MAÍSE VASQUES RIBEIRO

**PROCEDIMENTOS PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE
RESERVATÓRIOS DE POLIETILENO PARA ÁGUA POTÁVEL
EXPOSTOS ÀS INTEMPÉRIES**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia

SÃO PAULO
2004

MAÍSE VASQUES RIBEIRO

**PROCEDIMENTOS PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE
RESERVATÓRIOS DE POLIETILENO PARA ÁGUA POTÁVEL
EXPOSTOS ÀS INTEMPÉRIES**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador:
Prof. Dr. Vahan Agopyan

SÃO PAULO
2004

*A pior maneira de não chegar
a determinado lugar
é pensar que já se está lá
(Ditado Hindu)*

Aos meus pais, Manuel (in memorian) e Maria, e à minha irmã,
Maricy, pelo incentivo, amor e dedicação permanente
Ao meu querido marido, Rodrigo, pela compreensão e paciência

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível devido ao apoio, à ajuda e ao esforço de muitas pessoas, a quem desejo agradecer sinceramente.

Ao Prof. Dr. Vahan Agopyan, meu orientador e amigo, pela orientação precisa e objetiva, pela dedicação e apoio na realização deste trabalho.

À Dra. Vera da Conceição Fernandes Hachich, minha amiga e gerente técnica da empresa TESIS Engenharia onde trabalho, pelo acompanhamento e correção com dedicação de todo este trabalho desde o início.

Às empresas participantes do Programa de Garantia da Qualidade de Reservatórios de Polietileno inscrito no Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat -PBQP-H, que possibilitaram a condução dos trabalhos, tanto pelo apoio técnico, quanto pelo financeiro, pagando integralmente os custos de toda a experimentação deste trabalho.

À empresa Ciba Geigy que forneceu textos e dados técnicos utilizados neste trabalho.

Ao DEMa – UFSCar – Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, responsável pela execução dos ensaios de exposição acelerada e dos ensaios mecânicos de tração; particularmente ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli, sempre atento para esclarecimentos de quaisquer dúvidas relativas ao experimento.

À ESALQ – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queirós” da Universidade de São Paulo, responsável pela medição das variáveis meteorológicas da cidade de Piracicaba; particularmente ao Prof. Paulo César Sentelhas, responsável pelo Posto Meteorológico.

Ao Prof. Dr. Orestes Marracini Gonçalves e à Prof. Dra. Kay Uemoto da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelas preciosas sugestões por ocasião da defesa do exame de qualificação, que em muito me ajudaram na conclusão da dissertação.

Aos meus amigos da TESIS Engenharia, particularmente ao Prof. Dr. Orestes Marracini Gonçalves, que me deu a oportunidade de desenvolver a dissertação

concomitantemente às minhas atividades profissionais. À química Evelyne Y.L. Vaidergorin, ex-chefe do Agrupamento de Produtos Orgânicos da Divisão de Química do IPT, que me ajudou na orientação específica quanto aos aspectos químicos de polímeros. A todos os colegas, que me incentivaram e me deram confiança para a conclusão do trabalho.

RESUMO

O trabalho propõe procedimentos para a avaliação da degradação mecânica de reservatórios de polietileno para água potável expostos às intempéries nas edificações brasileiras. Tais procedimentos envolvem a comparação das propriedades mecânicas antes e após a exposição acelerada de corpos de prova retirados de reservatórios de polietileno em equipamento Weather-O-Meter (WOM). Demonstra-se que esses procedimentos reproduzem a degradação provocada pela natureza, por comparação dos resultados obtidos na exposição acelerada até 10 800 horas em WOM com três anos de exposição natural em Piracicaba (SP).

ABSTRACT

This work proposes procedures for the evaluation of the mechanical degradation of polyethylene potable water tanks exposed to weathering in Brazilian buildings. These procedures include the comparison of the mechanical properties of samples cut of the polyethylene tanks before and after exposure in a Weather-O-Meter. We demonstrate that these procedures emulate the natural weathering by comparing the results of the mechanical properties of the samples after 10 800 hours in WOM with 3 years natural weathering in the city of Piracicaba (SP).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Aspectos gerais	1
1.2	Justificativas e necessidades para a realização da pesquisa	5
1.3	Objetivos	10
1.4	Conteúdo da dissertação	11
2	ASPECTOS DA DURABILIDADE DE RESERVATÓRIOS DE POLIETILENO PARA ÁGUA POTÁVEL	13
2.1	Introdução	13
2.2	Características do polietileno	16
2.3	Histórico do polietileno	20
2.4	Obtenção/Síntese do polietileno	21
2.5	Características dos reservatórios de polietileno	25
2.6	Mecanismos de degradação do polietileno	30
2.6.1	Degradação oxidativa	31
2.6.2	Termo-oxidação	33
2.6.3	Foto-oxidação / Fotodegradação	36
2.6.4	Degradação mecânica	40
2.6.5	Biodegradação	41
2.7	Princípios de estabilização	42
2.8	Propriedades que inferem a durabilidade do polietileno	46
2.9	Considerações finais	51
3	EXPERIMENTO: MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	Planejamento do experimento	52
3.2	Propriedades medidas	56
3.3	Escolha dos compostos de polietileno	57
3.4	Métodos da exposição acelerada	59

3.4.1	Condições gerais	59
3.4.2	Variáveis do equipamento Weather-O-Meter	60
3.5	Métodos da exposição natural	61
3.5.1	Condições gerais	61
3.5.2	Variáveis climáticas	62
4	RESULTADOS OBTIDOS	65
4.1	Introdução	65
4.2	Resultados dos ensaios mecânicos obtidos após a exposição acelerada	65
4.2.1	Módulo de Elasticidade Secante	65
4.2.2	Tensão de Escoamento	69
4.2.3	Alongamento na Ruptura	72
4.3	Resultados dos ensaios mecânicos obtidos após a exposição natural	75
4.3.1	Módulo de Elasticidade Secante	75
4.3.2	Tensão no Escoamento	77
4.3.3	Alongamento na Ruptura	79
4.4	Análise visual após a exposição acelerada e natural	81
5	ANÁLISES E DISCUSSÕES	82
5.1	Alterações de propriedades observadas na exposição natural e acelerada	82
5.2	Módulo de elasticidade secante	83
5.3	Tensão no escoamento	92
5.4	Alongamento na ruptura em tração	99
5.5	Considerações finais quanto às propriedades de tração	103
5.6	Análise visual das amostras	105
6	COMENTÁRIOS FINAIS	106
6.1	Sobre a pesquisa	106
6.1.1	Em relação à exposição natural	106
6.1.2	Em relação à exposição acelerada	107
6.1.3	Em relação à análise global dos experimentos acelerado e natural	108

6.2	Transferência de tecnologia	112
6.3	Propostas para a continuidade da pesquisa	112
ANEXO A - Dados do Posto Meteorológico da ESALQ na cidade de Piracicaba		
		114
ANEXO B - Resultados individuais dos corpos-de-prova nos ensaios mecânicos de tração nas idades de avaliação da exposição acelerada		116
ANEXO C - Resultados individuais dos corpos-de-prova nos ensaios mecânicos de tração nas idades de avaliação da exposição natural		128
ANEXO D – Fotos dos corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos de tração		
		137
ANEXO E - Fotos com lupa estereoscópica dos corpos de prova submetidos à exposição acelerada e natural		140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		165
BIBLIOGRAFIA		173

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Representação da cadeia do polietileno	18
Figura 2.2:	O sistema de reservação e sua interface com os demais sistemas	26
Figura 2.3:	Figura esquemática de uma injetora convencional.	29
Figura 2.4:	Esquema do processo de rotomoldagem	30
Figura 2.5:	Esquema simplificado das etapas envolvidas na termo-oxidação do polietileno	35
Figura 2.6:	Esquema simplificado das etapas envolvidas na fotodegradação do polietileno	39
Figura 3.1:	Estantes metálicas de exposição dos corpos-de-prova na ESALQ-USP	62
Figura 3.2:	Posto Meteorológico da ESALQ	63
Figura 4.1:	Curvas de Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada	67
Figura 4.2:	Variação do Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada	68
Figura 4.3:	Curvas de Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada	70
Figura 4.4:	Variação da Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada	71
Figura 4.5:	Curvas de Alongamento na Ruptura em Tração (%), para as amostras em estudo, na exposição acelerada	74
Figura 4.6:	Variação do Alongamento na Ruptura em Tração (%), para as amostras em estudo, na exposição acelerada	74
Figura 4.7:	Curvas de Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural	76
Figura 4.8:	Variação do Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural	76
Figura 4.9:	Curvas de Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural	78

- Figura 4.10: Variação da tensão de tração no escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural 78
- Figura 4.11: Curvas de Alongamento na Ruptura em Tração (%), para as amostras em estudo, na exposição natural 80
- Figura 4.12: Variação do alongamento na ruptura (%), para as amostras em estudo, na exposição natural 80
- Figura 5.1: Curvas de Módulo de Elasticidade Secante (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada 83
- Figura 5.2: Curvas de Módulo de Elasticidade Secante (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural 83
- Figura 5.3: Variações do módulo de elasticidade, em relação à idade 0, na exposição acelerada e natural 86
- Figura 5.4: Curvas de Módulo de Elasticidade nas idades 0, 3600, 7200 e 10800 h de exposição acelerada e 0, 1, 2 e 3 anos de exposição natural 87
- Figura 5.5: Retas e suas respectivas equações provenientes da regressão linear dos valores de módulo de elasticidade obtidos na exposição acelerada até 10.800 horas 89
- Figura 5.6: Curvas de Tensão no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada 92
- Figura 5.7: Curvas de Tensão no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural 92
- Figura 5.8: Variações da tensão no escoamento, em relação à idade 0, na exposição acelerada e natural 94
- Figura 5.9: Curvas de Tensão no Escoamento nas idades 0, 3000, 3600, 7200 e 10800 h de exposição acelerada e 0, 1, 2 e 3 anos de exposição natural 95
- Figura 5.10: Retas e suas respectivas equações provenientes da regressão linear dos valores de tensão no escoamento obtidos na exposição acelerada até 10.800 horas 97
- Figura 5.11: Curvas de Alongamento na Ruptura (%), para as amostras em estudo, na exposição acelerada 99
- Figura 5.12: Curvas de Alongamento na Ruptura (%), para as amostras em estudo, na exposição natural 99

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Amostras de reservatórios estudados e seus respectivos códigos	59
Tabela 3.2:	Variáveis do equipamento Weather-O-Meter	61
Tabela 3.3:	Dados meteorológicos da cidade de Piracicaba - Valores anuais.	64
Tabela 4.1:	Valores médios do Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada.	66
Tabela 4.2:	Valores médios da Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada.	69
Tabela 4.3:	Valores médios de Alongamento na Ruptura em Tração (%) para as amostras em estudo, na exposição acelerada	72
Tabela 4.4:	Valores médios do Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural.	75
Tabela 4.5:	Valores médios da Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural.	77
Tabela 4.6:	Valores médios do Alongamento na Ruptura em Tração (%), para as amostras em estudo, na exposição natural.	79
Tabela 5.1:	Percentuais máximos de variação do módulo de elasticidade, em relação à idade 0, observados na exposição acelerada e natural	84
Tabela 5.2:	Equação de ajuste linear para os valores de módulo de elasticidade secante após 10.800 horas de exposição acelerada em Weather-O-Meter	90
Tabela 5.3:	Equação de ajuste linear para os valores de módulo de elasticidade secante após 3.600, 7.200 e 10.800 horas de exposição acelerada em Weather-O-Meter.	90
Tabela 5.4:	Percentuais máximos de variação da tensão no escoamento, em relação à idade 0, observados na exposição acelerada e natural	93
Tabela 5.5:	Equação de ajuste linear para os valores de tensão no escoamento após 10.800 horas de exposição acelerada em Weather-O-Meter	97
Tabela 5.6:	Equação de ajuste linear para os valores de tensão no escoamento após 3.600, 7.200 e 10.800 horas de exposição acelerada em Weather-O-Meter	98
Tabela 5.7:	Percentuais máximos de variação do alongamento na ruptura, em relação à idade 0, observados na exposição acelerada e natural	100

Tabela 5.8: Valores médios de Alongamento na Ruptura em Tração (%) e seus respectivos coeficientes de variação (CV) para as amostras em estudo, na exposição acelerada. 101

Tabela 5.9: Valores médios do Alongamento na Ruptura em Tração (%) e seus respectivos coeficientes de variação (CV), para as amostras em estudo, na exposição natural. 102

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

Ao longo dos anos, o homem vem executando progressivamente trabalhos de engenharia civil cada vez mais complexos, visando satisfazer às suas necessidades e de seus dependentes, protegendo-se dos perigos e das intempéries.

O conhecimento dos materiais é de vital importância para o projeto e a construção na Engenharia Civil. Tanto os materiais da estrutura da edificação como aqueles usados para o seu fechamento, acabamento e funcionamento são importantes. O colapso de uma parte da edificação é, na verdade, o colapso do material constituinte, seja porque este material foi especificado incorretamente ou não apresentou as propriedades previstas.

Assim sendo, pode-se dizer que a vida útil de um edifício é condicionada pela vida útil dos materiais constituintes. A vida útil de um material é determinada pela interação entre a durabilidade apresentada pelo produto, a agressividade das condições de exposição do meio onde o produto será instalado e o comportamento do produto durante o uso (Crowder, 1980). A previsão da vida útil é difícil de ser efetuada, face aos inúmeros fatores de degradação e à complexidade dos mecanismos que interferem na durabilidade do material ou componente da edificação. O conhecimento da durabilidade do material ou produto propicia por sua vez, o conhecimento da capacidade deste material manter suas propriedades ao longo do tempo, sob condições normais de operação e manutenção.

Em se tratando de materiais poliméricos, especialmente aqueles que serão submetidos ao intemperismo, a sua previsão de vida útil sempre foi considerada muito importante no contexto da edificação. Em 1950, alguns métodos experimentais de estudo do fenômeno de degradação dos polímeros foram desenvolvidos na tentativa de se avaliar a durabilidade do material. Pelos fenômenos de degradação envolvidos parecerem complexos, as técnicas utilizadas eram empíricas. Os

polímeros foram tratados como “caixa preta”, onde o perfil de degradação do produto era avaliado a partir das similaridades entre os agentes de degradação presentes na exposição natural e acelerada (Lemaire et al., 1993).

Nas últimas décadas, tem-se visto um rápido desenvolvimento na área de durabilidade e previsão de vida útil de produtos poliméricos utilizados na construção civil. Em 1995, mais de 22.000 simulações em laboratório foram realizadas nos Estados Unidos e na Europa. A partir deste desenvolvimento, os estudos de durabilidade passaram a adotar critérios de análise macroscópica e também microscópica (nível molecular), através da avaliação das alterações mecânicas e químicas ocorridas no produto nas exposições natural e acelerada; a análise química no nível molecular é geralmente efetuada utilizando-se técnicas de espectrofotometria ou microespectrofotometria (Lemaire, 1996).

As razões mais importantes para este progresso são a evolução computacional facilitando o processamento de dados, a evolução dos procedimentos e equipamentos de ensaios para avaliação de produtos e a melhoria de ferramentas estatísticas de análise (Sjöström, 1996), bem como o surgimento de novos materiais e componentes na indústria da construção civil, tornando-se obrigatório o conhecimento do comportamento do material face às ações mecânicas, físicas, químicas e das intempéries aos quais será submetido, levando em conta até mesmo o conhecimento do tipo e intensidade dessas ações. Em pesquisas recentes de autores como Borrelly (2002); González; Veleza (2003); Mendes et al. (2003) e Tavares et al. (2003), identifica-se tal tendência.

Assim sendo, nos estudos de durabilidade, pretende-se estudar a capacidade de um produto e suas partes desempenharem as suas funções durante um período de tempo e sob a ação de diversos agentes, conforme definição de durabilidade da norma BS 7543 (2003) – “Guide to durability of buildings and building elements, products and components”.

E pretende-se elaborar correlações confiáveis entre as exposições acelerada e natural. Contudo, a correlação entre os métodos de ensaios de exposição acelerada e natural é

inversamente proporcional ao grau de aceleração utilizado (Johnson; McIntyre, 1996).

Observa-se que os ensaios de exposição acelerada limitam-se a indicar as possíveis degradações que o material pode vir a sofrer. Eles não são responsáveis pelo diagnóstico e previsão da vida útil (Hachich, 1999).

Segundo a NBR 9633 (1986), nos ensaios de exposição acelerada o material é exposto a condições cíclicas de laboratório, com variações de temperatura, umidade e intensidades de radiações, com ou sem aspersão direta de água, tendo em vista a reprodução das mudanças que serão observadas no material quando exposto por longo tempo às intempéries. A exposição natural contempla as condições normais de exposição de um produto às intempéries (radiação solar, umidade, temperatura, oxigênio, etc.).

Assim sendo, nestes estudos de exposições natural e acelerada, alguns fatores devem ser analisados quanto as suas influências na determinação de correlações para os materiais poliméricos (Suits; Hsuan, 2003):

- os polímeros respondem diferentemente quando expostos a diferentes regiões do espectro de luz;
- diferentes aditivos incorporados na formulação do polímero afetam os resultados dos ensaios;
- diferentes cores afetam a resposta do polímero à radiação, principalmente na região de luz visível;
- dificuldade de previsão das variações do clima local, onde o material será exposto;
- dificuldade de acompanhamento de experimentos em vários equipamentos de exposição acelerada, para comparação de resultados.

Dependendo das condições de utilização, condições de fabricação e da formulação, os materiais poliméricos poderão apresentar desempenho e durabilidade bastante variados. A deterioração sofrida pelos materiais poliméricos é complexa e pode

afetar desde a aparência estética do produto através da descoloração da superfície até o seu desempenho mecânico com redução de suas resistências, por exemplo. Daí a necessidade de serem realizados ensaios para a avaliação do seu comportamento quanto à degradação das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

A degradação dos polímeros gerada pelos agentes de intempéries - principalmente a radiação solar ultravioleta, a temperatura e o oxigênio - tem sido estudada por diversos autores conforme será discutido no Capítulo 2 (Landi, 1980); (Jabarin; Lofgren, 1994); (Hussein; Hamid; Khan, 1995); (Liu; Horrocks; Hall, 1995); (Bruijn, 1996); (Gijsman; Hennekens; Janssen, 1996); (Johnson; McIntyre, 1996); (Pages et al., 1996); (Rabello et al., 1997); (Satoto et al., 1997); (Al-Madfa; Mohammed; Kassem, 1998); (Andrady et al., 1998); (Hachich, 1999); (Severini et al., 1999); (Tidjani, 2000); (Naddeo et al., 2001); (Salem, 2001); (Liu; Horrocks, 2002); (Sampers, 2002); (González; Veleza, 2003); (Gulmine et al., 2003); (Mendes et al., 2003); (Suits; Hsuan, 2003); (Tavares et al. 2003); entre outros.

Estes estudos são de especial interesse na indústria da construção civil, visto que os polímeros são utilizados em diversos materiais / produtos, tais como, tubos, eletrodutos, telhas, reservatórios de água, forros, janelas, domos, tintas, isolantes térmicos, revestimentos de paredes, pisos, selantes, impermeabilizantes e outros, sendo que muitos deles ficam rotineiramente expostos às intempéries durante o seu uso. O conhecimento do perfil de degradação do material auxiliará no estudo da melhor formulação e processo de produção a serem utilizados, para controlar a deterioração e para garantir adequada vida útil ao produto nas condições de utilização.

1.2 Justificativas e necessidades para a realização da pesquisa

Na Construção Civil brasileira, a ausência de critérios para a avaliação da durabilidade dos plásticos é um entrave para a maior utilização desses materiais. Assim, a busca por critérios de avaliação da durabilidade tornou-se imprescindível para evitar que os usuários finais de um produto sofram com os problemas gerados pela ausência de informações do produto comercializado, quanto à, por exemplo, degradação de suas propriedades ao longo do tempo.

Para a avaliação da durabilidade, o estabelecimento de critérios de análise do produto final é mais interessante principalmente quando se deseja estudar e prever o perfil de deterioração do produto utilizado pelo usuário final. A extrapolação de resultados obtidos no polímero utilizado na fabricação do produto plástico para as condições reais de utilização do produto é geralmente não consistente, visto que durante o processamento do polímero são introduzidos produtos de reação e impurezas que tornam o produto final mais suscetível à degradação quando comparado ao polímero puro (Andrady et al, 1998).

Vale observar que as palavras plástico e polímero usualmente são consideradas como sinônimos, entretanto o polímero consiste de material puro, resultante do processo de polimerização, e o termo plástico pode ser utilizado quando o material está formulado para uso (contém aditivos) (Crawford, 1989).

Os reservatórios plásticos para armazenamento de água potável são muito utilizados nas edificações brasileiras, sendo que em habitações populares, eles estão geralmente expostos às intempéries. Ao longo do tempo, os reservatórios devem resistir às intempéries; às solicitações mecânicas geradas, por exemplo, quando da sua limpeza ou manutenção das tubulações instaladas; à solicitação da pressão hidrostática atuando nas paredes do reservatório quando completo com água; etc. Mesmo sofrendo todas estas solicitações ao longo da exposição às intempéries, espera-se de um reservatório que ele mantenha integralmente o seu formato inicial e as suas

funções, a potabilidade da água armazenada, e a adequada compatibilidade com as tubulações instaladas em suas paredes, sem a ocorrência de deformações no reservatório, que acarretem problemas de abastecimento da água e ocorrência de vazamentos de água.

Até a década de 90, os reservatórios domiciliares para água potável brasileiros eram fabricados preponderantemente a partir de cimento amianto. No entanto, no final da década de 80 e início da década de 90, chegou ao Brasil um movimento proveniente dos países europeus, Estados Unidos, Japão, Austrália, Nova Zelândia, etc., para o banimento do amianto, por se tratar de um material causador de problemas de saúde pública e ambiental. Tal movimento vem se propagando pelo Brasil, e gerou estudos para substituição do amianto, bem como tem impulsionado a produção de reservatórios plásticos para água potável, principalmente, os de polietileno, com um mercado estimado de 2,5 milhões de unidades por ano (Revista Construção, 2003).

Os plásticos têm sido usados em diversos tipos de produtos submetidos às mais diversas solicitações. Em relação às aplicações do polietileno na construção civil, são mais suscetíveis à degradação os produtos que ficam expostos à radiação solar, que é o agente mais agressivo ao polietileno, como será detalhado no capítulo 2. Partindo desse conhecimento, procurou-se para o estudo da durabilidade o produto reservatório de polietileno para água potável comercialmente utilizado no Brasil, e que sofre ao longo de sua vida útil a ação da radiação solar.

Considerado como um produto inovador, um dos principais receios do consumidor é o de que reservatórios de polietileno não apresentem durabilidade e desempenho satisfatórios dadas às condições climáticas brasileiras.

Daí a necessidade de serem utilizados critérios de avaliação da durabilidade deste produto. A adoção dos critérios de outros países para garantir a durabilidade dos reservatórios de polietileno é discutível por duas razões básicas: a) inexistência de normas técnicas desse produto, comumente utilizado em países onde o abastecimento de água não é direto (caso dos países da América Latina e África), onde a

possibilidade de paralisação temporária no abastecimento de água é grande; b) diferenças climáticas, geográficas e culturais entre as regiões dificultam a adoção de critérios de outros países.

Tais fatores mostraram a necessidade e a importância de serem realizados ensaios de exposição natural e acelerada a partir de reservatórios de polietileno de diferentes marcas comercializadas no Brasil, com a finalidade de se estudar o comportamento do produto quando exposto às intempéries.

A experimentação teve sua origem no âmbito do Programa de Garantia da Qualidade de Reservatórios Poliolefinicos para Água Potável cadastrado sob o número 05.09 no Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat – PBQP-H do Ministério das Cidades do Governo Federal. O investimento para a realização dos ensaios partiu das indústrias participantes do Programa.

Para a exposição natural, foi selecionada a cidade de Piracicaba por possuir um Posto Meteorológico pertencente à Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo – ESALQ – USP, com monitoração diária (medidas efetuadas diversas vezes por dia) dos dados climáticos do local da exposição, conforme será apresentado com detalhes no capítulo 03. Para a aceleração da exposição, adotou-se o equipamento Weather-O-Meter, pois considerando que o produto geralmente ficará exposto à radiação solar, a simulação das condições naturais é mais aproximada a partir da utilização deste equipamento, que trabalha com ciclos de luz, com e sem água, e com a ação da temperatura, sendo que o espectro da radiação emitida pela lâmpada do equipamento se aproxima à luz solar.

A partir destes ensaios, pretende-se analisar as alterações de propriedades mecânicas sofridas pelo produto exposto às intempéries e elaborar condições e critérios para possibilitar a avaliação do produto em ensaios de exposição acelerada, visto que o estudo da durabilidade baseado em exposição ao intemperismo natural tem como limitações: a longa duração e o custo elevado do estudo; o risco da extrapolação dos resultados para formulações distintas de um mesmo produto polimérico, ou locais de

exposição diferentes daqueles do experimento e a impossibilidade de incorporar as alterações tecnológicas que podem ocorrer durante o período de experimento. Os ensaios de exposição acelerada, de menor duração, quando utilizados de forma adequada podem ser utilizados na avaliação de novas formulações de um produto (Hachich, 1999).

Assim sendo, o trabalho abordado nessa dissertação de mestrado terá importância para:

- reduzir os custos no desenvolvimento de novas formulações ou de novos aditivos para o polietileno ou para reservatórios de polietileno e eventualmente para outros produtos de polietileno. Pretende-se indicar a propriedade mecânica a ser medida e o número máximo de horas a ser adotado na exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter, para caracterizar a perda de propriedade sofrida por diferentes formulações. Dessa forma, evita-se o gasto com a medição de diversas propriedades em diversas idades de avaliação de exposição acelerada;
- permitir que, em programas da qualidade ou no recebimento de produtos pelos compradores públicos ou privados, possam ser realizadas avaliações objetivas e expeditas para a identificação da perda de propriedades dos produtos. Imagina-se que esse benefício seja particularmente relevante para programas tais como o QUALIHAB – Programa da Qualidade da Construção Habitacional do Estado de São Paulo, conduzido pela CDHU – Companhia de Desenvolvimento Habitacional e Urbano de Estado de São Paulo, e para o Programa Setorial de Reservatórios Poliolefinicos para Água Potável, inscrito sob o número 05.09 no PBQP H (Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat), conduzido pelo Ministério das Cidades;
- permitir que produtos inovadores, como o reservatório de polietileno, sejam avaliados antes de serem ofertados ao consumidor final, evitando que o usuário sofra e tenha prejuízos com a deterioração do produto oriunda da ausência de informações sobre alterações de propriedades.

Vale observar que para qualquer produto, qualquer que seja a sua matéria prima, a avaliação da durabilidade envolve vários aspectos que são ainda de difícil determinação, tais como (Hachich, 1999):

- Os fatores de degradação que vão atuar durante a vida útil do produto variam consideravelmente de um local para o outro e se alteram ao longo do tempo. A escolha de quais fatores e em que intensidade serão considerados exige muito conhecimento dos materiais empregados.
- Os produtos são expostos a uma combinação de agentes cuja influência não é geralmente igual à soma das influências de cada agente considerado isoladamente (González; Veleza, 2003). As combinações variam de uma situação para a outra e podem se alterar com o tempo, de forma que é difícil compreendê-las completamente. Não é realista, nem economicamente viável, elaborar todos os ensaios que corresponderiam a todas as combinações identificadas.
- Para que esses ensaios, cujo objetivo é prever o comportamento do produto ao longo do tempo, tenham uma duração aceitável, intensifica-se o agente agressivo para acelerar o processo de degradação das suas propriedades. O maior problema é que não há correlações confiáveis entre os resultados assim obtidos e a exposição natural, isto é, a vida útil real.

Portanto, a utilidade dos ensaios de exposição acelerada conduzidos neste trabalho limita-se a indicar as possíveis alterações de propriedades mecânicas que o material pode vir a sofrer e a elaborar critérios comparativos de desempenho entre diferentes corpos-de-prova. Não se trata de diagnosticar a vida útil do produto, mas ter um dado significativo que revele a tendência de comportamento quanto à perda de propriedade mecânica do material exposto às intempéries.

1.3 Objetivos

O principal objetivo dessa dissertação de mestrado é estudar e analisar as alterações de propriedades sofridas pelos reservatórios de polietileno comercializados atualmente no Brasil quanto à sua resposta aos agentes de degradação, tais como radiação solar, temperatura, chuva, poluentes, etc., utilizando como ferramentas os ensaios de exposição natural e acelerada. O conhecimento gerado nestes estudos pretende indicar que os ensaios de exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter são uma ferramenta adequada para se analisar a perda de propriedade mecânica do produto final exposto às intempéries, abrindo possibilidades para o aprimoramento de produtos de construção civil utilizados em ambiente externo, bem como para o estudo de formulações e do produto antes de serem ofertados ao usuário final. Pretende-se analisar a relevância da avaliação do produto final a ser disposto no mercado em relação à avaliação de um produto moldado em laboratório especialmente para os ensaios.

Para tanto, os objetivos específicos que se pretende alcançar, são:

- Estudar as alterações de propriedades dos reservatórios de polietileno em cada uma das exposições – natural e acelerada em equipamento Weather-O-Meter - principalmente quanto às propriedades mecânicas de tração.
- Verificar as possíveis semelhanças entre as alterações de propriedades mecânicas detectadas nas exposições natural e acelerada, bem como avaliar se tais alterações são resultantes dos mesmos fenômenos observados nos dois tipos de exposição.
- Verificar se a experimentação na natureza até três anos corrobora a exposição acelerada em Weather-O-Meter ao longo das primeiras idades de avaliação.
- Verificar a relevância das variáveis - processo de fabricação, geometria e projeto dos reservatórios, e pigmento utilizado no composto de polietileno – sobre as possíveis alterações de propriedades sofridas pelo produto.
- Estabelecer a propriedade mecânica de tração sensível à exposição acelerada e consistente para identificar a perda de propriedade de diferentes tipos de

reservatórios de polietileno, considerando que a medição da propriedade poderá ser efetuada utilizando-se corpos-de-prova extraídos do próprio reservatório.

- Estabelecer o número máximo de horas de exposição acelerada em Weather-O-Meter suficiente para avaliar a alteração máxima de propriedade mecânica de tração dos diferentes tipos de reservatórios de polietileno.
- Estudar possíveis alterações, identificadas por análise visual, das superfícies expostas dos reservatórios de polietileno ao longo das exposições acelerada e natural.

1.4 Conteúdo da dissertação

Esta dissertação de mestrado está organizada em seis capítulos e cinco anexos.

O primeiro capítulo apresentou anteriormente uma breve explicação sobre os aspectos técnicos envolvidos no estudo da durabilidade de produtos poliméricos, e os objetivos aos quais a dissertação pretende alcançar.

O segundo capítulo descreve as propriedades de interesse para a caracterização do polietileno e de reservatórios de polietileno, com ênfase nos aspectos que interferem na resistência ao intemperismo. Os agentes e mecanismos de degradação do polietileno são discutidos.

O terceiro capítulo descreve o experimento realizado, tanto a exposição acelerada quanto a natural, e justifica as diversas determinações realizadas.

O quarto capítulo tem por objetivo apresentar os resultados obtidos. O quinto capítulo aprofunda a análise dos resultados, buscando indicações que possam fundamentar o critério para estudar a perda de propriedade de diferentes reservatórios de polietileno.

O sexto capítulo apresenta os comentários finais da dissertação e indica as possíveis diretrizes para a continuidade dos estudos na área.

O anexo A apresenta os dados do Posto Meteorológico da ESALQ-USP na cidade de Piracicaba/SP, os anexos B e C apresentam o detalhamento dos resultados individuais obtidos nos experimentos de exposição acelerada e natural, e os anexos D e E apresentam as fotos de corpos-de-prova submetidos aos ensaios de tração nos dois tipos de exposição. Tais anexos consubstanciaram a análise apresentada nesta dissertação.

2 ASPECTOS DA DURABILIDADE DE RESERVATÓRIOS DE POLIETILENO PARA ÁGUA POTÁVEL

2.1 Introdução

A aceitação dos produtos de polietileno em exteriores, como por exemplo, reservatórios de polietileno para água potável, dependerá da sua capacidade de resistir à deterioração de suas propriedades físicas e mecânicas e do seu aspecto visual durante longos períodos de exposição natural.

A deterioração da maioria dos materiais plásticos se inicia na sua superfície e penetra gradualmente para o interior do material, podendo causar descoloração, exsudação, alteração de cor, lixiviação e microfissuras, sendo que estas últimas resultam em perda de propriedade mecânica (Blaga, 1980); (Borrelly, 2002).

As mudanças químicas e físicas durante o processo de deterioração são complexas, e geralmente envolvem, conforme será explicado detalhadamente nos subcapítulos a seguir, a quebra e a ramificação das cadeias poliméricas, a fragilização do material; reações em cadeia via radicais livres, alterações no aspecto visual do produto, dentre outras.

A escolha das propriedades a serem medidas para caracterizar a deterioração sofrida pelo material dependerá diretamente da análise das funções do produto, das condições de exposição do local onde ele está instalado e os tipos de mudanças aceitáveis sem haver perda de funcionalidade do produto.

