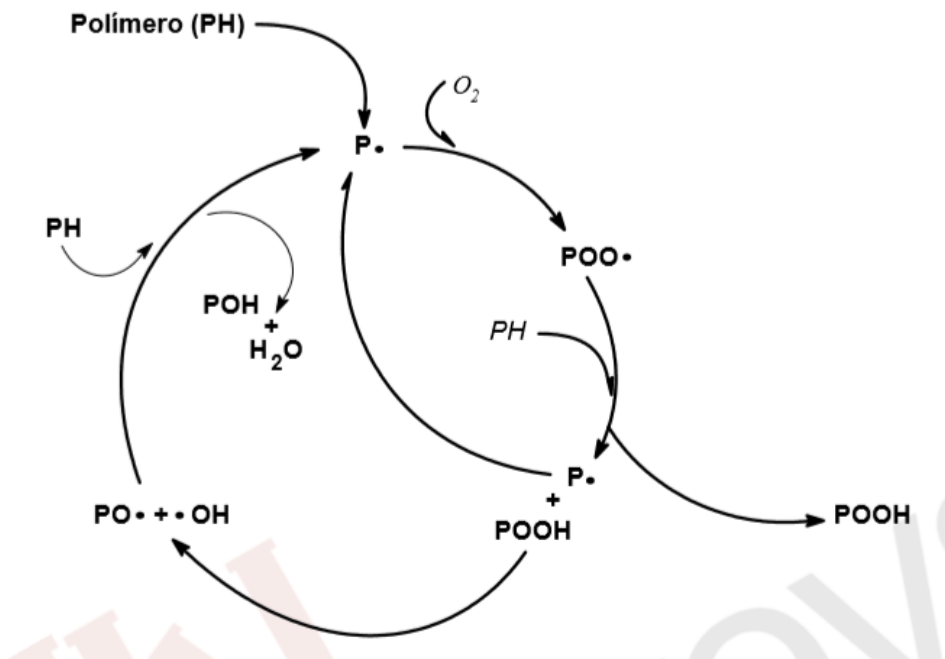
**Figura 9 – Reações de oxidação do PEBD**





Fonte: Próprio autor.

**Figura 10 – Esquema do ciclo auto-catalítico onde PH é uma poliolefina e P· é um macro radical alquila**



Fonte: PAOLI, 2008, p. 36.

### 3.4.2. Degradação fotoquímica

Como é sabido o processo de degradação oxidativa pode ser iniciado pela absorção de luz. Nesse contexto, o grupo químico responsável pela absorção de luz solar é denominado cromóforo e pode ser intrínseco, quando está presente na molécula do polímero, ou extrínseco, nesse caso decorrente de contaminações no processo produtivo ou defeitos na cadeia. São os cromóforos que sofrem transição eletrônica a partir da absorção de energia proveniente da luz solar. No caso do polietileno que apresenta apenas ligações C-C e C-H, os fatores que provocam a degradação pela absorção de energia solar são os extrínsecos (PAOLI, 2008). Segundo Paoli (2008):

“Os grupos químicos mais comuns, presentes nos polímeros ou nas suas contaminações, que serão responsáveis pela absorção de luz na região do espectro solar são: as ligações duplas C=C conjugadas, os anéis aromáticos (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ou a ligação C=O. Estas ligações darão origem a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  ou  $n \rightarrow \pi^*$ , respectivamente, onde  $\pi$  representa o orbital molecular presente na dupla ligação e n representa um orbital molecular não ligante (ou um par de elétrons não compartilhado).” (PAOLI, 2008).

De acordo com Paoli (2008) a penetração da luz no material polimérico depende do comprimento de onda da luz, mas em geral o processo de degradação é localizado na superfície. Dessa forma esse processo acontece com grande oferta de oxigênio que desencadeia no polímero reações auto-catalíticas oxidativas.

Nesse aspecto a umidade fornecida pelas gotas de orvalho ou de chuva tem grande importância na foto oxidação uma vez que a água na superfície do filme polimérico forma um condensado que contém vapor e ar. Isso acarreta a formação de oxigênio dissolvido o que acelera a velocidade do processo (RIBEIRO, 2004). Esse é o tipo de situação à qual estão sujeitos os filmes de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) que serão estudados nesse trabalho.

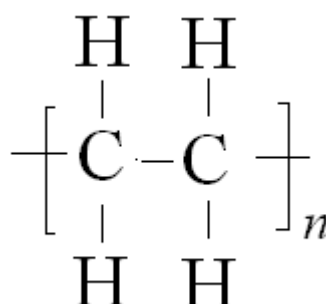
A degradação fotoquímica acontece com a iniciação que consiste na quebra de uma macromolécula PH em radical P· (SARTI, 1999).

### ***3.4.3. Degradação do polietileno de baixa densidade sob ação de luz UV***

De acordo com Dilara e Briassoulis (2000) a absorção da energia proveniente da radiação UV, que contém a maior parte do conteúdo energético do espectro da luz solar, pode provocar clivagem das ligações poliméricas, despolimerização do PEBD o que culmina na degradação do material. É sabido que esta degradação está intimamente relacionada à degradação das propriedades mecânicas do polímero.

Nesse aspecto, em filmes não transparentes, o processo foto oxidativo é concentrado nas camadas externas no material expostas à luz solar, uma vez que a degradação interna é limitada pela difusão do gás oxigênio. Teoricamente o polietileno não deveria sofrer oxidação em presença de luz solar em decorrência da sua estrutura vista na Figura 11 que pode ser considerada praticamente inerte. No entanto, impurezas que são encontradas nestes filmes comerciais permitem a absorção de luz que desencadeia a degradação (DILARA; BRIASSOULIS, 2000).

**Figura 11 – Estrutura química do polietileno**



Fonte: COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003.

Ainda de acordo com Dilara e Briassoulis (2000), esses iniciadores são normalmente introduzidos na estrutura do polietileno durante o processamento como os peróxidos e hidroperóxidos, carbonilas resultantes da degradação termo oxidativa e formas reativas do oxigênio como o gás ozônio. Já os iniciadores provenientes dos processos produtivos são os grupos insaturados formados por transferência de cadeias durante a polimerização ou crescimento desproporcional das extremidades das cadeias, resíduos catalíticos com cloro, alumínio e/ou titânio ou ainda grupos carbonila introduzidos durante a oxidação ou mesmo por impurezas de monóxidos de carbono.

A partir do momento que as impurezas residuais estão presentes na estrutura a foto degradação acontece por meio de foto oxidação rápida das cadeias das camadas superficiais

do filme enquanto ocorre degradação lenta das cadeias mais internas do polímero através dos peróxidos ou reação dos pares de radicais (DILARA; BRIASSOULIS, 2000).

Portanto essas reações de degradação se concentram na superfície dos filmes e o resultado das mesmas normalmente é a formação de hidroxilas (OH), grupamentos carbonila (C=O) e vinil que podem ser vistos através da técnica de caracterização denominada espectroscopia infravermelho (FTIR) (DILARA; BRIASSOULIS, 2000).

Trabalhos anteriores mostraram o aumento da quantidade de carbonilas na estrutura danificam propriedades mecânicas do material. Quando expostos à luz UV natural, o polietileno de baixa densidade não protegido chega ao fim da útil em torno de 2 meses devido à queda de 50% na sua capacidade de se deformar até se romper. Quando expostos a condições de degradação acelerada, foi detectada carbonila no material após 1000 horas (DILARA; BRIASSOULIS, 2000).

#### ***3.4.4. Equipamentos de envelhecimento artificial acelerado***

Segundo Sarti (1999) a degradação dos materiais poliméricos, como apresentado anteriormente, pode ser induzida em laboratório de forma acelerada simulando condições de aplicação, como calor, umidade e radiação solar ultravioleta.

Para que essa simulação seja eficaz, o ideal é que a incidência de radiação UV seja uniforme sobre as amostras, o material deve estar sujeito a ciclos de resfriamento, umidade, radiação e aquecimento podem ser programados e planejados pelo executor do ensaio como acontece utilizando o equipamento Weather-Ometer (Figura 12) (SARTI, 1999).

**Figura 12 – Equipamento Weather-Ometer**



Fonte: GULMINE, 1999.

Outro exemplo de equipamento de envelhecimento artificial utilizado é o Q-Panel QUV apresentado através da Figura 13 que segue. Essa ferramenta também é capaz de simular os principais fatores causadores do envelhecimento e difere do anterior em tamanho e faixa de irradiância. Normalmente as fontes são lâmpadas de 1500 W que variam na prática entre 1000 W e 3000 W pela aplicação de diferentes correntes elétricas (SARTI, 1999).

**Figura 13 – Equipamento Q-Panel QUV**



Fonte: GULMINE, 1999.

De maneira similar ao funcionamento desses equipamentos descritos anteriormente, será utilizada nesse trabalho uma câmara de envelhecimento onde os filmes de polietileno de baixa densidade serão expostos a radiação ultra violeta, porém não é possível submetê-los às demais condições e a potência das quatro lâmpadas presentes no equipamento é inferior ( 20 W ) (SARTI, 1999).

De acordo com Sarti (1999), as potências das lâmpadas desses equipamentos diminuem com o tempo. Espera-se que o mesmo ocorra neste trabalho e como elas não serão substituídas ao longo do experimento, a intensidade será maior no início do estudo.

### **3.5. Degradação acelerada**

Os estudos que seguem retratam condições semelhantes àquelas que serão encontradas nesse trabalho e foram feitos com base nas condições apresentadas nos equipamentos descritos na seção anterior.

O estudo da degradação polimérica mediante exposição natural é um processo demorado e de elevado custo, o que dificulta essa atividade. Nesse aspecto é importante realizar a degradação acelerada do polietileno de baixa densidade para analisar as tendências de resposta do material desde suas alterações estéticas como mudança de cor e brilho até as alterações nas

propriedades mecânicas analisando diferentes corpos de prova. A relevância desse estudo consiste no fato de que a aceitação de produtos de polietileno depende da resistência do mesmo à degradação uma vez que ela provoca alterações irreversíveis e isso pode ser avaliado em curto espaço de tempo e de maneira mais econômica (RIBEIRO, 2004).

