

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

ARTHUR OTÁVIO BARROS NETO

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO PEAD ADITIVADO COM EXTRATO DE
URUCUM**

BELO HORIZONTE

2018

ARTHUR OTÁVIO BARROS NETO

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO PEAD ADITIVADO COM EXTRATO DE
URUCUM**

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

Orientador: Claudinei Rezende Calado

BELO HORIZONTE

2018

ARTHUR OTÁVIO BARROS NETO

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO PEAD ADITIVADO COM EXTRATO DE
URUCUM**

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

Aprovado em 09 de julho de 2018

por

Prof. Claudinei Rezende Calado

Prof. Aline Bruna da Silva

Prof. Sidney Nicodemos da Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar saúde e energia para alcançar as conquistas que obtive até aqui.

À minha família e aos meus amigos pelo apoio e pelas alegrias proporcionadas nos momentos de descontração.

Aos professores que contribuíram para a minha formação e principalmente aos meus orientadores, Claudinei Rezende Calado e Alexandre Rangel, pela atenção e disponibilidade durante todo esse trabalho. À galera do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG que me recebeu com muito carinho e me ensinou bastante durante o período de estágio.

Às meninas do Fab Lab, na escola de design da UEMG, que foram bastante receptivas e atenciosas, disponibilizando a extrusora de bancada e colaborando na realização de uma das etapas dos meus procedimentos experimentais.

RESUMO

A fotodegradação é um fator determinante na vida útil de materiais poliméricos e adição de antioxidantes ou estabilizantes ao material, se torna muitas vezes necessárias. Durante a produção ou processamento do polietileno de alta densidade (PEAD) são gerados grupos cromóforos que induzem facilmente a fotodegradação das cadeias poliméricas, quando o polímero é exposto a radiações acima de 290 nm. O PEAD, por ser utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, torna o estudo de aditivos fotoestabilizantes para o PEAD um campo muito importante, pois o mesmo tem como principal função, retardar processos de degradação ocasionados pela radiação luminosa, evitando assim a perda de algumas propriedades desse material. O reaproveitamento de matéria orgânica como uma fonte de aditivos é um grande estímulo para pesquisas futuras, de modo a contribuir economicamente, sem que se tenha prejuízo ecológico. Com esse intuito, amostras desse termoplástico juntamente com extratos de urucum, em concentrações de 1 ml/grama e 2 ml/grama foram expostas a radiação ultravioleta, a fim de se obter informações sobre sua degradação e compará-las à uma amostra padrão. Ensaio de tração foi realizados para analisar se a adição do extrato de urucum gerou alterações nas propriedades mecânicas do polímero. A análise do índice de fluidez foi realizada para detectar variações das massas molares das amostras a fim de detectar possíveis sinais de degradação. O ensaio de tração apontou diferenças entre as amostras puras e com o urucum, como a queda em 530% no alongamento na ruptura, evidenciando indiretamente que elas sofreram processos de degradação mais intensos. O índice de fluidez das amostras foi conclusivo para evidenciar o caráter pró-degradante do urucum sobre o PEAD, devido ao aumento

Palavras chave: Polietileno de alta densidade (PEAD), extrato de urucum, fotodegradação, fotoestabilizantes.

ABSTRACT

Photodegradation is a major factor on the lifetime of polymeric materials and the addition of antioxidants or stabilizers to the material is often necessary. During the production or processing of high-density polyethylene (HDPE), chromophore groups are generated, which strongly induce polymer chains photodegradation when exposed to radiation above 290 nm. HDPE is used in several segments of the plastic processing industry, making the study of HDPE photostabilizing additives a very important field, as these additives have as the main function retarding degradation processes caused by light radiation, thus avoiding material property losses. The reuse of organic matter as a source of additives is a great stimulus for future research, in order to contribute economically, without ecological damage. For this purpose, samples of this thermoplastic mixed with urucum extracts were exposed to ultraviolet radiation, aimed at obtaining information about its degradation and, then, comparing it with a standard sample. Mechanical analysis was performed to check whether the addition of urucum extract modified the mechanical properties of the polymer. Fluidity analysis was performed to detect molar masses variation as a possible sign of degradation. The traction analysis pointed to small differences between pure and urucum-mixed samples, indirectly evidencing degradation. In the sample with higher urucum pigment content, there was a large variation on the results for elongation at break, pointing to possible fails on the pigment incorporation. The fluidity index was conclusive in evidencing the pro-degradation effect of urucum in the HDPE.

Keywords: High density polyethylene (HDPE), annatto extracts, photo degradation, photo stabilizers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração comparativa das estruturas do PEAD, PEBDL e o PEBD.....	13
Figura 2: Etapas do processo de auto-oxidação.	18
Figura 3: Formação dos radicais livres no PE pela fotólise de grupos C-C e C-H..	20
Figura 4: Formação de alguns grupamentos pela foto-oxidação do polietileno	21
Figura 5: Reações de cisões de cadeia: a) Radical alcoxi formando carbonila e alquil; b) radical peroxi formando carbonila e hidroxí; Radical alquila secundário e terciário formando: c) transvinilideno e d) vinil.....	22
Figura 6: Reações de reticulação de cadeia: grupos vinil terminais formando ramificações e ligações cruzadas	23
Figura 7: Fórmulas estruturais da bixina e da norbixina	28
Figura 8: Diferentes tonalidades de cores obtidas com corantes de urucum.....	29
Figura 9: Produção e caracterização das amostras de PEAD aditivados com bixina.....	32
Figura 10: Extrusora usada para homogeneização dos grãos de PEAD pigmentados	34
Figura 11: Prensa hidráulica utilizada na confecção dos corpos de prova	35
Figura 12: Prensa hidráulica para obtenção dos corpos de prova para ensaios mecânicos	36
Figura 13: Amostras de PEAD com quantidades diferentes de pigmento de urucum, antes da extrusão: a) PEAD 100 e b) PEAD 200	38
Figura 14: Amostras de PEAD após extrusão - PEAD 100(da esquerda) e PEAD 200 (da direita).....	39
Figura 15: Amostras sem exposição à radiação UV - amostra pura, PEAD 100 e PEAD 200	39
Figura 16: Amostras com exposição de 30 dias - amostra pura, PEAD 100 e PEAD 200	40
Figura 17: Amostras com exposição de 45 dias - amostra pura, PEAD 100 e PEAD 200	40
Figura 18: Alongamento percentual na ruptura das amostras de PEAD puro, PEAD 100 e PEAD 200 sob tração	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e PELBD.....	15
Tabela 2: Variação das propriedades do PEAD em função da densidade, massa molar e distribuição de massa molar	16
Tabela 3: Classes estruturais dos pigmentos naturais.....	25
Tabela 4: Volume do pigmento bixina utilizado em cada amostra	
Tabela 5: Resultados do ensaio de tração das amostras puras e aditivadas com urucum...	43
Tabela 6: Índices de fluidez das amostras puras e aditivadas com urucum.	44

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Objetivos.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1. POLIETILENO	12
2.1.1. Polietileno de alta densidade	13
2.2. FOTODEGRADAÇÃO.....	16
2.2.1. Fotodegradação do PEAD.....	19
2.3. O USO DE EXTRATOS VEGETAIS EM POLÍMEROS	24
2.3.1. Ação colorante.....	24
2.3.2. Ação antioxidante	26
2.4. EXTRAÇÃO DOS PIGMENTOS VEGETAIS	28
2.5. EXTRATO DE URUCUM.....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1. Materiais	31
3.2. Métodos	31
3.2.1. Extração do pigmento	32
3.2.2. Incorporação dos pigmentos e confecção dos corpos de prova.....	33
3.2.3. Exposição à radiação UV	36
3.2.4. Ensaio de tração	36
3.2.5. Índice de fluidez.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1. Ensaio de tração	41
4.2. Índice de fluidez	44
5. CONCLUSÃO	46

6. REFERÊNCIAS.....	48
----------------------------	-----------

1. INTRODUÇÃO

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero termoplástico que possui grande destaque no cenário mundial devido à sua extensa utilização em diversos segmentos da indústria de transformação de plásticos, tornando essencial o estudo de seu comportamento e de suas características para uma melhor aplicabilidade (COUTINHO, 2003).

Materiais poliméricos apresentam uma gama muito grande de aplicações e, dependendo destas, eles podem estar expostos a fatores que podem alterar suas propriedades prejudicando a função a que se destina (CRISTOFOLI, 2012).

As condições ambientais na qual o polímero é exposto pode alterar drasticamente à vida útil do mesmo. A luz é um dos principais causadores de perda de função dos polímeros, tendo em vista que ele atua como desencadeador do processo de degradação, tornando fundamental o estudo de aditivos que auxiliem no seu processo de retardamento (FERREIRA, 2007).

O uso de extratos vegetais como aditivos em polímeros é uma fonte muito promissora para a indústria, tendo em vista que os vegetais são ricos em antioxidantes e corantes, que podem atuar como fotoestabilizantes ou como pigmentos em polímeros. Por isso, a aditivação de polímeros com extratos naturais é cada vez mais estudado, devido às diversas vantagens que ela possui sobre os aditivos sintéticos, produtos esse derivados de recursos não renováveis, mais tóxicos e menos biodegradáveis (SOUSA, 2016).

O urucum é um fruto bastante comum na América Latina, sendo o Brasil seu maior produtor mundial. Atualmente, já existem diversos estudos que enfatizam a aplicação dos pigmentos de urucum como corantes e antioxidante, principalmente em relação aos produtos alimentícios (ROCHA GARCIA, 2012). Por ser de fácil extração e por possuírem um custo relativamente baixo, o estudo da atuação dos pigmentos de urucum em polímeros possui grande potencial para suas futuras aplicações.

Portanto, para promover ação como colorante e antioxidante, o pigmento bixina extraído do urucum foi adicionado em duas concentrações distintas ao polietileno de alta densidade, com a proposta de atuar como aditivo natural no polímero.

1.1. Objetivos

Objetivo geral

Analisar o efeito da adição do pigmento extraído do urucum no processo de fotodegradação do Polietileno de alta densidade (PEAD).

Objetivos específicos

- Extrair do Urucum, por rota alcoólica, o seu pigmento bixina e avaliar se ele tem algum efeito na fotodegradação quando utilizado como aditivo no PEAD;
- Avaliar a concentração do aditivo e seu efeito na fotodegradação do polímero;
- Avaliar se há alterações nas propriedades mecânicas, na massa molar e outras propriedades do material aditivado com o extrato de urucum nas concentrações de 1 ml/grama e 2ml/grama, após o mesmo ter sido submetido à radiação UV;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLIETILENO

O polietileno foi descoberto em 1935 pelos químicos britânicos Eric Fawcett e Reginald Gibson e sua primeira utilização comercial foi durante a II Guerra Mundial para isolar cabos de radares (KUHL, 2014).

