



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**REPROCESSAMENTO DO PEBD
ATRAVÉS DO USO DE UM PRÓ-OXIDANTE**

JOÃO ANTONIO BELMINO DOS SANTOS

Campina Grande-PB.

Junho/2000.

JOÃO ANTONIO BELMINO DOS SANTOS

**REPROCESSAMENTO DO PEBD
ATRAVÉS DO USO DE UM PRÓ-OXIDANTE**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Materiais não metálicos

Marcelo Silveira Rabello

Orientador

Campina Grande-PB.

Junho/2000.



S237a

Santos, Joao Antonio Belmino dos

Analise comparativa entre tecnicas de processamentos para extracao de pigmentos nas sementes de urucum / Joao Antonio Belmino dos Santos. - Campina Grande, 2007.

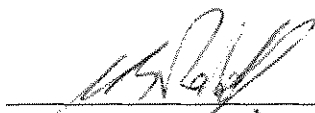
Tese em CD-ROM (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Pigmentos 2. Natural 3. Armazenamento 4. Degradação
5. Tese em CD-ROM I. Mata, Mario Eduardo R. M. Cavalcanti, Dr. II. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de, Dra.. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 633.863(043)(086.72)


FOLHA DE AVALIAÇÃO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 09/06/2000.



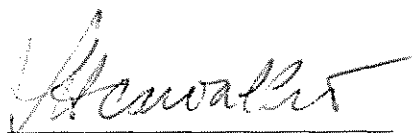
Marcelo Silveira Rabello, PhD

Orientador



Yêda Medeiros B. de Almeida, PhD

Examinador



Laura Hecker de Carvalho, PhD

Examinador

Campina Grande-PB.

Junho/2000.

DEDICATÓRIA

*A minha família, em especial
A minha filha Thâmara
A Vânia e ao Thiago, que nos
momentos mais difíceis estavam ao meu lado .*

AGRADECIMENTOS

A DEUS,

Aos meus pais pelo apoio dispensado em toda as etapas da minha vida;

Aos meus irmãos por sempre estarem torcendo pelo sucesso na minha vida acadêmica;

Ao professor Marcelo S. Rabello pelo incentivo, apoio e dedicação dispensada em todas as etapas desta pesquisa;

A CAPES pelo apoio financeiro;

A Coordenação, professores e funcionários da Pós-graduação em Engenharia Química pelo empenho prestado;

Aos alunos da Pós-graduação pelo companheirismo;

Em especial ao amigo Robson;

Aos funcionários Mário e Marcos do laboratório de Eng. de Materiais, pela colaboração durante as etapas experimentais;

A aluna de Eng. de Materiais Michele pela cooperação nas etapas experimentais;

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para o alcance desta meta;

A Gouveia do Laboratório de Termoquímica da UFPB – campus I, pela realização dos ensaios de FTIR;

A Politeo pelo fornecimento do grade de PEBD utilizado nesta pesquisa.

NOMENCLATURA

ABREVIATURAS & SIMBOLOGIA	SIGNIFICADO
PE	Polietileno
UV	Radiação ultravioleta
PEBD	Polietileno de baixa densidade
MFI	Medida de índice de fluidez
λ	Comprimento de onda
nm	Nanômetro
IR	Infra-Vermelho
cm	Centímetros
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
IV	Índice de vinila
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
TGA	Termogravimetria
ASTM	American Society for Testing Materials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CL	Quemiluminescencia
GC	Cromatografia gasosa
LC	Cromatografia líquida
M_w	Massa molar média ponderal

M_n	Massa molar média numérica
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{oxi}	Temperatura de oxidação

RESUMO

REPROCESSAMENTO DO PEBD ATRAVÉS DO USO DE UM PRÓ-OXIDANTE

As alterações químicas e físicas causadas pelos processos degradativos muitas vezes levam a uma redução na vida útil dos produtos poliméricos, com conseqüente descarte das peças em lixões ou em aterros sanitários. A adoção de procedimentos de reciclagem para a reutilizações destes materiais pode ser viável em muitas situações, mas no caso do polietileno a reciclagem é o procedimento tecnológico relativamente complexo uma vez que este polímero apresenta forte tendência à reticulação quando submetido à radiação UV. A principal conseqüência deste processo é a perda das propriedades de fluxo. Este trabalho teve por objetivo analisar o comportamento do polietileno de baixa densidade exposto à radiação ultravioleta em condição artificial simulando assim um material reciclado. A idéia central é reverter as reticulações através de tratamentos térmicos no PEBD fotodegradado, envolvendo o uso da atapulgita, que é um forte pró-oxidante. As amostras foram moldadas por compressão e submetidas à exposição artificial em laboratório utilizando-se um dispositivo equipado com lâmpadas fluorescentes com emissão em UV. Amostras fotodegradadas foram misturadas com a atapulgita e envelhecidas termicamente por exposição expostas em estufa com circulação forçada de ar. Os resultados indicaram que o procedimento utilizado atingiu plenamente os objetivos, com recuperação da fluidez do material após o tratamento térmico. Observou-se com este estudo que os fenômenos reticulação/cisão de cadeia estão associados ao tipo de exposição.

Quando as amostras foram expostas a fotodegradação predominaram as reticulações, e quando as amostras foram expostas ao envelhecimento térmico, as amostras recuperam sua fluidez.

ABSTRACT

THE REPROCESSING OF LOW DENSITY POLYETHYLENE BY USING A PRO-OXIDANT

The chemical and physical changes caused by degradation processes frequently lead to a reduction in product lifetime and, as a consequence, the disposal of components in landfills. The use of recycling procedures can be a good alternative in some situations, but in the case of polyethylene the recycling is a technological procedure relatively complex due to the formation of crosslinks when this polymer is exposed to the ultraviolet radiation. The main consequence of crosslinking is the loss of flow properties, with a high decrease in melt flow index. The aim of this work was to analyse the behaviour of low density polyethylene exposed to UV radiation in the laboratory (in an attempt to simulate a recycled material). The main idea was to reverse the crosslinking effects by using attapulgite, a mineral filler with very strong oxidant effects. The samples were compression moulded and, after photodegradation, they were mixed with attapulgite and exposed to high temperature in an electric oven. The results indicated that the procedure was very effective since the samples showed a melt flow index recovery after the thermal treatment. The phenomena of chain scission and crosslinking were shown to be dependent on the type of exposure. In photodegraded samples chemical crosslinkings were the predominant reactions whereas chain scissions took place when the samples were exposed to thermal degradation.

ÍNDICE

1.0 – INTRODUÇÃO.....	1
2.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – Degradação Polimérica	4
2.3 – Processos Foto-degradativos.....	7
2.3.1 – Absorção da luz por polímeros	7
2.3.2 – Fotólise ou Fotodegradação	8
2.3.3 – Foto-oxidação	9
2.3.4 – Degradação Fototérmica-oxidativa.....	10
2.3.5 – Fotohidrólise	11
2.4 – Degradação do Polietileno	11
2.5 – Técnicas de Exposição Artificial.....	24
2.6 – Caracterização Degradativa.....	25
2.7 – Cargas Minerai.....	29
2.8 – Efeito de Cargas na Degradação Polimérica.....	30
3.0 – METODOLOGIA.....	32
3.1 – Materiais	32
3.1.1 – Polímero	32
3.1.2 – Carga Mineral.....	33
3.2 – Confeção das Amostras	34
3.3 – Mistura com o pró-oxidante.....	34
3.4 – Exposição dos Corpos de Prova	35
3.4.1 – Exposição à Radiação Ultravioleta	35
3.4.2 - Exposição Térmica.....	36
3.5 – Ensaio Experimentais	36
3.4.1 – Medida de Índice de Fluidez	36
3.5.2 - Ensaio Mecânicos.....	37
3.5.3 - Observação de Fissuramento.....	37
3.5.4 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	38
3.5.5 - Testes de Solubilidade.....	39
3.6 - Fluxograma de Execução.....	41

4.0 – <i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>	42
4.1 - <i>Introdução</i>	42
4.2 – <i>Ensaio mecânicos</i>	42
4.3 – <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	44
4.3.2 - <i>Testes de Solubilidade</i>	45
4.4 – <i>Medida de índice de fluidez (MFI)</i>	47
4.5 - <i>Ensaio Fotográficos</i>	55
5.0 - <i>CONCLUSÕES</i>	57
6.0 - <i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	59
7.0 - <i>PERSPECTIVAS</i>	67

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Reações básicas da fotodegradação.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2. Efeito do tempo de exposição no MFI do PEBD.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3. Técnicas para caracterização da degradação polimérica.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4. Dispositivo utilizado para exposição de radiação UV.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 5. Espectro de uma amostra exposta à radiação UV por 216 horas. Os grupos vinil estão indicados pelas setas.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 6. Metodologia de preparação, exposição e caracterização do PEBD.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 7. Efeito do tempo de exposição à radiação UV na resistência à tração do PEBD.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 8. Efeito do tempo de exposição à radiação UV na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PEBD.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 9. Efeito do tempo de exposição à radiação UV no Índice de vinila do PEBD.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 10. Efeito do tempo de exposição à radiação UV na solubilidade do PEBD.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 11. Efeito do tempo de exposição (envelhecimento térmico) no MFI do PEBD (sem carga mineral.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 12. Efeito do tempo de exposição à radiação UV no MFI do PEBD . A seta pontilhada indica o tempo de exposição utilizado para incorporar o pró-oxidante mineral, em que o resultado do MFI foi próximo de zero.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 13. Efeito do tempo de exposição (envelhecimento térmico) no MFI do PEBD fotodegradado contendo 10 e 20% de atapulgita.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 14. Efeito do tempo de exposição (envelhecimento térmico) no MFI de PEBD contendo o pró-oxidante mineral.....</i>	<i>52</i>

<i>Figura 15. Efeito do tempo de exposição (exposição à UV) no MFI do PEBD (não exposto) contendo o pró-oxidante mineral.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 16. Efeito do tempo de exposição à UV no MFI de PEBD fotodegradado contendo 10 e 20% de atapulgita.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 17. Fluidez do PEBD fotodegradado com/sem a presença do pró-oxidante.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 18. Evolução de fissuras provocadas durante o período de exposição a radiação UV.....</i>	<i>56</i>

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 01. Propriedades Físico-mecânicas do PEBD G-803.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 02. Análise química da Atapulgita.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 03. Controle de Permanência da mistura PEBD/atapulgita em mistruador aberto de cilindros.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 04. Caracterização dos íons metálicos da atapulgita.....</i>	<i>51</i>

1.0 – INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos estão cada vez mais presentes no mundo atual, nos mais diversificados setores industriais. Como muitos produtos destinam-se à aplicações externas, surgiram numerosos estudos a respeito da durabilidade dos polímeros quando expostos às intempéries [HULME & MILLS, 1994].

O problema da resistência às intempéries é de interesse particular porque alguns plásticos produzidos em escala industrial, como os polietilenos, são intrinsecamente pouco resistentes às intempéries quando expostos ao uso. A degradação do polímero pode ocorrer em seus diferentes estágios de vida. Isto se deve a uma variedade de agentes que provocam a deterioração dos materiais plásticos, tais como, calor, luz, oxigênio, presença de resíduos metálicos, etc. [KOCKOTT, 1989].

O processo fotodegradativo ocorre por ação de dois elementos essenciais: radiação ultravioleta e oxigênio. As características da radiação UV, intensidade e comprimento de onda (λ), exercem forte influência na taxa fotodegradativa do polímero [RABELLO, 1998].

Diversos estudos tem sido propostos para o re-aproveitamento de resíduos plásticos, incentivados tanto por fatores econômicos, quanto com a finalidade de diminuir a poluição causada no ambiente pelo descarte do lixo plástico [DOMENE, 1990]. Quando estes materiais são descartados diariamente nos lixões, pela população e pela indústria, levam muitos anos para que ocorra sua degradação espontânea e quando queimados, geram gases tóxicos, causando grande impacto na poluição do meio ambiente. A

reciclagem de plásticos normalmente leva a uma perda de qualidade e, no caso do polietileno, a prática industrial aponta grandes dificuldades de re-processamento dos produtos. Esta dificuldade decorre da formação de reticulações durante o uso, reduzindo assim a fluidez no estado fundido.

Diversos pesquisadores tem estudado a degradação de poliolefinas [ALLEN, 1983; FECHINE & RABELLO, 1998], mas praticamente não existe nenhuma referência bibliográfica referente ao re-processamento do polietileno de baixa densidade através do uso de um agente pró-oxidante mineral, que tem a finalidade de reverter as reticulações do PEBD reciclado.

Este trabalho teve por objetivo analisar o comportamento do polietileno de baixa densidade (PEBD) exposto à radiação ultravioleta em condição artificial simulando assim um material reciclado. Nesta condição o PEBD forma reticulações, tornando a reciclagem deste polímero um grande bloqueio tecnológico. Na tentativa de reverter este processo de formação de reticulações, as amostras expostas à radiação UV foram compostas com a atapulgita (um forte pró-oxidante) e submetidas à exposição térmica e a UV. Esta abordagem baseou-se no trabalho apresentado por ERLANDSSON, et al., (1997), que observou que o PEBD contendo um pró-oxidante forma reticulações quando exposto à UV, enquanto cisões de cadeia são observadas quando exposto à temperaturas elevadas.

A estratégia utilizada de simular um material reciclado por exposição à UV baseia-se no fato de que o re-aproveitamento de resíduos sólidos poliméricos após serem consumidos apresentam diversos problemas, seja de origem de coleta (contaminação), ou por aspectos degradativos não

identificados. Estes problemas levam a uma variabilidade inerente do material, dificultando em muito a realização de um trabalho científico consistente. O polietileno de baixa densidade foi escolhido, pois este polímero apresenta uma série de dificuldades técnicas de re-processamento, uma vez que sua viscosidade aumenta consideravelmente quando degradado. Desta forma, procurou-se desenvolver uma tecnologia eficiente, que venha contribuir para melhorar sua re-utilização.

2.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Degradação Polimérica

A degradação de polímeros provoca mudanças indesejáveis em suas propriedades quando exposto em uso, como por exemplo: amarelamento, fissuramento, fragilização, migração de plastificante, etc.. Por outro lado existem situações em que a degradação é desejada, como no caso de mastigação de borracha, reações de acoplamento em compósitos, polímeros biodegradáveis, etc. Em que a degradação é desejável e até desejável [FECHINE, 1998].

A degradação de polímeros é iniciada por diversos mecanismos, como exemplo: calor, oxigênio, radiação e microorganismos. Estes fatores levam à formação de produtos oxidáveis, especialmente grupos carbonilas, que, juntamente com cisões moleculares, causam mudanças indesejáveis em suas propriedades [TORIKAI, 1994], podendo causar falhas prematuras e tornando o produto inadequado para uso [HULME & MILLES, 1994].

Durante a exposição à radiação UV, ou a temperaturas elevadas acredita-se que a degradação concentre-se nas regiões não-cristalinas. Isto porque o oxigênio difunde-se com mais facilidade na região amorfa, enquanto o mesmo não penetra no interior dos cristais. As reações básicas da degradação oxidativa serão descritas posteriormente.

A degradação e os processos oxidativos tipicamente são manifestados pela relação entre o tipo de exposição e conseqüentes mudanças em suas propriedades específicas [BENACHOUR & ROGERS, 1981]. Os efeitos degradativos podem, por exemplo, levar a descoloração, fissura, perda de brilho, erosão e perda de resistência à tração e extensibilidade [ALLEN, 1995].

