AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Estudo do efeito de nanopartículas de carbonato de cálcio, dióxido de titânio e óxido de zinco nas propriedades dos termoplásticos polietileno de baixa densidade linear e copoliéster alifático aromático, submetidos à radiação ultravioleta

Patricia Negrini Siqueira Poveda

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:

Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

São Paulo

2015

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Estudo do efeito de nanopartículas de carbonato de cálcio, dióxido de titânio e óxido de zinco nas propriedades dos termoplásticos polietileno de baixa densidade linear e copoliéster alifático aromático, submetidos à radiação ultravioleta

Patricia Negrini Siqueira Poveda

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:

**Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e
Silva**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2015

Dedico este trabalho a meu esposo Regis, que de forma especial me apoiou nos momentos de dificuldades, às minhas filhas, Amanda e Maria Eduarda, que embora não tivessem conhecimento disto, iluminaram meus pensamentos, me levando a buscar mais conhecimentos, e a meus pais, Alfredo e Gina, que de maneira grandiosa são responsáveis pelo ser humano que hoje sou e sempre me mostraram o valor do conhecimento com belos exemplos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva, pelo apoio e orientação para a elaboração deste trabalho e, principalmente, por seu envolvimento e cuidado em todo o processo de construção do conhecimento e formação desta pesquisadora.

Ao Prof. Dr. Hamilton Magalhães Viana, pela parceria na realização de diversas análises e pelo auxílio na interpretação dos resultados de caracterização das amostras.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) pela valiosa oportunidade na realização deste trabalho e pela gratificante convivência com profissionais altamente gabaritados, o que resultou em meu crescimento pessoal e intelectual.

À PolyOne Termoplásticos do Brasil, em especial ao Sr. Amarildo Bazan, pela liberação para a realização das atividades referentes ao doutorado, endossando a importância do trabalho científico e do estreitamento da relação indústria/universidade.

À Cytec, especialmente ao engenheiro Roberto Baleki, pelo suporte, incentivo e contribuições técnicas ao projeto.

À BASF, representada pelo engenheiro Júlio Harada, pelo apoio e incentivo ao projeto e fornecimento de amostras.

À empresa Akzo Nobel, na pessoa de Rosemeire Ciro, pelo condicionamento dos corpos de prova em envelhecimento acelerado.

Às empresas Croda e Lagos Química pelo fornecimento de amostras.

A todos os colegas e amigos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste projeto.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.
(Isaac Newton)

ESTUDO DO EFEITO DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO, DIÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE ZINCO NAS PROPRIEDADES DOS TERMOPLÁSTICOS POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR E COPOLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO, SUBMETIDOS À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Patricia Negrini Siqueira Poveda

RESUMO

De modo geral, os materiais termoplásticos são sensíveis à radiação ultravioleta (UV), a qual provoca mudanças em suas estruturas químicas, afetando suas propriedades, principalmente as mecânicas, e características de aparência. A radiação ultravioleta (10-400 nm), em especial na faixa entre 290-400 nm, é bastante agressiva aos materiais plásticos resultando na quebra de cadeias e/ou reticulação. Para aplicações agrícolas, são fatores críticos para envelhecimento: a radiação solar total, temperatura, umidade relativa do ar, esforço mecânico, presença de agroquímicos, poluição do ar e a combinação desses fatores. Os aditivos estabilizantes de luz são adicionados aos plásticos para aumentar a durabilidade do produto final. Existem diversos sistemas estabilizantes de luz, desenvolvidos de acordo com a resina, aplicação final, tipo de cultivo e outras características. Além dos estabilizantes convencionais, como por exemplo, benzofenona, benzotriazol e as moléculas do tipo aminas estericamente bloqueadas (HALS), existem também aditivos inorgânicos baseados em nanotecnologia. Este estudo avalia diferentes sistemas de aditivos: HALS, nano carbonato de cálcio ($n\text{CaCO}_3$ ou NPCC), nano óxido de zinco ($n\text{ZnO}$) e nano dióxido de titânio ($n\text{TiO}_2$), aplicados a 0,25 % e 0,75 % (em massa) em polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e copoliéster alifático aromático. As amostras foram envelhecidas em QUV-B simulando 6 meses de exposição à intempérie. Foram realizados testes de resistência à tração, termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), índice de carbonila, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e

espectroscopia de absorção na região de ultravioleta e visível (UV-VIS). As propriedades das amostras não envelhecidas foram comparadas as envelhecidas para avaliar o desempenho dos vários sistemas de aditivos sobre o comportamento da degradação das amostras. Como resultado deste estudo, concluiu-se que há viabilidade da aplicação de nanopartículas como aditivos estabilizantes de luz (anti-UV), em especial o nZnO. Contudo, a aditivação do tipo HALS ainda mostrou-se mais eficaz, considerando os polímeros, sistemas de aditivação e proporções utilizadas.

EFFECT STUDY OF CALCIUM CARBONATE, TITANIUM DIOXIDE AND ZINC OXIDE NANOPARTICLES ON LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE AND ALIPHATIC - AROMATIC COPOLYESTER THERMOPLASTICS PROPERTIES SUBJECTED TO ULTRAVIOLET RADIATION

Patricia Negrini Siqueira Poveda

ABSTRACT

Usually, the thermoplastic materials are sensitive to ultraviolet radiation (UV), which produces changes in their chemical structures, affecting their mechanical properties and appearance characteristics. Ultraviolet radiation (10-400 nm), in particular range between 290-400 nm, is extremely aggressive to plastic materials resulting in breaking chains and/or crosslinking. For agricultural applications, are critical factors for aging: the total solar radiation, temperature, air relative humidity, mechanical stress, agrochemicals presence, air pollution, and combinations of these factors. Light stabilizers additives are added to plastics to increase the durability of the final product. There are several light stabilizers systems, developed according with the resin, final application, the type of plantation and other factors. In addition to the conventional stabilizers, such as benzophenone, benzotriazole and molecules like hindered amine light stabilizer (HALS), there are also inorganic additives based on nanotechnology. This study evaluates different additive systems: hindered amine light stabilizer (HALS), nano calcium carbonate ($n\text{CaCO}_3$ or NPCC), nano zinc oxide ($n\text{ZnO}$) and nano titanium dioxide ($n\text{TiO}_2$), applied 0.25 % and 0.75 % (in mass) in linear low density polyethylene (LLDPE) and aliphatic-aromatic copolyester. The samples were aged in QUV-B simulating 6 months of exposure to weather. Tests of tensile strength, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), carbonyl index, spectroscopy in the infrared Fourier transform (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), force microscopy atomic (AFM) and absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region (VIS-UV) were carried out. The properties of non aged samples were compared with aged samples in order to evaluate the performance of various additive systems on behavior of samples degradation. As

result of this study, it was concluded that there is viability of nanoparticles application as light stabilizers additives (anti-UV), in particular the nZnO. However, the properties of HALS still showed to be more effective, considering the polymers, additives systems and proportions used.

SUMÁRIO

	Página
1	INTRODUÇÃO 1
1.1	Justificativa 1
1.2	Objetivos 4
1.2.1	Objetivo geral 4
1.2.2	Objetivos específicos 4
1.3	Originalidade do trabalho 5
1.4	Embasamento teórico 6
1.4.1	Polietileno 6
1.4.2	Copoliéster alifático aromático 7
1.4.3	Radiação ultravioleta (UVA e UVB) 8
1.4.4	Estabilizantes de luz ultravioleta 10
1.4.5	Nanocompósitos 15
1.4.6	Nano carbonato de cálcio 18
1.4.7	Nano óxido de zinco 19
1.4.8	Nano dióxido de titânio 20
2	MATERIAIS E MÉTODOS 21
2.1	Matérias primas 21
2.2	Preparação das formulações 23
2.3	Diagrama de blocos com as etapas de processo para obtenção das amostras 27
2.4	Caracterização dos materiais 27
2.4.1	Envelhecimento acelerado em câmara QUV 27
2.4.2	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 28
2.4.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 29
2.4.4	Termogravimetria (TG) 29
2.4.5	Ensaio mecânicos 30
2.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 31
2.4.7	Microscopia de Força Atômica (AFM) 32

2.4.8	Espectroscopia de absorção UV Visível (UV-VIS).....	33
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1	Envelhecimento Acelerado.....	35
3.2	FT-IR (Infravermelho por Transformada de Fourier).....	35
3.3	Índice de Carbonila	45
3.4	DSC e Grau de Cristalinidade	48
3.5	Termogravimetria (TGA)	54
3.6	Ensaio mecânico	62
3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	95
3.8	Microscopia de Força Atômica (AFM)	101
3.9	Espectroscopia de absorção UV Visível (UV-VIS).....	105
4	CONCLUSÕES	117
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	118
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Configuração da cadeia típica de três diferentes tipos de PE (HARPER, 2004)	6
FIGURA 2 – Sequência de reações de fototermo oxidação em polímeros (ZWEIFEL, MAIER, SCHILLER, 2009).....	11
FIGURA 3 – Mecanismo de absorção de luz da molécula de hidroxibenzofenona (DE PAOLI, 2008)	12
FIGURA 4 – Mecanismo proposto para a ação de absorvedor UV do hidroxifenilbenzotriazol (DE PAOLI, 2008)	13
FIGURA 5 – Exemplos de moléculas de HALS (DE PAOLI, 2008)	14
FIGURA 6 – Mecanismo sugerido para a ação estabilizante dos HALS (DE PAOLI, 2008)	14
FIGURA 7 - Geometria e área superficial das principais partículas (HUSSAIN et al., 2006).....	16
FIGURA 8 - Ilustração esquemática da diferença entre dispersão e distribuição, (a) boa distribuição e má dispersão, (b) má distribuição e má dispersão, (c) má distribuição e boa dispersão, (d) boa distribuição e boa dispersão (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003).....	17
FIGURA 9 - Estrutura química do Ecoflex®	21
FIGURA 10 - Representação da estrutura química do produto Chimassorb 944 (BASF, 2004)	22
FIGURA 11 - Representação da estrutura química do produto Tinuvin 622 (BASF, 2004)	22
FIGURA 12 - Homogeneizador de rotação alta MH Equipamentos, modelo MH-600	25
FIGURA 13 - Extrusora mono rosca BGM, modelo EL-25	26
FIGURA 14 - Injetora Arburg, modelo Allrounder 270S 400-100	26
FIGURA 15 - Equipamento QUV, marca Q-Lab	28
FIGURA 16 - Espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer Universal ATR modelo Spetrum 100	29
FIGURA 17 - Equipamento DSC modelo 822E/500, da marca Mettler Toledo	29
FIGURA 18 - Equipamento TGA modelo TGA851, da marca Mettler Toledo	30

FIGURA 19 - Equipamento Máquina Universal de Ensaios Z030, marca Zwick...	31
FIGURA 20 – Equipamento de MEV modelo DSM 940A3, da marca Zeiss	32
FIGURA 21 - Equipamento AFM SPM 9600, marca Shimadzu	33
FIGURA 22 - Equipamento UV-VIS modelo Cary 50, da marca Varian.....	34
FIGURA 23 - Espectro de FT-IR da amostra PE 100 STD	35
FIGURA 24 - Espectro de FT-IR da amostra PE 100 QUV	36
FIGURA 25 - Espectro de FT-IR da amostra PE UV25 STD	36
FIGURA 26 - Espectro de FT-IR da amostra PE UV25 QUV	37
FIGURA 27 - Espectro de FT-IR da amostra PE Ca25 STD	37
FIGURA 28 - Espectro de FT-IR da amostra PE Ca25 QUV	38
FIGURA 29 - Espectro de FT-IR da amostra PE Zn25 STD	38
FIGURA 30 - Espectro de FT-IR da amostra PE Zn25 QUV	39
FIGURA 31 - Espectro de FT-IR da amostra PE Ti25 STD	39
FIGURA 32 - Espectro de FT-IR da amostra PE Ti25 QUV	40
FIGURA 33 - Espectro de FT-IR da amostra ECO 100 QUV	40
FIGURA 34 - Espectro de FT-IR da amostra ECO UV25 STD	41
FIGURA 35 - Espectro de FT-IR da amostra ECO UV25 QUV	41
FIGURA 36 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Ca25 STD	42
FIGURA 37 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Ca25 QUV	42
FIGURA 38 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Zn25 STD	43
FIGURA 39 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Zn25 QUV	43
FIGURA 40 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Ti25 STD	44
FIGURA 41 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Ti25 QUV	44
FIGURA 42 – Índice de carbonila das formulações de PEBDL	46
FIGURA 43 – Índice de carbonila das formulações de PBAT	47
FIGURA 44 – Curva de DSC das amostras PE Ca25 e PE Ca75	48
FIGURA 45 – Curva de DSC das amostras PE Ti25 e PE Ti75	49
FIGURA 46 – Curva de DSC das amostras PE UV25 e PE UV75	49
FIGURA 47 – Curva de DSC das amostras PE Zn25 e PE Zn75	50
FIGURA 48 – Curva de DSC das amostras ECO Ca25 e ECO Ca75	50
FIGURA 49 – Curva de DSC das amostras ECO Ti25 e ECO Ti75	51
FIGURA 50 – Curva de DSC das amostras ECO UV25 e ECO UV75	51
FIGURA 51 – Curva de DSC das amostras ECO Zn25 e ECO Zn75	52

FIGURA 52 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra PE Ca25, no intervalo de 25 °C a 600 °C	54
FIGURA 53 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra PE Ca75, no intervalo de 25 °C a 600 °C	55
FIGURA 54 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra PE Ti25, no intervalo de 25 °C a 600 °C	55
FIGURA 55 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra PE Ti75, no intervalo de 25 °C a 600 °C	56
FIGURA 56 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra PE UV25, no intervalo de 25 °C a 600 °C	56
FIGURA 57 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra PE UV75, no intervalo de 25 °C a 600 °C	57
FIGURA 58 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra PE Zn25, no intervalo de 25 °C a 600 °C	57
FIGURA 59 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra PE Zn75, no intervalo de 25 °C a 600 °C	58
FIGURA 60 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra ECO Ca25, no intervalo de 25 °C a 600 °C	58
FIGURA 61 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra ECO Ca75, no intervalo de 25 °C a 600 °C	59
FIGURA 62 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra ECO Ti25, no intervalo de 25 °C a 600 °C	59
FIGURA 63 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra ECO Ti75, no intervalo de 25 °C a 600 °C	60
FIGURA 64 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra ECO UV25, no intervalo de 25 °C a 600 °C	60
FIGURA 65 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra ECO UV75, no intervalo de 25 °C a 600 °C	61
FIGURA 66 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra ECO Zn25, no intervalo de 25 °C a 600 °C	61
FIGURA 67 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N ₂ da amostra ECO Zn75, no intervalo de 25 °C a 600 °C	62

FIGURA 68 - Resultados de módulo E das formulações com base em PEBDL e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento	68
FIGURA 69 - Resultados de resistência no escoamento das formulações com base em PEBDL e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento.....	68
FIGURA 70 - Resultados de deformação no escoamento das formulações com base em PEBDL e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento.....	69
FIGURA 71 - Resultados de módulo E das formulações com base em PEBDL e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento	73
FIGURA 72 - Resultados de resistência no escoamento das formulações com base em PEBDL e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento.....	74
FIGURA 73 - Resultados de deformação no escoamento das formulações com base em PEBDL e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento.....	74
FIGURA 74 - Resultados de módulo E das formulações com base em PBAT e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento	80
FIGURA 75 - Resultados de resistência no escoamento das formulações com base em PBAT e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento.....	80
FIGURA 76 - Resultados de deformação no escoamento das formulações com base em PBAT e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento.....	81
FIGURA 77 - Resultados de módulo E das formulações com base em PBAT e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento	85
FIGURA 78 - Resultados de resistência no escoamento das formulações com base em PBAT e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento.....	86
FIGURA 79 - Resultados de deformação no escoamento das formulações com base em PBAT e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento.....	86

