

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**POLIETILENO MODIFICADO COM PRÓ-DEGRADANTE ORGÂNICO PARA  
APLICAÇÃO EM EMBALAGENS FLEXÍVEIS**

Tamy dos Passos de Souza da Rosa

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**POLIETILENO MODIFICADO COM PRÓ-DEGRADANTE ORGÂNICO PARA  
APLICAÇÃO EM EMBALAGENS FLEXÍVEIS**

Tamy dos Passos de Souza da Rosa  
Tecnólogo em Gestão da Produção Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2019

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dra.Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

---

Dra. Alessandra Baldissera

---

Prof. Dr. André Luis Catto

---

Dra. Paula Dartora

---

Prof. Dr. Afonso Reguly  
Coordenador do PPGEM

## **DEDICATÓRIA**

“Paciência e perseverança tem o efeito mágico de fazer as dificuldades desaparecerem e os obstáculos sumirem.” (John Quincy Adams)

## AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus, pelo simples fato de estar viva e com saúde para seguir em frente sempre.
- À minha família, em especial, ao meu esposo Adilson por ter me incentivado a nunca desistir, mesmo nos momentos mais difíceis, sempre me apoiando. E aos meus filhos Kim Lucas e Maria Manoela, pelos momentos que cooperaram para que a mamãe pudesse se dedicar aos estudos.
- À minha orientadora Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Ruth Marlene Campomanes Santana pela sabedoria, orientação, dedicação e paciência, que foram fundamentais para a realização desta dissertação.
- Ao pessoal do LAPOL pela ajuda na transformação e caracterização das amostras.
- Ao IFSUL RIO-GRANDENSE campus Sapucaia do Sul, em especial a Prof<sup>a</sup>. Msc. Maria Helena Polgati Moreira por disponibilizar os equipamentos do laboratório, bem como a Maria de Fátima S. Medeiros que me auxiliou com o uso dos equipamentos.
- Ao Prof<sup>o</sup>. Msc. Carlos Eduardo Avelleda (in memoriam) pelas caracterizações das amostras realizadas no IFRS campus Farroupilha.
- Aos amigos da Braskem: Caroline, Simone, Bruna, Ananda e Mariele, pelo apoio e ajuda com informações técnicas e caracterizações das amostras.
- E por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## TRABALHOS PUBLICADOS

- ROSA, T. P. S., SANTANA, R. M. C. PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DE FILME TUBULAR DE PEBD MODIFICADO COM PRÓ-DEGRADANTE ORGÂNICO. In: **14º Congresso Brasileiro de Polímeros– 14º CBPOL**, Águas de Lindóia, SP -Brasil, 2017.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 GERAL.....	19
2.2 ESPECÍFICOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 FILMES POLIOLEFÍNICOS E SEU IMPACTO AMBIENTAL.....	20
3.2 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) .....	22
3.3 PROCESSAMENTO .....	25
3.3.1 Processamento de filmes.....	25
3.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS .....	29
3.4.1 Fotodegradação.....	32
3.4.2 Degradação mecânica.....	35
3.4.3 Degradação térmica.....	35
3.5 ADITIVOS .....	38
3.5.1 Aditivos pró-degradantes .....	39
3.5.2 Benzoína .....	43
4. MATERIAIS E METODOLOGIAS .....	44
4.1 MATERIAIS.....	44
4.2 METODOLOGIA .....	45
4.3 PROCESSAMENTO .....	46
4.3.1 Formulação.....	46
4.3.2 Extrusão dos filmes tubulares de PEBD.....	46
4.3.3 Preparação dos corpos de prova .....	48
4.4 TESTE DE DEGRADAÇÃO ABIÓTICA .....	48
4.5 CARACTERIZAÇÃO .....	49
4.5.1 Cor Lab e Opacidade.....	50
4.5.2 Brilho 60° .....	51
4.5.3 Espessura e Largura.....	52
4.5.4 Determinação da orientação dos filmes .....	52
4.5.5 Ensaio Mecânico: tração.....	53
4.5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	53
4.5.7 Análise Termogravimétrica (TGA).....	54
4.5.8 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	54
4.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	55

4.5.10	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	55
4.5.11	Reometria.....	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
5.1	ENVELHECIMENTO NATURAL.....	57
5.2	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	58
5.2.1	Propriedades ópticas.....	58
5.2.2	Brilho 60° .....	60
5.2.3	Espessura e Largura.....	61
5.2.4	Orientação dos filmes .....	65
5.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS: TRAÇÃO .....	66
5.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	69
5.4.1	DSC.....	69
5.4.2	TGA.....	71
5.5	FTIR .....	72
5.6	MEV .....	73
5.7	GPC.....	75
5.8	REOMETRIA ROTACIONAL.....	77
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	82
7.	CONCLUSÃO .....	83
8.	REFERÊNCIAS .....	85



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Comparativo da quantidade de RSU gerado entre os anos de 2016 e 2017. ....	21
Figura 2: Distribuição dos municípios com iniciativas de coleta seletiva no Brasil por região e no país como um todo. ....	21
Figura 3: Unidade estrutural de repetição química do PE. ....	22
Figura 4: Ilustração da cadeia de um PEBD. ....	24
Figura 5: Representação esquemática de um processo de extrusão. ....	25
Figura 6: Esquema ilustrativo da produção de filmes com calandra de três cilindros. ....	26
Figura 7: Detalhamento de cada um dos rolos que compõem a extrusora de filme plano. ....	27
Figura 8: Representação esquemática de uma extrusora de filme tubular. ....	28
Figura 9: Variação das propriedades mecânicas de um material plástico degradável com o passar do tempo. ....	30
Figura 10: Processos de degradação de polímeros. ....	31
Figura 11: Comparação do espectro de absorção de alguns polímeros com o espectro da luz solar na superfície da Terra (linha tracejada). PVC = poli(cloreto de vinila), PE = polietileno, PS = poliestireno, PC = policarbonato, AP = poliéster aromático, PET = poli(tereftalato de etileno), PAR = poliarilatos. ....	33
Figura 12: Reações de radicais alquila durante fotodegradação do PEBD (PH – polímero olefínico). ....	34
Figura 13: Etapas do processo de termo-oxidação (PH – polímero olefínico). ....	37
Figura 14: Principais aditivos usados em poliolefinas. ....	39
Figura 15: Modelo simplificado de degradação abiótica de PE contendo pró-degradante pela ação do oxigênio do ar, luz e/ou calor. PH: cadeia polimérica; L: ligante apropriado. ....	40
Figura 16: Esquema do mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxibiodegradáveis. ....	41
Figura 17: Análise visual das sacolas oxibiodegradáveis em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado. ....	42
Figura 18: Molécula da benzoína. ....	43

Figura 19: Fluxograma da metodologia utilizada. ....	45
Figura 20: Extrusora AX16:40 utilizada para obtenção de filme tubular. ....	47
Figura 21: Fotografia das bobinas das formulações: (a) <i>PEBD – 0</i> ; ....	47
Figura 22: Fotografia de corpos de prova para: (a) ensaio de tração com uso de cunha; (b) envelhecimento natural. ....	48
Figura 23: Fotografia das amostras expostas ao intemperismo natural. ....	49
Figura 24: Diagrama de tonalidade e saturação. ....	51
Figura 25: Ilustração da DM (direção de máquina) e DT (direção transversal) no filme. ....	52
Figura 26: Curva de viscosidade, $G'$ e $G''$ em função da frequência angular obtidas via reômetro rotacional. ....	56
Figura 27: Temperaturas diárias nos meses de <b>(a)</b> nov/2016, <b>(b)</b> dez/2016, <b>(c)</b> jan/2017 e <b>(d)</b> fev/2017. ....	57
Figura 28: Precipitações nos meses de <b>(a)</b> nov/2016, <b>(b)</b> dez/2016, <b>(c)</b> jan/2017 e <b>(d)</b> fev/2017. ....	58
Figura 29: Resultados de opacidade das amostras antes e após envelhecimento natural. ....	59
Figura 30: Resultados da análise de brilho 60° antes da exposição ao intemperismo. ....	60
Figura 31: Amostras antes do envelhecimento. ....	61
Figura 32: Comparativo entre as espessuras dos filmes das amostras. ....	62
Figura 33: Espessura filme <i>PEBD – 0</i> . ....	63
Figura 34: Espessura filme <i>PEBD – 0,5</i> . ....	63
Figura 35: Espessura filme <i>PEBD – 1,0</i> . ....	64
Figura 36: Espessura filme <i>PEBD – 1,5</i> . ....	64
Figura 37: Comparativos dos resultados de módulo, antes das amostras expostas ao intemperismo natural. ....	67
Figura 38: Comparativos dos resultados de tensão na ruptura, antes das amostras expostas ao intemperismo natural. ....	67
Figura 39: Comparativos dos resultados de alongamento na ruptura, antes das amostras expostas ao intemperismo natural. ....	68
Figura 40: Sobreposição das curvas de DSC das amostras avaliadas antes do intemperismo (2° aquecimento). ....	69

Figura 41: Sobreposição das curvas de DSC das amostras avaliadas antes do intemperismo (resfriamento).....	70
Figura 42: Curvas de TGA das amostras avaliadas antes do intemperismo natural. ....	71
Figura 43: Comparativo entre a benzoína e os espectros de FTIR após exposição das amostras ao intemperismo natural. ....	73
Figura 44: Micrografia de MEV das amostras de PEBD – 0 antes e após envelhecimento por intemperismo natural (ampliação de 500 e 1000x). ....	74
Figura 45: Micrografia de MEV das amostras de PEBD – 0,5 antes e após envelhecimento por intemperismo natural (ampliação de 500 e 1000x). ....	74
Figura 46: Micrografia de MEV das amostras de PEBD – 1,5 antes e após envelhecimento por intemperismo natural (ampliação de 500 e 1000x). ....	75
Figura 47: Comparativo entre os resultados de GPC das amostras antes de serem submetidas ao intemperismo natural.....	75
Figura 48: Comparativo entre os resultados de GPC das amostras após serem submetidas ao intemperismo natural.....	76
Figura 49: Comparativo entre os resultados de massa molar das amostras antes e após o envelhecimento.....	77
Figura 50: Viscosidade complexa das amostras antes e após expostas ao intemperismo natural.....	78
Figura 51: Curvas de $G'$ , $G''$ e varredura das amostras PEBD – 0, antes e após o envelhecimento. ....	79
Figura 52: Curvas de $G'$ , $G''$ e varredura das amostras PEBD – 0,5, antes e após o envelhecimento. ....	79
Figura 53: Curvas de $G'$ , $G''$ e varredura das amostras PEBD – 1,0, antes e após o envelhecimento. ....	80
Figura 54: Curvas de $G'$ , $G''$ e varredura das amostras PEBD – 1,5, antes e após o envelhecimento. ....	80
Figura 55: Curvas de $G'$ e $G''$ para um dado polímero, indicando como a frequência ( $\omega$ ) se desloca com a variação de massa molar (MM) e a distribuição de massa molar (DMM).....	81

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos PE.....	24
Tabela 2: Propriedades fornecidas pelo fabricante do PEBD utilizado na confecção dos filmes.....	44
Tabela 3: Propriedades fornecidas pelo fabricante da benzoína.....	44
Tabela 4: Formulação das amostras avaliadas.....	46
Tabela 5: Condições de processamento das amostras.....	47
Tabela 6: Análises para caracterização das amostras de filmes.....	50
Tabela 7: Resultados da análise colorimétrica ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ ) antes e após envelhecimento.....	59
Tabela 8: Resultados de espessura e largura das amostras avaliadas.....	62
Tabela 9: Características do processamento do filme tubular e a razão de sopro (RS).....	65
Tabela 10: Parâmetros de processamento do filme tubular e a razão de estiramento (RE).....	65
Tabela 11: Razões de sopro, de estiramento e de conformação (RC) dos filmes tubulares.....	65
Tabela 12: Resultados de módulo e tração para as amostras obtidas na DM e DT.....	69
Tabela 13: Resultados da análise térmica de DSC das amostras sem e com pró-degradante antes da exposição ao intemperismo.....	70
Tabela 14: Resultados da análise de TGA das amostras sem e com pró-degradante antes do intemperismo natural.....	71
Tabela 15: Valores calculados das massas molares médias, polidispersividade e viscosidade das amostras antes e após expostas ao intemperismo natural.....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a*	Coordenada vermelho/verde
AP	Poliéster Aromático
b*	Coordenada amarelo/azul
DM	Direção de Máquina
DMM	Distribuição de Massa Molar
DT	Direção Transversal
DTG	Termogravimetria Derivada
G'	Módulo de Armazenamento
G''	Módulo de Perda
IR	Radiação Infravermelha
IV	Índice Viscosimétrico
L*	Luminosidade
L:D	Relação de comprimento por diâmetro
M <sub>n</sub>	Massa molar numérica média
M <sub>w</sub>	Massa molar ponderal média
M <sub>z</sub>	Massa molar Z-média
MM	Massa Molar
Pa	Diferença de altura
PAR	Poliarilato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
PC	Polycarbonato
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alta Massa Molar
PEUBD	Polietileno de Ultra Baixa Densidade
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RC	Razão de Conformação
RE	Razão de Estiramento
RI	Índice de Refração
RS	Razão de Sopro
RSU	Resíduo Sólido Urbano

T <sub>c</sub>	Temperatura de Cristalização
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>m1</sub>	Primeiro aquecimento
T <sub>m2</sub>	Segundo aquecimento
UV	Ultravioleta
%X <sub>c</sub>	Percentual de cristalização
ΔH <sub>m</sub>	Valor de Entalpia de Fusão da amostra
ΔH <sub>100%</sub>	Valor de Entalpia da amostra 100% cristalina
ΔH <sub>c</sub>	Valor de Entalpia de Cristalização da amostra
η*	Viscosidade Complexa
η <sub>0</sub>	Viscosidade Zero

## RESUMO

Com o aumento do consumo de materiais plásticos ao longo dos anos, surgiu a preocupação em relação ao seu descarte, bem como a sua interação com o ambiente. Por este motivo, várias frentes de estudos surgiram, buscando opções de materiais mais sustentáveis, sejam eles obtidos através das modificações das cadeias, fontes renováveis e biodegradáveis. Esse trabalho buscou avaliar a degradação abiótica de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), aditivado com um pró-degradante de natureza orgânica, benzoína, livre de metais de transição, visando aplicação em embalagens flexíveis. Foram avaliadas quatro formulações diferentes (alterando o teor mássico da benzoína em 0%, 0,5%, 1% e 1,5%). Todas as amostras passaram pelo processo de extrusão de filme tubular. Amostras de cada formulação foram expostas a intemperismo natural na cidade de Sapucaia do Sul/RS, por um período de 3 meses (nov/16 - fev/17). Todas as amostras (antes e após a exposição ao intemperismo) foram caracterizadas através dos testes físicos, mecânicos, térmicos, químicos, morfológicos e reológicos. A incorporação da benzoína aumentou o valor de opacidade e do brilho das amostras antes da exposição, e as amostras com teor a partir de 1% de benzoína tiveram um decréscimo de seus valores de brilho 60° em aproximadamente 50%. Não houve diferença significativa em relação ao percentual de cristalinidade entre as amostras sem e com pró-degradante, bem como não apresentou mudanças em relação à estabilidade térmica das amostras avaliadas. Após a exposição ao intemperismo natural houve um decréscimo da massa molar e da viscosidade intrínseca das amostras de acordo com o aumento do teor de benzoína, tendo um maior impacto nas amostras com teor de 1%. Estes resultados indicam de que o aditivo atuou como um pró-degradante para o PEBD e que o teor ótimo foi de 1%.

## ABSTRACT

With the increase in the consumption of plastic materials over the years, concern has arisen regarding its disposal, as well as its interaction with the environment. For this reason, study fronts have emerged, searching for more sustainable material choices, either to be through the modifications of the chains, renewable sources and biodegradable. This study evaluated the low-density polyethylene (LDPE) films abiotic degradation, added to an organic nature pro-degrading, benzoin, free of transition metals (for application in flexible packaging). Four different formulations were evaluated, (altering the content of benzoin in 0%, 0.5%, 1% and 1.5%). All samples passed through the tubular film extrusion process. Samples of each formulation were exposed to natural weathering in the city of Sapucaia do Sul, RS, for a three month period (From Nov / 16 – To Feb / 17). All samples (before and after exposure to weathering) were characterized by physical, mechanical, thermal, chemical, morphological and rheological analyzes. The incorporation of benzoin increased the opacity and brightness values of the samples before exposure, and samples with a content starting from 1% benzoin had their values decreased by approximately 50% in the 60° brightness result. There was no significant difference in relation to the crystallinity percentage between the samples without and with pro-degrading, as well as no changes in relation to the thermal stability of the evaluated samples. After exposure to natural weathering, there was a decrease in molar mass and intrinsic viscosity of samples according to the increase in benzoin content, having a greater impact on samples with 1% content. These results indicate that the additive acted as a degrader for LDPE and that the optimum content was 1%.