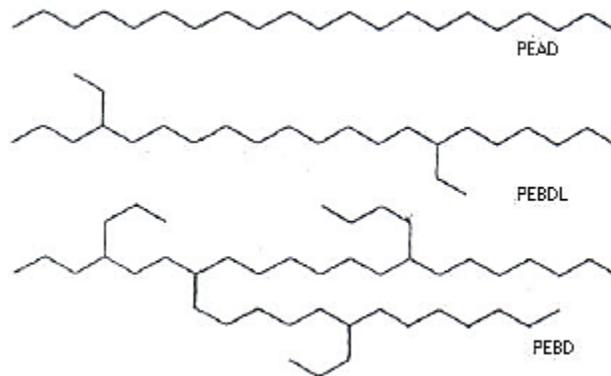
O polietileno foi produzido pela primeira vez, durante o aquecimento do diazometano realizado pelo químico alemão Hans Von Pechmann, em 1898, tendo como resultado apenas um pó branco de aspecto ceroso de cadeia contendo apenas o grupo CH_2 , que era na época denominado como polimetileno. Atualmente, são produzidos pela polimerização por adição do etileno, material esse oriundo do petróleo, do gás natural ou do etanol, sendo esse último, uma fonte renovável (MESQUITA, 2010).

Devido à grande variabilidade de processos pelos quais o polietileno é produzido, suas aplicações são diversas, dentre elas o uso em artigos soprados, filmes, peças injetadas, chapas, tubos, fios e cabos, etc (WOLF, 2004).

O polietileno pertence a classe das poliolefinas. As poliolefinas são uma classe de polímero formado exclusivamente de carbono e hidrogênio, e possui maior destaque no cenário mundial, dentre os polímeros termoplásticos, representando 60% dos polímeros consumidos no mundo e destes, 40% são os polietilenos (CRISTOFOLI, 2012).

O PE é um polímero semicristalino, devido a sua regularidade de cadeia e suas propriedades são influenciadas diretamente pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. A figura 01 mostra as diferenças entre as estruturas do PEAD, PEBD e o PEBDL.

Figura 1: Ilustração comparativa das estruturas do PEAD, PEBDL e o PEBD



Fonte: WOLF, 2004.

Os tipos mais comuns são o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de linear baixa densidade (PELBD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) e a diferença entre eles está diretamente a linearidade da cadeia principal e a sua massa molar (COUTINHO, 2003; MESQUITA, 2010).

2.1.1. Polietileno de alta densidade

O PEAD é um polímero semicristalino oriundo do petróleo e contém em sua estrutura, fases cristalinas e amorfas. A porcentagem de cada uma dessas fases reflete diretamente na densidade desse material, que varia geralmente entre 930kg/m^3 e 965kg/m^3 (KUHL, 2014). É o terceiro termoplástico mais utilizado no mundo. O polietileno é um polímero essencialmente de cadeia mais simples e com estrutura molecular linear, permitindo uma imensa gama de propriedades e aplicações. Os produtos obtidos pelo processamento do PEAD são obtidos por vários tipos de processos, dentre eles a extrusão, rotomoldagem, injeção e sopro, fato esse que amplia ainda mais a sua extensa aplicabilidade (WOLF, 2004).

Quanto a síntese, os dois principais catalisadores utilizados, atualmente, na produção do PEAD são os tipos Ziegler-Natta (normalmente a base de titânio) e Phillips (base de

cromo), embora já existam outras tecnologias que utilizem catalisadores metalocênicos (MESQUITA, 2010).

Foi descoberto em 1953 pelo grupo de Karl Ziegler catalisadores específicos para a obtenção do PEAD, quando os mesmos observaram que produtos ou complexos formados da combinação de alguns compostos organometálicos e compostos de metais de transição serviam como catalisadores da polimerização de eteno a baixas temperaturas e pressões (WOLF, 2004).

Quando são utilizados os catalisadores do tipo Ziegler, a polimerização ocorre por meio do mecanismo de coordenação que envolve um complexo de coordenação, formado por um composto de metal de transição (catalisador) e um composto organometálico dos metais (cocatalisador), em pressões em torno de 0,2 a 0,4 MPa, temperaturas que ficam entre 50 e 75° C, ocorrendo de forma contínua dentro do reator. (COUTINHO, 2003).

Os catalisadores do tipo Phillips são baseados no uso de catalisadores heterogêneos, formados por um composto de metal de transição (óxido de cromo) que depois que reage com a sílica ou sílica-alumina, forma um catalisador que contém 5% de óxido de cromo. As temperaturas e pressões utilizadas na síntese do PEAD utilizando esse tipo de catalisador são maiores que no processo Ziegler, fato esse que deve ser analisado, pois a temperatura é um parâmetro muito importante para o controle da massa molar (MUNARO, 2000). Comparado ao polietileno obtido no processo Ziegler, o produto do processo Philips é menos ramificado, tendo assim uma maior densidade e conseqüentemente, uma cristalinidade mais alta (COUTINHO, 2003).

A tabela 1 mostra a diferença de alguns parâmetros, de acordo com a variação dos polietilenos.

Tabela 1: Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e PELBD

Propriedade	PEBD	PELBD	PEAD
T_m (°C)	110	120 – 130	> 130
Densidade (g/cm³)	0,92	0,92 – 0,94	0,94 – 0,97
Resistência à tração (MPa)	24	37	43

Fonte: Adaptado de COUTINHO, 2003

O polietileno linear possui cristalinidade acima dos 90% pois apresenta um baixo teor de ramificações, fazendo com que apresente opacidade e em geral, uma elevada resistência química. Contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, gerando assim uma grande linearidade das cadeias e conseqüentemente uma maior densidade. Tais fatos fazem com que o alinhamento, orientação e empacotamento das cadeias sejam mais eficientes, e assim as forças intermoleculares (do tipo Van der Waals) possam agir mais intensamente, ocasionando em uma maior cristalinidade, maior temperatura de fusão (T_m) e maior resistência à tração, quando comparados com o PEBD e o PELBD (COUTINHO, 2003; MESQUITA, 2010; COAQUIRA, 2008).

As propriedades físicas e químicas do PEAD são influenciadas diretamente pela massa molar média, distribuição de massa molar e densidade. Pode-se dizer que a massa molar é diretamente proporcional à viscosidade do polímero. Com o aumento da massa molar e conseqüente, aumento da viscosidade, há uma alteração da fluidez do polímero, causando um aumento da resistência de escoamento do fundido, fato esse que dificulta o processamento do PEAD, exigindo pressões e temperaturas mais altas nas extrusoras e/ou injetoras. (WOLF, 2004).

A tabela 2 mostra a influência dos parâmetros citados anteriormente em algumas propriedades do PEAD.

Tabela 2: Variação das propriedades do PEAD em função da densidade, massa molar e distribuição de massa molar

Propriedade	Aumentando a densidade	Diminuindo a massa molar	Estreitando a distribuição de massa molar
Módulo de elasticidade (Rigidez)	Aumenta	Diminui	Pouco maior
Resistência ao impacto	Diminui	Diminui	Pouco Maior
Dureza	Muito maior	Pouco menor	Aumenta
Viscosidade no estado fundido	Aumenta	Diminui	Aumenta
Flexibilidade	Diminui	Diminui	Aumenta
Resistência química	Aumenta	Diminui	Não afeta
Brilho	Aumenta	Aumenta	Não afeta
Transparência	Diminui	Aumenta	Não afeta
Facilidade de processamento	Não afeta	Aumenta	Diminui

Fonte: Adaptado de WOLF, 2004.

A distribuição de massa molar também afeta diretamente a processabilidade do material, pois o polietileno com uma distribuição de massa molar mais larga tem melhor processabilidade, porém menor dureza, resistência ao impacto e viscosidade no estado fundido. E por fim, a densidade é muitas vezes modificada, copolimerizando o eteno com pequenas quantidades de propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, em teores inferiores à 2%. Tal copolimerização reduz a densidade do polímero, devido à adição de ramificações na cadeia, diminuindo assim a cristalinidade do material, pois a densidade e a cristalinidade possuem relação linear e direta (WOLF, 2004).

2.2. FOTODEGRADAÇÃO

A degradação é um processo que ocorre devido a uma vasta gama de fatores e pode ser explicada como qualquer mudança nas propriedades do material que seja considerada indesejada. O calor, oxigênio, radiação de alta energia, luz, tensão mecânica, ataque

químico e biológico são exemplos de fatores desencadeadores da degradação. Eles podem ter como origem o próprio processamento do polímero devido a condições termo-oxidativas e cisalhantes que o polímero é submetido ou também, podem surgir durante a síntese, pela presença de contaminantes ou defeitos estruturais. Em geral, nesse processo ocorre a cisão da cadeia polimérica e a quebra da estrutura cristalina, formando produtos oxidáveis, dentre eles grupos carbonilas, que junto com as cisões moleculares, serão responsáveis pela propagação do processo. Essa propagação causa alterações nas propriedades finais do polímero, como o amarelamento, fragilização, migração de aditivos, entre outros, demonstrando assim a importância do estudo da degradação em polímeros, pelo fato dela ser um fator limitante no tempo de vida útil destes materiais (FERREIRA, 2007; SANTOS, 2008; COAQUIRA, 2008).

A fotodegradação de polímeros ocorre principalmente a partir da exposição à radiação eletromagnética, sendo iniciada principalmente por fótons da faixa do ultravioleta (200 e 400 nm). Os grupos responsáveis pela absorção de luz são denominados de cromóforos. Tais grupos podem ser intrínsecos e extrínsecos ao polímero. Os intrínsecos são os cromóforos que estão presentes na cadeia da macromolécula. Em outras palavras, o polímero possui em sua estrutura alguns grupamentos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de onda abrangidas pelo espectro solar. Já nos extrínsecos, são introduzidos grupos ou substâncias nos polímeros que absorvem luz na região do espectro solar e na região do espectro das lâmpadas artificiais. (CRISTOFOLI, 2012; SANTOS, 2008; FERESIN, 2005; DE PAOLI, 2008).

Os fótons absorvidos possuem energia suficiente para formar espécies químicas altamente reativas tais como hidroperóxidos, carbonilas e duplas ligações, que irão atuar como intensificadores da fotodegradação. Tais grupos, quando entram em contato com o oxigênio, podem formar mais grupamentos carbonilas ou outros radicais livres, que agirão como sítios ativos, e intensificarão o processo da degradação (CRISTOFOLI, 2012; FERREIRA, 2007).

A figura 2 mostra as etapas do processo de auto-oxidação do polietileno.