FIGURA 80 - Resultados de módulo E, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em polietileno de baixa densidade linear	88
FIGURA 81 - Resultados de resistência no escoamento, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em polietileno de baixa densidade linear	88
FIGURA 82 - Resultados de deformação no escoamento, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em polietileno de baixa densidade linear	89
FIGURA 83 - Resultados de modulo E, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em copoliéster alifático aromático	92
FIGURA 84 - Resultados de resistência no escoamento, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em copoliéster alifático aromático	92
FIGURA 85 - Resultados de deformação no escoamento, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em copoliéster alifático aromático	93
FIGURA 86 - Micrografia da amostra PE 100 STD, aumento de 100x	95
FIGURA 87 - Micrografia da amostra PE 100 QUV, aumento de 100x	96
FIGURA 88 - Micrografia da amostra PE Ca75 QUV, aumento de 100x	96
FIGURA 89 - Micrografia da amostra PE Zn75 QUV, aumento de 100x	97
FIGURA 90 - Micrografia da amostra PE Ti75 QUV, aumento de 100x	97
FIGURA 91 - Micrografia da amostra PE UV75 QUV, aumento de 100x	98
FIGURA 92 - Micrografia da amostra ECO 100 STD, aumento de 100x	98
FIGURA 93 - Micrografia da amostra ECO 100 QUV, aumento de 100x	99
FIGURA 94 - Micrografia da amostra ECO Ca75 QUV, aumento de 100x	99
FIGURA 95 - Micrografia da amostra ECO Zn75 QUV, aumento de 100x	100
FIGURA 96 - Micrografia da amostra ECO Ti75 QUV, aumento de 100x	100
FIGURA 97 - Micrografia da amostra ECO UV75 QUV, aumento de 100x	101
FIGURA 98 - Micrografia de AFM da amostra PE 100 QUV	102
FIGURA 99 - Micrografia de AFM da amostra PE Ca75 QUV	102
FIGURA 100 - Micrografia de AFM da amostra PE UV75 QUV	103
FIGURA 101 - Micrografia de AFM da amostra ECO 100 QUV	103
FIGURA 102 - Micrografia de AFM da amostra ECO Ca75 QUV	104

FIGURA 103 - Micrografia de AFM da amostra ECO UV75 QUV.....	104
FIGURA 104 - Espectro de UV-VIS da amostra PE 100 STD	105
FIGURA 105 - Espectro de UV-VIS da amostra PE 100 QUV.....	106
FIGURA 106 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Ca75 STD.....	106
FIGURA 107 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Ca75 QUV	107
FIGURA 108 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Zn75 STD	107
FIGURA 109 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Zn75 QUV	108
FIGURA 110 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Ti75 STD	108
FIGURA 111 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Ti75 QUV.....	109
FIGURA 112 - Espectro de UV-VIS da amostra PE UV75 STD	109
FIGURA 113 - Espectro de UV-VIS da amostra PE UV75 QUV.....	110
FIGURA 114 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO 100 STD	110
FIGURA 115 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO 100 QUV.....	111
FIGURA 116 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Ca75 STD.....	111
FIGURA 117 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Ca75 QUV	112
FIGURA 118 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Zn75 STD	112
FIGURA 119 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Zn75 QUV.....	113
FIGURA 120 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Ti75 STD	113
FIGURA 121 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Ti75 QUV.....	114
FIGURA 122 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO UV75 STD	114
FIGURA 123 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO UV75 QUV.....	115

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Consequências da exposição do polietileno à radiação ultravioleta (MARK, 2007)	10
TABELA 2 - Propriedades típicas em placa do PEBDL ML 2400N (BRASKEM, 2010), placa moldada por compressão conforme ASTM D 4703	21
TABELA 3 - Características do nano carbonato de cálcio NPCC-201 (WAN, 2010)	23
TABELA 4 - Formulações propostas para os nanocompósitos (% em massa)....	24
TABELA 5 - Alturas das bandas de estiramento de carbonila e de estiramento de C-O, utilizadas para o cálculo do índice de carbonila das formulações de PEBDL	46
TABELA 6 - Alturas das bandas de estiramento de carbonila e de estiramento de C-O, utilizadas para o cálculo do índice de carbonila das formulações de copoliéster alifático aromático	47
TABELA 7 - Grau de cristalinidade das formulações de PEBDL	53
TABELA 8 - Grau de cristalinidade das formulações de copoliéster alifático aromático	53
TABELA 9 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE 100 (não envelhecida)	63
TABELA 10 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE UV25 (não envelhecida)	63
TABELA 11 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ca25 (não envelhecida)	64
TABELA 12 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Zn25 (não envelhecida)	64
TABELA 13 – Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ti25 (não envelhecida)	65
TABELA 14 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE 100 (pós exposição QUV).....	65
TABELA 15 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE UV25 (pós exposição QUV).....	66

TABELA 16 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ca25 (pós exposição QUV).....	66
TABELA 17 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Zn25 (pós exposição QUV).....	67
TABELA 18 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ti25 (pós exposição QUV).....	67
TABELA 19 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE UV75 (não envelhecida)	69
TABELA 20 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ca75 (não envelhecida)	70
TABELA 21 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Zn75 (não envelhecida)	70
TABELA 22 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ti75 (não envelhecida)	71
TABELA 23 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE UV75 (pós exposição QUV).....	71
TABELA 24 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ca75 (pós exposição QUV).....	72
TABELA 25 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Zn75 (pós exposição QUV).....	72
TABELA 26 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ti75 (pós exposição QUV).....	73
TABELA 27 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO 100 (não envelhecida)	75
TABELA 28 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO UV25 (não envelhecida)	75
TABELA 29 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ca25 (não envelhecida)	76
TABELA 30 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Zn25 (não envelhecida)	76
TABELA 31 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ti25 (não envelhecida)	77

TABELA 32 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO 100 (pós exposição QUV).....	77
TABELA 33 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO UV25 (pós exposição QUV).....	78
TABELA 34 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ca25 (pós exposição QUV).....	78
TABELA 35 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Zn25 (pós exposição QUV).....	79
TABELA 36 – Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ti25 (pós exposição QUV).....	79
TABELA 37 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO UV75 (não envelhecida)	81
TABELA 38 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ca75 (não envelhecida)	82
TABELA 39 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Zn75 (não envelhecida)	82
TABELA 40 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ti75 (não envelhecida)	83
TABELA 41 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO UV75 (pós exposição QUV).....	83
TABELA 42 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ca75 (pós exposição QUV).....	84
TABELA 43 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Zn75 (pós exposição QUV).....	84
TABELA 44 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ti75 (pós exposição QUV).....	85
TABELA 45 - Resultados dos ensaios mecânicos, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em polietileno de baixa densidade linear.....	87
TABELA 46 - Resultados dos ensaios mecânicos, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em copoliéster alifático aromático ...	91

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

O avanço tecnológico dos materiais plásticos no último século fez com que primeiramente ocorresse a substituição, em grande escala, de materiais tradicionais como madeira, vidro e metal. Com o desenvolvimento de produtos com características cada vez mais aprimoradas, novas aplicações tomaram a frente no uso dos materiais poliméricos (PERFIL, 2014).

O aumento crescente no consumo de materiais plásticos trouxe uma preocupação cada vez mais presente na população e governos: o descarte e a destinação do lixo plástico.

Apesar de ter um impacto menos agressivo em termos de massa, os produtos plásticos descartados representam mais de 20 %, em volume, de todo lixo gerado.

Como medidas de contenção do impacto ambiental gerado pelos plásticos, faz-se necessário a aplicação de diversas linhas de ação, tais como: o desenvolvimento de soluções tecnológicas na aplicação correta desses materiais, a otimização de embalagens e produtos, a utilização de fontes verdes para redução da pegada de carbono, o uso de aditivação que garanta a vida útil do produto final, a aplicação da coleta seletiva e das diversas formas de reciclagem, o descarte em ambientes controlados e, como fundamento, despertar a cultura do não desperdício, do reaproveitamento e do consumo sustentável.

O polietileno, considerando suas principais variações (polietileno de baixa densidade – PEBD, polietileno de baixa densidade linear – PEBDL e polietileno de alta densidade – PEAD), totaliza mais de 30% de todo material plástico consumido no mundo.

A plasticultura, ou cultivo protegido por plástico, é capaz de aumentar em até 30 % a produtividade dos pomares e ainda reduzir os custos com energia elétrica, água e período de irrigação na ordem de 50 %.

Apesar de bastante difundida no mundo, a plasticultura ainda é pouco usada no Brasil, mesmo considerando a aptidão do país para este segmento de negócio.

Embora considerado o “celeiro do mundo”, atualmente o Brasil perde cerca de 30 % de tudo o que é produzido no campo. Essa perda é gerada por diversos fatores: práticas obsoletas de cultivo, espaços de armazenagem insuficientes, transporte, entre outros.

Assim, percebem-se claramente as oportunidades do uso da plasticultura, amplificando os resultados das lavouras bem como promovendo melhores condições de armazenagem dos cultivos.

Os plásticos biodegradáveis podem trazer uma contribuição importante na conservação do meio ambiente.

Dois exemplos de aplicação desses materiais são:

- Filmes para agricultura, os quais podem ser mantidos no solo após o uso e se degradar totalmente nesse ambiente, sem interferência negativa ao plantio;
- Sacolas para lixo orgânico, as quais podem ser compostadas com o material coletado.

Apesar das vantagens inerentes à capacidade de biodegradação, é necessário que os plásticos biodegradáveis tenham uma durabilidade adequada à sua aplicação final, assim, para produtos de uso externo como estufas agrícolas, faz-se necessário utilizar aditivação estabilizante de luz.

Além dos aditivos convencionais para estabilização de luz UV em polímeros, existe uma série de estudos considerando o uso de nanopartículas para esta finalidade. De forma geral, o uso de nanopartículas permite obter resultados similares aos provenientes de materiais micrométricos utilizando-se proporções muito menores.

Assim, para este estudo, foram utilizados o polietileno de baixa densidade linear como material termoplástico de referência e o copoliéster alifático aromático como material biodegradável. Foram formuladas diversas composições utilizando o aditivo estabilizante do tipo HALS como referência e as

nanopartículas de carbonato de cálcio, dióxido de titânio e óxido de zinco, nas proporções de 0,25 % e 0,75 %, em massa, para avaliação de desempenho dos materiais plásticos estudados mediante envelhecimento acelerado.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste projeto consiste em desenvolver e caracterizar os nanocompósitos de PEBDL/nanopartículas e Ecoflex[®]/nanopartículas, bem como a avaliação do processo de degradação por radiação ultravioleta nestes sistemas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver nanocompósitos de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e nano cargas inorgânicas;
- Desenvolver nanocompósitos de copoliéster alifático aromático (Ecoflex[®]) e nano cargas inorgânicas;
- Caracterizar os nanocompósitos por meio de suas propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de absorção na região ultravioleta e visível (UV-VIS), antes e depois da exposição à radiação ultravioleta via envelhecimento acelerado;
- Avaliar os efeitos das nanopartículas sobre o processo de degradação por exposição à radiação UV dos nanocompósitos.

1.3 Originalidade do trabalho

A originalidade do trabalho está fundamentada pelo fato de que não existem pesquisas ou publicações de estudos a respeito dos efeitos de nanopartículas (em especial, nano carbonato de cálcio, nano óxido de zinco e nano dióxido de titânio) nas propriedades de polímeros quando submetidos à radiação ultravioleta promovida pela exposição à luz solar.

Destaca-se o uso de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) como material termoplástico padrão e o copoliéster alifático aromático (Ecoflex[®]) como material biodegradável.

Salienta-se também, o estudo da influência do fenômeno de fotooxidação nas propriedades gerais destes polímeros, comparando-se aos sistemas preparados com aditivos anti-UV tradicionais de mercado e nanopartículas.

O número de artigos publicados para as nanopartículas estudadas é reduzido visto que são materiais novos, com características especiais em razão da sua dimensão.

Quando considerado estudos vinculados ao efeito da radiação ultravioleta nas matrizes poliméricas carregadas com as nanopartículas propostas, percebe-se que existe um vasto campo para estudo.

1.4 Embasamento teórico

1.4.1 Polietileno

Atualmente, o polietileno (PE) é o polímero mais consumido no mundo. Este material apresenta ductibilidade, resistência química excelente, permeabilidade ao vapor d'água baixa, combinados à facilidade de processamento, fazendo com que o PE, em suas diferentes apresentações de densidade, torne-se uma alternativa atrativa para diversas aplicações. Entretanto, o polietileno apresenta algumas limitações como módulo, tensão de escoamento e ponto de fusão baixos. O PE é usado na fabricação de peças injetadas em geral, frascos, filmes e tubos, entre outros.

O polietileno é um polímero muito versátil com características quase ilimitadas em razão do seu grande potencial de copolimerização, possui faixa de densidade extensa e uma massa molar que oscila desde muito baixa até ultra alta, apresentando distribuição de massa molar variada. O PE homopolímero é formado apenas por átomos de carbono e hidrogênio. A densidade de um *grade* particular é governada pela morfologia da cadeia principal; cadeias lineares longas com poucos ramos laterais podem assumir uma estrutura cristalina tridimensional mais regular e compacta. Comercialmente, são encontrados vários tipos deste material: polietileno de baixa densidade (PEBD ou *LDPE*), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL ou *LLDPE*), polietileno de alta densidade (PEAD ou *HDPE*) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou *UHMWPE*), cujas estruturas principais são apresentadas na FIG. 1 (HARPER, 2004).

**FIGURA 1 - Configuração da cadeia típica de três diferentes tipos de PE
(HARPER, 2004)**

1.4.2 Copoliéster alifático aromático

Ecoflex[®] é o nome comercial de um copoliéster alifático aromático que possui estrutura modular desenvolvida com o objetivo de balancear a biodegradação, propriedades mecânicas e a processabilidade. Atende a todos os requisitos de biodegradação e compostabilidade internacionais.

Rychter *et al.* (2010) realizaram um estudo da degradação de poli(1,4 butileno tereftalato)-co-(1,4 butileno adipato) (Ecoflex[®], BTA) para monofilamentos em solo arenoso padronizado. Mudanças na microestrutura e composição química das amostras de BTA degradado foram avaliadas e alterações de pH e salinidade do solo pós degradação, assim como o impacto da fito toxicidade da degradação dos produtos foram reportadas. Análises macro e microscópicas indicaram desintegração total do BTA incubado depois de 22 semanas, contudo, a perda de massa após este período foi de aproximadamente 50 %, e observou-se grande dispersividade na massa molar. As análises de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e a espectrometria de massa por ionização por eletro *spray* (ESI-MS) indicaram retenção de fragmentos de cadeia aromática na fração de massa molar baixa das amostras incubadas. Estudos de fito toxicidade não revelaram danos visíveis, como necrose ou clorose ou outros efeitos inibidores para o crescimento de plantas.

Nakajima-Kambe *et al.* (2009) investigaram as atividades de degradação por bactérias que podem degradar poliésteres alifáticos em vários copoliésteres aromáticos (PBSTIL, PBST e Ecoflex[®]). Entre as bactérias examinadas, a cepa TB-71 mostrou melhor atividade de degradação. A análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) dos produtos degradados revelou que PBST55 e Ecoflex[®] são degradados em monômeros pelas bactérias TB-71 enquanto que o PBSTIL gerou um pico desconhecido no HPLC o qual foi considerado um derivado de oligômero solúvel em água contendo segmentos de ácido isoftálico. Este resultado foi atribuído à estrutura química dos segmentos aromáticos dos copolímeros.

O comportamento da degradação biológica do copoliéster alifático-aromático Ecoflex[®] foi investigada por Witt *et al.* (2001) quanto ao grau de degradação e os produtos intermediários formados durante o processo de degradação. A cepa termofílica individual do microorganismo *Thermomonospora*

fusca, isolado a partir de material composto, foi utilizado para os experimentos de degradação em um meio sintético definido a 55 °C. Após 22 dias de degradação, mais de 99,9 % do polímero tinha despolimerizado e apresentou a degradação do diácido e componentes diol do Ecoflex[®], somente os monômeros dos copolímeros (1,4-butanodiol, e adipato de etileno) puderam ser detectados por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG-EM). Em testes toxicológicos com *Daphnia magna* e *Photobacterium phosphoreum*, nenhum efeito toxicológico significativo foi observado, tanto para os intermediários monoméricos quanto para os intermediários oligoméricos. A partir de uma avaliação de risco, foi possível concluir que não há nenhuma indicação de um risco ambiental quando copoliésteres alifáticos aromáticos do tipo Ecoflex[®] são introduzidos em processos de compostagem.