## 1. INTRODUÇÃO

Quando surgiram, no fim da década de 1950, as sacolas de plástico eram motivo de orgulho das redes de supermercados e símbolo de status entre as donas-de-casa. Em meio século, passou de símbolo da modernidade a vilã do meio ambiente, pois as sacolas são incapazes de se decompor em curto prazo [1].

Entre 500 bilhões e 1 trilhão de sacolas plásticas são produzidas em todo o mundo anualmente. No Brasil, cerca de 1,5 milhões de sacolas são distribuídas por hora. As sacolas têm um alto custo ambiental: para sua produção são consumidos petróleo ou gás natural (ambos recursos naturais não-renováveis), água e energia, e liberados efluentes (rejeitos líquidos) e emissões de gases tóxicos e do efeito estufa. Depois de usadas, muitas são descartadas de maneira incorreta, aumentando a poluição dos mares e oceanos, podendo ser ingeridas por animais que acabam morrendo sufocados ou presos nesses descartes incorretos [2].

A maioria das sacolas plásticas encontradas nos mercados é de polietileno (PE), o que lhes confere as propriedades adequadas para seu uso, tais como resistência mecânica, inércia química e baixa densidade. Com o alto consumo desse artigo, várias frentes ambientais levantaram a questão do uso de sacolas plásticas em demasia. Em alguns municípios do Brasil, como São Paulo, a lei municipal nº15.374/2011, trata da proibição da distribuição gratuita de sacolas plásticas brancas (feitas somente com material virgem) em supermercados, além de estabelecer um critério para a composição dessas sacolas comercializáveis [3], restringindo o seu uso.

Segundo a Autoridade Municipal de Limpeza Urbana da Prefeitura de São Paulo (SP), a sacola que atende a lei municipal, tem por base regras da União Européia, dos Estados Unidos, Japão e Canadá, que incentivam o uso do bioplástico, mais sustentável. Considera-se que a partir de 44% de material renovável o artigo é um bioplástico. Em SP há um maior rigor, e a sacola precisa ter pelo menos 51% de material renovável para ser considerado um bioplástico [4].

Com essa polêmica, vários estudos surgiram em busca de materiais mais sustentáveis, e com isso, além dos materiais biodegradáveis, o uso de poliolefinas com aditivos pró-degradantes em sua formulação, contendo certos metais de transição. Estes compostos são capazes de acelerar a oxidação da cadeia polimérica e, como consequência, reduzir a massa molar do polímero e introduzir grupos

oxigenados [5]. Porém, esse tipo de aditivação com pró-degradantes ainda gera polêmica devido à questão de que o material ao se degradar, fragmenta-se e permanece no meio ambiente, agindo como transportador de metais de transição, que liberados no solo podem contaminar os alimentos cultivados e pela chuva alcançar rios e lençóis freáticos [6].

Devido a essa preocupação com a questão do contato dos metais de transição com o solo, buscam-se alternativas de pró-degradantes orgânicos, livres de metais de transição, que garantam que as propriedades dos materiais se mantenham inalteradas, ou o mínimo possível afetadas, garantindo o bom desempenho do material.

Na procura de novos aditivos de natureza não metálica, este estudo visa o uso de um pró-degradante orgânico (benzoína) a ser usado como aditivo em filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) para aplicação em sacolas, pois esse tipo de aditivo acelera a degradação abiótica do material, o tornando com propriedades semelhantes a um polímero biodegradável [7].

A escolha da benzoína se fez devido a outros estudos já realizados e mencionados na tese de doutorado da Montagna [6], no qual usaram esse composto orgânico juntamente com um co-catalisador. O diferencial nessa dissertação é que se utilizou somente o composto orgânico.

Esse trabalho se justifica por sua importância científica e ambiental, uma vez que busca avaliar uma alternativa sustentável em relação ao grande volume de resíduo sólido urbano descartado e maldisposto, que muitas vezes não passam pela atuação dos 3R's (Reduzir, Reutilizar e Reciclar), bem como a busca de um material ambientalmente benéfico à natureza.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 GERAL**

Avaliar o processo de degradação abiótica de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) aditivado com um pró-degradante de natureza orgânica, livre de metais de transição, visando aplicação em embalagens flexíveis.

### **2.2 ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos que norteiam o objetivo principal são:

- Avaliar a influência da incorporação do aditivo orgânico benzoína em amostras de filmes de PEBD, no processo de extrusão de filme tubular;
- Avaliar a influência da incorporação do aditivo orgânico benzoína nas propriedades mecânicas, físicas, térmicas e morfológicas das amostras de PEBD;
- Analisar a influência do teor do aditivo orgânico benzoína na degradação abiótica das amostras de PEBD.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 FILMES POLIOLEFÍNICOS E SEU IMPACTO AMBIENTAL**

Os filmes poliméricos poliolefínicos são produzidos para atender a demanda de embalagens, possuindo alto poder de adaptação, resistência, versatilidade e fácil manuseio, sendo inodoro e atóxico. São utilizados em diversos segmentos da indústria e comparados com outros tipos de filmes, possuem vantagens como maior resistência, transparência e brilho [8].

Entre os principais polímeros para embalagens flexíveis estão o polietileno de baixa densidade (PEBD), de baixo custo de produção e fácil processabilidade, e o polietileno de baixa densidade linear (PELBD), que apresenta melhor soldabilidade, resistência a tração e ao alongamento, melhor resistência a perfuração e melhor solda a quente do que o PEBD [9].

Ambos, PELBD e PEBD, possuem ramificações de cadeia curta, sendo a origem destas totalmente diferentes. No PEBD, as ramificações resultam do processo de polimerização via radicais livres, através de reações de transferência de hidrogênio. No PELBD as ramificações são introduzidas nas cadeias por meio da copolimerização de eteno com uma  $\alpha$ -olefina, utilizando-se catalisadores de metais de transição. Assim, as ramificações no PELBD são curtas e constantes, ao contrário das ramificações no PEBD que podem ter diversos comprimentos, sendo algumas relativamente longas [10].

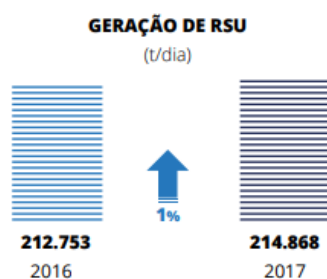
Dentre os problemas ambientais relacionados ao destino dado aos plásticos, boa parte é causada pelas embalagens. Por tratar-se de um material de baixo custo, embalagens como sacolas plásticas são oferecidas praticamente sem ônus ao consumidor. Isso chama atenção, pois no Brasil não há um sistema de gerenciamento de resíduos sólidos eficiente. Como consequência, tem-se o acúmulo dessas sacolas em aterros sanitários e lixões. Essa deposição dificulta a circulação de líquidos e gases, retardando a estabilização da matéria orgânica [11, 12].

Situação diferente vem ocorrendo em países como o Chile, onde se assinou um projeto de lei que proíbe a venda de sacolas plásticas em mais de 100 cidades e

vilarejos ao longo da sua costa, tornando-se o primeiro país da América Latina a enfrentar de maneira séria o problema que o plástico vem causando no meio ambiente. Cientistas afirmam que no futuro, nossa época será conhecida como “Plasticídio” [13].

De acordo com a Abrelpe (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), a população brasileira apresentou um crescimento na geração total de resíduo sólido urbano (RSU) de 0,75% entre 2016 e 2017 [14], como apresentado na Figura 1.

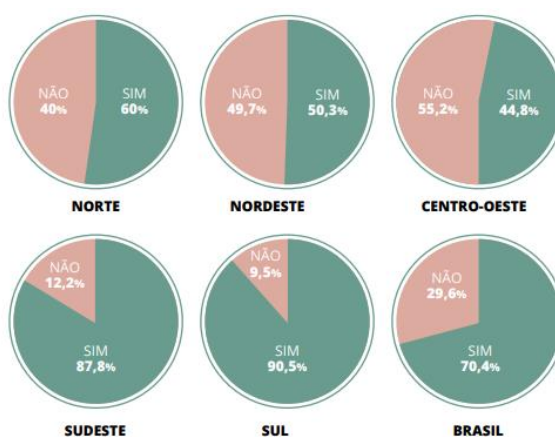
Figura 1: Comparativo da quantidade de RSU gerado entre os anos de 2016 e 2017.



Fonte: Abrelpe e Ibge [14].

Em relação à coleta seletiva no Brasil, ainda se têm muito a evoluir com muitas regiões apresentando níveis de coleta abaixo dos 70%, conforme se pode visualizar na Figura 2.

Figura 2: Distribuição dos municípios com iniciativas de coleta seletiva no Brasil por região e no país como um todo.



Fonte: Abrelpe e Ibge [14].

As regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste são as mais defasadas, impactando na avaliação geral do Brasil para um percentual abaixo dos 71%. As regiões Sudeste e Sul são os locais onde as coletas seletivas estão atingindo quase todos os municípios.

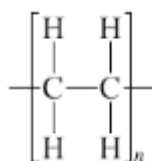
### 3.2 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

O polietileno (PE) é um polímero semicristalino, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes [15].

O PE é um material termoplástico claro esbranquiçado e translúcido, e é geralmente fabricado em finos filmes claros. Seções mais grossas são translúcidas e possuem uma aparência de cera. Com o uso de corantes, uma variedade de produtos coloridos pode ser obtida [16]. Na

Figura 3 segue a representação da unidade estrutural de repetição química do polietileno.

Figura 3: Unidade estrutural de repetição química do PE.



Existem vários tipos de PE, todos possuindo essencialmente a mesma cadeia principal de átomos de carbono; variações surgem principalmente a partir das ramificações que modificam a natureza do material. Existem muitos tipos de ramificações, que vão desde simples grupos alquila a funcionalidades de ácido e éter. Em uma menor extensão, variações surgem a partir de defeitos na cadeia principal do polímero; estas consistem, principalmente, de grupos vinila, que estão frequentemente associados com as extremidades da cadeia. No estado sólido,

ramificações e outros defeitos na estrutura da cadeia normal limitam o grau de cristalinidade de uma amostra. Cadeias que tem poucos defeitos têm um grau mais elevado de cristalinidade do que aquelas que possuem muitos defeitos [17, 18].

Conforme o empacotamento nas regiões cristalinas é maior do que o das regiões não cristalinas, a densidade global de uma resina de PE aumentará com a elevação do grau de cristalinidade. Geralmente, quanto maior a concentração de ramificações, menor a densidade do sólido [19].

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos [20]:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM ou UHMWPE)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

O PEBD teve origem na década de 1930 quando foi sintetizado pela Imperial Chemical Industries (ICI) [20], utilizando reatores de autoclave (ou tubulares), requerendo pressão de 14.500 psi (100 MPa) e uma temperatura de aproximados 300°C [16].

O PEBD contém concentrações significativas de ramificações que dificultam o processo de cristalização, resultando em densidades relativamente baixas. As ramificações consistem principalmente de grupos etila e butila em conjunto com uma longa cadeia de ramificação. Devido à natureza da polimerização a alta pressão, processo pelo qual o PEBD é produzido, as ramificações de etila e butila são frequentemente agrupadas, separadas por trechos longos de cadeia principal não ramificada. Ramificações de cadeias longas ocorrem em intervalos aleatórios ao longo do comprimento da cadeia principal. As ramificações da cadeia longa podem, elas próprias, por sua vez serem ramificadas. As numerosas ramificações características das moléculas do PEBD inibem a sua capacidade para se cristalizar, reduzindo a densidade da resina em relação aos demais polietilenos [17, 18]. Na Tabela 1 segue a descrição de algumas propriedades do PEBD.

Tabela 1: Propriedades dos PE.

PROPRIEDADES	PEBD	PEAD
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,912 – 0,925	0,940 – 0,970
Índice de Fluidez (g/10min)	0,1 - 30	0,9 – 6,0
Cristalinidade (%)	50 – 70	Até 95
Resistência à tração (x10 <sup>3</sup> MPa)	6,21 – 17,24	20 – 40
Alongamento (%)	100 – 800	50 – 1200
Módulo Elástico (MPa)	102 – 240	-
Dureza (Shore D)	40 - 50	60 – 70

Fonte: SMITH, W. F., HASHEMI, J. e COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L.C.S. [16;20].

Como se pode observar na Tabela 1, onde se pode observar as propriedades do PEBD e PEAD, o PEBD se classifica como um polímero semicristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina [21]. O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis [21]. Possui um número significativo de ramificações longas e curtas e, portanto é bastante flexível e pode ser usado em aplicações como filmes plásticos [22]. A Figura 4 representa a cadeia de um PEBD.

Figura 4: Ilustração da cadeia de um PEBD



Fonte: PRINCI, E. [22].

As ramificações do PEBD, na maioria das vezes, são tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. A presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, a temperatura de transição vítrea e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos [23, 24].



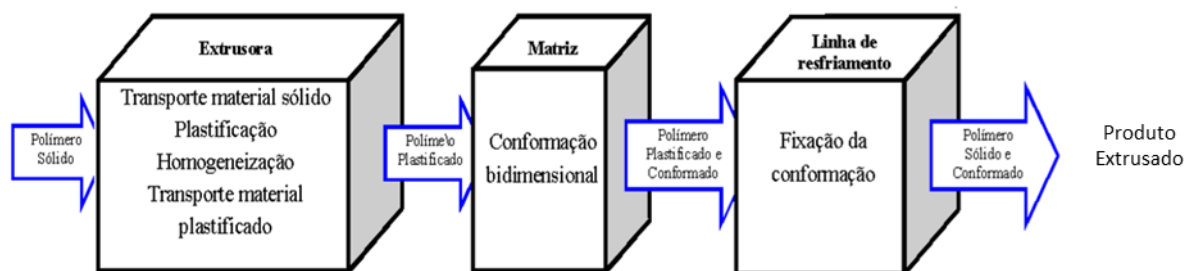
Em relação à estrutura cristalina, o PEBD, quando comparado ao polietileno linear, apresenta cristalitos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina [24].

### 3.3 PROCESSAMENTO

Aproximadamente 75% dos polietilenos são processados por extrusão na forma de filmes, laminados, revestimentos de fios e papéis, tubos e peças ocas. A relação L:D da rosca e a taxa de compressão utilizada na extrusão do polietileno é de 16:1 a 20:1, e a taxa de compressão está compreendida entre 2,5:1 e 4:1. A temperatura empregada na extrusão desse polímero, normalmente, é de 180°C a 230°C [25].

As funções da extrusora consistem em transportar material sólido, plastificar, homogeneizar e transportar material plastificado, e por fim, bombeá-lo por uma matriz. Desta forma, a extrusora funciona como uma bomba. Este bombeamento deve promover um fluxo uniforme e constante do polímero até a saída da matriz. Na matriz o material é conformado e logo após tem sua geometria fixada pelo sistema de resfriamento. [19]. A Figura 5 apresenta o processo descrito em forma de blocos.

Figura 5: Representação esquemática de um processo de extrusão.



Fonte: FERREIRA, R. L. R [19].

#### 3.3.1 Processamento de filmes

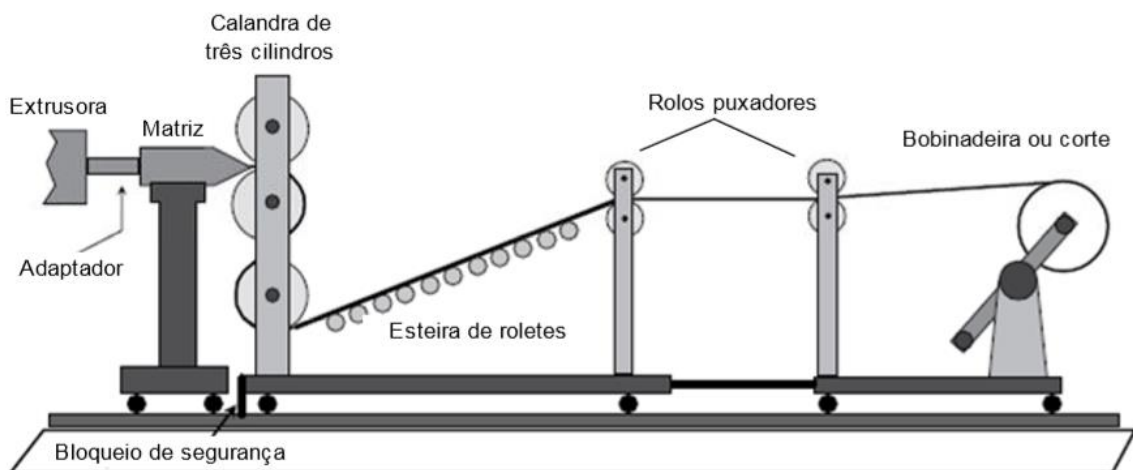
O processo de extrusão é o mais importante método de transformação de poliolefinas. Existem dois processos usuais e comumente encontrados para fabricação de filmes extrudados: extrusão plana e extrusão tubular.