Quanto às condições de exposição do ambiente, a radiação ultravioleta é considerada por muitos pesquisadores (Crowder, 1980); (Blaga, 1980); (Landi, 1980); (Hamid; Pritchard, 1991); (Hamid; Amin; Maadhah, 1995); (Liu; Horrocks; Hall, 1995); (Gijsman; Hennekens; Jansen, 1996); (Andrady et al, 1998); (Hachich, 1999); (Rabello, 2000); (Salem, 2001); (Sampers, 2002); (Suits; Hsuan, 2003), (González; Veleza, 2003); (Gulmine et al., 2003); (Tavares et al., 2003) como será mostrado

mais adiante neste capítulo, como um dos críticos agentes de degradação, visto que a radiação UV é responsável pela quebra das ligações carbono – carbono e pelo início das reações em cadeia no material. A temperatura determina a velocidade das reações e interfere em diferentes mecanismos de degradação. A umidade tem sua participação nos mecanismos de degradação, pois funciona como reagente em muitas reações. O oxigênio está envolvido na quebra das ligações. Os demais agentes de menor participação nos mecanismos de degradação são poeira e contaminantes atmosféricos (Crowder, 1980); (Blaga, 1980).

Pode-se dizer que o efeito do intemperismo em produtos para uso externo em edificações depende além de fatores como: radiação ultravioleta, temperatura, umidade, oxigênio atmosférico, também da compatibilidade dos ingredientes do composto, condições do processamento do material e tensões internas e induzidas pelo uso (Hachich, 1999).

Assim, a avaliação da durabilidade do produto reservatório de polietileno envolve, além da verificação da correta aditivação do polietileno, o conhecimento do comportamento do produto ao longo do tempo quanto aos seus requisitos de desempenho e satisfação do usuário final. Será necessário estabelecer quais as necessidades do usuário e o contexto da edificação onde o produto será instalado (tipo de habitação, clima, etc.).

O estudo da durabilidade deve basear-se em ensaios de exposição natural e acelerada. Entretanto, como mencionado anteriormente, o estudo baseado em exposição ao intemperismo natural tem como limitações a longa duração e o custo elevado do estudo. Daí a necessidade de executar ensaios de menor duração.

Nos ensaios de exposição natural (ou em condições naturais normais para a região onde ocorre a exposição do produto), além da ação principal da radiação ultravioleta da luz solar, atuam em conjunto outros agentes de degradação das intempéries: a água, nas formas de água de chuva, orvalho, umidade e até como solução salina; a temperatura; o oxigênio do ar; os poluentes do ar, como os óxidos de enxofre, os

óxidos de nitrogênio, o ozônio e o monóxido de carbono, entre outros; os ventos e os agentes dos ataques de natureza biológica (Agnelli, 1991).

Em se tratando de reservatório de polietileno, a radiação ultravioleta, a temperatura e o oxigênio combinados configuram as ações mais importantes para a alteração da vida útil e do comportamento mecânico do produto. Para tanto, nos ensaios de intemperismo artificial (exposição acelerada) desse produto deveriam ser utilizados equipamentos que simulassem tais agentes de degradação, principalmente a radiação ultravioleta; tais equipamentos poderiam adotar lâmpadas de arco-carbono, ou lâmpadas fluorescentes com radiação ultravioleta do tipo UV-A e UV-B, ou lâmpada de arco-xenônio.

Contudo, de acordo com estudos (Pfeifer, 1980); (Atlas, 2001 e 2003), a lâmpada de arco-xenônio é aquela que emite comprimento de ondas mais próximo à distribuição da luz solar terrestre. Dessa forma, considerando que os ensaios de exposição acelerada deverão indicar as possíveis degradações que o produto pode vir a sofrer ao longo do tempo e deverão servir para elaborar critérios comparativos de desempenho entre diferentes tipos de reservatórios, o equipamento Weather-O-Meter, que utiliza lâmpada de arco-xenônio, seria o mais adequado para tais ensaios.

Assim, esses ensaios de intemperismo artificial em laboratório empregam a exposição à radiação UV em câmaras com controle de temperatura do ar e da superfície do corpo-de-prova ensaiado, de atmosferas particulares e de umidade relativa, além de simulações de chuva e orvalho (com controle de pH), estando estes fatores adequadamente escolhidos dentro de ciclos com intensidade e duração programadas (Pfeifer, 1980); (Agnelli, 1991).

Nos ensaios de exposição, é necessária a adoção de alguns critérios de desempenho mais significativos que proporcionem a verificação da capacidade do produto em atender às necessidades dos usuários ao longo do tempo, ou seja, determina-se algumas propriedades mecânicas antes e após a exposição acelerada ou natural, bem como se analisa a cor e a aparência das amostras expostas. As propriedades

mecânicas dos polímeros são caracterizadas pela resposta destes às tensões ou deformações aplicadas.

O presente capítulo discute as propriedades do polietileno necessárias para a fabricação de reservatórios para água potável, os agentes e mecanismos de degradação e os controles para garantir a durabilidade do polietileno.

2.2 Características do polietileno

De acordo com a NBR 9633 – Plásticos – Terminologia (1986), o polímero é uma substância composta de moléculas caracterizadas pela múltipla repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos (unidades constituintes) ligadas entre si em quantidade suficiente para dar um conjunto de propriedades que não variam marcadamente com a adição ou remoção de uma ou de um pequeno número de unidades constituintes.

Em outras palavras, o polímero é um material orgânico (ou inorgânico) de alta massa molecular (acima de dez mil, podendo chegar a dez milhões), cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades (meros). É uma macromolécula formada pela união de moléculas simples ligadas por ligação covalente. Copolímero é um polímero onde a cadeia principal é formada por dois meros diferentes (Canevarolo, 2002).

Pode-se considerar, segundo Canevarolo (2002), quatro diferentes classificações empregadas aos polímeros, isto é, quanto à estrutura química, ao seu método de preparação, às suas características tecnológicas e ao seu desempenho mecânico.

Quanto à sua estrutura química, tem-se polímeros de cadeia carbônica (como o polietileno) e de cadeia heterogênea.

O polietileno é um polímero originário de monômeros de hidrocarboneto; resulta de uma combinação química de 85,63% de carbono e 14,37% de hidrogênio. Seus componentes provêm do petróleo bruto, sendo o nafta a fração de interesse para o

polímero. O polietileno é obtido por polimerização do monômero eteno (ou etileno), sob pressão e em presença de catalisadores. Ele pertence a uma classe de polímeros constituídos basicamente pela combinação de carbono e hidrogênio, as poliolefinas.

A classificação quanto ao método de preparação foi sugerida por Carothers em 1929, e divide os polímeros em de adição e de condensação. O polietileno é classificado como polímero de adição e sua síntese será detalhada no item 2.4.

Quanto ao comportamento e desempenho mecânico, o polietileno é considerado um termoplástico convencional, e caracterizado como de baixo custo, alta produção e facilidade de processamento. Outros exemplos de termoplásticos convencionais são polipropileno, poliestireno e poli(cloreto de vinila) (PVC), cuja produção somada corresponde a aproximadamente 90% da produção mundial total de polímeros (Canevarolo, 2002).

Por sua vez, os termoplásticos são plásticos com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão. Quando é retirado deste processo, o polímero solidifica em um produto com forma definida. Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Esta alteração é uma transformação física e reversível (Mano, 1991); (Canevarolo, 2002). No estado amolecido são capazes de serem repetidamente transformados por processos de rotomoldagem, extrusão, formagem, injeção, entre outros.

O polietileno contém cadeia Carbono – Carbono; os átomos de carbono têm habilidade para formar ligações duplas e triplas. As ligações C-C são caracterizadas pelas notáveis energias de ativação necessárias para a sua construção e pelas energias de ligação que têm de ser superadas para quebrar tais ligações. As setas indicadas na representação da cadeia do polietileno correspondem aos pontos irregulares, especialmente átomos de carbono terciário.

Monômero	eteno (ou etileno)	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
-----------------	--------------------	-----------------------------

Figura 2.1: Representação da cadeia do polietileno

As resinas de polietileno são normalmente classificadas pela sua densidade e estrutura molecular, sendo conhecidas como polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM). A norma ASTM D4976/00 apresenta mais uma designação do polietileno, qual seja, polietileno de média densidade (PEMD). Essa norma designa os polietilenos em função de suas densidades, conforme detalhado a seguir:

PEUAPM – densidade $> 0,960 \text{ g/cm}^3$;

PEAD – densidade $0,940\text{--}0,960 \text{ g/cm}^3$;

PEMD – densidade $0,925\text{--}0,940 \text{ g/cm}^3$;

PEBD – densidade $0,910\text{--}0,925 \text{ g/cm}^3$;

PEBDL – densidade $< 0,910 \text{ g/cm}^3$.

O termo resina é utilizado para designar um polímero comercial puro, isto é, sem adições. Em sentido mais amplo, o termo resina, segundo a NBR 9633 (1986), é utilizado para designar qualquer polímero que é material básico para plásticos.

A diferença estrutural básica entre o polietileno de baixa densidade e o de alta densidade é que o primeiro possui uma cadeia ramificada e o último tem uma cadeia linear. O polietileno de baixa densidade linear é um copolímero aleatório de etileno com buteno-1 ou hexeno-1 ou octeno-1. A estrutura da sua cadeia polimérica é linear com ramificações curtas distribuídas uniformemente por todo o comprimento da

cadeia. Tais diferenças acarretam grande variação nas propriedades de cada um dos polietilenos, seja na densidade, temperatura de fusão e porcentagem de cristalinidade (Canevarolo, 2002).

O polietileno é um polímero semicristalino composto, segundo González e Veleza (2003), por 03 regiões estruturais: regiões cristalinas, amorfas e uma região de interface. A cristalinidade pode ser conceituada como um arranjo ordenado e uma repetição regular de estruturas atômicas ou moleculares no espaço. O estado amorfo é caracterizado por um arranjo desordenado das moléculas, isotrópico e interlamelar. As regiões cristalinas são mais compactas, enquanto que as regiões amorfas são mais volumosas.

A densidade está relacionada com a cristalinidade do polímero. A densidade reflete a sua estrutura química e a sua organização molecular. Assim, a densidade dos polímeros aumenta quando se cristalizam, pela proximidade do “empacotamento” das moléculas (Mano, 1991).

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos, como o polietileno, depende muito do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, temperatura de utilização, etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongamento na ruptura, etc. (Canevarolo, 2002). Assim, as regiões não cristalinas do polímero contribuem para a elasticidade e a flexibilidade; a diminuição da cristalinidade favorece a estabilidade durante o processamento já que as cadeias da região amorfa têm maior mobilidade e flexibilidade.

As temperaturas de fusão cristalina (T_m) e de transição vítrea (T_g) também são propriedades físicas importantes para os polímeros. A temperatura de fusão cristalina é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros se desagregam e fundem. Esta temperatura é mais alta nos polímeros de alta cristalinidade, quando comparada aos

polímeros predominantemente amorfos. A transição vítrea está associada à região amorfa dos polímeros; ela representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares se torna restrita pela coesão intermolecular. Abaixo da temperatura de transição vítrea desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares, e o material se torna mais rígido. As ramificações da cadeia aumentam a mobilidade e abaixam a temperatura de transição vítrea (Mano, 1991); (Canevarolo, 2002); (Coutinho; Mello; Santa Maria, 2003).

O PEAD apresenta uma cristalinidade de até 90-95 % e o PEBD uma cristalinidade de até 60 % (Mano, 1991); (Canevarolo, 2002). O PEUAPM apresenta uma cristalinidade em torno de 45% (Coutinho; Mello; Santa Maria, 2003).

As temperaturas T_m e T_g do PEAD são respectivamente 130 a 135°C e -100 a -125°C e do PEBD são 109 a 125°C e -120 a -130°C (Mano, 1991). O PEUAPM apresenta uma T_g que varia entre -100 °C e -125 °C e uma T_m de 135 °C (Coutinho; Mello; Santa Maria, 2003).

2.3 Histórico do polietileno

O primeiro polietileno foi produzido a partir da polimerização do eteno (ou etileno), em 1931 pelos cientistas Taylor e Jones. Em 1933, o polietileno de baixa densidade foi produzido comercialmente na Inglaterra, em pequena quantidade, por dois cientistas da Imperial Chemical Industries (ICI), E. Fawcett e R. Gibson (Vasile; Seymour, 1993).

Somente quando as tropas de Hitler invadiram a Polônia, em 1939, o polietileno de baixa densidade foi produzido em grande quantidade servindo como isolante dos cabos utilizados por Hitler em radares (Vasile; Seymour, 1993).

Em 1940, F. Mayo produziu o polietileno de alta densidade, sendo que somente em 1942 a empresa Du Pont mostrou interesse em produzir comercialmente este material (Vasile; Seymour, 1993). A produção comercial do polietileno de alta densidade se

iniciou em 1956 nos Estados Unidos pela Phillips Petroleum Co. e na Alemanha pela Hoeschst, conforme a Encyclopedia of Chemical Technology (1985).

No Brasil, o polietileno de baixa densidade (PEBD) é um dos mais antigos termoplásticos conhecidos, tendo sido introduzido no mercado no final da década de 30. O polietileno de alta densidade (PEAD) começou a ser utilizado no final da década de 50, e o lançamento comercial do polietileno linear de baixa densidade (PELBD) foi na década de 80 (BNDES, 1995). A produção em escala industrial do polietileno de ultra-alto peso molecular iniciou-se a partir da década de 90.

No Brasil, os maiores fabricantes de polietileno aplicado em reservatórios são as petroquímicas Ipiranga, Politen e Braskem.

2.4 Obtenção/Síntese do polietileno

A polimerização é o conjunto de reações químicas que provocam a união de pequenas moléculas por ligação covalente, com a formação de um polímero (Canevarolo, 2002).

Uma característica fundamental da polimerização, ressaltada por Carothers em 1936, é "a peculiaridade de ser funcionalmente capaz de poder prosseguir indefinidamente levando à obtenção de polímeros de peso molecular, teoricamente, infinito".

Na indústria química, todos os produtos de polimerização do eteno (ou etileno), ambos homopolímero do eteno (polímero formado por um mesmo tipo de monômero, no caso específico o eteno) e copolímeros (polímero formado por mais de um tipo de monômero, por exemplo, eteno e buteno) com unidades α -olefinas (por exemplo, buteno, hexeno ou octeno) são chamados de resina de polietileno.

O polietileno é obtido a partir da quebra da ligação dupla do eteno (ou etileno), para a formação de duas ligações simples, onde cada molécula de eteno se une a outras duas, constituindo um elo na cadeia do polímero.

As moléculas de monômero se unem entre si para formar o polímero por reações de adição, que são denominadas como polimerização em cadeia ou poliadição, mostrada a seguir. Na poliadição todos os átomos do monômero ou monômeros estão no polímero e não há formação de subprodutos (Guitián, 1994).

A composição centesimal, mencionada anteriormente, de monômero e polímero é C - 85,63%, H - 14,37%, e a sua fórmula mínima é CH_2 . A cadeia principal está formada só por átomos de carbono.

A poliadição, caracterizada como sendo uma polimerização em cadeia, é constituída de três reações diferentes e sucessivas, quais sejam, iniciação, propagação e terminação (Guitián, 1994); (Canevarolo, 2002).

A iniciação e a propagação da polimerização ocorrem rapidamente, a partir de um iniciador que formará um centro ativo (radical livre ou íon), que por sua vez reagirá com o monômero, sendo uma molécula de monômero de cada vez. Na propagação, a cadeia cresce com a transferência do centro ativo de monômero a monômero, caracterizando, dessa forma, a reação em cadeia. Cada molécula de polímero cresce muito rapidamente até atingir o peso molecular máximo. A interrupção do crescimento da cadeia se dá através do desaparecimento do centro ativo, que pode ser por combinação de dois macro-radicais, por transferência intermolecular de hidrogênio (desproporcionamento) ou por abstração de hidrogênio (transferência de cadeia) (Guitián, 1994); (Canevarolo, 2002).

O polietileno de alta densidade é produzido pela reação de polimerização em baixa pressão (2 a 5 MPa) e à temperatura entre 50 e 100°C, ou à temperatura superior a 100°C conforme o processo utilizado (Rocha, 1990). O PEAD contém moléculas que apresentam um pequeno número de cadeias ramificadas, que também podem ser formadas a partir da copolimerização do eteno (ou etileno) com α -olefinas. A

estrutura das ramificações é determinada pelo tipo de olefina. As ramificações, por sua vez, influenciam as propriedades físicas e mecânicas do PEAD, e seu peso molecular. A seguir tem-se o exemplo do copolímero eteno – buteno. A partir da incorporação do buteno na copolimerização do eteno (ou etileno), obtêm-se um melhora na propriedade resistência à tração, conforme mencionado na Encyclopedia of chemical technology (1985).

O polietileno de ultra-alto peso molecular é produzido pela reação de polimerização numa faixa de pressão entre a pressão atmosférica e aproximadamente 3 MPa e em uma temperatura que não ultrapassa 200 °C (Coutinho; Mello; Santa Maria, 2003).

O polietileno de baixa densidade é produzido pela reação de polimerização em alta pressão (120 a 300MPa) e à temperatura entre 150 e 300°C, em presença de um iniciador (Rocha, 1990). A reação é altamente exotérmica, e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero (Coutinho; Mello; Santa Maria, 2003).

O polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) é um copolímero de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ α -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina. Uma variedade de catalisadores tem sido usada sob pressão de 145MPa e temperatura de até 200°C (Coutinho; Mello; Santa Maria, 2003).

As resinas de polietileno de alta e média densidade PEAD e PEMD são as mais utilizadas para aplicação em reservatórios de água potável. São produzidas normalmente através da copolimerização do eteno com o buteno.

Normalmente, na etapa de polimerização, a resina obtida encontra-se livre de aditivos e na forma de esferas porosas. Em seguida, a resina é aditivada adequadamente e granulada, de forma a ser comercializada na forma de “pellets”.

Para aplicação em reservatórios de água, as resinas de polietileno são comercializadas na cor natural e já se encontram aditivadas, ou seja, estes produtos são aditivados diretamente durante a granulação, conforme Ipiranga Petroquímica S/A.

Os aditivos geralmente utilizados são fenólicos, fosfitos, benzotriazol e HALS, atuando na estabilização do polietileno quanto à oxidação e à ação da radiação ultravioleta, conforme será detalhado no item 2.7.

O transformador (ou produtor do reservatório de água) é responsável pela pigmentação da resina comercializada, e pode utilizar o pigmento em pó ou o “master batch”, cuja definição na NBR 14799/2002 é: “concentrado cujo veículo é uma resina poliolefínica, destinado a ser misturado à resina ou composto pelo transformador para obter-se um reservatório na cor desejada”. Em reservatórios de polietileno, geralmente o master batch pode contemplar dióxido de titânio, negro-de-fumo e carbonato de cálcio, e os pigmentos em pó são orgânicos.

2.5 Características dos reservatórios de polietileno

A definição de reservatório poliolefínico para água potável, de acordo com a NBR 14799:2002, é: “recipiente fabricado em polietileno ou polipropileno, constituído por corpo e tampa, utilizado para o armazenamento de água potável à temperatura ambiente para o consumo humano”.

O reservatório é parte integrante do sistema de abastecimento de água, podendo ser instalado em residências (casas e edifícios), estabelecimentos comerciais, indústrias, hospitais e escolas, podendo ser utilizados também na agricultura, piscicultura ou qualquer outra atividade que necessite o acondicionamento de água potável.

Pode-se dizer que o armazenamento de água nas edificações brasileiras é necessário, principalmente, devido à descontinuidade na distribuição e abastecimento de água da rede pública. Com o reservatório se assegura o abastecimento interno na habitação.

A Figura 2.2 a seguir apresenta um desenho ilustrativo do sistema de reservação e sua interface com os demais sistemas da instalação predial.

Figura 2.2: O sistema de reservação e sua interface com os demais sistemas (adaptado do Manual de orientação para execução de instalações do IPT, 1989)

Assim sendo, é imprescindível que se tenha na instalação do sistema, a utilização de produtos que preservem a qualidade da água no seu percurso pelas instalações prediais. E por fazer parte do sistema de abastecimento de água, é esperado que o

reservatório apresente propriedades adequadas para permitir sua adequada instalação e o bom funcionamento do sistema de abastecimento de água potável.

As funções de um reservatório de polietileno devem ser tais que, quando verificada e identificada a interface da aplicação desse produto no sistema construtivo, o produto apresentará desempenho adequado para atender às necessidades e exigências do usuário final ao longo do tempo.

Atualmente, a Norma Brasileira que especifica os requisitos de desempenho dos reservatórios poliolefinicos para água potável é a NBR 14799 – Reservatório Poliolefinico para Água Potável – Requisitos, publicada em fevereiro de 2002 pela ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Assim sendo, para que um reservatório de polietileno atenda satisfatoriamente às necessidades do usuário, é preciso que ele apresente as funções abaixo:

- acondicionar água potável para consumo humano;
- manter as características da água provida pela rede de abastecimento durante o tempo de seu armazenamento;
- permitir a entrada de água ao reservatório e a saída dela para abastecimento do usuário, bem como impedir que haja o transbordamento de água;
- ser opaco, ou seja, apresentar uma transmitância luminosa inferior a 0,2% (NBR 14799, 2002); valor este que impossibilita a proliferação e o desenvolvimento de novos microorganismos na água armazenada pelo reservatório;
- evitar efeitos tóxicos ou odor, cor e gosto na água armazenada; manter a potabilidade da água proveniente da rede de abastecimento, atendendo às exigências da Portaria nº 1469 de 29/12/2000 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (vigente em janeiro de 2004);
- evitar a entrada de líquidos, poeiras, insetos e outros animais para o seu interior;
- ser estanque durante toda a vida útil;
- ser resistente à deformação sob a ação da água armazenada;
- resistir a impactos durante o seu transporte, instalação, operação e manutenção;
- permitir e facilitar as atividades de instalação, manutenção e limpeza;

- não se deteriorar funcionalmente após a exposição prolongada à radiação solar;
- manter seus requisitos de desempenho durante toda a vida útil.

Vale destacar que tais requisitos só poderão ser alcançados de fato se forem seguidos também procedimentos corretos de instalação do produto, os quais estão prescritos na NBR 14800 (2002) – Reservatórios poliolefinicos para água potável – Procedimentos – Instalação em obra.

O bom desempenho em uso e a durabilidade ao longo do tempo são parâmetros básicos para o comportamento dos reservatórios de polietileno e devem ser garantidos por um controle da qualidade sistemático, desde a produção do produto, incluindo o controle da matéria-prima utilizada e do processo de fabricação, até a correta instalação e manutenção do reservatório.

Quanto ao controle de matéria-prima utilizada, observa-se que os compostos de polietileno por serem constituídos preponderantemente pela resina de polietileno possuem os mesmos processos de degradação do polímero. Dessa forma, é relevante que o produto fabricado com o polímero polietileno tenha uma aditivação correta para sua proteção das degradações térmicas, mecânicas, fotoquímicas, etc., quando exposto às intempéries. Portanto, à resina de polietileno são incorporados aditivos, denominados estabilizadores, cuja função é minimizar a intensidade dos fenômenos degradativos. Para uma melhor proteção, os aditivos deverão estar adequadamente dispersos no composto, ou seja, a adição de aditivos durante a manufatura da resina ou por fusão garantem uma maior proteção ao composto de polietileno.

Entre os aditivos utilizados na aditivação do polietileno para reservatórios de água, tem-se: neutralizantes - utilizados para a neutralização dos resíduos catalíticos que permanecem incorporados ao produto; antioxidantes - empregados para inibir, ou retardar o processo oxidativo da resina, podendo ser primários e secundários; estabilizantes à luz - estes interferem com os processos físicos e químicos de degradação induzidos pela luz (especialmente a radiação UV). Os princípios da estabilização serão discutidos detalhadamente no item 2.7.

Quanto ao processo de fabricação, os reservatórios de polietileno selecionados para esta pesquisa são produzidos por processos mecânicos de moldagem, onde o composto de polietileno, em formato de grânulos ou “pellets”, depois de aquecido pode ser processado pelos métodos de injeção ou de rotomoldagem.

No processo de injeção, o composto de polietileno (resina acrescida de aditivos e de pigmentos) é amolecido pelo calor e sob pressão, e é injetado através de pequenos orifícios do molde (modelo do produto a ser fabricado) instalado num equipamento denominado injetora. O produto, depois de resfriado suficientemente para manter a forma e medidas necessárias, é extraído do molde. O processo de injeção é adequado para a produção em massa, uma vez que a matéria-prima pode geralmente ser transformada em peça pronta em uma única etapa, mesmo peças de geometrias complexas (Michaeli et al., 1995). Abaixo, tem uma figura esquemática de uma injetora convencional.

Figura 2.3: Figura esquemática de uma injetora convencional

A rotomoldagem é um processo pelo qual o composto de polietileno fluído e sob rotação modela os produtos. O desenho esquemático deste processo está apresentado na Figura 2.4 (Gyros, 2004). No processo, a matéria-prima com massa pré-

determinada em pó é adicionada ao interior do molde (“carregamento”). Em seguida, o molde é fechado, é aquecido e simultaneamente rotacionado em relação à dois eixos em planos perpendiculares (normais) entre si (“aquecimento”). A matéria-prima se funde homogeneamente pela parede do molde. Ele é então resfriado pelo lado externo por meio de ar forçado ou “spray” de água, enquanto ainda está em rotação (“resfriamento”). A matéria-prima se solidifica na parede do molde. Após a solidificação, o molde é aberto, e a peça rotomoldada é retirada do seu interior (“desmoldagem”) (Petrochemnext, 2003). O processo requer que a matéria-prima seja pulverizada, e pré-aquecida antes de ir para o molde, para que seja removida dela qualquer umidade absorvida durante o seu armazenamento no estoque.

Figura 2.4: Esquema do processo de rotomoldagem (Gyros, 2004)

2.6 Mecanismos de degradação do polietileno

Os polímeros sofrem degradação em vários ambientes e condições de serviço, tendo sua vida útil limitada dependendo da agressão sofrida. Muitos polímeros são susceptíveis à degradação proveniente da ação das intempéries, em que reações fotoquímicas envolvendo a radiação solar e o oxigênio atmosférico resultam em quebras de cadeias moleculares do material polimérico. Estas reações podem ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo calor proveniente do sol, pela

presença de tensões aplicadas externamente ou tensões residuais do processamento ou até mesmo por gradientes de temperatura (White; Turnbull, 1994).

Os mecanismos de degradação causam uma modificação irreversível nas propriedades do polietileno, sendo evidenciada pela deterioração progressiva do aspecto visual do polímero, e até mesmo pela perda de função do produto polimérico quando o conceito de degradação abrange efeitos físicos (Kelen, 1983).

Em geral, a degradação pode ocorrer como resultado de uma agressão de agentes físicos, químicos e/ou biológicos do meio, ou ainda pode ser causada por uma combinação de agentes degradantes envolvendo diversos mecanismos químicos e/ou mecânicos. Observa-se que polímeros como polietileno são propensos à degradação causada pelas intempéries, envolvendo luz ultravioleta do sol, oxigênio atmosférico, temperatura e umidade relativa, que levam à ocorrência de oxidação, reticulação e cisão das cadeias poliméricas. Tais fenômenos vêm sendo estudados, e os seus detalhes estão apresentados nos itens que se seguem.

Quase sempre as reações de degradação são indesejáveis, ou seja, procura-se alta durabilidade, ou vida útil elevada, pela aplicação adequada de sistemas poliméricos onde normalmente se inclui o uso de formulação com o correto emprego de aditivos antidegradantes específicos.

Pode-se utilizar para a classificação das reações de degradação, o resultado da combinação de dois critérios, qual seja, relacionar “quando” e “como” os agentes de degradação atuam (degradação causada pelo processamento do polímero, em condições de serviço ou após o uso do material) com os fatores causadores da degradação (agentes físicos, químicos e biológicos) (Kelen, 1983); (Hachich, 1999).

A seguir, são detalhados os agentes e mecanismos de degradação do polietileno.

2.6.1 Degradação oxidativa

A degradação oxidativa do polietileno pode ocorrer (Camilli, 1991) na etapa final de produção; durante o processamento, devido às elevadas temperaturas envolvidas; e durante a aplicação final, principalmente se ocorre em altas temperaturas. Nestes processos, que deterioram gradativamente as propriedades do polímero, acontecem cisões e ramificações de cadeias poliméricas, bem como reações de formação de ligações cruzadas entre as mesmas (reações de substituição).

No mecanismo de degradação oxidativa observa-se um fenômeno competitivo entre a reticulação e a cisão das cadeias poliméricas, ou seja, ocorrência de aumento de peso molecular versus diminuição do peso molecular, respectivamente (Vasile; Seymour, 1993).

A fase de iniciação deste processo oxidativo para o polietileno deve resultar principalmente do ataque direto do oxigênio nos pontos mais vulneráveis e irregulares da sua estrutura química, como as vizinhanças dos pontos de insaturação e os átomos com carbonos terciários – ligações triplas (Weinberg, 1986). A probabilidade da reação inicial ocorrer é mais elevada quando o polietileno contém hidrôgenios reativos, por exemplo, nos átomos de hidrogênio ligados aos carbonos terciários.

O comportamento do polietileno à degradação oxidativa pode apresentar diferenças em função, principalmente, das ligações químicas, dos grupos químicos e dos tipos de cadeia presentes na estrutura polimérica, além da presença de impurezas provenientes do processamento. A presença de elementos introduzidos no polímero durante a polimerização, processamento ou estocagem, tais como: resíduos de catalisadores dos processos de síntese; grupos carbonila; hidroperóxidos e peróxidos; traços de metais dos equipamentos de processamento, também aceleram a oxidação (Henninger; Gugumus; Pedrazzetti, 1986).

Pequenas quantidades de íons metálicos, que podem estar presentes em resíduos de catalisadores ou em traços de metais da máquina de processamento provocam

grandes efeitos de degradação oxidativa, pois não são consumidos no processo (Borrelly, 2002).

A velocidade dos processos oxidativos (Rosa, 1996); (Jakubowicz, 2003), além da influência das características estruturais dos polímeros, tipo e quantidade de aditivos utilizados, depende de variáveis externas como: tempo de absorção de oxigênio; concentração de oxigênio no meio externo; pressão e temperatura.

A degradação oxidativa pode causar ao polímero poliolefinico (Henninger; Gugumus; Pedrazzetti, 1986): diminuição do índice de fluidez; descoloração; perda de brilho da superfície; bem como perda das propriedades mecânicas.

Cabe destacar que em algumas condições de trabalho, a velocidade de oxidação do polietileno pode ser muito baixa devida à baixa taxa de geração de radicais livres. Assim, a iniciação do processo de oxidação pode ser principalmente promovida ou acelerada pela ação da luz ultravioleta e da temperatura. Nestes casos ocorrem os mais importantes processos de degradação em presença de oxigênio que devem ser classificados como, respectivamente, foto-oxidação e termo-oxidação (Kelen, 1983) e (González; Veleza, 2003), observando que a termo-oxidação envolve a degradação térmica.

2.6.2 Termo-oxidação

O processo termo-oxidativo é autocatalítico, ocorrendo via radicais livres (Kelen, 1983) e (Rabello, 2000). É uma oxidação iniciada por processos térmicos dependentes de grupos químicos e ligações existentes na molécula. A formação de radicais livres depende da absorção do oxigênio; da reação direta entre o oxigênio molecular e o polímero, e da temperatura.

Este processo envolve a degradação térmica, de extrema relevância, porque os danos sofridos pelo polímero durante o processamento a elevadas temperaturas podem levar subsequente a futuras deteriorações sob condições de oxidação. A

oxidação que é uma reação lenta à temperatura ambiente com a maioria dos materiais ocorre muito mais rapidamente a temperaturas elevadas (Flauzino, 1983).

Quando a energia térmica adicionada ao polímero é superior à energia das ligações intramoleculares, ocorre a degradação térmica, na ausência de oxigênio, resultando em ruptura das ligações devida apenas à temperatura (Borrelly, 2002).

Todos os polímeros orgânicos são sensíveis à temperatura, sendo que esta sensibilidade varia profundamente com o tipo de estrutura química das cadeias (Vasquez; Sakellários, 1980); (Kelen, 1983) e (Billmeyer, 1984).

O fenômeno de degradação térmica é fundamentalmente importante no processamento do polímero, embora também ocorra em outras fases, desde a sua síntese até o seu uso final. Durante o processamento, uma parcela da degradação ocorre mais rapidamente, devido a severas condições, considerando que as temperaturas de processo do polietileno variam de 175 a 325⁰C (Johnston; Morrison, 1996).

Cabe observar que apesar das condições de processamento (temperatura e tensões) serem severas ao polímero, ainda as condições de exposição ao longo do uso do produto geram uma degradação maior, visto que no processamento os agentes são de curta duração e de intensidade constante, e ao longo do uso tais fatores de degradação são de longa duração e acontecem em periodicidades variáveis (Blaga, 1980).

As causas do processo termo-oxidativo podem ser (Henninger; Gugumus; Pedrazzetti, 1986):

- a) próprio polímero e produção inerente (resíduos de catalisadores / impurezas, cadeias irregulares, carbono terciário e razão cristalinidade e regiões amorfas);
- b) influência do processo (força de cisalhamento, temperatura e oxigênio);
- c) influência do meio (temperatura, oxigênio, ozônio, química e contato direto com metais).

González e Veleza (2003) verificaram que a temperatura e a umidade relativa modificam a velocidade de degradação, sendo a temperatura o agente principal de impacto na velocidade de degradação.

O mecanismo de termo-oxidação envolve três etapas básicas: reações de iniciação, de propagação e de terminação, acrescidas de mais duas etapas muito importantes que são a conversão dos radicais livres do polímero em radicais peróxi (etapa responsável pelo consumo de oxigênio da reação) e a degeneração das ramificações da cadeia do polímero (etapa responsável pela auto-aceleração das reações em cadeia) (Kelen, 1983).