Figura 2: Etapas do processo de auto-oxidação

Etapa de iniciação	$PH \rightarrow P\cdot + H\cdot$
Etapa de conversão de radicais	$P\cdot + O_2 \rightarrow POO\cdot$
Etapa de propagação	$POO\cdot + PH \rightarrow POOH + P\cdot$
Etapa de decomposição de Hidroperóxidos	$2POOH \rightarrow POO\cdot + PO\cdot + \cdot OH$ $PO\cdot + PH \rightarrow POH + P\cdot$ $OH\cdot + PH \rightarrow H_2O + P\cdot$
Etapa de terminação	$P\cdot + P\cdot \rightarrow P-P$ $POO\cdot + P\cdot \rightarrow P-O-O-P$ $POO\cdot + POO\cdot \rightarrow P-O-O-P + O_2$

Fonte: BRANDALISE, 2008

A degradação de polímeros pela ação da luz pode ocorrer segundo um mecanismo que compreende em quatro etapas: iniciação, propagação, ramificação e terminação (CRISTOFOLI, 2012).

A iniciação ocorre pela cisão homolítica das ligações covalentes, devido à ação da temperatura ou por fotólise, podendo ser na cadeia principal ou não, formando grupos macrorradicais ($P\cdot$), altamente reativos. Esses macrorradicais, na presença de oxigênio, formam radicais peróxidos ($POO\cdot$), que novamente irão reagir com o polímero, iniciando a etapa de propagação, gerando hidroperóxidos (POOH) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos, por serem compostos instáveis, se decompõem facilmente, prosseguindo com as reações de oxidação. Os radicais formados na decomposição dos hidroperóxidos são removedores de hidrogênio eficientes, conseguindo atacar a cadeia do polímero, gerando novos radicais. Na etapa de terminação, ocorre o acoplamento de dois radicais livres, podendo gerar produtos estáveis, como os compostos P-P ou POH, ou produtos não

estáveis, como o próprio peróxido, evidenciando a natureza auto catalítica do processo (BRANDALISE, 2008).

A iniciação pela reação direta do polímero com o oxigênio é para maioria, cineticamente e termodinamicamente desfavorável, por ser uma reação altamente endotérmica e muito lenta a baixas temperaturas. Caso não haja nenhuma fonte extra de radicais, como a luz ultravioleta, nenhuma aceleração ocorrerá e o processo de degradação será pouco prejudicial ao polímero. A probabilidade desta reação ocorrer é maior quando o polímero contém hidrogênio lábil, ou seja, possui hidrogênios disponíveis para troca química, fato esse que explica a maior estabilidade do polietileno de alta densidade frente ao polipropileno, devido ao fato desse último apresentar hidrogênios ligados aos carbonos terciários, fato esse quase inexistente no PEAD (FERESIN, 2005).

2.2.1. Fotodegradação do PEAD

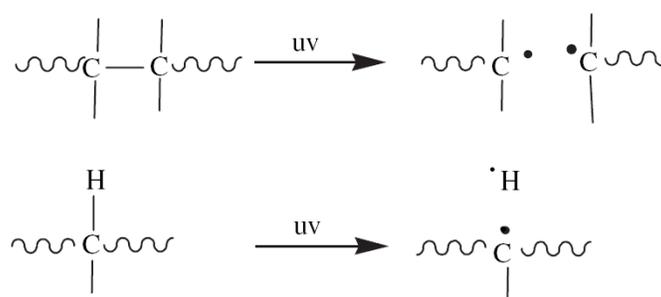
Uma grande parte dos polímeros orgânicos comerciais sofre modificações químicas quando expostos a radiações UV e o polietileno não é diferente (SANTOS, 2008). Por possuir somente ligações do tipo C-H e C-C, o polietileno não absorver luz na região UV e por isso não a dissipa não destrutivamente dentro de sua estrutura. (SANTOS, 2008; CRISTOFOLI, 2012).

Quando se expõe um polímero à radiação, geralmente pode-se obter dois tipos de reações: quebra de cadeias e reticulações (SANTOS,2008). Cristofoli (2012), citando Stark e Mutuana (2004), afirmam que durante a fotodegradação do polietileno, os mecanismos de cisão e reticulação de cadeia ocorrem simultaneamente, competindo um com o outro de acordo com a disponibilidade de oxigênio no meio. Na presença de oxigênio, prevalecem as reações de cisão de cadeia. Na ausência, prevalecem os mecanismos de reticulação.

Para o PE, por ser obtido por processo de polimerização por adição, a cisão de cadeia implica em uma quebra de ligação C-C simples, gerando produtos de baixa massa molar, com uma maior mobilidade e maior facilidade de cristalização. Entretanto, a reticulação forma produtos insolúveis, devido ao aumento da massa molar média do polímero (SANTOS, 2008; CRISTOFOLI, 2012).

Os pequenos momentos de dipolo relacionados às ligações covalentes saturadas carbono-carbono e carbono-hidrogênio são limitadores das reações químicas no PEAD (COAQUIRA, 2008). Na etapa de iniciação da fotodegradação, ocorre a formação de radicais livres devido as reações de fotólise de um dos grupos cromóforos, em C – H (420 kJ/mol) e C – C (375 kJ/mol), iniciada via radiação UV na faixa de 320 a 290 nm (CRISTOFOLI, 2012). A figura 3 mostra a formação dos radicais livres no PE pela reação de fotólise dos grupos C – H e C – C.

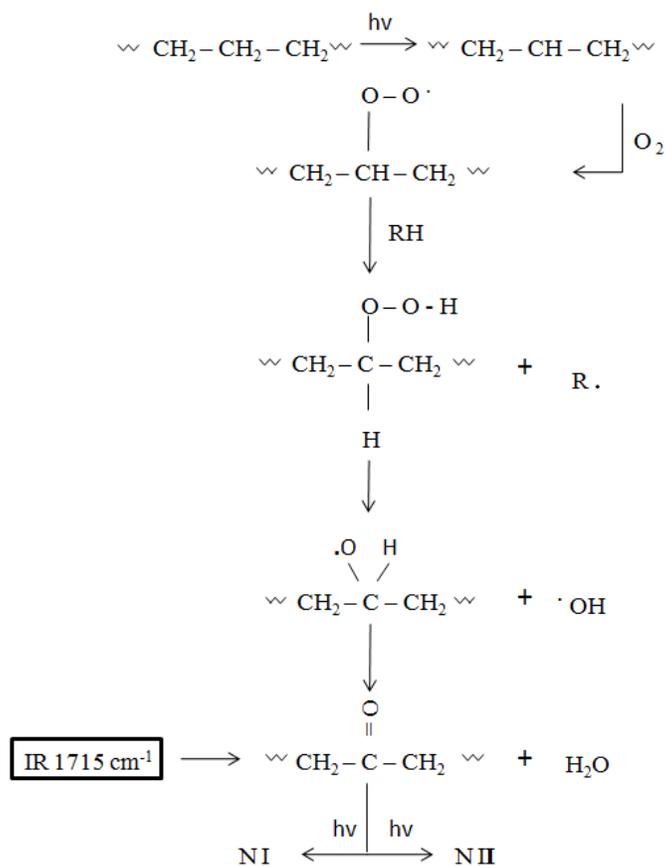
Figura 3 – Formação dos radicais livres no PE pela fotólise de grupos C-C e C-H.



Fonte: CRISTOFOLI, 2012.

As mudanças químicas relacionadas à oxidação térmica do polietileno de alta densidade resultam na formação de ácidos carboxílicos, cetonas e compostos voláteis, podendo formar também, em menor quantidade, ésteres e γ -Lactonas (COAQUIRA, 2008). A figura 4 mostra a formação dos grupos citados pela cisão das ligações C-H, causados pela foto-oxidação do polietileno.

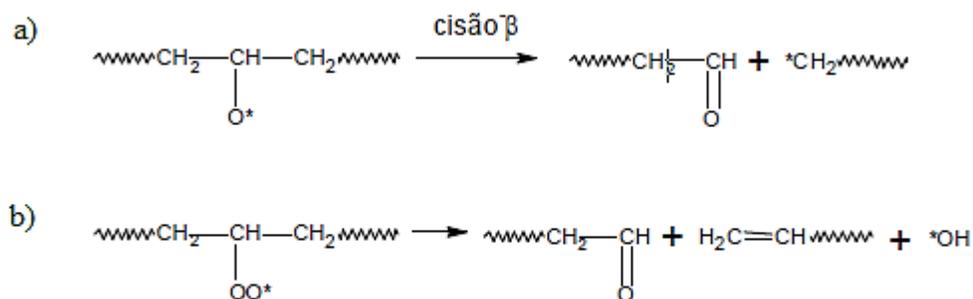
Figura 4: Formação de alguns grupamentos pela foto-oxidação do polietileno



Fonte: LOPES, 2011.

A cisão da cadeia principal (cisão de ligações C – C), pode ser exemplificada pela cisão β do radical peroxi ou alcoxi com a formação de grupos carbonila (MESQUITA, 2010). A figura 05 mostra as reações geradas pela cisão β da cadeia responsável pela formação de grupos carbonila.

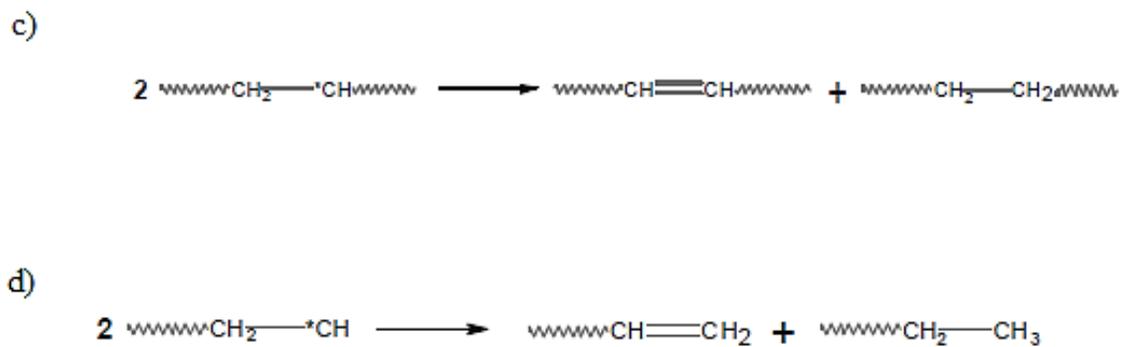
**Figura 5: Reações de cisões de cadeia: a) Radical alcoxi formando carbonila e alquil;
b) radical peroxi formando carbonila e hidroxi.**



Fonte: COAQUIRA, 2008.

A cisão de cadeia pode ser resultado também de radicais alquila secundários e terciários, que pela reação de desproporcionamento, formam grupos transvinilideno e vinil, conforme mostrado na figura 5-c e 5-d respectivamente (COAQUIRA, 2008).