O filme plano, obtido desse tipo de extrusão, é utilizado em embalagens do setor alimentício, como revestimento protetor, filme agrícola, para controle de ervas daninhas, filme de polietileno de uso geral, como uma proteção de barreira para evitar arranhões de peças durante o transporte, e muitas outras aplicações [19].

A extrusão de filme plano pode ser feita com um único material ou multicamadas (coextrusão). O processo é realizado através da extrusão do material fundido que alimenta a matriz plana de largura e espessura adequadas às dimensões finais do filme. Os filmes são normalmente resfriados através do contato com os rolos (calandras). Os mesmos são puxados e armazenados em bobinas. No final, tem-se um produto de transparência superior ao processo tubular devido à possibilidade de se fazer um resfriamento rápido do material fundido [26].

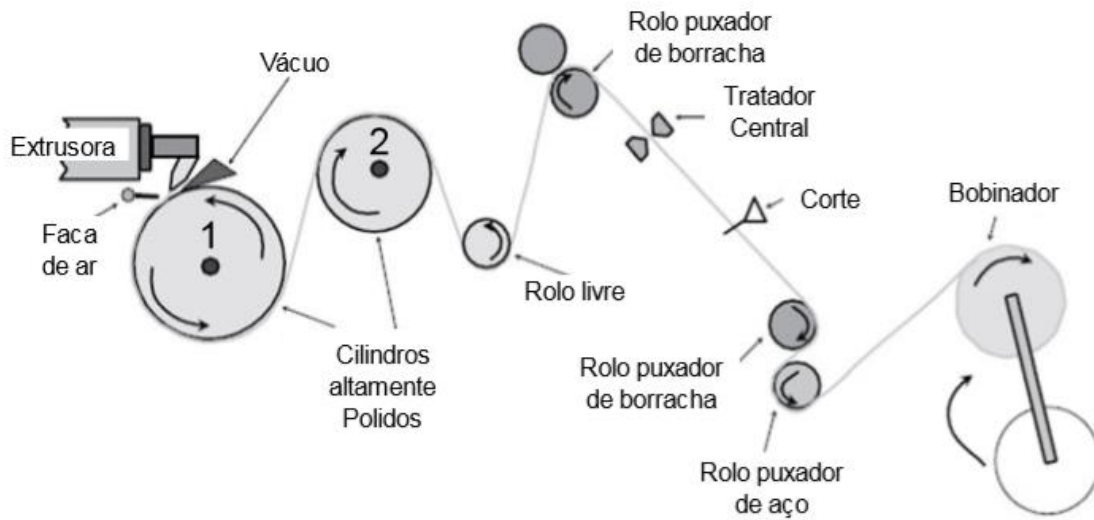
Nas Figura 6 e Figura 7 são mostradas as ilustrações dos tipos de processo de extrusão de filme plano com algumas variantes.

Figura 6: Esquema ilustrativo da produção de filmes com calandra de três cilindros.



Fonte: GILES, H.F., WAGNER, J.R., MOUNT, E.M. [27].

Figura 7: Detalhamento de cada um dos rolos que compõem a extrusora de filme plano.



Fonte: GILES, H.F., WAGNER, J.R., MOUNT, E.M. [27].

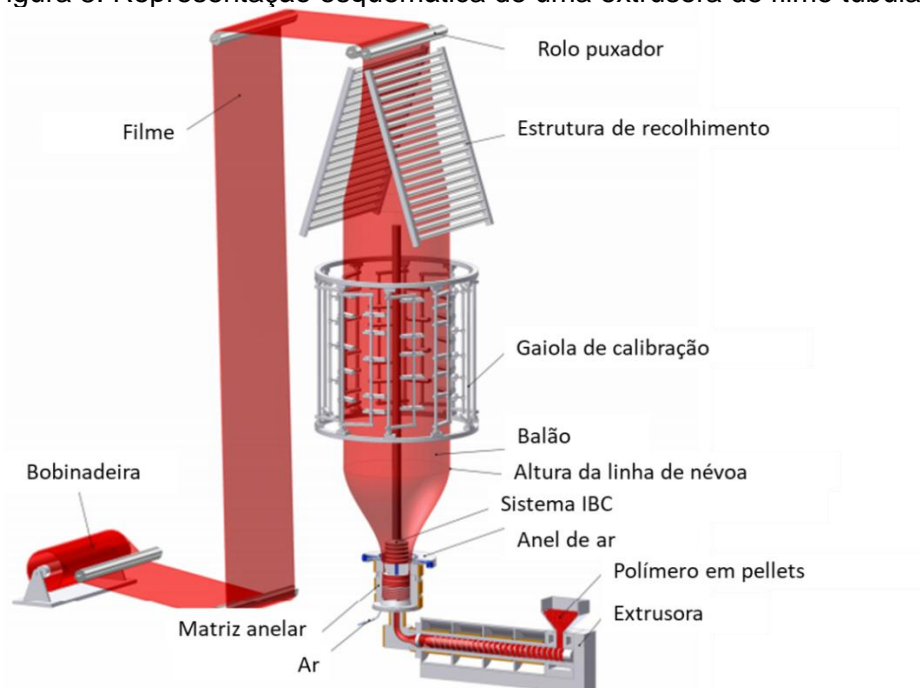
Numa linha de extrusão plana, a velocidade da linha é sincronizada para impedir que os rolos puxadores atuem com velocidade muito maior que a dos cilindros de calandragem, conferindo orientação molecular ou tensão excessiva entre a calandra e os rolos puxadores [19].

Um dos maiores problemas do processo de extrusão de filmes plásticos planos é o controle de espessura que geralmente é feito através da regulação da velocidade do rolo de tração, combinado com outros fatores (por exemplo: vento para resfriamento da massa na saída da extrusora, alinhamento da matriz e densidade do polietileno). É considerada normal uma variação de espessura entre diversos pontos de um mesmo filme, entretanto, ainda não existe uma normatização da variação da espessura aceitável [28].

Em comparação com o filme tubular soprado, a variação de espessura no filme plano, com ajuste automático da matriz, é de  $\pm 1$  a 2%, enquanto no filme tubular soprado é normalmente de  $\pm 3$  a 4% [19].

O filme tubular é obtido pelo processo de extrusão, sendo que para a sua obtenção, a moldagem se dará através de uma matriz anelar, onde o polímero passará em sua forma fundida e seguidamente será soprado; posteriormente será tracionado por um conjunto de rolos puxadores, atribuindo ao polímero a forma de um balão [29]. A Figura 8 ilustra uma extrusora tubular e suas partes fundamentais.

Figura 8: Representação esquemática de uma extrusora de filme tubular.



Fonte: KOLARIK, R. [30].

A forma como o filme é extrudado, estendido e solidificado por arrefecimento, tem influência direta nas propriedades finais como brilho, resistência mecânica e espessura [31, 32].

A orientação das moléculas de polímeros amorfos ou semicristalinos tende a ser preferencialmente dispostas na direção do maior esforço (direção da máquina) e após a solidificação do fundido estas moléculas permanecem com a orientação inicial, embora ocorra uma leve relaxação. Esta orientação molecular eleva a resistência à tração. Em contrapartida, na direção transversal à preferencial, a resistência à tração é muito inferior. Além disto, a resistência ao impacto também fica muito baixa. Para filmes que exigem boa resistência ao impacto, as orientações precisam ter um bom equilíbrio em ambas as direções, o que produz filmes de excelentes características físicas e morfológicas [33, 34].

O filme tubular quando comparado ao filme plano apresenta algumas propriedades [19]:

- Melhor equilíbrio das propriedades entre a direção da máquina e a direção transversal;
- Uma matriz pode processar muitas larguras diferentes, sem usar corredeiras ou realizar cortes significativos no produto;
- Menor resíduo, sem remoção de refiles das bordas;

- O custo do equipamento é aproximadamente 50% menor do que o de uma linha de filme plano.

### 3.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação é uma reação química que leva a cisão das cadeias poliméricas, podendo ser causada por diferentes tipos de agentes físicos e químicos, e pode modificar irreversivelmente as propriedades dos materiais poliméricos [35]. É um processo degradativo que nem sempre pode ser considerado danoso às propriedades dos materiais, pois podem representar uma alternativa ambiental e tecnológica viável para o gerenciamento de resíduos em geral [36 - 38].

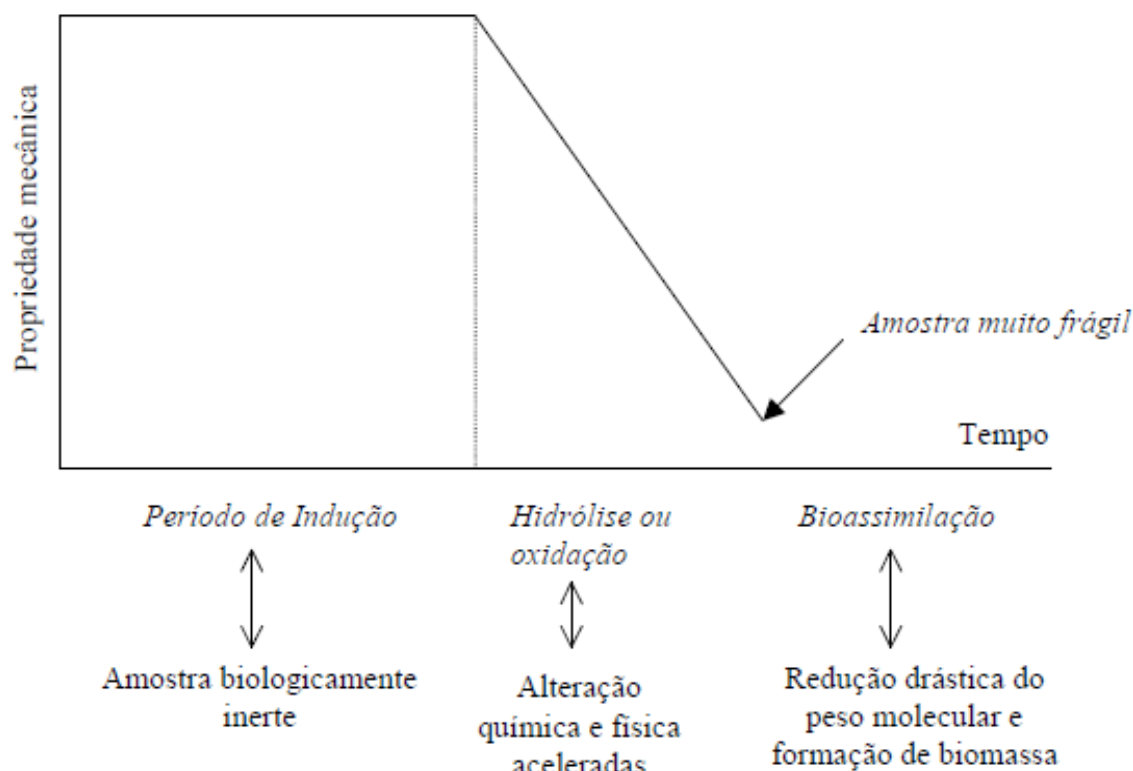
É um processo físico-químico que depende de quatro fatores: condições ambientais, tipo do polímero, condições históricas de processamento e estrutura do polímero [35, 39, 40].

Segue algumas reações químicas que podem ocorrer [41]:

- Cisão da cadeia principal;
- Reticulação;
- Formação de diferentes grupos químicos provenientes das reações de oxidação, causando modificações na coloração do produto;
- Degradação ou eliminação de aditivos presentes no polímero.

A degradação dos polímeros pode ocorrer por ação de fatores físicos ou químicos (abiótica) ou por ação de micro-organismos (biótica). Poliolefinas ou cadeias contendo ligações C-C degradam-se por um mecanismo de oxidação, enquanto que polímeros contendo heteroátomos (tais como O e N), como poliésteres, amido e celulose, sofrem hidro-biodegradação [5]. Na Figura 9 apresentam-se as etapas do processo [42].

Figura 9: Variação das propriedades mecânicas de um material plástico degradável com o passar do tempo



Fonte: SCOTT, G. [42].

No período de indução, as propriedades mecânicas não sofrem alterações, suportando satisfatoriamente as tensões impostas enquanto está sendo utilizado. Neste período, os aditivos antioxidantes estão atuando e sendo consumidos. Além disso, nestas condições, não há ataque biológico, pois as ligações covalentes são de alta energia e a cadeia polimérica ainda é muito resistente [5].

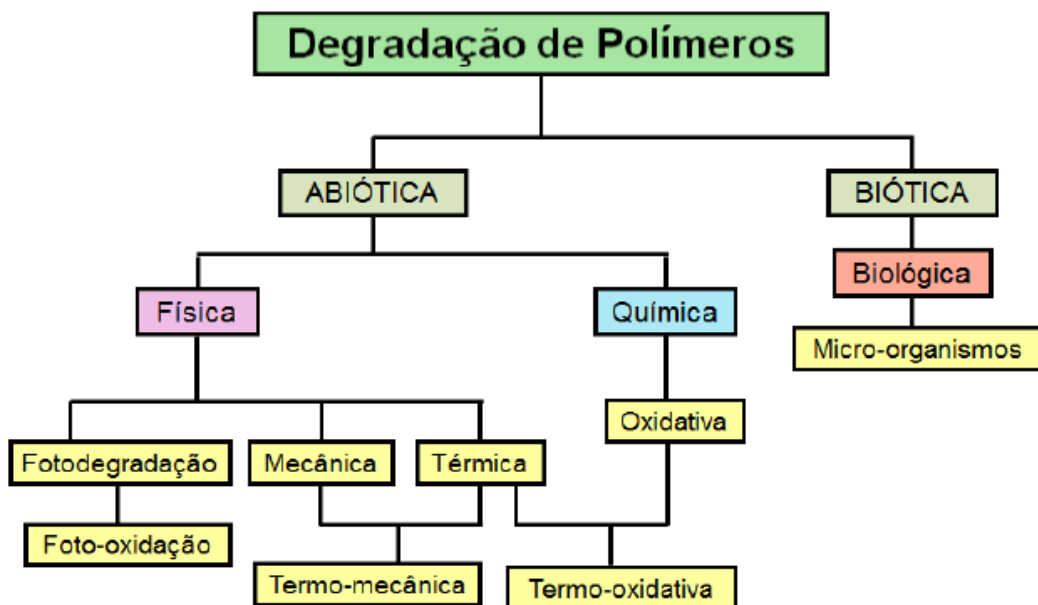
No segundo estágio, com a ocorrência da oxidação, o polímero sofre desintegração física até tornar-se muito frágil, com perda significativa das propriedades, tendo sua função comprometida. Finalmente, no terceiro estágio, com a ocorrência da oxidação e diminuição da massa molar, dá-se a assimilação biológica dos fragmentos gerados. Embora não haja dados científicos sobre o tempo de indução, é provável que, quanto maior a quantidade de aditivo pró-degradante e menor a de antioxidante do polímero, menores serão os tempos de duração do primeiro e segundo estágios [5].

Os diferentes tipos de degradação dos polímeros podem ser analisados pelos seguintes aspectos [43]:

- Em relação à severidade da degradação, esta poderá ser superficial ou estrutural;
- Em relação aos mecanismos gerais das reações de degradação, esta poderá ocorrer com e sem a cisão da cadeia principal dos polímeros;
- De acordo com a atuação dos agentes de degradação, esta poderá ter como causa o processamento do polímero, condições de uso do polímero/produto ou após o uso do material polimérico;
- Por fim, em relação aos agentes ou fatores causadores da degradação polimérica, esta poderá ocorrer pela ação de agentes físicos (radiação solar, temperaturas, atrito mecânico); agentes químicos (água, ácidos, bases, oxigênios, solventes, ozônio e outros poluentes atmosféricos) e biológicos (micro-organismos, tais como fungos e bactérias).

As reações de degradação dos polímeros podem ser classificadas como abiótica e biótica, conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10: Processos de degradação de polímeros.



Fonte: MONTAGNA, L.S [6].

A degradação abiótica consiste nos mecanismos de degradação térmica, oxidativa, fotodegradação e química, que podem ser avaliadas de acordo com várias técnicas, dentre as quais podem ser destacados os ensaios de exposição ao intemperismo natural e acelerado [6].

A degradação biótica é um processo relacionado à degradação de um determinado material sob ação de micro-organismos como bactérias, fungos e algas. Como resultado dessa degradação, tem-se a formação de água, dióxido de carbono, metano, componentes celulares microbianos, sais e biomassas. A biodegradação é um processo natural que pode ocorrer principalmente em solos ou água, e pode ocorrer em condições aeróbicas (com a presença de oxigênio) ou anaeróbicas (sem a presença de oxigênio) [44, 45].

A degradação abiótica se subdivide em física e química. Abaixo segue a explanação sobre alguns dos fenômenos que ocorrem durante esse tipo de degradação.