A figura 2.5 apresenta esquematicamente o mecanismo de termo-oxidação do polietileno (Johnston; Morrison, 1996), onde $R^\bullet$, $ROO^\bullet$, $ROOH$ e $RO^\bullet$, $HO^\bullet$ são respectivamente, radical livre do polímero, radical peróxi, hidroperóxido e radicais produzidos pela decomposição dos hidroperóxidos.

Figura 2.5: Esquema simplificado das etapas envolvidas na termo-oxidação do polietileno (Johnston; Morrison, 1996)

O esquema da figura 2.5 mostra que na iniciação do processo, o átomo de hidrogênio é removido do polímero formando um radical livre $R^\bullet$. Pela reação deste radical com moléculas de O_2 , na presença de calor, é formado o radical peróxi $ROO^\bullet$, que por sua vez, consome hidrogênio e produz moléculas de hidroperóxido $ROOH$. Tais

moléculas se decompõem formando os radicais $RO^\bullet$, $HO^\bullet$ que atacam a cadeia polimérica, propagando a reação em cadeia cíclica.

Durante a termo-oxidação, conforme também mostrado na figura 2.5, ocorrem os mecanismos de cisão e reticulação, sendo que a reticulação prevalece em temperatura mais baixa, e por outro lado, a cisão prevalece em temperaturas mais altas (Johnston; Morrison, 1996).

White e Turnbull (1994) observaram que a degradação do polímero na termo-oxidação ocorre porque os radicais gerados são muito instáveis e levam à cisão das cadeias.

Colin et al. (2003) estabelecem duas importantes características que podem ser atribuídas ao comportamento da termo-oxidação:

- a) a reação em cadeia de radicais é iniciada essencialmente pela decomposição de hidroperóxidos, o que explica a relativa independência desta reação com o próprio polímero em relação à presença de resíduos de catalisadores e impurezas, cadeias irregulares, etc.;
- b) o equilíbrio da razão de hidroperóxidos destruídos durante a iniciação e formados durante a propagação.

Para polímeros com baixa estabilidade térmica, principalmente no processamento em temperaturas elevadas, é obrigatório o uso de estabilizadores térmicos específicos, compatíveis com o mecanismo de degradação térmica do polímero a ser protegido.

2.6.3 Foto-oxidação / Fotodegradação

Luz e oxigênio, característicos da foto-oxidação, induzem reações de degradação do plástico que o modificarão visualmente e prejudicarão as suas propriedades físicas e químicas.

A radiação solar que alcança as primeiras camadas de ar da Terra apresenta um contínuo espectro de energia, cujo comprimento de onda está entre 0,7 e

aproximadamente 3.000 nanômetros (nm). A radiação com comprimento de onda inferior a 175nm é absorvida pelo oxigênio contido nas camadas acima de 100km, enquanto que a radiação entre 175 e 295nm é absorvida pela camada de ozônio da estratosfera (Camilli, 1991). Dessa forma, somente os comprimentos acima de 295 nm conseguem alcançar a atmosfera terrestre. Ressaltando que em adição à absorção parcial da radiação UV pelo ozônio, deve ser considerada a difusão da luz solar em interação com o ar e partículas (gotas de água e poeira) na atmosfera. Portanto, a radiação responsável pelo envelhecimento dos plásticos é composta por luz solar direta e difusa.

Esta radiação terrestre é composta de comprimentos de onda de radiação ultravioleta (UV), radiação visível e radiação infravermelho. Comprimentos entre 295 e 400 nm são considerados do espectro solar do ultravioleta, que corresponde a 4-7% do total de radiação; comprimentos entre 400 e 800 nm são considerados do espectro solar visível, que corresponde a aproximadamente 50 - 53% do total de radiação; e comprimentos entre 800 e 2450 nm são considerados do espectro solar do infravermelho, que corresponde a aproximadamente 40 - 43% do total de radiação (Atlas, 2001). Vale observar que tal distribuição percentual da radiação solar depende das condições do local, em particular, a faixa correspondente aos comprimentos de onda mais curtos dependem de variações da atmosfera (Pfeifer, 1980).

A radiação UV possui normalmente níveis de energia requeridos para causar ruptura de algumas das principais ligações presentes nas cadeias poliméricas ou nas composições poliméricas, bem como para causar processos fotofísicos e fotoquímicos que podem ocasionar a “dissociação” do polímero, microfibrilamento, perda de transparência, trincas, etc. O efeito fotoquímico é o parâmetro decisivo na degradação dos polímeros (Uemoto, 1998).

Qualquer aumento na quantidade de ultravioleta na radiação solar, por exemplo, por falha na camada de ozônio, terá um impacto na vida útil do material exposto às

condições ambientais. O risco para um polímero sob exposição de radiação UV é geralmente dependente da intensidade dessa radiação (Andrady et al, 1998).

Os polímeros têm diferentes sensibilidades fotodegradativas à luz UV de diferentes comprimentos de onda; as variações de sensibilidade resultam das diferenças nas suas estruturas moleculares e composições químicas (Kelen, 1983).

González e Veleza (2003) concluíram que a fotodegradação é determinada pela propriedade de absorção de luz do polímero (fração da luz incidente que o polímero é capaz de absorver) e pela interação da luz absorvida com a cadeia polimérica quanto à energia de suas ligações químicas.

Torik; Shirakawa e Nagaya (1990) investigaram em testes laboratoriais, a fotodegradação de quatro tipos de polietilenos comerciais. Eles concluíram que densidade, cristalinidade e tamanho dos cristais dos polietilenos têm importância no mecanismo de fotodegradação.

Foram encontrados na literatura, os comprimentos de onda do espectro da radiação ultravioleta que causam a fotodegradação do polietileno, quais sejam, 300 a 400 nm (Landi, 1980), 290 a 410 nm (Blaga, 1980), 300 a 310 nm (Henninger; Gugumus; Pedrazzetti, 1986), 330 a 360 nm (Hu, 1997) e 310 a 330 (Andrady et al., 1998). Assim sendo, pode-se dizer que a fotodegradação do polietileno poderá ocorrer num intervalo de 290 a 410 nm.

A parcela da radiação visível tem seu efeito no polímero a partir da sua absorção pelas diferentes cores constituintes do material (Blaga, 1980).

Grupos químicos como carbonilas ($>C=O$) e hidroperóxidos ($-POOH$), gerados no processamento e na síntese do polietileno, funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem fortemente a radiação solar na região do UV, comprometendo significativamente a estabilidade destes polímeros e causando sua fotodegradação (Kelen, 1983); (Gijsman; Meijers; Vitarelli, 1999).

Assim sendo, a presença de grupos carbonila em um grupo degradado indica que a oxidação ocorreu e que o material é vulnerável a deteriorações futuras, ou seja, uma vez que os grupos carbonila tenham se formado, ou desde que já existam na estrutura do polímero, eles rapidamente absorvem a luz UV (Rosa, 1996); (Hu, 1997).

O mecanismo de fotodegradação / foto-oxidação tem sido muito estudado no polietileno devido à simplicidade de sua estrutura molecular. A figura 2.6 mostra esquematicamente as etapas envolvidas na fotodegradação do polietileno (Andrady et al, 1998):

Figura 2.6: Esquema simplificado das etapas envolvidas na fotodegradação do polietileno (Andrady et al, 1998).

Segundo Andrady et al. (1998), como resultados dos mecanismos de fotodegradação do polímero tem-se a cisão e/ou reticulação das cadeias poliméricas, resultando na perda de resistência à tração e ao impacto de plásticos expostos à radiação UV.

A energia requerida para gerar radicais livres nas poliolefinas é menor do que aquela requerida para romper as ligações C-H, dessa forma, as poliolefinas são mais suscetíveis à degradação UV do que outros tipos de polímeros (Suits; Hsuan, 2003).

A umidade, na forma de água de chuva ou orvalho, tem importância fundamental sobre a sequência da reação fotoquímica, pois ela fornece oxigênio para a oxidação das moléculas (Agnelli, 1991). Quando a água de chuva ou o orvalho se depositam sobre a superfície do polímero exposto às intempéries, que poderão conter poluentes atmosféricos, forma-se sobre a área exposta um condensado contendo vapor de água e ar, que produz oxigênio dissolvido e acelera a oxidação do polímero.

Satoto et al. (1997) e Sampers (2002) detectaram que a radiação solar induz a fotodegradação e depois da formação de radicais livres, a temperatura tem uma forte influência na aceleração da degradação, conforme foi apresentando no item 2.6.2 referente à termo-oxidação.

Para O'Donnell e White (1993), a foto-oxidação ocorre preferencialmente próxima à superfície do polímero exposta à temperatura elevada e a altos níveis de radiação ultravioleta.

Segundo Zweifel (1993) e Bruijn (1996), a degradação foto-oxidativa começa na superfície do polímero e as microfissuras formadas podem propagar-se através do material não oxidado, inclusive dúctil, quando submetido à tensão externa.

A espessura do material polimérico interfere na extensão da sua degradação, visto que materiais mais espessos limitam a difusão do oxigênio e a penetração dos raios UV pelo material durante as reações de foto-oxidação (Bruijn, 1996) e (Borrelly, 2002).

Borrelly (2002) observou que a maioria dos polímeros tem sua superfície fragilizada durante a exposição externa e o ataque preferencial ocorre nas irregularidades, gerando concentração de tensões e formação de microfissuras.

2.6.4 Degradação mecânica

A degradação mecânica envolve os fenômenos de ruptura física e mudanças químicas induzidas pelas tensões mecânicas. O tipo de degradação mecânica depende do meio de aplicação da tensão / carga e do seu valor. A ação do calor

durante este processo pode gerar também a degradação termo-mecânica (Vasile; Seymour, 1993).

Segundo O'Donnell e White (1993), a tensão em tração acelera a degradação molecular causada pela reação foto-química, levando geralmente à diminuição dos valores de propriedades mecânicas.

A degradação mecânica do polietileno aumenta com o aumento da tensão / carga aplicada. Geralmente, a degradação mecânica tem início pelo mecanismo de ruptura da cadeia polimérica pelos radicais livres, mas em muitos casos há uma preferência pela ruptura no meio da cadeia, o que gera a mudança do peso molecular do polietileno (Vasile; Seymour, 1993).

A estabilidade da cadeia aumenta com a diminuição do comprimento da cadeia, isto é, o controle da degradação mecânica pode ser conseguido pelo controle do grau de polimerização do polietileno.

2.6.5 Biodegradação

A biodegradação (Vasile; Seymour, 1993) ocorre na fase inicial da foto-oxidação, já que os grupos carbonílicos formados nesta fase facilitam o ataque dos microorganismos. A biodegradação ocorre preferencialmente na superfície. A existência de água acelera o processo de biodegradação, visto que os microorganismos dependem da água para sua sobrevivência.

Os grupos carbonílicos são atacados pelos microorganismos que degradam a cadeia polimérica do polietileno em pequenos segmentos (Vasile; Seymour, 1993). Pelo consumo dos grupos oxidados durante a biodegradação, o total de energia do sistema diminui, contudo durante os outros processos de degradação oxidativa o total de energia do sistema volta a aumentar (Vasile; Seymour, 1993).

Chiellini; Corti; Swift (2003) observaram que a resistência do polietileno ao ataque biológico é devido a sua repelência à água, ao seu alto peso molecular e à ausência de grupos funcionais reconhecidos pelo sistema enzimático microbiológico.

2.7 Princípios de estabilização

A prevenção ou redução dos danos causados ao polietileno pelos agentes de degradação é obtida pela adequada estabilização da resina. Os aditivos empregados na composição do produto dependem da aplicação e do desempenho requerido para a peça final.

A estabilização térmica e de processamento pode ser conseguida com os antioxidantes primários que são radicais livres que interrompem a reação em cadeia no processo termo-oxidativo, bem como com os antioxidantes secundários que reagem com os produtos gerados na reação em cadeia e interrompem o processo de degradação. Os antioxidantes são responsáveis pela redução dos mecanismos de reticulação e cisão das cadeias poliméricas durante a termo-oxidação (Johnston; Morrison, 1996).

Na combinação de antioxidantes primários e secundários observa-se um efeito sinérgico. Nas poliolefinas, os antioxidantes são consumidos muito mais rapidamente na foto-oxidação do que na termo-oxidação (Suits; Hsuan, 2003).

Os antioxidantes primários mais comumente utilizados são os fenólicos e as aminas aromáticas secundárias, e os antioxidantes secundários mais utilizados são os tioéteres, fosfitos e fosfonitos (Zweifel, 2001).

A estabilização à luz pode ser conseguida por absorvedores de UV ou bloqueadores de radicais.

Os absorvedores de UV atuam de forma física na inibição da radiação ultravioleta. Estes aditivos retardam o processo de fotodegradação por absorver a radiação UV e dissipá-la como energia térmica, agindo basicamente como um filtro. No entanto, é preciso haver um balanço adequado entre a concentração de absorvedores e a espessura do polímero para que a absorção da luz UV seja suficiente para retardar o efeito fotodegradativo. Nas concentrações comercialmente utilizadas de absorvedores de UV não é possível alcançar a total proteção (Zweifel, 2001). Os compostos ideais com absorvedores de UV deveriam apresentar 100% de absorção

abaixo de 400 nm e transmitância acima de 400 nm. Uma desvantagem dos absorvedores UV é que necessitam de uma determinada espessura de camada (mínimo 100 a 150 microns) para serem completamente eficientes. Caso contrário, fornecem proteção limitada. Os absorvedores de UV mais importantes são do tipo benzofenona e benzotriazol (Zweifel, 2001).

Os bloqueadores de radicais não absorvem a radiação UV, mas atuam quimicamente para inibir a degradação do polímero por decomposição de grupos químicos formados durante o processo, por exemplo, os hidroperóxidos. Exemplos mais importantes de bloqueadores são HALS (“Hindered Amine Light Stabilizer” – estabilizante de luz composto de amina), que em concentrações relativamente baixas, permitem atingir níveis de estabilização significantes (Zweifel, 2001).

A partir de resultados obtidos por Gugumus (2002) sobre amostras expostas em Weather-O-Meter e expostas naturalmente na Flórida, constatou-se que algumas combinações de absorvedores UV mostraram forte sinergismo no polietileno, sendo que este sinergismo dependeu significativamente do tipo de polietileno.

Em relação aos reservatórios de polietileno, tem-se normalmente a utilização dos aditivos fenólicos como antioxidante primário, fosfitos como antioxidante secundário, benzotriazol como absorvedor UV, e HALS como estabilizador à luz.

Além das suas principais funções, o aditivo responsável pela estabilização térmica, de processamento e à luz deve apresentar estabilidade de cor; estabilidade térmica; solubilidade; não ser higroscópico; baixa volatilidade; alta resistência à degradação térmica e à fotodegradação; aprovação para entrar em contato com alimentos (não ser tóxico).

Podem ser incorporados ao polietileno também aditivos inorgânicos, como carbonato de cálcio, que segundo González; Veleza (2003), resulta em economia e melhoria de propriedades ao polietileno como deformação sob ação de calor e moldabilidade.

Deve-se destacar que os pigmentos também auxiliam na estabilização à luz do polímero. Os pigmentos são substâncias insolúveis e podem ser divididos em

orgânicos e inorgânicos, sendo os primeiros mais susceptíveis a interações com outros aditivos. Os pigmentos normalmente utilizados como absorvedores naturais para auxiliar na estabilização contra a radiação UV são: negro-de-fumo (pigmento orgânico) e dióxido de titânio (pigmento inorgânico). Entretanto, muitos cuidados devem ser tomados quando da escolha dos pigmentos, tais como, avaliação do tipo de polímero (por exemplo, polietileno de alta, média ou baixa densidade), do tipo de aplicação (filme ou placa) e do tipo de estabilizador à luz utilizado. E atenção máxima às considerações ecológicas e toxicológicas.

Podem ocorrer interações entre os pigmentos e os outros aditivos utilizados no material polimérico, resultando em alterações das propriedades mecânicas do material. Crawford; Spence; Silva (1996) avaliaram a influência de pigmentos orgânicos e inorgânicos no polietileno de alta densidade processado por rotomoldagem, e observaram que os pigmentos orgânicos conferiram ao polietileno resistência ao impacto pior do que quando foram utilizados os pigmentos inorgânicos.

Peña et al. (2001) estudaram o sinergismo entre o negro-de-fumo e os estabilizadores na foto e termo-oxidação do polietileno de baixa densidade. Verificou-se que o negro-de-fumo aumenta a estabilidade na foto-oxidação do polímero, pois o tamanho reduzido das suas partículas aumenta a área específica da superfície para absorção da luz, bem como o negro-de-fumo age como um decompositor de hidroperóxidos e opera como um receptor de radicais livres. Em relação à termo-oxidação, o negro-de-fumo aumenta a estabilidade, pois age também como um decompositor de hidroperóxidos e opera como um receptor de radicais livres.

Alguns mecanismos de interação foram observados por Peña et al. (2001):

- a) A estabilidade durante a foto e termo-oxidação depende da contribuição individual de cada estabilizador, bem como da respectiva interação com os outros.
- b) As interações são variáveis; na foto-oxidação tem-se interações antagônicas e sinérgicas, sendo que na maioria dos casos foram detectadas interações antagônicas entre HALS e antioxidantes, bem como entre HALS e negro-de-fumo. Na termo-oxidação tem-se muitos casos de predominância do sinergismo em relação

ao antagonismo. A maioria dos casos de interação sinérgica foi encontrada entre HALS e os antioxidantes. Pequena interação foi detectada entre HALS e negro-de-fumo.

c) Significativo poder de interação entre os antioxidantes primário, secundário e negro-de-fumo foi detectado na foto e termo-oxidação.

d) A natureza do negro-de-fumo foi considerada muito importante para o controle do seu comportamento quando utilizado como um estabilizador agindo sozinho, bem como quando utilizado em combinações com estabilizadores à luz e antioxidantes.

A presença de negro-de-fumo (Liu; Horrocks, 2002) gerou uma melhora da resistência à radiação UV de filmes de polietileno linear de baixa densidade, especialmente quando o negro-de-fumo apresentou partículas de tamanho pequeno, pois conforme já mencionado anteriormente, tais partículas geraram um aumento da área de superfície para absorção de luz.

Em ensaios de exposição natural realizados na Flórida com polietileno de alta densidade, verificou-se que a presença de dióxido de titânio melhorou a capacidade do polietileno dissipar a energia radiante absorvida. Na presença deste pigmento e de estabilizador HALS observou-se o efeito sinérgico e o aumento da resistência à tração do polietileno de alta densidade (Zweifel, 2001).

Nos reservatórios de polietileno, além dos aditivos mencionados anteriormente, geralmente são utilizados os pigmentos negro-de-fumo e dióxido de titânio, bem como pigmentos azuis orgânicos (base ftalocianina). Para tanto, observa-se que segundo a NBR 14799 (2002), a água potável em contato com os reservatórios não deve apresentar alterações em suas características sensoriais, bem como não deve apresentar substâncias indesejáveis, tóxicas ou contaminantes provenientes do reservatório, que representem um risco à saúde humana em quantidades superiores aos limites máximos especificados na Portaria 1469 (29/12/00) do Ministério da Saúde.

2.8 Propriedades que inferem a durabilidade do polietileno

Neste item são apontados diversos estudos conduzidos no mundo para a avaliação da durabilidade do polietileno, destacando as propriedades físicas e químicas que se mostraram sensíveis na degradação do polímero.

Landi (1980) estudou polietilenos com 06 pigmentos diferentes expostos às intempéries em São Paulo durante 448 dias. Ele analisou a propriedade alongamento na ruptura, e observou, a partir de regressões, um comportamento exponencial em relação à queda de alongamento na ruptura sofrida pelas amostras de polietileno de diferentes cores.

Hamid; Pritchard (1991); Andrady; Pegram; Tropsha (1993) e Hamid; Amin; Maadhah (1995) concluíram que filmes de polietileno expostos à radiação UV perdem características de alongamento na ruptura em tração e sofrem redução do peso médio molecular. Hamid; Amin; Maadhah (1995) consideraram que um material polimérico se torna inutilizável após apresentar uma redução de 50% de alongamento na ruptura em relação ao valor inicial.

Hamid; Pritchard (1991) também detectaram que a análise de regressão é uma técnica estatística válida para elaborar modelos que expressam a perda de propriedades significantes do plástico em função dos agentes de intempéries.

Jabarin e Lofgren (1994) têm estudado a degradação do polietileno de alta densidade, em exposição natural no Arizona e em ensaios laboratoriais de exposição acelerada. Eles concluíram que, durante a exposição, a redução do peso molecular aumentou a mobilidade da cadeia polimérica, levando ao aumento do grau de cristalinidade, causando a perda de ductilidade e uma conseqüente perda de alongamento na ruptura.

White e Turnbull (1994) observaram que o índice de carbonilas se correlaciona com a deterioração da propriedade alongamento na ruptura de material exposto às intempéries.

Segundo George (1995), o ensaio de tração é a base para a comparação do grau de envelhecimento acelerado de polímeros. O alongamento na ruptura é a propriedade mais sensível para indicar os efeitos das intempéries em polímeros dúcteis, como o polietileno.

Liu; Horrocks; Hall (1995) detectaram a sensibilidade do polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) à exposição à radiação UV, devido aos defeitos e fissuras formados durante a degradação foto-oxidativa e à característica de heterogeneidade do próprio processo de degradação. Para tal observação, foi medida nas amostras de PEBDL a propriedade alongamento na ruptura. Em 2002, Liu e Horrocks verificaram que a perda de alongamento na ruptura em amostras de polietileno de baixa densidade linear com negro-de-fumo envelhecidas em condições artificiais é acompanhada pela formação de hidroperóxidos e grupos carbonilas, detectados no processo de fotodegradação.

Gijssman; Hennekens; Janssen (1996) compararam a degradação do polietileno em exposição natural nos Países Baixos e em exposição acelerada utilizando-se lâmpada de arco xenônio. Observaram que na exposição acelerada a queda de alongamento na ruptura tem início após 1500-2000 horas de exposição, e após 3000 horas o polímero se torna totalmente quebradiço. Na exposição natural, a redução do alongamento na ruptura tem início após 12000 horas e após 20000 horas, o polímero se encontrava quebradiço. O tempo cujo alongamento na ruptura apresentou 50% de queda em relação ao valor original foi 6 a 8 vezes mais longo na exposição natural quando comparado à exposição acelerada. Foi verificada também que na exposição natural a significativa parcela de degradação ocorreu no verão e na primavera. Assim sendo, parte da aceleração laboratorial da degradação foi atribuída ao fato dos polímeros expostos às intempéries se degradarem somente uma parte do ano.

Pages et al. (1996) estudaram as alterações estruturais e variações de propriedades mecânicas de amostras de polietileno de alta densidade comercial, submetidas à exposição natural durante o inverno Canadense. Eles consideraram que a perda de

cristalinidade e a fadiga térmica foram as causas da redução drástica da energia de impacto do polietileno de alta densidade.

Al-Madfa; Mohamed; Kassem (1998) observaram que a exposição do polietileno de baixa densidade na natureza em Qatar, durante 1 ano, revelou que a reticulação das cadeias moleculares do polímero teve início após uma semana de exposição e o polímero se fragilizou ao longo da exposição.

Um experimento envolvendo níveis de temperatura no envelhecimento de filmes de polietileno foi ilustrado em um estudo no deserto, Dhahran na Arábia Saudita. Duas séries de amostras de filmes de polietileno, uma mantida à 25°C e outra mantida à temperatura ambiente que variava de 26 a 36°C. A propriedade avaliada nas duas amostras foi o alongamento na ruptura. A amostra conservada em temperatura mais baixa se deteriorou muito mais devagar, observando-se que ambas amostras foram submetidas à mesma dose de radiação solar ultravioleta. Tal fato pode ser explicado pelo efeito sinérgico da alta temperatura e da radiação solar UV que é responsável pela rápida deterioração dos filmes de polietileno submetidos a estas condições (Andrady et al, 1998).

Estudos de exposição natural em Messina - Itália (Severini et al., 1999) sobre polietileno detectaram alterações de propriedades mecânicas, como tensão e alongamento na ruptura, ao longo do tempo de exposição. Nestes estudos, o alongamento na ruptura diminuiu com o tempo de exposição e após 2500 horas, tal propriedade alcançou valores muito baixos, causando praticamente a inutilização do material. A perda de propriedade mecânica, o fenômeno de cisão das cadeias e o significativo aumento de carbonilas também foram detectados. Verificou-se que após 1000 horas de exposição natural, teve início o processo oxidativo do material.

Salem (2001) analisou o efeito dos raios ultravioletas nas propriedades mecânicas de filmes de polietileno de baixa densidade pigmentados com negro-de-fumo e dióxido de titânio em diferentes formulações. Ele verificou que a propriedade alongamento na ruptura em tração foi a mais sensível no processo de foto-oxidação. A diminuição

inicial do alongamento retido pelas formulações (medido através da relação entre o alongamento inicial e o final até 50 h de exposição) foi detectada devido à ocorrência de cisões da cadeia como resultado da foto-oxidação. Entretanto, o aumento da retenção do alongamento ocorreu devido às reações de reticulação das cadeias moleculares. Concluiu-se que as variações da relação entre os alongamentos inicial e final se deveram às mudanças na razão cisão / reticulação ocorrida durante a exposição. Contudo, os mecanismos que governaram o processo de foto-oxidação não foram tão simples, visto que muitos outros fatores de menor importância afetaram o processo, tais como, intensidade e energia dos raios UV, as impurezas e os radicais livres formados durante a síntese e processamento do polietileno.

Ensaio de exposição acelerada, utilizando-se lâmpada de mercúrio, em amostras de polietileno de baixa densidade linear verificaram que (Naddeo et al., 2001) após 150 horas de exposição, as amostras sofreram degradação química e mudanças morfológicas, se tornando inutilizáveis. Tais ocorrências foram detectadas a partir de medidas das propriedades que se mostraram sensíveis à degradação: módulo de elasticidade, tensão de tração no ponto de escoamento e no ponto de ruptura, alongamento na ruptura em tração. Observou-se que no início da exposição, o módulo de elasticidade rapidamente decresce, mas logo em seguida retoma o valor inicial ou até valores mais altos ao longo da exposição. No início, prevalece a cisão da cadeia polimérica, mas logo em seguida a reticulação e o aumento da cristalinidade podem justificar o comportamento do módulo e da tensão no escoamento. Observou-se também que o alongamento na ruptura diminui rapidamente e significativamente no começo da exposição, fragilizando o material. Concluiu-se que na maioria das vezes, o alongamento na ruptura pode ser utilizado como um indicador sensível do grau de degradação do polímero.

Sampers (2002) estudou os mecanismos de fotodegradação de filmes de polietileno de baixa densidade com e sem HALS expostos no Sul da França e na Flórida, a partir da análise de grupos carbonila formados no polímero exposto nas duas condições de ensaio, bem como a partir da análise da propriedade alongamento na ruptura.

Mendes et al. (2003) estudaram as mudanças mecânicas, térmicas e estruturais do polietileno de alta densidade com e sem aditivos (antioxidante fenólico e estabilizante à luz HALS) expostos naturalmente no Rio de Janeiro durante 4300 horas. Eles detectaram que amostras do polietileno de alta densidade sem aditivos apresentaram uma queda significativa de resistência ao impacto e de alongamento na ruptura após 2520 horas de exposição natural. Tais alterações puderam ser entendidas pela redução do peso molecular e aumento da cristalinidade. Após 3000 horas, observou-se uma auto-aceleração das reações de foto-oxidação. Durante o período de exposição natural (4300 horas), não foram detectadas alterações de propriedades mecânicas nas amostras de polietileno de alta densidade com aditivos.

Estudos realizados por Tavares et al. (2003) indicaram como resultados da degradação, a ocorrência concomitante de reações de oxidação, reticulação e cisão da cadeia polimérica, havendo o desenvolvimento de tensões internas e fissuras na superfície do material, facilitando a penetração de água e oxigênio do ar. Eles estudaram a variação do módulo de elasticidade do polietileno exposto em equipamentos Weather-O-Meter e CUV durante 1600 horas, e observaram um aumento do módulo de elasticidade com o tempo de exposição.

Gulmine et al. (2003) estudaram as alterações químicas durante o envelhecimento do polietileno utilizado em cabos elétricos, e a correlação destas alterações com as propriedades físicas. Foram estudados os polietilenos de alta densidade, baixa densidade e baixa densidade linear em exposição acelerada utilizando equipamento com lâmpada de arco xenônio e com diferentes ciclos de temperatura. As mudanças na estrutura do material foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura, obtendo-se a densidade, a cristalinidade e a dureza do polímero. Detectou-se que ao longo do envelhecimento, o polímero se torna quebradiço e frágil. A observação da superfície revela que as amostras apresentaram fissuras com propagação preferencial. Observou-se que na degradação ocorrem cisão e reticulação da cadeia polimérica, bem como o aumento de cristalinidade, densidade e dureza. A maior variação de densidade foi observada no polietileno com menores densidade e cristalinidade iniciais, ou seja, observou-se

que o polietileno de baixa densidade por conter mais regiões amorfas é mais suscetível à degradação oxidativa e à reticulação, e portanto foi o que mais apresentou variação de densidade e cristalinidade ao longo da exposição. Em ordem de estabilidade oxidativa obteve-se o polietileno de alta densidade, seguido do polietileno de baixa densidade linear e por último o polietileno de baixa densidade.

González; Veleza (2003) estudaram os mecanismos de fotodegradação do polietileno de alta densidade com e sem carbonato de cálcio exposto naturalmente em clima tropical úmido da península de Yucatán (Sul do México), em duas condições: urbana e marítima. As amostras foram analisadas em relação às alterações de propriedades químicas e físicas quanto ao seu comportamento térmico, sua cristalinidade, peso molecular, índice de carbonilas e de hidroperóxidos. Verificou-se que a presença de carbonato de cálcio influencia o mecanismo de degradação.

2.9 Considerações finais

A partir das considerações levantadas neste capítulo, identifica-se como tendência mundial dos estudos de durabilidade dos polietilenos, a adoção de ensaios de exposição natural e acelerada, principalmente nos equipamentos que utilizam lâmpadas de arco xenônio e que apresentam controles de temperatura e umidade relativa, objetivando a análise da degradação dos polímeros quanto aos fenômenos de foto e termo-oxidação. Utilizam-se técnicas que avaliam as alterações químicas e físicas, tais como concentrações de carbonilas e de hidroperóxidos, densidade, cristalinidade, dureza; até alterações de propriedades mecânicas, principalmente as de tração, como módulo de elasticidade, tensão no escoamento e na ruptura e alongamento na ruptura.

Em vários trabalhos, observa-se que em relação às propriedades mecânicas de tração, o alongamento na ruptura é o mais utilizado para analisar o comportamento de degradação do polietileno exposto às intempéries.

3 EXPERIMENTO: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Planejamento do experimento

O experimento consistiu na medição de diversas propriedades mecânicas e do aspecto visual em corpos-de-prova extraídos de um total de oito tipos de reservatórios de polietileno expostos em condições naturais durante períodos de um a cinco anos e em exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter, atendendo às exigências da ASTM G 155 (2000), antiga ASTM G 26 – “Standard Practice for Operating Light - Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) with and without Water for Exposure of Nonmetallic Materials”, durante períodos de 1.000 a 18.000 horas.

Nesta dissertação o estudo da exposição natural se baseia nos dados dos primeiros 3 anos, contudo o estudo se estenderá até 5 anos, e os corpos-de-prova expostos durante 4 e 5 anos também serão analisados atendendo às mesmas condições de ensaios detalhadas neste trabalho. De acordo com estudos de exposição natural conduzidos por pesquisadores como Blaga et al. (1989), Rabinovitch (1993) e Hachich (1999) sobre avaliações da durabilidade de polímeros, a exposição natural deve ter duração de cinco anos.

No planejamento do experimento, foram adotadas as seguintes prescrições:

- Os reservatórios de polietileno escolhidos para os ensaios foram aqueles comercializados no país e que representam um significativo percentual de mercado do setor de reservatórios. Foram utilizados os reservatórios de polietileno de cinco fabricantes do produto fabricados pelos processos de injeção e rotomoldagem; três desses fabricantes utilizam mais de uma formulação para a produção de reservatórios, então, obteve-se um total de 08 tipos de amostras diferentes entre si. Os reservatórios utilizados neste trabalho são considerados conformes em relação aos requisitos de desempenho exigidos na Norma Brasileira NBR 14799 (2002) – “Reservatório poliolefinico para água potável – requisitos” e às exigências da “Portaria nº 1469 de 29/12/2000 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do

Ministério da Saúde”. Tal conformidade foi verificada no âmbito do Programa de Garantia da Qualidade de Reservatórios Poliolefinicos para Água Potável inscrito sob o número 05.09 no Programa Brasileiro de Qualidade e Produtividade do Habitat – PBQP-H.