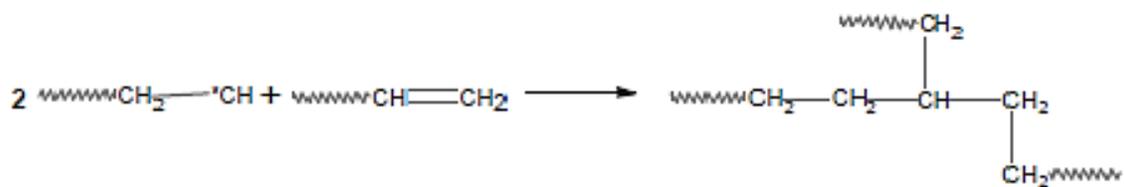
Figura 5: Reações de cisões de cadeia: Radical alquila secundário e terciário formando: c) transvinilideno e d) vinil;



Fonte: COAQUIRA, 2008.

Nas reações de reticulação de cadeia, os grupos vinil terminais podem reagir com radicais alquil e esta reação leva à formação de ramificações e ligações cruzadas, formando compostos com maior massa molar média. Tal reação de reticulação é mostrada na figura 6.

Figura 6: Reações de reticulação de cadeia: grupos vinil terminais formando ramificações e ligações cruzadas



Fonte: COAQUIRA, 2008.

Mesquita (2010), citando Johnson e Morrison (1998), afirma que a estimativa do domínio de reticulação versus cisão em um dado polietileno, leva em consideração a concentração de vinil e vinilideno, taxa de oxidação, temperatura e possível concentração de grupos transvinilênicos, sendo que para a maioria dos PE, a concentração de vinil será a variável mais importante.

Mesquita (2010) cita também, que segundo estudos dos autores Moss e Zweifel (1989), verificou-se que a formação da reticulação no PEAD foi acompanhada pela redução na concentração de grupos vinílicos. Nos PEADs do tipo Philips, por possuírem alta concentração vinílica, houve a predominância das reações do tipo reticulação. Já os PEADs do tipo Ziegler-Natta, por apresentarem baixa concentração vinílica, tenderam a sofrer cisão de cadeia.

2.3. O USO DE EXTRATOS VEGETAIS EM POLÍMEROS

Extratos vegetais são produtos obtidos a partir de matérias-primas vegetais secas que podem ter passado ou não por algum tipo de tratamento prévio, seja a moagem, inativação enzimática, entre outros. Devido à crescente demanda do uso de ingredientes naturais, os extratos vegetais estão cada vez mais em foco no cenário mundial, devido à sua variedade de aplicações em diversos setores (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2010).

O uso dos extratos vegetais em polímeros vem sendo um ramo muito estudado atualmente, pois a combinação de polímeros sintéticos derivados de petróleo e produtos de fontes renováveis como os extratos vegetais tem uma série de vantagens, sendo as principais: a economia da matéria prima finita, o aumento da biodegradabilidade do produto final, a redução de custos graças à utilização de materiais que são considerados “descartáveis” como aditivos em polímeros e por último, devido à substituição de materiais tóxicos por outros mais amenos ao meio ambiente, como as plantas e vegetais (SOUSA, 2016).

2.3.1. Ação colorante

Os extratos vegetais têm sido muito aplicados como colorantes, que são uma classe de aditivos que se subdivide em corantes e pigmentos. Esses aditivos são aplicados em larga escala em materiais poliméricos para melhorar suas características, principalmente estéticas, que são fatores exigidos em diversas aplicações comerciais (SARON, 2009).

Os pigmentos, são substâncias sólidas, geralmente insolúveis nos mais diferentes meios e que são utilizados para conferir aos materiais, propriedades como cor, brilho, condutividade elétrica ou térmica, resistência química, resistência à luz e efeitos luminosos (VIANA, 2012). As plantas são as maiores produtoras desses compostos, pois suas cores são resultado da presença de várias classes de pigmentos, como as clorofilas, carotenoides e flavonoides e esses compostos são encontrados nas folhas, frutos e flores das plantas (SCHIOZER, 2007).

Os pigmentos de um modo geral são compostos químicos que absorvem luz em comprimentos de onda do espectro visível e emitem cores devido às suas estruturas cromóforas, que captam a energia e excitam um elétron a partir de um orbital mais interno até um orbital externo mais energético. A energia não absorvida, a partir de fenômenos óticos como a reflexão ou refração, é captada pelos olhos e impulsos gerados são interpretados como uma cor específica (VARGAS, JIMÉNEZ e PAREDES-LOPEZ, 2000).

Pigmentos sintéticos e naturais são usados há décadas em alimentos, cosméticos, fármacos, entre outros produtos e os pigmentos naturais vêm ganhando mercado, com crescimento anual de 5 a 10%, comparados ao de 2 a 5% dos sintéticos. Tal fato é explicado pelas vantagens ecológicas dos naturais. Nos últimos 30 anos, os pigmentos sintéticos vêm sendo muito criticados pelos consumidores devido à questões ambientais, tendo em vista que podem ter um efeito nocivo sobre o ambiente e que podem ser prejudiciais à saúde humana quando utilizados em alimentos. Porém ainda não há disponível um corante natural com as mesmas vantagens tecnológicas e econômicas dos sintéticos, limitando assim a sua utilização. As principais vantagens dos sintéticos em relação aos naturais são o seu maior poder de pigmentação, sua maior estabilidade, maior facilidade de processamento e armazenamento, estão disponíveis em quantidade ilimitadas e tem menor custo (VELHO, 2016; VARGAS, JIMÉNEZ e PAREDES-LOPEZ, 2000; SCHIOZER, 2007). Os pigmentos naturais podem ser classificados pelas suas características estruturais, em 5 grandes classes, como é mostrado na tabela 3.

Tabela 3: Classes estruturais dos pigmentos naturais

Grupo	Nome alternativo	Classe dos pigmentos	Exemplos
Tetrapirróis	Porfirina	Clorofilas, hemes, biliproteínas	Clorofila a Clorofila b
Tetraterpenos	Carotenoides	Carotenos, xantofilas	Luteína, β -caroteno, β -criptoxantina
O-heterocíclicos	Flavonoides	Antocianinas, flavonóis e flavonas	Cianidina Pelargonidina Delfinidina
Quinonas	Fenólicos	Naftaquinonas, antraquinonas, alo-melaninas e taninos	naftaquinona
N-heterocíclicos	Indigóides e pirimidinas	Betalaínas, indigóides, purinas, pteridinas, flavinas	Betacianina, índigo, adenina, pterina e riboflavina

Fonte: Adaptado de SCHIOZER, 2007.

Segundo Volp (2009), um pigmento natural chamado clorofilina cúprica, obtido a partir da clorofila (grupo dos tetrapirróis) é comercializado para aplicações como corantes em produtos farmacêuticos, alimentos e suplementos alimentares.

Schiozer (2007) citando Klaui (1979), afirma que como pigmentos, a utilização dos carotenoides tem maior destaque na indústria de alimentos, sendo muito usados em margarinas, manteigas, sucos, bebidas, sopas, entre outros.

Schiozer (2007), citando Bobbio (1995), diz que outro pigmento, com o nome de encioanina, derivado das antocianinas (grupo dos O-heterocíclicos) é empregado com frequência em alimentos, devido à sua cor vermelho-púrpura e ao seu baixo custo, levando em consideração o fato de sua matéria-prima ser subprodutos industriais obtidos da fabricação de vinhos e sucos de uva.

2.3.2. Ação antioxidante

Uma das grandes aplicações dos extratos vegetais é como aditivo antioxidantes no ramo alimentícios. Eles protegem a qualidade do alimento, por meio da inibição da peroxidação dos lipídios e oxidação de outras moléculas como proteínas, DNA, entre outras (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2010). Devido a essa capacidade antioxidante, diversos autores vêm pesquisando tais propriedades, para futuras aplicações em polímeros.

O mecanismo de ação dos antioxidantes ocorre de duas formas distintas, que vão depender se o antioxidante envolvido é primário ou secundário. O antioxidante primário atua desativando os radicais livres, interrompendo sua propagação. Ele possui um hidrogênio que pode ser captado pelos radicais livres, desativando-os, gerando outro radical livre menos agressivo, originado da molécula do antioxidante. Esse radical formado é pouco reativo, com baixo coeficiente de difusão ou impedimento estérico, possibilitando o fim do processo de degradação. O antioxidante secundário atua na decomposição ou desativação dos peróxidos, transformando-os em produtos não radicalares, menos reativos e mais estáveis termicamente (CARVALHO, 2015; DE PAOLI, 2009).

Antioxidantes naturais primários são encontrados em extratos de avelã, castanha e de sementes de uva, devido à presença de alguns compostos fenólicos tais como os flavonoides, taninos e tocoferóis. Entretanto, os antioxidantes naturais secundários são pouco encontrados na literatura, tendo como exemplo apenas as ciclodextrinas e substâncias a base de enxofre (AMBROGI et al., 2011). De uma maneira geral, os principais antioxidantes encontrados nos vegetais são as vitaminas C e E, os carotenoides e os compostos fenólicos, especialmente os flavonoides (SIIVA, 2010).

Segundo Ambrogi et al. (2011), a adição de um extrato à base de sementes de uva em um filme de PP, alterou as características oxidativas do filme, devido a grande presença de flavonoides do extrato, ocasionando em uma menor taxa de degradação.

Em outro estudo, Masek et al. (2015), afirma que a adição de β -caroteno (carotenoide) em um copolímero termoplástico de etileno e norborneno (TOPAS E-140) gera um aumento na resistência à ação da radiação UV e melhora sua aplicabilidade em condições climáticas severas. Nesse estudo, os autores também afirmam que com a adição do β -caroteno, houve uma grande alteração na cor do material sob a ação de fatores climáticos. Com isso, percebeu-se que em função do tempo de envelhecimento, é possível observar essas alterações à olho nu, devido a variação da cor do material, conferindo características pró-ecológicas para os materiais poliméricos, indicando assim sua vida útil de trabalho.

Ambrogi et al. (2011), citam que Koontz et al. (2010), produziram filmes de PE contendo tocoferol e quercetina na sua forma livre complexados com ciclodextrina e observaram que o flavonóide quercetina, particularmente, aumenta a estabilidade oxidativa do PE, atuando com um antioxidante primário.

2.4. EXTRAÇÃO DOS PIGMENTOS VEGETAIS

Andreo e Jorge (2006), citando Shaidi e Naczy (1995), afirmam que não há como selecionar, sob o ponto de vista químico, uma metodologia mais eficaz para a extração dos compostos naturais, visto que podem sofrer influência de diversos outros fatores, como a natureza do vegetal, o tamanho das partículas, o solvente empregado na extração, a temperatura e o tempo de extração.