### **3.4.1 Fotodegradação**

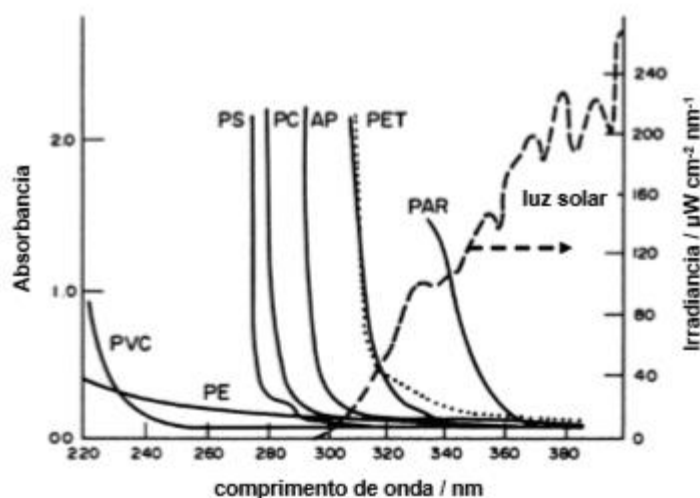
Os termos fotodegradação e foto-oxidação referem-se aos processos que envolvem a absorção de radiação UV pelo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio [41]. Os problemas da fotodegradação têm aumentado com o crescente uso de polímeros em aplicações exteriores aliado à necessidade de redução de custos com aditivos foto estabilizantes [46].

Nos polímeros existem dois tipos de sistemas que absorvem luz, ou dois tipos de cromóforos: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos estão presentes na cadeia da macromolécula, ou seja, o polímero possui em sua estrutura grupamentos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de ondas abrangidas pelo espectro solar ou pelo espectro das lâmpadas usadas em iluminação artificial. Os extrínsecos são os causadores dos processos de iniciação fotoquímica que ocorrerão em polímeros, são contaminações ou defeitos na cadeia que absorvem luz na região do espectro solar [47].

Na Figura 11 pode-se observar um comparativo entre os espectros de absorção de alguns polímeros.



Figura 11: Comparação do espectro de absorção de alguns polímeros com o espectro da luz solar na superfície da Terra (linha tracejada). PVC = poli(cloreto de vinila), PE = polietileno, PS = poliestireno, PC = policarbonato, AP = poliéster aromático, PET = poli(tereftalato de etileno), PAR = poliarilatos.



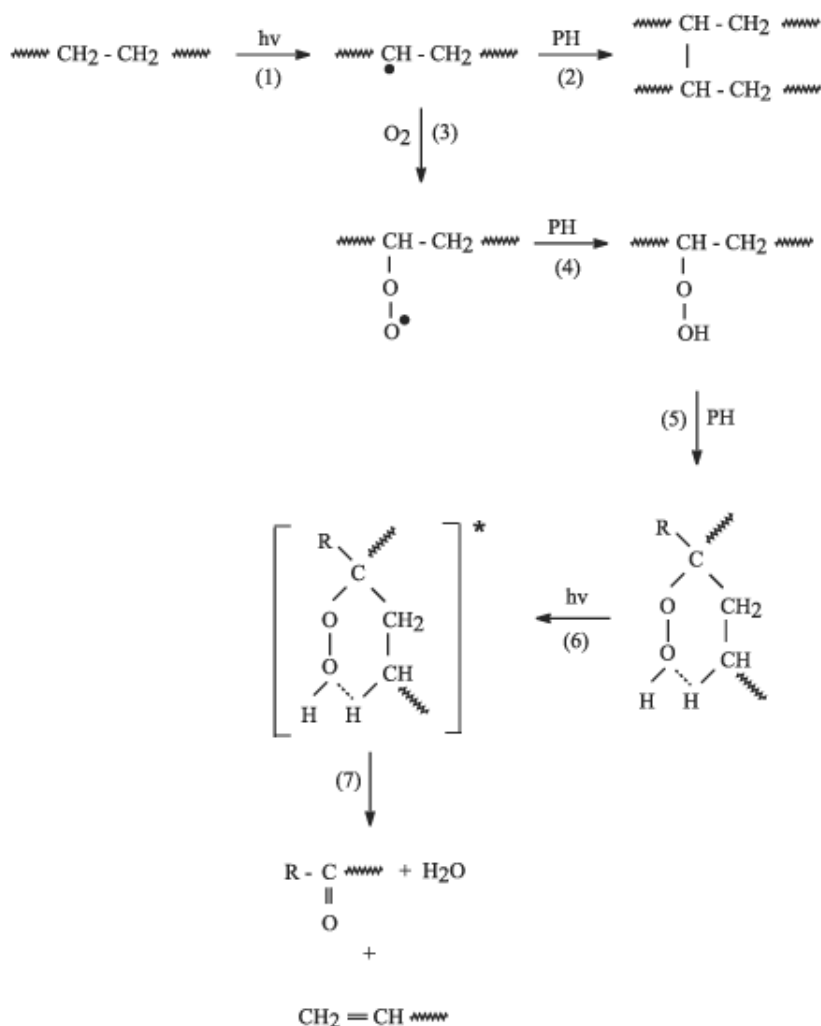
Fonte: PAOLI, M.A [47].

Observando o polietileno (PE) na Figura 11, pode-se dizer que o mesmo não produz nenhuma transição eletrônica na região do espectro solar. Certamente a degradação fotoquímica é causada por cromóforos extrínsecos, porém essas contaminações estão em concentrações tão baixas, que não podem ser detectadas pelos métodos analíticos conhecidos hoje [47].

Acredita-se que a fotodegradação provocada por irradiação UV ocorra, sobretudo, nas regiões não cristalinas; a principal razão disso é que o oxigênio requerido para a fotodegradação difunde-se facilmente na região amorfa, e tem dificuldade de penetração no interior dos cristais [41].

O PEBD apresenta em alguns níveis de degradação uma eficiência nas reações de reticulação superior às de cisão de cadeia, conforme mostrado na Figura 12.

Figura 12: Reações de radicais alquila durante fotodegradação do PEBD (PH – polímero olefínico).



Fonte: FECHINE, GJM; SANTOS, JAB; RABELLO, MS [46].

Esses níveis de degradação são formadas principalmente na ausência de oxigênio (reação 2, Figura 12), onde os radicais alquila secundários são suficientemente estáveis para que ocorra uma recombinação. A cisão de cadeia do PEBD através das reações de fotólise dos hidroperóxidos também gera grupos carbonila (reação 5, Figura 12) [46].

A investigação da degradação foto-oxidativa de polímeros é um dos principais elementos que subsidiam o desenvolvimento do produto e sua expectativa de vida útil. Nesse tipo de investigação utilizam-se a exposição no ambiente natural e a exposição simulada, realizada em laboratório. Nas exposições em laboratório, as variáveis mais

importantes são tipo de fonte geradora de radiação ultravioleta, intensidade de radiação, temperatura, umidade e ciclos térmicos [48, 49].

A variabilidade dos elementos da natureza é o aspecto que mais dificulta a simulação da fotodegradação em laboratório, onde geralmente se utilizam condições padronizadas e controladas. Algumas tentativas de encontrar uma equivalência entre exposições naturais e artificiais foram realizadas e relatadas na literatura, mas ainda carece de um número maior de estudo [46, 50-51].

### **3.4.2 Degradação mecânica**

A iniciação da degradação de polímeros por esforço mecânico, ou por aplicação de uma tensão mecânica, é uma questão com um sentido bastante amplo, pois compreende desde os fenômenos de fratura, o processamento, até as modificações químicas induzidas pela tensão mecânica ou por cisalhamento combinado com reação química (extrusão reativa). Na fratura a frio o material é submetido apenas à tensão mecânica. No processamento, o esforço mecânico é aplicado ao mesmo tempo que o aquecimento, ou seja, é aplicado ao polímero fundido. Na extrusão reativa, associa-se ao aquecimento a tensão mecânica e um reagente químico [47].

A degradação mecânica pode ser representada de forma genérica pelas mudanças químicas induzidas por esforços de cisalhamento, independentemente da temperatura. Seu efeito inicial é a geração de macro radicais livres, onde a combinação destes com  $O_2$  produzem radicais peroxila e inicia o processo de auto-oxidação, através da cisão- $\beta$  ou da recombinação dos macro radicais, causando a reticulação. Dependendo da estrutura química do polímero, o esforço mecânico poderá também provocar uma despolimerização [47].

### **3.4.3 Degradação térmica**

O limite da degradação térmica situa-se no ponto em que as vibrações dos segmentos adquirem tal amplitude que rompem as ligações inter-atômicas. Cadeias

mais rígidas resistirão a essas vibrações mais fortes e será preciso uma temperatura mais alta para que ocorra a degradação térmica [52].

As interações inter e intra moleculares irão afetar fortemente a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero, e isso está relacionado com a condutividade térmica, que é a forma como o calor é transportado pela massa polimérica. A eficiência desse transporte de calor favorecerá a degradação térmica [47].

Outro fator que afeta é o grau de cristalinidade e a forma como a fase cristalina se localiza no material polimérico depois de processado. Espera-se que um polímero com baixo grau de cristalinidade tenha um maior grau de envelhecimento com o aumento da massa molar ou com o aumento do número de ramificações na cadeia. Maior envelhecimento levará a uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e uma menor dissipação da energia térmica, com maior probabilidade de quebra de ligações químicas [47]. A resistência térmica dos materiais poliméricos é influenciada por diversos fatores, os quais podem ser classificados como químicos e físicos [53].

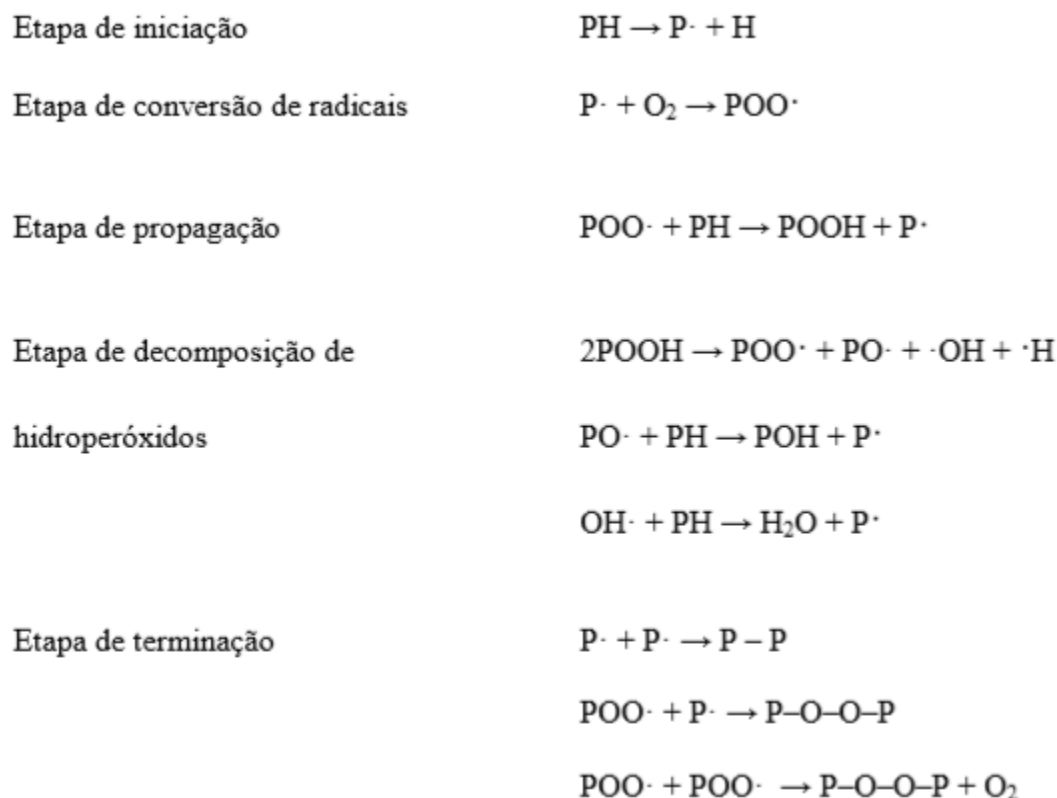
A termo-oxidação é um processo que também pode ocorrer no polímero quando este se encontra em temperaturas elevadas, em uma atmosfera contendo oxigênio. Em geral, esse tipo de processo degradativo se dá durante o processamento do polímero conjuntamente com a degradação termomecânica, que é causada pelas tensões de cisalhamento presentes no processamento [41].

Em processos termo-oxidativos, a degradação abiótica aumenta com o aumento da temperatura [54, 55] e com a pré-exposição das amostras à radiação UV, e quanto maior a pré-exposição, maior a termo-oxidação, mesmo na ausência de luz [56, 57].

Jakubowicz, Yarahmadi & Petersen [58], com a finalidade de relacionar os parâmetros temperatura,  $O_2$  e produtos de baixa massa molar durante a degradação termo-oxidativa de filmes de PE contendo aditivos pró-degradantes, propuseram que a temperatura é o fator de maior importância na taxa de degradação termo-oxidativa dos materiais. A concentração de  $O_2$  não apresenta uma importância significativa.

A Figura 13 apresenta as etapas do processo de termo-oxidação, considerando que o PH é um polímero olefínico.

Figura 13: Etapas do processo de termo-oxidação (PH – polímero olefínico).



Fonte: PETERSON, J.D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C.A. ALLEN, N.S.; EDGE, M. [59, 60].

A etapa de iniciação ocorre por cisão homolítica das ligações covalentes dos polímeros, na cadeia principal ou não, havendo a formação de macroradicaís ( $P\cdot$ ) que são altamente reativos. Esta etapa pode ocorrer pela ação da temperatura, mas fotólise também pode desencadear o processo, além de radicais geradores. Os macroradicaís, na presença de oxigênio, formam radicais peróxi ( $POO\cdot$ ) que reagem novamente com o polímero gerando hidroperóxidos ( $POOH$ ) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos instáveis e se decompõem facilmente, dando sequência às reações de oxidação. Os radicais hidróxi ( $OH\cdot$ ) gerados na etapa de decomposição também são eficientes abstratores de hidrogênio e conseguem atacar a cadeia do polímero introduzindo novos radicais no sistema [5].

As reações de oxidação terminam pelo acoplamento de dois radicais livres (etapa de terminação), podendo ou não formar produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas reações também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos, apenas os compostos  $POH$  e  $P-P$  são estáveis [5].

Longos períodos de exposição à temperatura elevada causam efeitos danosos sobre as propriedades mecânicas e térmicas, bem como na morfologia superficial, devido à degradação térmica. Com o aumento do tempo de envelhecimento, observa-se um aumento na cristalinidade, na massa molar, nas cisões de cadeias, nas hidroxilas, nas carbonilas, e/ou nos grupos vinil, além de fissuras superficiais [61].

O equilíbrio entre degradação abiótica oxidativa e o desempenho mecânico durante a vida útil pode ser administrado através da quantidade e tipo de agente pró-degradante e/ou estabilizante utilizados na formulação do material polimérico [56, 62-63].

### **3.5 ADITIVOS**

O termo aditivo é empregado para designar substâncias que, aplicadas geralmente em pequenas quantidades (de 0,1% a 2%), alteram as propriedades de um determinado polímero, facilitando o seu processamento e melhorando algumas das propriedades físicas, químicas ou elétricas do produto final [64].

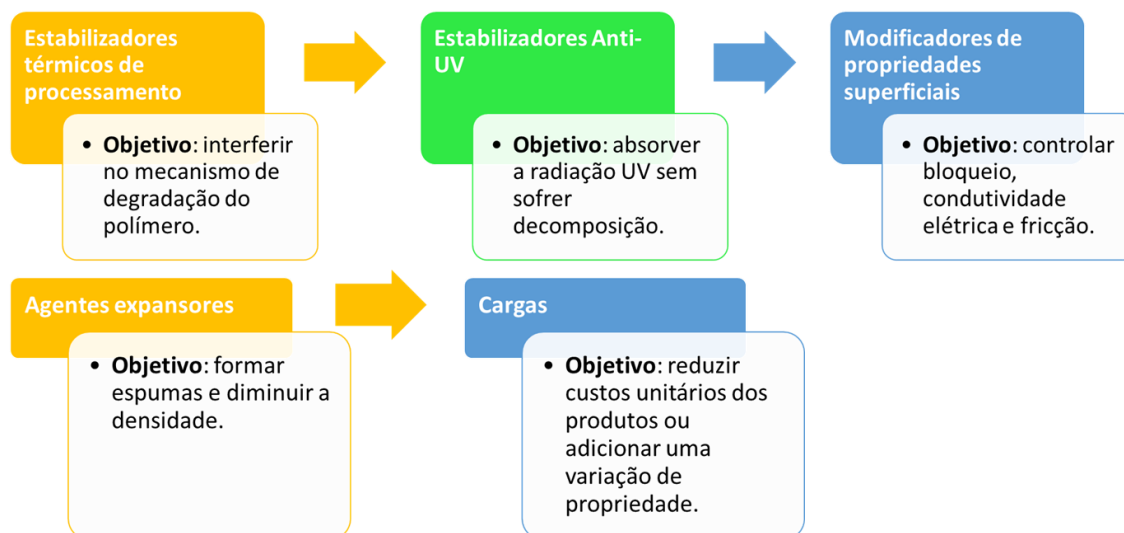
Para garantir que a opção de aditivo escolhida seja adequada, é importante relacionar a escolha dos compostos e aditivos com as funções e propriedades dos itens a serem produzidos, e as condições de processamento nas etapas de transformação [64].