Tan *et al.* (2008) analisaram a degradação aeróbia biológica de copoliésteres alifáticos aromáticos sintéticos Ecoflex[®] (BASF) por 29 cepas de bactérias de solo produtoras de enzimas, fungos e leveduras, em condições ambientais moderadas. Estudos anteriores mostraram que esses materiais podem ser degradados, mas estes estudos foram feitos sob condições termofílicas. Nesse trabalho, um processo de rastreio foi desenvolvido para avaliar a biodegradabilidade dos copoliésteres com as condições ambientais e investigar o mecanismo de biodegradação. Os resultados mostraram que os copoliésteres alifáticos aromáticos sintéticos podem ser degradados por uma série de microorganismos diferentes. No entanto, após 21 dias de exposição até mesmo nas culturas mais promissoras de microorganismos puros, apenas uma degradação parcial do Ecoflex[®] foi observada e somente algumas amostras apresentaram sinais visíveis de degradação como indicado pela perda de propriedades mecânicas dos filmes.

1.4.3 Radiação ultravioleta (UVA e UVB)

O principal propósito para examinar dados em materiais sob ação de intemperismo é prever mudanças potenciais de propriedades físicas e de aparência. Os testes de intemperismo acelerado são muito usados na verificação de propriedades de materiais submetidos aos efeitos da exposição ambiental por

períodos longos, simulados de forma mais rápida que se expostos em condições naturais.

Alguns fatores influenciam o grau de ação do intemperismo: radiação solar (geralmente ultravioleta), umidade (orvalho, umidade, chuva), calor (temperatura de superfície do material), poluentes (ozônio, chuva ácida) e água salgada.

Os comprimentos de onda ultravioleta da luz solar são um componente importante na degradação ao ar livre. A energia da luz solar é composta principalmente pela luz visível (400-700 nm), infravermelho (caracterizada pelo calor) e luz ultravioleta (10-400 nm).

A energia contida na luz ultravioleta é capaz de romper as cadeias poliméricas e, na presença de oxigênio, a radiação UV causa oxidação de plásticos. Os comprimentos de onda que causam o maior dano em materiais poliméricos estão na faixa entre 290 e 400 nm.

O espectro de radiação UV solar é dividido em três faixas. UV-A é a energia com comprimentos de onda entre 400 e 315 nm. UV-B é o espectro de 315 a 290 nm, enquanto que UV-C inclui a radiação solar abaixo de 290 nm.

A exposição de muitos plásticos à radiação UV causa uma perda em suas propriedades mecânicas e/ou uma mudança na aparência, e pode incluir: redução na ductibilidade e fragilização, riscos, mudanças de cor, amarelecimento e fissuração.

Os equipamentos de intemperismo artificial são usados para medir a resistência de materiais utilizando fontes de luz artificial como arco xenon, lâmpadas fluorescentes e arco de carbono (MASSEY, 2007).

Não há um consenso ou mesmo uma razão de conversão para correlacionar o envelhecimento por exposição natural e métodos artificiais (UV, WOM, Xenon, entre outros).

Existem estudos que comparam os resultados de envelhecimento pelos métodos de exposição natural e acelerado (UV) para o polietileno. De acordo com os estudos de Naddeo, Guadagno, Vittoria (2002), os filmes de polietileno foram envelhecidos pelos métodos natural e artificial UV e, conforme resultados de índice de carbonila e ensaios mecânicos, observou-se uma razão de 30 vezes

para a aceleração de envelhecimento mediante o método utilizado (NADDEO, GUADAGNO, VITTORIA, 2004).

1.4.4 Estabilizantes de luz ultravioleta

O polietileno é bastante sensível à radiação ultravioleta proveniente do sol, a qual pode promover efeitos prejudiciais às suas propriedades originais, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (MARK, 2007). Os estabilizantes UV ajudam a prevenir a descoloração, a quebra, perda de brilho e de propriedades físicas de materiais plásticos quando expostos à luz solar.

TABELA 1 - Consequências da exposição do polietileno à radiação ultravioleta (MARK, 2007)

Polímero	Degradação	Mecanismo
Polietileno	Desempenho de produto	Esquema de autooxidação básica e oxidações secundárias de produtos
	Formação de grupo carbonila	Foto reações de hidroperóxido
	Mudança nas propriedades de tensão	Quebra de cadeia e reticulação
	Mudança na dureza	Quebra de cadeia e reticulação
	Diminuição de massa molar média	Reações de quebra de cadeia
	Formação de gel	Reações de reticulação

Em polímeros expostos à luz, os radicais livres são formados como consequência da excitação de grupos funcionais absorvidos no polímero. Esse mecanismo está relacionado à energia da luz e à estrutura molecular do polímero. A recombinação dos radicais que escapam da cadeia principal é muito lenta, pois precisam encontrar outros radicais livres por meio de difusão na matriz polimérica. Na presença de oxigênio, os plásticos oxidam simultaneamente, ocorrendo o fenômeno de foto oxidação (ZWEIFEL, MAIER, SCHILLER, 2009).

A fotodegradação de poliolefinas (FIG. 2) tem sido atribuída principalmente pela presença de resíduos catalíticos, grupos hidroperóxidos e grupos carbonilas introduzidos durante a manufatura, o processamento ou a armazenagem. Todas essas espécies absorvem luz UV acima de 290 nm em vários graus e podem participar de numerosas reações fotoquímicas (ZWEIFEL, MAIER, SCHILLER, 2009).

INICIAÇÃO DE CADEIA

Hidroperóxidos $POOH$

Carbonilas $>C=O$

Resíduos catalíticos $(Ti, \dots) \xrightarrow{\Delta, h\nu, Me^{2+}/Me^{3+}} \text{Free radicals } (P^*, PO_2^*, HO^*, HO_2^*, \dots)$

Poluentes

PROPAGAÇÃO DE CADEIA

RAMIFICAÇÃO DE CADEIA

TERMINAÇÃO DE CADEIA

FIGURA 2 – Sequência de reações de fototermo oxidação em polímeros (ZWEIFEL, MAIER, SCHILLER, 2009)

O primeiro e mais óbvio meio de proteção à luz UV de um polímero é baseado na prevenção da absorção de luz UV ou a redução da quantidade de luz absorvida pelos grupos cromóforos. A segunda possibilidade é a redução da taxa de iniciação por meio de desativação de estados excitados dos grupos

cromóforos. A terceira opção envolve a intervenção no processo de degradação foto oxidativa que acontece quando a etapa de ramificação da cadeia é considerada; neste caso, a proteção UV implica na transformação de hidroperóxidos em compostos mais estáveis, sem geração de radicais livres, antes que os hidroperóxidos sofram clivagem fotocatalítica. A quarta possibilidade para parar a degradação foto oxidativa consiste na eliminação de radicais livres tão logo estes sejam formados, como alquilas e peroxilas (ZWEIFEL, MAIER, SCHILLER, 2009).

O mecanismo de absorção UV é baseado essencialmente na absorção da radiação UV e sua dissipação acontece na forma de calor. Estes compostos devem ter estabilidade à luz alta, pois caso contrário, seriam consumidos tão rapidamente que não poderiam estabilizar reações secundárias. A principal desvantagem deste mecanismo é que requer certa profundidade de absorção, por isso, a proteção é limitada para amostras finas como fibras e filmes. As moléculas de hidroxibenzofenonas (FIG. 3) e hidroxipenilbenzotriazolas (FIG. 4) são as principais representantes deste grupo de estabilizantes de luz UV (ZWEIFEL, MAIER, SCHILLER, 2009).

FIGURA 3 – Mecanismo de absorção de luz da molécula de hidroxibenzofenona (DE PAOLI, 2008)

FIGURA 4 – Mecanismo proposto para a ação de absorvedor UV do hidroxifenilbenzotriazol (DE PAOLI, 2008)

O estabilizante de luz UV mais comum usado comercialmente é do tipo *hindered amine light stabilizer* (HALS) ou estabilizante de luz por amina estéreo impedida, o qual também pode funcionar como estabilizante ao calor em alguns plásticos. Para a seleção correta do estabilizante de luz UV devem ser considerados fatores como a natureza da resina, tipo e nível de pigmentação usada, presença de agentes de reticulação e catalisadores, entre outros (BOLGAR *et al.*, 2008).

O HALS (FIG. 5) representa o mais importante desenvolvimento em estabilização para muitos polímeros. O primeiro representante desta classe de materiais (HALS-1) não é capaz de absorver luz acima de 250 nm, portanto, não pode ser considerado um absorvedor UV. Diversos mecanismos de estabilização foram sugeridos para o HALS nos últimos 30 anos. Entre os principais mecanismos de estabilização UV: absorção UV, supressão de estados excitados, decomposição de hidroperóxidos e eliminação de radicais livres, somente o mecanismo de absorção UV pode ser eliminado imediatamente (ZWEIFEL, MAIER, SCHILLER, 2009).

FIGURA 5 – Exemplos de moléculas de HALS (DE PAOLI, 2008)

Historicamente, os radicais nitroxilas derivados do HALS foram os primeiros considerados para explicar a eficiência de estabilização UV das aminas impedidas (FIG. 6). Outros produtos de oxidação foram propostos como estabilizadores ativos. A cinética de estabilização, a perda do estabilizador, e a formação de produtos de degradação foram usadas para determinar outros mecanismos (ZWEIFEL, MAIER, SCHILLER, 2009).

FIGURA 6 – Mecanismo sugerido para a ação estabilizante dos HALS (DE PAOLI, 2008)

Salem, Farouk, Kashif (2002) estudaram filmes de polietileno de baixa densidade não estabilizado frente a formulações contendo estabilizante tipo HALS após exposição à radiação ultravioleta. As alterações físico químicas durante o processo de fotooxidação foram investigadas por meio de ensaios de tração, espectrofotometria de absorção no infravermelho (FT-IR) e análise térmica (DSC).

Os resultados mostraram que o uso de estabilizante tipo HALS foi efetivo para a manutenção das propriedades mecânicas dos filmes de PEBD após a exposição UV. Também foi observado que a taxa de formação de grupos carbonila é dependente do tempo de exposição UV, assim como a cristalinidade do polímero é fortemente influenciada pela radiação UV e presença de HALS.

Barros *et al.* (2004) avaliaram que os plásticos com aditivação do tipo estabilizador de luz ultravioleta permaneceram íntegros após o processo de solarização durante os períodos de 60 e 90 dias, enquanto que o plástico sem aditivo se desintegrou ao final dos experimentos. De acordo com os estudos, o aditivo estabilizador de luz ultravioleta proveniente do sol mostrou-se eficiente em proteger o plástico da degradação, sem afetar sua qualidade para a solarização, mesmo quando aplicado em metade da quantidade usualmente empregada em filmes destinados a casas de vegetação.

As cargas orgânicas e inorgânicas têm sido muito aplicadas em sistemas poliméricos para diversas finalidades. Além da aditivação convencional utilizada para proteger os polímeros da ação nociva da radiação ultravioleta, outras partículas como pigmentos, podem oferecer este efeito.

Salem (2001) estudou os efeitos dos raios UV nas propriedades mecânicas de filmes de PEBD pigmentados com negro de fumo e dióxido de titânio (TiO_2) em formulações diferentes. As amostras de filmes foram submetidas ao ataque UV com lâmpadas fluorescentes por tempos de exposição diferentes, a 40 °C. Os resultados de resistência a tração e espectrofotometria por infravermelho demonstraram que o uso de ambos os pigmentos, negro de fumo e dióxido de titânio, nas concentrações apropriadas, podem proteger as propriedades físico químicas dos filmes de PEBD expostos a radiação UV.

1.4.5 Nanocompósitos

Nos últimos 20 anos, em razão do grande interesse na modificação das propriedades dos materiais, foi dada ênfase ao desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos constituem uma classe de materiais nos quais o agente reforçante tem dimensões nanométricas e é usado em quantidades pequenas quando comparado a compósitos tradicionais. Quando esfoliados, esses materiais apresentam propriedades mecânicas, térmicas e de

barreira melhores que os polímeros puros (ISAAC *et al.*, 2006). Os nanocompósitos poliméricos são caracterizados pela resistência a tração e módulo superiores, diminuição do coeficiente de expansão térmica, resistência a solventes, propriedades de barreira e característica retardadora de chama maiores (YUAN *et al.*, 2010).

A transição dos materiais para as nanopartículas promove mudanças significativas nas propriedades físicas. No caso de partículas e fibras, a área superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro do material, ou seja, quanto menor o diâmetro, maior a área superficial, conforme mostrado na FIGURA 7 (HUSSAIN *et al.*, 2006).

FIGURA 7 - Geometria e área superficial das principais partículas (HUSSAIN *et al.*, 2006)

Alguns nanocompósitos mostraram propriedades marcadas por interações interfaciais e outras exibiram efeitos quânticos associados às estruturas nano dimensionais (YUAN *et al.*, 2010).

As propriedades de nanocompósitos são muito influenciadas pela escala de seus componentes, bem como do grau de mistura entre as duas fases, de acordo com a FIGURA 8 (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003). Dependendo da natureza do componente (silicato em camada ou nanofibra, capacidade de mudança catiônica e matriz polimérica) e do método de preparação, podem ser obtidos resultados diferentes. Em nanocompósitos poliméricos reforçados com partículas ou fibras, a dispersão da nanopartícula e a adesão da interface

matriz/partícula são fundamentais para determinar as propriedades mecânicas do nanocompósito (HUSSAIN *et al.*, 2006).

FIGURA 8 - Ilustração esquemática da diferença entre dispersão e distribuição, (a) boa distribuição e má dispersão, (b) má distribuição e má dispersão, (c) má distribuição e boa dispersão, (d) boa distribuição e boa dispersão (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003)

Para a preparação e processamento de nanocompósitos poliméricos, o mecanismo de interação entre o polímero e a carga depende da polaridade, massa molar, hidrofobicidade, grupos reativos envolvidos, entre outros. O processamento pode ser realizado pelo método de polimerização/intercalação *in situ*, esfoliação-adsorção e intercalação no estado fundido. Neste último caso, não é necessário o uso de solventes e a carga é misturada ao polímero em estado fundido. O termoplástico é misturado mecanicamente por métodos convencionais como extrusão e injeção com carga à temperaturas altas, assim, as cadeias poliméricas são intercaladas ou esfoliadas para formar nanocompósitos (HUSSAIN *et al.*, 2006).

Em razão do tamanho de partícula reduzido, os nanomateriais apresentam propriedades potencializadas, pois com teores baixos é possível obter resultados equivalentes aos apresentados pela aplicação de partículas de

tamanho micrométrico (em maior quantidade) e menos interferência em propriedades ópticas.

Segundo Schmidt, Malwitz (2003), outra vantagem quanto ao uso de nanopartículas é a aditivação para polímeros. As micropartículas utilizadas como agente reforçante promovem a dispersão da luz, reduzindo assim a transmitância da luz e claridade óptica. A dispersão eficiente de nanopartículas combinadas com adesão interfacial polímero/partícula boa, elimina a dispersão da luz e permite o desenvolvimento de filmes, *coatings* e membranas mais resistentes e com transparência (OSMAN; ATALLAH, 2006).

1.4.6 Nano carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é o mais abundante mineral na natureza e pode ser encontrado em diferentes formas cristalinas, entretanto, a calcita é a forma predominante. Em compósitos de PE, partículas sólidas oferecem a construção de aglomerados ou agregados (*clusters* que requerem atrito para desintegração), dependendo da área superficial, energia de superfície, interações polímero/carga e condições para produção do composto (DESHMANE; YAN; MISRA, 2007).