Atualmente, existem diversos métodos de se extrair substâncias naturais de vegetais. Dentre eles, podemos citar os tradicionais métodos de extração, que utilizam solventes orgânicos (água, etanol, éter e metanol) e a extração supercrítica, que utiliza de variações de pressão e temperatura para extração (ANDREO e JORGE, 2006).

Carvalho (2015) citando Andreo e Jorge (2006) afirma que água e etanol são os solventes mais empregados por razões de abundância e de higiene, respectivamente.

Para este trabalho, a extração da bixina a partir do urucum foi conduzida pelo método de solventes. Nessa técnica específica, as sementes de urucum são trituradas, para terem uma

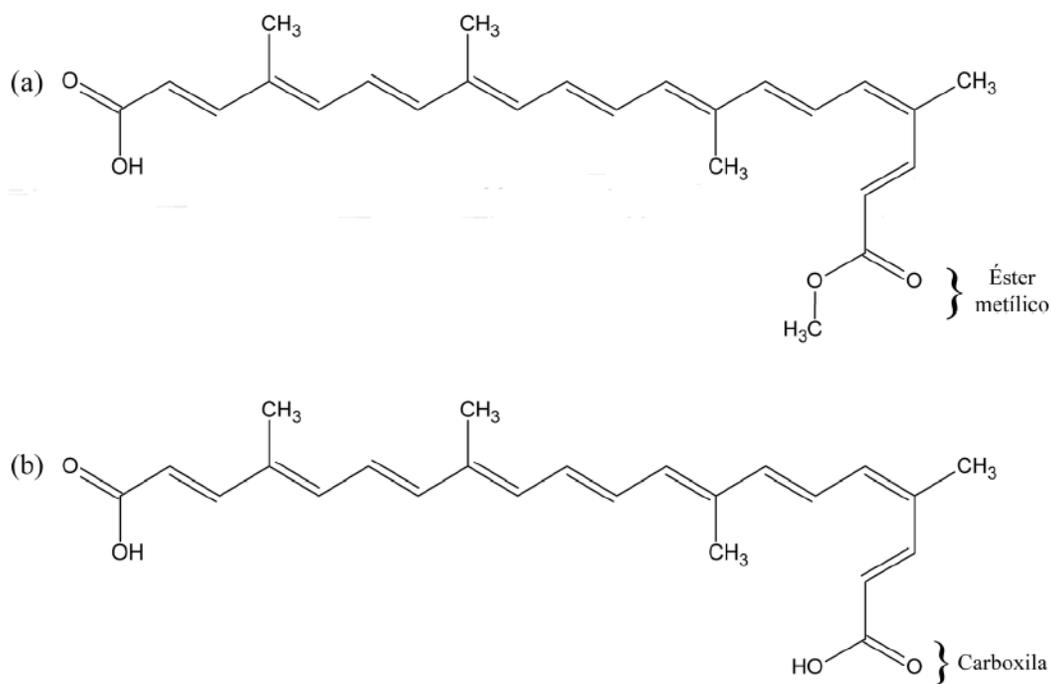
superfície de contato maior com o solvente, o que facilita sua extração. Após esse processo, o etanol é adicionado para servir como um solvente extrator e então, a solução formada é filtrada e os rejeitos não solúveis são separados da solução final.

2.5. EXTRATO DE URUCUM

O urucum é um agente colorante natural, obtido a partir dos revestimentos externos das sementes do urucuzeiro (*Bixa orellana*), árvore essa muito encontrada em países tropicais (SOUSA, 2016). A América Latina se destaca como a maior produtora mundial de urucum, apresentando produção anual de cerca de 17 mil toneladas, das quais 12 mil são originárias apenas do Brasil (ROCHA GARCIA, 2012).

Os pigmentos amarelo-laranja do urucum são extraídos da camada externa das sementes e consistem, principalmente, de carotenoides, como a *cis*-bixina, representando mais de 80% da composição do pigmento presente no urucum, juntamente com outros componentes como a *norbixina*, o licopeno, etc. A *norbixina* é originada pelo processo de saponificação da *bixina*, ou seja, pela retirada do seu grupo metil éster, formando um ácido dicarboxílico (SOUSA, 2016; ROCHA GARCIA, 2012; ADITIVOS E INGREDIENTES, 2014). A figura 7 mostra as fórmulas estruturais da *bixina* e da *norbixina*.

Figura 7: Fórmulas estruturais da bixina (a) e da norbixina (b).



Fonte: ROCHA GARCIA, 2012.

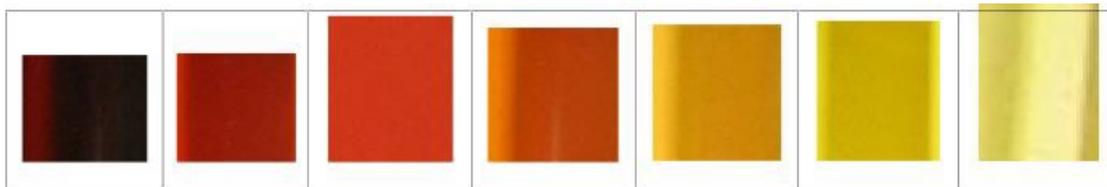
Rocha Garcia (2012), citando Lima et al. (2001), afirma que as diferenças estruturais conferem à bixina características lipossolúveis, devido à presença do grupamento éster metílico na molécula, enquanto a norbixina apresenta maior hidrossolubilidade em razão da presença dos grupamentos carboxila que irão agir como sítios de interações com a água.

A bixina e a norbixina estão sujeitas a sofrer isomerização devido à instabilidade de suas insaturações, sob determinadas solicitações do ambiente na qual são expostas. Os isômeros cis, tanto da bixina quanto da norbixina, são convertidos a forma trans, forma essa mais estável, quando submetidos à altas temperaturas. As formas cis apresentam-se avermelhadas e as formas trans geram compostos de degradação amarelados (CARVALHO, 2015).

A estrutura básica da bixina e norbixina, de uma maneira geral, é uma cadeia polieno, um longo sistema de ligações duplas conjugadas com a presença de grupos carbóxicos, formando a espinha dorsal da molécula. A mudança de cor ocorre na medida que aumentam os números de duplas ligações pois há um deslocamento no espectro de absorção da

molécula, ocasionando em absorção de comprimentos de onda na faixa de 410 nm e 510 nm. Como exemplo, para que a cor amarela apareça são necessárias no mínimo sete ligações conjugadas e com o aumento desse número de ligações, resulta em maiores bandas de absorção em comprimentos de ondas maiores, tornando-os mais laranjas (SOUZA, 2010; SILVA, 2010; ROCHA GARCIA, 2012; MORAIS, 2006; SOUSA, 2016). Na figura 8 são mostradas as diferentes tonalidades de cores obtidas com corantes de urucum.

Figura 8: Diferentes tonalidades de cores obtidas com corantes de urucum.



Fonte: SANTOS, 2007.

O sistema de ligações duplas conjugadas também contém uma grande quantidade de elétrons do polieno, sendo esse o fator principal pela sua ação antioxidante, agindo tanto na absorção do oxigênio quanto na de radicais livres. Possuir cadeia carbônica altamente reativa também os torna moléculas muito susceptíveis ao ataque de reagentes eletrolíticos (de carga parcial positiva, oxidação), gerando uma boa atividade antioxidante (SOUZA, 2010; SILVA, 2010; ROCHA GARCIA, 2012; MORAIS, 2006).

Por apresentar características inerentes aos carotenoides, como a ação colorante e antioxidante, o urucum pode ser considerado bastante estável frente aos demais extratos naturais, por isso os pigmentos de urucum são muito utilizados em cosméticos, condimentos, corantes e antioxidantes alimentícios (ROCHA GARCIA, 2012; ADITIVOS E INGREDIENTES, 2014). Há também alguns relatos de aplicação deste pigmento na indústria têxtil, envolvendo principalmente o tingimento de algodão e de polímeros naturais (UL-ISLAM, 2015; VIANA, 2015).

Rocha Garcia et al. (2012) citando Satyanarayana et al. (2003) afirmam que os carotenoides originados do urucum podem sofrer degradação quando são submetidos a elevadas

temperaturas ou expostos à luz, por isso, as condições de extração, processamento e armazenamento do urucum são aspectos relevantes para alcançar um melhor aproveitamento de suas propriedades.

Carvalho (2015) afirma que a temperatura média de degradação do pigmento bixina, extraída do do urucum é cerca de 265°C , fato esse que aumenta suas possibilidades de utilização em polímeros.

Apesar do grande número de relatos associados a ação como estabilizante dos alimentos, estudos com o polietileno de ultra alto peso molecular descritos em dois trabalhos por Sousa et al. (2016) mostram, na verdade, que o urucum atuou como pró-degradante.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

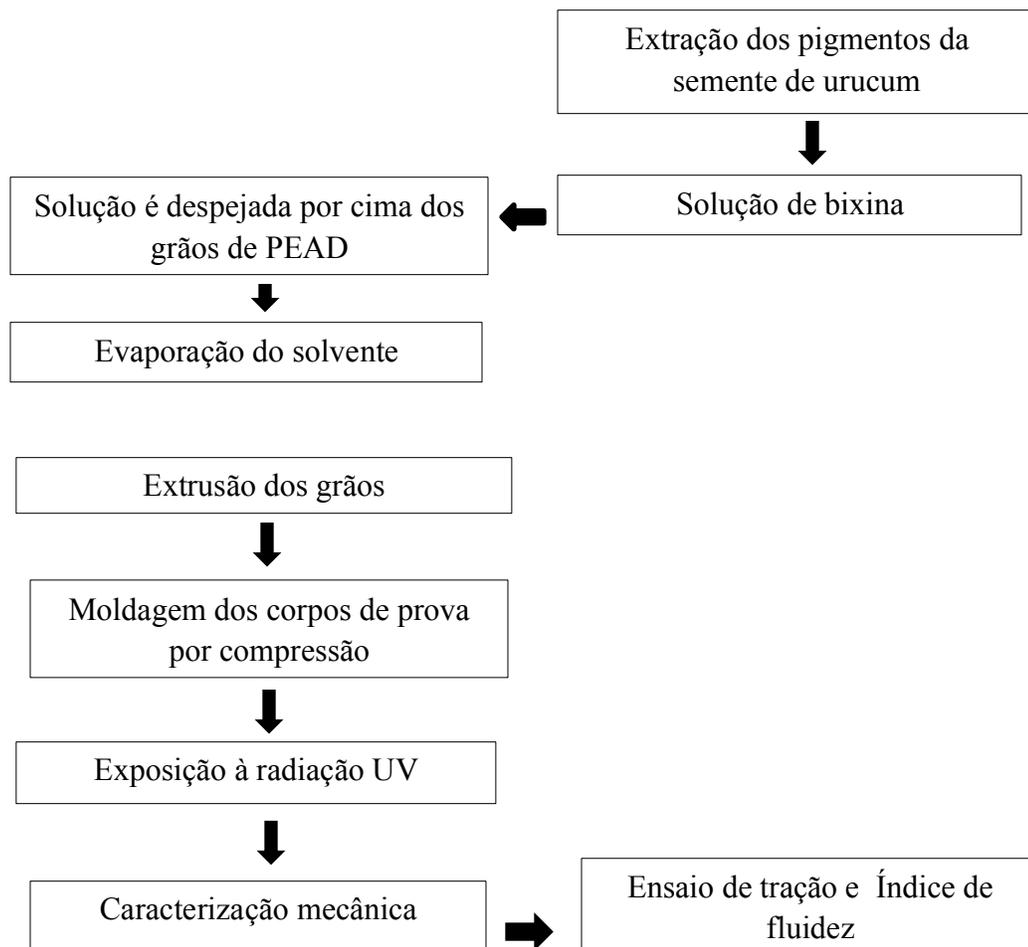
3.1. Materiais

Os materiais utilizados para os experimentos foram: sementes de urucum (coletado diretamente de uma árvore nativa, no município de Sete Lagoas/MG), álcool etílico PA 94GL (LABSYNTH Produtos para laboratório) e grãos de PEAD, grade HE150, com índice de fluidez de 1,0g/10min.