Os PE incorporam normalmente diversos tipos de aditivos, uns presentes desde o estágio da produção, outros introduzidos mais tarde, durante as operações de transformação, com o propósito de melhorarem ou inovarem algumas das suas características. Os diversos tipos de aditivos utilizados em poliolefinas são geralmente classificados de acordo com a sua função específica, tais como [5]:

- Estabilizadores térmicos de processamento;
- Estabilizadores anti-UV;
- Modificadores de propriedades superficiais;
- Agentes expansores;
- Agentes ignífugos;
- Cargas.

A Figura 14 descreve os principais aditivos usados em poliolefinas, indicando o objetivo.

Figura 14: Principais aditivos usados em poliolefinas.



Como se pode observar, todos os tipos de aditivos mencionados referem-se à proteção do polímero, a ganhos de propriedades, etc. Porém, existem aditivos que fazem o efeito contrário, que é de acelerar as perdas de propriedades, propiciando uma vida mais curta ao polímero (em alguns casos), como é o caso dos aditivos pró-degradantes.

### 3.5.1 Aditivos pró-degradantes

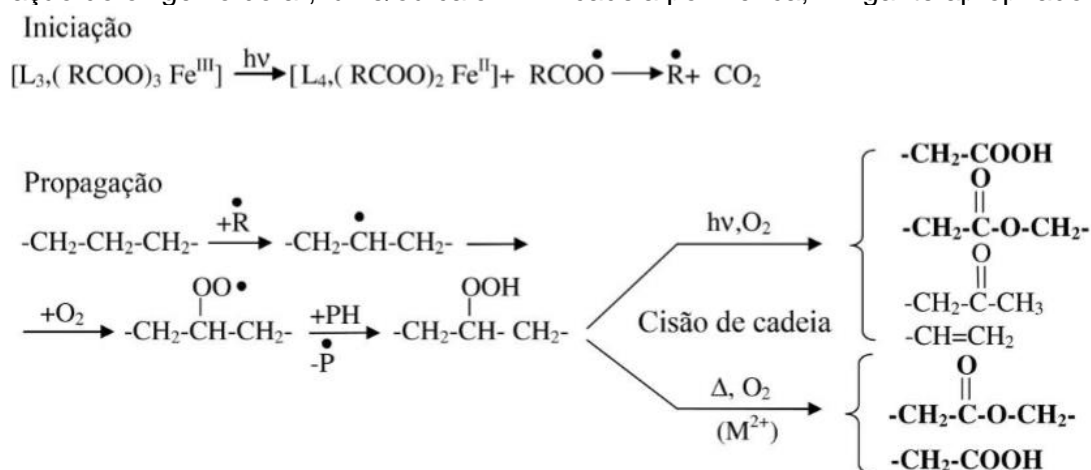
Os aditivos pró-degradantes são compostos que, quando adicionados num polímero ou resina, provocam sua degradação oxidativa acelerada, sob a ação da radiação UV, do calor e de tensões mecânicas. Tais substâncias provocam a quebra da cadeia em fragmentos menores e “ricos” em grupos oxigenados, os quais podem ser biodegradados por um grande número de enzimas. Os aditivos pró-degradantes são adicionados em forma de concentrados ou “masterbatches” durante o processamento de filmes de resinas poliolefinicas [5].

Esses aditivos podem ser: oxibiodegradáveis (que contém metais de transição) ou orgânicos (livres de metais de transição).

Os plásticos oxibiodegradáveis são plásticos oriundos do petróleo que foram misturados com aditivos para fazer o material se degradar com o tempo. Esses aditivos usam íons metálicos para criar elos fracos nas cadeias dos polímeros que oxidam para criar plásticos quebradiços, reduzindo o plástico visível. Os produtos oxibiodegradáveis quebram através da exposição à luz e ao oxigênio, e se tornam apenas materiais degradáveis, não biodegradáveis, pois a perda é simplesmente das propriedades físicas e não inclui necessariamente a quebra real da cadeia ou monômero do polímero [66].

A Figura 15 mostra o processo simplificado de degradação abiótica do PE contendo pró-degradante.

Figura 15: Modelo simplificado de degradação abiótica de PE contendo pró-degradante pela ação do oxigênio do ar, luz e/ou calor. PH: cadeia polimérica; L: ligante apropriado.



Fonte: KOUTNY, M.; LEMAIRE, J.; DELORT, A-M [67].

A incorporação de aditivos pró-degradantes na cadeia do PE inicia a degradação do polímero pela formação de radicais livres, os quais reagem com o O<sub>2</sub> molecular para criar peróxidos e hidroperóxidos. Os peróxidos e hidroperóxidos formados atuam como iniciadores da auto-oxidação do PE e participam dos mecanismos de oxidação, levando a reações em cadeia via radical livre e finalmente à oxidação do polímero [68].

Pelo fato de os pró-degradantes e o O<sub>2</sub> molecular estarem presentes exclusivamente na região amorfa do polímero, a oxidação ocorre nesta região, enquanto a zona cristalina permanece intacta [67].

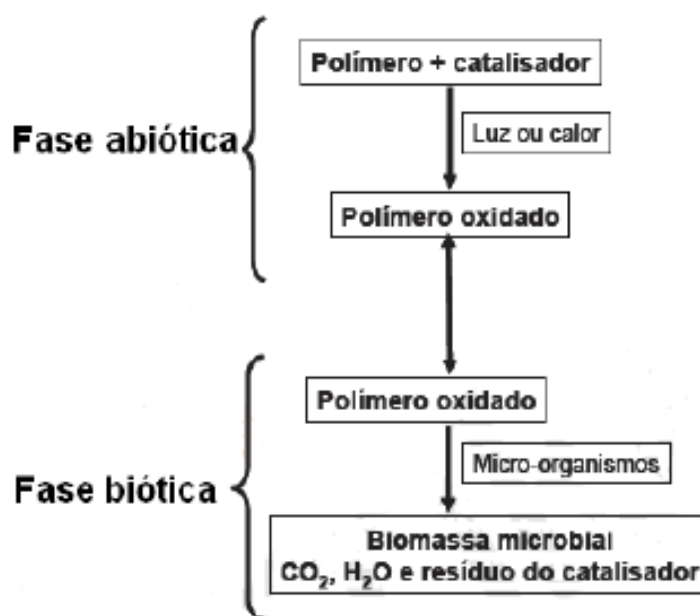
Os filmes plásticos oxibiodegradáveis sofrem duas etapas de degradação, uma abiótica acelerada pelo catalisador e uma biótica na presença de micro-organismos



(Figura 16). A duração da fase abiótica pode ser controlada usando uma relação adequada de catalisador e aditivos anti-oxidantes [47].

O pré-envelhecimento ocasionado pela exposição do PE a luz ou ao calor é um precursor abiótico essencial para a biodegradação e a rápida bio-assimilação por micro-organismos termofílicos dos produtos oxidados de baixa massa molar. Uma ampla faixa de produtos da oxidação, biodegradáveis são formados pelo processo abiótico de peroxidação [69]. A Figura 16 mostra como ocorre o mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxibiodegradáveis.

Figura 16: Esquema do mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxibiodegradáveis.



Fonte: PAOLI, M.A [47].

De acordo com Figura 16, o que ocorre é uma aceleração da degradação na presença de luz, havendo uma redução da massa molar de amostras de PE em uma escala de dias, usando fontes artificiais de luz em experimentos de laboratório sob condições controladas de temperatura, pH e umidade [70].

Essa redução da massa molar é acompanhada da formação dos grupos químicos resultantes do processo oxidativo: ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, lactonas, etc. No entanto, não há uma conseqüente redução da massa molar quando esses fragmentos pré-degradados são ensaiados com diversas cepas de micro-organismos, ou seja, a massa molar permanece constante depois da exposição do polímero degradado aos diferentes tipos de micro-organismos por 6 semanas. Há crescimento das colônias de micro-organismos na superfície dos corpos de prova,

mas a massa molar do polímero permanece praticamente inalterada. O que permite concluir que os catalisadores oxibiodegradáveis realmente levam as amostras dos filmes de polietileno a um estágio de degradação que permita a sua biodegradação [47].

A Figura 17 ilustra o efeito do envelhecimento sobre as amostras oxibiodegradáveis com o decorrer do tempo.

Figura 17: Análise visual das sacolas oxibiodegradáveis em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado.



Fonte: Amaral, F; Mazur, L.P.; Lope, R.V.V; Pezzin, A.P.T.; Schneider, A.L.S. [12].

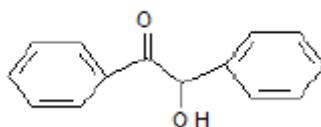
Um dos processos que existem atualmente no mercado é a produção de grânulos de plástico modificado para produzir filmes plásticos biodegradáveis, envolvendo a composição de carboidratos com aditivos poliméricos a temperaturas elevadas e a granulação numa extrusora projetada para essa finalidade. Outro processo é o de produção de filmes plásticos fotodegradáveis e biodegradáveis que envolve uma composição de carga plástica para preparar filmes plásticos que contém pós de óxidos inorgânicos e uma resina polimérica [71].

Patentes sobre o uso de agentes pró-degradantes em poliolefinas fazem referência a uma blenda polimérica que torna o polímero degradável e compostável, podendo conter metais como cobalto, cério, ferro e manganês, entre outros. [72-74].

### 3.5.2 Benzoína

Benzoína é uma hidroxicetona ligada a dois grupos fenila (Figura 18). É um sólido cristalino branco a temperatura ambiente. É obtida a partir do benzaldeído, ou seja, não ocorre na natureza e não deve ser confundida com a resina de benzoína que é obtida naturalmente de árvores presentes em países do continente asiático [76, 77].

Figura 18: Molécula da benzoína.



Pode ser utilizada como um aditivo pró-degradante orgânico, se diferenciando dos encontrados atualmente no mercado, a sua maioria com metais de transição na formulação. A benzoína funciona como um catalisador no processo para degradação do polímero [75].

Existem estudos e patentes para obtenção de polímeros biodegradáveis livres de pró-degradantes metálicos, em que o processo consiste na incorporação ao polímero de um composto orgânico oxidante contendo grupos derivados do 1,2 oxi-hidroxi por diferentes mecanismos de mistura, como extrusão ou dissolução do polímero em solvente orgânico [75, 78].

A mistura de um co-catalisador com o catalisador forma um pró-degradante orgânico que pode ser adicionado em materiais poliméricos, especialmente em poliolefinas, tornando-os degradáveis em condições adequadas para a sua fragmentação, e sendo aplicado em artefatos de curta vida útil, no qual se torna uma alternativa atraente e imprescindível para amenizar a geração de resíduos poliméricos de difícil degradação e, conseqüentemente, diminuir os danos que esses podem causar ao meio-ambiente [75].

Trabalhos já realizados com o uso da benzoína juntamente com um oxi-hidroxi, apresentaram boa eficiência na degradação abiótica, ficando exposto por um período de 100 dias no Brasil, apresentando uma maior deterioração da superfície morfológica do filme de PP (Polipropileno) [6].

## 4. MATERIAIS E METODOLOGIAS

As formulações, processamento e parte da caracterização foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS em Porto Alegre/RS. Algumas análises como tração, brilho 60° foram realizadas nos Laboratórios do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense (IFSUL) de Sapucaia do Sul/RS. As análises de DSC, TGA, GPC, MEV e reologia foram realizadas no Centro de Inovação e Tecnologia (CTI) da Braskem em Triunfo/RS. No Laboratório do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) em Farroupilha/RS foram realizadas as análises de FTIR.

### 4.1 MATERIAIS

O polímero utilizado foi o polietileno de baixa densidade (PEBD), com as características descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades fornecidas pelo fabricante do PEBD utilizado na confecção dos filmes.

<b>Análise</b>	<b>Norma ASTM</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Índice de fluidez (190°C/2,16Kg)	D 1238	g/10min	0,27
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,922

O pró-degradante orgânico utilizado foi a benzoína (Sigma Aldrich). As características do material estão descritas na Tabela 3.

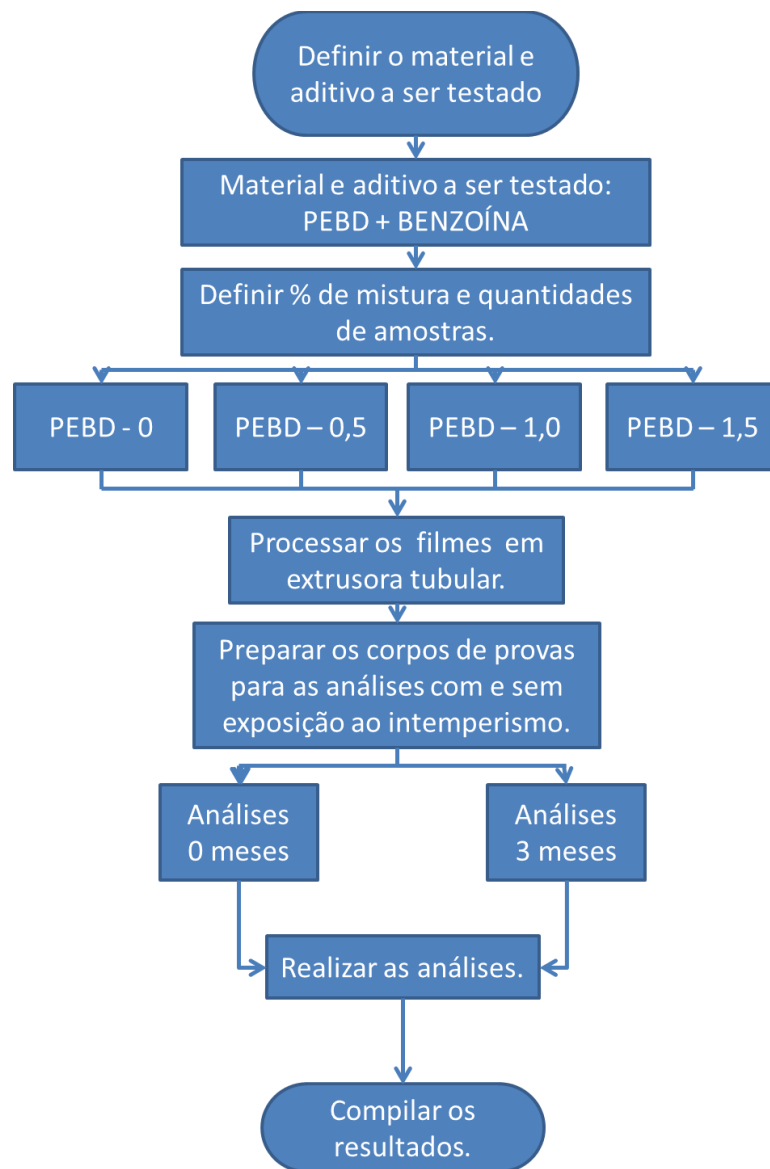
Tabela 3: Propriedades fornecidas pelo fabricante da benzoína.

<b>Análise</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Massa Molar	g/mol	212,24
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,31
Ponto de fusão	°C	132 - 134

## 4.2 METODOLOGIA

Na Figura 19 pode-se visualizar de forma ilustrativa, um fluxograma de todo o processo, desde a confecção das amostras até a compilação de todos os resultados.

Figura 19: Fluxograma da metodologia utilizada.



## 4.3 PROCESSAMENTO

### 4.3.1 Formulação

As amostras foram preparadas de acordo com as composições descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Formulação das amostras avaliadas.

<b>Amostras</b>	<b>PEBD(%)</b>	<b>BENZOÍNA (%)</b>
PEBD – 0	100	0
PEBD – 0,5	99,5	0,5
PEBD – 1,0	99,0	1,0
PEBD – 1,5	98,5	1,5

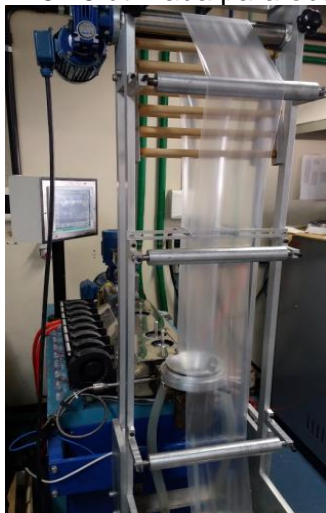
Cada formulação foi realizada com a quantidade de 200 g totais da mistura de PEBD e benzoína, misturados manualmente.