- As propriedades mecânicas medidas nos corpos-de-prova, quais sejam, módulo de elasticidade secante, tensão de tração no escoamento e alongamento na ruptura em tração, foram aquelas pesquisadas em literatura, detalhada no capítulo 2 (item 2.8), e consideradas as mais sensíveis aos processos de degradação do polietileno.
- Análise visual da superfície aparente dos corpos-de-prova originais e envelhecidos, através de uma lupa estereoscópica, adotando-se aumentos de 16 e 100 vezes, com o objetivo de se analisar e comparar possíveis alterações na superfície exposta das amostras ao longo das exposições natural e acelerada.
- Confeção e preparo dos corpos-de-prova de acordo com dimensões prescritas na norma ASTM D 638 (1997) – “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics” - corpo-de-prova tipo IV. A normalização e as dimensões foram adotadas em função dos ensaios que seriam realizados nos corpos-de-prova, após a exposição acelerada e natural, e em função do tipo de material utilizado nos reservatórios (termoplástico polietileno).
- Para o preparo dos corpos-de-prova, utilizou-se placas extraídas da parede lateral dos reservatórios, preservando a espessura original do reservatório. Foi analisado um reservatório com duas camadas, apresentando formulações diferentes, inclusive duas cores diferentes, neste caso também foram preservadas, durante a extração dos corpos-de-prova, as duas camadas. No caso de reservatórios que durante a sua fabricação formam uma direção preferencial de fluxo da matéria-prima, a estampagem dos corpos-de-prova foi realizada na direção do fluxo do material. Através deste procedimento, procurou-se estudar as alterações de propriedades mecânicas de tração dos próprios reservatórios, tomando a precaução de eliminar possíveis variáveis que pudessem interferir nos resultados dos ensaios mecânicos

destas amostras consideradas como anisotrópicas, cuja propriedade medida depende da direção de avaliação; dos 08 tipos de reservatórios analisados, 04 deles apresentaram direção preferencial durante a fabricação.

- Exposição dos corpos de prova a 45° Norte seguindo as prescrições da norma ASTM D1435 (1994) – “Practice for outdoor weathering of plastics”, considerando que a inclinação dos corpos-de-prova no hemisfério Norte deve ser de 45° Sul, e no hemisfério Sul deve ser de 45° Norte.

- Retiradas periódicas dos corpos de prova para acompanhamento das propriedades. A periodicidade adotada foi de um ano na exposição natural, sendo que até a conclusão dessa dissertação foram retirados corpos-de-prova após 1, 2 e 3 anos, e está em andamento a exposição para os restantes 2 anos. Na exposição acelerada retiraram-se corpos de prova após 1000, 2000, 3000, 3600, 7200, 10800, 14400 e 18000 horas de exposição. As periodicidades adotadas partiram de uma correlação matemática utilizada pela Ciba Geigy Química S.A., em 1998, que calculava o tempo de exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter necessário para completar a radiação solar total média brasileira durante 1 ano. Assim sendo, pelos cálculos matemáticos da Ciba, 1 ano de exposição natural representaria 3.600 horas de exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter, utilizando lâmpada de arco xenônio 6500W; esta relação também poderia ser mantida ao longo de cinco anos, ou seja, 2, 3, 4 e 5 anos de exposição na natureza corresponderiam respectivamente a 7.200, 10.800, 14.400 e 18.000 horas de exposição em WOM. Dessa forma, neste trabalho, procurou-se adotar as mesmas periodicidades relatadas pela Ciba como ponto de partida na tentativa de se estudar comparativamente as alterações de propriedades sofridas pelos reservatórios nas exposições acelerada e natural. As idades de avaliação 1.000, 2.000 e 3.000 horas foram adotadas para se estudar a alteração de propriedades nas primeiras horas de exposição.

- Número mínimo de corpos de prova por idade de avaliação, de modo a garantir confiabilidade de resultados, adotando-se como valor de caracterização das propriedades o valor médio; por exemplo, o valor do alongamento na ruptura em tração característico de um tipo de reservatório, em uma determinada idade de

exposição, é a média dos resultados de alongamento de cinco corpos de prova. Tal procedimento adotou as exigências da ASTM D 638 (1997) - “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”. Para o cálculo do valor médio verificou-se a necessidade de eliminar os resultados estatisticamente espúrios, a partir do método estatístico de Dixon (Farrant, 1997), com níveis de significância de 1 e 5%.

- Local de exposição com intensa radiação solar e temperaturas elevadas. No presente estudo, a exposição natural foi realizada em Piracicaba, no Estado de São Paulo. Piracicaba é uma cidade escolhida tradicionalmente pelas empresas produtoras de resina e aditivos (Braskem, Solvay, Ciba-Geigy, etc.) como referência para a degradação das propriedades dos polímeros, visto que é uma cidade que contempla um Posto Meteorológico, pertencente à Escola de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo, com equipamentos adequados para a medição das condições climáticas da região onde o polímero será exposto. O item 3.5 detalha as condições climáticas do estudo.

- Monitoração diária (medidas efetuadas diversas vezes por dia) dos dados climáticos do local da exposição: radiação solar global, velocidade do vento, insolação, índice pluviométrico, temperatura e umidade relativa máximas e mínimas.

Resume-se a seguir outras decisões relativas aos ensaios realizados, equipamentos e técnicas de medidas:

- O presente trabalho não propõe correlações para a previsão da vida útil de reservatórios de polietileno, uma vez que, caso existissem tais correlações, não poderiam ser extrapoladas para outras condições de exposição diferentes das adotadas neste estudo.

- Adotou-se o equipamento Weather-O-Meter para a exposição acelerada, considerando que quando comparadas as emissões de luz da lâmpada Arco Xenônio com as da luz solar, que atinge a superfície terrestre, obtêm-se uma correlação mais

precisa, visto que o equipamento emite comprimento de ondas mais próximo à distribuição da luz solar terrestre (Atlas, 2001).

- O presente trabalho objetiva analisar o comportamento de reservatórios de polietileno em exposição natural, em Piracicaba, a partir dos resultados parciais até três anos. Os resultados finais dos cinco anos de exposição na natureza serão objeto de novas pesquisas, uma vez que os ensaios estão em andamento com término previsto para julho de 2005.

3.2 Propriedades medidas

Em cada idade de avaliação, nas exposições natural e acelerada, e no instante inicial (antes da exposição), os corpos-de-prova foram submetidos aos ensaios mecânicos de tração, conforme a ASTM D 638 (1997) - “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”. A escolha pela medida de propriedades mecânicas de tração baseou-se nas pesquisas em literatura, conforme detalhado em 2.8, que demonstrava serem estas propriedades as mais sensíveis ao processo de fotodegradação. Foram determinadas as seguintes propriedades:

- módulo de elasticidade secante, a 1% de deformação;
- tensão de tração no escoamento;
- alongamento na ruptura em tração.

As determinações das propriedades mecânicas foram efetuadas através de um ensaio de tração de flexão, em uma máquina universal de ensaios INSTRON 5569, ajustando a velocidade de ensaio em $(50 \pm 10\%)$ mm/min.

Para a obtenção da propriedade módulo de elasticidade secante foi adotado 1% de deformação como valor padronizado, considerando que as amostras não apresentaram o início do diagrama tensão-deformação linear e com proporcionalidade. Em pequenas deformações (até 1%) o material é elástico, podendo retornar completa e homogeneamente ao estado inicial num tempo finito; em deformações maiores, o material poderá cizalhar (Borrelly, 2002).

Os corpos-de-prova também foram submetidos à análise visual de suas superfícies através de lupa estereoscópica ZEISS – modelo STEMI 2000-C com o registro de fotos digitais utilizando-se uma câmera fotográfica AXIOCAM HRc ZEISS e o programa de computador AxioVision 3.1 ZEISS. Foram feitas as seguintes verificações com aumentos de 16 e 100 vezes:

- formação de sais e de fissuras, existência de bolhas, e outros defeitos de superfície;
- análise visual da cor em comparação à cor inicial de amostras originais armazenadas em local apropriado.

3.3 Escolha dos compostos de polietileno

Para o estudo foram utilizados corpos-de-prova extraídos de oito diferentes tipos de reservatórios de polietileno comercializados no Brasil e fabricados por 05 fabricantes. As diferenças principais entre os reservatórios eram o tipo de processo de fabricação e o tipo de geometria e de projeto; os compostos de polietileno diferenciavam-se entre si quanto ao fornecedor de resina e ao tipo de aditivos e pigmentos utilizados (o que levou a cores diferentes do produto).

Dos reservatórios analisados, quatro foram fabricados por injeção com a adoção de “master batch” e quatro por rotomoldagem com a adoção de pigmentos em pó. Dois reservatórios apresentavam geometria retangular e os demais geometria tronco-cônica. A resina utilizada nos reservatórios consistia de polietileno de alta e média densidade (segundo informações concedidas pelos fornecedores de resina em 2001). Os reservatórios apresentavam conformidade aos requisitos de desempenho exigidos na NBR 14799 (2002). Dessa forma, foram empregados nos ensaios de exposição natural e acelerada:

A) um total de $25 \times 08 = 200$ corpos-de-prova, ou seja, 25 corpos-de-prova extraídos de cada um dos oito tipos de reservatórios foram expostos ao intemperismo por 5 anos no Posto Meteorológico da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo – ESALQ - USP, em Piracicaba. Neste trabalho, utilizou-se 110 corpos-de-prova, visto que nos primeiros 3 anos, 15 corpos-de-prova de cada

tipo de reservatório foram submetidos aos ensaios mecânicos de tração e à análise visual (5 corpos-de-prova a cada ano, por tipo de reservatório).

Dos 08 tipos de reservatórios, 01 deles ainda não concluiu a exposição natural de 2 e 3 anos, assim sendo, neste trabalho serão apresentados os resultados de 03 anos de sete tipos de reservatórios de polietileno, e os resultados de 01 ano do oitavo tipo de reservatório analisado.

B) um total de 280 corpos-de-prova foram expostos artificialmente em equipamento Weather-O-Meter disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa – UFSCar), sendo que 120 deles foram extraídos de quatro tipos de reservatórios e foram expostos por 10.800 horas, e os outros 160 corpos-de-prova foram extraídos dos demais 04 tipos de reservatórios e foram expostos 18.000 horas.

Nas idades de 1000, 2000, 3000, 3600, 7200, 10800, 14400 e 18000 horas, foram submetidos aos ensaios mecânicos 05 corpos-de-prova por tipo de reservatório e por idade (as duas últimas idades só para 04 tipos de reservatórios).

A Tabela 3.1 resume as amostras de reservatórios de polietileno estudadas e a codificação adotada.

Tabela 3.1: Amostras de reservatórios estudados e seus respectivos códigos

Codificação da amostra	Fornecedor de resina de polietileno	Cor do reservatório
1	B	Azul
2	B	Preta
3	A	Cinza
4	B	Cinza
5	A	Cinza
6	B	Cinza
7	B	Azul
8*	B	Cinza

* único reservatório com duas camadas de formulações e duas cores diferentes

3.4 Métodos da exposição acelerada

3.4.1 Condições gerais

O experimento foi efetuado em até 18000 horas de exposição em equipamento Weather-O-Meter, com as avaliações em 1000, 2000, 3000, 3600, 7200, 10800, 14400 e 18000 horas.

Conforme já mencionado, as periodicidades adotadas partiram de correlações matemáticas utilizadas pela Ciba Geigy Química S.A., indicando que 1, 2, 3, 4 e 5 anos de exposição natural (considerando a radiação solar média brasileira) representariam, respectivamente, 3.600, 7.200, 10.800, 14.400 e 18.000 horas de exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter. As idades de avaliação intermediárias 1.000, 2.000 e 3.000 horas foram adotadas para se conseguir uma melhor avaliação de alteração de propriedade nas primeiras horas de exposição. Tais periodicidades serviram de ponto de partida para a avaliação de diferentes reservatórios de polietileno.

O ensaio de exposição acelerada foi conduzido no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.4.2 Variáveis do equipamento Weather-O-Meter

Os ensaios de exposição acelerada foram realizados no equipamento ATLAS Weather-O-Meter modelo 65 XW-WR1, operando com lâmpada de xenônio. O equipamento constitui-se de uma estrutura cilíndrica de aço inoxidável contendo os dispositivos e as condições descritos a seguir:

a) Lâmpada com filamento de xenônio

A lâmpada com filamento de xenônio emitiu radiação em uma faixa abaixo de 270 nm no ultravioleta, passando pelo espectro visível até o infravermelho. Para tanto, foram utilizados filtros externo e interno de borossilicato para reduzir a emissão dos menores comprimentos de onda e também para remover o máximo de infravermelho possível, de forma que o alcance da radiação do corpo-de-prova exposto tivesse um poder de distribuição espectral que mais se aproximasse da luz solar. A irradiação do corpo-de-prova para o intervalo do comprimento de onda de 300 nm a 400 nm foi aproximadamente de 40 W/m^2 ($0,35 \text{ W/m}^2$ no comprimento de onda de 340 nm). A irradiação não variou mais do que $\pm 10\%$ sobre toda a área do corpo-de-prova. Irradiações abaixo de 300 nm não excederam 1 W/m^2 . A irradiação pode ser definida como o fluxo de radiação incidente na superfície do corpo-de-prova por unidade de área.

b) Suportes dos corpos-de-prova

Os suportes foram feitos de materiais inertes que não afetaram os resultados do ensaio, por exemplo, alumínio ou aço inoxidável, possibilitando a passagem de ar sobre os corpos-de-prova para o controle de temperatura.

c) Umidade relativa

A umidade relativa utilizada foi $60 \pm 5\%$.

d) Termômetro de painel negro para indicação do ensaio de temperatura

O termômetro de painel negro foi montado no suporte do corpo-de-prova com metal enegrecido com a face voltada para a lâmpada. As leituras só foram feitas depois de

um dado tempo, o suficiente para que a temperatura estivesse estável. A temperatura utilizada foi igual a $63^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

e) Pulverizador

O sistema do pulverizador foi feito de material inerte para não contaminar a água utilizada. A água foi filtrada e deionizada. O ciclo do pulverizador utilizado foi 18 minutos de tempo de pulverização e 102 minutos de intervalo seco entre as pulverizações.

Na tabela 3.2, tem-se resumidamente as condições utilizadas.

Tabela 3.2: Variáveis do equipamento Weather-O-Meter

Fonte de radiação	Lâmpada de xenônio de 6500W, com filtros interno e externo de boro-silicato.
Controle	<ul style="list-style-type: none"> • Irradiância de $0,35 \text{ W/m}^2$ a 340 nm; • Temperatura do painel negro: $(63 \pm 3)^{\circ}\text{C}$; • Umidade: $(60 \pm 5)\%$.
Ciclo de exposição acelerada	102 minutos de insolação e 18 minutos de insolação e simulação de chuva.
Norma do ensaio	<i>ASTM G155/00: Standard Practice for Operating Ligh - Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) with and without Water for Exposure of Nonmetallic Materials.</i>
Tempos de exposição acelerada	1.000, 2.000, 3.000, 3.600, 7.200, 10.800, 14.400 e 18.000 horas.

3.5 Métodos da exposição natural

3.5.1 Condições gerais

Os corpos-de-prova extraídos dos oito tipos de reservatórios de polietileno (totalizando 200 corpos-de-prova) foram colocados na exposição natural a 45° Norte de acordo com a norma ASTM D1435 (1994) – “Practice for outdoor weathering of plastics”, no Posto Meteorológico da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo – ESALQ - USP, na cidade de Piracicaba, Estado de

São Paulo. A exposição está sendo efetuada por cinco anos, e até o momento estão disponíveis os dados dos primeiros 3 anos, adotando-se a retirada dos corpos de prova a cada ano. Cada série foi constituída por cinco corpos de prova, preparados segundo a ASTM D638 (1997) – “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”.

A cidade de Piracicaba, a partir de informações obtidas pelo Posto Meteorológico da ESALQ - USP, apresenta latitude de 22°43' sul, longitude de 47°25' oeste e altitude de 580 metros. A figura 3.1 mostra as estantes metálicas onde os corpos-de-prova foram expostos na ESALQ - USP.

Figura 3.1: Estantes metálicas de exposição dos corpos-de-prova na ESALQ-USP

3.5.2 Variáveis climáticas

O Posto Meteorológico da ESALQ - USP foi o responsável pela medição das variáveis climáticas durante o tempo de exposição.

Foram consideradas as variáveis medidas diversas vezes ao dia, durante os três primeiros anos do experimento, entre junho de 2000 e maio de 2003, contudo o

experimento prosseguirá até junho de 2005, totalizando 05 anos de exposição natural. As variáveis medidas foram:

- Radiação solar global (em Mega Joules por unidade de área por dia, $\text{MJ/m}^2 \cdot \text{dia}$);
- Insolação (em horas/dia, h/d);
- Precipitação (em milímetro, mm.);
- Umidade Relativa (em porcentagem, %);
- Velocidade do vento – máxima, mínima e média (em metro/segundo, m/s);
- Temperatura – máxima, mínima e média (em graus Celsius, $^{\circ}\text{C}$).

A figura 3.2 mostra um foto do Posto Meteorológico da ESALQ, inclusive com os equipamentos de medição das variáveis climáticas.

Figura 3.2: Posto Meteorológico da ESALQ

No Anexo A, está apresentada a média mensal dessas medidas. Valores diários e velocidades de vento e temperaturas mínimas estão também disponíveis na homepage da ESALQ (ESALQ, 2004).

A Tabela 3.3 apresenta os valores anuais desses parâmetros obtidos de 2000 a 2003.

Tabela 3.3: Dados meteorológicos da cidade de Piracicaba - Valores anuais Período: junho de 2000 a maio de 2003

Ano	Radiação Global total anual MJ/m ² / kLy ⁽¹⁾	Insolação Total Horas de sol/ano ⁽¹⁾	Precipitação Total mm/ano	Umidade Relativa Média	Temperatura máxima média	Temperatura média
				(média das médias mensais) %	(média das máximas mensais) °C	(média das médias mensais) °C
jun/00 a mai/01	6.233,3 / 148,9	2.421,1	1.297,6	82,5	28,5	21,5
jun/01 a mai/02	6.086,9 / 145,4	2.399,2	1.475,1	83,3	28,4	21,6
jun/02 a mai/03	6.127,1 / 146,4	2.258,1	1.148,3	80,1	28,8	21,9
Total (Σ)	18.447,2 / 440,7	7.078,4	3.921,0			

(1) valores obtidos a partir da soma dos valores de radiação solar diárias e insolação medidos em Piracicaba durante o experimento.

1 kLy = 1 kLangley = 41,86 MJ/m²

4 RESULTADOS OBTIDOS

4.1 Introdução

Neste capítulo, serão apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de tração e da análise do aspecto visual das amostras de reservatórios de polietileno submetidas à exposição acelerada em Weather-O-Meter e à exposição natural em Piracicaba na ESALQ. Os ensaios de tração foram efetuados no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – DEMa - UFSCar.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados segundo a ASTM D638 (1997). As propriedades medidas foram módulo de elasticidade secante, a 1% de deformação; tensão de tração no escoamento e alongamento na ruptura em tração.

Os resultados apresentados são a média dos valores de cinco corpos-de-prova por idade de exposição, por amostra ensaiada. Nos **Anexos B e C** desta dissertação, tem-se o detalhamento dos resultados de cada corpo-de-prova, bem como o desvio padrão e o coeficiente de variação obtidos para cada amostra nas propriedades medidas, em cada idade de avaliação da exposição acelerada e natural, respectivamente.

A análise do aspecto visual foi efetuada utilizando-se uma lupa estereoscópica com câmera fotográfica digital.

4.2 Resultados dos ensaios mecânicos obtidos após exposição acelerada

4.2.1 Módulo de Elasticidade Secante

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da propriedade módulo de elasticidade secante obtida para os oito tipos de reservatórios analisados, para cada avaliação efetuada (0, 1000, 2000, 3000, 3600, 7200, 10800, 14400 e 18000 horas). Na tabela, tem-se, também, o valor máximo (em %) observado de variação dessa propriedade em relação à idade zero (**Δ max**), com a indicação da idade de avaliação em que tal variação ocorreu.

Tabela 4.1: Valores médios do Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada

horas	Amostras – Módulo de Elasticidade em MPa							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	729,9	724,8	875,6	924,3	818,7	836,3	694,9	737,5
1000	743,3	679,9	865,6	962,2	887,8	849,9	633,5	734,0
2000	760,7	673,7	865,7	904,1	856,1	874,4	625,4	873,6
3000	837,4	771,0	910,0	1036,8	896,5	971,1	784,3	868,9
3600	905,8	795,9	1025,3	1112,1	970,0	1005,5	767,2	840,9
7200	806,2	717,4	967,6	1072,8	1038,1	1013,7	695,4	844,6
10800	1082,6	968,4	1141,7	1180,9	1190,2	1137,8	904,3	778,8
14400	-	-	-	-	1111,2	1033,1	740,1	860,8
18000	-	-	-	-	1062,7	1099,2	761,5	782,7
Δ max (horas)	48% (10800)	34% (10800)	30% (10800)	28% (10800)	45% (10800)	36% (10800)	30% (10800)	19% (2000)

O módulo de elasticidade secante é medido pela razão entre a tensão de tração e a deformação correspondente para qualquer ponto especificado da curva tensão deformação. Adotou-se 1% de deformação como valor padronizado para a obtenção do módulo secante, considerando que as amostras não apresentaram o início do diagrama tensão-deformação linear e com proporcionalidade. Em pequenas deformações (até 1%) o material é elástico, podendo retornar completa e homogeneamente ao estado inicial num tempo finito; em deformações maiores, o material poderá cizalhar (Borrelly, 2002).

Ressalta-se, conforme pode ser verificado no Anexo B, que os coeficientes de variação dos resultados para cada amostra foram baixos, com valores da ordem de 2 a 10%.

De forma geral, pode-se observar um aumento do módulo de elasticidade ao longo da exposição, em relação à amostra não exposta, que se deve à diminuição da capacidade da amostra se deformar elasticamente. Identifica-se o endurecimento das amostras (com exceção da 08) até a idade 10.800 horas, onde ocorreram os valores máximos de módulo.

Conforme identificado por Naddeo et al. (2001) o aumento dos valores de módulo ao longo da exposição corresponde à ocorrência de reticulação da cadeia polimérica e

ao aumento da cristalinidade. A redução do módulo em algumas idades de avaliação pode se dever à cisão (ruptura) das cadeias moleculares, considerando a perda da resistência máxima à tração. A partir da análise das variações de módulo de elasticidade, pode-se dizer que ao longo da exposição ocorreram os fenômenos de reticulação e cisão das cadeias moleculares. Tal mecanismo também foi verificado por Naddeo et al. (2001), Salem (2001), Gulmine et al. (2003) e Tavares et al. (2003), conforme discutido no capítulo 2 (item 2.8).

A figura 4.1 a seguir apresenta os valores médios de módulo de elasticidade em cada idade de avaliação para cada amostra ensaiada.

Figura 4.1: Curvas de Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada

A figura 4.2 apresenta a variação dessa propriedade em relação à idade 0 – amostra não exposta – para cada idade de avaliação, considerando a fórmula $\Delta (i) = [ME (i) - ME (0)] / ME (0)$.

Figura 4.2: Variação do módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada - Fórmula utilizada para o cálculo das variações $\Delta (i) = [ME (i) - ME (0)] / ME (0)$.

4.2.2 Tensão de Escoamento

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da propriedade tensão de tração no escoamento obtida para os oito tipos de reservatórios analisados, para cada avaliação efetuada (0, 1000, 2000, 3000, 3600, 7200, 10800, 14400 e 18000 horas), bem como apresenta o valor máximo (em %) observado de variação dessa propriedade em relação à idade zero ($\Delta \max$), com a indicação da idade de avaliação em que tal variação ocorreu.

Tabela 4.2: Valores médios da Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada

horas	Amostras – Tensão no escoamento em MPa							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	18,3	18,0	19,0	19,1	17,9	18,4	17,6	18,6
1000	19,5	18,0	19,6	20,4	19,3	19,0	17,4	18,9
2000	19,9	18,0	18,6	19,0	18,9	19,7	17,5	21,7
3000	21,6	19,5	19,6	21,1	18,3	20,9	20,5	21,7
3600	21,9	19,6	20,2	20,6	19,8	20,0	18,9	21,1
7200	21,3	19,7	20,0	21,1	21,4	20,8	19,0	20,2
10800	24,1	22,2	21,9	21,6	22,9	22,4	21,6	20,1
14400	-	-	-	-	20,3	20,7	19,5	21,3
18000	-	-	-	-	20,7	21,8	20,3	20,1
$\Delta \max$ (horas)	31% (10800)	23% (10800)	15% (10800)	13% (10800)	28% (10800)	22% (10800)	23% (10800)	17% (2000/3000)

Verifica-se um aumento da tensão de escoamento caracterizada pela carga de tração no início do escoamento, ao longo da exposição, em relação à amostra não envelhecida, que se deve à redução da capacidade da amostra se deformar elasticamente.

Ressalta-se, conforme pode ser verificado no Anexo B, que os coeficientes de variação dos resultados para cada amostra foram baixos, com valores da ordem de 2 a 10%.

Identifica-se, da mesma forma que constatado no módulo de elasticidade, o endurecimento das amostras (com exceção da 08) até a idade 10.800 horas, onde ocorreram os valores máximos de tensão. O aumento dos valores de tensão corresponde à ocorrência de reticulação da cadeia, conforme também verificado por Naddeo et al. (2001). A redução da tensão em relação à idade 0 horas, em algumas

amostras, pode se dever à cisão das cadeias moleculares, considerando a perda da resistência máxima à tração ao longo da exposição acelerada (Severini, 1999).

As variações de tensão em relação à idade 0, em geral, foram inferiores às aquelas observadas na propriedade módulo de elasticidade.

A figura 4.3 a seguir apresenta os valores médios de tensão de escoamento em cada idade de avaliação para cada amostra ensaiada.

Figura 4.3: Curvas de Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada

A figura 4.4 apresenta a variação dessa propriedade em relação à idade 0 – amostra não exposta – para cada idade de avaliação, considerando a fórmula $\Delta(i) = [TE(i) - TE(0)] / TE(0)$.

Figura 4.4: Variação da Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada - Fórmula utilizada para o cálculo das variações $\Delta(i) = [TE(i) - TE(0)] / TE(0)$.

4.2.3 Alongamento na Ruptura

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da propriedade alongamento na ruptura em tração obtida para os oito tipos de reservatórios analisados, para cada idade, e os respectivos coeficientes de variação, bem como apresenta o valor máximo (em %) observado de variação dessa propriedade em relação à idade zero ($\Delta \text{ max}$), com a indicação da idade de avaliação em que tal variação ocorreu.

Tabela 4.3: Valores médios de Alongamento na Ruptura em Tração (%) para as amostras em estudo, na exposição acelerada

horas	valores	Amostras – Alongamento na ruptura em %							
		1	2	3	4	5	6	7	8
0	média	210,7	112,7	67,0	97,2	76,7	97,4	172,0	429,7
	CV	22,3	20,9	28,3	38,1	16,6	25,7	10,5	16,1
1000	média	252,6	87,5	28,4	18,0	52,9*	91,6	221,0	291,7
	CV	20,3	25,3	94,2	89,6	14,3	34,0	12,8	56,9
2000	média	241,7	77,7	21,6	43,0	32,8	24,5	159,8	117,6
	CV	20,9	14,4	92,5	37,4	45,1	35,3	16,0	30,6
3000	média	223,7	78,5*	31,1	16,2	38,0	25,9	113,7	87,0
	CV	25,9	7,6	65,2	63,8	59,7	21,8	10,7	40,0
3600	média	198,5	64,6	13,8	12,3	23,8	13,7*	94,7	99,7
	CV	20,0	9,9	40,6	58,3	48,8	16,9	13,3	40,8
7200	média	246,0	70,6	18,4	11,9	11,9	12,0	111,8	97,4
	CV	18,2	23,8	43,3	34,3	14,4	36,1	21,5	38,8
10800	média	77,0	37,3	5,8	5,4	7,3	7,2	43,7	105,0
	CV	25,6	23,0	21,7	16,6	7,3	37,2	8,2	31,4
14400	média	-	-	-	-	7,9	7,8	43,3	53,2
	CV					47,5	12,4	20,5	39,3
18000	média	-	-	-	-	7,5	6,6	56,3	76,6
	CV					16,7	31,8	8,4	33,1
$\Delta \text{ max}$ (horas)		-63% (10800)	-67% (10800)	-91% (10800)	-94% (10800)	-91% (10800)	-93% (18000)	-75% (14400)	-88% (14400)

* média calculada com a exclusão de um valor considerado como espúrio pelo método estatístico de Dixon (Farrant, 1997), com níveis de significância de 1 e 5%.

O alongamento na ruptura representa o aumento do percentual do comprimento do corpo-de-prova sob tração, no momento da ruptura. Ao longo das idades de avaliação, as amostras perderam capacidade de escoamento, pelo enrijecimento das mesmas.

Identifica-se, da mesma forma que nas demais propriedades, o endurecimento das amostras (com exceção da 08) até a idade 10.800 horas. A redução dos valores de alongamento corresponde à ocorrência de reticulação da cadeia (Naddeo et al., 2001), e o aumento de alongamento em algumas idades, provavelmente corresponde à cisão das cadeias. Estes fenômenos também foram observados nos estudos apresentados no capítulo 2 (item 2.8).

Observou-se que as variações de alongamento em relação à idade 0 foram significativamente superiores às aquelas observadas nas propriedades módulo e tensão, e constatou-se que a dispersão relativa (medida pelo coeficiente de variação CV) dos resultados de alongamento na ruptura das amostras foi muita alta, conforme verificado na tabela 4.3, resultando numa perda de precisão da medida.

A figura 4.5 a seguir apresenta os valores médios de alongamento na ruptura em cada idade de avaliação para cada amostra ensaiada. A figura 4.6 apresenta a variação dessa propriedade em relação à idade 0 – amostra não exposta – para cada idade de avaliação, considerando a fórmula $\Delta(i) = [AL(i) - AL(0)] / AL(0)$.

Figura 4.5: Curvas de Alongamento na Ruptura em Tração (%), para as amostras em estudo, na exposição acelerada

Figura 4.6: Variação do Alongamento na Ruptura em Tração (%), para as amostras em estudo, na exposição acelerada - Fórmula utilizada para o cálculo das variações $\Delta(i) = [AL(i) - AL(0)] / AL(0)$.

4.3 Resultados dos ensaios mecânicos obtidos após a exposição natural

4.3.1 Módulo de Elasticidade Secante

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da propriedade módulo de elasticidade secante obtidos para os tipos de reservatórios analisados, para cada avaliação efetuada (1, 2 e 3 anos). Na tabela, tem-se, também, o valor máximo (em %) observado de variação dessa propriedade em relação à idade zero ($\Delta \text{ max}$), com a indicação da idade de avaliação em que tal variação ocorreu.

Tabela 4.4: Valores médios do Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural

anos	Amostras – Módulo de Elasticidade em MPa							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	729,9	724,8	875,6	924,3	818,7	836,3	694,9	737,5
1	933,9	854,2	1056,4	1180,5	1007,4	1055,4	825,7	754,1
2	934,7	876,4	995,5	1123,0	1003,7	997,8	801,5	-
3	980,5	829,3	1025,1	1142,8	1010,4	1003,3	804,2	-
$\Delta \text{ max}$ (ano)	34% (3 anos)	21% (2 anos)	21% (1 ano)	28% (1 ano)	23% (3 anos)	26% (1 ano)	19% (1 ano)	2% (1 ano)

Da mesma forma que na exposição acelerada, observa-se um aumento do módulo de elasticidade ao longo da exposição natural em Piracicaba, ou seja, a ocorrência de reticulação da cadeia polimérica.

Ressalta-se, conforme pode ser verificado no Anexo C, que também na exposição natural, os coeficientes de variação dos resultados para cada amostra foram baixos, com valores da ordem de 2 a 10%.

Ao longo dos primeiros três anos de exposição na natureza, pode-se dizer que as amostras estão endurecendo e tornando-se mais frágeis, conforme também detectado na exposição acelerada.

A figura 4.7 a seguir apresenta os valores médios de módulo de elasticidade em cada idade de avaliação para cada amostra ensaiada. A figura 4.8 apresenta a variação dessa propriedade em relação à idade 0 – amostra não exposta – para cada idade de avaliação, considerando a fórmula $\Delta (i) = [ME (i) - ME (0)] / ME (0)$.

Figura 4.7: Curvas de Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural

Figura 4.8: Variação do módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação) (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural

4.3.2 Tensão no Escoamento

A Tabela 4.5 apresenta os resultados da propriedade tensão de tração no escoamento obtidos para os tipos de reservatórios analisados, para cada avaliação efetuada (1, 2 e 3 anos). Na tabela, tem-se, também, o valor máximo (em %) observado de variação dessa propriedade em relação à idade zero ($\Delta \text{ max}$), com a indicação da idade de avaliação em que tal variação ocorreu.

Tabela 4.5: Valores médios da Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural

anos	Amostras – Tensão no escoamento em MPa							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	18,3	18,0	19,0	19,1	17,9	18,4	17,6	18,6
1	21,8	20,3	20,9	22,4	20,3	20,8	19,4	19,8
2	22,4	21,3	20,9	22,6	21,9	21,1	20,5	-
3	22,6	20,7	20,8	21,5	20,9	20,5	20,3	
$\Delta \text{ max}$ (ano)	23% (3 anos)	18% (2 anos)	10% (2 anos)	18% (2 anos)	22% (2 anos)	15% (2 anos)	16% (2 anos)	6% (1 ano)

Da mesma forma que na exposição acelerada, observa-se um aumento da tensão de escoamento ao longo da exposição natural em Piracicaba, ou seja, a ocorrência de reticulação da cadeia polimérica.

Ressalta-se, conforme pode ser verificado no Anexo C, que também na exposição natural, os coeficientes de variação dos resultados para cada amostra foram baixos, com valores da ordem de 2 a 10%.

O aumento dos valores de tensão de escoamento indica que as amostras estão se fragilizando ao longo dos anos em relação à idade inicial (amostras originais).