De acordo com Ribeiro (2004) e Gulmine (1999), diversos são os fatores que podem ser estudados via dispositivos de degradação acelerada como a radiação ultravioleta que é responsável quebra de ligações C-C e ainda iniciar as reações em cadeia típicas desse fenômeno, a temperatura que governa a velocidade das reações e a umidade que funciona como fonte de oxigênio responsável pela oxidação dos materiais poliméricos.

Uma das formas mais eficazes de demonstrar os efeitos da degradação no polietileno de baixa densidade e em polímeros em geral é a realização de ensaios de tração através do qual é possível determinar propriedades muito sensíveis ao processo. Destacam-se o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento e o alongamento na ruptura (RIBEIRO, 2004).

Em seu trabalho, Ribeiro (2004) apresenta seus resultados mostrando que as maiores variações do módulo de elasticidade em relação ao estado inicial ocorreram com 10800 horas de exposição e esses valores estão entre 19 % e 48 %. Segundo ele esses aumentos são referentes ao enrijecimento por reticulação e/ou aumento do conteúdo cristalino e indicam redução da capacidade da amostra em se deformar elasticamente. Essa hipótese foi reforçada com a elevação da tensão de escoamento ao longo do tempo variando de 13 % a 21 %. Em alguns casos foram observadas a redução dessas propriedades e acredita-se que seja pela cisão das cadeias em preferência à reticulação. Analisando a deformação na ruptura, percebe-se o enrijecimento que culmina na diminuição da deformação entre 63 e 94% com 10800 horas de exposição aos mecanismos de degradação acelerada, seguindo o mesmo raciocínio da variação das propriedades anteriores.

Para sustentar a hipótese de degradação, Gulmine (1999) utiliza algumas técnicas de caracterizações. Por meio da espectroscopia de infravermelho (FTIR), fica claro o aumento no conteúdo de carbonila nos materiais no decorrer do processo indicando oxidação. Utilizando a calorimetria diferencial de varredura foi possível identificar o aumento do conteúdo cristalino devido ao aumento da área dos picos de fusão (maior calor de fusão) confirmado pelos resultados obtidos pela difratometria de raios-x (DRX) calculando-se a área sob os picos cristalinos e amorfos para se obter os percentuais de cada fase em cada etapa do envelhecimento. A quantidade da fase cristalina aumentou no decorrer do tempo.

Em estudo semelhante, Sarti (1999) estudou a variação do alongamento na ruptura (Tabela 2) e da resistência a tração (Tabela 3) do PEBD com e sem sistema de estabilização em reposta à degradação acelerada nos equipamentos Weter – Ometer (WOM) e Q-Panel (QUV). O autor obteve os seguintes resultados:

**Tabela 2 – Variação do Alongamento na Ruptura (%) do PEBD com e sem estabilizante em resposta à degradação acelerada**

	Alongamento na Ruptura (%)			
	Weather - Ometer		Q - Panel	
	Com estabilizante	Sem estabilizante	Com estabilizante	Sem estabilizante
<b>Varição de 0 a 1344 horas de exposição</b>	-6,61	-80,97	-10,17	-69,77

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que redução da propriedade em ambos os equipamentos é semelhante e é notavelmente reduzida através do uso de estabilizantes. Essa fragilização do polietileno está atribuída à cisão das suas cadeia que possibilita a cristalização do material (SARTI, 1999).

**Tabela 3 – Variação da Resistência à tração (%) do PEBD com e sem estabilizante em resposta à degradação acelerada**

	Resistência à tração (Mpa)			
	Weather - Ometer		Q - Panel	
	Com estabilizante	Sem estabilizante	Com estabilizante	Sem estabilizante
<b>Varição de 0 a 1344 horas de exposição</b>	0,77	-46,04	-0,77	-45,32

Fonte: Próprio autor.

O comportamento do PEBD envelhecido em WOM e QUV quando a variação da resistência a tração, nos mostra mais uma vez uma resposta semelhante quanto ao uso dos equipamentos e que o a utilização de estabilizantes é eficaz para evitar a perda de propriedades mecânicas. A explicação para as variações é a mesma observada anteriormente analisando o alongamento na ruptura das amostras (SARTI, 1999).

Para comprovar que houveram mudanças na composição química dos corpos analisados, Sarti (1999), realizou análises de FTIR cujos resultados demonstraram o aparecimento dos picos da

carbonila e possibilitaram o cálculo dos índices de carbonila comprovando o aumento da quantidade desse grupamento e a oxidação contínua dos materiais.

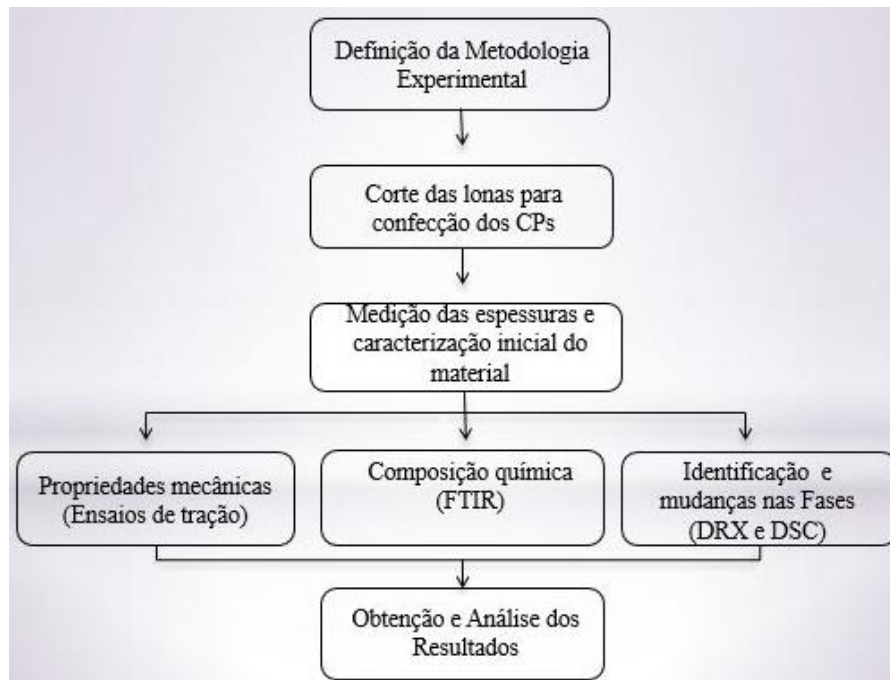
## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Descrição geral do trabalho**



Os objetivos principais desses trabalhos foram aferir as espessuras das lonas de silagem para nutrição animal e os efeitos da degradação por ação dos raios UV nas propriedades mecânicas sobre cada uma das marcas utilizadas denominadas L e N. Esses filmes são feitos, em teoria, de polietileno de baixa densidade, mas sua composição química e características térmicas foram aferidas com base nos diversos métodos de caracterização que serão descritos ao longo do trabalho. Todo o esquema pode ser visto na Figura 14 a seguir.

**Figura 14 – Fluxograma do trabalho**



Fonte: Próprio autor.

## 4.2. Materiais

Foram obtidas comercialmente duas marcas de lonas de PEBD dupla face com espessuras nominais de 150  $\mu\text{m}$  cada uma sendo a face superior branca e a inferior, preta. Os materiais utilizados para corte dos corpos de prova foram estilete, régua e caneta.

## 4.3. Espessura dos filmes

Para encontrar a espessura média das lonas foram realizadas noventa medições de espessura em posições aleatórias em cada uma das marcas estudadas utilizando um micrômetro Mitutoyo de resolução 0 -25 mm e precisão 0,001 mm.

#### 4.4. Corpos de prova

Foram cortados 30 corpos de prova de cada marca de lona, Figura 15, e os filmes foram separados pelo corte (sempre na mesma posição) das lonas com base na norma ASTM – D882 – 02 utilizando régua e estilete. Foram obtidos 10 corpos de prova para cada etapa de envelhecimento, nas dimensões de 150,00 mm x 25,00 mm, e a espessura média foi obtida também usando o mesmo micrômetro Mitutoyo já apresentado.

**Figura 15 – Corpos de prova L à esquerda e N à direita**



Fonte: Próprio autor.

#### 4.5. Envelhecimento acelerado

Para envelhecer os filmes de forma acelerada foi utilizada a câmara representada pela Figura 16 montada no próprio laboratório utilizando quatro lâmpadas fluorescentes de radiação UV com 20 W de potência cada. 20 corpos de prova de cada marca foram bem distribuídos de forma a garantir que eles não serão sobrepostos garantindo a incidência de radiação ultravioleta sobre toda a superfície de cada corpo colocado no equipamento. Dez corpos de cada marca foram retirados após 33 dias para avaliar os efeitos da degradação e o restante após 65 dias. É importante isolar a câmara para evitar o contato da luz UV com a pele e olhos, por isso ela foi coberta com uma lona preta.

**Figura 16 – Câmara de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

#### **4.6. Propriedades mecânicas**

Para possibilitar o estudo das propriedades mecânicas, o comprimento útil entre garras dos corpos de prova foi estabelecido com 50,00 mm e não com 250,00 mm como sugere a norma, pois o deslocamento máximo da parte móvel da máquina de tração disponível não era o suficiente para romper os corpos de prova. Os ensaios foram realizados com uma velocidade de 50 mm/min.

As propriedades mecânicas utilizadas para analisar os efeitos da degradação foram o módulo de elasticidade, limite de resistência à tração e alongamento da ruptura. Os valores correspondentes a essas propriedades foram obtidos por meio dos ensaios de tração utilizando

a máquina Sshimadzu AG – X. Os resultados de força e deformação fornecidos pelo software Trapezium foram as bases para construir os gráficos de Tensão x Deformação através dos softwares Origin 6.0 e 8.0. As comparações entre os valores de cada propriedade para cada marca foram feitas por meio do programa Microsoft Excel 2010.