As mudanças químicas podem envolver a formação de grupos funcionais específicos para um tipo particular de polímero onde as taxas podem ser medidas por uma variedade de técnicas espectroscópicas que dependem da informação requerida. Há duas observações principais no espectro infra-vermelho para a maioria dos polímeros e isto sempre é usado como uma indicação rápida da taxa de oxidação. Estas são hidroxila (O-H) estabelecido na região de 3300-3600 cm^{-1} e carbonila (C=O) estabelecida na região de 1700-1800 cm^{-1} . Ambas as faixas são largas devido à formação de uma variedade de oxidrilas / peróxidos e produtos de oxidação de carbonilas. No polietileno, outras mudanças ocorrem com vinil e vinilideno [ALLEN, 1995].

As mudanças nas propriedades mecânicas podem ter diversas origens:

- i) cisão de cadeia na fase amorfa, que é o principal responsável pelo decréscimo de propriedades mecânicas;
- ii) reticulações, no qual os efeitos sobre as propriedades mecânicas são opostos aos de cisão de cadeia;
- iii) destruição cristalina que resulta em um decréscimo do módulo de elasticidade e na temperatura de fusão.

Em situações reais estes processos podem ocorrer simultaneamente [PAPET, et al., 1987].

A estabilidade foto-radiativa de polímeros sintéticos é afetado afetadas pelos seguintes fatores: história térmica, grau de cristalinidade, técnicas e condições de processamento, morfologia cristalina e mobilidade molecular [TORIKAI, 1994].

Dentre as situações onde a degradação de polímeros é desejável, a biodegradação é certamente o processo mais importante. O mecanismo da biodegradação de polímeros consiste em um processo químico em que a decomposição da matriz polimérica ocorre pela ação das enzimas produzidas pelos microorganismos [SCOTT, 1995]. O ataque enzimático nos polímeros ocorre através de reações na presença de oxigênio e umidade, que provoca cisão de cadeia na matriz polimérica. Para que o polímero seja degradado pelo ambiente é necessário meios apropriados, por exemplo: presença de oxigênio atmosférico, nutrientes, etc. [JELLINEK, 1978]. Pode-se tornar um polímero biodegradável, por exemplo, pela mistura de polietileno com amido de milho e outros aditivos que tem a finalidade de deixar o polímero mais sensível à foto-oxidação e à oxidação térmica, iniciando as reações degradativas, quando exposto ao uso [ANDERSON, et al., (1995) e ERLANDSSON, et al., 1997].

2.3 – Processos Foto-degradativos

2.3.1 – Absorção da luz por polímeros

Mecanismos de fotoreação em polímeros são classificados em dois tipos principais que dependem do maneira de absorção de luz. O primeiro tipo de mecanismo (Classe A) é baseado na absorção da luz pelas impurezas. Estes polímeros contêm impurezas, como resíduos de monômero e de catalisadores, produtos de degradação térmica ou mesmo alguns tipos de aditivos. Estão incluídos nesta classe as poliolefinas, poliamidas alifáticas, polidienos, poliacrílicos, poliestirenos, poli(vinilálcool), poliésteres alifáticos, poliéteres e poliuretanos. O segundo tipo de mecanismo (Classe B) baseia-se na absorção direta de radiação solar por unidade ou grupos que formam parte da constituição química básica do polímero. Fazem parte desta classe os poliésteres aromáticos, poliamidas, uretanos aromáticos, óxidos de polifenileno, policarbonatos e resinas fenólicas.

Os espectros de absorção de vários polímeros do tipo A, quando estão em forma de filmes, se estendem próximo à faixa correspondente à radiação ultravioleta do espectro solar. Esta absorção é devido aos efeitos difundidos pelos cristais em filmes poliméricos e reflexões de superfície. Considera-se que a energia solar na faixa de comprimento de onda 300-400nm seja suficiente para quebrar as ligações químicas na maioria dos polímeros. Porém, considerando a primeira lei da fotoquímica, a luz deve ser absorvida para ocorrer uma reação fotoquímica. Na verdade, considera-se que as transições principais em termoplásticos alifáticos (ocorrendo em ligações simples tais como C-H, C-C, C-Cl, C-O, C-N, etc.), não devem, em teoria, absorver o espectro da luz solar em um comprimento de onda

maior que 290nm. Como este é o limite inferior de comprimento de onda que atinge a superfície terrestre, isto implica que sua degradação e/ou oxidação é devido a absorção da luz através de impurezas e cromóforos.

O efeito da radiação solar nos materiais poliméricos envolve um complexo jogo de influências ambientais externas e, conseqüentemente, define as terminologias dos processos envolvidos conforme apresentado a seguir [ALLEN, 1995]:

2.3.2 – Fotólise ou Fotodegradação

O termo fotólise é freqüentemente reservado para reações de cisão provocadas na cadeia principal do polímero, como resultado de absorção direta da luz pelo polímero em lugar das impurezas, grupos funcionais ou impurezas casuais. Na verdade, a natureza da energia usada é importante neste processo, quando considera-se as propriedades de absorção de materiais poliméricos. Assim, a região do comprimento de onda entre 290-350nm, que é a faixa da radiação solar que alcança a superfície do planeta terra, é considerada crítica pois afeta a estabilidade de muitos materiais poliméricos. Para comprimento de onda acima de 350nm, as fotoreações em polímeros normalmente ocorrem lentamente. Sob estas condições, grupos hidroperóxidos ainda continuarão a absorver energia e os processos de cisão de cadeia serão mínimos [ALLEN, 1995].

O termo fotodegradação define reações que ocorrem na presença de oxigênio [ALLEN, 1995], pela ativação das moléculas através da absorção de luz pelo polímero ou impurezas presentes [RABEK, 1995].

2.3.3 – Foto-oxidação

A foto-oxidação é um processo que envolve irradiação na presença do oxigênio atmosférico [ALLEN, 1995]. Em geral os mecanismos envolvidos na foto-oxidação de polímeros são os de radicais livres. De fato, em praticamente todos os casos, eles são semelhantes aos processos que acontecem na degradação termo-oxidativa. As diferenças principais ocorrem na etapa de iniciação e na natureza dos produtos de oxidação [ALLEN, 1995].

Na degradação foto-oxidativa de quase todos os polímeros os mecanismos de reação que podem ser considerados são os seguintes:

1. Iniciação \mapsto formação de radicais livres;
2. Propagação \mapsto reação dos radicais livres do polímero com oxigênio atmosférico, formando radicais peróxidos e radical secundário que resulta em cisão de cadeia;
3. Terminação \mapsto os diferentes radicais livres formados reagem ente si resultando em reticulações ou produtos não radicalares [RABEK, 1995].

Iniciação:	$\text{RH} \xrightarrow{\text{UV}} \text{R}^\bullet + \text{H}^\bullet$
Propagação:	$\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROO}^\bullet$ $\text{ROO}^\bullet + \text{R}'\text{H} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{R}'^\bullet$
Ramificação:	$\text{ROOH} \xrightarrow{\text{UV}} \text{RO}^\bullet + \bullet\text{OH}$ $2\text{ROOH} \longrightarrow \text{ROO}^\bullet + \text{RO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ $\text{RO}^\bullet + \text{RH} \longrightarrow \text{ROH} + \text{R}^\bullet$
Terminação:	$\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \longrightarrow$ $\text{ROO}^\bullet + \text{R}^\bullet \longrightarrow$ $\text{ROO}^\bullet + \text{ROO}^\bullet \longrightarrow$ <div style="text-align: right; padding-right: 20px;">produtos inertes</div>

Figura 1. Reações básicas da fotodegradação.

2.3.4 – Degradação Fototérmica-oxidativa

Um terceiro tipo de reação surge quando a degradação ou oxidação do polímero são induzidas fotoquimicamente em elevada temperatura, mas abaixo da temperatura necessária para a decomposição puramente térmica. Este processo é chamado degradação oxidativa fototérmica. O limite superior da temperatura normalmente é restrito às condições de exposições ambientais. Entretanto, deve-se

notar que as temperaturas da superfície podem exceder freqüentemente 100°C em condições climáticas quentes. Diversos polímeros começam a degradar à temperaturas de 60°C por períodos de vários meses. Estes processos podem alterar significativamente a cinética e mecanismos das reações de foto-oxidação.

2.3.5 – Fotohidrólise

O quarto tipo de processo envolvido na degradação é a fotohidrólise, que ocorre na presença de umidade alta. Isto é particularmente importante para polímeros como o poli(tereftalato de etileno) PET, onde a luz também pode catalisar as reações de esterificação [ALLEN, 1995].

2.4 – Degradação do Polietileno

Teoricamente, o polietileno deveria ser foto-estável pelo que apresenta sua estrutura molecular $\sim(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ [RABEK, 1995], isto porque não apresenta os vários fatores que afetam a estabilidade fotodegradativa do polietileno, por ex.: grupos absorvedores de luz UV, foto-iniciadores, carbonos terciários, etc. [TORIKAI, et al., 1990]. Entretanto, pelos inúmeros problemas que se tem em aplicações industriais, é fato comum que o polietileno comercial não é foto-estável. A fotodegradação deste material ocorre através de impurezas presentes internamente e externamente (cromóforos foto-absorvedores de radiação) que são formados durante a síntese ou durante o processamento. Estas impurezas como grupos hidroperóxidos e carbonilas, iniciam as reações degradativas via radicais livres.

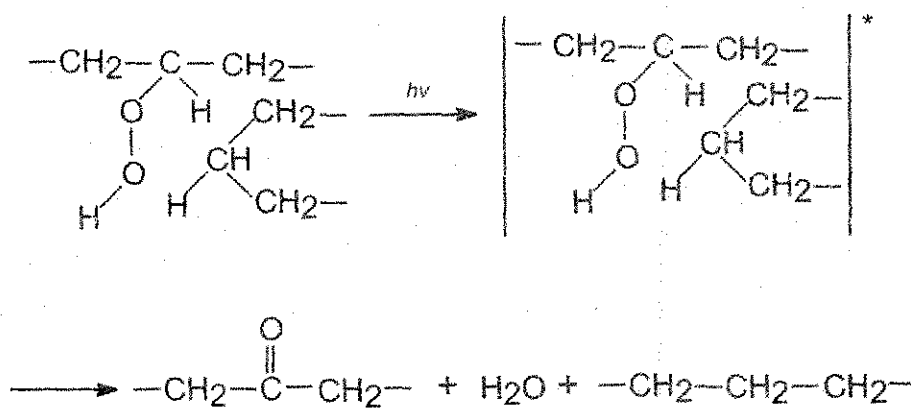
A foto-oxidação de filmes de polietileno de baixa densidade, consiste basicamente de duas partes:

- 1- foto-oxidação das camadas superficiais, envolvendo principalmente reações de oxidação através de radicais livres;
- 2- foto-oxidação no interior, envolvendo foto-reações de radicais peroxi e radicais emparelhados.

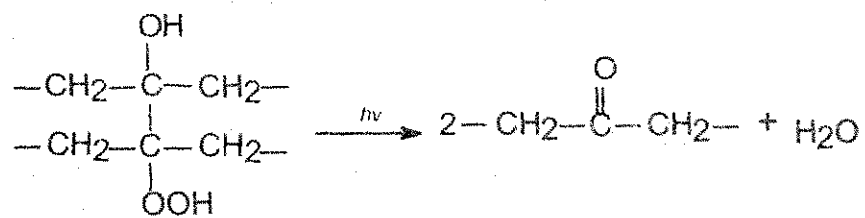
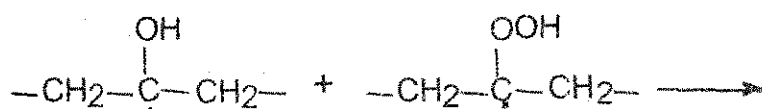
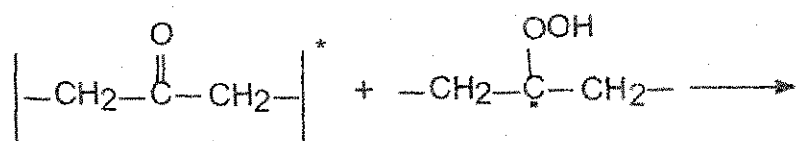
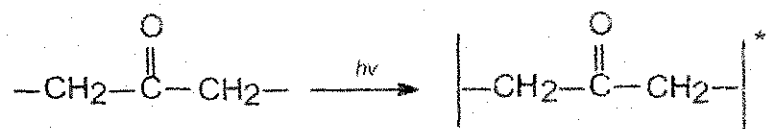
Os principais produtos da foto-oxidação de polietileno são hidroxilas (OH), carbonila (C=O) e grupos vinílicos (-C=C-). Grupos trans-vinileno são formados em pequenas quantidades.

Diferentes mecanismos foram propostos para explicar a formação de grupos carbonila [RABEK, 1995]:

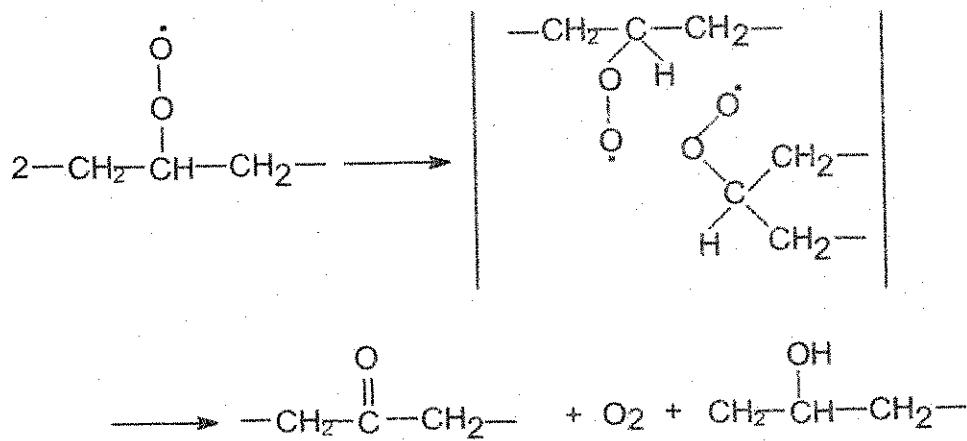
1. fotólise de hidroperóxidos isolados de acordo com o estado de transição do sexto membro;



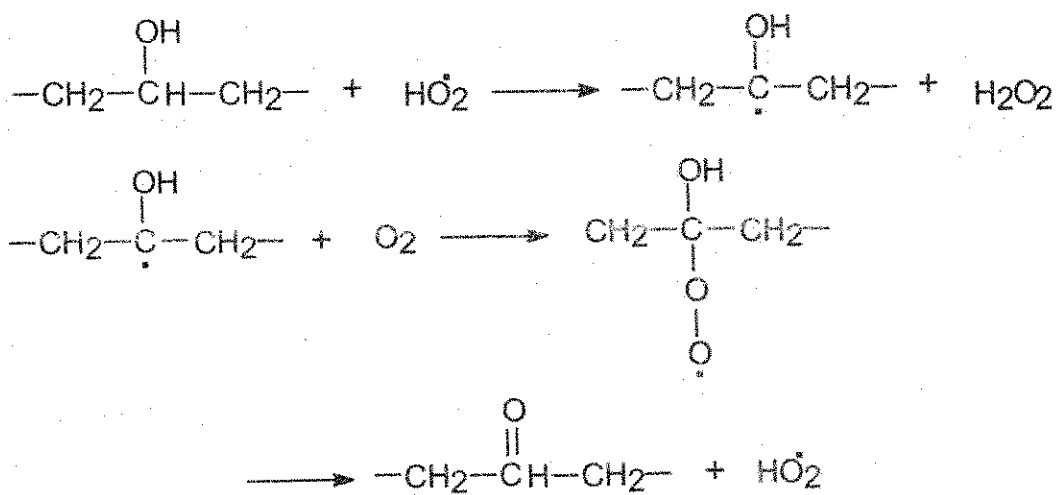
2. reações de grupos carbonila com grupos hidroperóxido;