A figura 4.9 a seguir apresenta os valores médios de tensão de tração no escoamento em cada idade de avaliação para cada amostra ensaiada. A figura 4.10 apresenta a variação dessa propriedade em relação à idade 0 – amostra não exposta – para cada idade de avaliação, considerando a fórmula $\Delta (i) = [TE (i) - TE (0)] / TE (0)$.

Figura 4.9: Curvas de Tensão de Tração no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural

Figura 4.10: Variação da tensão de tração no escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural

4.3.3 Alongamento na ruptura

A Tabela 4.6 apresenta os resultados da propriedade alongamento na ruptura em tração obtida para os oito tipos de reservatórios analisados, para cada idade da exposição natural, e os respectivos coeficientes de variação. Na tabela, tem-se, também, o valor máximo (em %) observado de variação dessa propriedade em relação à idade zero ($\Delta \text{ max}$), com a indicação da idade de avaliação em que tal variação ocorreu.

Tabela 4.6: Valores médios do Alongamento na Ruptura em Tração (%), para as amostras em estudo, na exposição natural

anos	valores	Amostras – Alongamento na ruptura em %							
		1	2	3	4	5	6	7	8
0	média	210,7	112,7	67,0	97,2	76,7	97,4	172,0	429,7
	CV	22,3	20,9	28,3	38,1	16,6	26,7	25,7	16,1
1	média	182,7	68,6	36,4	19,8	17,9	33,1	89,8	157,9*
	CV	8,9	24,4	56,1	87,3	33,3	25,1	36,1	43,6
2	média	225,1	46,7	21,8*	14,1	18,3	17,0	66,8	-
	CV	24,9	9,9	6,2	60,6	47,6	76,1	40,2	-
3	média	233,1	56,7	22,8	16,0	15,4	13,4	97,8	-
	CV	21,8	26,9	29,8	58,0	38,8	25,5	41,6	-
$\Delta \text{ max}$ (ano)		-13% (1 ano)	-59% (2 anos)	-68% (2 anos)	-86% (2 anos)	-80% (3 anos)	-86% (3 anos)	-61% (2 anos)	-63% (1 ano)

* média calculada com a exclusão de um valor considerado como espúrio pelo método estatístico de Dixon (Farrant, 1997), com níveis de significância de 1 e 5%.

Da mesma forma que na exposição acelerada, observa-se a queda dos valores de alongamento na ruptura em relação à idade zero, pelo possível enrijecimento e fragilização das amostras quando expostas à radiação solar. As variações de alongamento em relação à idade 0 foram significativamente superiores às aquelas observadas nas propriedades módulo de elasticidade e tensão no escoamento. Apesar dos maiores valores de variações ($\Delta \text{ max}$) terem acontecido em geral após 2 e 3 anos, observa-se que os decréscimos significativos já haviam ocorrido no primeiro ano de exposição natural. De forma geral, as amostras sofreram pequenas quedas do primeiro para o segundo e do segundo para o terceiro anos.

Observou-se que a dispersão relativa (medida pelo coeficiente de variação - CV) dos resultados de alongamento na ruptura das amostras foi muita alta, conforme verificado na tabela 4.6, resultando numa perda de precisão da medida.

A figura 4.11 a seguir apresenta os valores médios de alongamento na ruptura em tração em cada idade de avaliação para cada amostra ensaiada. A figura 4.12 apresenta a variação dessa propriedade em relação à idade 0 – amostra não exposta – para cada idade de avaliação, considerando a fórmula $\Delta(i)=[AL(i) - AL(0)] / AL(0)$.

Figura 4.11: Curvas de Alongamento na Ruptura em Tração (%), para as amostras em estudo, na exposição natural

Figura 4.12: Variação do alongamento na ruptura (%), para as amostras em estudo, na exposição natural

4.4 Análise visual após a exposição acelerada e natural

A aparência pode ser uma característica essencial para os plásticos, que quando degradados podem apresentar perda de brilho, amarelamento, fissuras, etc, prejudicando a sua vida útil (Borrelly, 2002).

Neste trabalho, para a análise visual da superfície aparente das amostras de reservatórios de polietileno submetidas à exposição acelerada e natural foi utilizada uma lupa estereoscópica ZEISS – modelo STEMI 2000-C com aumentos de 16 e 100 vezes. As fotografias registradas em corpos de prova de cada amostra, em cada idade de avaliação, estão detalhadas no Anexo E.

A análise do aspecto visual das superfícies aparentes dos corpos de prova revela que não houve alteração de cor significativa nos dois tipos de exposição, bem como com aumentos de até 100 vezes em lupa estereoscópica não foram observados fissuras ou outros defeitos de superfície.

Identifica-se que possivelmente ocorreu a deposição de sais na superfície provenientes do interior do corpo de prova, e ao longo da exposição, a superfície provavelmente foi lavada pela água do equipamento Weather-O-Meter ou pela água da chuva e uma nova deposição ocorreu posteriormente, haja vista que em determinadas idades de avaliação observou-se esta possível deposição de sais e em idades posteriores o corpo-de-prova estava semelhante ao original (antes da exposição). Tal observação pode ser constatada nas fotografias constantes do Anexo E.

5 ANÁLISES E DISCUSSÕES

5.1 Alterações de propriedades observadas na exposição natural e acelerada

No capítulo 4 foram apresentados os resultados de módulo de elasticidade secante, tensão no escoamento e alongamento na ruptura para todas as idades de avaliação, nas exposições acelerada e natural, das 08 amostras de reservatórios de polietileno.

Salientou-se que, nos dois tipos de exposição, ocorreram acréscimos de módulo de elasticidade e de tensão no escoamento e decréscimos de alongamento na ruptura, ou seja, as amostras endureceram e se fragilizaram, visto que sofreram reticulação das cadeias moleculares.

Na exposição acelerada, a máxima reticulação foi detectada na idade de avaliação de 10.800 horas, o que revelam, em geral, os acréscimos máximos de módulo de elasticidade e de tensão no escoamento e os decréscimos máximos de alongamento na ruptura. Observou-se que, ao longo da exposição, ocorreu o fenômeno de cisão e reticulação. Na cisão das cadeias moleculares, houve perda de resistência máxima à tração. Tais fenômenos também foram destacados na bibliografia estudada e constante do capítulo 2 (itens 2.6 e 2.8).

Na exposição natural, comentou-se que os resultados iniciais de 03 anos revelaram preferencialmente o fenômeno de reticulação na maioria das amostras. De maneira geral, os acréscimos significativos de módulo e tensão e os decréscimos significativos de alongamento ocorreram no primeiro ano de exposição natural; do primeiro para o segundo e do segundo para o terceiro anos, ocorreram pequenas variações.

Dentro deste contexto, neste capítulo, cada uma das três propriedades de tração será analisada quanto aos fenômenos relacionados acima, com o objetivo de se identificar a propriedade mais sensível à exposição e a mais consistente para o estudo das alterações sofridas pelos reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada em Weather-O-Meter.

5.2 Módulo de elasticidade secante

Para relembrar as alterações descritas no item anterior, as Figuras 5.1 e 5.2 reapresentam os gráficos com os resultados de módulo de elasticidade nas exposições acelerada e natural, respectivamente.

Figura 5.1: Curvas de Módulo de Elasticidade Secante (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada

Figura 5.2: Curvas de Módulo de Elasticidade Secante (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural

A Tabela 5.1 apresenta, a contar da idade 0, a primeira e a segunda variação máxima de módulo de elasticidade, em %, nas exposições acelerada e natural, com a indicação da primeira e segunda idade de avaliação em que ocorreu o percentual máximo.

Relembra-se que para o cálculo das variações máximas, foi utilizada a fórmula $[ME_{\max}(i) - ME(0)] / ME(0)$, sendo (i) a 1ª e 2ª idades de avaliação, a contar da idade 0, com valores máximos de módulo.

Tabela 5.1: Percentuais máximos de variação do módulo de elasticidade, em relação à idade 0, observados na exposição acelerada e natural

Código das amostras	Exposição acelerada em Weather-O-Meter		Exposição natural em Piracicaba	
	Módulo de elasticidade			
	1ª variação máxima (1ª idade)	2ª variação máxima (2ª idade)	1ª variação máxima (1ª idade)	2ª variação máxima (2ª idade)
1	+24% (3.600h)	+48% (10.800h)	+28% (1 e 2 anos)	+34% (3 anos)
2	+10% (3.600h)	+34% (10.800h)	+18% (1 ano)	+21% (2 anos)
3	+17% (3.600h)	+30% (10.800h)	+21% (1 ano)	+17% (3 anos)
4	+20% (3.600h)	+28% (10.800h)	+28% (1 ano)	+24% (3 anos)
5	+27% (7.200h)	+45% (10.800h)	+23% (1, 2 e 3 anos)	
6*	+20% (3.600h) +21% (7.200h)	+36% (10.800h)	+26% (1 ano)	+20% (2 e 3 anos)
7*	+10% (3.600h) +13% (3.000h)	+30% (10.800h)	+19% (1 ano)	+16% (2 e 3 anos)
8	+19% (2.000h)	+18% (3.000h)	+2% (1 ano)	-

* as amostras 06 e 07 apresentaram variações muito próximas entre as idades 3.600 e 7.200 e 3.000 horas, respectivamente.

Em geral, a idade de avaliação de 10.800 horas foi a que detectou maior variação de módulo de elasticidade, em relação à idade 0, ao longo de toda a exposição acelerada, seguida da idade de 3.600 horas em alguns casos, indicando o fenômeno de reticulação.

Os resultados diferentes obtidos para a amostra 08 podem decorrer do fato desta amostra ser a única que possui duas camadas de cores diferentes na parede do

reservatório, o que provavelmente pode interferir no resultado final dos ensaios mecânicos de tração.

Para as amostras 1, 2, 3, 4 e 7, a idade de 7.200 horas apresentou valores menores de módulo comparados aos de 3.600 e 10.800 horas, indicando possível cisão das cadeias moleculares.

As amostras 5, 6, 7 e 8 que permaneceram expostas até 18.000 horas apresentaram (com exceção da 8) redução de módulo após 10.800 horas, o que também indicou a possível ruptura das cadeias moleculares e a conseqüente perda de resistência máxima à tração após tal idade. Assim sendo, pode-se dizer que na exposição acelerada, a idade de avaliação 10.800 horas detectou a reticulação máxima possível do material. Na exposição natural até 03 anos, também se observou a tendência do fenômeno de reticulação, contudo não se pode afirmar que já se detectou na natureza a reticulação máxima ou que não ocorrerá cisão das cadeias moleculares nos próximos anos. A observação da tendência dos fenômenos nos dois anos restantes de exposição natural poderá, provavelmente, indicar se há a necessidade de prosseguir os ensaios de exposição acelerada após 10.800 horas para a avaliação de reservatórios.

A Figura 5.3 ilustra graficamente as variações (em relação à 0h) de módulo de elasticidade nas idades 3.600, 7.200 e 10.800 horas de exposição acelerada e em 1, 2 e 3 anos de exposição natural. No gráfico para cada amostra, as variações obtidas na exposição acelerada estão em amarelo (no lado esquerdo) e as obtidas na exposição natural estão em rosa (no lado direito).

Figura 5.3: Variações do módulo de elasticidade, em relação à idade 0, na exposição acelerada e natural

Observa-se pela análise da Figura 5.3 que a idade de avaliação 3.600 horas também identificou a fragilização do material, a partir da ocorrência do fenômeno de reticulação, no entanto, em um grau inferior ao verificado em 10.800 horas e em 03 anos na natureza, considerando que as variações do módulo na idade 3600, em relação à idade zero, foram menores do que aquelas obtidas nos primeiros 03 anos para a maioria das amostras.

A Figura 5.4 ilustra os valores de módulo de elasticidade obtidos nas exposições acelerada e natural, considerando a avaliação da propriedade somente após 3.600, 7.200 e 10.800 horas de exposição acelerada em WOM, ou seja, quando o fenômeno ocorrido foi o de acréscimo de módulo em relação à idade 0 e indicou a fragilização e o endurecimento do material. Ressalta-se que a idade 7.200 horas indicou tal fenômeno somente para duas amostras.

No gráfico abaixo, os resultados de exposição natural estão sobrepostos aos da exposição acelerada, para facilitar a visualização comparativa dos valores de módulo em cada idade, e o entendimento do fenômeno de reticulação nas amostras ocorrido preferencialmente na exposição acelerada até 10.800 horas e na exposição natural até 3 anos. No eixo das abscissas, a representação da escala em horas não é igual à

escala em anos, ou seja, não se pretende induzir, neste gráfico, que 3.600 horas equivalam a 1 ano, por exemplo.

Figura 5.4: Curvas de Módulo de Elasticidade nas idades 0, 3600, 7200 e 10800 h de exposição acelerada e 0, 1, 2 e 3 anos de exposição natural

Pelos gráficos e tabelas anteriores, observa-se que tanto na exposição natural até 03 anos como na exposição acelerada até 10.800 horas, identificou-se o aumento de módulo de elasticidade, com o enrijecimento das amostras, indicando o fenômeno de reticulação das cadeias moleculares. Assim sendo, a experimentação conduzida na natureza até 03 anos corroborou a exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter.

Contudo, percebe-se que a variação máxima de módulo detectada na exposição acelerada foi maior do que aquela verificada na natureza, provavelmente porque foram analisados os resultados iniciais até 03 anos do experimento na natureza e outras alterações, não constatadas até então, poderão ocorrer nos anos restantes, considerando que estudos de exposição natural conduzidos por pesquisadores de polímeros como Blaga et al. (1989), Rabinovitch (1993) e Hachich (1999) relatam

que avaliações da durabilidade através da exposição natural devem ter duração de cinco anos. Em contrapartida, o experimento de exposição acelerada foi concluído e revelou que 10.800 horas é a idade máxima de avaliação em Weather-O-Meter, apresentando os maiores acréscimos de módulo; as idades posteriores detectaram possível ruptura das cadeias moleculares e a conseqüente perda de resistência máxima à tração das amostras. Tais observações poderão indicar, após os resultados finais de 05 anos de exposição na natureza, que a exposição acelerada conduzida em idades de avaliação posteriores a 10.800 horas não são adequadas para a avaliação de reservatórios de polietileno.

Neste contexto, foram realizadas análises das alterações sofridas pelas amostras na exposição acelerada, concentrando a atenção no fenômeno de reticulação também observado na natureza. Para tanto, adotou-se os períodos de acréscimos de módulo, que contemplam até 10.800 horas, ou seja, quando da fragilização das amostras.

Considerou-se interessante obter a taxa de acréscimo de módulo, por hora, sofrida pelas amostras até 10.800 horas de exposição acelerada, através dos seguintes procedimentos:

→ Aos períodos de acréscimos do módulo puderam ser ajustadas retas, pelo método dos mínimos quadrados, aos pontos correspondentes aos valores de módulo de elasticidade obtidos nas idades de avaliação da exposição acelerada.

→ Pela regressão linear, obteve-se as equações representativas das retas; o coeficiente angular dessas retas é a taxa de acréscimo do módulo de elasticidade; os valores elevados de R^2 indicam que o acréscimo de módulo é bem explicado linearmente pela variável tempo; os valores de R^2 mais próximos de zero indicam que pelo menos no modelo linear, a variável tempo não explica bem o acréscimo do módulo, ou seja, é pequena a influência do tempo sobre o módulo de elasticidade, podendo indicar formulações mais estáveis.

A Figura 5.5 mostra tais retas e suas respectivas equações de regressão linear dos valores de módulo de elasticidade obtidos nas idades de avaliação 0, 1000, 2000, 3000, 3600, 7200 e 10800 horas de exposição acelerada para as oito amostras de reservatórios de polietileno.

Figura 5.5: Retas e suas respectivas equações provenientes da regressão linear dos valores de módulo de elasticidade obtidos na exposição acelerada até 10.800 horas

A Tabela 5.2 apresenta as taxas de acréscimo de módulo por horas obtidas pelas equações provenientes da regressão linear para a exposição acelerada até 10.800 horas, bem como os coeficientes de determinação R^2 .

Tabela 5.2: Equação de ajuste linear para os valores de módulo de elasticidade secante após 10.800 horas de exposição acelerada em Weather-O-Meter

amostras	Equação linear de melhor ajuste até 10.800 horas	Coefficientes de determinação R^2	Taxa de acréscimo do módulo de elasticidade
1	$y = 0,0278t + 728,46$	$R^2 = 0,73$	2,78%
2	$y = 0,0209t + 679,2$	$R^2 = 0,61$	2,09%
3	$y = 0,0241t + 855,11$	$R^2 = 0,79$	2,41%
4	$y = 0,0231t + 936,54$	$R^2 = 0,73$	2,31%
5	$y = 0,033t + 820,83$	$R^2 = 0,96$	3,30%
6	$y = 0,0271t + 848,73$	$R^2 = 0,89$	2,71%
7	$y = 0,019t + 654,44$	$R^2 = 0,54$	1,90%
8	$y = 0,0025t + 801,24$	$R^2 = 0,03$	0,25%

Pela Figura 5.5 e Tabela 5.2 anteriores, observa-se que aquelas amostras que apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,73 - cujos valores indicam que o acréscimo de módulo é bem explicado linearmente pela variável tempo – apresentaram taxas de acréscimo semelhantes da ordem de 2 a 3% por hora.

A mesma análise foi efetuada para as idades 3.600 e 7.200 horas comparativamente à idade 10.800, conforme apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Equação de ajuste linear para os valores de módulo de elasticidade secante após 3.600, 7.200 e 10.800 horas de exposição acelerada em Weather-O-Meter

amostras	Equação de melhor ajuste linear – módulo de elasticidade			Coefficientes de determinação R^2		
	3.600 h	7.200 h	10.800 h	3.600 h	7.200 h	10.800 h
1	$y = 0,0471t + 704,97$	$y = 0,0141t + 757,62$	$y = 0,0278t + 728,46$	$R^2 = 0,85$	$R^2 = 0,29$	$R^2 = 0,73$
2	$y = 0,0242t + 682,55$	$y = 0,0049t + 713,43$	$y = 0,0209t + 679,2$	$R^2 = 0,43$	$R^2 = 0,06$	$R^2 = 0,61$
3	$y = 0,0348t + 841,56$	$y = 0,0175t + 869,16$	$y = 0,0241t + 855,11$	$R^2 = 0,56$	$R^2 = 0,46$	$R^2 = 0,79$
4	$y = 0,047t + 897,73$	$y = 0,0244t + 933,81$	$y = 0,0231t + 936,54$	$R^2 = 0,64$	$R^2 = 0,53$	$R^2 = 0,73$
5	$y = 0,0326t + 823,31$	$y = 0,0298t + 827,65$	$y = 0,033t + 820,83$	$R^2 = 0,72$	$R^2 = 0,89$	$R^2 = 0,96$
6	$y = 0,0493t + 812,8$	$y = 0,028t + 846,87$	$y = 0,0271t + 848,73$	$R^2 = 0,90$	$R^2 = 0,76$	$R^2 = 0,89$
7	$y = 0,0315t + 640,51$	$y = 0,0077t + 678,6$	$y = 0,019t + 654,44$	$R^2 = 0,39$	$R^2 = 0,09$	$R^2 = 0,54$
8	$y = 0,0387t + 736,74$	$y = 0,015t + 774,47$	$y = 0,0025t + 801,24$	$R^2 = 0,65$	$R^2 = 0,35$	$R^2 = 0,03$

Identificou-se uma qualidade pior do ajuste linear para a idade 7.200, como evidenciam os valores em geral menores do coeficiente de determinação R^2 . Para a idade 3.600 horas, as amostras 1 e 8 apresentaram qualidade melhor de ajuste, e a amostra 6 qualidade igual. No entanto, conforme mencionado anteriormente, a idade de 3.600 identificou variações de módulo em relação à idade 0 menores do que as observadas na natureza até 03 anos.

Assim sendo, pode-se dizer que a propriedade módulo de elasticidade secante foi sensível à exposição acelerada, e a idade de 10.800 horas se mostrou adequada para verificar se os reservatórios de polietileno sofreram alterações de módulo bem explicadas linearmente pela variável tempo. No modelo linear, obteve-se pelo coeficiente angular das retas até 10.800 horas, a taxa máxima, por hora, de acréscimo do módulo de elasticidade secante.

5.3 Tensão no escoamento

Para relembrar as alterações descritas no item 5.1, as Figuras 5.6 e 5.7 reapresentam os gráficos com os resultados de tensão no escoamento nas exposições acelerada e natural, respectivamente.

Figura 5.6: Curvas de Tensão no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição acelerada

Figura 5.7: Curvas de Tensão no Escoamento (MPa), para as amostras em estudo, na exposição natural

Para a propriedade tensão no escoamento, também observou-se, conforme mostrado na Tabela 5.4, que a idade de avaliação de 10.800 horas, em geral, foi a que detectou maior variação de tensão no escoamento, em relação à idade 0, ao longo de toda a exposição acelerada, indicando o fenômeno de reticulação nas amostras. Tal fenômeno também foi detectado na natureza até 03 anos.

A Tabela 5.4 apresenta, a contar da idade 0, a primeira e a segunda variação máxima de tensão no escoamento, em %, nas exposições acelerada e natural, com a indicação da primeira e segunda idade de avaliação em que correu o percentual máximo.

Relembra-se que para o cálculo das variações máximas, foi utilizada a fórmula $[TE_{\max}(i) - TE(0)] / TE(0)$, sendo (i) a 1ª e 2ª idades de avaliação, a contar da idade 0, com valores máximos de tensão.

Tabela 5.4: Percentuais máximos de variação da tensão no escoamento, em relação à idade 0, observados na exposição acelerada e natural

Código das amostras	Exposição acelerada em Weather-O-Meter		Exposição natural em Piracicaba	
	Tensão no escoamento			
	1ª variação máxima (1ª idade)	2ª variação máxima (2ª idade)	1ª variação máxima (1ª idade)	2ª variação máxima (2ª idade)
1	+19% (3.600h)	+31% (10.800h)	+22% (2 anos)	+23% (3 anos)
2	+9% (3.600h e 7.200h)	+23% (10.800h)	+18% (2 anos)	+15% (3 anos)
3	+6% (3.600h)	+15% (10.800h)	+10% (1, 2 e 3 anos)	
4*	+ 8% (3.600h) +10% (3000 e 7.200h)*	+13% (10.800h)	+17% (1 ano)	+18% (2 anos)
5	+20% (7.200h)	+28% (10.800h)	+22% (2 anos)	+17% (3 anos)
6	+14% (3.000h)	+22% (10.800h)	+13% (1 ano)	+15% (2 anos)
7	+16% (3.000h)	+23% (10.800h)	+16% (2 anos)	+15% (3 anos)
8	+17% (2.000h e 3.000h)	+13% (3.600h)	+6% (1 ano)	-

* a amostra 04 apresentou variações muito próximas entre as idades 3.600 e 7.200 horas.

As amostras 5, 6, 7 e 8 que permaneceram expostas até 18.000 horas apresentaram (com exceção da 8) redução de tensão no escoamento após 10.800 horas (além de redução de módulo, como mostrado no item anterior), indicando possível ruptura das cadeias moleculares e a conseqüente perda de resistência máxima à tração após tal idade.

Da mesma forma que mencionado no item anterior sobre o módulo de elasticidade, os diferentes resultados obtidos para a amostra 08 podem decorrer do fato desta amostra ser a única que possui duas camadas de cores diferentes na parede do reservatório, o que provavelmente pode interferir no resultado final de tensão no escoamento.

A Figura 5.8 ilustra graficamente as variações (em relação à 0h) da tensão no escoamento nas idades 3.000, 3.600, 7.200 e 10.800 horas de exposição acelerada e em 1, 2 e 3 anos de exposição natural. No gráfico para cada amostra, as variações obtidas na exposição acelerada estão em verde (no lado esquerdo) e as obtidas na exposição natural estão em roxo (no lado direito).

Figura 5.8: Variações da tensão no escoamento, em relação à idade 0, na exposição acelerada e natural

A Figura 5.9 ilustra os valores de tensão no escoamento obtidos nas exposições acelerada e natural, considerando a avaliação da propriedade somente após 3.000, 3.600, 7.200 e 10.800 horas de exposição acelerada em WOM, ou seja, quando o fenômeno ocorrido foi o de acréscimos de tensão em relação à idade 0 e indicou a fragilização e o endurecimento do material.

No gráfico abaixo, os resultados de exposição natural estão sobrepostos aos da exposição acelerada, para facilitar a visualização comparativa dos valores de tensão em cada idade, e o entendimento do fenômeno de reticulação nas amostras ocorrido preferencialmente na exposição acelerada até 10.800 horas e na exposição natural até 3 anos.

Figura 5.9: Curvas de Tensão no Escoamento nas idades 0, 3000, 3600, 7200 e 10800 h de exposição acelerada e 0, 1, 2 e 3 anos de exposição natural

Para a tensão no escoamento, pode-se considerar as mesmas observações destacadas no item anterior sobre o módulo de elasticidade, ou seja, a experimentação conduzida na natureza até 03 anos corroborou a exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter, pois tanto na exposição natural como na exposição acelerada até 10.800 horas, identificou-se o aumento de tensão no escoamento, com o enrijecimento das amostras, indicando o fenômeno de reticulação das cadeias moleculares.

Percebe-se que a variação máxima de tensão (com exceção da amostra 4) detectada na exposição acelerada foi maior do que aquela verificada na natureza, provavelmente porque foram analisados os resultados iniciais até 03 anos do experimento na natureza e outras alterações, não constatadas até então, poderão ocorrer nos anos restantes de exposição natural.

Nesse contexto, foram efetuadas para a tensão no escoamento análises semelhantes às da propriedade módulo de elasticidade, ou seja, concentrou-se a atenção no fenômeno de reticulação também observado na natureza. Para tanto, adotou-se os períodos de acréscimos de tensão, que contemplam até 10.800 horas, ou seja, quando da fragilização das amostras.

Obteve-se a taxa de acréscimo de tensão, por hora, sofrida pelas amostras na exposição acelerada, através da regressão linear dos valores de tensão de escoamento obtidos até 10.800 horas.

A Figura 5.10 a seguir mostra as retas e suas respectivas equações de regressão linear dos valores de tensão no escoamento obtidos nas idades de avaliação 0, 1000, 2000, 3000, 3600, 7200 e 10800 horas de exposição acelerada para as oito amostras de reservatórios de polietileno.

Retas e suas respectivas equações de regressão linear dos valores de tensão no escoamento

Figura 5.10: Retas e suas respectivas equações provenientes da regressão linear dos valores de tensão no escoamento obtidos na exposição acelerada até 10.800 horas

A Tabela 5.5 apresenta as taxas de acréscimo de tensão obtidas pelas equações provenientes da regressão linear para a exposição acelerada até 10.800 horas, bem como os coeficientes de determinação R^2 . Salienta-se que as taxas de acréscimo de tensão por hora correspondem ao coeficiente angular das retas obtidas na regressão linear.

Tabela 5.5: Equação de ajuste linear para os valores de tensão no escoamento após 10.800 horas de exposição acelerada em Weather-O-Meter

amostra s	Equação linear de melhor ajuste até 10.800 horas	Coefficientes de determinação R^2	Taxa de acréscimo da tensão no escoamento
1	$y = 0,0004t + 19,188$	$R^2 = 0,79$	0,04%
2	$y = 0,0004t + 17,812$	$R^2 = 0,88$	0,04%
3	$y = 0,0002t + 18,879$	$R^2 = 0,77$	0,02%
4	$y = 0,0002t + 19,612$	$R^2 = 0,59$	0,02%
5	$y = 0,0004t + 18,029$	$R^2 = 0,90$	0,04%
6	$y = 0,0003t + 18,895$	$R^2 = 0,85$	0,03%
7	$y = 0,0003t + 17,582$	$R^2 = 0,64$	0,03%
8	$y = 6E-05t + 20,11$	$R^2 = 0,03$	0,006%

A Tabela 5.6 apresenta um comparativo de resultados da regressão linear para os valores de tensão no escoamento até 3.600, até 7.200 e até 10.800 horas de exposição acelerada.

Tabela 5.6: Equação de ajuste linear para os valores de tensão no escoamento após 3.600, 7.200 e 10.800 horas de exposição acelerada em Weather-O-Meter

amostras	Equação de melhor ajuste linear – tensão no escoamento			Coeficientes de determinação R^2		
	até 3.600 h	até 7.200 h	até 10.800 h	3.600 h	7.200 h	10.800 h
1	$y = 0,001t + 18,296$	$y = 0,0004t + 19,244$	$y = 0,0004t + 19,188$	$R^2 = 0,97$	$R^2 = 0,56$	$R^2 = 0,79$
2	$y = 0,0005t + 17,65$	$y = 0,0003t + 18,001$	$y = 0,0004t + 17,812$	$R^2 = 0,75$	$R^2 = 0,67$	$R^2 = 0,88$
3	$y = 0,0002t + 18,932$	$y = 0,0001t + 19,084$	$y = 0,0002t + 18,879$	$R^2 = 0,33$	$R^2 = 0,39$	$R^2 = 0,77$
4	$y = 0,0004t + 19,257$	$y = 0,0003t + 19,499$	$y = 0,0002t + 19,612$	$R^2 = 0,40$	$R^2 = 0,47$	$R^2 = 0,59$
5	$y = 0,0003t + 18,296$	$y = 0,0004t + 18,061$	$y = 0,0004t + 18,029$	$R^2 = 0,30$	$R^2 = 0,76$	$R^2 = 0,90$
6	$y = 0,0006t + 18,488$	$y = 0,0003t + 18,899$	$y = 0,0003t + 18,895$	$R^2 = 0,78$	$R^2 = 0,68$	$R^2 = 0,85$
7	$y = 0,0006t + 17,144$	$y = 0,0003t + 17,759$	$y = 0,0003t + 17,582$	$R^2 = 0,50$	$R^2 = 0,29$	$R^2 = 0,64$
8	$y = 0,0009t + 18,707$	$y = 0,0002t + 19,781$	$y = 6E-05t + 20,11$	$R^2 = 0,71$	$R^2 = 0,15$	$R^2 = 0,03$

Pelas Figuras e Tabelas anteriores, pode-se concluir que a propriedade tensão no escoamento não se mostrou sensível à exposição acelerada, pois observou-se que todas as amostras ensaiadas apresentaram taxas de acréscimo de tensão no escoamento muito pequenas (inferiores a 0,1%), independentemente da amostra, da idade de avaliação (3.600, 7.200 ou 10.800 horas) e dos valores de R^2 , ou seja, mesmo amostras que apresentaram coeficientes de determinação maiores que 0,7, indicando uma dependência do tempo de exposição, obtiveram taxa de acréscimo muito baixa.

Esta observação também é válida para os três anos de exposição na natureza, que mostraram a tendência de pequenas alterações de tensão no escoamento ao longo dos anos.

5.4 Alongamento na ruptura em tração

Para relembrar as alterações descritas no item 5.1, as Figuras 5.11 e 5.12 reapresentam os gráficos com os resultados de alongamento na ruptura nas exposições acelerada e natural, respectivamente.

Figura 5.11: Curvas de Alongamento na Ruptura (%), para as amostras em estudo, na exposição acelerada

Figura 5.12: Curvas de Alongamento na Ruptura (%), para as amostras em estudo, na exposição natural

A Tabela 5.7 apresenta, a contar da idade 0, a primeira e a segunda variação máxima de alongamento na ruptura, em %, nas exposições acelerada e natural, com a indicação da primeira e segunda idade de avaliação em que correu o percentual máximo.

Relembra-se que para o cálculo das variações máximas, foi utilizada a fórmula $[AL_{\max}(i) - AL(0)] / AL(0)$, sendo (i) a 1ª e 2ª idades de avaliação, a contar da idade 0, com valores máximos de alongamento.

Tabela 5.7: Percentuais máximos de variação do alongamento na ruptura, em relação à idade 0, observados na exposição acelerada e natural

Código das amostras	Exposição acelerada em Weather-O-Meter		Exposição natural em Piracicaba	
	Alongamento na ruptura			
	1ª variação máxima (1ª idade)	2ª variação máxima (2ª idade)	1ª variação máxima (1ª idade)	2ª variação máxima (2ª idade)
1	-6% (3.600h)	-63% (10.800h)	-13% (1 ano)	+11% (3 anos)
2	-43% (3.600h)	-67% (10.800h)	-59% (2 anos)	-50% (3 anos)
3	-79% (3.600h)	-91% (10.800h)	-68% (2 anos)	-66% (3 anos)
4*	-87% (3.600h) -88% (7.200h)*	-94% (10.800h)	-86% (2 anos)	-84% (3 anos)
5	-84% (7.200h)	-91% (10.800h)	-76% (1 e 2 anos)	-80% (3 anos)
6	-86% (3.600h) -88% (7.200h)*	-93% (10.800 e 18.000h)	-83% (2 anos)	-86% (3 anos)
7	-45% (3.600h)	-75% (10.800 e 14.400h)	-48% (1 ano)	-61% (2 anos)
8	-80% (3.000h)* -77% (3.600h)	-88% (14.400h)	-63% (1 ano)-	-

* variações muito pequenas entre 3.600 horas e a idade posterior.

Analisando-se os gráficos e tabela anteriores, observa-se que em geral, as amostras sofreram significativos decréscimos de alongamento na ruptura nos dois tipos de exposição, possivelmente devido ao fenômeno de reticulação das cadeias moleculares das amostras. Da mesma forma que o módulo de elasticidade e a tensão no escoamento, a propriedade alongamento na ruptura detectou o endurecimento e a fragilização máxima das amostras na idade de 10.800 horas de exposição acelerada

(com exceção da amostra 8), bem como detectou esta mesma tendência nos primeiros 03 anos de exposição na natureza.