#### **4.7. Caracterização dos filmes**

Para identificar qual, ou quais materiais, compõem os filmes de fato e quais os compostos formados como consequência da degradação acelerada, foram utilizadas várias técnicas de caracterização.

A análise de espectroscopia de infravermelho FTIR foi realizada em uma faixa de trabalho de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e o objetivo foi identificar quais são os materiais dos filmes através dos picos formados nos gráficos construídos com base nos dados fornecidos após realização da análise pelo equipamento Shimadzu IRPrestige-21.

Para analisar a faixa de estabilidade térmica dos materiais, calor de fusão e cristalinidade, foram utilizados a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), equipamento Shimadzu DSC – 60.

A faixa de temperatura utilizada na análise de DSC foi de 30°C a cerca de 250 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Com o objetivo de identificar os materiais estudados, foi realizada também a análise de Difratomia de Raio X (DRX) padrão, ou seja, 2Theta ( $2\theta$ ) variando de 5 a 100. O equipamento utilizado foi o XRD – 7000.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1. Espessuras dos filmes**

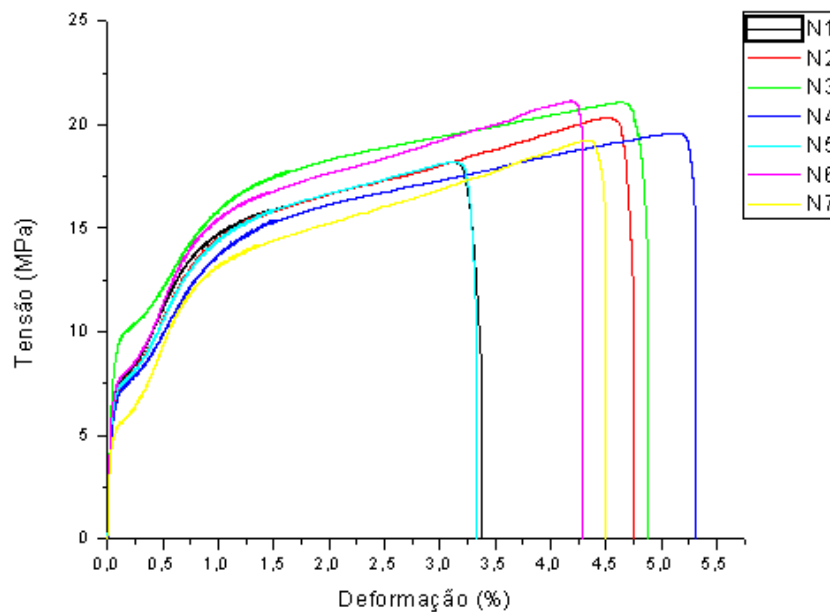
Para a lona N foi encontrada uma espessura média de  $100 \pm 2,5 \mu\text{m}$  enquanto para a lona L esse valor foi de  $117 \pm 9,0 \mu\text{m}$ . Com isso foi constatado que ambas as marcas apresentam valores reais de espessuras diferentes daquele informado pelo fabricante que foi  $150 \mu\text{m}$  tanto para N quanto para L.

## 5.2. Propriedades mecânicas

### 5.2.1. Análise das amostras sem envelhecimento

Para estudo comparativo, ambas as marcas foram caracterizadas mecanicamente em seu estado inicial, ou seja, antes de iniciar a degradação acelerada utilizando luz UV. Os gráficos obtidos pelos ensaios de tração dos filmes N estão representados pela Figura 17 abaixo e os valores dos limites de resistência, deformação na ruptura e módulos de elasticidade calculados a 1% de deformação estão apresentados na Tabela 4.

**Figura 17 – Ensaios de tração dos corpos de prova da marca N sem envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 4 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca N sem envelhecimento**

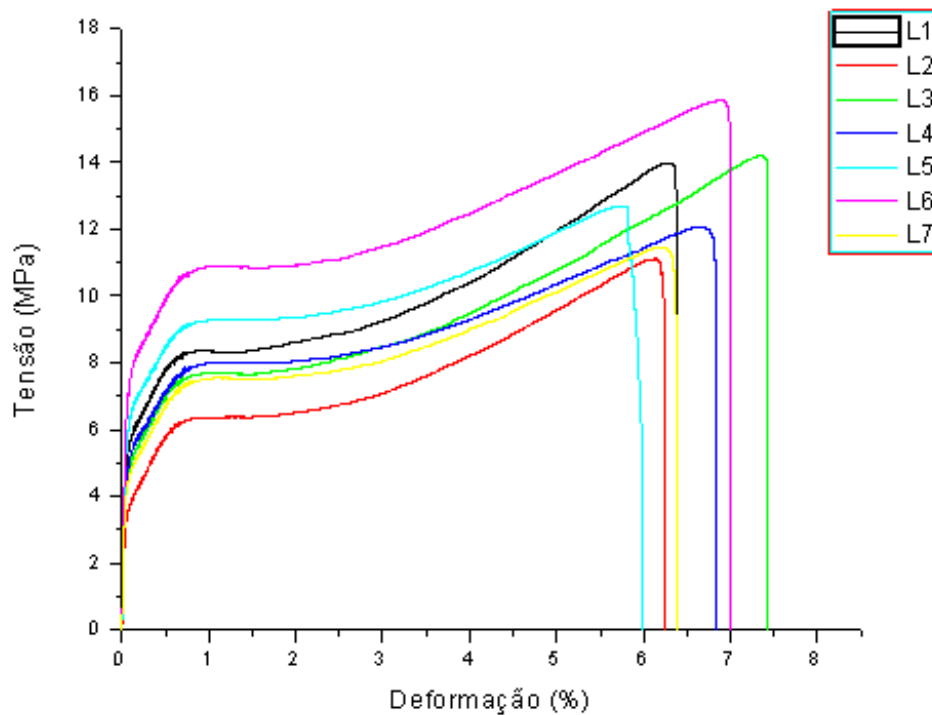
Material	Limite de resistência (Mpa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (Mpa) a 1% de deformação
----------	-----------------------------	---------------------------	---

N1	18,20	3,38	286,34
N2	20,33	4,75	253,17
N3	21,04	4,88	278,60
N4	19,59	5,31	238,45
N5	18,21	3,33	279,96
N6	21,15	4,29	291,10
N7	19,25	4,49	240,54
<b>Média</b>	19,68	4,35	266,88
<b>Desvio Padrão</b>	1,22	0,75	22,23

Fonte: Próprio autor.

Já os gráficos obtidos pelos ensaios de tração dos filmes da marca L anteriormente ao envelhecimento estão apresentados na Figura 18 abaixo e os valores das propriedades analisadas através desses ensaios constam na Tabela 5.

**Figura 18 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca L sem envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca L sem envelhecimento**

Material	Limite de resistência (Mpa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (Mpa) a 1% de deformação
----------	-----------------------------	---------------------------	---

<b>L1</b>	13,97	6,40	210,84
<b>L2</b>	11,09	6,25	168,35
<b>L3</b>	14,21	7,43	200,10
<b>L4</b>	12,05	6,84	193,01
<b>L5</b>	12,69	5,98	205,66
<b>L6</b>	15,85	7,00	231,06
<b>L7</b>	11,47	6,38	188,25
<b>Média</b>	13,05	6,61	199,61
<b>Desvio Padrão</b>	1,71	0,50	19,59

Fonte: Próprio autor.

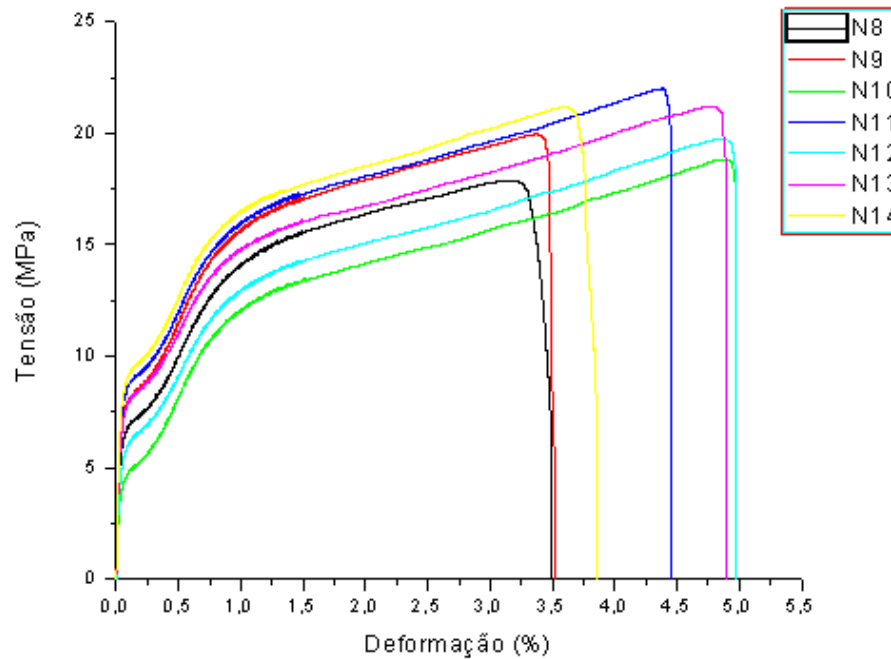
Analisando as tabelas e os gráficos acima percebe-se que o limite de resistência à tração anterior ao envelhecimento, que é observado na ruptura para as duas naturezas de filme, é maior na lona N do que aquele observado na lona L. O mesmo ocorre que o módulo de elasticidade.

Já a deformação na ruptura observada no material L é maior que aquela observada para a marca N. Esses resultados sugerem que a marca N apresenta filmes mais rígidos, provavelmente com maior grau de reticulação e/ou cristalinidade ou pode ser ainda resultado de aditivação, massa molar, distribuição de massa molar etc.