3. reações bimoleculares de radicais peróxidos secundários;



4. oxidação via radical livre de grupos hidroxila secundários;

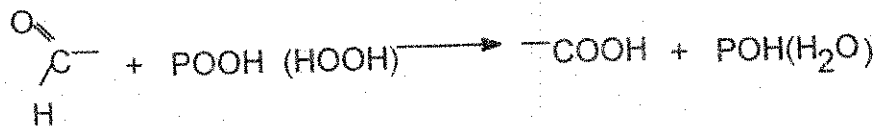
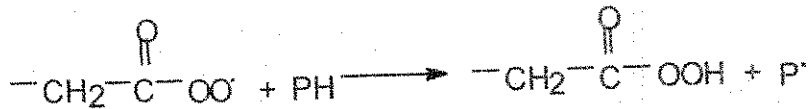
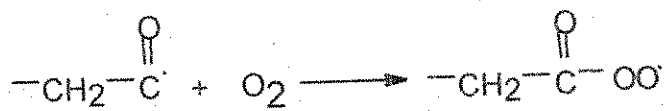


Vários mecanismos tem sido propostos para explicar a formação de grupos carboxílicos:

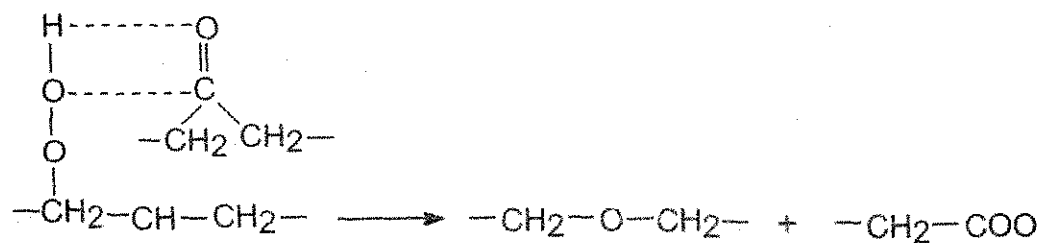
1. reações Norrish Tipo I:



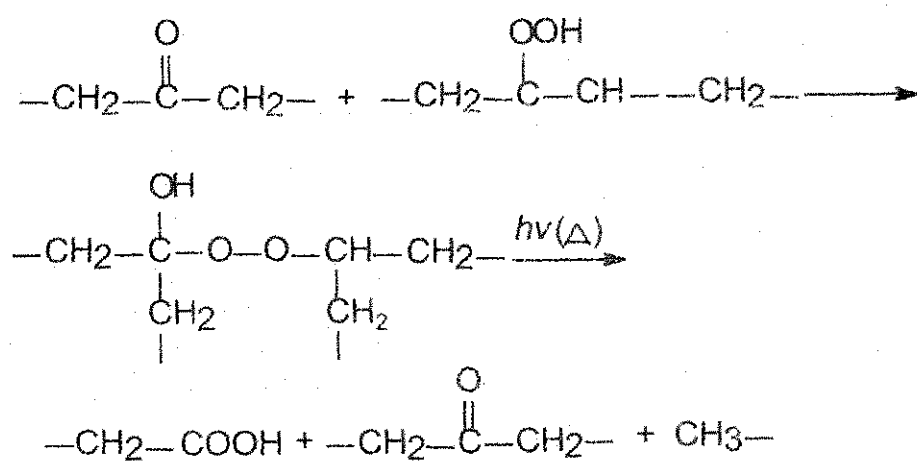
Seguido de reações secundárias:



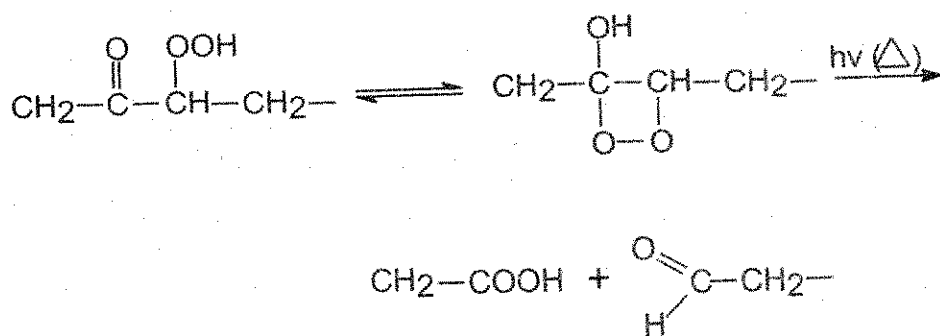
2. grupos carbonil reagindo com grupos hidroperóxidos;



3. pela formação de peroxi-metal;

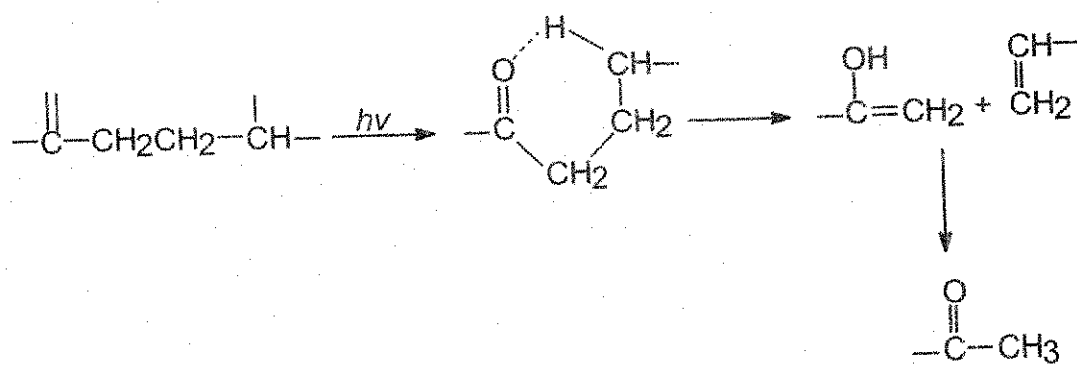


4. pela decomposição de α -metohidroperóxidos.

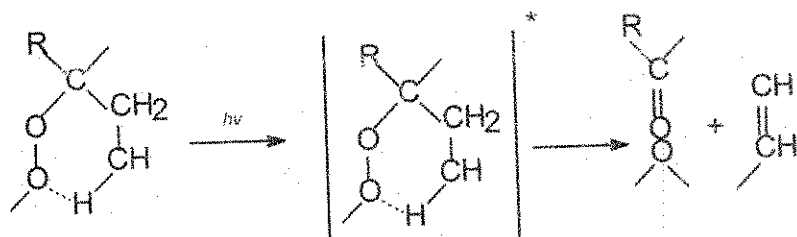


Grupos vinil são obtidos em poliolefinas degradada pela radiação UV através das seguintes reações:

1. reação Norrish tipo II;

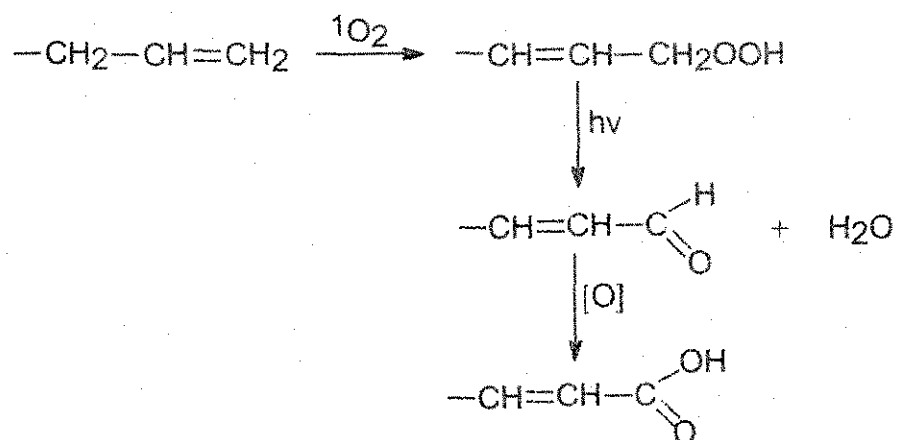


2. pela decomposição intramolecular de hidroperóxidos terciários;

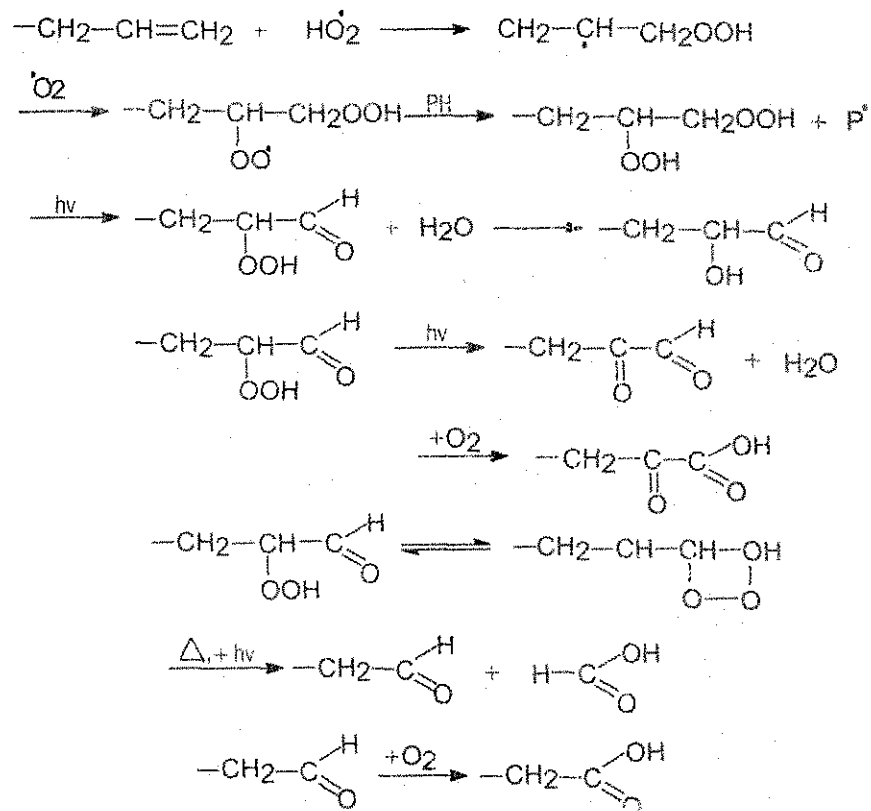


Alguns grupos vinílicos são mais reativos que grupos carbonilas e grupos carboxílicos, podendo desaparecer durante a radiação ultra-violeta pelas seguintes reações:

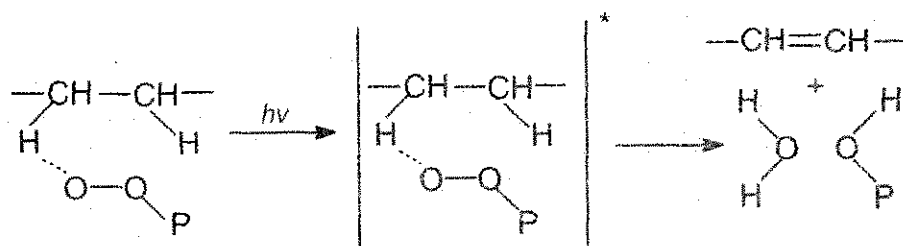
1. reação com o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$);



2. reações com radicais livres [RABEK, 1995].



Grupos trans-vinileno podem ser formados diretamente por grupos hidroperóxidos quando clivados com radicais hidroperóxidos:



O crescimento das insaturações trans-vinileno implica que estruturas de cetonas α,β -insaturadas e aldeído existam em polietilenos foto-irradiados. Entretanto, as bandas de absorção de cetonas α,β -insaturadas e aldeído (na região de 1695 cm^{-1}) não foram observadas por espectroscopia FTIR. Elas podem sofrer isomerização formando grupos β,γ -insaturados, os quais sofrem fotólise por reações Norrish tipo I e II [RABEK, 1995].

Os resultados obtidos por FECHINE & RABELLO, (1998) sobre o efeito do tempo de envelhecimento natural no índice de fluidez do PEBD indicaram que este parâmetro é afetado consideravelmente (Figura 2), diminuindo para valores próximos de zero seguindo-se uma recuperação parcial após 30 semanas de exposição. A redução no MFI sugere que este polímero sofreu reações de reticulação durante o período de exposição, que dificulta o escoamento durante o ensaio. Este tipo de comportamento do PEBD assume grande importância na reciclagem. Peças que tem como base este polímero são usualmente expostas ao ambiente natural e, quando recicladas, tem grandes dificuldades de processamento. De fato, este é o principal problema encontrado na reciclagem do polietileno de baixa densidade.

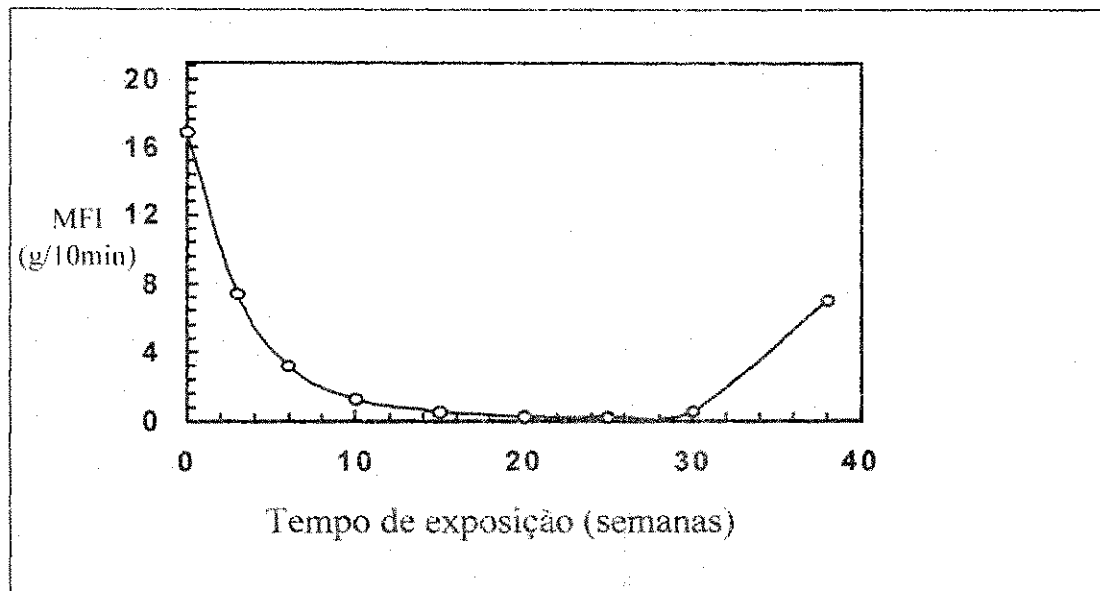


Figura 2. Efeito do tempo de exposição no MFI do PEBD [FECHINE & RABELLO, 1998].