3.2. Métodos

A figura 9 ilustra as etapas de produção e avaliação dos filmes de PEAD com pigmentos extraídos da semente de urucum quanto à fotodegradação.

Figura 9: Produção e caracterização das amostras de PEAD aditivados com bixina



3.2.1. Extração do pigmento

A metodologia de extração do pigmento do urucum foi uma técnica modificada, a partir da proposta por Silva (2007). Pesou-se aproximadamente 100g de semente de urucum e a macerou em um almofariz. Em seguida, a massa macerada foi transferida para um recipiente e foram adicionados 600 mL de álcool etílico 94GL sob agitação por 1h, à temperatura ambiente. O álcool é então pesado e o valor foi anotado. Ao final, obteve-se uma mistura heterogênea, formado pelas sementes e o extrato colorido. Esta mistura, após ter ficado em repouso por 24 horas, foi então filtrada com o auxílio de filtro de papel e o filtrado (extrato) foi pesado e posteriormente condicionado em um recipiente adequado. Para a obtenção de uma pasta do corante, submeteu-se o produto da fase anterior à secagem em estufa, de circulação forçada por cerca de 30 minutos numa temperatura de 45°C.

3.2.2. Incorporação dos pigmentos e confecção dos corpos de prova

Foram criadas duas formulações de pigmentos referentes à bixina, extraída do urucum, para avaliar a mudança das propriedades do polímero com a variação da quantidade de pigmento inserido. A quantidade de pigmento adicionado foi definida pelo volume adicionado do corante para a produção de cada solução. Para a primeira composição, que chamaremos no decorrer do trabalho de PEAD 100, foram utilizados, para uma quantidade de 250g de grãos de PEAD, 100 ml do pigmento extraído. Para a segunda composição, que chamaremos de PEAD 200, utilizou-se, para a mesma quantidade de polímero, 200 ml de pigmento de urucum.

Cada formulação foi vertida por cima dos grãos de PEAD em um recipiente de vidro. Essa mistura ficou exposta ao ambiente do laboratório durante 72 horas, até a evaporação total do solvente volátil.

Figura 10: Extrusora usada para homogeneização dos grãos de PEAD pigmentados



Fonte: Autor

Após pigmentação, os grãos pigmentados foram levados para uma extrusora AX PLASTIC modelo LAB-16 (figura 10), com o intuito de obter uma melhor homogeneização do pigmento no PEAD, promovendo uma melhor eficácia em suas propriedades. A velocidade de rotação da rosca foi de 70 rpm e as temperaturas nas zonas de alimentação, compressão e dosagem foram de 170°C, 175°C e 180 °C respectivamente. O material extrudado foi resfriado diretamente em um banho de água na temperatura ambiente, cortados em grãos e guardados em um recipiente plástico. A figura 11 exibe a prensa hidráulica SOLAB SL11 utilizada para moldar por compressão os corpos de prova.

Figura 11: Prensa hidráulica utilizada para moldagem das placas poliméricas



Fonte: Autor

Nessa etapa foram processados cerca de 6 placas para cada composição, de acordo com a tabela 4 .

Tabela 4: Volume do pigmento bixina utilizado em cada amostra

Amostra	PEAD PURO	PEAD 100	PEAD 200
Volume de bixina por massa de polímero	0 mL/grama	1 mL/grama	2 mL/grama

Para iniciar a confecção dos corpos de prova, o molde com cerca de 15g de pellet foi deixado por 5 minutos na prensa a uma temperatura de 170°C sob pressão de 1,0 MPa. Em seguida, foram realizados sucessivas compressões e descompressões sobre a placa em pressões de 2,5, 5, 7,5 e 10 MPa, para a degasagem do material. Após esse processo, o molde foi retirado cuidadosamente da prensa e colocado diretamente em água corrente para ser resfriado e posteriormente, desmoldado.

Para conformação dos corpos de prova, as placas obtidas foram levadas a uma prensa hidráulica de conformação da marca Manley (figura 12). O molde do corpo de prova tipo gravata foi posicionado sobre o material polimérico e o mesmo comprimido. Posteriormente, a pressão sobre a placa foi cessada e o corpo de prova foi retirado do molde. Para cada placa, foram confeccionados 3 corpos de prova. Ao todo foram produzidos 45 corpos de prova, sendo 15 do grade do PEAD puro, 15 do PEAD 100 e 15 do PEAD 200.

Figura 12: Prensa hidráulica para obtenção dos corpos de prova para ensaios mecânicos



Fonte: Autor

3.2.3. Exposição à radiação UV

A fim de simular a exposição à luz solar, os corpos de prova foram submetidos à radiação ultravioleta a partir de lâmpadas de bronzeamento artificial LightTech 8 W , com distância entre as lâmpadas e os corpos de prova de aproximadamente 100mm e com temperatura constante em cerca de 40 °C (ASTM G154). Cada composição de amostra foi dividida em

três grupos: os de 30 e 45 dias de exposição, e o grupo controle que foram os corpos de prova guardados em saco plástico preto para não sofrerem nenhuma interferência da radiação ultravioleta .

3.2.4. Ensaio de tração

Com o objetivo de verificar se a adição do extrato de urucum gerou alterações nas propriedades mecânicas do polímero em função do tempo de radiação UV, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração no equipamento Shimadzu Autograph AG-Z 10 KN. Os ensaios foram feitos a velocidade de 50mm/minuto e em temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C, sendo que para cada composição (polímero puro, polímero aditivado com 100 ml do corante e polímero aditivado com 200 ml do corante), 6 corpos de prova para o tempo de exposição de 0, 30 e 45 dias. Os resultados obtidos foram o limite de escoamento, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura.

3.2.5. Índice de fluidez

Com a intenção de avaliar qualitativamente as mudanças de massa molar sofridas pelo polímero durante a fotodegradação, foi realizado o índice de fluidez, em g/10 min. O ensaio foi realizado no plastômetro da série LMI4000 da Dynisco Polimer Test em temperatura de 190°C, com pré-aquecimento de 5 minutos e peso de 2,16 kg. Foram realizados 7 cortes para cada tipo de composição (amostra pura, aditivada com 100 ml de corante e aditivada com 200 ml de corante). O intervalo entre os cortes foi de 30 segundos, selecionado no equipamento. As amostras coletadas foram pesadas na balança Bioscale. As condições do ensaio e o cálculo do índice de fluidez foi feito de acordo com a ISO1133.

4. RESULTADOS

Os grãos de PEAD, após serem aditivados com o pigmento extraído do urucum, sofreram grande alteração em sua cor, adquirindo cores com tonalidades variando de amarelo até laranja. A variação dessas cores está diretamente relacionado com a quantidade de pigmento despejado sobre os grãos sendo que os expostos a formulação com maior concentração de pigmento ficaram com uma cor laranja mais acentuada. A figura 13 mostra a diferença entre o PEAD 100 e o PEAD 200, antes do processo de extrusão.

Figura 13: Amostras de PEAD com quantidades diferentes de pigmento de urucum, antes da extrusão: a) PEAD 100 e b) PEAD 200



Fonte: Autor

Após o processo de homogeneização na extrusora, os grãos não sofreram alterações significativas na sua cor, porém apresentou alguns pontos mais escuros na sua estrutura, que pode estar diretamente relacionado ao início do processo de degradação térmico do urucum, devido às altas temperaturas e as forças cisalhantes na qual o material foi submetido durante o processamento dos corpos de prova. A figura 14 mostra os grãos, após a passagem pela extrusora.

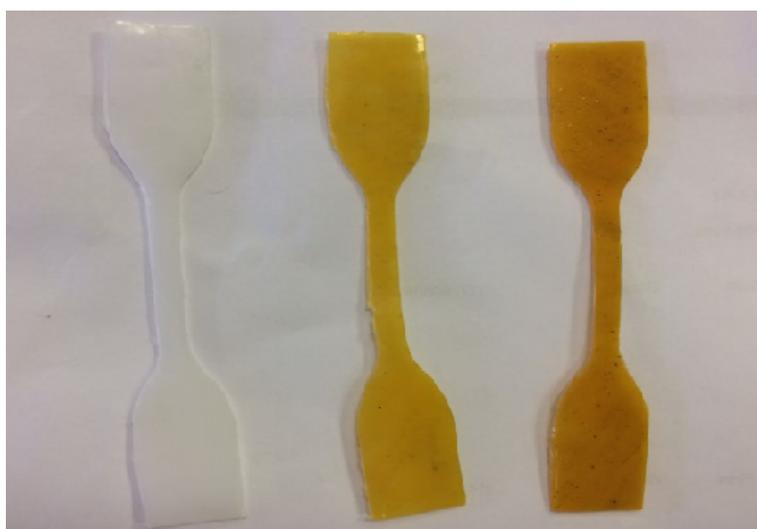
Figura 14: Amostras de PEAD após extrusão - PEAD 100(da esquerda) e PEAD 200 (da direita)



Fonte: Autor

Após a retirada das amostras da câmara de radiação UV, observou-se uma mudança considerável na coloração, de acordo com o tempo de os mesmos ficaram expostos à luz. As figuras 15, 16 e 17 mostram a amostra pura, o PEAD 100 e o PEAD 200 (respectivamente da esquerda pra direita) de acordo com seu tempo de exposição (amostra padrão; 30 dias de exposição; 45 dias de exposição). Com elas, é possível observar as alterações visuais que as amostras tiveram de acordo com sua concentração de urucum e com o seu tempo de exposição.