### ***5.2.2. Análise das amostras com 33 dias de envelhecimento acelerado***

Dando sequência no trabalho, 33 dias após a inserção dos corpos na câmara de envelhecimento foi feita a primeira retirada de ambas as marcas e os corpos foram todos caracterizados mecanicamente. Assim foram obtidos os gráficos de tensão x deformação das Figuras 19 e 20 que seguem para as marcas N e L respectivamente. Os valores das propriedades analisadas estão nas Tabelas 6 e 7.

**Figura 19 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca N com 33 dias de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 6 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca N com 33 dias de envelhecimento**

Material	Limite de resistência (Mpa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (Mpa) a 1% de deformação
N8	17,88	3,49	254,86
N9	19,96	3,52	291,04
N10	18,81	4,97	226,12
N11	22,00	4,45	281,94
N12	19,71	4,97	230,64
N13	21,19	4,89	267,03
N14	21,14	3,86	305,93
<b>Média</b>	20,10	4,31	265,36
<b>Desvio Padrão</b>	1,45	0,67	30,11

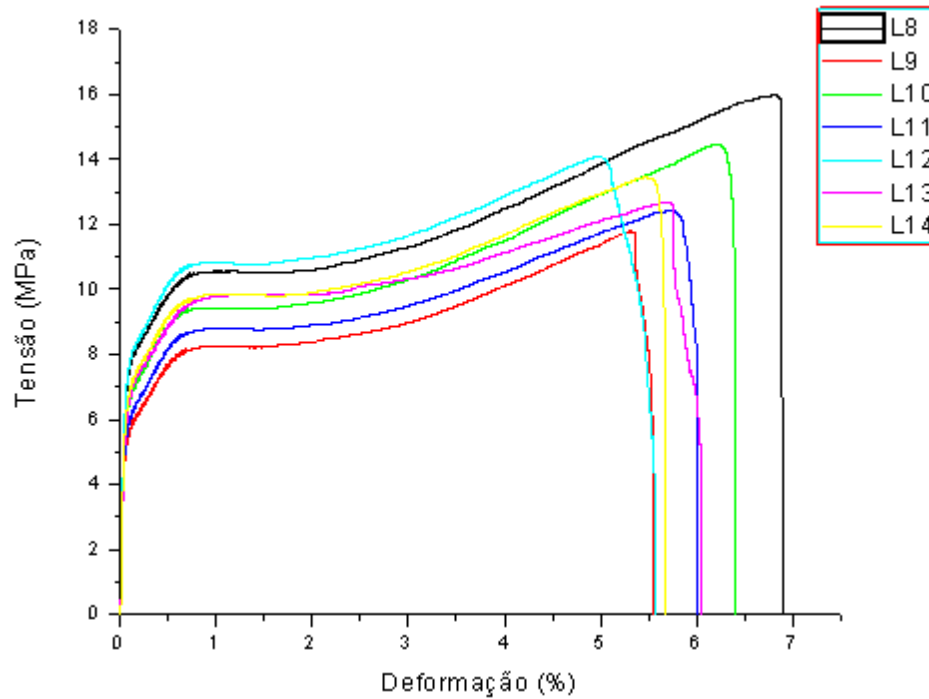
Fonte: Próprio autor.

Em relação ao estado inicial, para os filmes da marca N houve aumento 2,12 % do limite de resistência à tração e reduções pouco expressivas de 0,94 % da deformação na ruptura e de 0,57 % módulo de elasticidade. Essa pequena variação pode ser decorrente das condições dos ensaios e/ou evidência de início de degradação das amostras que podem ter causado cisão das



cadeias favorecendo o aumento do conteúdo cristalino como sugerem os estudos de Ribeiro (2004) e Gulmine (1999) como consequência do processo oxidativo.

**Figura 20 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca L com 33 dias de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 7 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca L com 33 dias de envelhecimento**

Material	Limite de resistência (Mpa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (Mpa) a 1% de deformação
<b>L8</b>	15,97	6,90	243,43
<b>L9</b>	11,77	5,55	217,40
<b>L10</b>	14,45	6,41	230,75
<b>L11</b>	12,39	6,01	210,14
<b>L12</b>	14,08	5,57	250,14
<b>L13</b>	12,65	6,06	208,54
<b>L14</b>	13,43	5,67	225,58
<b>Média</b>	13,53	6,02	226,57
<b>Desvio Padrão</b>	1,43	0,50	16,01

Fonte: Próprio autor.

Comparando os valores médios de cada propriedade analisada, percebemos em relação ao estado inicial um aumento de 3,73 % do limite de resistência à tração, redução de 8,90 % da deformação na ruptura e ainda aumento significativo de 13,50 % em seu módulo de elasticidade.

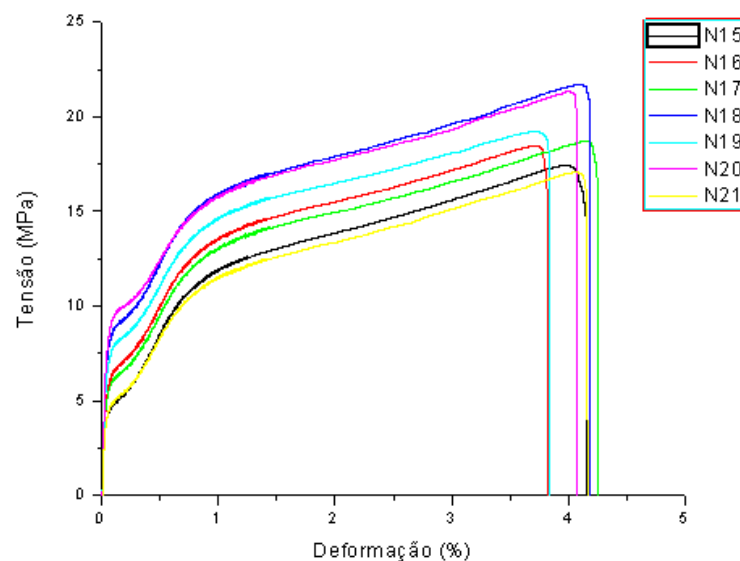
Desse modo, fica claro através da análise dos resultados acima que em um primeiro momento temos uma variação mais expressiva das propriedades mecânicas dos filmes da marca L quando expostos à degradação acelerada e com isso espera-se que ela seja mais susceptível à foto oxidação quando comparada à lona N.

Nesse contexto, o aumento do limite de resistência, a redução considerável da deformação na ruptura e o aumento expressivo do módulo de elasticidade indicam que possivelmente houve formação de reticulação das amostras em um primeiro momento de exposição a luz UV.

### 5.2.3. Análise das amostras com 65 dias de envelhecimento acelerado

Os gráficos das Figuras 21 e 22 abaixo são referentes aos ensaios de tração das marcas analisadas neste trabalho após 65 dias de exposição ao processo de degradação acelerada. Assim como nas discussões anteriores, as Tabelas 8 e 9 retratam os resultados obtidos através da análise dos gráficos.

**Figura 21 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca N com 65 dias de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

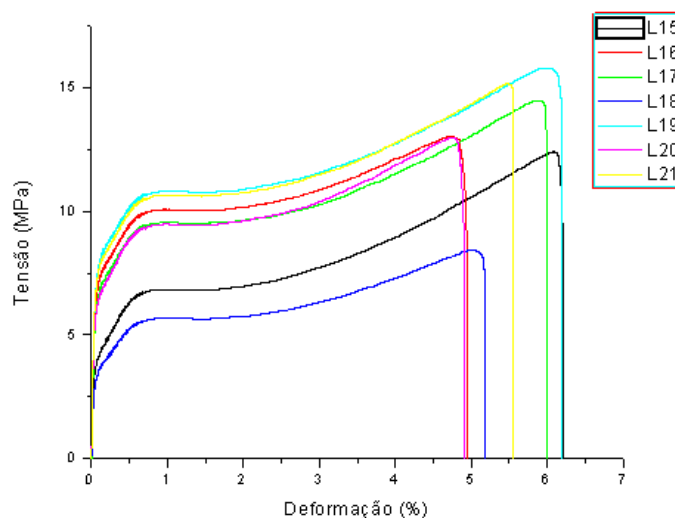
**Tabela 8 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca N com 65 dias de envelhecimento**

Material	Limite de resistência (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa) a 1% de deformação
N15	17,41	4,17	222,38
N16	18,45	3,83	249,29
N17	18,70	4,26	245,46
N18	21,69	4,19	284,88
N19	19,20	2,90	262,65
N20	21,32	4,08	291,14
N21	17,01	4,17	225,68
<b>Média</b>	19,11	3,94	254,50
<b>Desvio Padrão</b>	1,80	0,48	26,78

Fonte: Próprio autor.

Analisando os resultados da lona N temos, em relação ao estado inicial, reduções de 2,9% do limite de resistência à tração, 9,38 % da deformação na ruptura e 4,64 % do módulo de elasticidade. Já comparadas aos 33 dias de envelhecimento, essas reduções foram de 4,9 %, 8,5 % e 4,1 %, respectivamente. A redução da deformação na ruptura sugere que houve reticulação em preferência à cisão, mas as reduções do módulo de elasticidade e do limite de resistência indicam o contrário favorecendo o aumento do conteúdo cristalino. Dessa forma, são necessárias outras análises do material para diagnosticar as causas das variações dessas propriedades.