TORIKAI, et al., (1990) analisaram a fotodegradação e os fatores que afetam a foto-estabilidade do polietileno. As amostras de 0,03mm de espessura com diferentes densidades sofreram foto-irradiação por lâmpadas de mercúrio ($\lambda \geq 250$ nm) em exposição no vácuo e no ar. O processo fotodegradativo foi caracterizado por espectroscopia nas regiões ultravioleta e no infra-vermelho, pelas propriedades mecânicas e também pela formação de gel. No vácuo, a quantidade de gel formado aumenta na região amorfa, enquanto no ar diminui a formação de gel; isto foi atribuído a competitividade das reações dos radicais que levam a oxidação por cisão de cadeia. Durante o processo foto-oxidativo no ar a taxa de formação de grupos carbonilas são mais favoráveis em amostras de polietileno de baixa densidade e com polietileno linear de baixa densidade, e menos favoráveis para o polietileno de alta densidade. Observou-se também que os produtos oxidativos formados aumentam com a diminuição da densidade dos PE'S.

XINGZHOU (1997), estudou os efeitos provocados pelo comprimento de onda sobre a sensibilidade de filmes de PEBD com 100 μ m de espessura expostos à radiação UV. Durante o período de exposição observou-se aumento nas bandas de absorção dos grupos: hidroxila, carbonila e trans-vinileno. Através das medidas das bandas de absorção do grupo carbonila observou que as amostras foram degradadas em uma faixa 260-380nm. Porém o intervalo que provoca maiores mudanças encontra-se entre 260-380nm.

PAPET et al., (1987) estudaram as mudanças morfológicas durante a degradação radioquímica do PE. As amostras de polietileno de baixa densidade utilizadas foram de nível industrial, livres de aditivos. As amostras foram expostas em um reator com emissão de radiação de 0,69 Gy/s, no ar a uma temperatura de 20 °C por períodos de até 400 horas e caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e infravermelho. A formação de produtos oxidativos, que caracterizam modificações morfológicas do polietileno é mais significativo na zona superficial das amostras, isto é atribuído a uma maior difusão de oxigênio, enquanto na zona central a velocidade de oxidação é baixa, conseqüentemente os produtos oxidativos são pouco observados.

ERLANDSSON et al., (1997) estudaram os efeitos da termo-oxidação em amostra de PEBD com pró-oxidante, expostas à oxidação térmica, em temperaturas de 95 °C e 65 °C e também expostas à radiação foto-oxidativa. Os autores concluíram que o PEBD contendo um pró-oxidante forma reticulações quando exposto à radiação UV, enquanto cisões de cadeia são observadas quando exposto à elevadas temperaturas.

2.5 – Técnicas de Exposição Artificial

A exposição artificial em que se usa fontes geradoras de radiação ultravioleta (UV), é utilizada porque os processos naturais são muito lentos [DE PAOLI, 1995]. Em algumas situações pode-se conseguir simular de maneira satisfatória as condições ambientais. Diversas fontes geradoras de radiação UV são utilizadas, onde cada uma tem suas próprias características, por exemplo: arco de carbono, arco de xenônio e lâmpadas fluorescentes podem apresentar algumas vantagens [DAVIS & SIMS, 1983]. A utilização de lâmpadas fluorescentes, que emitem radiação UV que coincide satisfatoriamente com a radiação solar na superfície terrestre, apresenta baixo consumo de energia, baixo custo e possibilidade de expor um grande número de amostras [RABELLO & WHITE, 1997a].

A utilização do arco de carbono tem o problema de apresentar baixa vida útil (cerca de 24 horas) e não possui boa correlação com a radiação solar. O arco de xenônio possui uma melhor correlação com a radiação solar, está disponível em diversos tipos e possui uma vida útil de ~2000 horas [RABEK, 1995].

Os procedimentos de exposição em laboratório são muito mais comuns do que a exposição natural em virtude principalmente da maior rapidez na obtenção dos resultados e na possibilidade de se comparar amostras expostas em períodos de tempo diferentes [FECHINE & RABELLO, 1998].

Outra técnica de exposição artificial bastante difundida entre os pesquisadores que estudam mudanças nas propriedades do polietileno é a degradação provocada pela radiação gama. Uma das mais importantes mudanças provocada pela radiação iônica em polietileno é a formação de reticulações entre as

cadeias, provocando mudanças nas propriedades dos materiais. [HIKMET & KELLER, 1987]. As reticulações ocorrem preferencialmente na fase amorfa [KACAREVIC-POPOVIC et al., 1996].

2.6 – Caracterização Degradativa

Diferentes técnicas existem para avaliar a suscetibilidade degradativa de um material polimérico. Estas técnicas monitoram mudanças físicas, químicas ou mecânicas ocorridas em períodos de processamento, uso e manipulação do polímero [KARLSSON & ALBERTSSON, 1995]. Obviamente a validade destas técnicas dependem da natureza e do tipo de degradação que sofre cada tipo de material.

Técnicas de caracterização que não alteram a estrutura do polímero são freqüentemente preferidas uma vez que elas limitam o número de espécies requeridas e, porque a mesma espécie pode ser re-caracterizada. Por exemplo, a técnica de FTIR tem a vantagem de permitir que os estágios de deterioração sejam detectados e assim reduzir o tempo requerido para avaliar a taxa de fotodegradação [DAVIS & SIMS, 1983].

O esquema da Figura 3 mostra as análises disponíveis para acompanhar mudanças que ocorrem durante a degradação.

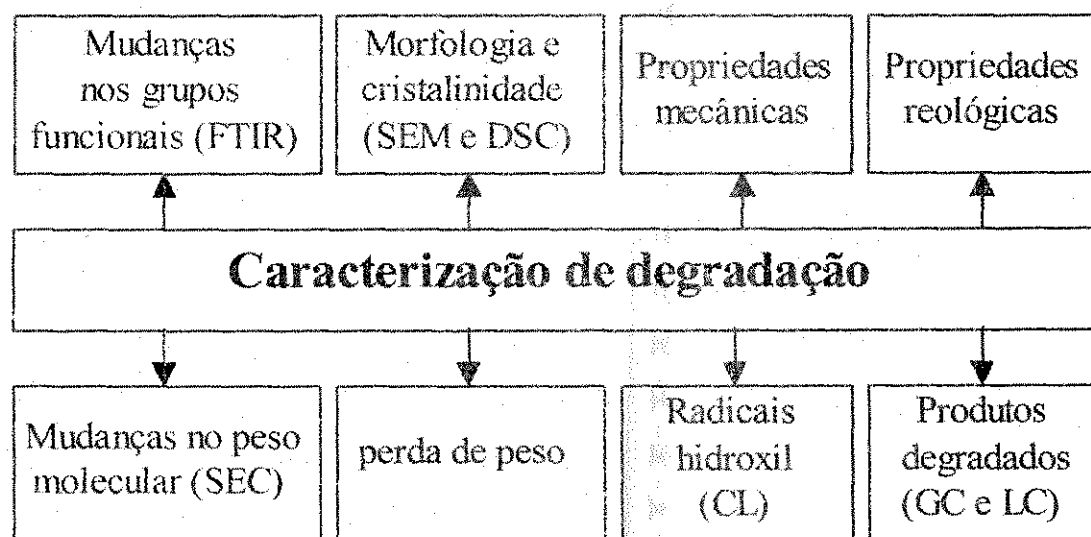


Figura 3. Técnicas para caracterização da degradação polimérica [KARLSSON & ALBERTSSON, 1995].

O método mais direto de avaliar a degradação provocada pela radiação nos materiais poliméricos é utilizar técnicas de absorção de oxigênio, ou produtos oxidativos formados [SCHEIRS, et al., 1995].

A determinação das propriedades mecânicas de um material é realizado por meio de vários ensaios. Geralmente esses ensaios são destrutivos, pois promovem a ruptura, fragilidade ou inutilização das amostras empregadas nas análises. Durante o processo fotodegradativo sofrido pelos materiais poliméricos quando submetidos a ação das intempéries ocorrem mudanças em suas propriedades tênses as quais podem ser identificadas por testes mecânicos, que são técnicas básicas para caracterizar tais modificações. Geralmente os resultados obtidos são em termos de resistência à tração e deformação na ruptura [DAVIS & SIMS, 1983]. CHINELATO, et al., (1995). Também encontra-se estudos que combinam os testes mecânicos de resistência à tração e deformação na ruptura com análise de

microscopia eletrônica de varredura (MEV), que serve para observar as fraturas provocadas nos polímeros durante o período de exposição [RABELLO & WHITE, 1997b]. Muitos estudos tem sido reportados usando propriedades tênses para caracterizar os efeitos provocado pelo tempo e temperatura sobre a oxidação térmica [UZOOMAH & UGBOLUE, 1996].

A taxa de foto-oxidação pode ser acompanhada pelas modificações na estrutura química como por exemplo, pelo concentração dos grupos carbonila. Estas modificações podem ser observadas qualitativamente ou quantitativamente por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [SATOTO, et al., 1997; ERLANDSSON, 1997 & TORIKAI, 1994]. FECHINE & RABELLO (1998) utilizaram FTIR para quantificar o índice de vínila (IV) formados na fotodegradação do polietileno envelhecido em condições de exposição natural. Uma atração principal da técnica é que ela é capaz de identificar e depois quantificar perda ou formação de grupos funcionais particulares [DAVIS & SIMS, 1983]. SMEDBERG, et al., (1997) investigaram as propriedades de reticulações de PEBD insaturado. Os picos foram acompanhados por medidas quantitativas de FTIR: vinil (909 cm^{-1}), vinilideno (890 cm^{-1}) e transvinileno (965 cm^{-1}). Outros pesquisadores utilizaram espectroscopia UV-Vis para mostrar que alguns processos ocorrem simultaneamente (degradação, oxidação e formação de cromóforo) [KACZMAREK, et al., 1998].

Análise de cromatografia de permeabilização em gel (GPC), atualmente chamada de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) tem substituído medidas de viscosidade de solução. Certamente o desenvolvimento desta técnica tem possibilitado a informação detalhada sobre o peso molecular de polímeros degradados [MURTY, et al., (1998); KACZMAREK, et al., (1998); SMEDBERG,

et al., (1997); HULME & MILLS, (1994); TURTON & WHITE, (1998)]. Outros pesquisadores utilizaram este tipo de caracterização para acompanhar quantitativamente o mecanismo de degradação provocado no polímero, através da formação de reticulações ou cisão de cadeia [SÁNCHEZ & ESTRADA, (1996) e QAYYUM & WHITE, (1987)], e também confirmar e verificar a natureza de degradação [RABELLO & WHITE (1997a)]. Uma outra técnica para estimar os efeitos no peso molecular é através de medida indireta de índice de fluidez (MFI) [FECHINE & RABELLO, 1998].

A caracterização térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC), fornece informações a respeito de mudanças morfológicas, temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de oxidação (T_{ox}), etc. [PAPET, et al., 1987; SATOTO, et al., 1997; MUNARO, et al., 1998; LOULTCHEVA, et al., 1997 e FECHINE & RABELLO, 1998]. Como vantagens desta técnica tem-se equipamentos utilizados de fácil manuseio e necessita-se de pouca quantidade de material [UNGAR, 1980; KACAREVIC-POPORIC, et al., 1997].

Existem diversos tipos de compostos de baixo peso molecular que podem estar presentes nos polímeros, por exemplo: traços dos monômeros, solventes e iniciadores, diferentes aditivos e naturalmente os produtos formados pela degradação. Os compostos de baixo peso molecular podem interagir com o ambiente criando problemas nas propriedades dos materiais. As análises de cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida (LC) juntamente com espectroscopia de massa (MS) são métodos mais apropriados para identificar (ou quantificar) compostos de baixo peso molecular. Frequentemente é necessário

A necessidade de desenvolver materiais com boa relação propriedades/custos tem resultado no estudo da viabilidade e conveniência de utilização de cargas não convencionais. O custo da carga e o seu efeito no preço final afeta fortemente sua escolha, tornando-as indispensáveis para muitos materiais plásticos [MORALES & WHITE, 1988].

2.8 – Efeito de Cargas na Degradação Polimérica

A utilização de cargas orgânicas ou inorgânicas pode provocar mudanças no comportamento degradativo, podendo ter dois efeitos distintos: acelerar ou inibir os diferentes processos degradativos que ocorrem nos polímeros [BRYK, 1991]. A eficiência do sistema é controlada pela combinação do mecanismo de reação e de possíveis novas interações químicas entre os compostos. Quando a carga acelera a degradação pode-se obter polímeros fotodegradáveis ou biodegradáveis, neste caso, é necessário que a carga utilizada apresente grupos susceptíveis à fotodegradação deixando o polímero mais sensível às reações degradativas [KARLSSON & ALBERTSSON, 1995]. As cargas também podem atuar como retardadores dos processos degradativos. Isto geralmente ocorre quando possui sítios ativos que reagem com os radicais livres do polímero [CHINELATO & AGNELLI, 1995]. Outras formas de estabilização são pela redução da difusão de oxigênio para o interior da amostra e pelo bloqueio da radiação ultravioleta. Para que ocorra degradação é necessário basicamente a presença de radiação UV e oxigênio, e como no interior da amostra há escassez de oxigênio os efeitos das intempéries são minimizados as perdas nas propriedades dos compósitos [BARROS & RABELLO, 1998].

Em muitas aplicações, os compósitos poliméricos são utilizados para aumentar a temperatura de distorção térmica (HDT) e, assim, os produtos podem ser utilizados por tempos prolongados em temperaturas elevadas. Nestas condições a possibilidade de ocorrência de degradação térmica pode ser bastante significativa, comprometendo o desempenho da peça. Os íons metálicos presentes em algumas cargas aceleram consideravelmente a degradação térmica da matriz polimérica, provocando perdas de propriedades [SOUSA & RABELLO, 1999].

3.0 – METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos como foram preparadas as amostras, exposição e ensaios experimentais desenvolvidos neste trabalho de pesquisa.

3.1 – Materiais

3.1.1 – Polímero

O material utilizado como matriz foi o polietileno de baixa densidade (PEBD) do tipo G-803, fornecido pela Politeño (Camaçari-BA). Este “grade” comercial não contém aditivos foto-estabilizantes. As propriedades físico-mecânicas estão descritas na tabela 01, conforme catálogo técnico do fabricante.

Tabela 01. Propriedades físico-mecânicas do PEBD G-803.

Propriedades	Método ASTM	Valor	Unidade
MFI (2,16Kg/190°C)	D 792	30,0	g/10min
Temperatura de fragilidade	D 746	-30	°C
Ponto de amolecimento Vicat	D 1525	85	°C
Resistência à tração	D 638	8,9	MPa
Alongamento na ruptura	D 638	150	%

3.1.2 – Carga Mineral

A carga utilizada neste estudo foi a atapulgita, fornecida pela União Brasileira de Mineração (UBM), Campina Grande-PB. Esta carga foi utilizada sem sofrer tratamento físico-químico prévio, caracterizada quimicamente por RAMOS (1994), conforme mostra a tabela 02.

Tabela 02. Análise química da atapulgita [RAMOS, 1994].

Componentes	(%)
Óxido de magnésio (MgO)	5,45
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	12,49
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,12
Óxido de silício (SiO ₂)	58,72
Óxido de cálcio (CaO)	traços
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,03
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	3,86
Perda ao rubro	18,30
Resíduo insolúvel	0,38

A atapulgita foi passada em peneira ABNT nº 140 (0,105mm) e, em seguida, colocada em estufa a uma temperatura de ~ 110 °C por um período de 48 horas, para perda de umidade.

3.2 – Confeção das Amostras

O método utilizado para preparação das amostras foi moldagem por compressão em prensa hidráulica uniaxial, com capacidade máxima de 15 toneladas. Utilizou-se placas de 2mm de espessura, medindo 7,0cm de largura e 11,7cm de comprimento, isolados por folhas finas de alumínio recobertas com um desmoldante à base de silicone. Após um pré-aquecimento de 3min, a uma temperatura de $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, foi aplicada uma pressão de ~ 150 Kg/cm² por 3min. Em seguida, os moldes foram retirados e resfriados à temperatura ambiente por ventilação forçada.