Os percentuais máximos de variação de alongamento na ruptura em relação à idade 0 foram significativamente superiores àqueles observados nas propriedades módulo e tensão, o que indica que esta propriedade foi a mais sensível ao longo das exposições acelerada e natural.

Em contrapartida, conforme mencionado no capítulo 4, diferentemente do que foi observado nas duas outras propriedades de tração, os valores médios de alongamento na ruptura de cinco corpos de prova de cada amostra, por idade de avaliação, em geral, apresentaram coeficientes de variação (dispersão relativa) elevados da ordem de 20 a 90%, mesmo tomando a precaução de eliminar os dados considerados como espúrios pelo método estatístico de Dixon (Farrant, 1997), com níveis de significância de 1 e 5%. Dessa forma, verificou-se a perda de precisão dos valores médios obtidos. As Tabelas 5.8 e 5.9 ilustram, **nas células pintadas em laranja**, os significativos coeficientes de variação superiores a 20%.

Tabela 5.8: Valores médios de Alongamento na Ruptura em Tração (%) e seus respectivos coeficientes de variação (CV) na exposição acelerada

horas	valores	Amostras – Alongamento na ruptura em %							
		1	2	3	4	5	6	7	8
0	média	210,7	112,7	67,0	97,2	76,7	97,4	172,0	429,7
	CV	22,3	20,9	28,3	38,1	16,6	25,7	10,5	16,1
1000	média	252,6	87,5	28,4	18,0	52,9*	91,6	221,0	291,7
	CV	20,3	25,3	94,2	89,6	14,3	34,0	12,8	56,9
2000	média	241,7	77,7	21,6	43,0	32,8	24,5	159,8	117,6
	CV	20,9	14,4	92,5	37,4	45,1	35,3	16,0	30,6
3000	média	223,7	78,5*	31,1	16,2	38,0	25,9	113,7	87,0
	CV	25,9	7,6	65,2	63,8	59,7	21,8	10,7	40,0
3600	média	198,5	64,6	13,8	12,3	23,8	13,7*	94,7	99,7
	CV	20,0	9,9	40,6	58,3	48,8	16,9	13,3	40,8
7200	média	246,0	70,6	18,4	11,9	11,9	12,0	111,8	97,4
	CV	18,2	23,8	43,3	34,3	14,4	36,1	21,5	38,8
10800	média	77,0	37,3	5,8	5,4	7,3	7,2	43,7	105,0
	CV	25,6	23,0	21,7	16,6	7,3	37,2	8,2	31,4
14400	média	-	-	-	-	7,9	7,8	43,3	53,2
	CV					47,5	12,4	20,5	39,3
18000	média	-	-	-	-	7,5	6,6	56,3	76,6
	CV					16,7	31,8	8,4	33,1

* média calculada após a eliminação de um valor espúrio

Tabela 5.9: Valores médios do Alongamento na Ruptura em Tração (%) e seus respectivos coeficientes de variação (CV), na exposição natural

anos	valores	Amostras – Alongamento na ruptura em %							
		1	2	3	4	5	6	7	8
0	média	210,7	112,7	67,0	97,2	76,7	97,4	172,0	429,7
	CV	22,3	20,9	28,3	38,1	16,6	26,7	25,7	16,1
1	média	182,7	68,6	36,4	19,8	17,9	33,1	89,8	157,9*
	CV	8,9	24,4	56,1	87,3	33,3	25,1	36,1	43,6
2	média	225,1	46,7	21,8*	14,1	18,3	17,0	66,8	-
	CV	24,9	9,9	6,2	60,6	47,6	76,1	40,2	-
3	média	233,1	56,7	22,8	16,0	15,4	13,4	97,8	-
	CV	21,8	26,9	29,8	58,0	38,8	25,5	41,6	-

* média calculada após a eliminação de um valor espúrio

Os elevados coeficientes de variação provavelmente foram gerados pelo fato da determinação do alongamento na ruptura sofrer interferências por conta de diferenças de espessura e de constituição entre os cinco corpos de prova utilizados para compor o valor médio característico de uma amostra. Como neste trabalho os corpos de prova de cada amostra foram extraídos da parede lateral de um mesmo reservatório, possivelmente poderia haver, em uma dada idade de avaliação, cinco corpos de prova de espessuras diferentes entre si e até mesmo com diferenças em sua constituição.

Assim sendo, apesar da propriedade alongamento na ruptura ter se mostrado sensível aos dois tipos de exposição, o método de ensaio para medição desta propriedade não se mostrou adequado para avaliar a perda de propriedade de corpos de prova retirados do produto final, o que inviabiliza a análise confiável da alteração de propriedade de diferentes reservatórios de polietileno.

5.5 Considerações finais quanto às propriedades de tração

Frente às análises anteriores e adotando como balizador os resultados parciais da exposição natural até 03 anos, observa-se que:

→ Conforme estudos de exposição natural conduzidos por pesquisadores como Blaga et al. (1989), Rabinovitch (1993) e Hachich (1999), avaliações da durabilidade de polímeros através da exposição natural devem ter duração de cinco anos. Assim, este trabalho identifica, através dos resultados iniciais de 03 anos, a tendência dos fenômenos de alteração de propriedades de tração constatados nas exposições natural e acelerada em equipamento Weather-O-Meter. Os resultados finais de 05 anos serão objeto para novas pesquisas e para o estabelecimento de possíveis correlações entre as exposições natural e acelerada.

→ Na exposição acelerada até 10.800 horas em equipamento Weather-O-Meter e nos primeiros 03 anos da experimentação na natureza, as amostras de reservatórios de polietileno endureceram e fragilizaram, indicando que nos dois tipos de exposição ocorreu o fenômeno de reticulação das cadeias moleculares.

→ Na idade de avaliação de 10.800 horas de exposição acelerada foi identificada a variação máxima de propriedades mecânicas de tração, em relação à idade 0, ou seja, as amostras alcançaram a reticulação máxima. Nas idades de avaliação posteriores às 10.800 horas, possivelmente ocorreu o fenômeno de cisão das cadeias moleculares, e conseqüentemente as amostras perderam resistência máxima à tração.

→ Este trabalho analisou, conforme detalhado no capítulo 3, reservatórios de polietileno de diferentes cores e processos de fabricação e projeto. Contudo, foram identificados os mesmos fenômenos de reticulação e cisão das cadeias moleculares na maioria das amostras, bem como alterações de propriedades mecânicas de tração da mesma ordem de grandeza. Estas constatações possivelmente revelam que as diferenças nos tipos de fabricação e de projeto dos reservatórios, e os tipos de pigmentos utilizados são menos relevantes para a exposição acelerada quando

comparados à relevância do composto de polietileno utilizado na fabricação do produto.

→ A propriedade módulo de elasticidade secante se mostrou sensível à exposição acelerada, e a alteração máxima de propriedade sofrida pelas amostras, na idade 10.800 horas, foi bem explicada linearmente pela variável tempo. Obteve-se uma taxa máxima de acréscimo de módulo de elasticidade na idade de 10.800 horas. As variações máximas deverão ser confirmadas ao término da experimentação na natureza durante 05 anos.

→ A propriedade tensão no escoamento não se mostrou sensível à exposição acelerada, visto que todas as amostras, independentemente se o acréscimo de tensão foi ou não foi bem explicado linearmente pela variável tempo, apresentaram taxas de acréscimo muito baixas para caracterizar alterações de propriedade de diferentes tipos de reservatórios. Na exposição natural até 03 anos, verificou-se também, uma tendência para tal constatação.

→ A propriedade alongamento na ruptura se mostrou sensível à exposição acelerada, mas se revelou não consistente e não confiável para analisar o fenômeno de perda de propriedade de reservatórios de polietileno, visto que as amostras apresentaram significativos decréscimos de alongamento nas primeiras idades de exposição, mas com coeficientes de variação muito elevados, resultando em perda de precisão na medida. Na exposição natural até 03 anos, verificou-se também, uma tendência para tal constatação.

5.6 Análise visual das amostras

Na análise visual da superfície aparente das amostras ensaiadas, conforme fotos constantes do Anexo E, não foram observados com aumentos de até 100 vezes em lupa estereoscópica fissuras ou outros defeitos de superfície, bem como as amostras não sofreram alteração significativa de cor ao longo dos dois tipos de exposição.

Em algumas amostras e em determinadas idades de avaliação, identificou-se possível deposição de sais na superfície exposta, provavelmente pelo fato de ocorrer migração de sais do interior do corpo de prova para a sua superfície, sendo que ao longo da exposição, os sais são levados pela água pulverizada pelo Weather-O-Meter ou pela chuva, e posteriormente ocorre uma nova formação de sais na superfície. Esta ocorrência pôde ser constatada nos dois tipos de exposição.

Assim sendo, verifica-se que em relação às alterações visuais das superfícies expostas das diferentes amostras analisadas, a exposição na natureza também corroborou a exposição acelerada.

6 COMENTÁRIOS FINAIS

6.1 Sobre a pesquisa

A pesquisa resultou em avanços no conhecimento relativo à avaliação da durabilidade de reservatórios de polietileno para água potável. Foi possível avaliar a perda de propriedade mecânica de tração de diferentes tipos de reservatórios de polietileno na exposição acelerada e natural.

6.1.1 Em relação à exposição natural

- Os reservatórios de polietileno expostos na natureza durante os três primeiros anos de experimentação em Piracicaba/SP endureceram e fragilizaram, principalmente no primeiro ano de exposição natural. Conforme dados apresentados no capítulo 3, os três anos apresentaram uma radiação global total de 441 kLangley e 7.079 horas de sol. Tal comportamento pôde ser entendido pelos acréscimos de módulo de elasticidade secante e de tensão no escoamento e pelo decréscimo de alongamento na ruptura em relação à idade 0 (amostras originais, não expostas) sofridos pelos diferentes tipos de reservatórios de polietileno analisados.
- Os primeiros anos de exposição mostraram a tendência das cadeias moleculares das amostras de reservatórios de polietileno se reticularem ao longo do tempo. Esta tendência de fenômeno será acompanhada e estudada nos anos restantes de experimentação natural em andamento em Piracicaba/SP. Relembra-se, conforme mencionado em capítulos anteriores, que estudos de exposição natural conduzidos por pesquisadores como Blaga et al. (1989), Rabinovitch (1993) e Hachich (1999) sobre avaliações da durabilidade de polímeros relataram que a exposição natural deve ter duração de cinco anos. Assim sendo, os resultados até três anos não são conclusivos. Os resultados finais dos demais anos de exposição do produto às intempéries poderão revelar outros fenômenos não observados até os três anos e serão objeto para a avaliação final do perfil de degradação de reservatórios de polietileno.

6.1.2 Em relação à exposição acelerada

- A exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter foi conduzida até 18.000 horas, e observou-se os fenômenos de cisão e reticulação das cadeias moleculares das amostras, também constatados por outros pesquisadores detalhados no capítulo 2 (itens 2.6 e 2.8).
- Até 10.800 horas, as amostras de reservatórios de polietileno endureceram e fragilizaram, e, portanto sofreram acréscimos de módulo de elasticidade e de tensão no escoamento e decréscimo de alongamento na ruptura (de acordo com os resultados apresentados no capítulo 4), com a indicação do fenômeno de reticulação das cadeias moleculares. Nas idades posteriores a 10.800 horas, as amostras sofreram provavelmente o fenômeno de cisão das cadeias moleculares e a conseqüente perda de resistência máxima à tração.

Também na idade de avaliação de 10.800 horas foi identificada a variação máxima de propriedades mecânicas de tração, em relação à idade zero, ou seja, as amostras alcançaram a reticulação máxima.

Ao longo dos primeiros 03 anos de exposição natural, observou-se também, a tendência do fenômeno de reticulação, e a partir dos resultados finais dos 02 anos restantes de exposição na natureza, provavelmente, será possível verificar a necessidade ou não dos experimentos de exposição acelerada serem conduzidos em idades posteriores a 10 800 horas.

- Das três propriedades de tração medidas na exposição acelerada, observou-se que:
 - A propriedade módulo de elasticidade se mostrou sensível à exposição acelerada e resultou em baixos coeficientes de variação em cada idade de avaliação. A alteração máxima de propriedade sofrida pelos reservatórios de polietileno, na idade 10.800 horas, foi bem explicada linearmente pela variável tempo, e alcançou-se uma taxa máxima de acréscimo de módulo da ordem de 2 a 3% por hora. As variações máximas deverão ser confirmadas ao término da experimentação na natureza durante 05 anos.

- A propriedade tensão no escoamento não se mostrou sensível à exposição acelerada, visto que diferentes tipos de reservatórios de polietileno, independentemente da idade de avaliação e se o acréscimo de tensão foi ou não foi bem explicado linearmente pela variável tempo, apresentaram taxas de acréscimo, por hora, muito baixas para caracterizar alterações de propriedade de diferentes tipos de reservatórios. Na exposição natural até 03 anos, verificou-se também, uma tendência para tal constatação.
- A propriedade alongamento na ruptura se mostrou sensível à exposição acelerada, mas se revelou não consistente e não confiável para analisar o fenômeno de perda de propriedade de reservatórios de polietileno. Ao longo da exposição, foram detectados significativos decréscimos de alongamento, alcançando-se valores de alongamento inferiores a 50%, e identificou-se coeficientes de variação muito elevados, resultando em perda de precisão da medida do alongamento na ruptura. Na exposição natural até 03 anos, verificou-se também, uma tendência para tal constatação.

6.1.3 Em relação à análise global dos experimentos acelerado e natural

- A experimentação na natureza até 3 anos corroborou a exposição acelerada até 10.800 horas, e nos dois tipos de exposição foram observados o endurecimento e a fragilização dos diferentes tipos de reservatórios de polietileno e a perda de propriedade com a exposição, indicando preferencialmente o fenômeno de reticulação das cadeias moleculares.

Os fenômenos de reticulação do polietileno exposto aos raios ultravioleta também foram observados pelos pesquisadores Salem (2001), Naddeo et al. (2001) e Tavares et al. (2003).

Em relação às superfícies expostas da maioria das amostras na experimentação acelerada e na natureza, não se observou, pelo menos em análise visual por lupa estereoscópica, alteração de cor da superfície em relação à amostra não exposta, bem como não se verificou ocorrência de fissuras ou outros defeitos de superfície.

Contudo, em algumas superfícies de amostras de reservatórios provavelmente ocorreu, nos dois tipos de exposição, a deposição de sais devido à migração dos mesmos do interior para a superfície do corpo de prova.

- Este trabalho analisou, conforme detalhado no capítulo 3, reservatórios de polietileno fabricados por processos de injeção e rotomoldagem, que apresentavam geometrias tronco-cônicas e retangulares de projetos diferentes, e contemplavam em sua formulação pigmentos em pó de cores diferentes e “master batch”. No entanto, mesmo com tais diferenças, a experimentação acelerada e na natureza identificou, na mesma ordem de grandeza, a fragilização e alterações de propriedades mecânicas de tração nos reservatórios, o que revela que o processo de fabricação, a geometria e o projeto, e os pigmentos utilizados são menos relevantes para a exposição acelerada e natural do que a degradação do polímero-base, o polietileno. Ressalta-se que na revisão da literatura, constante no capítulo 2, também se obteve ênfase maior nos mecanismos de degradação do polímero-base.
- A propriedade módulo de elasticidade secante, a 1% de deformação, se mostrou sensível aos primeiros 03 anos de exposição natural e às idades de avaliação até 10.800 horas da exposição acelerada em Weather-O-Meter.
- Apesar da propriedade alongamento na ruptura ter sido a que identificou as mais significativas alterações nas amostras ao longo das exposições acelerada e natural, observou-se que tal propriedade não foi consistente para a análise de perda de propriedade de diferentes tipos de reservatórios de polietileno, conforme explicado no item anterior.

Observa-se que muitos pesquisadores, mencionados no item 2.8 do capítulo 2, identificaram a propriedade alongamento na ruptura como a mais sensível para o estudo da degradação do polietileno. Contudo, neste trabalho, observou-se que tal propriedade é sensível à exposição, mas não foi considerada consistente devido aos elevados coeficientes de variação identificados, resultando em perda de precisão de medida.

Os elevados coeficientes de variação provavelmente decorrem do fato do método de ensaio para determinação de tal propriedade não ser suficientemente sensível para registrar com precisão valores de alongamento baixos e capazes de fornecer um valor médio característico de uma amostra constituída de corpos-de-prova de diferentes espessuras entre si, e que poderão apresentar inclusive diferenças na sua constituição, já que foram extraídos do próprio reservatório. Por outro lado, nos estudos mencionados no item 2.8, as análises foram efetuadas, em geral, com corpos-de-prova moldados especialmente para os ensaios e, portanto, com constituição e espessuras iguais.

Neste trabalho, os corpos-de-prova foram extraídos do produto final, preservando a sua espessura original, pois um dos objetivos foi analisar a interferência do processo de fabricação para a perda de propriedade mecânica do reservatório durante a sua exposição à radiação ultravioleta. Estudou-se a influência dos processos de injeção e de rotomoldagem, bem como se observou a alteração de propriedades decorrente de um material que sofreu uma parcela da degradação termo-oxidativa durante a fabricação do reservatório. No capítulo 2 (item 2.6), apresentou-se o estudo do mecanismo de degradação que tem início no processamento do material polimérico. Andrady et al. (1998) também observou que durante o processamento do polímero são introduzidos produtos de reação e impurezas que tornam o produto final mais suscetível à degradação quando comparado ao polímero puro.

Entretanto, os resultados da experimentação mostraram, como mencionado anteriormente, que a degradação do polímero-base foi preponderante às demais variáveis (processo de fabricação, geometria, projeto e pigmentos do produto final reservatório); assim sendo, talvez possa ser efetuado um estudo também com corpos-de-prova moldados especialmente para os ensaios, com a identificação da propriedade alongamento na ruptura, provavelmente, como a mais adequada para a análise (além da propriedade módulo de elasticidade), indo de encontro ao pesquisado em literatura.

- Pode-se estabelecer o ensaio de exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter com medição da propriedade módulo de elasticidade secante, a 1% de deformação, até a idade de 10800 horas, como um procedimento para a avaliação da perda de propriedade mecânica de tração de novas formulações de polietileno para reservatórios.

Hachich (1999), em estudo da durabilidade de produtos de PVC rígido para uso exterior nas edificações, também observou que o módulo de elasticidade pode ser uma boa propriedade para acompanhar o envelhecimento, quer seja o natural quer seja o artificial; mesmo porque tal propriedade é relevante para a construção civil e é pouco investigada na área química, no âmbito da qual é conduzida grande parte dos estudos em polímeros.

Para a medição da propriedade módulo de elasticidade ao longo da exposição, podem ser utilizados corpos-de-prova extraídos do produto final, preservando a sua espessura original, o que torna a avaliação muito interessante no âmbito da construção civil, onde se tem a preocupação de avaliar o desempenho e a durabilidade do produto a ser ofertado ao usuário final. Ao se analisar um corpo-de-prova moldado em laboratório especialmente para os ensaios, não são consideradas variáveis incorporadas ao produto durante a sua fabricação; variáveis estas necessárias de serem avaliadas principalmente em produtos inovadores, onde a ausência de informações sobre possíveis deteriorações do produto poderá causar danos ao usuário final.

Por fim, a adoção de ensaios de exposição acelerada e de propriedades, como o módulo de elasticidade, que possam ser avaliadas utilizando-se o produto final, revela a sua importância para programas que priorizam e avaliam a qualidade do produto, de forma a atender às necessidades do usuário; programas estes como o QUALIHAB (Programa da Qualidade da Construção Habitacional do Estado de São Paulo), conduzido pela CDHU (Companhia de Desenvolvimento Habitacional e Urbano do Estado de São Paulo), e o PBQP-H (Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat), conduzido pelo Ministério das Cidades.

6.2 Transferência de tecnologia

O experimento teve sua origem no âmbito do Programa Setorial da Qualidade de Reservatórios de Polietileno para água Potável cadastrado sob o nº 05.09 no Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat (PBQP-H). Assim sendo, o grande investimento para a realização dos ensaios de exposição acelerada e natural partiu das indústrias participantes do Programa, que se mostraram interessadas em aprofundar o conhecimento sobre a avaliação da durabilidade de reservatórios de polietileno.

Dessa forma, os conhecimentos adquiridos nesta pesquisa poderão ser divulgados ao meio técnico e à indústria através de publicações e de palestras.

O critério para previsão da perda de propriedade de tração de reservatórios de polietileno expostos às intempéries fará parte das diretrizes do Programa de Garantia da Qualidade de Reservatórios de Polietileno para água Potável, e será utilizado para a avaliação de novas formulações de polietileno para reservatórios. Tal critério também será contemplado na revisão normativa da “NBR 14799 (2002) – Reservatório poliolefinico para água potável – Requisitos”.

O presente critério será enviado como sugestão para ser discutido no âmbito do PBQP H, bem como no âmbito do Programa da Qualidade Habitacional do Estado de São Paulo – QUALIHAB implementado pela Companhia de Desenvolvimento Habitacional e Urbano do Estado de São Paulo (CDHU).

6.3 Propostas para a continuidade da pesquisa

O experimento, um dos primeiros a ser realizado com o objetivo de obter informações quantitativas, do ponto de vista da engenharia civil, sobre a durabilidade de reservatórios de polietileno para água potável, forneceu algumas constatações extremamente interessantes e que merecem ser melhor investigadas.

A análise dos demais valores das propriedades de tração a serem obtidos nas amostras em exposição natural em Piracicaba até completar 4 e 5 anos, será importante para a avaliação da durabilidade de reservatórios de polietileno e para estabelecer possíveis correlações com a exposição acelerada em Weather-O-Meter durante 18.000 horas. Pretende-se contemplar tal análise numa futura tese de doutorado a ser apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A análise da microestrutura das amostras após os ensaios de exposição acelerada e natural seria importante para se estudar os mecanismos de degradação (incluindo os mecanismos de reticulação e cisão) gerados pelo intemperismo natural e acelerado. Alguns pesquisadores já estudaram os mecanismos de degradação do polietileno exposto à radiação solar a partir da medição das seguintes características: peso médio molecular (Andrady; Pegram; Tropsha, 1993); (Mendes et al, 2003); grau de cristalinidade (Jabarin; Lofgren, 1994); (Pages et al. 1996); (Mendes et al, 2003); formação de hidroperóxidos e grupos carbonilas (Liu; Horrocks; Hall, 1995); (Severini et al., 1999), dentre outras.

Assim sendo, seria interessante conduzir análises de alterações das propriedades físicas e químicas de novas formulações de polietileno para uso externo, utilizando-se, por exemplo, calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia óptica e eletrônica de varredura, análises dinâmico-mecânica, espectrofotometria por absorção de raios infravermelho, técnicas de viscometria, entre outras, além da análise de ensaios mecânicos de tração.

Talvez possa ser efetuado um estudo com a moldagem dos corpos-de-prova em laboratório, uma vez que se observou, neste trabalho, que a degradação do polímero-base polietileno foi preponderante às demais variáveis contempladas no produto final.

ANEXO A - Dados do Posto Meteorológico da ESALQ-USP na cidade de Piracicaba/SP

Tabela A1: Valores mensais - Período: janeiro/00 a dezembro/00

Mês/	Radiação Global		Insolação		Precipitação		Umidade	Temperatura	
Ano	Média diária MJ/m ² .d	Total mensal MJ/m ²	Média diária Horas/dia	Total mensal Horas/mês	Total mm	Média mm	Relativa Média %	Máx. °C	Média °C
Jan/00	20,5	637,0	6,4	198,4	224,1	7,2	86,0	29,7	23,4
Fev/00	19,3	558,7	5,5	159,5	117,1	4,0	88,0	29,6	23,5
Mar/00	17,8	550,5	5,4	167,4	166,5	5,4	88,0	29,1	22,8
Abr/00	18,4	551,5	9,1	273,0	0,8	0,0	79,0	28,8	21,5
Mai/00	13,8	426,3	7,4	229,4	4,8	0,2	79,6	26,1	18,4
Jun/00	12,5	373,6	6,7	201,0	5,2	0,2	76,0	26,7	18,5
Jul/00	12,7	395,2	6,5	201,5	61,0	2,0	76,5	24,1	16,0
Ago/00	13,9	431,1	5,7	176,7	78,4	2,5	76,2	26,2	18,7
Set/00	16,4	492,3	6,2	186,0	88,9	3,0	82,1	26,8	20,3
Out/00	20,2	627,3	7,2	223,2	102,7	3,3	75,5	31,6	24,2
Nov/00	19,8	595,5	6,8	204,0	228,5	7,6	85,0	29,4	22,6
Dez/00	19,1	593,6	5,6	173,6	187,5	6,0	89,0	29,3	23,2

Tabela A2: Valores mensais - Período: janeiro/01 a dezembro/01

Mês/	Radiação Global		Insolação		Precipitação		Umidade	Temperatura	
Ano	Média diária MJ/m ² .d	Total mensal MJ/m ²	Média diária Horas/dia	Total mensal Horas/mês	Total mm	Média mm	Relativa Média %	Máx. °C	Média °C
jan/01	22,0	683,2	7,4	229,4	214,0	6,9	84,4	31,1	24,4
fev/01	19,3	539,9	6,2	173,6	87,2	3,1	89,0	31,1	24,4
mar/01	18,9	586,7	7,0	217,0	160,8	5,2	86,6	30,8	24,1
abr/01	17,6	529,0	8,2	246,0	22,6	0,8	83,0	30,0	22,8
mai/01	12,4	385,9	6,1	189,1	60,8	2,0	87,0	24,9	18,5
jun/01	11,7	349,6	5,7	171,0	19,0	0,6	86,0	24,8	17,6
jul/01	12,3	380,0	5,9	182,9	24,9	0,8	82,0	25,9	17,9
ago/01	15,4	477,2	7,4	229,4	39,8	1,3	75,0	27,4	19,6
set/01	17,2	515,7	7,2	216,0	48,3	1,6	77,3	27,7	20,8
out/01	20,5	636,1	7,9	244,9	153,7	5,0	79,0	29,0	22,1
nov/01	20,1	603,2	6,7	201,0	138,7	4,6	81,9	30,1	23,6
dez/01	19,2	596,2	5,4	167,4	196,8	6,3	87,0	28,8	23,0

Tabela A3: Valores mensais - Período: janeiro/02 a dezembro/02

Mês/	Radiação Global		Insolação		Precipitação		Umidade	Temperatura	
Ano	Média diária MJ/m ² .d	Total mensal MJ/m ²	Média diária Horas/dia	Total mensal Horas/mês	Total mm	Média mm	Relativa Média %	Máx. °C	Média °C
jan/02	17,9	555,2	4,8	148,8	275,1	8,9	91,0	29,2	23,1
fev/02	14,4	404,0	5,1	142,8	187,9	6,7	82,0	29,0	23,9
mar/02	20,3	629,8	7,9	244,9	259,5	8,4	86,0	31,5	24,6
abr/02	17,9	535,8	8,7	261,0	26,7	0,9	83,0	31,2	23,7
mai/02	13,0	404,1	6,1	189,1	104,7	3,4	89,1	26,3	19,6
jun/02	13,5	404,2	7,4	222,0	0,3	0,0	82,9	27,4	19,3
jul/02	12,0	370,6	6,0	186,0	21,3	0,7	82,0	24,7	17,1
ago/02	14,4	446,4	6,7	207,7	63,0	2,0	77,0	28,5	20,9
set/02	16,0	479,7	5,8	174,0	42,8	1,4	77,5	26,7	19,9
out/02	19,8	614,4	7,4	229,4	48,9	1,6	66,0	33,5	25,5
nov/02	19,5	584,1	5,7	171,0	166,1	5,5	81,3	29,9	23,6
dez/02	20,7	641,3	6,0	186,0	169,1	5,5	85,7	30,7	24,3

Tabela A4: Valores mensais - Período: janeiro/03 a maio/03

Mês/	Radiação Global		Insolação		Precipitação		Umidade	Temperatura	
Ano	Média diária MJ/m ² .d	Total mensal MJ/m ²	Média diária Horas/dia	Total mensal Horas/mês	Total mm	Média mm	Relativa Média %	Máx. °C	Média °C
jan/03	16,8	520,5	4,2	130,2	297,6	9,6	92,0	29,1	23,7
fev/03	21,1	590,5	7,3	204,4	52,5	1,9	85,0	31,9	25,3
mar/03	18,1	561,1	6,1	189,1	177,5	5,7	80,6	29,4	23,2
abr/03	16,0	480,0	4,4	132,0	55,0	1,8	76,5	28,4	21,8
mai/03	14,0	434,3	7,3	226,3	54,2	1,7	75,0	25,3	18,1

ANEXO B - Resultados individuais dos corpos-de-prova nos ensaios mecânicos de tração nas idades de avaliação da exposição acelerada em equipamento Weather-O-Meter

Valores individuais do Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação), em MPa, dos cinco corpos-de-prova de cada amostra exposta no equipamento Weather-O-Meter.