**Figura 22 – Ensaio de tração dos corpos de prova da marca L com 65 dias de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 9 – Limites de resistência, deformações na ruptura e módulos de elasticidade das amostras da marca L com 65 dias de envelhecimento**

<b>Material</b>	<b>Limite de resistência (Mpa)</b>	<b>Deformação na ruptura (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (Mpa) a 1% de deformação</b>
<b>L15</b>	12,42	6,21	190,95
<b>L16</b>	13,03	4,95	225,67
<b>L17</b>	14,49	5,99	218,14
<b>L18</b>	8,43	5,19	143,79
<b>L19</b>	15,80	6,20	237,63
<b>L20</b>	12,98	4,91	232,48
<b>L21</b>	15,16	5,55	244,52
<b>Média</b>	13,19	5,57	213,31
<b>Desvio Padrão</b>	2,44	0,57	35,22

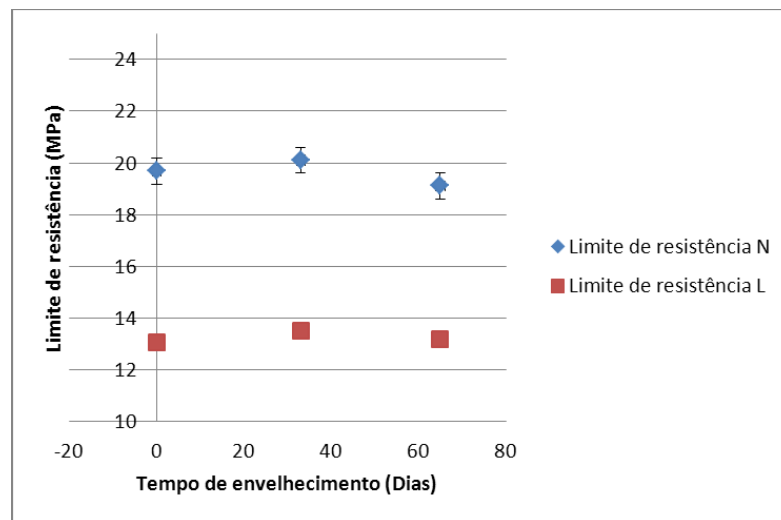
Fonte: Próprio autor.

Já o material L apresentou em relação ao estado inicial aumento de 1,07% em seu limite de resistência, redução de 15,71% na deformação na ruptura e aumento de 6,86% em seu módulo de elasticidade. Já comparados ao estudo anterior considerando 33 dias de envelhecimento, notam-se reduções de 2,6%, 7,5% e 5,8%, respectivamente. Dessa forma, analisando o limite de resistência e o módulo de elasticidade espera-se que tenha ocorrido, nesse período entre 33 e 65 dias de envelhecimento, cisão das cadeias poliméricas em preferência à reticulação. Por outro lado, foi observada redução na deformação na ruptura, tanto em relação ao estado inicial quanto em relação aos 33 dias de exposição à degradação acelerada. Esse fato poderia ser explicado pela reticulação, mas seria contraditório em relação ao que pode ser observado através da análise das outras propriedades. Assim, fica claro mais uma vez que outras variáveis devem ser analisadas no processo com o objetivo de verificar as causas das variações nas propriedades.

Fica claro então que há degradação decorrente da exposição aos raios UV em combinação com o oxigênio atmosférico.

Para facilitar a análise de cada uma das propriedades em particular, foram feitos três gráficos comparando cada propriedade mecânica em questão para cada marca de lona em todas as condições propostas. Na Figura 23 podemos ver as variações dos limites de resistência à tração enquanto observamos nas Figuras 24 e 25 as variações da deformação na ruptura e módulos de elasticidade, respectivamente.

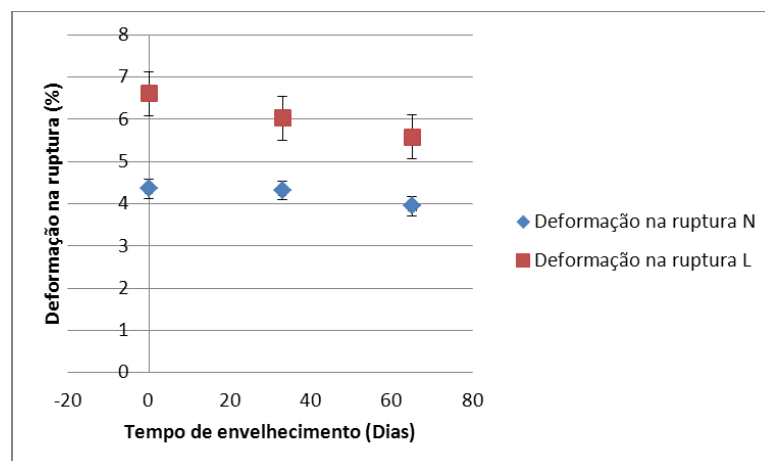
**Figura 23 – Médias dos limites de resistência à tração das marcas N e L para as três condições de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

Analisando o gráfico fica mais claro que, para a marca N, há um pequeno aumento do limite de resistência à tração seguida de redução dessa mesma propriedade, sem grandes variações. Isso indica que em um primeiro momento pode ter ocorrido reticulação e num segundo cisão das cadeias. O mesmo foi observado para a lona de marca L, sempre com pequenas variações evidenciando que essa propriedade é pouco influenciada pela degradação foto oxidativa. O erro calculado para as amostras de L foi muito pequeno, igual a  $\pm 0,25$ , e por isso não conseguimos observá-lo no gráfico. Como todas as amostras se encontram dentro da faixa de erro é possível que não tenha ocorrido degradação.

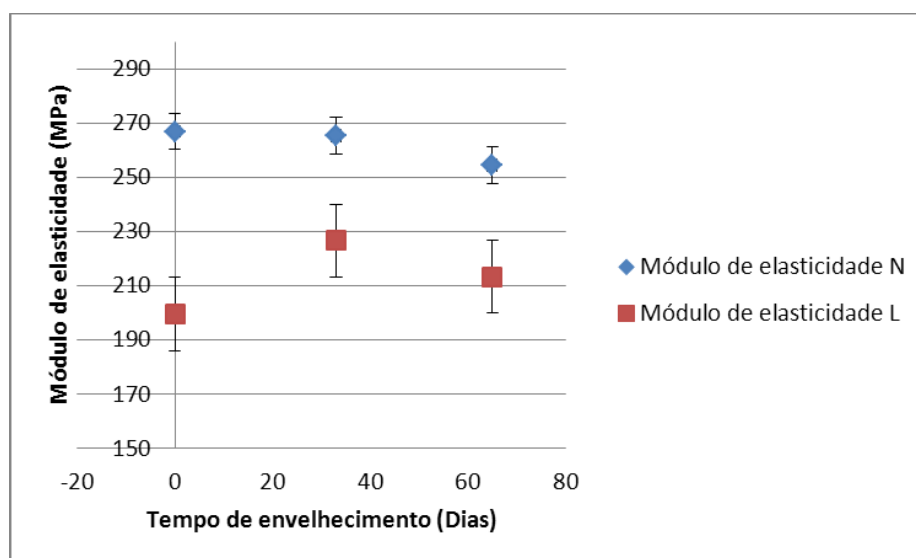
**Figura 24 – Médias das deformações na ruptura das marcas N e L para as três condições de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor

Analisando o gráfico de deformação na ruptura, observa-se redução da propriedade para as duas marcas indicando enrijecimento do material que pode ser causado, entre outros fatores, por reticulação em preferência à cisão de cadeias. Para a marca L, mais dúctil que N, observam-se maiores variações. A marca N é capaz de suportar melhor a degradação em um primeiro momento, dado que a variação da deformação na ruptura é menor. Essa propriedade é mais sensível que o limite de resistência em relação às mudanças ocorridas no material decorrentes do processo de degradação, que pode não estar ocorrendo ou ainda acontecendo de forma muito pouco significativa, já que os resultados estão todos dentro das faixas de erro.

**Figura 25 – Médias dos módulos de elasticidade das marcas N e L para as três condições de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

Por meio desse gráfico fica claro que, para a marca N, observa-se redução dessa propriedade desde o início do processo de exposição à luz ultravioleta em presença de oxigênio. Por isso espera-se que tenha ocorrido cisão das cadeias em preferência à oxidação. Ao analisar essa mesma propriedade da lona L, observamos que em um primeiro momento ocorre elevação do módulo de elasticidade (até 33 dias) indicando enrijecimento do material seguido de redução do mesmo no intervalo de 33 até 65 dias. Assim, especula-se que ocorra reticulação e cisão das cadeias durante o processo. Vale destacar também que a resistência dos materiais aos ensaios de tração e as diversas repostas dos mesmos nessas práticas não dependem apenas da quantidade de reticulação, teor das fases amorfa e cristalina, entre outras, mas também da presença de aditivos como cargas e plastificantes. Esses aditivos podem ser também antioxidantes primários e/ou secundários que tornam os materiais mais resistentes à

degradação. Eles podem, por exemplo, estabilizar os macrorradicais alquila e os hidroperóxidos ou ainda absorver a luz (atuam como filtro de luz), fato que diminui a taxa de degradação e preserva as características do material.

Veremos mais adiante através da caracterização dos materiais que existem de fato outros materiais identificados diferente do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), porém não foram identificados nesse trabalho.

Desse modo, analisando todas as propriedades, fica claro que há cisão e reticulação de cadeias ao longo do processo e que as propriedades da lona L variam mais com o tempo, ou seja, com base nas propriedades mecânicas espera-se que esse material seja mais susceptível à degradação comparado ao material N, lembrando que as amostras para cada lona estão sempre na mesma faixa de erro, assim espera-se que não houve degradação.

### 5.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Para analisar as causas das mudanças nas propriedades mecânicas das amostras é necessário antes de qualquer coisa identificar se o material dos filmes é mesmo aquele indicado pelo fabricante. Com esse objetivo, algumas técnicas de caracterização foram utilizadas e nesse tópico serão discutidos especificamente os resultados obtidos através da Espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Nesse aspecto, utilizaremos a Tabela 10 a seguir onde estão apresentados os principais picos do polietileno ativos no infravermelho.