Figura 15: Amostras sem exposição à radiação UV - amostra pura, PEAD 100 e PEAD 200



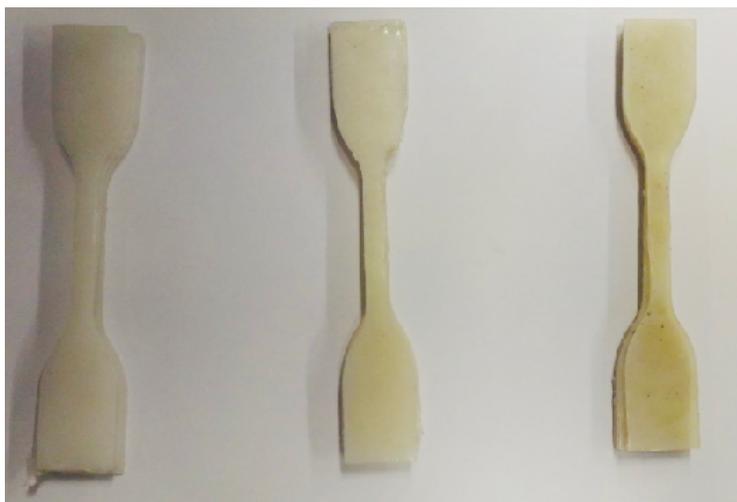
Fonte: Autor

Figura 16: Amostras com exposição de 30 dias - amostra pura, PEAD 100 e PEAD 200



Fonte: Autor

Figura 17: Amostras com exposição de 45 dias - amostra pura, PEAD 100 e PEAD 200



Fonte: Autor

Dentre as amostras expostas à radiação, vimos que as amostras com 45 dias de exposição apresentou uma coloração mais clara que as demais, além de se perceber uma maior perda

de brilho superficial. Os corpos de prova que não foram aditivados tiveram pequenas mudanças, sendo a mais significativa, um pequeno aumento de sua opacidade.

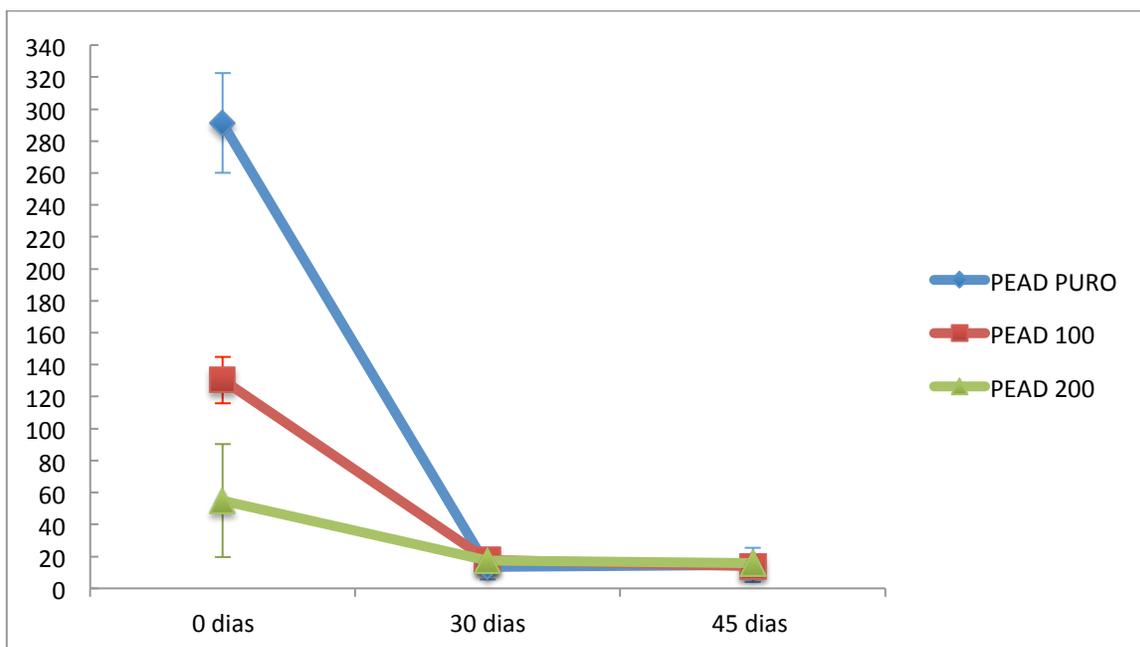
Com uma análise visual já é possível perceber que a cor do polímero mudou homoganeamente através da espessura e que, para a utilização do urucum como agente colorante, as amostras deveriam passar por mecanismos de estabilização a fim de promover maior duração de cor e brilho quando expostas a luz.

As mudanças das cores das amostras indicam a ocorrência da fotodegradação devido a radiação UV na qual as amostras foram submetidas.

4.1. Ensaio de tração

Todas as amostras foram submetidos ao ensaio de tração e os resultados do alongamento na ruptura são apresentados na figura 18.

Figura 18: Alongamento percentual na ruptura das amostras de PEAD puro, PEAD 100 e PEAD 200 sob tração



Durante a realização do ensaio de tração, foi observado um padrão em relação ao alongamento percentual, de acordo com seu tempo de exposição, mostrando que quanto maior a exposição do material à radiação UV, menor é a sua ductilidade. Carvalho (2015) afirma que entre as causas para a redução da ductilidade, está a fragilização do material devido a ocorrência de cisões de cadeias provocada pela fotodegradação.

Comparando as amostras sem exposição, observa-se que a adição do urucum reduziu em 530% a ductilidade do PEAD. Sousa (2016) cita que a causa disso pode ser diversos fatores, entre eles a presença de contaminação devido a ineficiente filtração do extrato, agindo como iniciador da ruptura ou então, considerando a bixina uma estrutura molecular e sua solubilidade baixa em PEAD, a presença de pequenos pacotes de moléculas com estrutura rígida tenha causado a redução da ductilidade por causa do aumento de extremidades de cadeia e interferência no deslizamento entre moléculas de polietileno.

Após decorrer 30 dias de exposição á radiação, todas as amostras sofreram uma grande fragilização, comprovado pela grande queda no alongamento percentual.

Foi observado também que, com o aumento da concentração do pigmento, o PEAD se rompia mais facilmente, o que nos leva a entender que a presença de uma estrutura molecular como a bixina no polímero, alterou sua estrutura, de modo a criar pontos de fragilização do material e sua respectiva queda no alongamento percentual.

A tabela 4 indica os valores médio encontrados para cada tipo de amostra em relação ao alongamento e seu respectivo desvio, o valor médio do módulo de elasticidade encontrado e os seus respectivos limites de escoamento.

Tabela 5: Resultados do ensaio de tração das amostras puras e aditivadas com urucum

Amostras	PEAD 0 dias	PEAD 30 dias	PEAD 45 dias	PEAD 100 0 dias	PEAD 100 30 dias	PEAD 100 45 dias	PEAD 200 0 dias	PEAD 200 30 dias	PEAD 200 45 dias
Percentual de alongamento	291 ± 31,1	13,4 ± 7,85	14,7 ± 10,7	130 ± 14,6	17,9 ± 2,98	13,9 ± 3,09	55,1 ± 35,4	17,4 ± 3,31	15,7 ± 4,44
Média do módulo de elasticidade (Mpa)	571	575	575	522	527	535	512	541	549
Limite de escoamento (Mpa)	24,6	22,9	23,4	23,7	23,2	22,4	20,7	21,5	21,8

Analisando as amostras sem exposição, observa-se que a adição do urucum nas duas concentrações gerou uma redução máxima de 16,17% no limite de escoamento e de 10,4% no módulo de elasticidade do PEAD. Porém, essa redução não se torna um fator limitante para a utilização do urucum como corante, pois em várias aplicações do polietileno de alta densidade, os resultados encontrados são condizentes com sua função.

Analisando agora somente à exposição à radiação, com o aumento do tempo de exposição, as amostras apresentaram crescimento no módulo de elasticidade. Um aumento do módulo de elasticidade, pode ser um indicativo de aumento de cristalinidade do material devido à cisão de cadeias. Sousa (2016) cita que quando poliolefinas como polietilenos degradam sob UV ou outros tipos de radiação gama, umas das consequências é o aumento do grau de cristalinidade devido à cristalização de segmentos na região amorfa. Entretanto, segundo Rabello (2006), os dados de alongamento percentual são a forma mais apropriada para observar os efeitos fotooxidativos, uma vez que é uma propriedade mais diretamente influenciada pelas variações de massa molar. De Paoli (2008) também afirma que a análise dos resultados de tração fornece apenas evidências indiretas sobre a ocorrência do processo

de fotodegradação, pois não há como detectar as modificações físicas e químicas sofridas pelo material.

4.2. Índice de fluidez

Os valores encontrados no ensaio do índice de fluidez são apresentados na tabela 5. Considerando os grãos não processados e as amostras não expostas à radiação (0 dias), pode-se observar que os valores obtidos do índice de fluidez são bem próximos, mostrando que as etapas de processamento das amostras com urucum não provocaram nenhuma grande alteração estrutural do polímero.

Tabela 6: Índices de fluidez das amostras puras e aditivadas com urucum

Amostras	Tempo de exposição	Índice de Fluidez (g/10 min)	Erro (%)
Grãos não processados	-	0,99	6,70
Puro	0 dias	1,01	9,11
	30 dias	0,54	8,78
	45 dias	0,57	9,09
PEAD 100	0 dias	1,01	7,99
	30 dias	0,11	9,43
	45 dias	0,13	8,32
PEAD 200	0 dias	0,99	6,76
	30 dias	0,16	8,47
	45 dias	0,17	9,77

Pisanu (2008) afirma que a redução do índice de fluidez é ocasionado pelo aumento da massa molar provocado pela formação de reticulações. Com isso, percebe-se que em todas as amostras, nos primeiros 30 dias de exposição reticularam durante o processo degradativo.

Depois de 45 dias de exposição, observou-se um aumento do índice em todas as amostras, quando comparados com as amostras expostas 30 dias. Porém, analisando os erros respectivos as análises, tais variações estão dentro do limite aceitável, não podendo argumentar nada sobre esses valores.

Analisando a queda no valor dos índices de fluidez das amostras puras e aditivadas, percebe-se que a diminuição percentual para as amostras aditivadas são maiores em 43% em relação as amostras puras, sugerindo que a aditivação possibilitou uma maior ocorrência de degradação por reticulação.