As amostras utilizadas na caracterização mecânica foram cortadas nas seguintes dimensões: largura de 1,2 cm e comprimento de 11,0 cm.

3.3 – Mistura com o pró-oxidante

A incorporação da atapulgita ao PEBD foi realizado em um misturador aberto de cilindros a uma temperatura de $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, acompanhado de um controle do tempo na adição do PEBD e da Atapulgita como mostrado na tabela 03, no qual foi rigorosamente seguido na preparação de todas as composições.

Tabela 03. Controle do tempo de permanência da mistura PEBD/atapulgita em misturador aberto de cilindros.

0-2 minutos	2-3 minutos	3-6 minutos	6-7 minutos
Pré-aquecimento do PEBD com cilindros parados	Acionamento do motor, adição da atapulgita	Homogeneização	Remoção do compósito

3.4 – Exposição dos Corpos de Prova

3.4.1 – Exposição à Radiação Ultravioleta

A exposição dos corpos de prova foi realizada por envelhecimento artificial em laboratório utilizando-se um dispositivo equipado com duas lâmpadas fluorescentes de 40W, fornecidas pela Philips, com geração de energia entre 280 e 350nm. As amostras foram expostas para absorverem radiação ultravioleta (UV) por períodos de até 1850 horas, em ambiente climatizado com temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. A Figura 4 mostra o dispositivo utilizado para exposição.

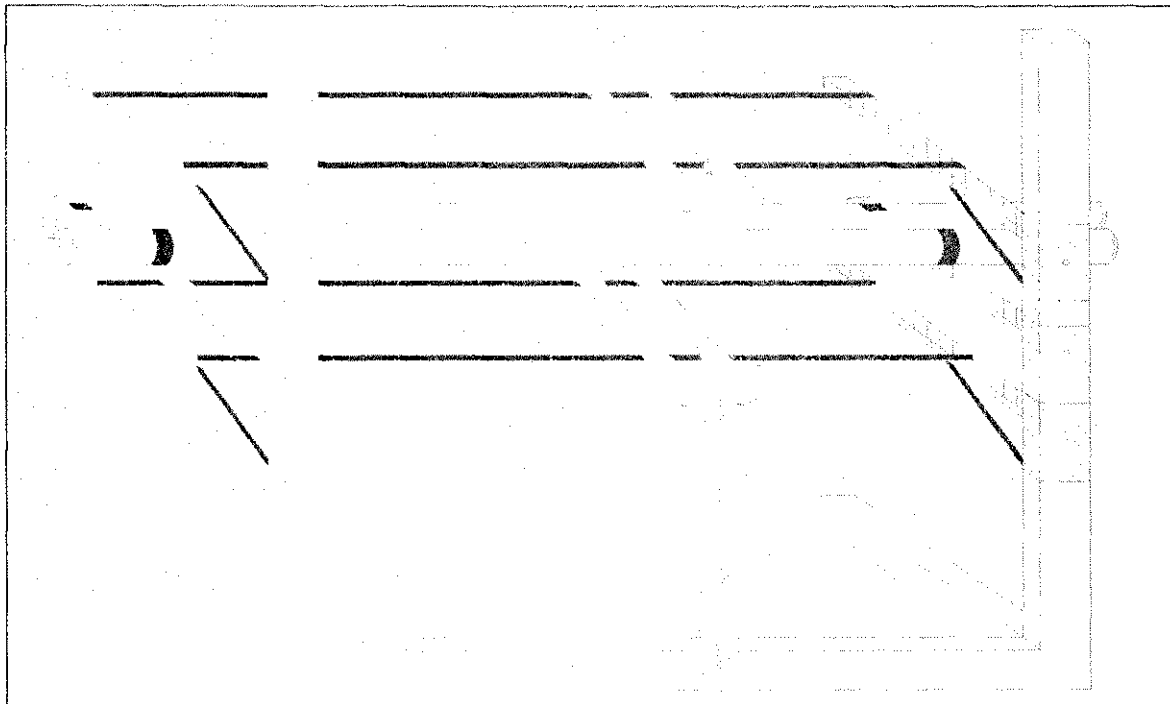


Figura 4. Dispositivo utilizado para exposição de radiação UV.

3.4.2 – Exposição Térmica

A exposição térmica foi realizada em estufa com circulação forçada de ar, com temperatura de $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por períodos de até 380 horas.

3.5 – Ensaio Experimentais

3.5.1 – Medida de Índice de Fluidiez

Os testes de índice fluidiez foram a principal caracterização neste estudo, realizado em um Plastômetro DSM, sob condições controladas (temperatura de $190^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ e peso de 2,16Kg). Todos os ensaios foram realizados após um

tempo fixo de 01 minuto para pré-aquecimento. Esta padronização foi necessária para evitar flutuações de decomposição térmica nas amostras.

3.5.2 - Ensaio Mecânicos

Durante o processo fotodegradativo do polietileno de baixa densidade ocorrem mudanças em suas propriedades, as quais, podem ser identificadas pela caracterização mecânica. Os testes mecânicos foram conduzidos em máquina universal de ensaio modelo TESTOMETRIC MICRO-350 a uma velocidade de 50mm/min.

A partir das curvas tensão/deformação obteve-se os resultados da resistência à tração e da deformação máxima nas amostras expostas à radiação UV sem a presença da atapulgita. Os resultados reportados representam valores médios obtidos em média com 06 corpos de prova para cada tipo de amostra.

3.5.3 – Observação de Fissuramento

A observação de fissuras superficiais em amostras fotodegradadas por tempos prolongados foi realizada com um scanner de mesa acoplada a um microcomputador e operando a uma resolução de 1200 dpi. Para facilitar a visualização das fissuras as amostras foram recobertas com uma tinta orgânica à base de carbono.

3.5.4 – Espectroscopia no Infra-vermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes para análise por FTIR foram preparados por uma rápida compressão a 170 °C. As amostras foram analisadas diretamente, sem que houvesse nenhuma preparação prévia. Os filmes foram limpos, e colocados no porta amostra do aparelho Espectrofotômetro BOMEM (Hortmann & Braun), MB – Séries, observadas numa faixa de 400-4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e os espectros foram obtidos depois do acúmulo de 10 varreduras.

O índice de vinila foram calculados como a razão entre as áreas referente ao grupo funcional (vinila) de 910 cm^{-1} e a área referente do pico de referência de 2030 cm^{-1} .

A Figura 5 exemplifica um espectro de uma amostra exposta à radiação UV por 216 horas.

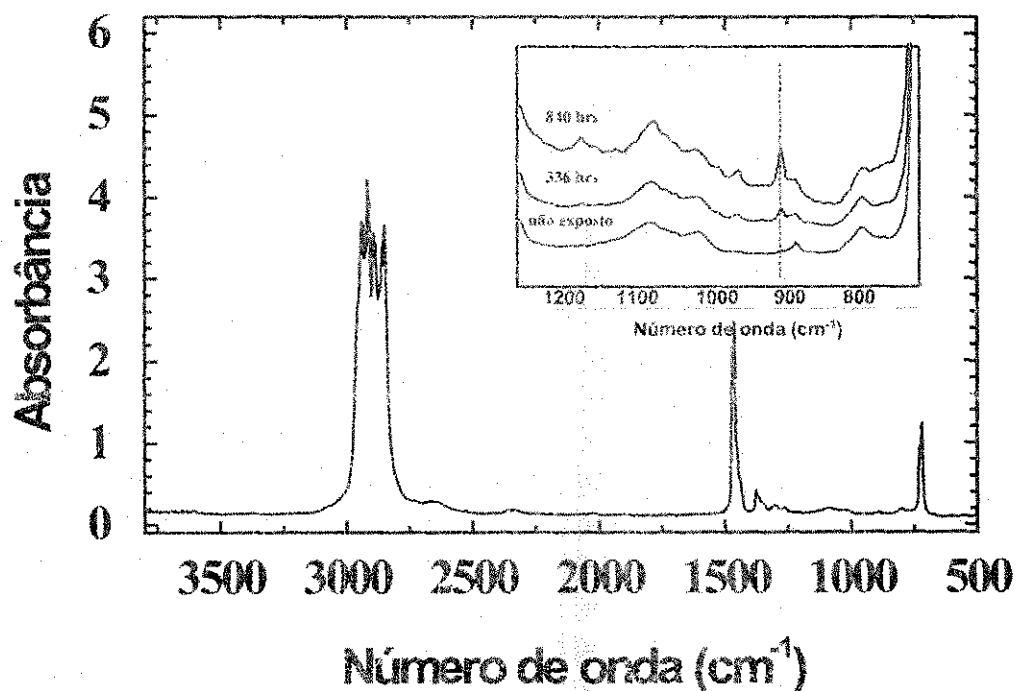


Figura 5. Espectro de uma amostra exposta à radiação UV por 216 horas. Os grupos vinil estão indicados pelas linhas tracejadas.

3.5.5 – Testes de Solubilidade

Os testes de solubilidade foram realizados utilizando um solvente orgânico (xileno) na sua temperatura de ebulição (138 °C) com o objetivo de verificar a ocorrência de reticulação no PEBD. Isto foi realizado pela proporção do material retido em filtro após 10 minutos na temperatura de teste. Embora testes quantitativos de determinação de teor de gel sejam normalmente realizados em extrator soxhlet [SPADARO, et al., 1993; KACAREVIC-POPOVIC, et al., 1997],

objetivou-se com estes experimentos apenas obter uma estimativa da fração reticulada no material degradado. Sua interpretação quantitativa, portanto, deve ser evitada. Este procedimento simplificado, entretanto tem sido utilizado por outros autores para quantificar a fração reticulada do polietileno [VALADEZ-GONZALES, et al., 1999].

3.6 – Fluxograma de Execução

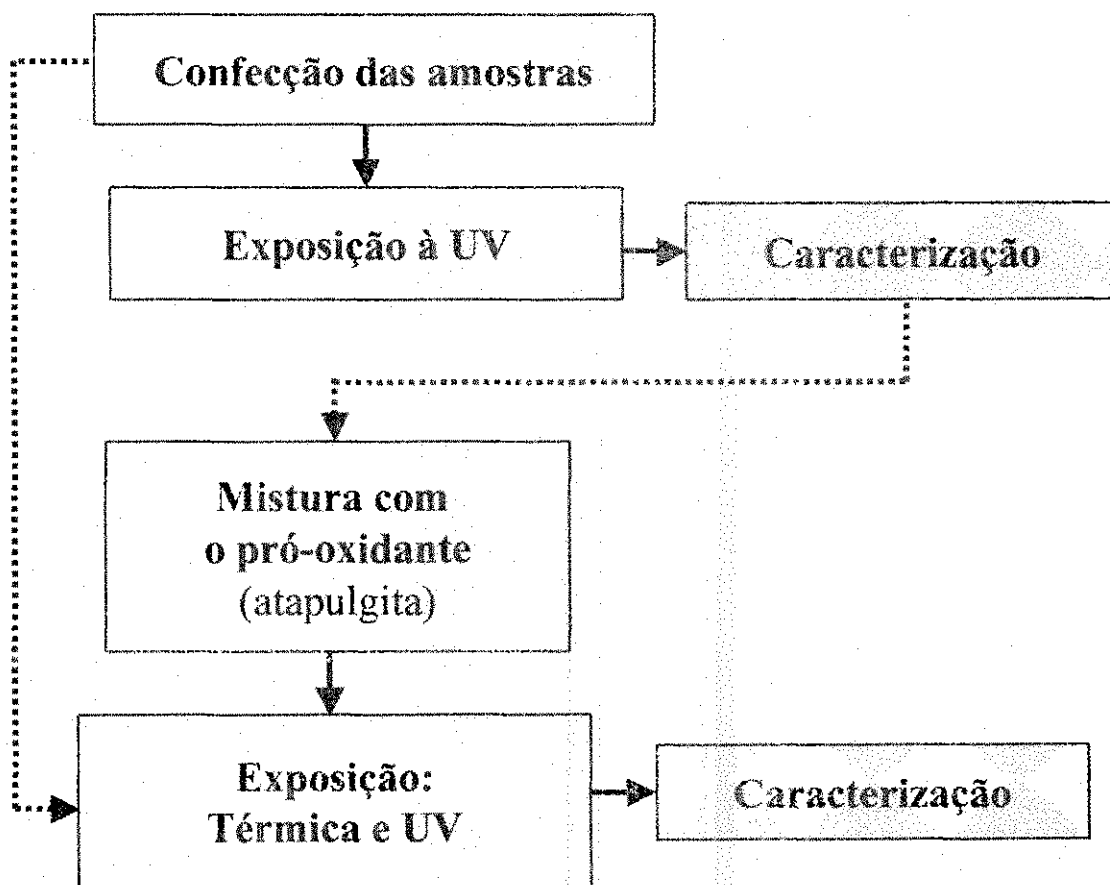


Figura 6. Metodologia de preparação, exposição e caracterização do PEBD.

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Introdução

O efeito degradativo provocado por exposição à radiação ultravioleta em amostras de polietileno de baixa densidade será apresentado neste capítulo. Os resultados obtidos serão apresentados em termos de propriedades mecânicas (resistência à tração na ruptura, deformação máxima), testes fotográficos, medida de índice de fluidez (MFI), espectroscopia no infra-vermelho com transformada de fourier (FTIR) e testes de solubilidade. Nas amostras expostas à radiação UV por 216 horas, que apresentaram MFI muito baixo, incorporou-se um pró-oxidante mineral (atapulgita) com teores de 10 e 20% em peso. Em seguida, estas amostras foram submetidas ao um envelhecimento térmico, por um período suficiente para que ocorresse a recuperação do índice de fluidez.

4.2 – Ensaio mecânicos

A resistência à tração (RT) e deformação na ruptura ($\epsilon_{máx}$) foram as propriedades mecânicas observadas em amostras de PEBD expostas à radiação ultravioleta. Os resultados estão mostrados nas Figura 7 e Figura 8.

Observa-se que os resultados, variaram pouco durante o tempo de exposição, com perdas e recuperações sucessivas. É possível que as reticulações formadas entre os carbono terciários do PEBD não influenciam nestas propriedades, isto devido , possivelmente, à competição entre as reticulações e cisões de cadeia. Estes resultados são semelhantes aos reportados por FECHINE, (1998).

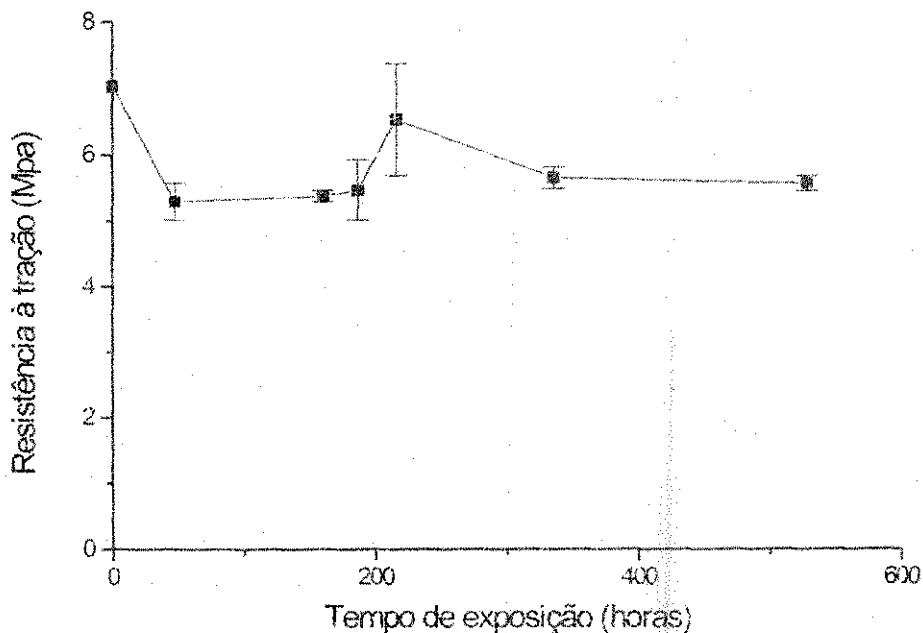


Figura 7. Efeito do tempo de exposição à radiação UV na resistência à tração do PEBD.