### 4.3.2 Extrusão dos filmes tubulares de PEBD

Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão tubular em uma extrusora dupla rosca modelo AX plásticos co-rotante L/D 30:1 com diâmetro de matriz de 31,5 mm, abertura do lábio de 1 mm e oito zonas de aquecimento. A torre não possuía regulagem de altura, com cabeçote fixo sem distribuição do fluxo giratório.

As oito zonas de aquecimento possuíam refrigeração controlada por ventoinhas independentes, exceto o cabeçote e troca telas. O motor principal possui acoplamento elástico junto ao eixo do redutor, evitando perda por deslizamento quando de uma transmissão por correias. O equipamento possui refrigeração de água junto à primeira zona de aquecimento para evitar fusão do polímero. A alimentação do polímero é feita por alimentador controlado eletronicamente. A Figura 20 mostra a extrusora utilizada neste estudo feito no laboratório de materiais poliméricos (LAPOL-UFRGS).

Figura 20: Extrusora AX16:40 utilizada para obtenção de filme tubular.



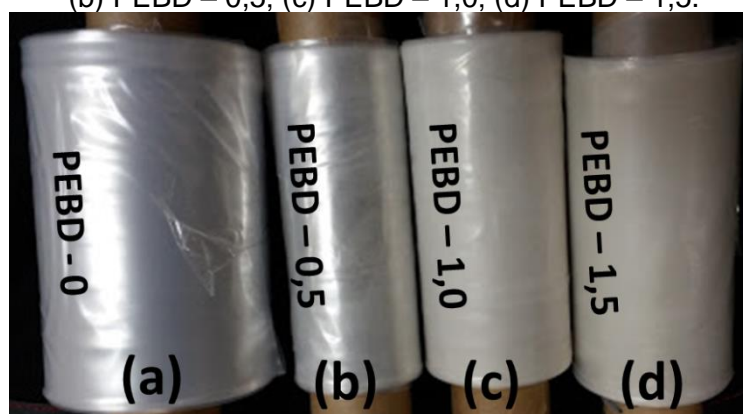
Todas as formulações foram extrusadas com as mesmas condições de processamento, estas descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições de processamento das amostras.

<b>Temperaturas (°C)</b>	Cabeçote	200
	Zona 8	180
	Zona 7, 6, 5	175
	Zona 4, 3, 2	170
	Zona 1	150
<b>Velocidade da rosca (rpm)</b>		12,1
<b>Velocidade Alimentador (rpm)</b>		16,3
<b>Velocidade Puxador (rpm)</b>		13,8

Ao término das extrusões, foi confeccionada uma bobina para cada uma das amostras, totalizando quatro, como pode ser visto na Figura 21.

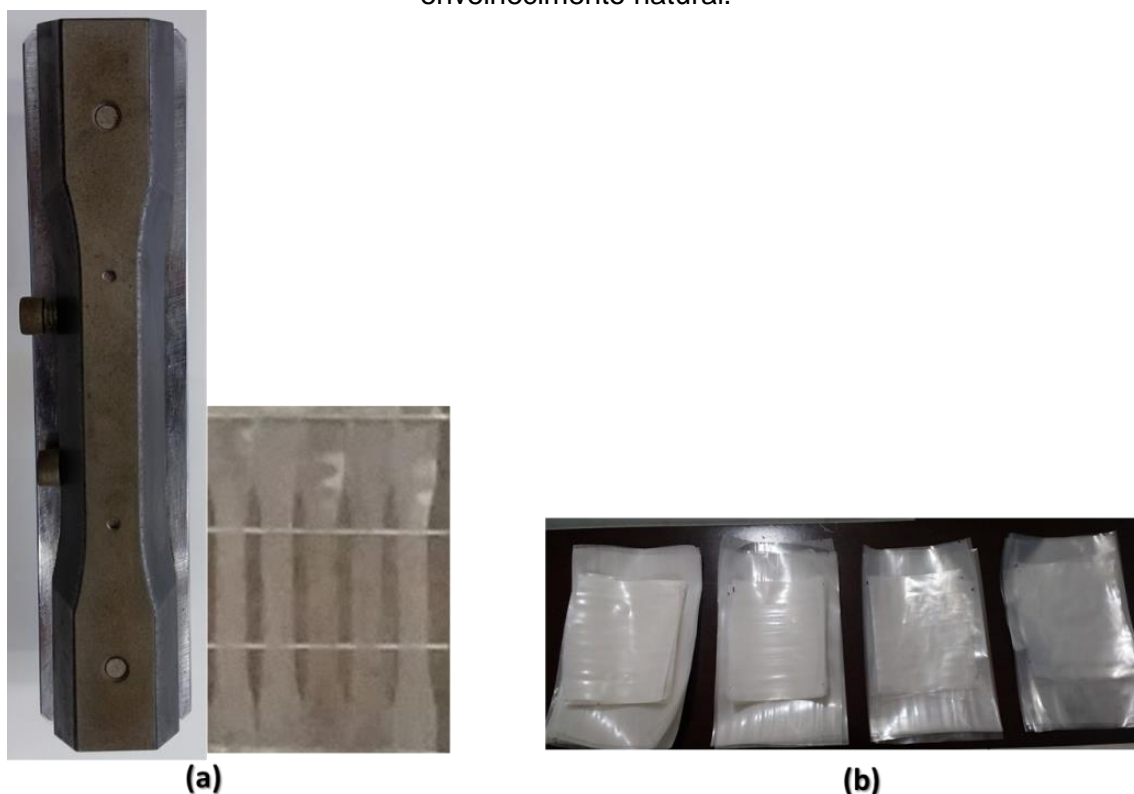
Figura 21: Fotografia das bobinas das formulações: (a) *PEBD – 0*; (b) *PEBD – 0,5*; (c) *PEBD – 1,0*; (d) *PEBD – 1,5*.



### 4.3.3 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova para as análises foram estampadas em prensas pneumáticas, com o uso de cunhas no formato de corpo de prova para análise de tração, e cortados com auxílio de tesoura, conforme Figura 22.

Figura 22: Fotografia de corpos de prova para: (a) ensaio de tração com uso de cunha; (b) envelhecimento natural.



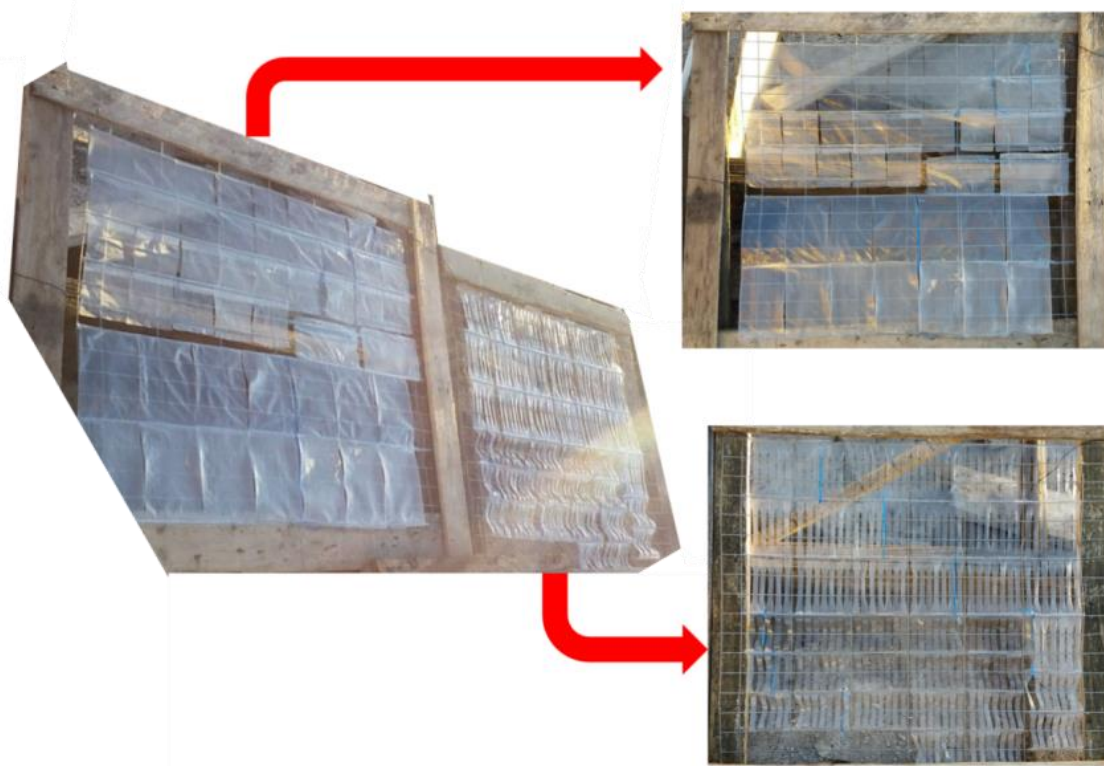
### 4.4 TESTE DE DEGRADAÇÃO ABIÓTICA

Para avaliar a influência do aditivo usado no PEBD para acelerar o processo de degradação foto-oxidativa, os corpos de provas no formato de lâminas foram submetidos a envelhecimento natural.

O ensaio de intemperismo natural foi baseado na norma ASTM G7/G7M-11 [79], no qual as amostras foram expostas em um suporte com inclinação de 30°, ao intemperismo natural, de acordo com a Figura 23.



Figura 23: Fotografia das amostras expostas ao intemperismo natural.



Todas as amostras foram expostas ao intemperismo natural pelo período de 3 meses (entre os meses de novembro/2016 a fevereiro/2017), com posição geográfica: latitude ( $29^{\circ}49'$  Sul) e longitude ( $51^{\circ}08'$  Oeste), na cidade de Sapucaia do Sul/RS, no Brasil.

A ideia inicial era que o tempo de exposição das amostras fosse de 365 dias, porém devido à rápida deterioração das mesmas, o período acabou sendo reduzido para 90 dias.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização e comparação das amostras de filmes avaliadas nos intervalos de 0 e 3 meses, realizou-se as análises descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Análises para caracterização das amostras de filmes.

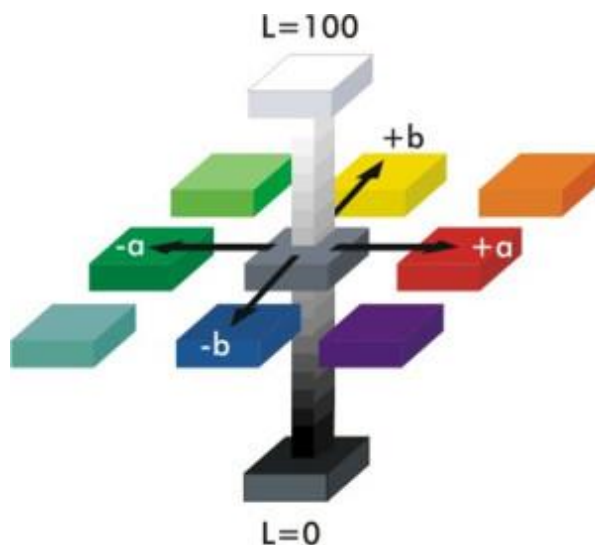
<b>Ensaio</b>	<b>NORMAS</b>
Propriedades Físicas	
<i>Cor Lab e opacidade</i>	ASTM D 2244
<i>Brilho 60°</i>	ASTM D2457
<i>Espessura, largura, orientação dos filmes</i>	-
Propriedades Mecânicas	
<i>Tração e módulo na tração</i>	ASTM D 882
Térmicas	
<i>DSC</i>	ASTM D3418, E794 e E793
<i>TGA</i>	ASTM 1131 e ASTM E1582
FTIR-ATR	ASTM E 1252
MEV	-
GPC	ISO 16014 (Partes 1, 2, 4 e 5) ASTM D 5296
Reometria rotacional	Baseado na norma ASTM D4440

#### 4.5.1 Cor Lab e Opacidade

A cor é uma questão de percepção e subjetividade de interpretação, quando as cores são ordenadas, elas podem ser expressas em termos de tonalidade, luminosidade e saturação. Com uso de escalas para esses atributos, podem-se expressar cores de forma precisa [80].

O instrumento de medição (espectrofotômetro) mede a luz refletida dos objetos em cada comprimento de onda ou em faixas específicas. Ele quantifica os dados para determinar as coordenadas de cor do objeto no espaço de cor  $L^* a^* b^*$  e apresenta a informação em termos numéricos, de acordo com a Figura 24.

Figura 24: Diagrama de tonalidade e saturação.



Onde:

L\*: luminosidade.

a\*: coordenada vermelho/verde.

b\*: coordenada amarelo/azul.

Com base nessas informações pode-se avaliar se realmente há diferenças entre amostras.

Foram analisados 3 corpos de prova de cada uma das amostras antes e após o envelhecimento no equipamento *spectro guide sphere gloss n6834* da marca BYK-Gardner. De acordo com a variação dos parâmetros L\*, a\* e b\*, pode-se avaliar a opacidade da amostra, essa indicada pelo valor de L\*, se esse valor for inferior a 100, significa que a amostra não está transmitindo toda a luz que a atravessou. A coordenada b\* expressa as cores de amarelo a azul de um material e a coordenada a\* representa as cores de vermelha a verde [81].

#### 4.5.2 Brilho 60°

Para avaliação do brilho 60° das amostras, foi utilizado o equipamento Glossmeter model ETB268-F2.

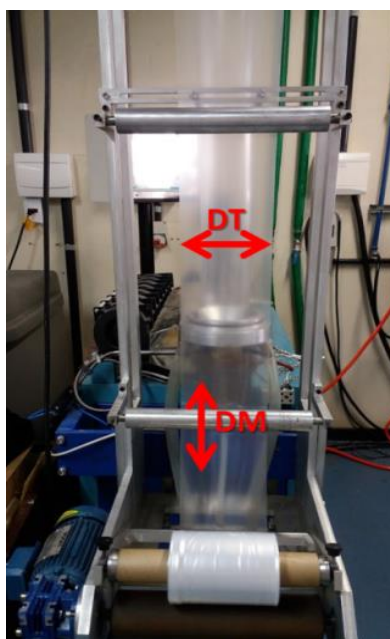
Optou-se pela análise de brilho 60° por tratar-se de amostras de filmes com brilho intermediário, conforme sugestão da norma ASTM D2457-13 [82].

### 4.5.3 Espessura e Largura

Para medição da espessura, um micrômetro marca mitutoyo de filmes foi utilizado. Para avaliação da largura, fez-se o uso de paquímetro digital.

As medições da espessura dos filmes foram realizadas ao longo do filme e a largura do filme foi realizado ao longo da DT (direção transversal), possibilitando avaliar a estabilidade do balão durante o processamento (Figura 25).

Figura 25: Ilustração da DM (direção de máquina) e DT (direção transversal) no filme.



Foram realizadas 20 medições ao longo do perímetro do filme para avaliar a espessura e 11 medições no decorrer da DT para avaliar a largura do filme.

### 4.5.4 Determinação da orientação dos filmes

Através dos parâmetros e características de máquina, foi calculada a razão de sopro (RS), a razão de estiramento (RE) e a razão de conformação (RC).

A RS é a razão entre o diâmetro do balão e o diâmetro da matriz, foi calculada por meio da equação 1.

(1)

$$RS = \frac{\text{diâmetro do balão}}{\text{diâmetro da matriz}}$$

Com base nessa informação, avalia-se o balanceamento da orientação molecular nos dois sentidos (DM e DT).

A RE longitudinal define o estiramento no sentido da máquina, de acordo com a equação 2.

$$RE = \frac{\text{velocidade puxador}}{\text{velocidade rosca}} \quad (2)$$

A RC quantifica a relação de proporção entre os estiramentos transversal e longitudinal, conforme mostrado na equação 3.

$$RC = \frac{RE}{RS} \quad (3)$$

Se  $RC = 1$  – balanceamento perfeito entre estiramentos transversal e longitudinal;

Se  $RC > 1$  – estiramento maior no sentido transversal do que no longitudinal;

Se  $RC < 1$  – estiramento maior no sentido longitudinal do que no transversal.

#### 4.5.5 Ensaio mecânico: tração

Esses ensaios foram realizados no equipamento Instron modelo 3367, de acordo com a norma ASTM D882-12 [83]. As amostras foram analisadas na posição DM e DT, com velocidade de 500 mm/min e célula de carga de 1 kN. Os resultados são obtidos através de uma curva tensão *versus* deformação do material.

Para obtenção dos resultados, foram analisados 5 corpos de provas de cada uma das amostras.