Tabela B1: Resultados individuais de Módulo de Elasticidade secante dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 01 – Módulo de Elasticidade em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	742,17	647,50	756,17	931,52	896,22	759,64	1076,69	-	-
2	684,21	792,83	776,62	829,10	952,37	755,39	1130,49	-	-
3	740,61	845,61	783,04	781,71	945,56	834,31	1031,60	-	-
4	763,72	708,35	767,21	799,77	878,00	794,40	1083,21	-	-
5	718,68	722,11	720,58	844,79	856,91	887,22	1090,90	-	-
Média	729,88	743,28	760,72	837,38	905,81	806,19	1082,58	-	-
Desvio padrão	30,09	77,09	24,62	58,09	41,85	55,32	35,35	-	-
Coefficiente de variação	4,12	10,37	3,24	6,94	4,62	6,86	3,27		
Variação em rel. a 0h	-	1,84%	4,23%	14,73%	24,10%	10,46%	48,32%	-	-

amostra 02 – Módulo de Elasticidade em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	676,77	686,19	712,61	790,24	768,18	705,21	973,65	-	-
2	756,56	704,59	666,00	797,92	768,84	756,17	940,31	-	-
3	761,07	634,33	700,80	808,18	802,98	754,64	1027,59	-	-
4	735,68	680,14	652,01	750,34	848,03	677,92	970,36	-	-
5	694,15	694,30	637,28	708,59	791,27	693,24	930,03	-	-
Média	724,85	679,91	673,74	771,05	795,86	717,44	968,39	-	-
Desvio padrão	37,71	27,08	32,03	41,23	32,75	35,99	38,07	-	-
Coefficiente de variação	5,20	3,98	4,75	5,35	4,11	5,02	3,93		
Variação em rel. a 0h	-	-6,20%	-7,05%	6,37%	9,80%	-1,02%	33,60%	-	-

(continuação)

Tabela B1: Resultados individuais de Módulo de Elasticidade secante dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 03 – Módulo de Elasticidade em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	899,83	825,25	881,60	907,89	1089,37	1063,07	1132,42	-	-
2	865,51	829,67	777,93	943,25	962,44	912,71	1109,14	-	-
3	1025,98	933,87	753,61	912,59	1038,05	975,56	1030,79	-	-
4	805,88	871,11	972,80	874,48	993,34	912,06	1228,83	-	-
5	780,77	868,13	942,80	912,25	1043,32	974,61	1207,35	-	-
Média	875,59	865,61	865,75	910,09	1025,30	967,60	1141,71	-	-
Desvio padrão	96,38	43,64	97,39	24,41	48,90	61,90	79,61	-	-
Coefficiente de variação	11,01	5,04	11,25	2,68	4,77	6,40	6,97		
Variação em rel. a 0h	-	-1,14%	-1,12%	3,94%	17,10%	10,51%	30,39%	-	-

amostra 04 – Módulo de Elasticidade em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	986,40	919,02	861,65	1122,36	1029,87	1045,85	1105,74	-	-
2	831,10	1076,46	830,36	859,49	1079,73	1106,83	1167,47	-	-
3	957,20	861,03	966,80	1012,50	1130,08	1026,88	1286,22	-	-
4	895,11	1000,16	1003,33	1158,34	1217,02	1110,23	1138,90	-	-
5	951,75	954,24	858,59	1031,22	1104,03	1074,35	1206,31	-	-
Média	924,31	962,18	904,15	1036,78	1112,15	1072,83	1180,93	-	-
Desvio padrão	61,71	81,64	75,97	116,35	69,29	36,73	69,52	-	-
Coefficiente de variação	6,68	8,48	8,40	11,22	6,23	3,42	5,89		
Variação em rel. a 0h	-	4,10%	-2,18%	12,17%	20,32%	16,07%	27,76%	-	-

(continuação)

Tabela B1: Resultados individuais de Módulo de Elasticidade secante dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 05 – Módulo de Elasticidade em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	794,49	925,35	868,29	890,12	918,38	1033,30	1224,50	1114,38	1131,85
2	863,81	861,84	902,62	883,44	1025,27	1059,04	1002,88	1197,02	1039,80
3	830,38	856,15	772,04	861,78	1030,56	1001,04	1241,23	1048,23	1003,59
4	820,85	935,84	847,14	894,72	954,99	1037,12	1283,39	1098,41	1030,83
5	784,01	860,08	890,48	952,34	920,71	1060,08	1198,76	1097,96	1107,15
Média	818,71	887,85	856,11	896,48	969,98	1038,12	1190,15	1111,20	1062,64
Desvio padrão	31,49	39,25	51,58	33,68	54,87	24,08	109,12	54,04	54,29
Coefficiente de variação	3,85	4,42	6,02	3,76	5,66	2,32	9,17	4,86	5,11
Variação em rel. a 0h	-	8,45%	4,57%	9,50%	18,48%	26,80%	45,37%	35,73%	29,80%

amostra 06 – Módulo de Elasticidade em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	850,91	825,86	905,75	962,00	1021,57	1060,68	1127,14	1011,93	1130,30
2	781,75	855,66	832,43	1027,79	1038,54	1019,97	1190,25	1038,78	1007,21
3	828,40	823,90	840,06	931,19	977,64	991,00	1178,99	1005,32	1199,21
4	851,23	869,06	838,56	973,80	950,44	994,98	1025,89	1057,21	1035,46
5	869,19	874,98	955,27	960,96	1039,42	1001,72	1166,77	1052,21	1123,76
Média	836,30	849,89	874,41	971,15	1005,52	1013,67	1137,81	1033,09	1099,19
Desvio padrão	33,75	23,89	54,19	35,35	39,71	28,53	66,94	23,44	77,62
Coefficiente de variação	4,04	2,81	6,20	3,64	3,95	2,81	5,88	2,27	7,06
Variação em rel. a 0h	-	1,63%	4,56%	16,12%	20,24%	21,21%	36,05%	23,53%	31,44%

(continuação)

Tabela B1: Resultados individuais de Módulo de Elasticidade secante dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 07 – Módulo de Elasticidade em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	719,76	600,40	607,87	759,47	734,62	697,07	894,55	642,26	809,47
2	706,00	630,63	638,78	940,58	797,42	632,02	908,64	727,58	802,50
3	685,48	665,07	658,57	801,29	800,93	688,68	916,33	795,96	729,20
4	665,88	676,24	654,53	715,69	782,35	699,87	902,92	775,10	762,49
5	697,19	595,12	567,16	704,27	720,94	759,55	899,05	759,71	704,05
Média	694,86	633,49	625,38	784,26	767,25	695,44	904,30	740,12	761,54
Desvio padrão	20,48	36,74	38,17	95,45	37,02	45,28	8,49	60,12	45,63
Coefficiente de variação	2,95	5,80	6,10	12,17	4,83	6,51	0,94	8,12	5,99
Variação em rel. a 0h	-	-8,83%	-10,00%	12,87%	10,42%	0,08%	30,14%	6,51%	9,60%

amostra 08 – Módulo de Elasticidade em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	739,39	739,77	869,69	878,38	839,48	817,60	864,05	848,81	733,48
2	705,42	784,35	891,64	959,84	823,50	861,52	800,98	813,43	808,91
3	724,93	746,82	900,84	755,73	843,49	866,69	764,05	884,09	841,07
4	783,09	688,40	867,74	884,13	882,99	888,64	686,69	909,12	763,51
5	734,89	710,84	838,11	866,39	815,03	788,56	778,23	848,50	766,45
Média	737,54	734,03	873,60	868,89	840,90	844,60	778,80	860,79	782,68
Desvio padrão	28,62	36,56	24,38	73,15	26,23	40,57	64,15	36,80	42,28
Coefficiente de variação	3,88	4,98	2,79	8,42	3,12	4,80	8,24	4,27	5,40
Variação em rel. a 0h	-	-0,5%	18,5%	17,8%	14,0%	14,5%	5,6%	16,7%	6,1%

Valores individuais de Tensão de Tração no Escoamento, em MPa, dos cinco corpos-de-prova de cada amostra exposta no equipamento Weather-O-Meter

Tabela B2: Resultados individuais de Tensão no Escoamento dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 01 – Tensão no Escoamento em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	17,86	18,15	19,12	21,51	21,37	21,78	23,78	-	-
2	18,66	19,15	18,86	21,44	22,56	21,02	23,83	-	-
3	18,39	20,83	20,29	21,11	22,10	21,13	24,29	-	-
4	19,19	20,08	20,16	21,86	21,06	20,56	24,60	-	-
5	17,62	19,49	20,85	22,18	22,19	22,20	24,00	-	-
Média	18,34	19,54	19,86	21,62	21,86	21,34	24,10	-	-
Desvio padrão	0,63	1,01	0,84	0,41	0,62	0,65	0,34	-	-
Coefficiente de variação	3,42	5,14	4,22	1,90	2,84	3,04	1,42		
Variação em rel. a 0h	-	6,52%	8,24%	17,86%	19,15%	16,32%	31,38%	-	-

amostra 02 – Tensão no Escoamento em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	17,86	18,08	17,82	20,06	18,69	19,42	21,66	-	-
2	18,22	18,49	18,21	18,79	20,09	19,96	22,15	-	-
3	18,15	18,01	18,50	20,38	19,30	20,29	23,10	-	-
4	18,09	17,86	17,35	19,24	20,24	19,56	22,08	-	-
5	17,89	17,74	18,18	19,13	19,76	19,48	21,97	-	-
Média	18,04	18,04	18,01	19,52	19,62	19,74	22,19	-	-
Desvio padrão	0,16	0,29	0,44	0,67	0,63	0,37	0,54	-	-
Coefficiente de variação	0,88	1,59	2,45	3,43	3,22	1,88	2,44		
Variação em rel. a 0h	-	-0,03%	-0,17%	8,19%	8,72%	9,42%	23,00%	-	-

(continuação)

Tabela B2: Resultados individuais de Tensão no Escoamento dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 03 – Tensão no Escoamento em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	18,69	18,55	19,14	19,39	21,48	20,28	22,08	-	-
2	19,42	19,59	17,12	20,37	19,04	19,53	22,07	-	-
3	21,51	20,89	17,01	19,82	20,63	19,47	20,21	-	-
4	17,67	19,73	19,73	18,81	19,68	20,01	22,96	-	-
5	17,93	19,04	20,17	19,87	20,40	20,69	21,92	-	-
Média	19,04	19,56	18,63	19,65	20,25	20,00	21,85	-	-
Desvio padrão	1,54	0,88	1,48	0,58	0,93	0,51	1,00	-	-
Coefficiente de variação	8,08	4,49	7,94	2,98	4,60	2,57	4,59		
Variação em rel. a 0h	-	2,71%	-2,15%	3,19%	6,31%	5,00%	14,72%	-	-

amostra 04 – Tensão no Escoamento em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	19,84	20,21	18,17	21,47	20,37	20,63	20,61	-	-
2	17,31	22,57	16,88	18,42	20,00	22,43	22,34	-	-
3	20,74	19,07	19,39	21,51	21,88	19,41	21,25	-	-
4	17,78	20,87	21,86	22,52	21,27	22,38	21,04	-	-
5	20,06	19,48	18,62	21,50	19,61	20,70	22,70	-	-
Média	19,15	20,44	18,98	21,08	20,63	21,11	21,59	-	-
Desvio padrão	1,51	1,38	1,85	1,55	0,93	1,29	0,89	-	-
Coefficiente de variação	7,88	6,73	9,73	7,37	4,52	6,11	4,13		
Variação em rel. a 0h	-	6,76%	-0,85%	10,12%	7,73%	10,26%	12,75%	-	-

(continuação)

Tabela B2: Resultados individuais de Tensão no Escoamento dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 05 – Tensão no Escoamento em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	17,40	19,76	20,11	17,65	19,74	22,01	22,95	20,53	21,21
2	18,51	18,68	20,36	16,80	20,20	22,12	21,64	21,33	21,10
3	18,33	18,57	18,06	17,09	20,32	20,69	23,22	20,24	18,89
4	17,72	20,39	18,28	19,72	19,36	20,99	24,17	18,25	20,82
5	17,45	18,89	17,57	20,06	19,49	21,40	22,64	21,25	21,51
Média	17,88	19,26	18,88	18,26	19,82	21,44	22,92	20,32	20,71
Desvio padrão	0,51	0,79	1,27	1,52	0,42	0,62	0,92	1,25	1,04
Coefficiente de variação	2,85	4,09	6,73	8,32	2,14	2,91	4,00	6,14	5,05
Variação em rel. a 0h	-	7,69%	5,56%	2,14%	10,85%	19,91%	28,20%	13,63%	15,79%

amostra 06 – Tensão no Escoamento em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	18,33	18,47	19,90	20,95	20,18	21,19	22,39	21,50	21,34
2	17,96	19,73	19,28	21,29	20,36	21,11	23,04	19,21	20,58
3	17,73	18,66	19,58	20,62	19,98	19,82	22,36	20,71	22,73
4	18,20	19,04	19,34	20,81	19,23	21,08	22,12	21,53	21,33
5	19,61	18,87	20,26	20,82	20,44	20,80	22,25	20,57	22,76
Média	18,37	18,95	19,67	20,90	20,04	20,80	22,43	20,70	21,75
Desvio padrão	0,73	0,48	0,41	0,25	0,49	0,57	0,36	0,94	0,96
Coefficiente de variação	3,99	2,55	2,08	1,19	2,42	2,73	1,59	4,56	4,42
Variação em rel. a 0h	-	3,20%	7,11%	13,79%	9,10%	13,25%	22,14%	12,73%	18,41%

(continuação)

Tabela B2: Resultados individuais de Tensão no Escoamento dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 07 – Tensão no Escoamento em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	17,76	17,27	16,07	20,01	18,43	18,79	21,67	19,62	20,33
2	18,10	17,49	18,48	24,18	19,04	18,20	22,03	19,64	20,38
3	17,98	17,63	18,54	20,00	19,51	19,39	21,21	20,05	19,89
4	17,02	18,05	17,51	19,19	19,52	19,38	21,84	18,96	20,53
5	17,35	16,77	17,10	19,24	17,97	19,10	21,46	19,26	20,51
Média	17,64	17,44	17,54	20,52	18,89	18,97	21,64	19,51	20,33
Desvio padrão	0,45	0,47	1,03	2,08	0,68	0,50	0,32	0,41	0,26
Coefficiente de variação	2,55	2,70	5,87	10,14	3,61	2,62	1,48	2,12	1,27
Variação em rel. a 0h	-	-1,13%	-0,58%	16,34%	7,10%	7,54%	22,67%	10,57%	15,23%

amostra 08 – Tensão no Escoamento em MPa									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	18,01	18,84	21,49	21,46	21,13	19,98	20,55	21,05	18,85
2	18,84	19,00	21,97	22,13	20,76	20,25	20,35	21,08	20,26
3	18,50	19,08	22,04	21,73	21,01	20,41	20,47	21,68	20,81
4	18,86	18,94	21,74	21,35	21,15	20,57	19,31	21,52	19,99
5	18,72	18,69	21,22	21,63	21,24	19,92	19,93	21,34	20,48
Média	18,59	18,91	21,69	21,66	21,06	20,23	20,12	21,33	20,08
Desvio padrão	0,35	0,15	0,34	0,30	0,19	0,28	0,51	0,27	0,75
Coefficiente de variação	1,90	0,80	1,57	1,39	0,88	1,37	2,55	1,28	3,73
Variação em rel. a 0h	-	1,6%	16,7%	16,7%	13,4%	8,6%	8,1%	14,5%	8,1%

Valores individuais de Alongamento na Ruptura em Tração, em %, dos cinco corpos-de-prova de cada amostra exposta no equipamento Weather-O-Meter.

Os números marcados em vermelho são aqueles considerados como espúrios pelo método estatístico de Dixon (Farrant, 1997), com níveis de significância de 1 e 5%, e, portanto foram excluídos da análise apresentada ao longo da dissertação.

Tabela B3: Resultados individuais de Alongamento na Ruptura dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 01 – Alongamento na Ruptura em %									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	243,56	275,46	244,18	162,20	144,57	289,22	87,36	-	-
2	129,62	270,26	160,57	226,62	179,95	284,92	61,05	-	-
3	221,51	315,65	264,49	191,22	241,27	257,86	84,70	-	-
4	242,10	188,56	242,36	222,15	194,06	193,44	52,13	-	-
5	216,69	213,08	296,99	316,40	232,80	204,50	99,77	-	-
Média	210,70	252,60	241,72	223,72	198,53	245,99	77,00	-	-
Desvio padrão	46,88	51,17	50,41	57,97	39,62	44,74	19,74	-	-
Coefficiente de variação	22,25	20,26	20,86	25,91	19,96	18,19	25,63		
Variação em rel. a 0h	-	19,89%	14,72%	6,18%	-5,77%	16,75%	-63,45%	-	-

amostra 02 – Alongamento na Ruptura em %									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	83,33	107,77	82,90	127,26	60,27	78,41	27,78	-	-
2	123,24	64,43	75,42	87,41	66,18	81,43	50,96	-	-
3	91,62	64,52	87,58	74,83	56,03	66,72	38,82	-	-
4	132,73	109,13	83,48	76,17	71,86	42,87	34,23	-	-
5	132,78	91,88	59,40	75,50	68,46	83,62	34,92	-	-
Média	112,74	87,55	77,76	78,48	64,56	70,61	37,34	-	-
Desvio padrão	23,57	22,13	11,16	5,98	6,37	16,82	8,58	-	-
Coefficiente de variação	20,91	25,27	14,35	7,62	9,87	23,83	22,98		
Variação em rel. a 0h	-	-22,35%	-31,03%	-30,39%	-42,74%	-37,37%	-66,88%	-	-

(continuação)

Tabela B3: Resultados individuais de Alongamento na Ruptura dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 03 – Alongamento na Ruptura em %									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	35,66	39,25	48,95	20,46	8,58	5,33	6,54	-	-
2	72,41	11,51	36,97	20,32	13,61	22,27	6,35	-	-
3	64,07	70,49	10,53	9,72	13,33	18,55	5,47	-	-
4	82,24	13,62	5,68	47,72	23,12	26,59	6,98	-	-
5	80,41	6,95	6,06	57,14	10,44	19,20	3,79	-	-
Média	66,96	28,36	21,64	31,07	13,82	18,39	5,83	-	-
Desvio padrão	18,92	26,71	20,01	20,25	5,60	7,96	1,26	-	-
Coefficiente de variação	28,26	94,16	92,48	65,18	40,57	43,29	21,69		
Variação em rel. a 0h	-	- 57,64%	- 67,69%	- 53,59%	- 79,37%	- 72,54%	- 91,30%	-	-

amostra 04 – Alongamento na Ruptura em %									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	148,66	6,80	38,51	17,40	18,84	8,90	6,35	-	-
2	112,18	6,88	34,94	32,89	18,94	6,34	5,54	-	-
3	47,58	30,64	45,13	14,46	5,73	13,55	3,91	-	-
4	87,03	5,72	26,98	10,03	3,77	16,01	5,40	-	-
5	90,55	39,87	69,22	6,02	14,45	14,53	5,61	-	-
Média	97,20	17,98	42,96	16,16	12,35	11,86	5,36	-	-
Desvio padrão	37,02	16,11	16,08	10,30	7,20	4,07	0,89	-	-
Coefficiente de variação	38,09	89,58	37,43	63,76	58,32	34,34	16,63		
Variação em rel. a 0h	-	- 81,50%	- 55,81%	- 83,37%	- 87,30%	- 87,79%	- 94,48%	-	-

(continuação)

Tabela B3: Resultados individuais de Alongamento na Ruptura dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 05 – Alongamento na Ruptura em %									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	90,66	47,50	11,57	36,50	32,23	14,24	6,97	6,28	6,94
2	60,33	120,90	36,83	48,78	34,56	11,37	7,24	7,73	9,17
3	86,77	47,76	49,70	70,12	6,44	9,90	6,99	14,19	8,36
4	67,47	63,69	40,96	23,24	17,89	13,04	8,27	4,09	7,13
5	78,19	52,59	25,19	11,61	27,66	11,05	7,23	7,40	5,98
Média	76,68	52,89	32,85	38,05	23,76	11,92	7,34	7,94	7,52
Desvio padrão	12,76	7,57	14,81	22,72	11,60	1,71	0,54	3,77	1,25
Coefficiente de variação	16,6	14,32	45,1	59,7	48,8	14,4	7,3	47,5	16,7
Variação em rel. a 0h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		31,04%	57,17%	50,38%	69,02%	84,46%	90,43%	89,65%	90,20%

amostra 06 – Alongamento na Ruptura em %									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	113,92	72,77	11,85	23,86	40,68	9,21	7,79	6,43	6,14
2	96,52	62,22	13,82	8,86	10,38	8,86	7,01	5,83	7,75
3	64,40	130,10	48,80	19,88	14,04	11,55	6,02	7,55	6,53
4	130,61	144,33	35,40	32,82	15,26	22,14	6,53	11,74	6,44
5	81,71	48,56	12,67	44,25	15,31	8,15	8,75	7,71	5,91
Média	97,43	91,60	24,51	25,93	13,75	11,98	7,22	7,85	6,55
Desvio padrão	26,04	42,82	16,76	13,37	2,32	5,82	1,08	2,31	0,71
Coefficiente de variação	26,72	46,74	68,37	51,57	16,88	48,56	14,89	29,42	10,87
Variação em rel. a 0h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-5,99%	74,84%	73,38%	85,89%	87,70%	92,59%	91,94%	93,27%

(continuação)

Tabela B3: Resultados individuais de Alongamento na Ruptura dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 07 – Alongamento na Ruptura em %									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	140,16	176,57	76,37	81,46	77,84	103,05	42,71	52,12	56,79
2	206,36	116,88	192,05	100,08	88,33	118,88	33,35	43,17	51,03
3	143,66	303,30	126,09	135,13	89,95	71,95	30,09	39,16	86,60
4	232,38	234,52	201,95	110,61	105,71	88,00	71,20	43,30	45,58
5	137,38	273,55	202,45	141,19	111,56	176,96	41,06	38,73	41,45
Média	171,99	220,96	159,78	113,69	94,68	111,77	43,68	43,30	56,29
Desvio padrão	44,28	75,05	56,42	24,75	13,72	40,40	16,25	5,38	17,90
Coefficiente de variação	25,74	33,97	35,31	21,77	14,49	36,14	37,21	12,43	31,80
Variação em rel. a 0h	-	28,48%	-7,10%	-	-	-	-	-	-
				33,89%	44,95%	35,01%	74,60%	74,83%	67,27%

amostra 08 – Alongamento na Ruptura em %									
Corpo-de-prova	0h	1000h	2000h	3000h	3600h	7200h	10800h	14400h	18000h
1	441,34	470,85	108,79	55,44	163,07	89,09	97,97	39,47	81,02
2	473,38	220,72	122,08	138,47	114,70	63,11	89,37	28,78	58,89
3	501,44	201,01	89,14	71,08	59,48	156,65	116,65	48,86	119,11
4	322,46	103,19	177,28	106,60	83,60	68,88	154,31	78,74	64,53
5	409,84	462,50	90,93	63,18	77,54	109,29	66,62	70,23	59,72
Média	429,69	291,65	117,64	86,95	99,68	97,41	104,98	53,22	76,65
Desvio padrão	69,07	165,88	35,99	34,82	40,65	37,78	32,92	20,89	25,35
Coefficiente de variação	16,08	56,88	30,59	40,05	40,78	38,79	31,35	39,26	33,07
Variação em rel. a 0h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		32,12%	72,62%	79,76%	76,80%	77,33%	75,57%	87,62%	82,16%

ANEXO C - Resultados individuais dos corpos-de-prova nos ensaios mecânicos de tração nas idades de avaliação da exposição natural no Posto Meteorológico da ESALQ em Piracicaba/SP

Valores individuais do Módulo de Elasticidade Secante (a 1% de deformação), em MPa, dos cinco corpos-de-prova de cada amostra exposta às intempéries.

Tabela C1: Resultados individuais de Módulo de Elasticidade secante dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 01 – Módulo de Elasticidade em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	742,17	821,36	935,11	960,99
2	684,21	917,57	917,10	1006,12
3	740,61	975,36	956,02	1027,43
4	763,72	952,23	942,77	972,70
5	718,68	1003,03	922,71	935,26
Média	729,88	933,91	934,74	980,50
Desvio padrão	30,09	70,30	15,60	36,56
Coefficiente de variação	4,12	7,53	1,67	3,73
Variação em rel. a 0h	-	27,95%	28,07%	34,34%

amostra 02 – Módulo de Elasticidade em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	676,77	896,97	893,74	827,76
2	756,56	865,26	904,88	815,77
3	761,07	799,07	903,39	802,06
4	735,68	851,87	822,38	889,37
5	694,15	857,76	857,69	811,74
Média	724,85	854,19	876,42	829,34
Desvio padrão	37,71	35,39	35,74	34,80
Coefficiente de variação	5,20	4,14	4,08	4,20
Variação em rel. a 0h	-	17,84%	20,91%	14,42%

(continuação)

Tabela C1: Resultados individuais de Módulo de Elasticidade secante dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 03 – Módulo de Elasticidade em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	899,83	1001,11	995,44	1049,61
2	865,51	1114,83	1004,98	986,33
3	1025,98	1120,71	974,05	986,95
4	805,88	1043,95	1042,86	1053,38
5	780,77	1001,59	960,21	1049,06
Média	875,59	1056,44	995,51	1025,07
Desvio padrão	96,38	58,66	31,77	35,12
Coeficiente de variação	11,01	5,55	3,19	3,43
Variação em rel. a 0h	-	20,65%	13,70%	17,07%

amostra 04 – Módulo de Elasticidade em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	986,40	1299,67	1137,88	1074,79
2	831,10	1087,18	1124,62	1232,14
3	957,20	1120,50	1277,20	1112,20
4	895,11	1185,20	1064,86	1215,39
5	951,75	1209,92	1010,47	1079,45
Média	924,31	1180,49	1123,01	1142,79
Desvio padrão	61,71	82,76	100,06	75,54
Coeficiente de variação	6,68	7,01	8,91	6,61
Variação em rel. a 0h	-	27,72%	21,50%	23,64%

amostra 05 – Módulo de Elasticidade em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	794,49	964,96	985,40	1039,83
2	863,81	1006,93	1034,25	976,68
3	830,38	1032,69	1027,27	1041,56
4	820,85	1050,05	985,05	998,42
5	784,01	982,11	986,47	995,55
Média	818,71	1007,35	1003,69	1010,41
Desvio padrão	31,49	35,00	24,84	28,89
Coeficiente de variação	3,85	3,47	2,48	2,86
Variação em rel. a 0h	-	23,04%	22,59%	23,41%

(continuação)

Tabela C1: Resultados individuais de Módulo de Elasticidade secante dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 06 – Módulo de Elasticidade em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	850,91	1027,64	954,20	1019,81
2	781,75	1066,25	985,22	926,49
3	828,40	1062,46	1006,22	1019,37
4	851,23	1087,32	1076,00	1041,84
5	869,19	1033,49	967,52	1008,97
Média	836,30	1055,43	997,83	1003,30
Desvio padrão	33,75	24,68	47,86	44,58
Coeficiente de variação	4,04	2,34	4,80	4,44
Variação em rel. a 0h	-	26,20%	19,32%	19,97%

amostra 07 – Módulo de Elasticidade em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	719,76	836,45	804,43	774,28
2	706,00	825,88	795,80	825,57
3	685,48	815,90	821,53	799,58
4	665,88	832,83	781,51	806,10
5	697,19	817,59	804,15	815,66
Média	694,86	825,73	801,48	804,24
Desvio padrão	20,48	9,06	14,57	19,42
Coeficiente de variação	2,95	1,10	1,82	2,41
Variação em rel. a 0h	-	18,83%	15,34%	15,74%

amostra 08 – Módulo de Elasticidade em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	739,39	796,85	-	-
2	705,42	749,01	-	-
3	724,93	764,79	-	-
4	783,09	775,09	-	-
5	734,89	684,99	-	-
Média	737,54	754,14	-	-
Desvio padrão	28,62	42,38	-	-
Coeficiente de variação	3,88	5,62	-	-
Variação em rel. a 0h	-	2,2%	-	-

Valores individuais de Tensão de Tração no Escoamento, em MPa, dos cinco corpos-de-prova de cada amostra exposta às intempéries

Tabela C2: Resultados individuais de Tensão no Escoamento dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 01 – Tensão no Escoamento em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	17,86	18,92	23,32	22,94
2	18,66	22,27	21,92	22,93
3	18,39	22,64	22,33	22,50
4	19,19	22,24	22,11	23,07
5	17,62	22,75	22,31	21,69
Média	18,34	21,76	22,40	22,63
Desvio padrão	0,63	1,61	0,54	0,57
Coefficiente de variação	3,42	7,38	2,42	2,50
Variação em rel. a 0h	-	18,64%	22,10%	23,34%

amostra 02 – Tensão no Escoamento em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	17,86	20,03	21,38	19,82
2	18,22	20,24	21,46	21,02
3	18,15	19,95	21,01	20,64
4	18,09	20,59	21,53	21,17
5	17,89	20,66	21,14	20,70
Média	18,04	20,29	21,30	20,67
Desvio padrão	0,16	0,32	0,22	0,52
Coefficiente de variação	0,88	1,58	1,04	2,53
Variação em rel. a 0h	-	12,48%	18,08%	14,57%

amostra 03 – Tensão no Escoamento em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	18,69	19,76	21,04	20,51
2	19,42	21,75	22,01	20,76
3	21,51	21,86	20,72	20,13
4	17,67	21,02	21,07	21,52
5	17,93	19,93	19,64	21,15
Média	19,04	20,86	20,90	20,81
Desvio padrão	1,54	0,99	0,85	0,54
Coefficiente de variação	8,08	4,73	4,08	2,60
Variação em rel. a 0h	-	9,56%	9,72%	9,29%

(continuação)

Tabela C2: Resultados individuais de Tensão no Escoamento dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 04 – Tensão no Escoamento em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	19,84	24,78	21,00	18,84
2	17,31	19,70	25,45	23,63
3	20,74	21,56	24,39	21,75
4	17,78	22,48	22,48	24,10
5	20,06	23,52	19,55	19,30
Média	19,15	22,41	22,57	21,52
Desvio padrão	1,51	1,93	2,41	2,41
Coefficiente de variação	7,88	8,62	10,67	11,21
Variação em rel. a 0h	-	17,04%	17,90%	12,42%

amostra 05 – Tensão no Escoamento em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	17,40	19,56	20,95	20,83
2	18,51	20,54	21,56	20,60
3	18,33	20,49	22,24	21,43
4	17,72	20,63	21,61	20,82
5	17,45	20,13	23,08	21,02
Média	17,88	20,27	21,89	20,94
Desvio padrão	0,51	0,44	0,81	0,31
Coefficiente de variação	2,85	2,17	3,69	1,49
Variação em rel. a 0h	-	13,35%	22,40%	17,10%

amostra 06 – Tensão no Escoamento em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	18,33	19,28	19,74	20,71
2	17,96	21,02	20,59	20,21
3	17,73	21,07	21,19	19,32
4	18,20	21,54	22,20	21,14
5	19,61	20,98	21,68	21,05
Média	18,37	20,78	21,08	20,49
Desvio padrão	0,73	0,87	0,96	0,75
Coefficiente de variação	3,99	4,17	4,54	3,65
Variação em rel. a 0h	-	13,13%	14,78%	11,54%

(continuação)

Tabela C2: Resultados individuais de Tensão no Escoamento dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 07 – Tensão no Escoamento em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	17,76	19,70	20,12	20,22
2	18,10	18,94	20,41	20,28
3	17,98	19,71	20,80	20,31
4	17,02	19,31	20,89	20,11
5	17,35	19,39	20,29	20,38
Média	17,64	19,41	20,50	20,26
Desvio padrão	0,45	0,32	0,33	0,10
Coefficiente de variação	2,55	1,64	1,62	0,50
Variação em rel. a 0h	-	10,02%	16,21%	14,84%

amostra 08 – Tensão no Escoamento em MPa				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	18,01	20,35	-	-
2	18,84	19,40	-	-
3	18,50	19,85	-	-
4	18,86	20,29	-	-
5	18,72	19,18	-	-
Média	18,59	19,81	-	-
Desvio padrão	0,35	0,52	-	-
Coefficiente de variação	1,90	2,62	-	-
Variação em rel. a 0h	-	6,4%	-	-

Valores individuais de Alongamento na Ruptura em Tração, em %, dos cinco corpos-de-prova de cada amostra exposta às intempéries.

Os números marcados em vermelho são aqueles considerados como espúrios pelo método estatístico de Dixon (Farrant, 1997), com níveis de significância de 1 e 5%, e, portanto foram excluídos da análise apresentada ao longo da dissertação.

Tabela C3: Resultados individuais de Alongamento na Ruptura dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 01 – Alongamento na Ruptura em %				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	243,56	161,48	236,14	258,56
2	129,62	178,39	168,48	307,67
3	221,51	175,20	191,12	203,19
4	242,10	200,03	314,86	217,89
5	216,69	198,14	214,85	178,34
Média	210,70	182,65	225,09	233,13
Desvio padrão	46,88	16,31	56,22	50,83
Coeficiente de variação	22,25	8,93	24,98	21,80
Variação em rel. a 0h	-	-13,31%	6,83%	10,65%

amostra 02 – Alongamento na Ruptura em %				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	83,33	45,80	52,98	43,16
2	123,24	63,58	45,94	42,34
3	91,62	63,82	40,39	78,42
4	132,73	81,05	45,22	64,75
5	132,78	88,57	48,89	55,01
Média	112,74	68,56	46,68	56,74
Desvio padrão	23,57	16,75	4,66	15,24
Coeficiente de variação	20,91	24,42	9,98	26,86
Variação em rel. a 0h	-	-39,18%	-58,59%	-49,68%

(continuação)

Tabela C3: Resultados individuais de Alongamento na Ruptura dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 03 – Alongamento na Ruptura em %				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	35,66	60,52	20,67	15,38
2	72,41	8,67	23,65	25,22
3	64,07	23,21	21,76	33,14
4	82,24	44,83	8,82	21,55
5	80,41	45,00	20,96	18,89
Média	66,96	36,45	21,76	22,84
Desvio padrão	18,92	20,43	1,34	6,79
Coefficiente de variação	28,26	56,06	6,17	29,75
Variação em rel. a 0h	-	-45,57%	-67,51%	-65,90%

amostra 04 – Alongamento na Ruptura em %				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	148,66	7,28	22,42	29,63
2	112,18	23,77	5,56	10,10
3	47,58	47,70	4,42	16,45
4	87,03	15,04	20,94	5,20
5	90,55	5,07	17,05	18,53
Média	97,20	19,77	14,08	15,98
Desvio padrão	37,02	17,25	8,54	9,27
Coefficiente de variação	38,09	87,26	60,64	58,01
Variação em rel. a 0h	-	-79,66%	-85,52%	-83,56%

amostra 05 – Alongamento na Ruptura em %				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	90,66	25,57	22,68	23,06
2	60,33	12,00	28,74	10,30
3	86,77	21,89	10,07	10,29
4	67,47	18,15	8,44	20,31
5	78,19	12,11	21,38	12,81
Média	76,68	17,94	18,26	15,35
Desvio padrão	12,76	5,98	8,70	5,95
Coefficiente de variação	16,64	33,34	47,64	38,75
Variação em rel. a 0h	-	-76,60%	-76,19%	-79,98%

(continuação)

Tabela C3: Resultados individuais de Alongamento na Ruptura dos cinco corpos-de-prova de cada amostra

amostra 06 – Alongamento na Ruptura em %				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	113,92	31,29	6,14	16,67
2	96,52	45,17	19,68	11,58
3	64,40	34,12	8,83	15,24
4	130,61	21,96	38,33	15,11
5	81,71	32,69	12,11	8,27
Média	97,43	33,05	17,02	13,37
Desvio padrão	26,04	8,28	12,95	3,41
Coefficiente de variação	26,72	25,06	76,08	25,53
Variação em rel. a 0h	-	-66,08%	-82,53%	-86,27%

amostra 07 – Alongamento na Ruptura em %				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	140,16	119,37	98,92	78,13
2	206,36	60,59	39,17	161,17
3	143,66	52,89	45,79	114,82
4	232,38	123,08	90,90	73,65
5	137,38	92,97	59,03	61,04
Média	171,99	89,78	66,76	97,76
Desvio padrão	44,28	32,43	26,82	40,70
Coefficiente de variação	25,74	36,12	40,18	41,63
Variação em rel. a 0h	-	-47,80%	-61,18%	-43,16%

amostra 08 – Alongamento na Ruptura em %				
Corpo-de-prova	0	1 ano	2 anos	3 anos
1	441,34	151,36	-	-
2	473,38	120,17	-	-
3	501,44	523,08	-	-
4	322,46	256,74	-	-
5	409,84	103,31	-	-
Média	429,69	157,90	-	-
Desvio padrão	69,07	68,84	-	-
Coefficiente de variação	16,08	43,60	-	-
Variação em rel. a 0h	-	-63,25%	-	-

ANEXO D – Fotos dos corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos de tração

A Figura a seguir apresenta as fotos de um corpo de prova rompido de cada amostra de reservatório de polietileno, em cada idade de avaliação das exposições acelerada e natural.

Assim sendo, a foto do **lado esquerdo** mostra os corpos de prova das idades 0, 1000, 2000, 3000, 3600, 7200, 10.800, 14.400 e 18.000 horas de exposição em Weather-O-Meter e a foto do **lado direito** mostra os corpos de prova das idades 1, 2 e 3 anos de exposição em Piracicaba/SP.