Na Figura 8 estão apresentados os resultados da deformação na ruptura. Observa-se uma diminuição desta propriedade, o que é atribuído às reticulações e cisões de cadeia formadas na estrutura molecular do PEBD com o tempo de exposição. Resultados similares foram publicados por BENACHOUR & ROGERS, (1981), e estes resultados foram atribuídos ao aumento da densidade provocado pela exposição UV, desta maneira resultou em drástica diminuição da $\epsilon_{\text{máx}}$. Estes resultados diferem dos reportados por outros autores [FECHINE, 1998 e TORIKAI, 1990], que observaram um aumento na $\epsilon_{\text{máx}}$, seguido de uma tendência a diminuição destes valores. Em parte, isto pode ser atribuído a efeitos de intervalos de coleta de amostra.

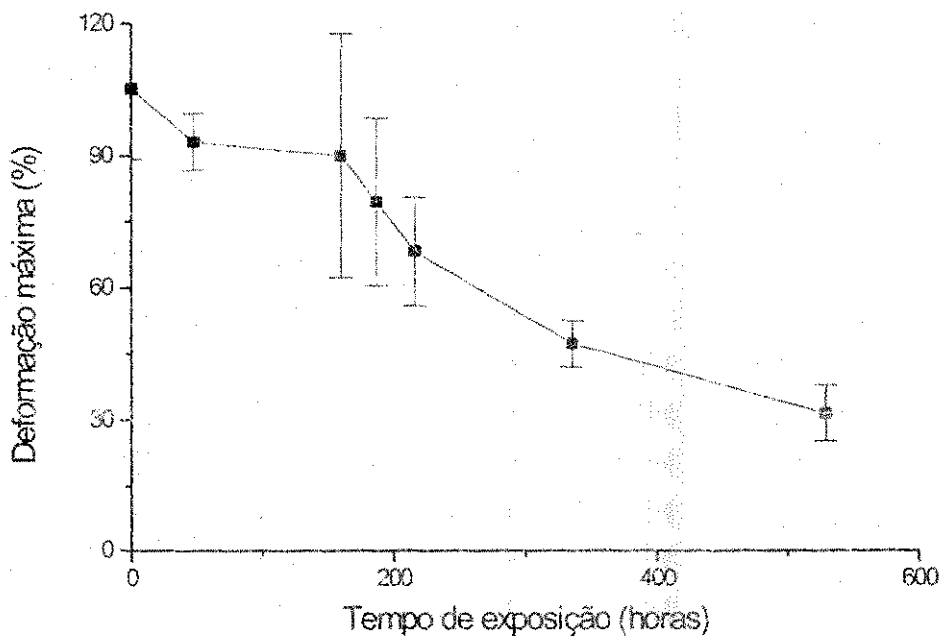


Figura 8. Efeito do tempo de exposição à radiação UV na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PEBD.

4.3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 9 mostra os valores do índice de vinila do PEBD durante o processo fotodegradativo. De acordo com os resultados, observa-se que ocorreu aumento no índice de vinila das amostras com o tempo de exposição à radiação UV. Resultados semelhantes foram reportados por outros autores [FECHINE, 1998; SÁNCHEZ-SOLÍS & ESTRADA, 1996]. As modificações provocadas na estrutura química do PEBD, observadas pela quantificação do índice de vinila estão diretamente relacionadas com o período de exposição, ou seja, a medida que aumenta o tempo de exposição aumenta a quantidade de grupos vinila presente nas amostras.

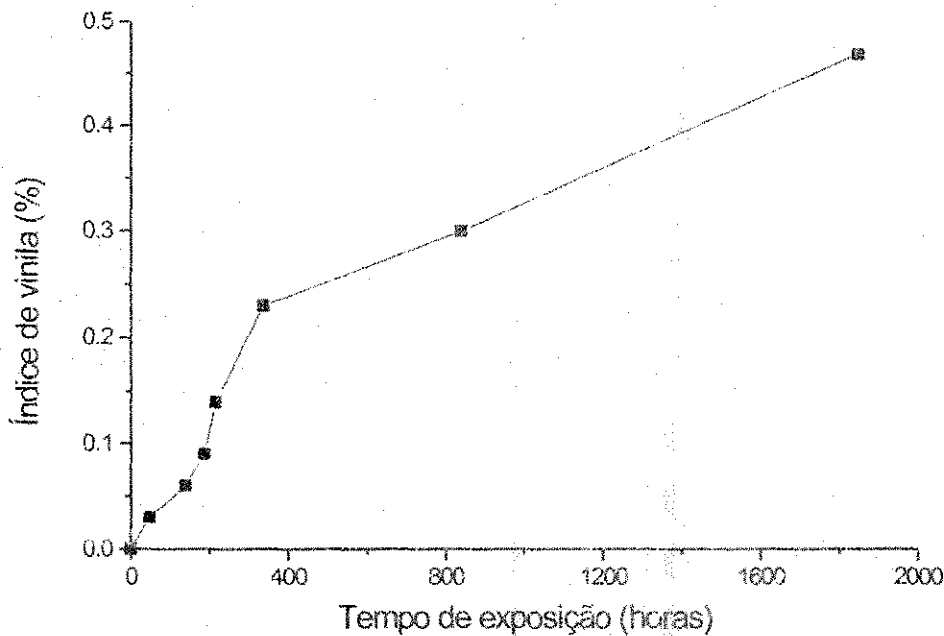


Figura 9. Efeito do tempo de exposição à radiação UV no Índice de vinila do PEBD.

4.3.2 – Testes de solubilidade

A Figura 10 representa o efeito do tempo de exposição à radiação UV na solubilidade do PEBD. Como descrito na parte experimental, a simplicidade do procedimento impossibilita uma medida precisa da fração reticulada no material e a interpretação destes dados deve ser realizada com cautela. No material não exposto, por exemplo, observa-se uma fração retida de cerca de 12%, o que não significa que este seja o teor de material reticulado. Entretanto, um aumento na fração retida indica fortemente um aumento nas reações de reticulação durante a exposição. A ocorrência de reticulações, portanto, pode ser facilmente verificada na Figura 10 pelo aumento progressivo no teor de material retido até um tempo de exposição de

aproximadamente 1400 horas. Após este tempo houve um decréscimo acentuado nesta propriedade. Isto é atribuído a predominância de cisão de cadeia.

Estes resultados estão consistentes com os observados por MFI (ver adiante) e indicam a predominância de reticulações no início das exposições e reações de cisão de cadeia em tempos prolongados. É provável, entretanto, que ambos os tipos de reação ocorram simultaneamente, embora o efeito final indique a predominância ocorrida. Para minimizar os referidos erros seria necessário a utilização de extratores Soxhlet, utilizado por vários pesquisadores [KACAREVIC-POPORIC, et al., 1997; HIKMET & KELLER, 1987].

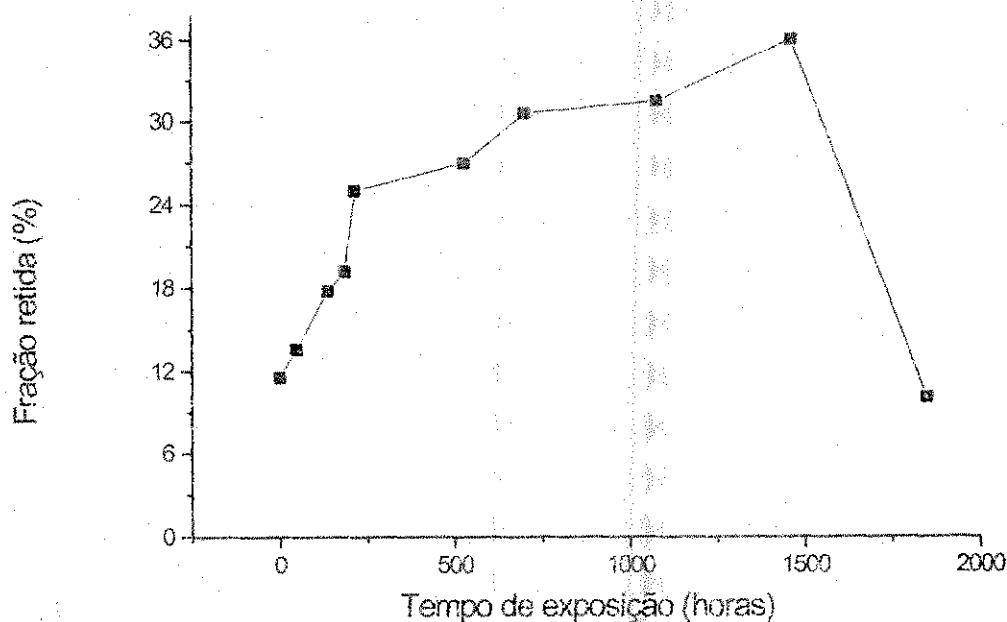


Figura 10. Efeito do tempo de exposição à radiação UV na solubilidade do PEBD.

4.4 – Medida de índice de fluidez (MFI)

Muitos pesquisadores tem estudado o aspecto fotodegradativo em amostras de PEBD, mas foram localizados poucos estudos referentes à otimização do reprocessamento deste polímero. Quando este material é submetido ao uso e sob ação de intempéries inicia-se um processo de modificações moleculares, através de formações de reticulações, verificado pelo aumento de sua viscosidade, o que dificulta sua fluidez quando reutilizado. Partindo deste princípio, procurou-se desenvolver uma tecnologia simples e economicamente viável para superar este bloqueio tecnológico. Para isto incorporou-se 10 e 20% de um pró-oxidante mineral (a atapulgita) nas amostras de PEBD fotodegradado, submetendo-as em seguida a um tratamento térmico com a finalidade de reverter a fluidez da amostra.

A Figura 11, mostra os resultados obtidos para o MFI para amostras de PEBD, expostas ao envelhecimento térmico, sem exposição prévia à UV. Verifica-se que, com o tempo de exposição não ocorreu variação significativa no MFI das amostras, indicando que a sua massa molar permanece invariável. O tratamento térmico utilizado, portanto, não provoca alteração na estrutura molecular da amostra, a ponto de modificar suas características de fluidez, ou ocorre uma competição entre as reações de reticulação e cisão de cadeia durante a exposição térmica.

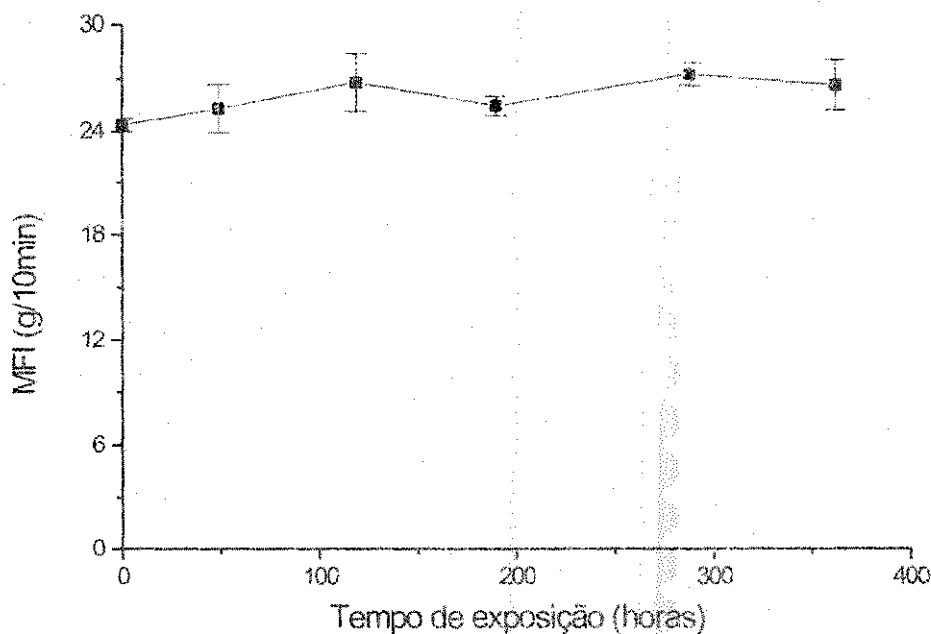


Figura 11. Efeito do tempo de exposição (envelhecimento térmico) no MFI do PEBD (sem carga mineral).

A Figura 12 mostra os valores do MFI para amostras expostas à radiação UV. Observa-se uma grande redução na fluidez do PEBD no início das exposições fotodegradativas, o que pode ser atribuído predominantemente às reticulações, tornando-se significativas com tempos de exposições superiores à 216 horas. Em tempos superiores a ~1400 horas ocorre um fenômeno inverso, ou seja, o surgimento de cisões de cadeia se torna predominante. Estes resultados são radicalmente diferentes dos reportados na Figura 11, referentes à amostras expostas termicamente, sugerindo uma maior sensibilidade do PEBD à radiação UV do que à exposição térmica. Os dados aqui mostrados são semelhantes aos obtidos em exposição natural por FECHINE (1998), reproduzidos na Figura 2.

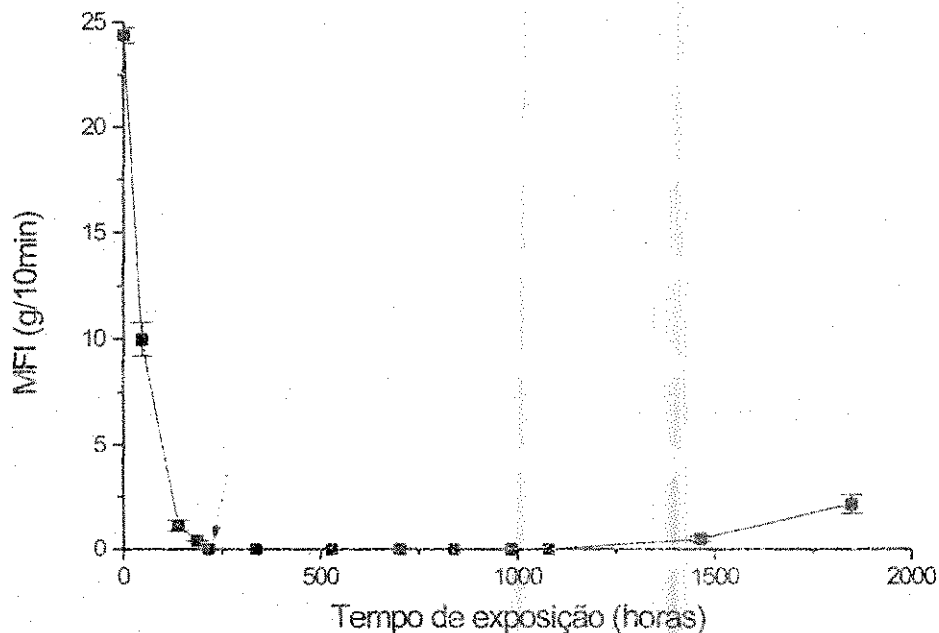


Figura 12. Efeito do tempo de exposição à radiação UV no MFI do PEBD . A seta pontilhada indica o tempo de exposição utilizado para incorporar o pró-oxidante mineral, em que o resultado do MFI foi próximo de zero.