**Tabela 10 – Bandas do Polietileno ativas no infravermelho e os respectivos comprimentos de onda observados**

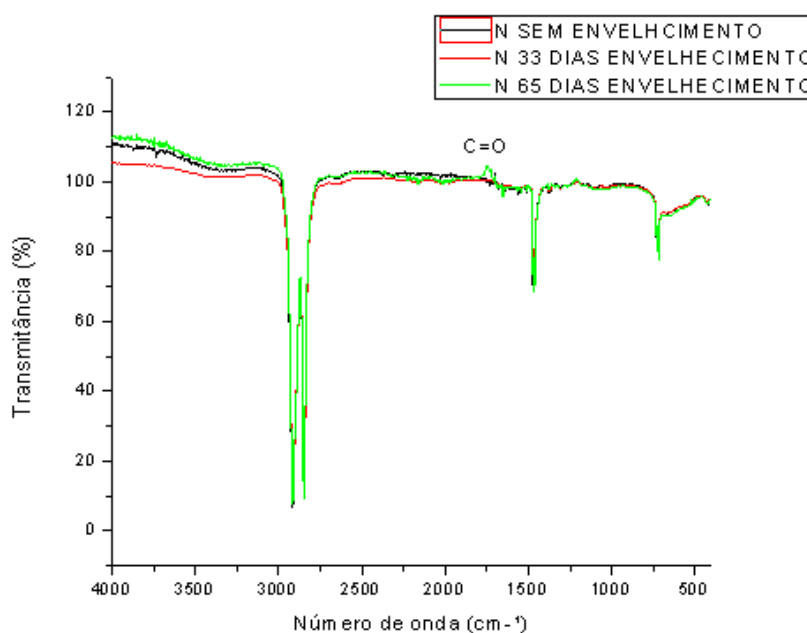
Número de onda $\text{cm}^{-1}$	Banda	Intensidade
2919	Estiramento assimétrico $\text{CH}_2$	Forte
2851	Estiramento simétrico de $\text{CH}_2$	Forte
1473 e 1463	Deformação angular tipo flexão	Forte
1377	Deformação angular de $\text{CH}_3$	Fraca
1366 e 1351	Deformação angular tipo oscilação (amorfo)	Média
1306	Deformação angular tipo torção (amorfo)	Fraca
1176	Deformação angular tipo oscilação	Muito fraca
731 - 720	Deformação angular tipo balanço	Média

Fonte: GULMINE, 1999 (adaptada).

Além dos picos apresentados na tabela, é importante ressaltar que a banda de carbonila (C=O) normalmente se encontra em torno de  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Isso porque o aparecimento e/ou o aumento da quantidade desse grupamento após a exposição aos raios UV em presença de oxigênio é utilizado como indicativo da degradação por oxidação do material (GULMINE, 1999).

Seguem abaixo apresentados na Figura 26 os resultados das caracterizações por FTIR das amostras da marca N sem envelhecimento e após 33 e 65 dias de exposição à degradação acelerada.

**Figura 26 – Espectros FTIR para amostras da marca N para as três condições de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

As bandas obtidas foram analisadas e aquelas que correspondem à estrutura química do polietileno encontrados nos espectros estão representados na Tabela 11.

Como houve correspondência entre os picos característicos de PEBD encontrados na literatura e aqueles observados nos espectros obtidos analisando a lona N, temos um forte indicativo de que se trata do material proposto pelo fabricante.

Como evidência do processo oxidativo, poderíamos ter o aparecimento da banda de carbonila na região indicada no gráfico, mas o observado provavelmente é ruído uma vez que está virado para o lado contrário às bandas de absorção.



**Tabela 11 – Bandas do Polietileno ativas no infravermelho para a lona de marca N nas três etapas de envelhecimento**

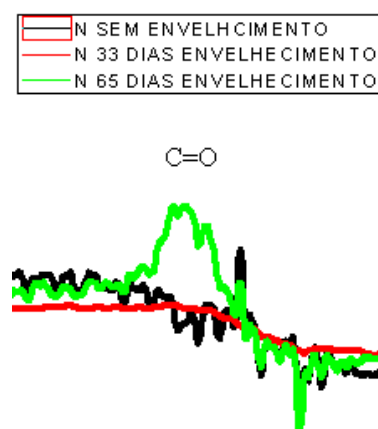
Número de Onda			Banda
Tempo de envelhecimento (Dias)			
0	33	65	
2916,36	2916,36	2916,36	Estiramento assimétrico CH <sub>2</sub>
2846,93	2846,93	2846,93	Estiramento simétrico de CH <sub>2</sub>
Não localizada	Não localizada	Não observada	Carbonila
1463,06	1463,06	1463,06	Deformação angular tipo flexão
1377	1377	1377	Deformação angular de CH <sub>3</sub>
1370	1370	1373	Deformação angular tipo oscilação (amorfo)
1309	1309	1309	Deformação angular tipo torção (amorfo)
1165	1165	1165	Deformação angular tipo oscilação
719	719	719	Deformação angular tipo balanço

Fonte: Próprio autor.

Como houve correspondência entre os picos característicos de PEBD encontrados na literatura e aqueles observados nos espectros obtidos analisando a lona N, temos um forte indicativo de que se trata do material proposto pelo fabricante.

A ampliação da região onde seria observada a carbonila é vista na Figura 27 abaixo.

**Figura 27 – Ampliação da região onde se observa a banda de carbonila para a lona N**



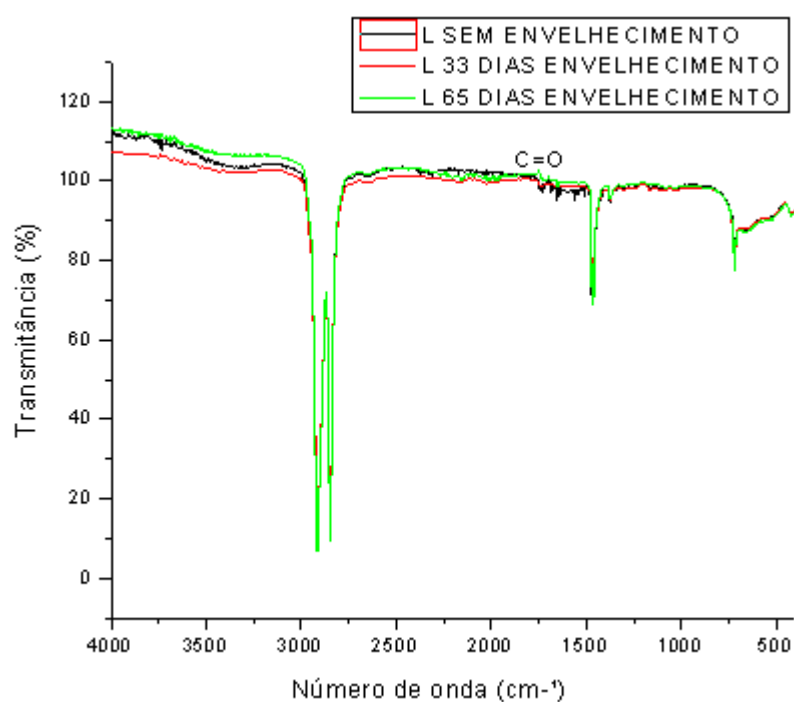
Fonte: Próprio autor.

É possível observar também ao longo do gráfico algumas bandas diferentes daquelas correspondentes ao material principal da lona. Várias são as possibilidades entre os materiais

que podem estar presentes ali, mas existe a possibilidade de serem resultados da adição de cargas para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes além de aditivos antioxidantes citada anteriormente para estabilizarem o material tornando-o mais resistente à oxidação, o que é necessário dada a exposição direta à umidade e oxigênio.

Para analisar as amostras da marca L em todas as condições de envelhecimento propostas e compará-las com o material sem exposição à luz UV, temos a Figura 28 abaixo:

**Figura 28 – Espectros FTIR para amostras da marca N nas três condições de envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

As leituras das bandas foram feitas e colocadas na Tabela 12. Como elas estão muito próximas daqueles picos apresentados pela literatura é comprovando que a lona de marca L também é composta de polietileno.

Foram constatados mais uma vez bandas diferentes daquelas características do material sugerindo a presença de aditivos e/ou cargas.

**Tabela 12 – Bandas do Polietileno ativas no infravermelho para a lona de marca L nas três etapas de envelhecimento**

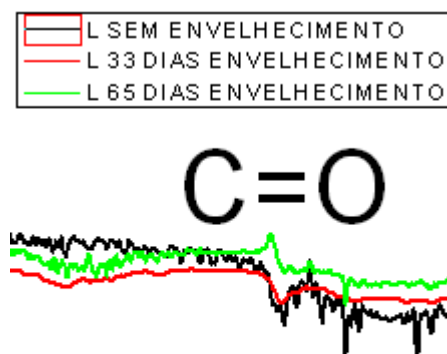
Número de Onda			Banda
Tempo de envelhecimento (Dias)			
0	33	65	
2916,49	2916,49	2916,49	Estiramento assimétrico CH <sub>2</sub>
2848,02	2848,02	2848,02	Estiramento simétrico de CH <sub>2</sub>
1735	1735	1751	Carbonila
1462,1	1462,1	1462,1	Deformação angular tipo flexão
1377,23	1377,23	1377,23	Deformação angular de CH <sub>3</sub>
1366 e 1351	1366 e 1351	1366 e 1351	Deformação angular tipo oscilação (amorfo)
1305,8	1305,8	1305,8	Deformação angular tipo torção (amorfo)
1165	1165	1165	Deformação angular tipo oscilação
718,5	718,5	718,5	Deformação angular tipo balanço

Fonte: Próprio autor.

No caso desse material, a banda de carbonila já havia sido percebida antes mesmo de submeter o material à degradação acelerada. Provavelmente esse filme teve o processo de degradação iniciado no processamento.

Essas bandas são mostradas na Figura 29 abaixo:

**Figura 29 – Ampliação da região da banda de carbonila para a lona L**



Fonte: Próprio autor.

Para identificar se houve crescimento da banda de carbonila como sugere o gráfico, foi calculado o índice de carbonila em cada etapa do envelhecimento da seguinte forma:

Índice carbonila = Intensidade do pico de carbonila carbonila / Intensidade do pico de deformação angular do tipo tensão de flexão do CH<sub>2</sub> em 1462,1 cm<sup>-1</sup>.

O pico de deformação angular do tipo tensão de flexão do CH<sub>2</sub> foi escolhido como referência, pois sua intensidade não varia ao longo do processo de degradação e os valores obtidos estão expressos na Tabela 13 a seguir.