Deshmane, Yan, Misra (2007) investigaram o efeito do carbonato de cálcio nas propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD). A característica reforçante foi evidenciada por meio dos resultados de resistência ao impacto onde as características de fratura foram atribuídas predominantemente ao efeito nucleante promovido pela presença do carbonato de cálcio, diminuindo o tamanho dos esferulitos (LI; LI, 2010).

Osman, Atallah (2006) desenvolveram uma pesquisa com nanopartículas de carbonato de cálcio (≈ 80 nm), com superfície tratada com ácido esteárico e superfície não tratada, dispersos em polietileno de alta densidade (PEAD) em teores diferentes. O módulo dinâmico e a viscosidade foram comparados entre nanocompósitos e microcompósitos, de forma a estudar o efeito do tamanho de partícula sobre estas propriedades do polímero fundido. O módulo e viscosidade elevados dos nanocompósitos não são consequência direta do tamanho de partícula, mas sim em razão da presença de um número grande de aglomerados e agregados a estes compósitos (DESHMANE; YAN; MISRA, 2007).

1.4.7 Nano óxido de zinco

Muitos trabalhos foram desenvolvidos para modificação de propriedades de polímeros com a adição de nano cargas inorgânicas como SiO₂, ZnO, CaCO₃, nanofibras e nanotubos de carbono. As nanopartículas de ZnO como carga inorgânica funcional têm sido muito usadas em catalisadores, pigmentos, materiais ópticos, cosméticos e absorvedores ultravioleta (UV). Estudos mais recentes apontam atividade bacteriana contra alguns microorganismos.

Nos estudos realizados por Li, Li (2010) foram preparados filmes compósitos de nano ZnO e PEAD por fusão e posteriormente moldados por compressão. Foram investigados os efeitos das nanopartículas de ZnO nas propriedades mecânicas e como agente bactericida em filmes de PEAD. Os resultados mostraram que a absorbância na região ultravioleta dos filmes aumentou após a adição da nanopartícula modificada com silano. A resistência à tração e alongamento na ruptura também foram superiores quando comparadas ao compósito de ZnO/PEAD sem tratamento. A atividade antibacteriana foi positiva, especialmente para *Staphylococcus aureus*, contudo, o torque dos compósitos aumentou ligeiramente (YANG *et al.*, 2010).

A fotodegradação do PEBD contendo nanopartículas de ZnO foi analisada por YANG *et al.* (2010) por meio da técnica de FT-IR para monitorar o desenvolvimento de produtos de oxidação no filme. Embora a absorção de comprimentos de ondas abaixo de 350 nm efetuada pelo ZnO proteja o polímero da degradação fotoquímica, também pode induzir oxidação fotocatalítica heterogênea do polímero. O comportamento de degradação do filme de PEBD foi comparado aos compósitos contendo 0,25 % e 0,75 % de ZnO e estes resultados foram comparados a filmes similares obtidos a partir de nanopartículas de TiO₂. Os filmes aditivados com ZnO, quando submetidos à radiação UV, aceleraram a formação de grupos carbonila e a produção de CO₂, entretanto, os filmes com TiO₂ tiveram uma evolução ainda mais rápida na formação de grupos carbonila. Aparentemente, a redução de propriedades mecânicas está mais relacionada aos grupos carbonila que a geração de CO₂.

1.4.8 Nano dióxido de titânio

O dióxido de titânio é usado em materiais poliméricos como pigmento, cargas, bloqueador UV para tintas e plásticos e para aplicações fotocatalíticas. A atividade fotoquímica e térmica dos dióxidos de titânio rutilo e anatase com várias densidades de tratamento superficial, tamanho de partícula e área superficial têm sido determinadas em polipropileno, polietileno metalocênico monomodal, entre outros. As nanopartículas induzem a oxidação do polímero durante o processamento e envelhecimento térmico acelerando a formação de hidroperóxidos e grupos carbonila CO_2 (ZEYNALOV; ALLEN, 2004).

YANG *et al.* (2011) estudaram o efeito da radiação UV em filmes de PEBD contendo concentrações diferentes de nanopartículas de TiO_2 . Os filmes apresentaram absorbância de comprimentos de onda UV até aproximadamente 350 nm, retendo uma transmissão boa na faixa visível e claridade óptica. Quando expostos em equipamento para teste de intemperismo acelerado do tipo QUV, os filmes resistiram a 400 horas, embora a presença de TiO_2 tenha promovido a redução de tempo de exposição para 50 % na resistência mecânica em razão da formação de grupos carbonila.

Os filmes preparados com compósitos de PE/ TiO_2 foram investigados por ZHAO *et al.* (2007), com a finalidade de verificar a degradação fotocatalítica após exposição à luz ultravioleta e luz solar. Os resultados indicaram que o processo de degradação fotocatalítica dos filmes PE/ TiO_2 foi muito mais rápido e mais completo que a fotólise simples do filme de PE puro sob radiação UV e luz solar. Os principais produtos da degradação fotocatalítica dos filmes PE/ TiO_2 são CO_2 e H_2O . Diferentes teores de nanopartículas de TiO_2 promoveram taxas de degradação diferenciadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matérias primas

Neste projeto as matérias primas utilizadas foram:

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) copolímero buteno-1, de distribuição de massa molar estreita, sem aditivos deslizantes, do fornecedor Braskem, denominado ML 2400N, com o índice de fluidez 20,0 g/10 min e a densidade 0,926 g/cm³ e propriedades típicas apresentadas na TAB. 2. Este material foi utilizado como veículo na produção de *masterbatches* com nanopartículas para posterior aplicação e obtenção de corpos de prova injetados.

TABELA 2 - Propriedades típicas em placa do PEBDL ML 2400N (BRASKEM, 2010), placa moldada por compressão conforme ASTM D 4703

Propriedades em placa	Resultado	Unidade	Norma ASTM
Tensão na ruptura	11	MPa	D 638
Alongamento na ruptura	340	%	D 638
Módulo secante 1 %	415	MPa	D 638
Resistência ao Impacto Izod	485	J/m	D 256

O copoliéster alifático-aromático do fornecedor BASF, denominado Ecoflex[®] F BX7011, é um poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), de acordo com a FIG. 9, produzido por meio da polimerização randômica de oligômeros de diésteres de ácido adípico e ácido tereftálico/butanodiol, com índice de fluidez 2,7 a 4,9 g/10 min e densidade 1,25 a 1,27 g/cm³.

FIGURA 9 - Estrutura química do Ecoflex[®]

O Tinuvin 783 é uma mistura 1:1 de HALS de massa molar baixa (Chimassorb 944), mostrado na FIG. 10, e massa molar alta (Tinuvin 622), conforme ilustrado na FIG. 11. Este aditivo foi fornecido pela BASF e utilizado como aditivo estabilizador UV de referência, cuja forma física é representada por grânulos ou pastilhas levemente amareladas, com densidade 514 g/L e faixa de fusão de 55 °C a 140 °C.

FIGURA 10 - Representação da estrutura química do produto Chimassorb 944 (BASF, 2004)

FIGURA 11 - Representação da estrutura química do produto Tinuvin 622 (BASF, 2004)

O nano carbonato de cálcio foi fornecido por NanoMaterials Technology Pte Ltd., representado no Brasil pela empresa Lagos, denominado NPCC-201, com densidade específica de 2,5 g/cm³ e tamanho de partícula médio de 40 nm. As demais propriedades são apresentadas na TAB. 3.

TABELA 3 - Características do nano carbonato de cálcio NPCC-201 (WAN, 2010)

Propriedades	Valores
Área superficial (BET)	40,0 m ² /g
Teor de alvura	≥ 90,0 %
Formato da partícula	cúbica
Teor de CaCO ₃ (em massa)	≥ 94,5 %
Teor de MgO (em massa)	≤ 0,6 %

O nano dióxido de titânio foi fornecido por Croda, denominado Atmer 7354, cujo produto é um concentrado de aditivo com 20 % de teor ativo de óxido metálico, veiculado em polietileno a 80 %.

O nano óxido de zinco foi fornecido por Croda, denominado Atmer 7355, cujo produto é um concentrado de aditivo com 30 % de teor ativo de óxido metálico, veiculado em polietileno a 70 %.

2.2 Preparação das formulações

Para o estudo das propriedades dos nanocompósitos, foram propostas as formulações apresentadas na TAB. 4, cujas composições são expressas em porcentagem, em massa.

**TABELA 4 - Formulações propostas para os nanocompósitos (%
em massa)**

Formulação	PEBDL	ECOFLEX®	Nano CaCO ₃	Nano TiO ₂	Nano ZnO	Aditivo UV
PE 100	100,00	0	0	0	0	0
PE Ca25	99,75	0	0,25	0	0	0
PE Ca75	99,25	0	0,75	0	0	0
PE Ti25	99,75	0	0	0,25	0	0
PE Ti75	99,25	0	0	0,75	0	0
PE Zn25	99,75	0	0	0	0,25	0
PE Zn75	99,25	0	0	0	0,75	0
PE UV25	99,75	0	0	0	0	0,25
PE UV75	99,25	0	0	0	0	0,75
ECO 100	0	100,00	0	0	0	0
ECO Ca25	0	99,75	0,25	0	0	0
ECO Ca75	0	99,25	0,75	0	0	0
ECO Ti25	0	99,75	0	0,25	0	0
ECO Ti75	0	99,25	0	0,75	0	0
ECO Zn25	0	99,75	0	0	0,25	0
ECO Zn75	0	99,25	0	0	0,75	0
ECO UV25	0	99,75	0	0	0	0,25
ECO UV75	0	99,25	0	0	0	0,75

Com estas formulações, planejou-se investigar a influência das nanopartículas nas propriedades do polietileno de baixa densidade linear e do copoliéster alifático aromático, avaliando as propriedades em corpos de prova injetados, antes e depois da exposição à luz ultravioleta.

As formulações contendo nano carbonato de cálcio e aditivação estabilizante ultravioleta padrão, foram preparadas inicialmente por meio de mistura em homogeneizador de rotação alta para melhor dispersão dos componentes, formando um concentrado desses aditivos (*masterbatch*). Em seguida, foi realizada a extrusão de grânulos para posterior injeção de corpos de prova. As amostras de nano dióxido de titânio e nano óxido de zinco foram

fornechas como concentrados veiculados em polietileno, por isso, foram apenas aplicadas à resina termoplástica na proporção adequada para o estudo, para posterior obtenção de corpos de prova injetados.

Os componentes das formulações foram pesados em balança marca Marte, modelo AS 5500, com capacidade de 5000 g.

As formulações foram preparadas em misturador de rotação alta, marca MH Equipamentos, modelo MH-600, com capacidade de carga para 500 g a 800 g, conforme ilustrado na FIG. 12. Os componentes das formulações foram introduzidos simultaneamente no equipamento e a fusão e misturas aconteceram por cisalhamento, utilizando velocidade de 3600 rotações por minuto (rpm). O misturador de rotação alta trabalhou em duas etapas: rotação baixa por 10 segundos, para promover pré mistura dos componentes; e na sequência, rotação alta até a fusão do material, a qual é observada pelo aumento de amperagem. O equipamento trabalhou com arrefecimento por água industrial e não possuía temporizadores.

FIGURA 12 - Homogeneizador de rotação alta MH Equipamentos, modelo MH-600

O material fundido foi moído em moinho marca BGM, para obtenção de pedaços reduzidos e facilitação da dosagem destes em extrusora mono rosca.

As formulações foram produzidas em uma extrusora mono rosca, marca BGM e modelo EL-25, conforme ilustrado na FIG. 13, com diâmetro de rosca de 25 mm e relação L/D 30, rosca com desenho para homogeneização e

ponta granada. O perfil de temperatura utilizado foi 110/120/130 °C para as zonas de alimentação, compressão ou fusão e dosagem, respectivamente, e 140 °C no cabeçote. A rotação de rosca utilizada foi de 50 rpm.

FIGURA 13 - Extrusora mono rosca BGM, modelo EL-25

Para a preparação dos corpos de prova injetados, foi utilizada injetora, marca Arburg e modelo Allrounder 270S 400-100, conforme FIG. 14, utilizando perfil de temperatura de 20/130/150/155/160 °C, do funil ao cabeçote.

O mesmo procedimento e parâmetros de processamento foram utilizados na preparação de amostras em polietileno de baixa densidade linear e em copoliéster alifático aromático.

FIGURA 14 - Injetora Arburg, modelo Allrounder 270S 400-100

2.3 Diagrama de blocos com as etapas de processo para obtenção das amostras

Preparação de masterbatches

Preparação de compósitos

2.4 Caracterização dos materiais

Os corpos de prova foram caracterizados mediante ensaios de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de absorção na região de ultravioleta e visível (UV-VIS) e ensaios mecânicos, antes e depois da exposição à radiação ultravioleta via QUV.

2.4.1 Envelhecimento acelerado em câmara QUV

O envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara de teste de radiação UV/condensação para simular os efeitos de degradação na superfície dos corpos de prova, normalmente gerados pela exposição à luz solar, chuva e orvalho. Os corpos de prova foram expostos à lâmpada UVB-310, com ciclo UV de 8 horas a 70 °C e ciclo de condensação de 4 horas a 50 °C, conforme normas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2006a) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1991). Estes ciclos podem se repetir por tempo pré determinado ou até 50 % de redução das propriedades mecânicas. O envelhecimento acelerado foi induzido em equipamento QUV mostrado na FIG. 15, marca Q-LAB, do Laboratório da empresa Akzo Nobel.

FIGURA 15 - Equipamento QUV, marca Q-Lab

2.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A FT-IR foi utilizada para auxiliar a determinação dos grupos funcionais buscando a identificação de matérias primas e as possíveis alterações destas quando da incorporação das cargas e exposição à radiação UV. As análises foram realizadas de acordo com a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2006b), em espectrômetro conforme mostrado na FIG. 16, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One, acoplado com dispositivo Universal ATR (“Sampling Acessory”), com resolução de 2 cm^{-1} , no Laboratório do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN-CNEN/SP.

FIGURA 16 - Espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer Universal ATR modelo Spetrum 100

2.4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O ensaio de DSC trouxe informações sobre os eventos térmicos relacionados com as variações de entalpia, como fusão e cristalização. Foi realizado em um calorímetro da marca Mettler Toledo conforme mostrado na FIG. 17, modelo DSC 822E/500, no Laboratório de Gestão de Produtos e Projetos (GDPP) da empresa Cromex, segundo a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2008).

FIGURA 17 - Equipamento DSC modelo 822E/500, da marca Mettler Toledo

2.4.4 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa da amostra em relação à temperatura e/ou tempo enquanto é

submetido a uma programação controlada. Esta técnica permite conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, a temperatura em que se decompõe e o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras.

As análises de TGA apresentaram dados de quantificação dos componentes, bem como características de degradação térmica dos mesmos e foi realizada em equipamento da marca Mettler Toledo conforme mostrado na FIG. 18, modelo TGA851, na faixa de temperatura de 25 a 600 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50,0 mL/min e taxa de aquecimento de 5 K/min, no Laboratório de Gestão de Produtos e Projetos (GDPP) da empresa Cromex.

FIGURA 18 - Equipamento TGA modelo TGA851, da marca Mettler Toledo

2.4.5 Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos dos corpos de prova foram realizados para avaliar a resistência dos nanocompósitos por meio das propriedades de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo secante a 1 %. As análises foram executadas em máquina universal de ensaios Zwick Z030 do Laboratório de Desenvolvimento da empresa Macroplast Indústria e Comércio de Plásticos Ltda, conforme mostrado na FIG.19. Os ensaios mecânicos foram realizados conforme norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2010), com velocidade de 50 mm/min e separação entre garras de 50 mm. O corpo de prova utilizado seguiu dimensões padronizadas, com espessura de 3,2 mm e largura de 12 mm.

FIGURA 19 - Equipamento Máquina Universal de Ensaios Z030, marca Zwick

2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande campo e resolução alta. O poder de resolução do microscópio eletrônico de varredura resulta em aumentos da ordem de 10 a 150.000 vezes. Os principais componentes do microscópio são o sistema de geração do feixe de elétrons, o sistema de lentes, os detectores dos sinais secundários, sistema eletrônico de controle e processamento da imagem e a tela para observação visual da imagem (MANNHEIMER, 2002).