Para tentar reverter o processo de reticulações ocorrido durante a fotodegradação, amostras degradadas por 216 horas de PEBD (indicadas pela seta da Figura 12) foram misturadas com atapulgita e, logo após, foram expostas em estufa a 90°C. O efeito deste tratamento térmico está representado na Figura 13. Observa-se que, com o tempo de exposição ocorreu aumento progressivo na fluidez, indicando uma predominância das reações de cisão de cadeia, que são aceleradas pelos metais presentes na atapulgita quando o PEBD é exposto em estufa. Para tempos superiores à 120 horas de exposição térmica (conforme indicado no gráfico da Figura 13), o aumento na fluidez foi considerável, tornando a medida de

difícil determinação uma vez que toda a massa do material escoou logo após a colocação do peso.

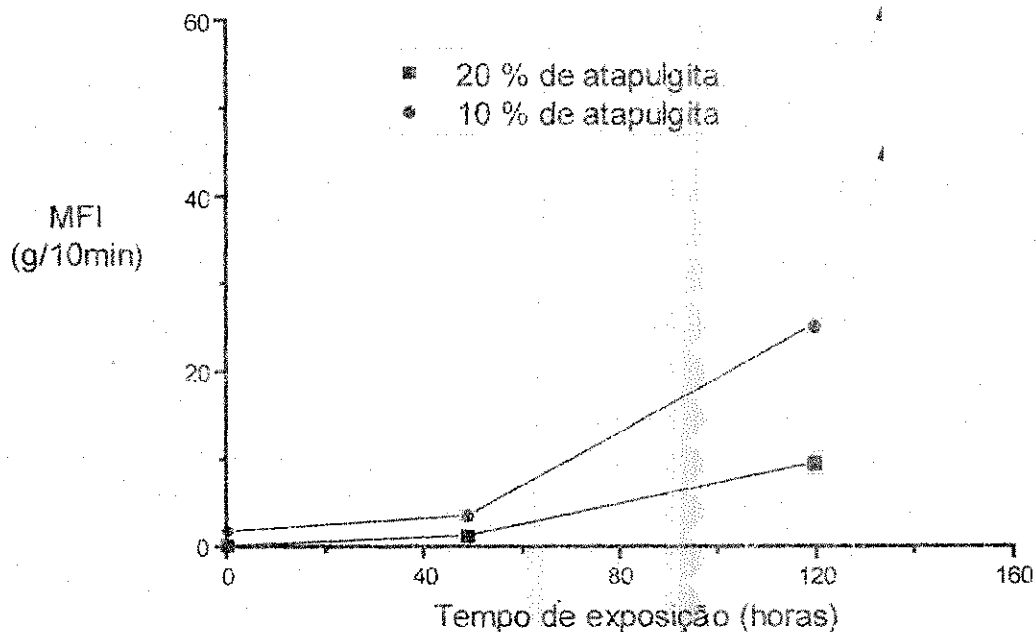
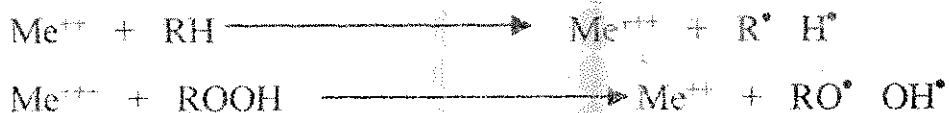


Figura 13. Efeito do tempo de exposição (envelhecimento térmico) no MFI do PEBD fotodegradado contendo 10 e 20% de atapulgita.

De acordo com medições de SOUSA & RABELLO (1999), a atapulgita contém uma grande concentração de íons metálicos, conforme mostra a Tabela 04. Nota-se que a atapulgita contém mais de 3% em peso de íons de ferro, que é um dos principais elementos ativadores da oxidação do polietileno [BRYK, 1991]. As reações em presença de íons metálicos ocorrem, por exemplo, como mostra-se a seguir:



Nota-se pelo esquema acima que os íons são oxidados e depois reduzidos, como consequência, sua concentração permanece invariável e, portanto, mesmo em pequenas quantidades estes elementos provocam grande deterioração no comportamento do material. De acordo com a caracterização feita por SOUSA & RABELLO, (1999) dos íons metálicos presentes na atapulgita.

Tabela 04. Caracterização dos íons metálicos da atapulgita [SOUSA & RABELLO, 1999].

Cobre	0,02 %
Manganês	0,16 %
Ferro	3,57 %

A Figura 14 mostra o efeito do envelhecimento térmico em amostras de PEBD virgem (isto é, não exposto à UV) contendo 10 e 20% de atapulgita. De acordo com os resultados, observa-se que, ocorreu um aumento significativo da fluidez com o tempo de exposição térmica. Isto confirma o forte efeito degradativo da atapulgita durante à exposição térmica do PEBD. Na Figura 14 observa-se também que não ocorreu variação significativa do MFI nos compósitos contendo 10 e 20% de carga, com uma leve tendência dos compósitos com maior teor de carga apresentarem maior fluidez. Assim como ocorrido anteriormente (Figura 13), para tempos superiores à 120 horas de exposição térmica a fluidez da amostra foi muito elevada impossibilitando a determinação, representado pela seta pontilhada.

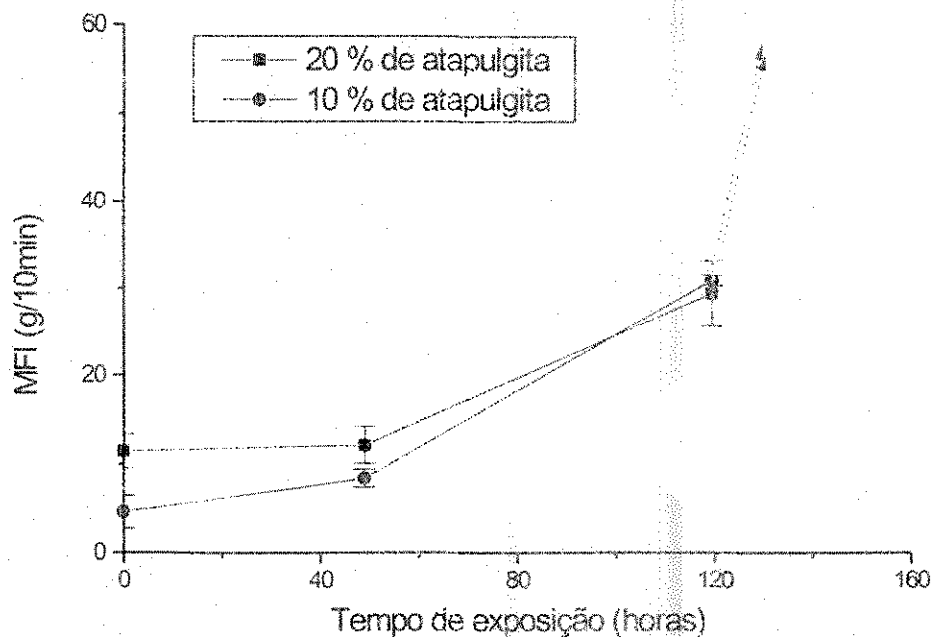


Figura 14. Efeito do tempo de exposição (envelhecimento térmico) no MFI de PEBD contendo o pró-oxidante mineral.

Os resultados do efeito do tempo de exposição à radiação UV no MFI do PEBD contendo 10 e 20% de atapulgita (e não previamente exposto) estão representados na Figura 15. Observa-se que durante o período de exposição à radiação UV ocorre a predominância de reticulações nas amostras, sendo mais acentuada nas amostras contendo 20% do pró-oxidante. Uma justificativa para esta diferença é que a presença da atapulgita em maior concentração contém uma quantidade de íons metálicos também elevado, por isso, ocorrem formações de reticulações em quantidades superiores comparando com 10% de atapulgita. Note-se que estes resultados contrastam com os mostrados na Figura 14, que evidenciou a ocorrência de reações de cisão de cadeia. Isto indica que o mecanismo

predominante de degradação deste material depende do tipo de processo de iniciação.

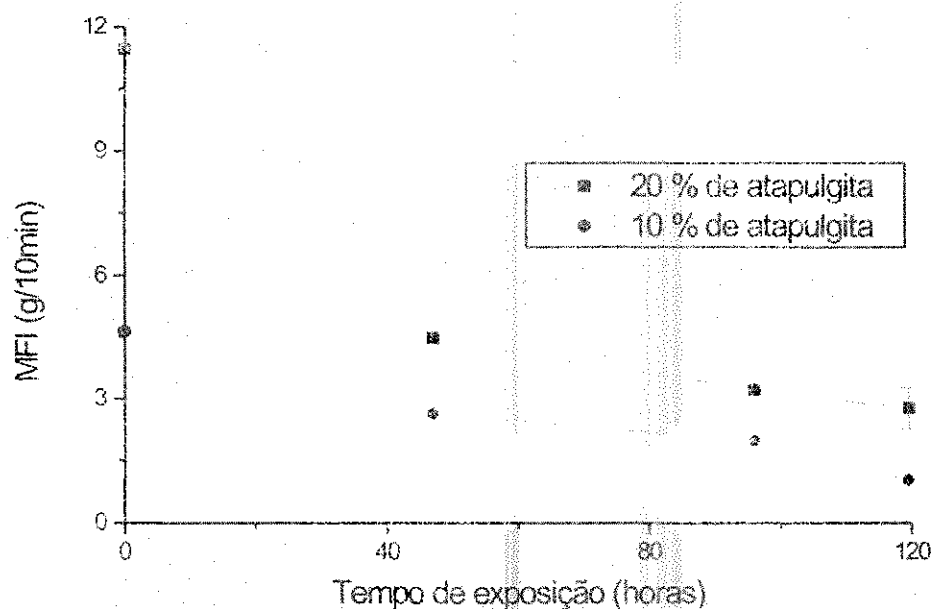


Figura 15. Efeito do tempo de exposição (exposição à UV) no MFI do PEBD (não exposto) contendo o pró-oxidante mineral.

Para determinar se a atapulgita provoca a "reversão" das reticulações também em exposição à UV, experimentos foram conduzidos com o PEBD fotodegradado por 216 horas e contendo 10 e 20% de atapulgita. Estas amostras foram (re)-expostas à radiação UV e os resultados estão mostrados na Figura 16. Observa-se que a fluidez da amostra contendo 20% de atapulgita permanece constante ou apresenta um pequeno decréscimo por períodos de até 90 horas. Para as amostras com 10% do pró-oxidante, observa-se fortemente a formação de reticulações, durante todo período de exposição, quantificadas através de medidas

de fluidez. Nota-se também na Figura 16 que o MFI do PEBD com atapulgita foi mensurável em tempo zero de exposição, em contraste do que ocorreu com o PEBD puro. Esta diferença pode ser atribuída aos efeitos térmicos ocorridos durante o processo de mistura, provocando, mesmo em tempos curtos, reações de cisão de cadeia. Esta diferença de comportamento está mostrada esquematicamente na Figura 17.

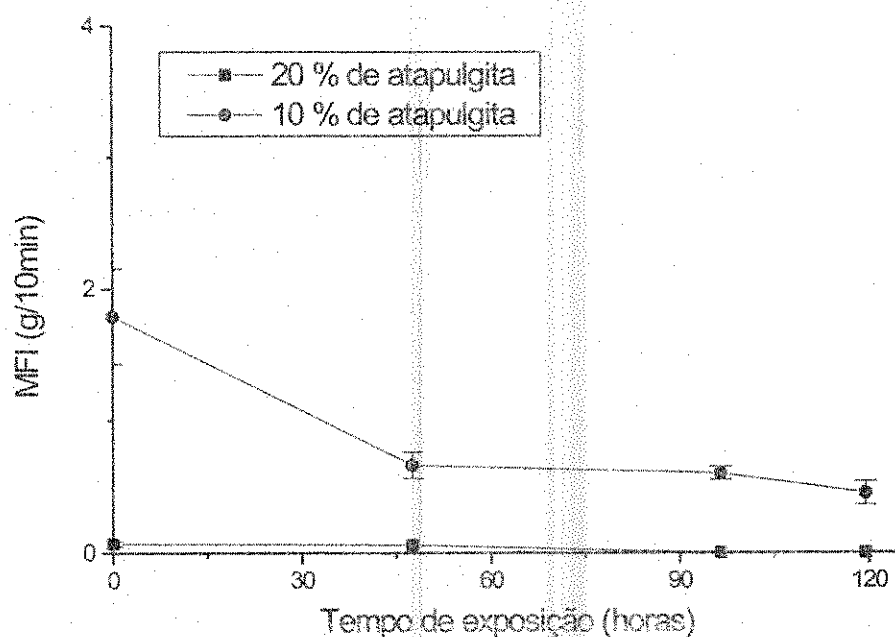


Figura 16. Efeito do tempo de exposição à UV no MFI de PEBD fotodegradado contendo 10 e 20% de atapulgita.

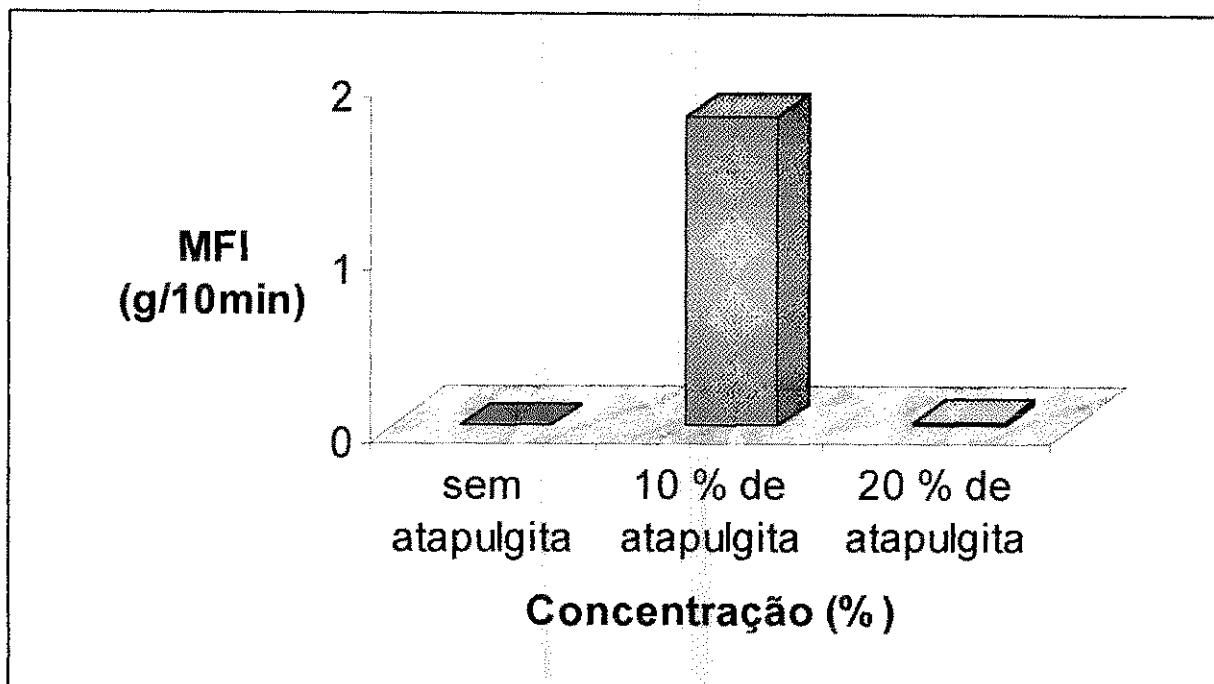


Figura 17. Fluidez do PEBD fotodegradado com/sem a presença do pró-oxidante.