#### 4.5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi usada para identificar e avaliar eventos de primeira e ou segunda ordem, assim como o percentual de cristalização (%Xc) das amostras avaliadas. Para isto, utilizou-se um DSC da TA Instruments, modelo Q1000 com fluxo de N<sub>2</sub>.

A quantidade de amostra foi de  $6 \text{ mg} \pm 1$ . Inicialmente equilibrou-se a amostra à  $-20^\circ\text{C}$  e em seguida, iniciou-se o primeiro aquecimento ( $T_{m1}$ ) da amostra com taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , para eliminar a história térmica da amostra, e foi mantida nessa temperatura por 5 minutos. Posteriormente, a amostra foi resfriada com taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $-20^\circ\text{C}$  mantendo-se a amostra nessa temperatura também por 5 minutos e então se iniciou o segundo aquecimento ( $T_{m2}$ ), seguindo o mesmo procedimento do primeiro e, por fim, atingindo-se o equilíbrio a  $25^\circ\text{C}$ .

Para o cálculo do grau de cristalinidade, utilizam-se os valores teóricos de entalpia de fusão do material a 100% cristalino, obtido na literatura. Para PE o valor é de  $286,18 \text{ J/g}$  [84]. Através desses valores, aplica-se a equação 4:

$$\% X_c = \frac{(100 \times \Delta H_m)}{\Delta H_{100\%}} \quad (4)$$

Onde:

$\Delta H_m$  = é o valor de entalpia da amostra, obtido durante a análise.

$\Delta H_{100\%}$  = é o valor teórico da literatura.

#### **4.5.7 Análise Termogravimétrica (TGA)**

Para esta técnica, utilizou-se a termobalança da TA Instruments, modelo Q500. A análise foi realizada com aproximadamente  $14 \text{ mg}$  da amostra, sob taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , na faixa de  $25$  a  $1000^\circ\text{C}$  sob fluxo de  $100 \text{ mL}/\text{min}$  de  $\text{N}_2$ .

#### **4.5.8 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Para avaliar a estrutura química dos filmes processados antes e após o envelhecimento, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier usando o equipamento Perkin-Elmer Frontier com o acessório de refletância atenuada ATR (FTIR-ATR). Para a análise, foram cortadas amostras de filmes das diferentes formulações, sendo as leituras feitas por transmitância no intervalo de  $4000$ - $550 \text{ cm}^{-1}$ , 30 scans, à temperatura ambiente, de acordo com a ASTM E 1252 [86].

#### **4.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia dos filmes de PEBD com e sem benzoína, antes e após serem submetidos ao processo de degradação abiótica, foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Jeol, modelo JSM-6060 com 10kV de voltagem, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME/UFRGS). Para a análise, as amostras foram metalizadas com ouro.

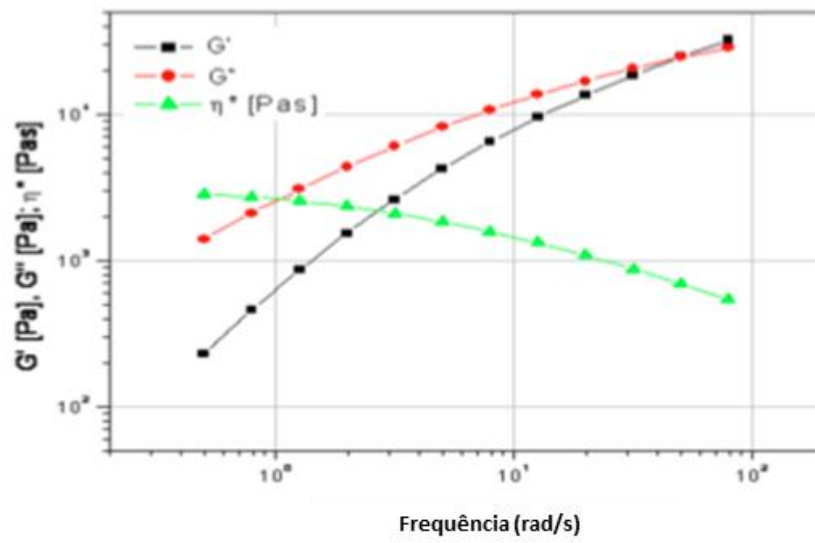
#### **4.5.10 Cromatografia de permeação em gel (GPC)**

Para as análises utilizou-se o GPC-IR da marca Polymerchar. Na preparação da amostra utilizou-se 150mg de filme pesado em um vial de 10 mL, onde se adiciona o TCB (1,2,4-triclorobenzeno) de forma que a concentração da amostra seja 1mg/mL. Em seguida, a amostra é aquecida a 150°C por 1h até que seja completamente dissolvida. Dessa solução, 200 uL é injetado no GPC aquecido à 150°C. A fase móvel é TCB (1,2,4-triclorobenzeno) com 0,1% de BHT.

#### **4.5.11 Reometria**

Para a realização dos ensaios, utilizou-se o equipamento dhr3 da marca TA Instruments. Como resultado tem-se a relação entre a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e/ou viscosidade zero ( $\eta_0$ ) e a taxa de cisalhamento imposta ao material (Figura 26). O cruzamento das curvas dos módulos  $G'$  (Módulo de armazenamento, vinculado a elasticidade do polímero) e  $G''$  (módulo de perda, relacionado com a viscosidade do polímero), fornece informações indiretas em relação a massa molar e polidispersão.

Figura 26: Curva de viscosidade,  $G'$  e  $G''$  em função da frequência angular obtidas via reômetro rotacional.





## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das propriedades físicas, mecânicas, morfológicas, estruturais e reológicas dos filmes de PEBD sem e com aditivação com benzoína antes e após envelhecimento natural.

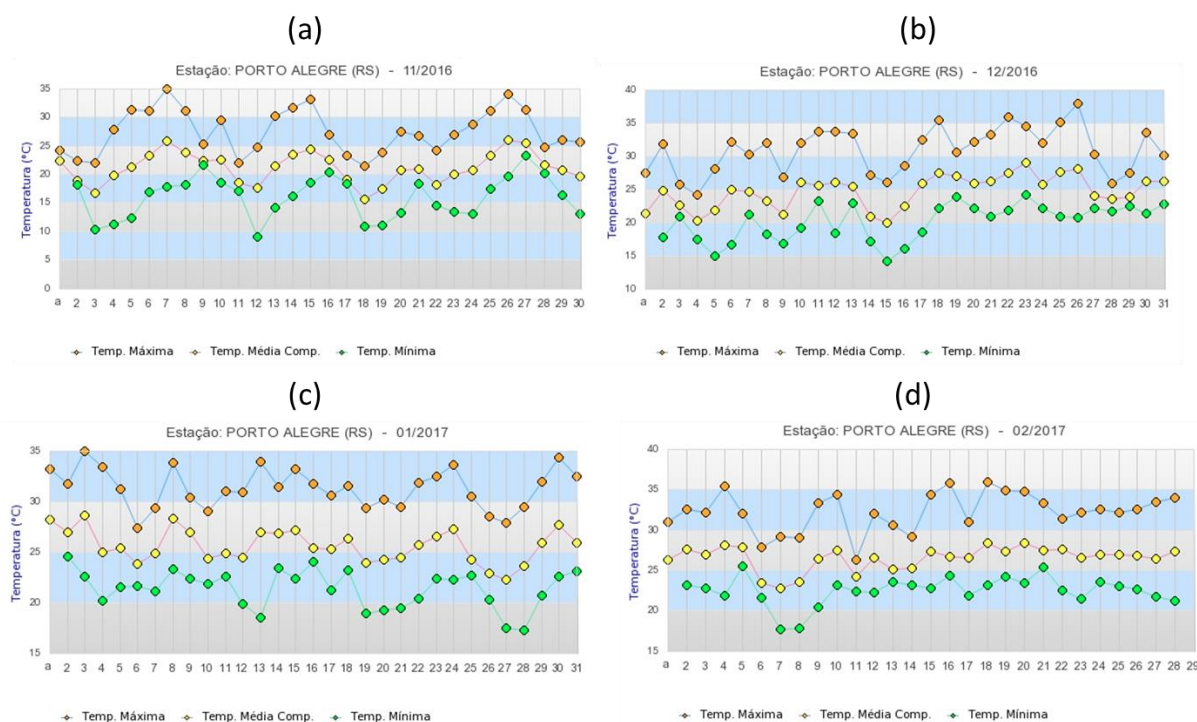
Algumas análises não foram possíveis ser realizadas com as amostras depois de submetidas ao envelhecimento natural, devido a pouca quantidade de amostra disponível. Os ensaios que não foram realizados: brilho 60°, tração, DSC e TGA.

### 5.1 ENVELHECIMENTO NATURAL

O período de exposição das amostras ao intemperismo natural foram de 3 meses, conforme descrito no item 4.4.

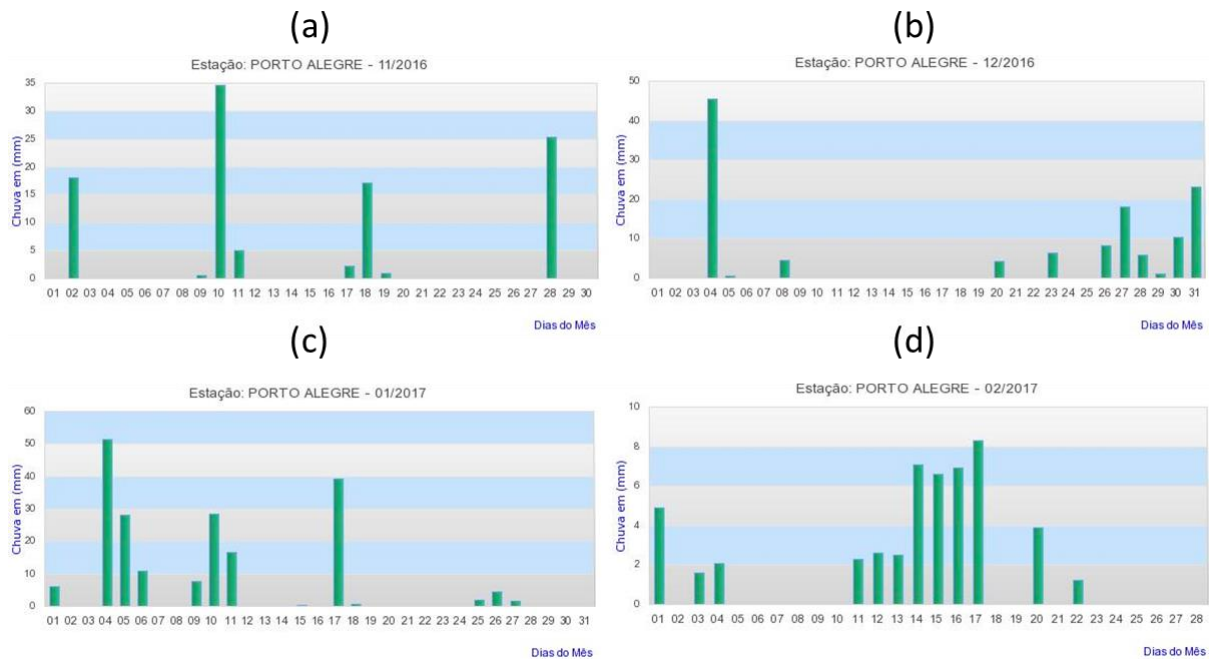
As Figura 27 e Figura 28 ilustram a variação de temperatura e precipitação durante o período que as amostras ficaram expostas.

Figura 27: Temperaturas diárias nos meses de **(a)** nov/2016, **(b)** dez/2016, **(c)** jan/2017 e **(d)** fev/2017.



Fonte: INMET – Instituto Nacional de Meteorologia.

Figura 28: Precipitações nos meses de (a) nov/2016, (b) dez/2016, (c) jan/2017 e (d) fev/2017.



Fonte: INMET – Instituto Nacional de Meteorologia.

Avaliando as figuras acima, pode-se observar que as temperaturas ultrapassaram os 30°C e mínimo de 15°C no período avaliado. Em relação a frequência de chuvas, os meses de janeiro e fevereiro foi um período de grandes precipitações.

## 5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

### 5.2.1 Propriedades ópticas

A diferença de cor entre as amostra pode ser perceptível se a observação for efetuada em condições ideais e se a variação nos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  for maior ou igual a 0,5 [87]. Na Tabela 7 são mostrados os resultados dos parâmetros colorimétricos das amostras avaliadas. Pode-se observar que as amostras envelhecidas tiveram um decréscimo no seu valor de luminosidade ( $L^*$ ) quando comparadas às amostras não expostas à intempérie. Não houve influência significativa o aumento do teor de benzoína no valor de  $L^*$ . Em relação às coordenadas a e b, observa-se que não houve variação no parâmetro  $a^*$ , porém houve

um aumento do parâmetro  $b^*$  (amarelo/azul), após o envelhecimento, indicando um aumento da tonalidade amarela ( $b^+$ ).

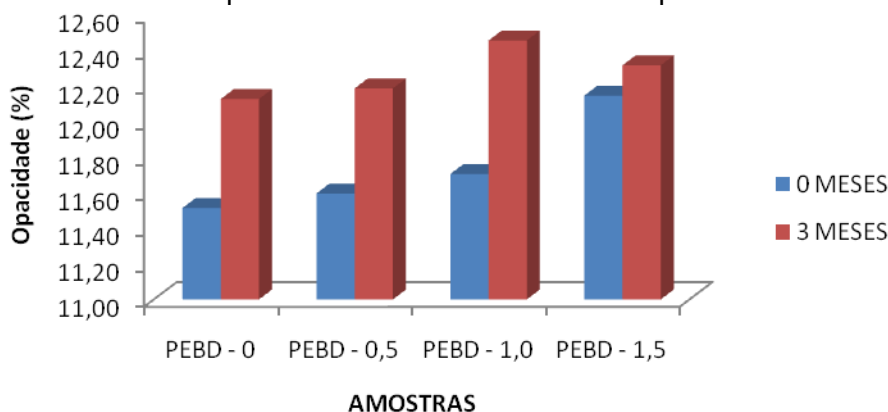
Tabela 7: Resultados da análise colorimétrica ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) antes e após envelhecimento.

AMOSTRAS	$L^*$		$a^*$		$b^*$	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
PEBD - 0	93,09	± 1,32	-1,09	± 0,08	-0,57	± 0,08
PEBD - 0,5	94,19	± 0,66	-1,03	± 0,04	-0,54	± 0,18
PEBD - 1,0	93,72	± 1,70	-1,08	± 0,02	-0,46	± 0,13
PEBD - 1,5	93,65	± 0,90	-1,13	± 0,03	-0,15	± 0,23
PEBD - 0 ENVELHECIDO	91,99	± 0,29	-1	± 0,01	0,98	± 0,22
PEBD - 0,5 ENVELHECIDO	91,85	± 0,14	-0,99	± 0,03	0,94	± 0,04
PEBD - 1,0 ENVELHECIDO	91,05	± 1,36	-0,99	± 0,03	1,09	± 0,12
PEBD - 1,5 ENVELHECIDO	92,02	± 0,26	-1,02	± 0,05	1,05	± 0,10

Todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, indiferente de terem sido aditivadas com benzoína ou não, caracterizando que para essa análise, o pró-degradante orgânico não influenciou nos resultados antes da exposição. A coloração amarelada se originou após a exposição das amostras ao intemperismo natural. Este resultado pode ser indicativo de possível degradação foto-oxidativa [6, 47].

Outra propriedade óptica avaliada foi a opacidade e na Figura 29 são mostrados os valores obtidos.

Figura 29: Resultados de opacidade das amostras antes e após envelhecimento natural.



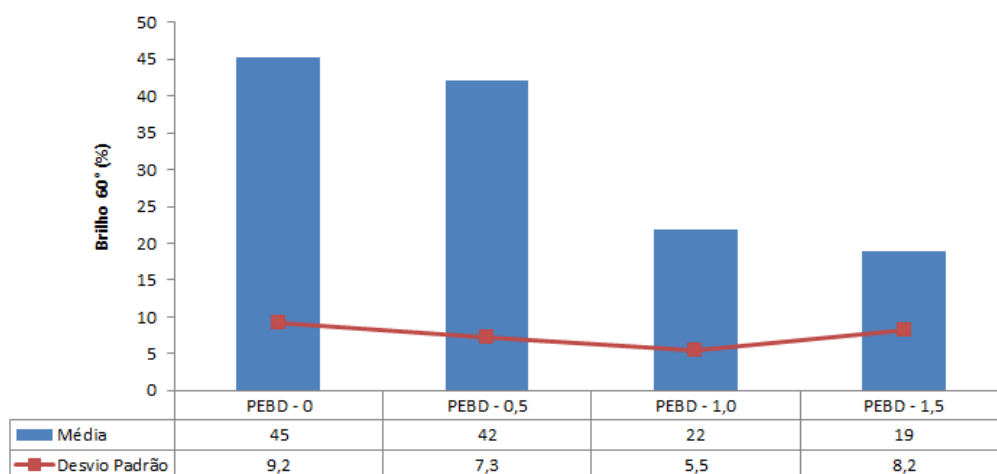
Observa-se que as amostras tiveram um incremento do valor de opacidade conforme o aumento do teor de aditivo, e que esse mesmo comportamento ocorreu após serem submetidas ao envelhecimento.