O microscópio eletrônico de varredura (*Scanning Electron Microscope*, SEM) permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. As micrografias das amostras foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss, Modelo DMS 940A3, conforme mostrado na FIG. 20, sem qualquer tratamento prévio das amostras. As análises foram realizadas no laboratório de desenvolvimento da empresa General Motors do Brasil.

FIGURA 20 – Equipamento de MEV modelo DSM 940A3, da marca Zeiss

2.4.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de varredura por sonda é um termo genérico para descrever um grupo de microscópios que são capazes de resolução próxima da escala atômica. Uma sonda de dimensões nanométricas varre a superfície da amostra em movimento X-Y e o sinal resultante da interação da sonda com o objeto é adquirido e interpretado para formação de uma imagem. A AFM permite o exame de amostras não condutoras (MANNHEIMER, 2002).

A microscopia de força atômica compõe-se de um cantilever de silício ou nitreto de silício (escala micrométrica) com uma ponta aguda (escala nanométrica) que é usado para varrer a superfície da amostra. Quando a ponta se aproxima da superfície da amostra, forças de repulsão/atração levam a deflexão do cantilever. A deflexão é medida por fotodiodos que captam a reflexão de um feixe de raio laser a partir do topo do cantilever. As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas usando um microscópio de varredura por sonda Shimadzu SPM 9600 (FIG. 21), com medidas das forças de interação entre uma ponteira de silício e a amostra, no modo de contato. A área de varredura foi de 30 nm na temperatura ambiente (20 °C) com frequência de vibração de 200 kHz. As amostras foram originadas de corpos de prova de tração, sem qualquer tratamento prévio. O software utilizado para tratamento das imagens foi o

Gwyddion v. 2.28. Os ensaios foram realizados no laboratório da CEM da Universidade Federal do ABC.

FIGURA 21 - Equipamento AFM SPM 9600, marca Shimadzu

2.4.8 Espectroscopia de absorção UV Visível (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção na região ultravioleta e visível é utilizada para conhecer o comportamento dos materiais quanto às suas características eletrônicas, considerando que os níveis de energia utilizados correspondem aos níveis de excitação eletrônica dos mesmos e dependem das ligações químicas presentes nas amostras.

A espectroscopia de absorção UV-VIS envolve a absorção de luz UV/VIS por uma molécula promovendo o paço de um elétron desde um orbital molecular fundamental a um orbital excitado, sendo que os grupos cromóforos absorvem a radiação UV. Cada material plástico apresenta sensibilidade a uma determinada faixa de comprimento de onda, sendo de 310 nm a 340 nm para o polietileno. A formação de novas espécies nas amostras dos compósitos foi monitorada no espectrofotômetro UV-VIS Varian, modelo Cary 50, conforme mostrado na FIG. 22, e as medições foram realizadas com o auxílio de um dispositivo de fibra ótica (ATR), na Central Multiusuário (CEM), da Universidade Federal do ABC (UFABC).

FIGURA 22 - Equipamento UV-VIS modelo Cary 50, da marca Varian

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Envelhecimento Acelerado

O envelhecimento acelerado deu-se por meio de câmara QUV, utilizando lâmpada UVB-310, com ciclo UV de 8 horas a 70 °C e ciclo de condensação de 4 horas a 50 °C. Estes ciclos repetiram-se por 172 horas, simulando 6 meses de exposição às intempéries.

As amostras identificadas pela sigla STD (*standard*) referem-se à avaliação pré exposição ao envelhecimento acelerado, enquanto que as amostras com a extensão QUV representam a condição pós envelhecimento acelerado.

3.2 FT-IR (Infravermelho por Transformada de Fourier)

As análises de FT-IR foram realizadas com a finalidade de traçar um comparativo entre as amostras em condição padrão (não envelhecidas) e as amostras expostas ao envelhecimento acelerado QUV-B quanto a degradação dos materiais. Os espectros de FT-IR obtidos estão mostrados nas FIG. 23 a 41.

FIGURA 23 - Espectro de FT-IR da amostra PE 100 STD

FIGURA 24 - Espectro de FT-IR da amostra PE 100 QUV

FIGURA 25 - Espectro de FT-IR da amostra PE UV25 STD

FIGURA 26 - Espectro de FT-IR da amostra PE UV25 QUV

FIGURA 27 - Espectro de FT-IR da amostra PE Ca25 STD

FIGURA 28 - Espectro de FT-IR da amostra PE Ca25 QUV

FIGURA 29 - Espectro de FT-IR da amostra PE Zn25 STD

FIGURA 30 - Espectro de FT-IR da amostra PE Zn25 QUV

FIGURA 31 - Espectro de FT-IR da amostra PE Ti25 STD

FIGURA 32 - Espectro de FT-IR da amostra PE Ti25 QUV

FIGURA 33 - Espectro de FT-IR da amostra ECO 100 QUV

FIGURA 34 - Espectro de FT-IR da amostra ECO UV25 STD

FIGURA 35 - Espectro de FT-IR da amostra ECO UV25 QUV

FIGURA 36 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Ca25 STD

FIGURA 37 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Ca25 QUV

FIGURA 38 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Zn25 STD

FIGURA 39 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Zn25 QUV

FIGURA 40 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Ti25 STD

FIGURA 41 - Espectro de FT-IR da amostra ECO Ti25 QUV

Os dados obtidos por estas análises foram tratados de forma a gerar o índice de carbonila de cada um dos compósitos.

3.3 Índice de Carbonila

O índice de carbonila (IC) foi calculado como a razão entre a intensidade da banda de carbonila ($1710\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$) no espectro de FT-IR e a intensidade da banda de referência escolhida no material analisado (BARROS, 2004; SALEM, 2001). No caso dos filmes de polietileno, a banda selecionada foi a de estiramento do grupo C-H (entre 1300 e 1400 cm^{-1}), enquanto que para o Ecoflex[®], a banda escolhida foi a de estiramento do grupo C-O (em 1300 cm^{-1}). Nas TAB. 5 e TAB. 6 são apresentados os valores obtidos para o índice de carbonila das formulações de PEBDL e copoliéster alifático aromático, respectivamente. As FIG. 42 e FIG. 43 mostram a representação gráfica dos resultados de índice de carbonila apresentados nas TAB. 43 e TAB. 44.

TABELA 5 - Alturas das bandas de estiramento de carbonila e de estiramento de C-O, utilizadas para o cálculo do índice de carbonila das formulações de PEBDL

Amostra	$h_{C=O}$ (1715 cm^{-1})	h_{C-H} (1300-1400 cm^{-1})	Índice de Carbonila (IC) ($h_{C=O} / h_{C-H}$)	IC QUV / IC STD (%)
PE 100 QUV	0,01	0,14	0,10	1,83
PE 100 STD	0,01	0,13	0,05	
PE UV25 QUV	0,01	0,15	0,06	0,41
PE UV25 STD	0,02	0,14	0,15	
PE Ca25 QUV	0,02	0,15	0,13	0,88
PE Ca25 STD	0,02	0,15	0,15	
PE Zn25 QUV	0,01	0,14	0,05	0,45
PE Zn25 STD	0,02	0,14	0,11	
PE Ti25 QUV	0,01	0,14	0,08	0,78
PE Ti25 STD	0,01	0,14	0,10	
PE UV75 QUV	0,40	8,06	0,05	0,52
PE UV75 STD	0,22	8,45	0,03	
PE Ca75 QUV	0,16	8,30	0,02	5,75
PE Ca75 STD	0,33	2,88	0,12	
PE Zn75 QUV	0,24	7,81	0,03	6,55
PE Zn75 STD	1,62	7,98	0,20	
PE Ti75 QUV	0,27	9,34	0,03	10,17
PE Ti75 STD	0,95	3,23	0,30

FIGURA 42 – Índice de carbonila das formulações de PEBDL

TABELA 6 - Alturas das bandas de estiramento de carbonila e de estiramento de C-O, utilizadas para o cálculo do índice de carbonila das formulações de copoliéster alifático aromático

Amostra	H _{C=O} (1715 cm ⁻¹)	H _{C-O} (1300 cm ⁻¹)	Índice de Carbonila (IC) (h _{C=O} / h _{C-O})	IC QUV / IC STD (%)
ECO 100 QUV	57,03	1,27	44,87	9,06
ECO 100 STD	65,62	14,71	4,46	
ECO UV25 QUV	53,92	4,03	13,39	6,22
ECO UV25 STD	65,97	35,57	1,85	
ECO Ca25 QUV	53,07	3,03	17,52	8,67
ECO Ca25 STD	59,60	32,91	1,81	
ECO Zn25 QUV	39,67	5,57	7,12	0,36
ECO Zn25 STD	61,70	11,81	5,23	
ECO Ti25 QUV	53,00	2,16	24,56	13,37
ECO Ti25 STD	61,04	35,71	1,71	
ECO UV75 QUV	24,93	18,70	1,34	0,99
ECO UV75 STD	25,71	19,39	1,33	
ECO Ca75 QUV	26,43	19,54	1,35	0,98
ECO Ca75 STD	25,90	19,58	1,32	
ECO Zn75 QUV	31,00	21,33	1,45	0,92
ECO Zn75 STD	22,27	16,70	1,33	
ECO Ti75 QUV	24,78	18,95	1,31	1,07
ECO Ti75 STD	30,41	21,66	1,40

FIGURA 43 – Índice de carbonila das formulações de PBAT

Para as composições à base de polietileno de baixa densidade linear, os índices de carbonila menores gerados nas amostras corresponderam aos sistemas de aditivação à base de HALS e nano óxido de zinco (0,41 e 0,45, respectivamente).

Para as composições à base de copoliéster alifático aromático, os índices de carbonila menores foram para a formulação à base de nano óxido de zinco (0,92), seguido por nano carbonato de cálcio (0,98) e HALS (0,99).

O índice de carbonila é um indicativo da degradação do material, assim, quanto maior o índice de carbonila, maiores são os efeitos da degradação sofrida pelo material analisado.

Constatou-se que as nanopartículas, em especial, nano dióxido de titânio e nano óxido de zinco, promoveram maiores índices de carbonila para as formulação de polietileno, representando um sistema ativador de degradação.

3.4 DSC e Grau de Cristalinidade

O grau de cristalinidade das formulações estudadas foi calculado a partir dos dados obtidos nos ensaios de DSC (FIG. 44 a 51) e são apresentados na TAB. 7 (formulações de polietileno de baixa densidade linear) e na TAB. 8 (formulações de copoliéster alifático aromático).

FIGURA 44 – Curva de DSC das amostras PE Ca25 e PE Ca75

FIGURA 45 – Curva de DSC das amostras PE Ti25 e PE Ti75

FIGURA 46 – Curva de DSC das amostras PE UV25 e PE UV75

FIGURA 47 – Curva de DSC das amostras PE Zn25 e PE Zn75

FIGURA 48 – Curva de DSC das amostras ECO Ca25 e ECO Ca75

FIGURA 49 – Curva de DSC das amostras ECO Ti25 e ECO Ti75

FIGURA 50 – Curva de DSC das amostras ECO UV25 e ECO UV75

FIGURA 51 – Curva de DSC das amostras ECO Zn25 e ECO Zn75

Para calcular o grau de cristalinidade das amostras foi considerada a entalpia de fusão do polímero totalmente cristalino (293 J/g para o polietileno e 114 J/g para o copoliéster alifático aromático). O cálculo foi realizado conforme equação apresentada a seguir:

$$\% xc = (\Delta H_f / \Delta H_{fc}) \times 100$$

em que ΔH_f e ΔH_{fc} são a entalpia de fusão da amostra e a entalpia de fusão do polímero totalmente cristalino, respectivamente.

Na primeira corrida, foi utilizada a condição de temperatura de 25 °C a 200 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 50 K/min, mantendo-se em isoterma por 10 min. Posteriormente, o resfriamento de 200 °C a 25 °C deu-se em atmosfera inerte, com taxa de 10 K/min, mantendo-se a 25 °C por 5 min.

O objetivo desta etapa do ensaio foi eliminar a história térmica do material.

Na segunda corrida, foi utilizada a condição de temperatura de 25 °C a 200 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 K/min.

TABELA 7 - Grau de cristalinidade das formulações de PEBDL

Amostra	1ª corrida		2ª corrida	
	ΔH_f	% xc	ΔH_f	% xc
PE 100	39,81	13,59	27,15	9,27
PE UV25	13,31	4,54	9,02	3,08
PE Ca25	62,13	21,20	22,03	7,52
PE Zn25	66,09	22,56	20,28	6,92
PE Ti25	52,07	17,77	18,56	6,33
PE UV75	10,49	3,58	4,09	1,40
PE Ca75	32,34	11,04	12,87	4,39
PE Zn75	32,80	11,19	26,18	8,94
PE Ti75	55,90	19,08	16,45	5,61

TABELA 8 - Grau de cristalinidade das formulações de copoliéster alifático

Amostra	aromático			
	1ª corrida		2ª corrida	
	ΔH_f	% xc	ΔH_f	% xc
ECO 100	11,68	10,26	5,98	5,25
ECO UV25	7,40	6,49	0,34	0,30
ECO Ca25	12,07	10,59	0,38	0,33
ECO Zn25	11,71	10,27	2,77	2,43
ECO Ti25	7,84	6,88	0,60	0,53
ECO UV75	11,83	10,38	2,33	2,04
ECO Ca75	8,78	7,70	2,29	2,01
ECO Zn75	7,66	6,72	2,40	2,11
ECO Ti75	7,00	6,14	1,88	1,65

A primeira corrida refere-se às análises realizadas considerando a história térmica sofrida pelo material, enquanto que a 2ª corrida aponta os

resultados obtidos após a eliminação desta história térmica, padronizando as condições das amostras. Observou-se que existe maior interferência na cristalinidade do polietileno de baixa densidade linear quando as nanopartículas são adicionadas. Com base nos resultados das análises, verificou-se ainda que as nanopartículas mostraram-se menos interferentes quanto ao grau de cristalinidade do copoliéster alifático aromático.

Fatores como linearidade de cadeia, polaridade, grupos laterais volumosos, rigidez da cadeia e polaridade afetam diretamente o grau de cristalinidade dos polímeros.

Provavelmente, a polaridade e a presença de grupos volumosos na cadeia do copoliéster alifático aromático impedem um arranjo mais organizado, não permitindo um aumento mais significativo do grau de cristalinidade das amostras.

3.5 Termogravimetria (TGA)

As curvas de TGA das formulações estudadas são mostradas nas FIG. 52 a 67.

FIGURA 52 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra PE Ca25, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 53 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra PE Ca75, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 54 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra PE Ti25, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 55 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra PE Ti75, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 56 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra PE UV25, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 57 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra PE UV75, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 58 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra PE Zn25, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 59 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra PE Zn75, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 60 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra ECO Ca25, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 61 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra ECO Ca75, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 62 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra ECO Ti25, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 63 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra ECO Ti75, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 64 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra ECO UV25, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 65 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra ECO UV75, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 66 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra ECO Zn25, no intervalo de 25 °C a 600 °C

FIGURA 67 - Curva de TGA obtida a 5 K/min em atmosfera de N₂ da amostra ECO Zn75, no intervalo de 25 °C a 600 °C

De acordo com as curvas de TGA mostradas nas FIG. 52 a 67, observou-se a perda de massa em faixas de temperatura correspondentes a decomposição dos materiais poliméricos que compõem as formulações e a carga de material inorgânico restante, o qual não sofreu decomposição térmica.

3.6 Ensaios mecânicos

O software utilizado para tratamento de dados foi Test Xpert Machine V.6.01.

A Legenda geral utilizada no tratamento dos dados:

Média aritmética – medida de tendência central, resultado da somatória de números dados, dividido pela quantidade de números somados.

Desvio Padrão – medida mais comum da dispersão estatística a qual mostra o quanto de variação ou "dispersão" existe em relação à média.