Comparando as amostras aditivadas, foi observado que a queda do índice de fluidez foi maior em 6% para o PEAD 100 em relação ao PEAD 200. Sousa (2016) afirma que a bixina, devido a sua natureza alifática, tende a se decompor contribuindo para a formação de radicais livres, favorecendo a oxidação. Com isso, infere-se que quanto maior a concentração de urucum, maior é a taxa de oxidação e conseqüentemente, mais efetivo é o mecanismo de cisão no processo de degradação, o que acaba diminuindo a massa molar do polímero e conseqüentemente aumentando o seu índice de fluidez.

Pelo fato do ensaio de índice de fluidez não se tratar de uma análise superficial, os resultados obtidos permitem analisar os mecanismos de degradação dentro de toda a estrutura do polímero. Assim, infere-se que o predomínio da reticulação observado na maioria das amostras pode estar vinculado com a menor presença de oxigênio nas regiões internas do corpo de prova.

5. CONCLUSÃO

Por meio da confecção de corpos de prova de PEAD aditivados com pigmento de semente de urucum e de sua caracterização, observou-se que em amostras sem a exposição à radiação UV, o urucum funciona bem como pigmento, fornecendo tonalidades que variam do amarelo ao laranja. Porém, percebeu-se que com sua posterior exposição, ocorre o processo de fotodegradação, ocasionando perda de brilho e cor. Por isso, para a utilização do urucum como agente colorante, as amostras deveriam passar inicialmente por mecanismos de estabilização a fim de promover maior duração de cor e brilho quando expostas a luz.

Com relação a adição do extrato de urucum ao PEAD, observou-se que pequenas heterogeneidades foram gerados durante a moldagem dos corpos de prova, provavelmente ocasionada pela degradação térmica do urucum. Porém, isso não provocou alterações significativas nos resultados encontrados.

Analisando os resultados do ensaio de tração, é possível inferir que a inserção das moléculas de bixina ao polímero fragilizou bastante o PEAD, sendo evidenciada pela queda de 530% do alongamento percentual das amostras aditivadas em relação à amostra pura. O aumento do módulo de elasticidade das amostras com o aumento do tempo de exposição também evidencia o aumento da fotodegradação por cisão de cadeia acompanhada pela cristalização das regiões amorfas do PEAD.

Em muitos estudos sobre alimentos, vimos a citação do urucum como antioxidante e não há dúvida sobre o poder de absorção UV da bixina. Porém, devido a sua natureza alifática, supõem-se que ela tende a se decompor facilmente, contribuindo para a formação de radicais e à oxidação.

Por fim, se faz conclusivo que, pela queda acentuada do índice de fluidez das amostras aditivadas com urucum em relação as amostras puras, que o urucum apresentou baixa estabilidade sob UV e agiu com efeito contrário ao que se era esperado, tendo efeito pró-degradante ao PEAD.

6. REFERÊNCIAS

AMBROGI, V. et al. **Natural antioxidants for polypropylene stabilization.** Polymer Degradation and Stability. 2011; 2152-2158. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/251509248> >. Acesso em 28 de setembro de 2016.

ANDREO, D; JORGE, N. Antioxidantes naturais: Técnicas de extração. B.CEPPA, Curitiba, v. 24, n. 2, p. 319-336, jul./dez. 2006. Acesso em: 09 de novembro de 2016.

BEHLING, E.B.; SENDÃO, M.C.; FRANCESCATO, H.D.C. et al. **Flavonoide Quercetina: Aspectos gerais e ações biológicas.** Alim. Nutr., v.15, p.285-292, 2004.

BRANDALISE, R. N. **Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico).** 161 f. Tese de Doutorado (Título de Doutor em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

BRILHANTE, S. E.T. et al. **Determinação do teor de antocianinas e sua influência na variação da coloração dos extratos de flores do oeste potiguar.** In: Congic, IX, 2013. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ocs/index.php/congic/ix/paper/viewFile/1362/144>>. Acesso em 09 de outubro de 2016.

CARVALHO, I. C. **Fotodegradação de PVA com fotoestabilizantes de origem vegetal.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). Belo Horizonte, 2015.

COAQUIRA, C.A.C. **Nível de degradação termomecânica e coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros.** 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

Corantes naturais: tipos e aplicações. **Aditivos e ingredientes**. P. 46-55, 2014. Disponível em:

<http://aditivosingredientes.com.br/upload_arquivos/201605/2016050096880001463686494.pdf>. Acesso em: 03 de novembro de 2016.

COUTINHO, F. M. B. et al. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003. Acesso em 23 de agosto de 2016.

CRISTOFOLI, K. **Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivados com fotoestabilizantes para a proteção de espumantes rose**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.

DALMOLIN, E. **Avaliação da degradação de Polietilenos contendo aditivo pró-degradante**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.x

DE PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão online (revisada), 2008.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. **Natural pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains: characteristics, biosynthesis, processing and stability**. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v. 3, n. 40, p. 173-289, 2000.

DOURADO, R. S. **Isolamento de compostos secundários em extratos de caules e folhas de *Hypericum cordatum* (Vell. Conc.) N. Robson (Clusiaceae)**. Dissertação para obtenção do título de mestre em biodiversidade vegetal e meio ambiente, São Paulo, 2006.

Extratos vegetais. **Food Ingredients Brasil**, nº 11, 2010. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/120.pdf>>. Acesso em 27 de setembro de 2016.

FERREIRA, A. G; FREITAS, W. F. de. **Normas para elaboração e formatação do Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais**. 2013. Apostila oferecida

como guia para realização do Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais, CEFET-MG - Campus I, Belo Horizonte, 2016.

FERREIRA, F. G. D. **Fotodegradação e efeito combinado da radiação gama/biodegradação em blendas de polietileno/amido.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

KLEIN, J.M. **Avaliação da degradação do polietileno contendo aditivo pró-degradante em diferentes meios de exposição.** Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

KUHL, A. **Uma formulação viscoelastoplástica não linear aplicada ao polietileno de alta densidade.** Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014.

LOPES, V. C. P. **Foto e biodegradação de PEBD, PHB e suas blendas.** Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2011.

MASEK, A. et al. **Application of β -carotene, a Natural Flavonoid Dye, to Polymeric Materials as a Natural Antioxidant and Determination of Its Characteristics Using Cyclic Voltammetry and FTIR Spectroscopy.** International Journal of Electrochemical Science, 2015. Disponível em: <<http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100403372.pdf>>. Acesso em: 03 de novembro de 2016.

MESQUITA, F. A. **Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão.** Dissertação de Mestrado-Escola Politécnica, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-10012011-103025/en.php>>. Acesso em 25 de agosto de 2016.

MONTAGNA, L.S. **Desenvolvimento de polipropileno ambientalmente degradável.** Tese para obtenção de título de Doutor em Engenharia, Porto Alegre, 2014.

MORAIS, F. L. **Carotenóides: características biológicas e químicas**. Tese de monografia para conclusão do curso de Qualidade em Alimentos IV, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

MUNARO, M. **Avaliação da degradação do polietileno, empregado em equipamentos para distribuição de energia elétrica, através da temperatura de oxidação medida por calorimetria diferencial de varredura (DSC)**. Dissertação apresentada como quesito parcial para obtenção do grau de mestre, Curitiba, 2000. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/011.pdf>>. Acesso em 26 de agosto de 2016.

PISANU, L. **Influência do polietileno reciclado nas propriedades de peças obtidas pelo processo de rotomoldagem**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Campina Grande, 2008.

RABELLO, M. S. et al. **Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial**. In: Quím. Nova v.29, n.4, São Paulo, 2006. Acesso em 17 de maio de 2018.

ROCHA GARCIA, C.E. et al. **Bixina e norbixina: os pigmentos do urucum (*Bixa orellana L.*) utilizados na indústria cárnea**. Revista Nacional da Carne, v.401, p.14-22, 2010. ISSN 1413-4837.

ROCHA GARCIA, C.E. et al. **Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana L.*) como antioxidantes em produtos cárneos**. Cienc. Rural, v.42, n.8, p. 1510-1517, 2012. ISSN 0103-8478. Acesso em: 01 de novembro de 2016.

SANTOS, I. C. **Fotodegradação de polímeros solúveis em água e moléculas modelo via processos oxidativos avançados**. 136 f. Tese de Doutorado (Título de Doutor em Ciências- Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SANTOS, J. A. B. dos. **Análise comparativa entre técnicas de processamentos para extração de pigmentos nas sementes de urucum.** Tese (Engenharia de Processos) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

SARON, C; FELISBERTI, M. I. **Influência de colorantes na degradação termo-oxidativa do policarbonato.** Revista Matéria, v. 14, n. 3, pp. 1028 – 1038, 2009. Acesso em 07 de outubro de 2016.

SCHIOZER, A. L.; BARATA, L. E. S. **Estabilidade de Corantes e Pigmentos de Origem Vegetal.** Revista Fitos, v.3, n.2, jun. 2007. Acesso em 07 de outubro de 2016.

SILVA, M. L. C. et al. **Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais.** In: Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

SILVA, P. I. **Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (*Bixa orellana L.*).** 2007. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

SOUSA, A. R. et al. **Photodegradation of UHMWPE compounded with annatto and beetroot extracts.** International Journal of Polymer Science. v. 2016, p. 1-12, 2016.

SOUZA, C. O. **Preparação, caracterização e avaliação da eficácia de biofilmes a base de fécula de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) e incorporados com polpas de manga (*Mangifera indica L*) e de acerola (*Malpighia emarginata L*) como aditivos antioxidantes.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

UL-ISLAM, S. et al. **Study the effect of ammonia post-treatment on color characteristics of annatto-dyed textile substrate using reflectance spectrophotometry.** Industrial Crops and Products, p. 337-342, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/276839441_Study_the_Effect_of_Ammonia_Posttreatment_on_Color_characteristics_of_Annatto_Dyed_Textile_Substrate_using_Reflectance_Spectrophotometry> . Acesso em: 08 de novembro de 2016.

VELHO, S.R.K. et al. **Development of structured natural dyes for use into plastics.** Dyes and Pigments, v. 136, p. 248-254, 2016.

VIANA, T. C. et al. **Natural dyes in the design of textile: how to make them more competitive face to synthetic dyes.** Journal of the International Colour Association , 2015. Disponível em: <http://www.aic-color.org/journal/v14/jaic_14_02.pdf>. Acesso em: 08 de novembro de 2016.

VIANA, T.C. **Corantes naturais na indústria têxtil: como combinar experiências do passado com as demandas do futuro.** Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

VOLP, A. C. P. et al. **Pigmentos naturais bioativos.** In: Alim. Nutr., Araraquara v.20, n.1, p. 157-166, 2009. Disponível em: <<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/959/786>>. Acesso em 25 de outubro de 2016.

WOLF, C.R. **Preparação, caracterização e aplicação de catalisadores Ziegler-Natta na produção de polietileno de alta densidade.** Tese para obtenção de título de Doutor em Engenharia, Porto Alegre, 2004.