**Tabela 13 – Índices de carbonila para a lona de marca L em cada etapa de envelhecimento**

Tempo de envelhecimento (Dias)	Intensidade		Índice de Carbonila
	Carbonila	Deformação tipo flexão CH <sub>2</sub>	
0	97,05	68,95	1,41
33	98,43	68,95	1,43
65	102,7	68,95	1,49

Fonte: Próprio autor.

É possível perceber através da tabela acima que a quantidade de carbonila não varia significativamente ao longo do processo de degradação e por isso espera-se que a degradação pode não estar ocorrendo e a banda vista na linha verde (65 dias de envelhecimento) pode ser ruído do equipamento.

O aumento da quantidade dos grupamentos carbonila nas amostras confirma que está ocorrendo degradação fotooxidativa das mesmas.

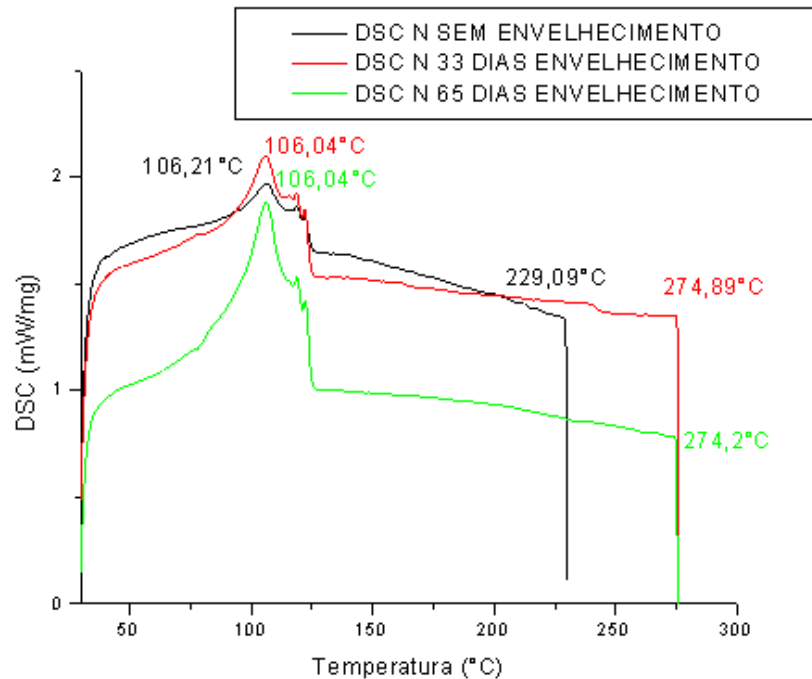
Como foi apresentada anteriormente, a oxidação é um processo cíclico e uma vez iniciado ele tende a continuar ocorrendo até inutilizar o material, seja pela mudança na aparência ou pela perda de suas propriedades. Assim, como a lona L já possuía em sua estrutura grupamentos carbonila antes mesmo de ser submetida ao envelhecimento acelerado, espera-se que ela apresente maior tendência à degradação.

#### 5.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para caracterizar os materiais quanto as suas temperaturas de fusão e de início de degradação e quanto a mudança de cristalinidade ao longo dos tempos de exposição à luz ultravioleta, foram feitos ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) em amostras de cada

marca em etapa do envelhecimento. As curvas de DSC obtidas para a lona N estão apresentadas Figura 30 abaixo.

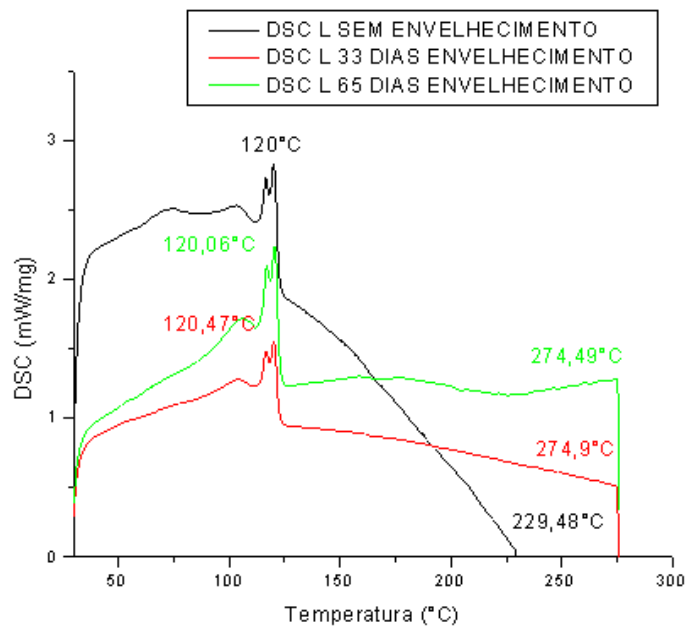
**Figura 30 – Curvas de DSC para a lona N em cada etapa do envelhecimento acelerado**



Fonte: Próprio autor.

Já as curvas obtidas para a lona L foram apresentadas na Figura 31 enquanto a leitura de todas as curvas (para N e para L) está contida na Tabela 14 em sequência.

**Figura 31 – Curvas de DSC para a lona L em cada etapa do envelhecimento acelerado**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 14 – Temperaturas e entalpias de fusão das lonas N e L em cada etapa de envelhecimento**

<b>Material</b>	<b>Tempo de envelhecimento (Dias)</b>	<b>Temperatura Fusão (°C)</b>	<b>Entalpia de fusão</b>	<b>Unidade entalpia</b>
L	0	120	6,85	mJ
	33	120,47	22,06	mJ
			16,97	J/g
	65	120,06	27,35	mJ
			30,39	J/g
	N	0	106,21	21,347
33		106,04	19,4	J/g
			75,38	mJ
65		106,04	57,98	J/g
			111,68	mJ
			124,09	J/g

Fonte: Próprio autor.

Para os filmes de marca L a temperatura de fusão se encontra em torno de 120 °C, corroborando com a hipótese de que os materiais são mesmo feitos de polietileno de baixa densidade.

É possível observar também um aumento do teor de cristalinidade das amostras ao longo do tempo de exposição aos mecanismos de degradação acelerada através do aumento da entalpia de fusão, calculada pela área sob o pico de fusão. Isso é interessante para o material, pois quanto maior for o teor da fase cristalina do material (menor a quantidade da fase amorfa), menos susceptível à degradação por foto oxidação ele é. Analisando os números da tabela, percebe-se claramente que esse aumento foi mais expressivo no primeiro intervalo do experimento (33 dias) e espera-se então que a taxa de degradação seja maior no primeiro momento do que no segundo.

Já para os filmes N, constatou-se que a temperatura de fusão está em torno de 106 °C. Essa variação em relação à literatura (entre 120 °C e 130 °C) não descarta a possibilidade de o material ser um polietileno e pode ser explicada por uma possível adição de cargas e aditivos que, por regra de mistura, podem deslocar um pouco a temperatura de fusão do material.

Verificou-se também um aumento da entalpia de fusão, porém mais expressivo que aquele observado nos filmes da marca L. Essa elevação, como dito anteriormente, reduz a susceptibilidade do material à degradação.

Não é possível comparar diretamente os dois materiais estudados de maneira precisa quanto ao conteúdo cristalino de cada um deles e determinar qual deles é mais ou menos cristalino nesse caso, pois os valores dependem da massa das amostras e, portanto são influenciados pela quantidade de aditivos em cada um, e não se sabe exatamente quais são todos os constituintes, mesmo sabendo que o polietileno é aquele em maior quantidade.

Portanto essa comparação é qualitativa e espera-se que a taxa de degradação à qual está sujeita o filme L seja maior que aquela observada no filme N.

Mais uma vez, essas alterações observadas no material são evidências de ocorrência de degradação e o aumento da quantidade da fase cristalina das amostras corrobora com o enrijecimento dos filmes observados com os resultados das caracterizações mecânicas.

### 5.5. Difratometria de Raios-X (DRX)

Dando sequência aos processos de caracterizações para identificar o polímero, foi feita a Difratometria de Raios-X (DRX). De acordo com Gulmine (1999), os halos amorfos e picos cristalinos característicos mais expressivos do PEBD são aqueles apresentados na Tabela 15 a seguir.

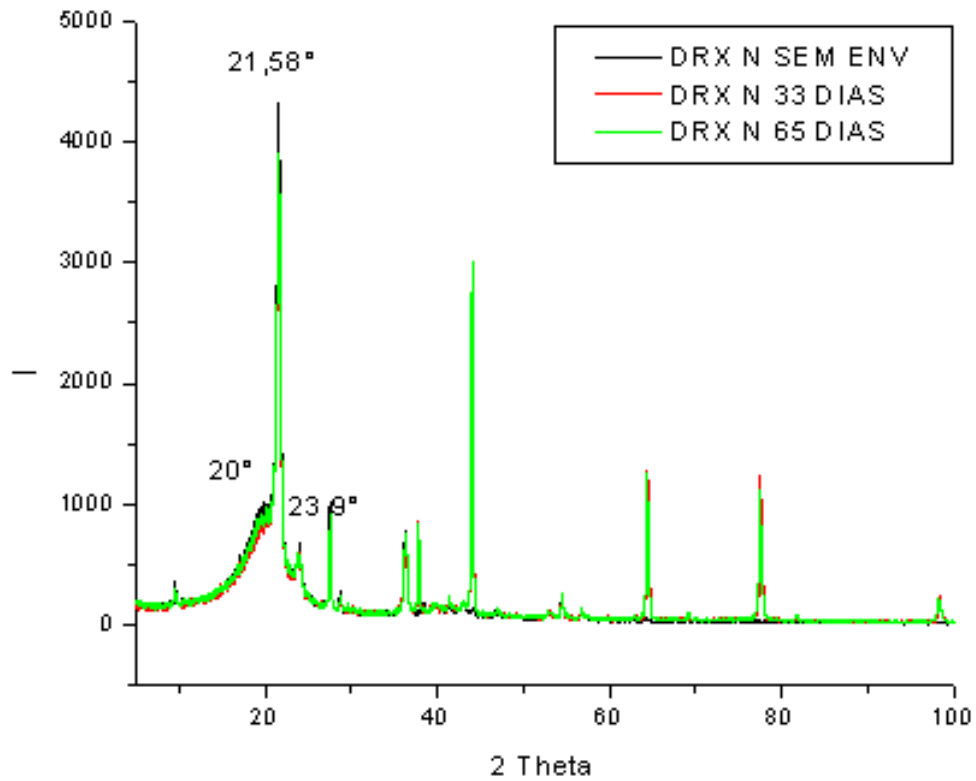
**Tabela 15 – Picos cristalinos e halos amorfos do PEBD**

<b>Amorfo</b>	<b>Cristalinos</b>	<b>Planos picos cristalinos</b>
Em torno de	21,9°	Plano (110)
20,6°	24,1°	Plano (200)

Fonte: GULMINE, 1999.