Figura D1: Fotos dos corpos-de-prova rompidos em cada idade de avaliação

AMOSTRA 1	
Corpos-de-prova rompidos após a exposição acelerada (em horas)	Corpos-de-prova rompidos após a exposição natural (em anos)

0 1000 2000 3000 3600 7200 10800	1 2 3
AMOSTRA 2

0 1000 2000 3000 3600 7200 10800	1 2 3

(continuação)

Figura D1: Fotos dos corpos-de-prova rompidos em cada idade de avaliação

AMOSTRA 3	
Corpos-de-prova rompidos após a exposição acelerada (em horas)	Corpos-de-prova rompidos após a exposição natural (em anos)
<p>0 1000 2000 3000 3600 7200 10800</p>	<p>1 2 3</p>
AMOSTRA 4
<p>0 1000 2000 3000 3600 7200 10800</p>	<p>1 2 3</p>
AMOSTRA 5
<p>0 1000 2000 3000 3600 7200 10800 14400 18000</p>	<p>1 2 3</p>

(continuação)

Figura D1: Fotos dos corpos-de-prova rompidos em cada idade de avaliação

AMOSTRA 6	
Corpos-de-prova rompidos após a exposição acelerada (em horas)	Corpos-de-prova rompidos após a exposição natural (em anos)
<p>0 1000 2000 3000 3600 7200 10800 14400 18000</p>	<p>1 2 3</p>
AMOSTRA 7
<p>0 1000 2000 3000 3600 7200 10800 14400 18000</p>	<p>1 2 3</p>
AMOSTRA 8
<p>0 1000 2000 3000 3600 10800 14400 18000</p>	<p>1</p>

ANEXO E - Fotos digitais, com lupa estereoscópica, dos corpos de prova submetidos à exposição acelerada e natural

Neste anexo, estão apresentadas as fotografias digitais registradas durante a observação visual, em lupa estereoscópica, da superfície aparente dos corpos de prova originais e submetidos à radiação UV no Weather-O-Meter e na natureza em Piracicaba/SP.

Procurou-se dividir as fotografias por amostras, para ilustrar as possíveis alterações na superfície decorrentes da exposição. As fotografias correspondem a um corpo de prova de cada amostra por idade de avaliação. Para facilitar, as amostras estão identificadas com as mesmas cores utilizadas nos gráficos com os resultados mecânicos de tração.

A Figura E1 apresenta as fotos dos corpos de prova da exposição acelerada e a Figura E2 da exposição natural.

Foram utilizados na observação visual aumentos de 16 e 100 vezes. Para ilustrar tais aumentos, tem-se abaixo, a escala de 1 mm.

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 1	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
corpo-de-prova original	corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1000 horas	Corpo-de-prova exposto até 1000 horas

Corpo-de-prova exposto até 2000 horas	Corpo-de-prova exposto até 2000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3000 horas	Corpo-de-prova exposto até 3000 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 1	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
corpo-de-prova original	corpo-de-prova original
Corpo-de-prova exposto até 3600 horas	Corpo-de-prova exposto até 3600 horas

Corpo-de-prova exposto até 7200 horas	Corpo-de-prova exposto até 7200 horas

Corpo-de-prova exposto até 10800 horas	Corpo-de-prova exposto até 10800 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 2	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
corpo-de-prova original	corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1000 horas	Corpo-de-prova exposto até 1000 horas

Corpo-de-prova exposto até 2000 horas	Corpo-de-prova exposto até 2000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3000 horas	Corpo-de-prova exposto até 3000 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 2	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
Corpo-de-prova exposto até 3600 horas	Corpo-de-prova exposto até 3600 horas

Corpo-de-prova exposto até 7200 horas	Corpo-de-prova exposto até 7200 horas

Corpo-de-prova exposto até 10800 horas	Corpo-de-prova exposto até 10800 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 3	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
corpo-de-prova original	corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1000 horas	Corpo-de-prova exposto até 1000 horas

Corpo-de-prova exposto até 2000 horas	Corpo-de-prova exposto até 2000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3000 horas	Corpo-de-prova exposto até 3000 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 3	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
Corpo-de-prova exposto até 3600 horas	Corpo-de-prova exposto até 3600 horas

Corpo-de-prova exposto até 7200 horas	Corpo-de-prova exposto até 7200 horas

Corpo-de-prova exposto até 10800 horas	Corpo-de-prova exposto até 10800 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 4	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
corpo-de-prova original	corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1000 horas	Corpo-de-prova exposto até 1000 horas

Corpo-de-prova exposto até 2000 horas	Corpo-de-prova exposto até 2000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3000 horas	Corpo-de-prova exposto até 3000 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 4	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
Corpo-de-prova exposto até 3600 horas	Corpo-de-prova exposto até 3600 horas

Corpo-de-prova exposto até 7200 horas	Corpo-de-prova exposto até 7200 horas

Corpo-de-prova exposto até 10800 horas	Corpo-de-prova exposto até 10800 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 5	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
corpo-de-prova original	corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1000 horas	Corpo-de-prova exposto até 1000 horas

Corpo-de-prova exposto até 2000 horas	Corpo-de-prova exposto até 2000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3000 horas	Corpo-de-prova exposto até 3000 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 5					
AUMENTO DE 100 VEZES			AUMENTO DE 16 VEZES		
Corpo-de-prova exposto até 3600 horas			Corpo-de-prova exposto até 3600 horas

Corpo-de-prova exposto até 7200 horas			Corpo-de-prova exposto até 7200 horas

Corpo-de-prova exposto até 10800 horas			Corpo-de-prova exposto até 10800 horas

Corpo-de-prova exposto até 14400 horas			Corpo-de-prova exposto até 14400 horas

Corpo-de-prova exposto até 18000 horas			Corpo-de-prova exposto até 18000 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 6					
AUMENTO DE 100 VEZES			AUMENTO DE 16 VEZES		
corpo-de-prova original			corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1000 horas			Corpo-de-prova exposto até 1000 horas

Corpo-de-prova exposto até 2000 horas			Corpo-de-prova exposto até 2000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3000 horas			Corpo-de-prova exposto até 3000 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 6	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
Corpo-de-prova exposto até 3600 horas	Corpo-de-prova exposto até 3600 horas

Corpo-de-prova exposto até 7200 horas	Corpo-de-prova exposto até 7200 horas

Corpo-de-prova exposto até 10800 horas	Corpo-de-prova exposto até 10800 horas

Corpo-de-prova exposto até 14400 horas	Corpo-de-prova exposto até 14400 horas

Corpo-de-prova exposto até 18000 horas	Corpo-de-prova exposto até 18000 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 7	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
corpo-de-prova original	corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1000 horas	Corpo-de-prova exposto até 1000 horas

Corpo-de-prova exposto até 2000 horas	Corpo-de-prova exposto até 2000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3000 horas	Corpo-de-prova exposto até 3000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3600 horas	Corpo-de-prova exposto até 3600 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

UPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 7	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
Corpo-de-prova exposto até 7200 horas	Corpo-de-prova exposto até 7200 horas

Corpo-de-prova exposto até 10800 horas	Corpo-de-prova exposto até 10800 horas

Corpo-de-prova exposto até 14400 horas	Corpo-de-prova exposto até 14400 horas

Corpo-de-prova exposto até 18000 horas	Corpo-de-prova exposto até 18000 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 8	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
corpo-de-prova original	corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1000 horas	Corpo-de-prova exposto até 1000 horas

Corpo-de-prova exposto até 2000 horas	Corpo-de-prova exposto até 2000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3000 horas	Corpo-de-prova exposto até 3000 horas

Corpo-de-prova exposto até 3600 horas	Corpo-de-prova exposto até 3600 horas

(continuação)

Figura E1: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição acelerada – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 8	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
Corpo-de-prova exposto até 7200 horas	Corpo-de-prova exposto até 7200 horas
Observação não disponível	Observação não disponível
Corpo-de-prova exposto até 10800 horas	Corpo-de-prova exposto até 10800 horas

Corpo-de-prova exposto até 14400 horas	Corpo-de-prova exposto até 14400 horas

Corpo-de-prova exposto até 18000 horas	Corpo-de-prova exposto até 18000 horas

Figura E2: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição natural – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 1	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
Corpo-de-prova original	Corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1 ano	Corpo-de-prova exposto até 1 ano

Corpo-de-prova exposto até 2 anos	Corpo-de-prova exposto até 2 anos

Corpo-de-prova exposto até 3 anos	Corpo-de-prova exposto até 3 anos

(continuação)

Figura E2: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição natural – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 2			
AUMENTO DE 100 VEZES		AUMENTO DE 16 VEZES	
Corpo-de-prova original		Corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1 ano		Corpo-de-prova exposto até 1 ano

Corpo-de-prova exposto até 2 anos		Corpo-de-prova exposto até 2 anos

Corpo-de-prova exposto até 3 anos		Corpo-de-prova exposto até 3 anos

(continuação)

Figura E2: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição natural – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 3			
AUMENTO DE 100 VEZES		AUMENTO DE 16 VEZES	
Corpo-de-prova original		Corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1 ano		Corpo-de-prova exposto até 1 ano

Corpo-de-prova exposto até 2 anos		Corpo-de-prova exposto até 2 anos

Corpo-de-prova exposto até 3 anos		Corpo-de-prova exposto até 3 anos

(continuação)

Figura E2: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição natural – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 4			
AUMENTO DE 100 VEZES		AUMENTO DE 16 VEZES	
Corpo-de-prova original		Corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1 ano		Corpo-de-prova exposto até 1 ano

Corpo-de-prova exposto até 2 anos		Corpo-de-prova exposto até 2 anos

Corpo-de-prova exposto até 3 anos		Corpo-de-prova exposto até 3 anos

(continuação)

Figura E2: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição natural – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 5			
AUMENTO DE 100 VEZES		AUMENTO DE 16 VEZES	
Corpo-de-prova original		Corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1 ano		Corpo-de-prova exposto até 1 ano

Corpo-de-prova exposto até 2 anos		Corpo-de-prova exposto até 2 anos

Corpo-de-prova exposto até 3 anos		Corpo-de-prova exposto até 3 anos

(continuação)

Figura E2: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição natural – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 6			
AUMENTO DE 100 VEZES		AUMENTO DE 16 VEZES	
Corpo-de-prova original		Corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1 ano		Corpo-de-prova exposto até 1 ano

Corpo-de-prova exposto até 2 anos		Corpo-de-prova exposto até 2 anos

Corpo-de-prova exposto até 3 anos		Corpo-de-prova exposto até 3 anos

(continuação)

Figura E2: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição natural – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 7	
AUMENTO DE 100 VEZES	AUMENTO DE 16 VEZES
Corpo-de-prova original	Corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1 ano	Corpo-de-prova exposto até 1 ano

Corpo-de-prova exposto até 2 anos	Corpo-de-prova exposto até 2 anos

Corpo-de-prova exposto até 3 anos	Corpo-de-prova exposto até 3 anos

(continuação)

Figura E2: Aspecto visual das superfícies expostas das amostras de reservatórios de polietileno ao longo da exposição natural – observação por lupa estereoscópica – aumento de 100 e 16 vezes

SUPERFÍCIE EXPOSTA DA AMOSTRA 8			
AUMENTO DE 100 VEZES		AUMENTO DE 16 VEZES	
Corpo-de-prova original		Corpo-de-prova original

Corpo-de-prova exposto até 1 ano		Corpo-de-prova exposto até 1 ano

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGNELLI, J.A.M. Degradação e estabilização de polímeros. Apostila do curso de mesmo título oferecido pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Associação Brasileira de Polímeros / Escola Senai Mário Amato. São Carlos, 1991. 115p.
2. AL-MADFA, H.; MOHAMMED, Z.; KASSEM, M. E. Weather ageing characterization of the mechanical properties of the low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 62, p.105-109, 1998.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Practice for outdoor weathering of plastics*; ASTM D 1435. 1994.
4. _____. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*; ASTM D 638. 1997.
5. _____. *Standard Practice for Operating Light - Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) with and without Water for Exposure of Nonmetallic Materials*; ASTM G155. 2000.
6. _____. *Standard Specification for Polyethylene Plastics Molding and Extrusion Materials*; ASTM D 4976. 2000.
7. ANDRADY, A.L.; HAMID, S. H.; HU, X.; TORIKAI, A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*, 46, p.96-103, 1998.
8. ANDRADY, A.L.; PEGRAM, J. E.; TROPSHA, Y. Changes in carbonyl index and average molecular weight on embrittlement of enhanced photodegradable polyethylene. *J. Environment. Degradation Polym.*, p.171-179, 1993.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Plásticos – Terminologia, NBR 9633, 1986.
10. _____. Reservatórios poliolefinicos para água potável – requisitos; NBR 14799. Rio de Janeiro, 2002.
11. _____. Reservatórios poliolefinicos para água potável – procedimentos – instalação em obra; NBR 14800. Rio de Janeiro, 2002.
12. ATLAS Material testing solutions. Weathering testing guidebook, 2001.

13. ATLAS. Primeira Conferência sobre ensaios de intemperismo e solidez à luz realizado no IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas no dia 30 de outubro de 2003.
14. BILLMEYER Jr., F. W. Textbook of Polymer Science, 3ª ed., New York, John Wiley & Sons, 1984. 578p.
15. BLAGA, A. Deterioration mechanisms in weathering of plastic materials. Durability of Building Materials and Components, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan Eds., American Society for Testing Materials, 1980. p. 827-837.
16. BLAGA, A.; YAMASAKI, R. S.; Long-term outdoor weathering of PVC siding. *Materiaux et Constructions*, v.21, n.124, p.250-255, 1989.
17. BLASS, A. Processamento de polímeros. 2ed. Florianópolis - Editora da UFSC. 1988
18. BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento. Área de operações industriais 1 - AO1. Gerência Setorial do Complexo Químico, 1995. Disponível em <<http://www.bndes.gov.br>>. Acesso em mar. 2003.
19. BORRELLY, D.F. Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial. São Paulo, 2002. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
20. BRITISH STANDARD INSTITUTE - BSI. Guide to durability of buildings and building elements, products and components. BS 7543. London, 2003.
21. BRUIJN, J.C.M. Degradation profiles of thick high-density polyethylene samples after outdoor and artificial weathering. *Polymer Durability*. American Chemical Society, 36, p.599-620, 1996.
22. CAMILLI, M. C. Princípios de estabilização térmica e à luz de materiais poliméricos. São Paulo, Ciba-Geigy Química S.A. Subdivisão Aditivos, 1991. 27p.
23. CANEVAROLO Jr., S.V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 183p.
24. CAROTHERS, W.H. J. Am. Chem. Soc., 51, 2548, 1929.
25. CAROTHERS, W.H. Chem. Revs., 8, 353, 1936.

26. CATÁLOGO Técnico da Petrochemnext. About plastics - Primary Processing. Rotational Moulding. Disponível em <<http://www.petrochemnext.com>>. Acesso em: mar. 2003.
27. CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 81, p.341-351, 2003.
28. COLIN, X.; FAYOLLE, B.; AUDOUIN, L.; VERDU, J. About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, 80, p.67-74, 2003.
29. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polyethylene: main types, properties and applications. *Polímeros*, Jan./ Mar. 2003, v.13, n.1, p.01-13. ISSN 0104-1428.
30. CRAWFORD, R. J. *Plastics engineering*. Cingapura, Pergamon Press, 1989.
31. CRAWFORD, R.J.; SPENCE, A.G.; SILVA, E C. Effects of Pigmentation on the Impact Strength of Rotationally Moulded Polyethylene. *ANTEC / 3253*, 1996.
32. CROWDER, J.R. Some aspects of the durability of plastics in building. *Durability of Building Materials and Components*, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan Eds., American Society for Testing Materials, 1980. p. 811-826.
33. *ENCYCLOPEDIA of Chemical Technology*. "Ethylene polymers". In EPST, Primeira edição, v.6, 1985. p.275-454.
34. ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIRÓS" DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Departamento de Física e Meteorologia. Estação meteorológica automática. Dados meteorológicos diários. Disponível em <<http://www.lce.esalq.usp.br/automatica/pagina5.html>>. Acesso em mar. 2004.
35. FARRANT, T.J. *Practical statistics for the analytical scientist. A Bench Guide*. LGC, 1997.
36. FLAUZINO, W.D. *Durabilidade de materiais e componentes das edificações – Metodologias e suas aplicações no caso de pinturas externas e chapas onduladas de plástico*. São Paulo, 1983. Dissertação de mestrado. Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
37. GEORGE, G.A. Weathering of polymers. *Materials Forum*, v.19, p.145-161,

- 1995.
38. GIJSMAN, P.; HENNEKENS, J.; JANSSEN, K. Comparison of UV degradation of polyethylene in accelerated test and sunlight. *Polymer Durability*. American Chemical Society, 37, p. 621-637, 1996.
 39. GIJSMAN, P; MEIJERS, G; VITARELLI, G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 65, p.433-441, 1999
 40. GONZÁLEZ, A.V.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, p. 1-10, 2003.
 41. GUGUMUS, F. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2. UV absorbers in polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 75, p.309-320, 2002.
 42. GUITIÁN, R. Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização. *Plástico Moderno*, São Paulo, n° 246, agosto, p. 38-42 (1994), e n° 247, setembro, p. 28-32 (1994).
 43. GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability*, 79, p.385-397, 2003.
 44. GYROS - Grupo de Estudos em Rotomoldagem do CEFET/RS. Introdução ao processo de moldagem rotacional. Disponível em <<http://www.gyros.hpg.ig.com.br/rotomoldagem.htm>>. Acesso em: mar. 2004.
 45. HACHICH, V.C.F. Critérios mínimos para avaliação expedita da durabilidade de produtos de PVC rígido para uso exterior nas edificações. São Paulo, 1999. Tese de Doutorado. Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
 46. HAMID, S. H.; AMIN, M. B.; MAADHAH, A. G Weathering degradation of polyethylene, in: S.H. Hamid, M. B. Amin, A. G. Maadhah (Eds.). *Handbook of Polymer Degradation*. Marcel Dekker. New York, 1995.
 47. HAMID, S. H.; PRITCHARD, W. Mathematical modeling of weather-induced

- degradation of polymer properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, p.651-678, 1991.
48. HENNINGER, F.; GUGUMUS, F.; PEDRAZZETTI, E Processing, heat and light stabilization of polyolefins. In: Paper presented in Argentina, Ciba-Geigy Basle. Outubro, 1986. 36p.
 49. HU, X. Wavelength sensitivity of photooxidation of polyethylene. *Polymer Degradation Stability*, 55, p.131-134, 1997.
 50. HUSSEIN, I.; HAMID, S. H.; KHAN, J. H Poly(vinylchloride) pipe degradation studies in natural enviroments. *J. Vinyl Additive Technol.* 1995. p.137-141.
 51. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A. – Divisão de Edificações. Manual de orientação para execução racionalizada de instalações em intervenções por ajuda mútua – instalações hidráulico-sanitárias. São Paulo, IPT/DEPEA-CEF, 1989. 176p.
 52. JABARIN, S. A.; LOFGREN, E. A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 53:411, 1994.
 53. JAKUBOWICZ, I Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polymer Degradation and Stability*, 80, p.39–43, 2003.
 54. JOHNSON B. W.; MCINTYRE, R. Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings. *Progress in Organic Coatings*, 27, p.95-106, 1996.
 55. JOHNSTON, R.T.; MORRISON, E.J. Thermal Scission and Cross-linking during polyethylene melt processing. *Polymer Durability*. American Chemical Society, 39, p. 651-682, 1996.
 56. KELEN, T. *Polymer Degradation*. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983. 211p.
 57. LANDI, F.R. Exponential aging of certain plastics. *Durability of Building Materials and Components*, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan Eds., American Society for Testing Materials, 1980. p. 905-909.
 58. LEMAIRE, J.; GARDETTE, J.; LACOSTE, J.; DELPRAT, P.; VAILLANT, D. Mechanisms of Photooxidation of Polyolefins: Prediction of lifetime in weathering conditions. *Polymer Durability*. Division of Polymer Chemistry, Inc., at the 206th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, August, 1993. p.577-598.
 59. LIU, M.; HORROCKS, A.R. Effect of Carbon Black on UV stability of LLDPE

- films under artificial weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 75, p.485–499, 2002.
60. LIU, M.; HORROCKS, A. R.; HALL, M. Correlation of physicochemical changes in UV-exposed low density polyethylene films containing various UV stabilisers. *Polymer Degradation and Stability*, 49, p.151-161, 1995.
 61. MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. Editora Edgard Blücher. São Paulo, 1991.
 62. MENDES, L.C.; RUFNO, E.S.; PAULA, F.O.C.; TORRES JR, A.C. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. *Polymer Degradation and Stability*, 79, p.371–383, 2003.
 63. MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F.J. *Tecnologia dos plásticos*. Tradução de Dihlmann, C. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1995, 205 p.
 64. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria do Ministério da Saúde nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000. Publicada no Diário Oficial de 2 de janeiro de 2001.
 65. NADDEO, C.; GUADAGNO, L.; DE LUCA, S.; VITTORIA, V.; CAMINO, G. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability*, 72, p.239–247, 2001.
 66. O'DONNELL, B.; WHITE, J.R. Stress-accelerated photo-oxidation in polystyrene. *Polymer Preprints*, Chicago, v.34, n.2, p.137-138, 1993.
 67. PAGES, P.; CARRASCO, F.; SAURINA, J.; COLOM, X. J. *Appl. Polym. Sci.*, 60:153, 1996.
 68. PENA, J. M.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; LIAU, C. M.; VALANGE, B. Interactions between carbon black and stabilizers in LDPE thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 72, p.163-174, 2001.
 69. PENA, J. M.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; LIAU, C. M.; VALANGE, B. Studies of synergism between carbon black and stabilizers in LDPE photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 72, p.259-270, 2001.
 70. PFEIFER, H. Development of testing techniques for aging of plastics in buildings due to natural and artificial weathering. *Durability of Building Materials and Components*, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan Eds., American Society for Testing Materials, 1980. p. 863-873.

71. RABELLO, M. Aditivação de polímeros. São Paulo: Artliber, 2000.
72. RABINOVITCH, Elvira B. Use of titanium dioxide in vinyl building products. *European Polymers Paint Colour Journal*, 183 (4339), p.521-2, 524, 1993.
73. REVISTA OESP Construção. Ano 8 – número 60 – “Exigência atendida”. Pág 20 – 23. Janeiro, 2003.
74. ROCHA, A. C. P. F. Materiais plásticos para a construção civil. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa, 1990. 134p.
75. ROSA, D.S. Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural do Polipropileno Isostático (Ppi). Campinas, 1996. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
76. SALEM, M. A. Mechanical properties of UV-irradiated low-density polyethylene films formulated with carbon black and titanium dioxide. *Egyptian Journal of Solids*, v.24, n.2, p.141-150, 2001.
77. SAMPERS, J. Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure. *Polymer Degradation and Stability*, 76, p.455–465, 2002.
78. SATOTO, R.; SUBOWO, W.; YUSIASIH, R.; TAKAME, Y.; WATANABE, Y.; HATAKEYAMA, T. Weathering of high density polyethylene in different latitudes. *Polymer Degradation and Stability*, 56, p.275-280, 1997.
79. SEVERINI, F.; GALLO, R.; IPSALE, S.; NISOLI, E.; PARDI, M. Natural weathering of some new ethylene copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 65, p.329-335, 1999.
80. SJÖSTRÖM, C. Durability of building materials and components 7: proceedings – Volume one: prediction, degradation & materials. In: International Conference on Durability of Building Materials and Components. Stockholm, 1996.
81. SJÖSTRÖM, C. Durability of building materials and components 7: proceedings – Volume two: testing, design & standardization. In: International Conference on Durability of Building Materials and Components. Stockholm, 1996.
82. SUITS, L. D.; HSUAN, Y. G. Technical Note - Assessing the photo-degradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer. *Geotextiles and Geomembranes*, 21, p.111–122, 2003.
83. TAVARES, A.C.; GULMINE, J.V.; LEPIENSKI, C.M.; AKCELRUD, L. The

- effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81, p. 367-373, 2003.
84. TIDJANI, A. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 68, p.465-469, 2000.
 85. TORIK, Ai. A.; SHIRAKAWA, H.; NAGAYA, S. J. *Appl. Polym. Sci.*, 40:1637, 1990.
 86. UEMOTO, K.L. Influência da formulação das tintas de base acrílica como barreira contra a penetração de agentes agressivos nos concretos. São Paulo, 1998. Tese de Doutorado. Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
 87. VASILE, C.; SEYMOUR, R. B. *Handbook of Polyolefins – synthesis and properties*. Marcel Dekker, Inc, 1993.
 88. VASQUEZ, N. R.; SAKELLÁRIOS, A S. Foto e Termoxidação de Polímeros. In: *Seminário Técnico sobre Polímeros*, 1, Salvador-BA, abril/1980, p. 187-205, Anais.
 89. ZWEIFEL, H. Degradation of polymers by photo-oxidation. *Chimia*, v.47, p. 390-395, 1993.
 90. ZWEIFEL, H. *Plastics Additives Handbook*. 5ª. Edição. Hanser Publishers. 2001. 1148p.
 91. WEINBERG, M. Comportamento dos polímeros sob ação das radiações UV. *Plásticos em Revistas*, 25 (297), 12-28, novembro de 1986.
 92. WHITE, J.R.; TURNBULL, A. Review - weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling *Journal of Materials Science*, 29, p.584-613, 1994.

BIBLIOGRAFIA

1. AGUIAR, J.B. Durability of polymeric pipes in contact with domestic products. *Construction and Building Materials*, 13, p.155-157, 1999.
2. ALLEN, N. ; EDGE, M.; CORRALES, T.; CHILDS, A.; LIAUW, C.; CATALINA, F.; PEIANDO, C.; MINIHAN, A.; ALDCROFT, D. Ageing and stabilization of filled polymers: an overview. *Polymer Degradation and Stability*, 43, p.183-1998, 1998.
3. BATE, D. M.; LEHRLE, R. S. The effect of blending in polymer stability: kinetics and mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, 62, p.57-66, 1998.
4. BERTIN, S.; ROBIN J.J. Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. *European Polymer Journal*, 38, p. 2255–2264, 2002.
5. BIGGER. S. W.; WATKINS, P. J.; RAYMOND M. A.; VERENICH, S.S.; SCHEIRS, J. Characterization of oligomeric by- Products produced during the high-pressure polymerization of ethylene. *European Polymer Journal*, v.32, n.4, p.487-492, 1996.
6. BRITISH STANDARD INSTITUTE - BSI. *Specification for design and construction of vessels and tanks in reinforced plastics*; BS 4994. 1987.
7. _____. *Glass fiber reinforced plastics cisterns for cold water storage. Specification for sectional tanks*; BS 7491: Part 3. 1994.
8. DAY, M.; SHAW, K.; COONEY, D.; WATTS, J. and HARRIGAN, B. Degradable polymers: The role of degradation environment. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, v.5, Issue 3, July 1997. p. 137-151.
9. DING, S.; KHARE, A; LING, M.T.K.; SANDFORD, C.; WOO, L. Polymer durability estimates based on apparent activation energies for thermal oxidative degradation. *Thermochimica Acta*, 2001. p. 107-112.
10. DÖRNER, G.; LANG, W. Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD-I. Hot-water ageing of compression molded plaques. *Polymer Degradation and Stability*, 62, p.421-430, 1998.
11. EURIN, P.; COPE,R.; MARECHAL, J.C. and ROUX, G. Durability of Building Materials and Components, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan, Eds.,

- American Society for Testing Materials, 1980. p. 838-852.
12. FAN, Z.J; WILLIAMS, M.C.; CHOI, P. A molecular dynamics study of effects of branching characteristics of LDPE on its miscibility with HDPE. *Polymer* 43, p.1497-1502, 2002.
 13. FROHNSDORFF, G. and MASTERS, L.W. The meaning of durability and durability prediction. *Durability of Building Materials and Components*, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing Materials, 1980. p. 17-30.
 14. GEORGE, G. A.; CELINA, M.; VASSALO, A. M.; COLE-CLARKE, P. A Real time analysis of thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission. *Polymer Degradation and Stability*, 48, p. 199-210, 1995.
 15. GIJSMAN, P.; MEIJERS G. , VITARELLI G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 65, p.433-441, 1999.
 16. GIOVANNINI, P.; PARENTI, R.; CAMPOREALE, S. Material structure and constructive history. *Journal of Cultural Heritage*, 3, p. 73–82, 2002.
 17. GOLDBERG, V.M.; KOLESNIKOV, N.N.; PAVERMAN, N.G.; KAVUN, S.M. STOTT P.E.; GELBIN M.E. Thermo-oxidative degradation of linear low density poly(ethylene) in the presence of carbon black: a kinetic approach. *Polymer Degradation and Stability*, 74, p.371–385, 2001.
 18. GORDIENKO, V. P.; DMITRIEV, V. A. The degradation and stability of polyethylene with small additions of metal oxides under UV –irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 53, p.79-87, 1996.
 19. GUGUMUS, F.Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers:1. New views of an old reaction.*Polymer Degradation and Stability*, 74, p.327–339, 2001.
 20. GUGUMUS, F.Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers:2. Thermal oxidation of polyethylene.*Polymer Degradation and Stability*, 76, p.329–340,2002.
 21. GUGUMUS, F.Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers:3. Various reactions in polyethylene and polypropylene. *Polymer*

- Degradation and Stability, 77, p.147–155, 2002.
22. GUGUMUS, F. Thermo Oxidative degradation of polyolefins in the solid state, Part 1: Experimental kinetics of functional formation. *Polymer Degradation and Stability*, 52, p.131–144, 1996.
 23. GUGUMUS, F. Thermo Oxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 2: Homogeneous and heterogeneous aspects on thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 52, p.145–157, 1996.
 24. GUGUMUS, F. Thermo Oxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 3: Heterogeneous oxidation model. *Polymer Degradation and Stability*, 52, p.159–170, 1996.
 25. GUGUMUS, F. Thermo Oxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 5: Kinetics of functional group formation PE-HD and PE-LLD. *Polymer Degradation and Stability*, 55, p.21–43, 1997.
 26. GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELROU, L. Test method - Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21, p.557–563, 2002.
 27. GYSMAN, P.; DOZEMAN, A. Comparison of the UV –degradation chemistry of unstabilized and HALS stabilized polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 53, p.45-50, 1995.
 28. GYSMAN, P.; SAMPERS, J. The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 58, p.55-60, 1997.
 29. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A. - Critérios mínimos de desempenho de habitações térreas unifamiliares. Durabilidade. São Paulo, 1995.
 30. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A. - Formulação de critérios de desempenho de habitações. Banco Nacional de Habitação, São Paulo, 1981.
 31. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 2: Xenon-Arc Sources* First Edition; ISO 4892, part 2. Suíça, 1981.
 32. JIPA, S.; ZAHARESCU, T.; SETNESCU, R.; SETNESCU, T.; DUMITRU, M.; GORGHIU, L.M.; MIHALCEA, I. AND BUMBA, M. Effect of calixarenes

- on thermal stability of polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 80, p.203–208, 2003.
33. KAWAI, F.; WATANABE, M.; SHIBATA, M.; YOKOYAMA S.; SUDATE Y. Experimental analysis and numerical simulation for biodegradability of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 76, p. 129–135, 2002.
 34. KELLY, C. T.; WHITE, J. K. Photo Degradation of Polyethylene and polypropylene at slow strain rate. *Polymer Degradation and Stability*, 56, p.367-383, 1997.
 35. KEN, W.; BUSFIELD E.; TABA, P. Photo-oxidative degradation of mechanically stressed polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 51, p.185-196, 1996.
 36. KRAMER, E.; KOPPELMANN, J.; ROBROWSKY, J. *Angewandte Makromol. Chem.* 176/177: 55, 1990.
 37. LEMAIRE, Jacques. Predicting polymer durability. *Chemtech*, 26 (10), p.42-47, 1996.
 38. MÖLLER K.; GEVERT, T.; HOLMSTRÖM, A. Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier. *Polymer Degradation and Stability*, 73, p.69-74, 2001.
 39. PIHLAJAARA, S.E. Background and principles of long term performance of building materials. *Durability of Building Materials and Components*, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing Materials, 1980. p. 5-16.
 40. SCOPONI, M.; CIMMINO, S.; KACI, M. Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications. *Polymer*, 41, p.7969-7980, 2000.
 41. SHAN, C. L. P.; SOARES, J. B.P.; PENLIDIS, A. HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures—Part II: rheological properties. *Polymer*, 44, p.177–185, 2003.
 42. STAGGS, J.E.J. Modelling random scission of linear polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 76, p. 37–44, 2002.
 43. SUAREZ, J. C. M.; MONTEIRO, E. E. C.; MANO, E. B. Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins—low-density polyethylene. *Polymer*

- Degradation and Stability, 75, p. 143–151, 2002.
44. TSUKAME, T.; EHARA, Y.; SHIMIZU, Y.; KUTSUZAWA, M.; SAITOH, H.; SHIBASAKI, Y. Characterization of microstructure of polyethylenes by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 299, p.27-32, 1997.
 45. VAIDERGORIN, E.Y.L. Polímeros como materiais de construção. *A Construção São Paulo*, (2065): 29-32, 7/09/87. (Encarte Tecnologia de Edificações 114).
 46. ZUCHOWSKA, D.; HLAVATA, D. , STELLER, R.; ADAMIAK, W. , MEISSNER, W. Physical structure of polyolefin - starch blends after ageing. *Polymer Degradation and Stability*, 64, p.339-346, 1999.
 47. WAGNER, M. H.; BASTIAN, H.; EHRECKE, P.; KRAFT, M.; HACHMANN, P.; MEISSNER, J. Nonlinear viscoelastic characterization of a linear polyethylene (HDPE) melt in rotational and irrotational flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 79, p.283-296, 1998.
 48. WALDMAN, W. R.; DE PAOLLI, M. AThermo mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend. *Polymer Degradation and Stability*, 60, p.301-308, 1998.