Mediana – medida de tendência central, um número que caracteriza as observações de uma determinada variável de tal forma que este número (a mediana) de um grupo de dados ordenados separa a metade inferior da amostra, população ou distribuição de probabilidade, da metade superior.

ND - Não determinado (não houve ruptura do corpo de prova).

Os resultados de ensaios mecânicos das amostras dos compósitos de polietileno com 0,25 % de aditivação (nanopartículas), em condição padrão (pré envelhecimento acelerado), são apresentados nas TAB. 9 a 13.

TABELA 9 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE 100 (não envelhecida)

PE 100					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	169,00	10,63	38,08	ND	ND
2	172,00	10,76	38,19	ND	ND
3	198,00	10,59	39,59	ND	ND
4	219,00	10,77	36,17	ND	ND
5	186,00	10,87	85,22	ND	ND
Média Aritmética	188,80	10,72	47,45	ND	ND
Desvio Padrão	20,49	0,11	21,15	ND	ND
Mediana	186,00	10,72	38,19	ND	ND

TABELA 10 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE UV25 (não envelhecida)

PE UV25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	168,00	10,93	39,36	ND	ND
2	215,00	10,59	37,27	ND	ND
3	210,00	10,68	36,72	ND	ND
4	181,00	10,61	38,50	ND	ND
5	202,00	10,54	37,63	ND	ND
Média Aritmética	195,20	10,67	37,90	ND	ND
Desvio Padrão	19,99	0,15	1,04	ND	ND
Mediana	195,20	10,61	37,63	ND	ND

**TABELA 11 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE
Ca25 (não envelhecida)**

PE Ca25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	174,00	10,81	38,49	ND	ND
2	206,00	10,96	37,09	ND	ND
3	180,00	10,76	38,98	ND	ND
4	177,00	10,83	37,41	ND	ND
5	184,00	10,60	38,01	ND	ND
Média Aritmética	184,20	10,79	38,00	ND	ND
Desvio Padrão	12,74	0,13	0,77	ND	ND
Mediana	180,00	10,79	38,00	ND	ND

**TABELA 12 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE
Zn25 (não envelhecida)**

PE Zn25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	191,00	10,62	37,89	ND	ND
2	163,00	10,46	82,10	ND	ND
3	237,00	10,57	39,83	ND	ND
4	204,00	10,50	39,97	ND	ND
5	197,00	10,52	39,85	ND	ND
Média Aritmética	198,40	10,53	47,93	ND	ND
Desvio Padrão	26,60	0,06	19,12	ND	ND
Mediana	197,00	10,52	39,85	ND	ND

TABELA 13 – Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ti25 (não envelhecida)

PE Ti25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	211,00	10,34	80,17	ND	ND
2	210,00	10,79	40,10	ND	ND
3	205,00	10,81	37,24	ND	ND
4	207,00	10,83	37,85	ND	ND
5	211,00	10,79	37,08	ND	ND
Média Aritmética	208,80	10,71	46,49	ND	ND
Desvio Padrão	2,68	0,21	18,87	ND	ND
Mediana	208,80	10,79	37,85	ND	ND

Os resultados de ensaios mecânicos das amostras dos compósitos de polietileno com 0,25 % de aditivação (nanopartículas), pós envelhecimento em câmara de aceleração tipo QUV-B, são apresentados nas TAB. 14 a 18.

TABELA 14 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE 100 (pós exposição QUV)

PE 100					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	109,00	7,89	40,26	6,41	193,08
2	95,00	7,78	99,85	3,75	210,86
3	102,00	7,80	41,97	6,33	142,31
4	109,00	7,84	42,08	7,10	147,61
5	100,00	7,41	84,10	ND	ND
Média Aritmética	103,00	7,74	61,65	5,90	173,47
Desvio Padrão	6,04	0,19	28,24	1,47	33,77
Mediana	102,00	7,78	42,08	6,11	160,54

TABELA 15 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE UV25 (pós exposição QUV)

PE UV25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	79,00	7,31	99,08	ND	ND
2	77,00	7,48	99,82	ND	ND
3	80,00	7,45	95,63	ND	ND
4	82,00	7,41	90,81	ND	ND
5	77,00	7,55	99,51	ND	ND
Média Aritmética	79,00	7,44	96,97	ND	ND
Desvio Padrão	2,12	0,09	3,83	ND	ND
Mediana	79,00	7,44	96,97	ND	ND

TABELA 16 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ca25 (pós exposição QUV)

PE Ca25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	156,00	10,87	43,71	9,89	143,70
2	164,00	10,68	43,99	10,11	134,70
3	184,00	10,78	41,43	9,13	145,60
4	144,00	10,76	43,00	8,40	130,04
5	153,00	10,84	43,00	9,16	125,49
Média Aritmética	160,20	10,79	43,03	9,34	135,91
Desvio Padrão	15,11	0,07	0,99	0,68	8,65
Mediana	156,00	10,78	43,00	9,16	134,70

TABELA 17 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Zn25 (pós exposição QUV)

PE Zn25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	151,00	10,24	88,27	6,70	145,24
2	124,00	10,29	93,83	7,76	160,31
3	168,00	10,32	44,67	8,87	168,38
4	138,00	10,34	43,29	7,95	137,65
5	134,00	10,32	93,33	7,52	149,26
Média Aritmética	143,00	10,30	72,68	7,76	152,17
Desvio Padrão	17,00	0,04	26,29	0,78	12,21
Mediana	138,00	10,30	72,68	7,76	149,26

TABELA 18 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ti25 (pós exposição QUV)

PE Ti25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	153,00	10,10	41,30	8,83	136,56
2	150,00	10,12	43,31	8,58	124,25
3	143,00	10,10	41,75	7,08	112,87
4	167,00	10,20	43,61	8,87	152,62
5	178,00	10,02	42,37	9,01	132,68
Média Aritmética	158,20	10,11	42,47	8,47	131,80
Desvio Padrão	14,10	0,06	0,99	0,79	14,77
Mediana	153,00	10,10	42,37	8,58	131,80

As FIG. 68 a 70 mostram os resultados de módulo E, resistência no escoamento e deformação no escoamento das amostras em polietileno de baixa densidade linear aditivadas com os diferentes sistemas estabilizantes a 0,25%, em massa, pré e pós envelhecimento.

FIGURA 68 - Resultados de módulo E das formulações com base em PEBDL e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

FIGURA 69 - Resultados de resistência no escoamento das formulações com base em PEBDL e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

FIGURA 70 - Resultados de deformação no escoamento das formulações com base em PEBDL e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

Os resultados de ensaios mecânicos das amostras dos compósitos de polietileno com 0,75 % de aditivação (nanopartículas), em condição padrão (pré envelhecimento acelerado), são apresentados nas TAB. 19 a 22.

TABELA 19 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE UV75 (não envelhecida)

PE UV75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	142,00	10,32	37,28	ND	ND
2	192,00	10,22	36,67	ND	ND
3	153,00	9,99	37,56	ND	ND
4	194,00	10,07	39,14	ND	ND
5	169,00	10,12	37,22	ND	ND
Média Aritmética	170,00	10,14	37,57	ND	ND
Desvio Padrão	23,10	0,13	0,93	ND	ND
Mediana	169,00	10,12	37,28	ND	ND

TABELA 20 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ca75 (não envelhecida)

PE Ca75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	184,00	10,81	38,56	ND	ND
2	149,00	10,61	38,24	ND	ND
3	172,00	10,55	38,56	ND	ND
4	229,00	10,71	40,24	ND	ND
5	189,00	10,41	38,92	ND	ND
Média Aritmética	184,60	10,62	38,90	ND	ND
Desvio Padrão	29,23	0,15	0,78	ND	ND
Mediana	184,00	10,61	38,56	ND	ND

TABELA 21 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Zn75 (não envelhecida)

PE Zn75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	138,00	10,14	39,23	ND	ND
2	162,00	9,97	40,94	ND	ND
3	140,00	9,86	83,25	ND	ND
4	151,00	9,90	78,41	ND	ND
5	177,00	9,92	41,33	ND	ND
Média Aritmética	153,60	9,96	56,63	ND	ND
Desvio Padrão	16,23	0,11	22,17	ND	ND
Mediana	151,00	9,92	41,33	ND	ND

TABELA 22 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ti75 (não envelhecida)

PE Ti75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	137,00	9,84	40,48	ND	ND
2	150,00	9,84	40,48	ND	ND
3	151,00	8,96	37,75	ND	ND
4	164,00	9,79	79,23	ND	ND
5	152,00	9,74	41,12	ND	ND
Média Aritmética	150,80	9,63	47,81	ND	ND
Desvio Padrão	9,58	0,38	17,61	ND	ND
Mediana	150,80	9,74	40,48	ND	ND

Os resultados de ensaios mecânicos das amostras dos compósitos de polietileno com 0,75 % de aditivação (nanopartículas), pós envelhecimento em câmara de aceleração tipo QUV-B são apresentados nas TAB. 23 a 26.

TABELA 23 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE UV75 (pós exposição QUV)

PE UV75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	147,00	10,78	38,71	ND	ND
2	155,00	10,79	38,46	ND	ND
3	207,00	10,97	37,45	ND	ND
4	171,00	11,03	38,45	ND	ND
5	198,00	10,47	40,16	ND	ND
Média Aritmética	175,60	10,81	38,65	ND	ND
Desvio Padrão	26,23	0,22	0,97	ND	ND
Mediana	171,00	10,79	38,46	ND	ND

TABELA 24 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ca75 (pós exposição QUV)

PE Ca75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	246,00	11,43	41,31	10,54	119,20
2	241,00	11,35	39,37	10,10	126,71
3	192,00	11,31	40,19	10,59	98,50
4	226,00	11,46	36,35	10,55	59,30
5	181,00	11,50	37,53	10,75	61,79
Média Aritmética	217,20	11,41	38,95	10,51	93,10
Desvio Padrão	29,24	0,08	2,00	0,24	31,48
Mediana	217,20	11,41	38,95	10,54	93,10

TABELA 25 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Zn75 (pós exposição QUV)

PE Zn75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	178,00	10,63	40,35	7,54	121,89
2	183,00	10,87	40,59	9,45	112,95
3	168,00	11,02	42,89	7,84	163,23
4	180,00	10,85	41,61	9,20	123,23
5	176,00	10,72	41,46	8,01	157,74
Média Aritmética	177,00	10,82	41,38	8,41	135,81
Desvio Padrão	5,66	0,15	1,00	0,86	22,95
Mediana	177,00	10,82	41,38	8,01	123,23

TABELA 26 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra PE Ti75 (pós exposição QUV)

PE Ti75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	201,00	10,57	40,52	8,47	127,81
2	169,00	10,27	41,70	6,42	123,33
3	150,00	10,34	41,88	7,44	137,61
4	183,00	10,60	37,64	6,16	152,47
5	142,00	10,75	41,07	9,14	102,18
Média Aritmética	169,00	10,51	40,56	7,53	128,68
Desvio Padrão	24,03	0,20	1,72	1,28	18,56
Mediana	169,00	10,51	40,56	7,44	127,81

As FIG. 71 a 73 mostram os resultados de módulo E, resistência no escoamento e deformação no escoamento das amostras em polietileno de baixa densidade linear aditivadas com os diferentes sistemas estabilizantes a 0,75 %, em massa, pré e pós envelhecimento.

FIGURA 71 - Resultados de módulo E das formulações com base em PEBDL e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

FIGURA 72 - Resultados de resistência no escoamento das formulações com base em PEBDL e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

FIGURA 73 - Resultados de deformação no escoamento das formulações com base em PEBDL e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

Os resultados de ensaios mecânicos das amostras dos compósitos de copoliéster alifático aromático com 0,25 % de aditivação (nanopartículas), em condição padrão (pré envelhecimento acelerado), são apresentados nas TAB. 27 a 31.

TABELA 27 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO 100 (não envelhecida)

ECO 100					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	72,00	14,16	533,78	ND	ND
2	75,00	14,29	536,30	ND	ND
3	65,00	14,37	531,72	ND	ND
4	79,00	14,36	523,63	ND	ND
5	94,00	14,30	521,91	ND	ND
Média Aritmética	77,00	14,30	529,47	ND	ND
Desvio Padrão	10,79	0,08	6,36	ND	ND
Mediana	75,00	14,30	529,47	ND	ND

TABELA 28 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO UV25 (não envelhecida)

ECO UV25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	89,00	14,37	538,24	ND	ND
2	88,00	14,43	550,19	ND	ND
3	73,00	14,87	544,64	ND	ND
4	94,00	14,85	547,79	ND	ND
5	85,00	14,64	542,39	ND	ND
Média Aritmética	85,80	14,63	544,65	ND	ND
Desvio Padrão	7,85	0,23	4,66	ND	ND
Mediana	85,80	14,63	544,64	ND	ND

TABELA 29 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ca25 (não envelhecida)

ECO Ca25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	74,00	12,02	525,99	ND	ND
2	76,00	12,08	528,65	ND	ND
3	77,00	12,59	522,71	ND	ND
4	79,00	11,84	520,88	ND	ND
5	67,00	11,98		ND	ND
Média Aritmética	74,60	12,10	524,56	ND	ND
Desvio Padrão	4,62	0,29	3,45	ND	ND
Mediana	74,60	12,02	523,63	ND	ND

TABELA 30 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Zn25 (não envelhecida)

ECO Zn25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	82,00	12,89	529,33	ND	ND
2	83,00	12,80	537,45	ND	ND
3	79,00	12,60	528,64	ND	ND
4	55,00	12,40	538,54	ND	ND
5	77,00	12,78	538,90	ND	ND
Média Aritmética	75,20	12,69	534,57	ND	ND
Desvio Padrão	11,54	0,20	5,13	ND	ND
Mediana	77,00	12,69	534,57	ND	ND

TABELA 31 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ti25 (não envelhecida)

ECO Ti25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	76,00	12,50	534,66	ND	ND
2	66,00	12,45	525,65	ND	ND
3	75,00	12,86	522,14	ND	ND
4	75,00	12,60	530,23	ND	ND
5	74,00	12,68	526,77	ND	ND
Média Aritmética	73,20	12,62	527,89	ND	ND
Desvio Padrão	4,09	0,16	4,76	ND	ND
Mediana	74,00	12,60	526,77	ND	ND

Os resultados de ensaios mecânicos das amostras dos compósitos de copoliéster alifático aromático com 0,25 % de aditivação (nanopartículas), pós envelhecimento em câmara de aceleração tipo QUV-B, são apresentados nas TAB. 32 a 36.

TABELA 32 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO 100 (pós exposição QUV)

ECO 100					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	49,00	8,91	453,91	8,78	466,45
2	49,00	9,51	516,06	ND	ND
3	51,00	9,40	520,10	ND	ND
4	43,00	8,66	449,99	8,62	458,91
5	48,00	9,62	517,25	-	-
Média Aritmética	48,00	9,22	491,46	8,70	462,68
Desvio Padrão	3,00	0,41	36,13	0,11	5,33
Mediana	48,00	9,22	491,46	8,66	460,80

TABELA 33 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO UV25 (pós exposição QUV)

ECO UV25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	82,00	13,80	515,29	ND	ND
2	59,00	13,69	510,06	ND	ND
3	80,00	13,28	511,09	ND	ND
4	86,00	13,39	523,23	ND	ND
5	76,00	13,45	514,85	ND	ND
Média Aritmética	76,60	13,52	514,90	ND	ND
Desvio Padrão	10,48	0,22	5,18	ND	ND
Mediana	76,60	13,45	514,85	ND	ND

TABELA 34 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ca25 (pós exposição QUV)

ECO Ca25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	74,00	11,30	508,81	ND	ND
2	60,00	12,13	516,38	ND	ND
3	80,00	11,54	520,02	ND	ND
4	64,00	11,85	520,34	ND	ND
5	61,00	11,80	522,11	ND	ND
Média Aritmética	67,80	11,72	517,53	ND	ND
Desvio Padrão	8,79	0,32	5,30	ND	ND
Mediana	64,00	11,72	517,53	ND	ND

TABELA 35 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Zn25 (pós exposição QUV)

ECO Zn25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	69,00	10,46	517,63	ND	ND
2	66,00	9,88	519,75	ND	ND
3	63,00	10,81	513,33	ND	ND
4	67,00	10,66	518,40	ND	ND
5	63,00	10,04	519,04	ND	ND
Média Aritmética	65,60	10,37	517,63	ND	ND
Desvio Padrão	2,61	0,40	2,53	ND	ND
Mediana	65,60	10,37	517,63	ND	ND

TABELA 36 – Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ti25 (pós exposição QUV)

ECO Ti25					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	40,00	8,89	505,64	ND	ND
2	40,00	8,68	512,15	ND	ND
3	45,00	9,12	520,16	ND	ND
4	39,00	8,85	510,96	ND	ND
5	35,00	8,63	519,41	ND	ND
Média Aritmética	39,80	8,83	513,66	ND	ND
Desvio Padrão	3,56	0,19	6,11	ND	ND
Mediana	39,80	8,83	512,15	ND	ND

As FIG. 74 a 76 mostram os resultados de módulo E, resistência no escoamento e deformação no escoamento das amostras em copoliéster alifático aromático aditivadas com os diferentes sistemas estabilizantes a 0,25 %, em massa, pré e pós envelhecimento.