Os difratogramas obtidos por meio das análises das lonas N e L estão representados nas Figuras 32 e 33 a seguir. As leituras desses picos foram apresentadas nas Tabelas 16 e 17.

**Figura 32 – Gráfico de DRX da lona de marca N em cada etapa do envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 16 – Halos amorfos e picos cristalinos característicos do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) observados na lona de marca N**

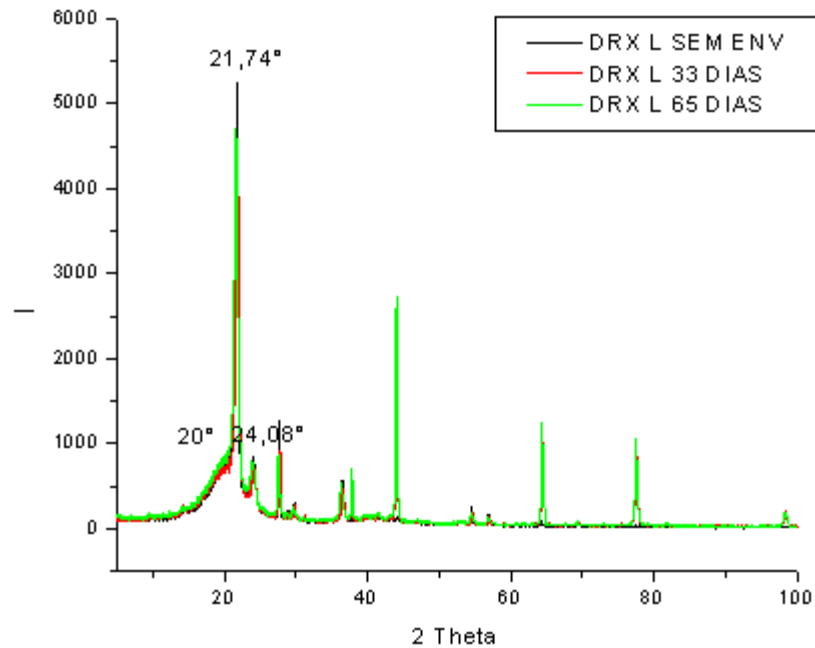
Tempo envelhecimento (Dias)	N		
	Pico Amorfo	Picos Cristalinos	
0	$20^\circ$	$21,58^\circ$	$23,9^\circ$
33	$20^\circ$	$21,58^\circ$	$23,9^\circ$
65	$20^\circ$	$21,58^\circ$	$23,9^\circ$

Fonte: Próprio autor.

Os planos indexados aos picos cristalinos  $21,58^\circ$  e  $23,9^\circ$  são (110) e (200) respectivamente.



**Figura 33 – Gráfico de DRX da lona de marca L em cada etapa do envelhecimento**



Fonte: Próprio autor.

Os planos indexados aos picos cristalinos  $21,74^\circ$  e  $24,08^\circ$  são (110) e (200) respectivamente.

Como é possível perceber pela análise das tabelas e por meio dos outros resultados das caracterizações, o material dos filmes N e L é mesmo o polietileno de baixa densidade.

**Tabela 17 – Halos amorfos e picos cristalinos característicos do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) observados na lona de marca L**

Tempo envelhecimento (Dias)	L		
	Pico Amorfo	Picos Cristalinos	
0	$20^\circ$	$21,74^\circ$	$24,08^\circ$
33	$20^\circ$	$21,74^\circ$	$24,08^\circ$
65	$20^\circ$	$21,74^\circ$	$24,08^\circ$

Fonte: Próprio autor.

Os planos indexados aos picos cristalinos  $21,74^\circ$  e  $24,08^\circ$  são (110) e (200) respectivamente.

Como é possível perceber pela análise das tabelas e por meio dos outros resultados das caracterizações, o material dos filmes N e L é mesmo o polietileno de baixa densidade.

## 6. CONCLUSÕES

Após a medição da espessura das lonas ficou claro que as duas marcas apresentaram divergências em relação às especificações dos fornecedores dado que ambas apresentam espessuras menores que  $150\ \mu\text{m}$ , sendo N a menos espessa com  $100 \pm 2,5\ \mu\text{m}$ .

As propriedades mecânicas analisadas apresentaram variações ao longo do processo de exposição à degradação acelerada, a lona L se mostrou mais dúctil que N, ou seja, capaz de se deformar mais antes de romper ao passo que a N apresenta maior limite de resistência a tração e maior módulo de elasticidade. Como os resultados para cada propriedade, para cada marca de lona, estão todos dentro da mesma faixa de erro, é possível que não tenha ocorrido oxidação.

Já as caracterizações realizadas, além de auxiliarem na verificação do material das lonas, permitiu a análise estrutural do mesmo indicando a possível formação de novos grupamentos químicos e ainda mudanças nas quantidades das fases amorfa e cristalina a cada etapa de envelhecimento proposta sugerindo maiores ou menores susceptibilidades à degradação.

Portanto, após a análise de todos os resultados obtidos ficou claro que a lona L, apesar de mais espessa que N, apresenta maiores variações em suas propriedades mecânicas quando expostas luz UV, o que já era esperado já que o material apresentou grupamentos carbonila na estrutura originados no processamento. É evidente também a eficácia da utilização do método de degradação acelerada, que permitiu a realização do estudo em um curto intervalo de tempo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, Jorge Artur Cavalcanti. **Planeta Plástico: Tudo que você precisa saber sobre plásticos**. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 2000.

BERNARDES, Thiago Fernandes; AMARAL, Rafael Camargo do. **Lona para vedação de silagens: estamos sendo enganados?** 2008. Disponível em: <[www.milkpoint.com.br/radar-tecnico/conservacao-de-forragens/lona-para-a-vedacao-da-silagem-estamos-sendo-enganados-49719n.aspx](http://www.milkpoint.com.br/radar-tecnico/conservacao-de-forragens/lona-para-a-vedacao-da-silagem-estamos-sendo-enganados-49719n.aspx)>. Acesso em: 17 set. 2015.

BERNARDES, T. F. ; NUSSIO, L. G. ; AMARAL, R. C. ; SCHOGOR, A.L.B. . Sealing strategies to control the top losses of corn silage. In: XVth International Silage Science Conference, 2009, Madison. Proceedings...XVth International Silage Science Conference, 2009. p. 213-214.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. Revisado por Rosa Symanski.

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; MARIA, Luiz C. de Santa. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 4, p.1-13, dez. 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v13n1/15064.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2015.

CRIPPA, Agnaldo. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/116.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

DILARA, P. A.; BRIASSOULIS, D.. **Degradation and stabilization of Low-density Polyethylene Films used as Greenhouse Covering Materials**. 2000. Disponível em: <<http://www.idealibrary.com>>. Acesso em: 16 jul. 2016.

FERREIRA, Roberto Luiz Rodriguez. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE SOPRO NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE FILMES DE POLIETILENOS PRODUZIDOS PELO PROCESSO DE EXTRUSÃO TUBULAR**. 2012. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/70923>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

GULMINE, Joseane Valente. **Análise do polietileno submetido ao envelhecimento acelerado**. 1999. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/003.pdf>>. Acesso em: 08 ago. 2016.

JEDYN, Felipe. Estruturas Poliméricas. Disponível em: <[ftp://demec.ufpr.br/.../Conteudo\\_Polimeros.pptx](ftp://demec.ufpr.br/.../Conteudo_Polimeros.pptx)>. Acesso em: 18 nov. 2015.

LIRA, F. A. Metrologia na indústria. 7. ed. rev. e atual. São Paulo: Érica Ltda., 2011. 248p.  
MANO, Eloisa Biasotto. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. São Paulo: Edgar Blucher Ltda., 1991.

NOVAES, Luciano Patto; LOPES, Fernando César Ferraz; CARNEIRO, Jaílton da Costa. Silagens: oportunidades e pontos críticos. **Embrapa Gado de Leite: Comunicado técnico 43**, Juiz de Fora, p.1-10, 2004. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/594945/silagens-oportunidades-e-pontos-criticos>>. Acesso em: 10 set. 2015.

OTTERBACH, João Claudio H. **Processo de transformação de plásticos por extrusão de filmes tubulares**. Esteio: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas - SBRT, 2011. 29 p.

PAOLI, Marco-aurelio. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. Campinas: Chemkeys, 2008. 221 p. Editada por João Carlos de Andrade. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 04 set. 2015.

RIBEIRO, Maíse Vasques. **Procedimentos para avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos às intempéries**. 2004. 176 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Construção Civil e Urbana, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-17092004-145545/pt-br.php>>. Acesso em: 15 jul. 2016.

RODRIGUES, R. S. **Metrologia industrial: Fundamentos de medição mecânica**. São Paulo: Formacon, 1985. 341p.

SANTANA, Ruth Campomanes; CABREIRA, Vinicius. **Material de Apoio à Disciplina de Análise Instrumental Aplicada a Polímeros**. 2009. Disponível em: <[https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise\\_instrumental/index.html](https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/index.html)>. Acesso em: 20 nov. 2015.

SARTI, Julio. **Avaliação do efeito de diferentes fontes luminosas na degradação do Polipropileno isotático e do Polietileno de Baixa e de Alta densidade**. 1999. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 1999. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/documen t/?code=vtls000211861>>. Acesso em: 15 jul. 2016.