4.5 – Ensaio fotográficos

A Figura 18 apresenta as fotografias obtidas para amostras de PEBD expostas à radiação UV. Observa-se que as fissuras são dispostas de forma aleatória e cuja concentração aumenta com o tempo de exposição. O fissuramento em polímeros degradados ocorre como consequência de um fenômeno conhecido “por quemi-cristalização”, que consiste em um aumento de cristalinidade do material causado por cisões moleculares na região amorfa que, assim, possibilitam o rearranjo em novas unidades cristalinas [RABELLO, 1998]. O fissuramento superficial em polímeros degradados é um dos principais fatores de falha prematura [RABELLO & WHITE, 1997a].

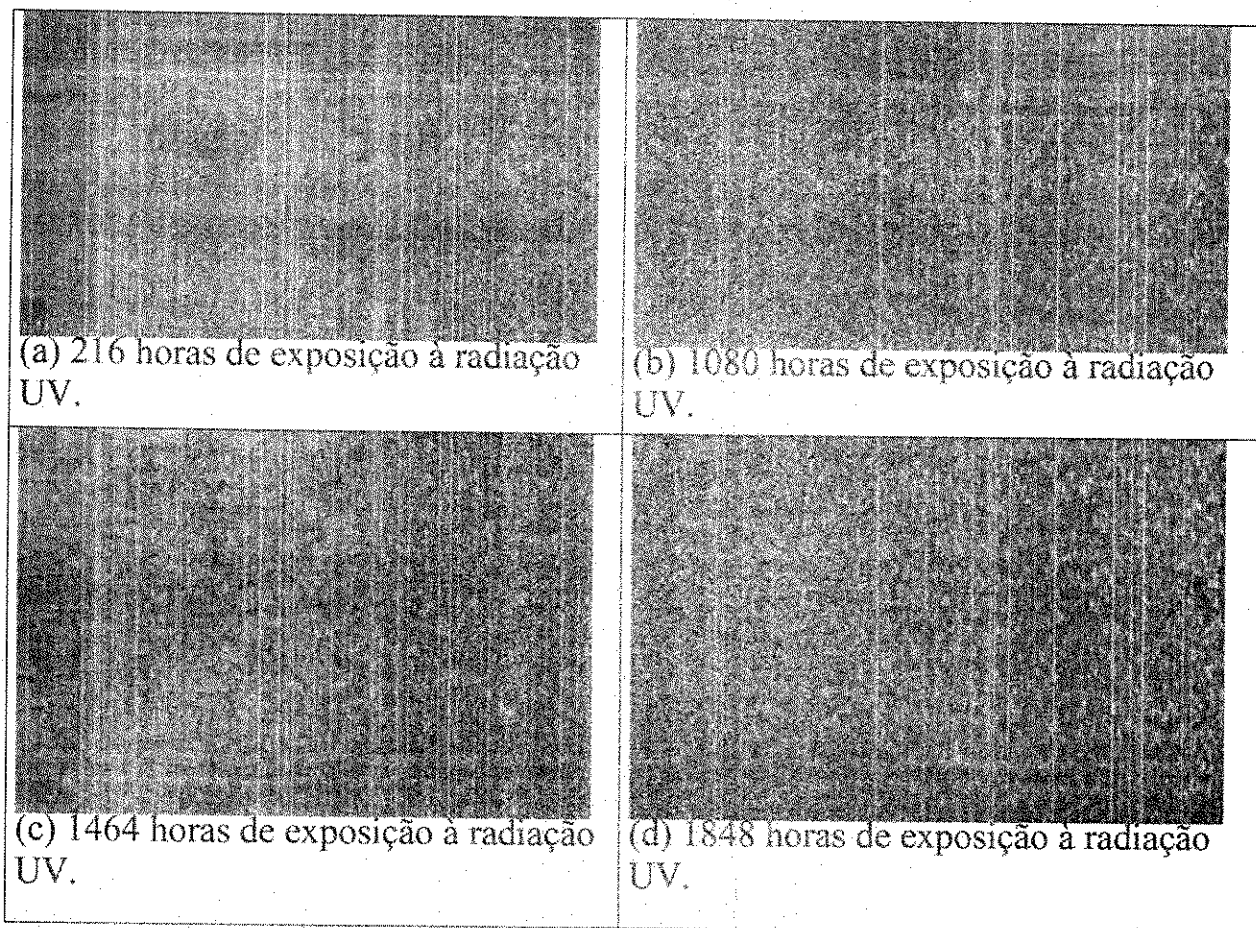


Figura 18. Evolução de fissuras provocadas durante o período de exposição a radiação UV.

5.0 – CONCLUSÕES

Amostras de PEBD foram submetidas à radiação UV em laboratório para se obter um elevado nível de degradação e, assim, simular a degradação de materiais reciclados pós-consumo. A principal consequência da fotodegradação do PEBD é a perda da fluidez, conforme foi observado por medidas de MFI. A perda de fluidez é consequência da formação de reticulações entre as cadeias.

Para realizar a reciclagem deste polímero, é necessário reverter o processo ocorrido durante a exposição fotoquímica (ou durante o uso). Para isto, amostras de PEBD fotodegradadas por 216 horas foram compostas com atapulgita (um forte pró-oxidante) e então submetidas à exposição térmica em estufa e também UV. De acordo com os resultados obtidos, tem-se as seguintes conclusões:

1. Nas amostras de PEBD exposta à radiação UV, ocorreu predominantemente formações de reticulações, observado por medidas de MFI e por testes de solubilidade;
2. A resistência tênsil variou durante o período de exposição, com perdas e recuperações sucessivas, enquanto que a deformação na ruptura apresentou um decréscimo acentuado com o envelhecimento;
3. As amostras de PEBD fotodegradado contendo o pró-oxidante, recuperam a fluidez quando submetidas ao envelhecimento térmico.

4. A atapulgita acelera os processos degradativos do PEBD, seja pela formação de reticulações (exposição fotoquímica), ou por cisões de cadeia (exposição térmica).

DAVIS, A. & SIMS, D., *Weathering of Polymers*, Applied Science, Barking-
(1983).

DAY, M. & WILES, D.M. *Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate)*. III Determination of Decomposition Products and Reaction Mechanism, *Journal Applied Polymer* . 16, 203-215 (1972).

DELPHIN, J. *Fillers for the Improvement of the Physico-chemical Properties of Plastics*. Mineral Fillers in Polymers. P.29-31, (1991).

DE PAOLI M. A. *Polímeros :Degradação e Estabilização*. Instituto de Química, Apostila, UNICAMP, (1995).

DINTCHEVA, N.T., JILOV, N. & LA MANTIA, F.P. *Recycling of Plastics from Packaging*. *Polymer Degradation and Stability* 57 (1997) 191-203.

DOMENE, O.L. *Projeto Reciclagem*. Ano 1, Nº 01, julho/agosto 1990. P.20.

ERLANDSSON, B., KARLSSON & ALBERTSSON, A.C., *The Mode of Action of Corn Starch and a Pro-oxidant Sistem in LDPE Influence of Thermo-oxidation and UV-irradiation on the Molecular Weight Changes*, *Polymer Degradation and Stability* 55(1997) 237-245.

FECHINE, J.M.G., *Fotodegradação de Termoplásticos Semi-cristalino*, Campina Grande, UFPB, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba.

FECHINE, J. M. G. & RABELLO, M.S., *Sensibilidade de Poliolefinas ao Envelhecimento Natural*, 13^o CBECIMAT, Curitiba-1998. P.3635-3643.

HAN, S.O., LEE, D.W. & HAN, O.H. *Thermal Degradation of Crosslinked High Density Polyethylene*. *Polymer Degradation and Stability* 63 (1999) 237-243.

HIKMET, R. & KELLER, A. *Segregation Effects in Irradiated Polyethylene*. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 29, No. 4, pp. 275-281, 1987.

HULME, A. & MILLS, N.J. *The Analyses of Weathering Tests on Industrial Helmets Moulded From Coloured Polyethylene, Plastics, Rubber and Composites Processing and Application*. 22, 285-303, (1994).

JELLINEK, H.H.G. *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

KACAREVIC-POPOVIC, Z., KOSTOSKI, D., STOJANOVIC, Z. & DOKOVIC, V. *DSC Melting Behavior of Drawn and Gamma-Irradated Low-Density Polyethylene*. *Polymer Degradation and Stability* 56 (1997) 227-233.

KACZMAREK, H., KAMINSKA, A.; SWIATEK, M. & RABEK, J.F. *Photo-oxidation Degradation of Some Water-soluble Polymers in the Presence of Acceleratin Agents*. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 262: 109-121 DEC (1998).

KARLSSON, S. & ALBERTSSON A.C. *Techniques and Mechanisms of Polymer Degradation*. Degradable Polymers, Principles & Applications. Edited by Gerald Scott and Dan Gilead, Chapman & Hall, London-1995. P.29-42 .

KOCKOTT, D. *Natural and Artificial Weathering of Polymers*. Polymer Degradation and Stability, 25(1989), 181-208.

LOULTCHEVA, M.K., PROJETTO, M., JILOV, N. & LA MANTIA, F.P. *Recycling of High Density Polyethylene Containers*. Polymer Degradation and Stability 57 (1997) 77-81.

LUSIS, J.; WOODHAMS, T.T. & XANTHOS, M. *The Effect of Flake Ratio on the Flexural Properties of Mica Reinforced Plastics*. Polymer Engineering and Science, v.13 n.02, 1991.

MORALES, E. & WHITE, J.R. *Injection-Moulded Sepiollite Filled PP: Mechanical Properties and Dimensional Stability*. Journal of Materials Science, n. 23, p.4525, 1988.

MUNARO, M.; BOTELHO, L.F.C.; CARON, L.F. & SOUZA, G.P. *Avaliação da Degradação de Polietileno de Revestimento de Cabos de Distribuição de Energia Elétrica e Acessórios Através da Temperatura de Oxidação Medida por Calorimetria Diferencial (DSC)*. 13^o CBECIMAT, Curitiba-1998. P.3644-3651.

- MURTY, M.V.S., GRULKE, E.A. & BHATTACHARYYA, D. *Influence of Metallic Additives on Thermal Degradation and Liquefaction of High Density Polyethylene (HDPE)*. *Polymer Degradation and Stability* 61 (1998) 421-430.
- PAPET, A., AUDOUIN, L.J. & VERDU, J., *Diffusion Controlled Radiochemical Oxidation of Low Density Polyethylene I*. *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 29, Nº 1, pp. 65-69 (1987).
- QAYYUM, M. & WHITE, J.R., *Plastic Fracture in Weathered Polymers*. *Polymer*, 28, 469-479 (1987).
- RABELLO, M.S. & WHITE, J.R., *Fotodegradação do Polipropileno. Um processo Essencialmente Heterogêneo*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Ano VII, nº 02, 47-57, São Paulo-(1997a).
- RABELLO, M.S. & WHITE, J.R., *The Role of Physical Structure and Morphology in the Photodegradation Behaviour of Polypropylene*. *Polymer Degradation and Stability*, 56, 55-73 (1997b).
- RABELLO, M.S. *Physical Aspects of Polypropylene Photodegradation*. *Recent Res. Devel. In Macromol. Res.*, 3 (1998).
- RABEK, J.F., *Polymer Photodegradation (Mechanisms and Experimental Methods)*. Chapman e Hall, London (1995).

RAMOS, S. M. L. S. *Efeitos da Atapulgita no Envelhecimento de Compósitos à base de Polipropileno moldados por Injeção*. Campina Grande, UFPB, 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba.

SÁNCHEZ-SOLÍS, A., ESTRADA, M.R. & GUSTAFSSON, B. *On the Influence of Sands on Low Density Polyethylene Photodegradation*, *Polymer Degradation and Stability*, 52, 305-309 (1996).

SANTOS, F. A. M. *Influência de Estabilizantes no Envelhecimento de Compósitos de Polipropileno/Atapulgita*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande-1995.

SATOTO, R.; SUBOWO, W.S.; YUSIASIH, R.; TAKANE, Y.; WATANABE, Y & HATAKEYAMA, T. *Weathering of High-density Polyethylene in Different Latitudes*. *Polymer Degradation and Stability* 56 (1997) 275-279.

SCHEIRS, J., BIGGER, S.W. & BILLINGHAM, N.C. *A Review of Oxygen uptake Techniquesm for Measuring Polyolefin Oxidation*. *Poymer Testing* 14 (1995) 211-221.

SCHOBBER, W. *Industrial Minerals in Thermoplastics*. Strategic Gaps Mineral Fillers in Polymers, 1991.

- SCOTT, G. *Photo-biodegradable Plastics*. Degradable Polymers, Principles & Applications. Edited by Gerald Scott and Dan Gilead, Chapman & Hall, London-1995. P.169-185.
- SMEDBERG, A. & HJERTBERG, T. *Crosslinking Reactions in an unsaturated Low Density Polyethylene*. Polymer Vol. 38 No. 16. Pp. 4127-4138. (1997).
- SOUZA, A.R. & RABELLO, M.S. *Degradação e Estabilização de Compósitos de Polipropileno*. 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia-SP (1999), CBPol 365.
- SPADARO, G., VALENZA, A., CALDERARO, E., & BRUCATO, V. *Molecular Modifications and Crystallization Relationships for Gamma-Irradiated LLDPE/PA6 Blends*. *Thermochimica Acta*, 227 (1993) 75-82.
- TORIKAI, A., *Photo and Radiação-Induced Degradation of Synthetic Polymers: Polymer Structure and Stability*. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 216 (1994) 225-241 (3878).
- TORIKAI, A., SHIRAKAWA, H., NAGAYA, S. & FUEKI, K., *Photodegradation of Polyethylene: Factors Affecting Photostability*. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 40, 1637-1646(1990).
- TROTIGNON, J.P. *Mechanical Reforming Effect of Minerals Fillers in Polymer*. *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo*, p.391-398, 1991.

TURTON, T.J. & WHITE, J.R. *Effect of Stabilizer on Photo-Degradation Depth Profile*. SPE Antec (1998).

UNGAR, G. *Effect of Radiation on the Crystals of Polyethylene and Paraffins: 2 Phase Separation in γ irradiation Paraffins*. Polymer 21, 1278-1283 (1980).

UZOMAH, T.C. & UGBOLUE, S.C.O. *Time and Temperature Effects on the Tensile Yield Properties of Polypropylene*. Appl. Polym. Sci. 65: 625-633 (1997).

VALADEZ-GONZALES, A., CERVANTES-Uc, J.M. & VELEVA, L. *Mineral Filler Influence on the Photo-oxidation of High Density Polyethylene: I. Accelerated UV Chamber Exposure Test*. Polymer. Degradation. Stability., 63. (1999)-253-260.

XINGZHOU, H., *Wavelength Sensitive of Photo-oxidation of Polyethylene*. Polym. Degrad. Stab., 55, 131-134 (1997).

7.0 - PERSPECTIVAS

1. Analisar o comportamento térmico do PEBD através do uso de um pró-oxidante em diferentes temperaturas;
2. Analisar amostras com formato tridimensional (peças comerciais), degradadas por envelhecimento artificial/natural;
3. Estudar o comportamento nas propriedades de fluxo do PEBD pós-consumo com diferentes tipos de pró-oxidante;
4. Comparar a vida útil de peças obtidas com o PEBD puro e com o PEBD reciclado, em ambos os casos empregando o pró-oxidante mineral;
5. Reprocessar outros polímeros pós-consumo através do uso de um pró-oxidante mineral.