FIGURA 74 - Resultados de módulo E das formulações com base em PBAT e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

FIGURA 75 - Resultados de resistência no escoamento das formulações com base em PBAT e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

FIGURA 76 - Resultados de deformação no escoamento das formulações com base em PBAT e 0,25 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

Os resultados de ensaios mecânicos das amostras dos compósitos de copoliéster alifático aromático com 0,75 % de aditivação (nanopartículas), em condição padrão (pré envelhecimento acelerado), são apresentados nas TAB. 37 a 40.

TABELA 37 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO UV75 (não envelhecida)

ECO UV75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	93,00	12,98	538,36	ND	ND
2	76,00	12,45	528,53	ND	ND
3	85,00	12,91	527,42	ND	ND
4	60,00	12,55	537,19	ND	ND
5	72,00	12,67	531,80	ND	ND
Média Aritmética	77,20	12,71	532,66	ND	ND
Desvio Padrão	12,60	0,23	4,96	ND	ND
Mediana	76,00	12,67	531,80	ND	ND

**TABELA 38 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO
Ca75 (não envelhecida)**

ECO Ca75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	84,00	12,89	534,64	ND	ND
2	91,00	12,78	539,07	ND	ND
3	73,00	13,25	534,00	ND	ND
4	69,00	12,47	536,02	ND	ND
5	72,00	12,13	535,01	ND	ND
Média Aritmética	77,80	12,70	535,75	ND	ND
Desvio Padrão	9,31	0,43	2,00	ND	ND
Mediana	73,00	12,70	535,01	ND	ND

**TABELA 39 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO
Zn75 (não envelhecida)**

ECO Zn75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	70,00	12,41	525,97	ND	ND
2	82,00	12,09	513,45	ND	ND
3	85,00	11,78	517,56	ND	ND
4	60,00	12,12	530,54	ND	ND
5	77,00	11,79	527,67	ND	ND
Média Aritmética	74,80	12,04	523,04	ND	ND
Desvio Padrão	10,03	0,26	7,22	ND	ND
Mediana	74,80	12,04	523,04	ND	ND

TABELA 40 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ti75 (não envelhecida)

ECO Ti75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	65,00	11,67	538,21	ND	ND
2	62,00	11,95	544,88	ND	ND
3	73,00	11,67	533,45	ND	ND
4	63,00	12,04	535,14	ND	ND
5	65,00	11,78	536,73	ND	ND
Média Aritmética	65,60	11,82	537,68	ND	ND
Desvio Padrão	4,34	0,17	4,40	ND	ND
Mediana	65,00	11,78	536,73	ND	ND

Os resultados de ensaios mecânicos das amostras dos compósitos de copoliéster alifático aromático com 0,75 % de aditivação (nanopartículas), pós envelhecimento em câmara de aceleração tipo QUV-B, são apresentados nas TAB. 41 a 44.

TABELA 41 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO UV75 (pós exposição QUV)

ECO UV75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	64,00	12,56	534,68	ND	ND
2	78,00	12,96	536,95	ND	ND
3	71,00	12,45	531,79	ND	ND
4	71,00	12,41	522,05	ND	ND
5	80,00	12,82	521,59	ND	ND
Média Aritmética	72,80	12,64	529,41	ND	ND
Desvio Padrão	6,38	0,24	7,17	ND	ND
Mediana	71,00	12,56	529,41	ND	ND

TABELA 42 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ca75 (pós exposição QUV)

ECO Ca75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	71,00	11,58	538,20	ND	ND
2	80,00	12,22	546,55	ND	ND
3	65,00	11,59	540,47	ND	ND
4	75,00	11,99	542,59	ND	ND
5	76,00	12,14	537,76	ND	ND
Média Aritmética	73,40	11,90	541,11	ND	ND
Desvio Padrão	5,68	0,30	3,60	ND	ND
Mediana	73,40	11,90	540,47	ND	ND

TABELA 43 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Zn75 (pós exposição QUV)

ECO Zn75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	71,00	10,37	538,33	ND	ND
2	77,00	9,50	318,45	9,40	350,50
3	62,00	9,28	67,43	8,70	236,30
4	80,00	10,60	535,44	ND	ND
5	66,00	9,53	327,63	9,36	345,65
Média Aritmética	71,20	9,86	357,46	9,15	310,82
Desvio Padrão	7,46	0,59	194,24	0,39	64,58
Mediana	71,00	9,53	327,63	9,15	310,82

TABELA 44 - Resultados de ensaios mecânicos da amostra ECO Ti75 (pós exposição QUV)

ECO Ti75					
Leitura	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
1	60,00	11,67	533,05	ND	ND
2	57,00	11,96	526,70	ND	ND
3	69,00	11,61	532,77	ND	ND
4	67,00	11,66	527,66	ND	ND
5	69,00	11,54	533,08	ND	ND
Média Aritmética	64,40	11,69	530,65	ND	ND
Desvio Padrão	5,55	0,16	3,19	ND	ND
Mediana	64,40	11,66	530,65	ND	ND

As FIG. 77 a 79 mostram os resultados de módulo E, resistência no escoamento e deformação no escoamento das amostras em copoliéster alifático aromático aditivadas com os diferentes sistemas estabilizantes a 0,75 %, em massa, pré e pós envelhecimento.

FIGURA 77 - Resultados de módulo E das formulações com base em PBAT e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

FIGURA 78 - Resultados de resistência no escoamento das formulações com base em PBAT e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

FIGURA 79 - Resultados de deformação no escoamento das formulações com base em PBAT e 0,75 % de aditivação estabilizante de luz, pré e pós envelhecimento

Os resultados das medições de ensaios mecânicos para as amostras de polietileno de baixa densidade linear são apresentados na TAB. 45 e mostrados nas FIG. 80 a 82, para melhor compreensão.

TABELA 45 - Resultados dos ensaios mecânicos, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em polietileno de baixa densidade linear

	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
PE 100 STD	188,80 ± 20,49	10,72 ± 0,11	47,45 ± 21,15	ND	ND
PE UV25 STD	195,20 ± 19,99	10,67 ± 0,15	37,90 ± 1,04	ND	ND
PE Ca25 STD	184,20 ± 12,74	10,79 ± 0,13	38,00 ± 0,77	ND	ND
PE Zn25 STD	198,40 ± 26,60	10,53 ± 0,06	39,9 ± 1,00	ND	ND
PE Ti25 STD	208,80 ± 2,68	10,71 ± 0,21	46,49 ± 18,87	ND	ND
PE 100 QUV	103,00 ± 6,04	7,74 ± 0,19	61,65 ± 28,24	5,90 ± 1,47	173,47 ± 33,77
PE UV25 QUV	79,00 ± 2,12	7,44 ± 0,09	96,97 ± 3,83	ND	ND
PE Ca25 QUV	160,20 ± 15,11	10,79 ± 0,07	43,03 ± 0,99	9,34 ± 0,68	135,91 ± 8,65
PE Zn25 QUV	143,00 ± 17,00	10,30 ± 0,04	72,68 ± 26,29	7,76 ± 0,78	152,17 ± 12,21
PE Ti25 QUV	158,20 ± 14,10	10,11 ± 0,06	42,47 ± 0,99	8,47 ± 0,79	131,80 ± 14,77
PE UV75 STD	170,00 ± 23,10	10,14 ± 0,13	37,57 ± 0,93	ND	ND
PE Ca75 STD	184,60 ± 29,23	10,62 ± 0,15	38,90 ± 0,78	ND	ND
PE Zn75 STD	153,60 ± 16,23	9,96 ± 0,11	56,63 ± 22,17	ND	ND
PE Ti75 STD	150,80 ± 9,58	9,63 ± 0,38	47,81 ± 17,61	ND	ND
PE UV75 QUV	175,60 ± 26,23	10,81 ± 0,22	38,65 ± 0,97	ND	ND
PE Ca75 QUV	217,20 ± 29,24	11,41 ± 0,08	38,95 ± 2,00	10,51 ± 0,24	93,10 ± 31,48
PE Zn75 QUV	177,00 ± 5,66	10,82 ± 0,15	41,38 ± 1,00	8,41 ± 0,86	135,81 ± 22,95
PE Ti75 QUV	169,00 ± 24,03	10,51 ± 0,20	40,56 ± 1,72	7,53 ± 1,28	128,68 ± 18,56

FIGURA 80 - Resultados de módulo E, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em polietileno de baixa densidade linear

FIGURA 81 - Resultados de resistência no escoamento, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em polietileno de baixa densidade linear

FIGURA 82 - Resultados de deformação no escoamento, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em polietileno de baixa densidade linear

De acordo com os resultados mostrados nas FIG. 80, FIG. A 82, foi possível observar os efeitos da fotodegradação nas amostras PE 100 QUV (pós exposição UV) quando comparado com PE 100 STD (amostra padrão, não envelhecida). O PE 100 QUV não contém aditivação, então a radiação ultravioleta foi muito agressiva, causando o declínio de propriedades (diminuição de 45,5 % no módulo de elasticidade, 27,8 % na resistência ao escoamento e na ruptura da amostra) enquanto que o PE 100 STD padrão não apresentou quebra depois do estiramento.

Considerando o PE 100 QUV como referência de amostra após envelhecimento, as nanopartículas apresentaram aumento no módulo (55,5 % para PE Ca25 QUV, 38,8 % para PE Zn25 QUV, 53,6 % para PE Ti25 QUV; 110,87 % para PE Ca75 QUV, 71,85 % para PE Zn75 QUV e 64,08 % para PE Ti75 QUV). Estes resultados mostraram que as nanopartículas proporcionaram maior rigidez ao polímero. Em razão desta característica, observou-se maior resistência à tração e menor elongação na ruptura.

Apesar do menor resultado no módulo de elasticidade e resistência à tração, foi verificado que as amostras PE UV25 QUV e PE UV75 QUV apresentaram maior deformação sem ruptura, nas mesmas condições de teste.

As amostras embasadas em HALS tiveram um resultado mecânico (resistência no escoamento) próximo à amostra de PEBDL sem aditivos (envelhecida), contudo, as amostras não romperam após estiramento. Os compósitos com aditivo HALS (PE UV25 QUV e PE UV75 QUV) foram mais tenazes, provavelmente, este aditivo não interferiu na cristalinidade do polímero ou sua influência foi mínima.

Os resultados das medições de ensaios mecânicos para as amostras de copoliéster alifático aromático são apresentados na TAB. 46 e mostrados nas FIG. 83 a 85, para melhor compreensão.

TABELA 46 - Resultados dos ensaios mecânicos, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em copoliéster alifático aromático

	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
ECO 100 STD	77,00 ± 10,79	14,30 ± 0,08	529,47 ± 6,36	ND	ND
ECO UV25 STD	85,80 ± 7,85	14,63 ± 0,23	544,65 ± 4,66	ND	ND
ECO Ca25 STD	74,60 ± 4,62	12,10 ± 0,29	524,56 ± 3,45	ND	ND
ECO Zn25 STD	75,20 ± 11,54	12,69 ± 0,20	534,57 ± 5,13	ND	ND
ECO Ti25 STD	73,20 ± 4,09	12,62 ± 0,16	527,89 ± 4,76	ND	ND
ECO 100 QUV	48,00 ± 3,00	9,22 ± 0,41	491,46 ± 36,13	8,70 ± 0,11	462,68 ± 5,33
ECO UV25 QUV	76,60 ± 10,48	13,52 ± 0,22	514,90 ± 5,18	ND	ND
ECO Ca25 QUV	67,80 ± 8,79	11,72 ± 0,32	517,53 ± 5,30	ND	ND
ECO Zn25 QUV	65,60 ± 2,61	10,37 ± 0,40	517,63 ± 2,53	ND	ND
ECO Ti25 QUV	39,80 ± 3,56	8,83 ± 0,19	513,66 ± 6,11	ND	ND
ECO UV75 STD	77,20 ± 12,60	12,71 ± 0,23	532,66 ± 4,96	ND	ND
ECO Ca75 STD	77,80 ± 9,31	12,70 ± 0,43	535,75 ± 2,00	ND	ND
ECO Zn75 STD	74,80 ± 10,03	12,04 ± 0,26	523,04 ± 7,22	ND	ND
ECO Ti75 STD	65,60 ± 4,34	11,82 ± 0,17	537,68 ± 4,40	ND	ND
ECO UV75 QUV	72,80 ± 6,38	12,64 ± 0,24	529,41 ± 7,17	ND	ND
ECO Ca75 QUV	73,40 ± 5,68	11,90 ± 0,30	541,11 ± 3,60	ND	ND
ECO Zn75 QUV	71,20 ± 7,46	9,86 ± 0,59	357,46 ± 194,24	9,15 ± 0,39	310,82 ± 64,58
ECO Ti75 QUV	64,40 ± 5,55	11,69 ± 0,16	530,65 ± 3,19	ND	ND

FIGURA 83 - Resultados de modulo E, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em copoliéster alifático aromático

FIGURA 84 - Resultados de resistência no escoamento, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em copoliéster alifático aromático

FIGURA 85 - Resultados de deformação no escoamento, pré e pós envelhecimento em câmara QUV-B, das formulações com base em copoliéster alifático aromático

Observou-se, de forma geral, que todos os sistemas de aditivação estabilizante de luz (exceto $n\text{TiO}_2$) tiveram um efeito positivo sobre o material copoliéster alifático aromático (Ecoflex®), com diferentes desempenhos, de acordo com os resultados dos ensaios mecânicos (FIG. 83 a 85).

As amostras com aditivação do tipo HALS apresentaram o melhor balanço entre as propriedades mecânicas analisadas, contudo, este resultado apresentou maior variação entre todas as formulações.

As amostras a base de $n\text{CaCO}_3$ e $n\text{ZnO}$ apresentaram aumento no módulo de elasticidade (41,36 % para ECO Ca25 QUV e 36,67 % para ECO Zn25 QUV; 52,92 % para ECO Ca75 QUV e 48,33 % para ECO Zn75 QUV), respectivamente, quando comparadas ao padrão ECO 100 QUV. Não houve variação relevante na deformação no escoamento, contudo, verificou-se um aumento na resistência no escoamento das amostras (27,12 % para ECO Ca25 QUV e 12,47 % para ECO Zn25 QUV; 29,07 % para ECO Ca75 QUV e 6,94 % para ECO Zn75 QUV). A amostra ECO Zn75 QUV apresentou uma queda acentuada no resultado de deformação no escoamento (27,26 %), quando

comparado ao padrão e ao comportamento das demais amostras com aditivação a 0,75 %, em massa.

As amostras a base de $n\text{TiO}_2$ apresentaram desempenho inferior ao padrão em módulo de elasticidade. Esse resultado pode ser explicado pela maior formação de grupos carbonila após o envelhecimento da composição e/ou interação menor em relação à cristalinidade da amostra.

Não houve ruptura das composições aditivadas, exceto para a amostra ECO Zn75 QUV.

Para o compósito de polietileno de baixa densidade linear, considerando-se a dosagem de 0,25 % (em massa) de aditivação, a amostra a base de HALS (PE UV25 QUV) mostrou-se mais efetiva, seguida pela amostra aditivada com $n\text{ZnO}$ (PE Zn25 QUV). Os resultados das amostras aditivadas com $n\text{TiO}_2$ e $n\text{CaCO}_3$ neste percentual de aplicação não foram tão eficazes na redução de formação de grupos carbonila. Quando se avalia a dosagem de 0,75 % (em massa) de aditivação, percebeu-se um acréscimo relevante de grupos carbonilas formados a partir das amostras contendo nanopartículas. Como indicam alguns estudos, nanopartículas de ZnO e TiO_2 podem promover um efeito contrário à proteção ultravioleta em polímeros em razão da formação de grupos carbonila.

Para o Ecoflex[®], avaliando-se a dosagem de aditivação de 0,25 % (em massa), o aditivo mais efetivo na redução do índice de carbonila foi o $n\text{ZnO}$ (ECO Zn25 QUV), seguido do HALS e do $n\text{CaCO}_3$ (ECO UV25 QUV e ECO Ca25 QUV, respectivamente). O $n\text{TiO}_2$ (ECO Ti25 QUV) avaliado não apresentou desempenho que justificasse essa aplicação, pois o copoliéster alifático aromático puro apresentou desempenho superior que o respectivo polímero com o $n\text{TiO}_2$.

Resumidamente, conforme as análises realizadas, observou-se que a presença das nanopartículas no polietileno de baixa densidade linear promoveu maior rigidez ao polímero, contribuindo para um comportamento mecânico mais frágil (maior resistência à tração e menor elongação) quando comparado ao polímero de referência (PE 100 STD).

Quanto ao copoliéster alifático aromático (Ecoflex[®]), observou-se que as nanopartículas estudadas apresentaram resultados interessantes quanto ao efeito de fotoproteção do polímero (exceto $n\text{TiO}_2$). De forma geral, as amostras produzidas com aditivação a base de nano dióxido de titânio não apresentaram

desempenho adequado que justificasse sua aplicação. Para os resultados mecânicos, percebeu-se maior rigidez dos sistemas à base de nanopartículas quando comparadas ao padrão ECO 100 STD. Não houve ruptura das composições aditivadas, exceto para a amostra ECO Zn75 QUV, a qual também apresentou decréscimo no resultado de deformação no escoamento. Para o copoliéster alifático aromático (Ecoflex[®]), avaliando-se a dosagem de aditivação de 0,25 % (em massa), o sistema mais efetivo na redução do índice de carbonila foi o nZnO (ECO Zn25 QUV), seguido do HALS e do nCaCO₃ (ECO UV25 QUV e ECO Ca25 QUV, respectivamente), mantendo-se a mesma relação para as dosagens superiores (0,75 %).

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de MEV das formulações estudadas são mostradas nas FIG. 86 a 97.

FIGURA 86 - Micrografia da amostra PE 100 STD, aumento de 100x

FIGURA 87 - Micrografia da amostra PE 100 QUV, aumento de 100x

FIGURA 88 - Micrografia da amostra PE Ca75 QUV, aumento de 100x

FIGURA 89 - Micrografia da amostra PE Zn75 QUV, aumento de 100x

FIGURA 90 - Micrografia da amostra PE Ti75 QUV, aumento de 100x

FIGURA 91 - Micrografia da amostra PE UV75 QUV, aumento de 100x

FIGURA 92 - Micrografia da amostra ECO 100 STD, aumento de 100x

FIGURA 93 - Micrografia da amostra ECO 100 QUV, aumento de 100x

FIGURA 94 - Micrografia da amostra ECO Ca75 QUV, aumento de 100x

FIGURA 95 - Micrografia da amostra ECO Zn75 QUV, aumento de 100x

FIGURA 96 - Micrografia da amostra ECO Ti75 QUV, aumento de 100x

FIGURA 97 - Micrografia da amostra ECO UV75 QUV, aumento de 100x

Dentre as amostras de compósitos de polietileno analisadas por microscopia eletrônica de varredura, nenhuma apresentou fissuras.

Para o grupo de compósitos a base de copoliéster alifático aromático, a amostra ECO UV75 QUV apresentou melhores resultados superficiais, com pequenas irregularidades, sem fissurações.

3.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As micrografias de AFM das formulações estudadas que apresentaram melhores resultados mecânicos são mostradas nas FIG. 98 a 103.

FIGURA 98 - Micrografia de AFM da amostra PE 100 QUV

FIGURA 99 - Micrografia de AFM da amostra PE Ca75 QUV

FIGURA 100 - Micrografia de AFM da amostra PE UV75 QUV

FIGURA 101 - Micrografia de AFM da amostra ECO 100 QUV

FIGURA 102 - Micrografia de AFM da amostra ECO Ca75 QUV

FIGURA 103 - Micrografia de AFM da amostra ECO UV75 QUV

Comparando-se as imagens de topografia, de um modo geral, tem-se o indício de que a parte plana trata-se da resina matriz, ou seja, polietileno para as FIG. 98 a 100 e, copoliéster alifático aromático para as FIG. 101 a 103.

A amostra PE 100 QUV apresentou irregularidades superficiais características do processo de fotodegradação promovido pelo envelhecimento acelerado por QUV. O PE Ca75 QUV mostrou ondulações as quais podem representar uma fase diferenciada, enquanto que o PE UV75 QUV apontou diversas saliências dispersas e de tamanho homogêneo na superfície da amostra, indicando a presença do aditivo tipo HALS.

A amostra ECO 100 QUV evidenciou superfície com pequenas saliências características da composição do copoliéster alifático aromático. Ambas as amostras ECO Ca75 QUV e ECO UV75 QUV apresentaram ondulações heterogêneas, as quais podem ser derivadas da fase poliolefínica presente como veículo dos sistemas de aditivação utilizados.

3.9 Espectroscopia de absorção UV Visível (UV-VIS)

Os espectros de UV-VIS das formulações estudadas são mostradas nas FIG. 104 a 123.

FIGURA 104 - Espectro de UV-VIS da amostra PE 100 STD

FIGURA 105 - Espectro de UV-VIS da amostra PE 100 QUV

FIGURA 106 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Ca75 STD

FIGURA 107 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Ca75 QUV

FIGURA 108 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Zn75 STD

FIGURA 109 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Zn75 QUV

FIGURA 110 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Ti75 STD

FIGURA 111 - Espectro de UV-VIS da amostra PE Ti75 QUV

FIGURA 112 - Espectro de UV-VIS da amostra PE UV75 STD

FIGURA 113 - Espectro de UV-VIS da amostra PE UV75 QUV

FIGURA 114 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO 100 STD

FIGURA 115 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO 100 QUV

FIGURA 116 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Ca75 STD

FIGURA 117 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Ca75 QUV

FIGURA 118 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Zn75 STD

FIGURA 119 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Zn75 QUV

FIGURA 120 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Ti75 STD

FIGURA 121 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO Ti75 QUV

FIGURA 122 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO UV75 STD

FIGURA 123 - Espectro de UV-VIS da amostra ECO UV75 QUV

A espectroscopia de absorção na região ultravioleta e visível foi realizada nas amostras padrão (PE 100 e ECO 100), nas amostras com aditivação de referências (HALS) e nos nanocompósitos com 0,75 % de nanopartículas (CaCO_3 , ZnO e TiO_2).

Embora as absorbâncias maiores do que 2 não sejam quantitativamente confiáveis, todos os espectros foram relatados considerando os comprimentos de onda na faixa entre 200 e 700 nm.

Para as amostras em polietileno, observou-se que todas as nanopartículas apresentaram aumento de absorção na faixa de 360 nm. Entre as nanopartículas estudadas, o nZnO mostrou maior nível de absorção UV. Esse fenômeno pode ser atribuído à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, que é responsável pela atividade fotocatalítica (YANG *et al.*, 2010).

Para o grupo de amostras em copoliéster alifático aromático, os compósitos com nZnO e nTiO₂ apresentaram aumento na absorbância na faixa de 360 nm. As amostras contendo nCaCO₃ e HALS apresentaram aumento de absorbância na faixa de 320 nm.

Assim, conforme diversos estudos, as análises de absorção na região do ultravioleta e visível mostraram o aumento da absorbância na região de 360-380 nm para as partículas nZnO e nTiO₂, especialmente para o polietileno. Comparativamente, para as amostras baseadas no copoliéster alifático aromático, observa-se aumento da absorbância para todas as nanopartículas, contudo, mantendo-se a região de 360-380 nm para nZnO e nTiO₂ e de 320 nm para nCaCO₃ e HALS.

4 CONCLUSÕES

De forma geral, as amostras com base em polietileno apresentaram boa dispersão e distribuição, homogeneidade e manutenção das características de superfície, mesmo após envelhecimento acelerado, cujos resultados mais efetivos foram obtidos pelos sistemas HALS e nZnO. Os compósitos de copoliéster alifático aromático apontaram dispersão e distribuição boas, contudo, a utilização de *masterbatches* veiculados em base poliolefínica acarretou em ondulações na superfície das amostras, as quais sofreram mais os efeitos do envelhecimento acelerado, apresentando fissuras características.

Para o polietileno de baixa densidade linear, as formulações à base de HALS mostraram desempenho superior quando comparadas às formulações à base de nanopartículas, para todas as dosagens estudadas (0,25 % e 0,75 %).

Pelos resultados obtidos, verificou-se o potencial de aplicação de nanopartículas para fotoestabilização de copoliéster alifático aromático, em especial o nZnO, contudo, a aditivação tradicional à base de HALS ainda mostrou-se mais eficiente para esta aplicação, considerando-se o balanço de propriedades, apesar de apresentar variações maiores.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em razão da complexidade do tema, sugere-se estender novas linhas de pesquisa abordando:

- a análise comparativa da ação estabilizante de luz do dióxido de titânio nas apresentações nanométrica, micrométrica e em mistura;
- o estudo da interação das nanopartículas CaCO_3 , TiO_2 e ZnO combinadas à aditivação tradicional do tipo HALS para estabilização de poliolefínicos;
- a avaliação das nanopartículas CaCO_3 , TiO_2 e ZnO na estabilização de luz dos termoplásticos PEBD (polietileno de baixa densidade) e PP (polipropileno);
- a influência das nanopartículas na biodegradação do copoliéster alifático aromático.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science and Technology**. New York: Wiley-VCH, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Determination of Structural Features in Polyolefins and Polyolefin Copolymers by Infrared Spectrophotometry (FT-IR)**. ASTM, 2006b. (ASTM D5576-06).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials**. ASTM, 2006a. (ASTM G154-06).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics**. ASTM, 1991. (ASTM D5208-91).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**. ASTM, 2008. (ASTM D3418-08).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. ASTM, 2010. (ASTM D638-10).

BARROS, B. C.; PATRÍCIO, F. R. A.; LOPES, M. E. B. M.; FREITAS, S. S.; SINIGAGLIA, C.; MALAVOLTA, V. M. A.; TESSARIOLI NETO, J.; GHINI, R. Solarização do solo com filmes plásticos com e sem aditivo estabilizador de luz ultravioleta. **Horticultura brasileira**, v. 22, n. 2, p. 253-259, 2004.

BASF. **Tinuvin 783**. São Paulo, 2004. (Catálogo comercial).

BOLGAR, M.; HUBBALL, J.; GROEGER, J.; MERONEK, S. **Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives**. Boca Raton, FL.: CR Press, 2008.

BRASKEM. **Polietileno Linear de Baixa Densidade ML 2400N**. 2010 (Catálogo comercial).

DE PAOLI, M. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artiliber, 2008.

DESHMANE, C.; YUAN, Q.; MISRA, R. On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 452, p. 592-601, 2007.

HARPER, C.A. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. New York: McGraw-Hill, 2004.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006.

ISAAC, C. S.; BRANCIFORTE, M. C.; LOTTI, C.; LIBERMAN, S.; BRETAS, R. E. S. Propriedades mecânicas de filmes soprados de nanocompósito de polietileno de alta densidade. In: 17º CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Novembro 15-19, 2006, Foz do Iguaçu, Paraná. **Anais...** p. 3497-3505.

LI, S. C.; LI, Y. N. Mechanical and antibacterial properties of modified nano-ZnO/high-density polyethylene composite films with a low doped content of nano-ZnO. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2965-2969, 2010.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook**. New York: Springer, 2007.

MASSEY, L. **The effects of UV light and weather on plastics and elastomers**. 2. ed. New York: William Andrew, 2007.

NADDEO, C.; GUADAGNO, L.; VITTORIA, V. Photooxidation of spherilene linear low-density polyethylene films subjected to environmental weathering. 1. Changes in mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, n. 3, p. 1009-1013, 2004.

NAKAJIMA-KAMBE, T.; ICHIHASHI, F.; MATSUZOE, R.; KATO, S.; SHINTANI, N. Degradation of aliphatic-aromatic copolyesters by bacteria that can degrade aliphatic polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 11, p. 1901-1905, 2009.

OSMAN, M.; ATALLAH, A. Effect of the particle size on the viscoelastic properties of filled polyethylene. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2357-2368, 2006.

PERFIL 2014. Indústria brasileira de transformação de material plástico. Produzido por ABIPLAST. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/site/publicacoes/perfil-2014>>. Acesso em: 12 mar. 2015.

RYCHTER, P.; KAWALEC, M.; SOBOTA, M.; KURCOK, P.; KOWALCZUK, M. Study of aliphatic-aromatic copolyester degradation in sandy soil and its ecotoxicological impact. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 4, p. 839-847, 2010.

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.

SALEM, M. A.; FAROUK, H.; KASHIF, I. Physicochemical changes in UV-exposed low-density polyethylene films. ***Macromolecular Research***, v. 10, n. 3, p. 168-173, 2002.

SCHMIDT, G.; MALWITZ, M. M. Properties of polymer-nanoparticle composites. ***Current Opinion in Colloid & Interface Science***, v. 8, n. 1, p. 103-108, 2003.

TAN, F. T.; COOPER, D. G.; MARIC, M.; NICELL, J. A. Biodegradation of a synthetic co-polyester by aerobic mesophilic microorganisms. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 93, n. 8, p. 1479-1485, 2008.

WAN, W. S. ***Nanocarbonato de cálcio em PE/PP***. São Paulo, 2010. (Apresentação comercial).

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEGER, I.; DECKWER, W. D.; MULLER, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. ***Chemosphere***, 44, n. 2, p. 289-299, 2001.

YANG, R.; CHRISTENSEN, P. A.; EGERTON, T. A.; WHITE, J. R. Degradation products formed during UV exposure of polyethylene-ZnO nano-composites. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 95, n. 9, p. 1533-1541, 2010.

YANG, R.; CHRISTENSEN, P. A.; EGERTON, T. A.; WHITE, J. R.; MALTBY, A. Spectroscopic studies of photodegradation of polyethylene films containing TiO₂ nanoparticles. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 119, n. 3, p. 1330-1338, 2011.

YUAN, Q.; YANG, Y.; CHEN, J.; RAMUNI, V.; MISRA, R. D. K.; BERTRAND, K. J. The effect of crystallization pressure on macromolecular structure, phase evolution, and fracture resistance of nano-calcium carbonate-reinforced high density polyethylene. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties ***Microstructure and Processing***, v. 527, n. 24-25, p. 6699-6713, 2010.

ZEYNALOV, E. B.; ALLEN, N. S. An influence of micron and nano-particle titanium dioxides on the efficiency of antioxidant Irganox 1010 in a model oxidative reaction. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 86, n. 1, p. 115-120, 2004.

ZHAO, X.; LI, Z.; CHEN, Y.; SHI, L.; ZHU, Y. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, v. 268, n. 1-2, p. 101-106, 2007.

ZWEIFEL, H.; MAIER, R. D.; SCHILLER, M. ***Plastics additives handbook***. Munich: Hanser Publisher, 2009.