Estudos mostram que o aumento da opacidade está diretamente relacionado com o aumento da rugosidade, sendo assim, o aumento da opacidade observado na Figura 29 pode ser explicado devido ao aumento da rugosidade do filme exposto a intempéries [88].

### 5.2.2 Brilho 60°

As análises foram realizadas na superfície externa das amostras antes de expostas ao envelhecimento natural para verificar se a benzoína interferiu nas propriedades óticas das amostras aditivadas. Na Figura 30 segue os valores médios e valores máximos e mínimos obtidos para cada uma das amostras analisadas.

Figura 30: Resultados da análise de brilho 60° antes da exposição ao intemperismo.



Com base nos valores da Figura 30, pode-se observar que houve um acentuado decréscimo do em aproximadamente 50%, brilho 60° a partir da mistura de 1% de pró-degradante orgânico no PEBD, mesmo antes das amostras serem expostas ao intemperismo.

O brilho é um fenômeno reflexivo, portanto quanto mais lisa for sua superfície maior será sua reflexão e, conseqüentemente, maior será seu brilho aparente. O nível de percepção de brilho não é simplesmente uma função de reflexão, mas também envolve a distribuição e a intensidade da luz refletida [20].

O aumento do teor de pró-degradante nas amostras levou a perda do seu brilho. Fato que pode estar relacionado à migração da benzoína para a superfície do filme, a má homogeneização da mistura entre o polietileno e o aditivo, entre outros fatores, causando irregularidades na superfície, interferindo diretamente na distribuição e intensidade da luz refletida. Essa diferença foi possível ser verificada visualmente também, sem o uso de equipamento, como pode ser observado na Figura 31.

Figura 31: Amostras antes do envelhecimento.



### 5.2.3 Espessura e Largura

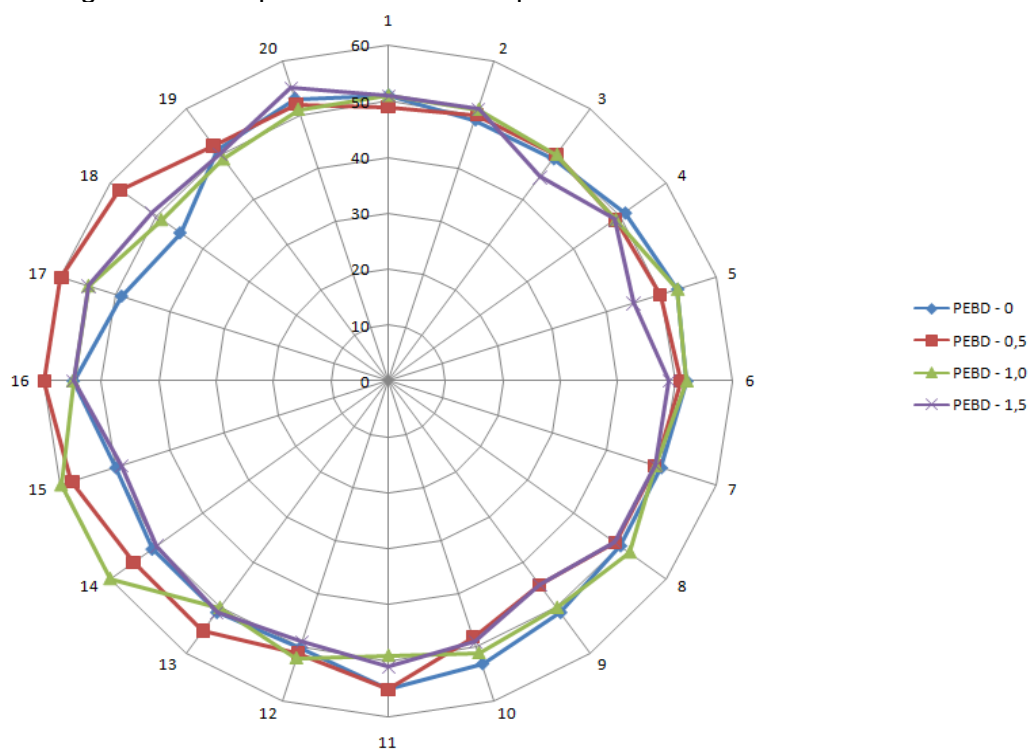
Na Tabela 8 são apresentados os resultados da espessura e largura de cada uma das amostras, onde se verifica que não houve influência do teor do aditivo nas mudanças da espessura média e largura dos filmes avaliados.

Tabela 8: Resultados de espessura e largura das amostras avaliadas.

Amostras	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Largura (cm)
PEBD – 0	$51 \pm 2,3$	$12,62 \pm 0,06$
PEBD – 0,5	$52 \pm 4,2$	$12,69 \pm 0,14$
PEBD – 1,0	$52 \pm 3,3$	$12,60 \pm 0,08$
PEBD – 1,5	$50 \pm 2,9$	$12,61 \pm 0,08$

Na Figura 32 pode-se visualizar um comparativo da variação da espessura em todo o perímetro do filme tubular entre todas as amostras pelo gráfico tipo radar, onde é possível observar espessuras homogêneas de  $\pm 50 \mu\text{m}$ , em aproximadamente, 70% do perímetro do filme, e  $\pm 30\%$  do perímetro apresentam irregularidade de espessuras de 45 a  $60 \mu\text{m}$ , indicando problema na regulagem da seção concêntrica da matriz anelar da extrusora. Problemas de irregularidade de espessura foram avaliadas também por Ferreira *et al.* [19], onde verificou-se que problemas de geometria da matriz e/ou com anel de ar que não proporciona a distribuição homogênea do ar de resfriamento no perímetro do filme é comum em equipamentos com aplicações industriais/comerciais, bem como no equipamento utilizado para o seu trabalho.

Figura 32: Comparativo entre as espessuras dos filmes das amostras.



Nas figuras 33 a 36 são mostrados os gráficos tipo radar das amostras de forma individual em relação à espessura, fazendo um comparativo com a meta de 50  $\mu\text{m}$  e limite de controle de  $\pm 5 \mu\text{m}$ . LSC é o limite superior de controle e o LIC é o limite inferior de controle.

Figura 33: Espessura filme PEBD – 0.

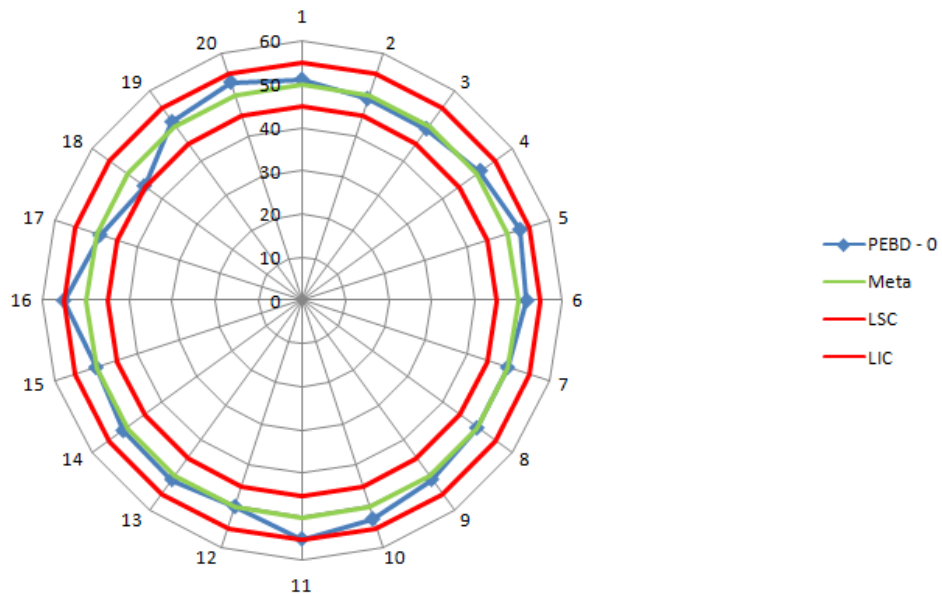


Figura 34: Espessura filme PEBD – 0,5.

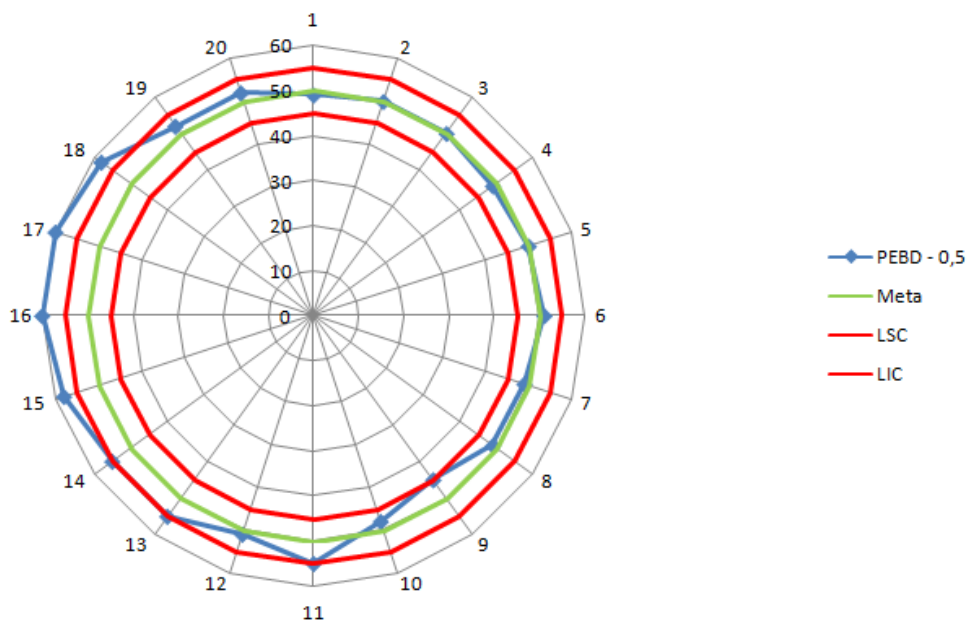


Figura 35: Espessura filme PEBD – 1,0.

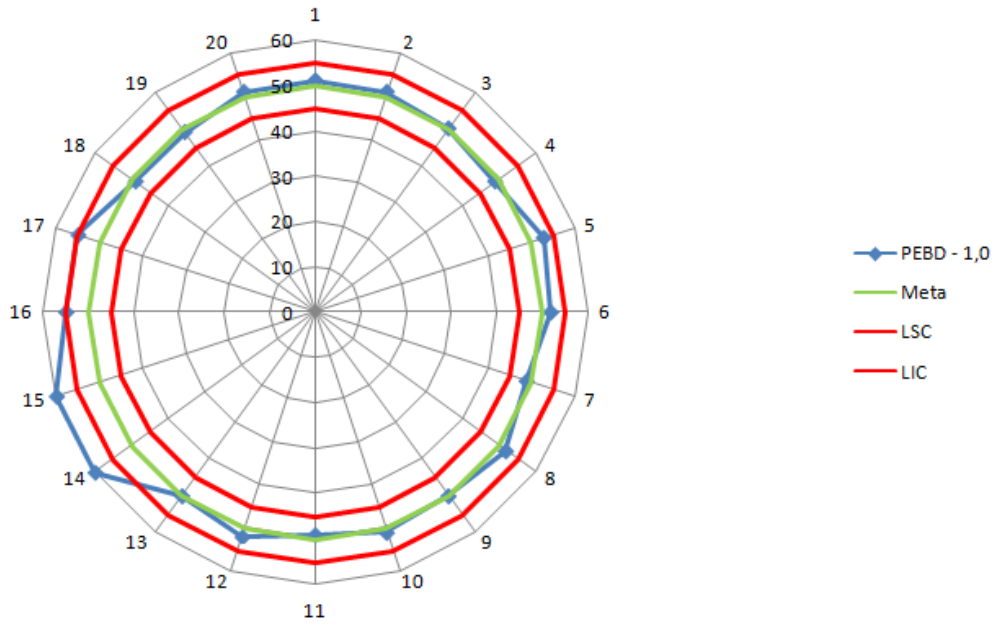
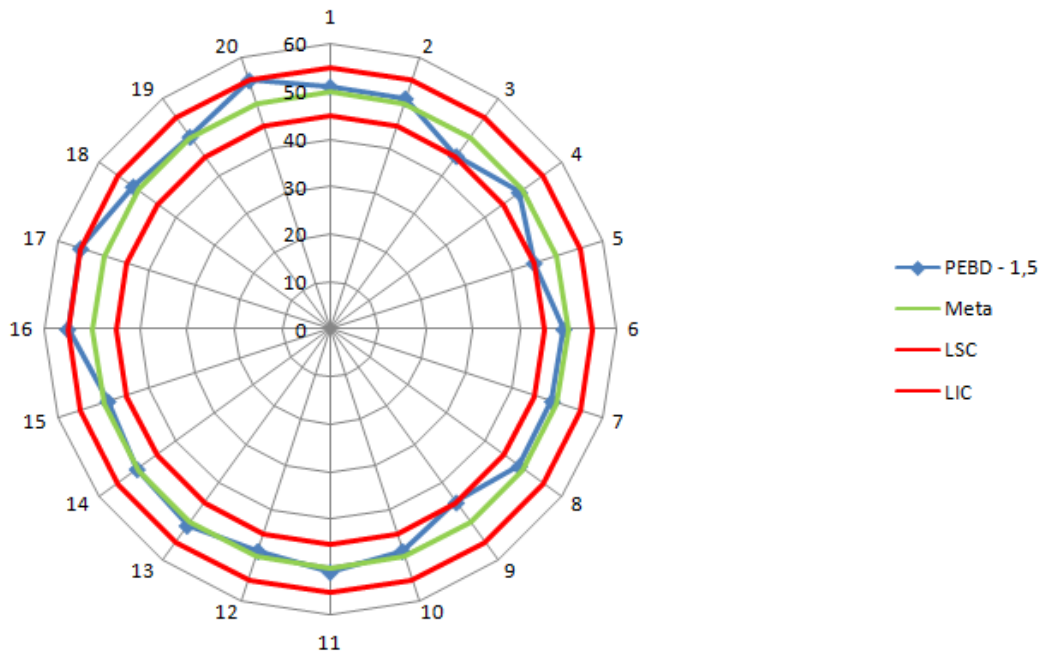


Figura 36: Espessura filme PEBD – 1,5.





Com base na avaliação dos gráficos acima, pode-se observar que a amostra PEBD – 0,5 foi a que apresentou maior variação de espessura, tendo vários pontos de medição com valores acima o LSC.

#### 5.2.4 Orientação dos filmes

Através dos parâmetros de máquina utilizados durante a extrusão das amostras, determinou-se a razão de sopro (RS), razão de estiramento (RE) e razão de conformação (RC), estas apresentadas nas Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11.

Tabela 9: Características do processamento do filme tubular e a razão de sopro (RS).

AMOSTRAS	DIÂMETRO MATRIZ (mm)	DIÂMETRO BALÃO (mm)	RS
PEBD - 0	31,7	125	3,94
PEBD - 0,5	31,7	124	3,91
PEBD - 1,0	31,7	128	4,04
PEBD - 1,5	31,7	126	3,97

Tabela 10: Parâmetros de processamento do filme tubular e a razão de estiramento (RE).

AMOSTRAS	VELOCIDADE PUXADOR	VELOCIDADE ROSCA	RE
PEBD - 0	13,8	12,1	1,14
PEBD - 0,5	13,8	12,1	1,14
PEBD - 1,0	13,8	12,1	1,14
PEBD - 1,5	13,8	12,1	1,14

Tabela 11: Razões de sopro, de estiramento e de conformação (RC) dos filmes tubulares.

AMOSTRAS	RS	RE	RC
PEBD - 0	3,94	1,14	0,29
PEBD - 0,5	3,91	1,14	0,29
PEBD - 1,0	4,04	1,14	0,28
PEBD - 1,5	3,97	1,14	0,29

Mesmo mantendo as mesmas condições de processamento para todas as amostras, a razão de sopro apresentou uma sutil diferença, conforme apresentado na

Tabela 9. Há outros estudos onde essa alteração não foi perceptível mesmo com a aditivação da amostra, no caso, cera de PE [89].

De acordo com a literatura, a razão de sopro ideal para filmes processados com PEBD deve estar em um valor entre 2,5:1 e 3,5:1 [90, 27], no entanto foi próximo a 4,0:1, devido a particularidades da máquina. Porém, como se trata de uma avaliação comparativa entre os filmes extrusados, não há problema de se avaliar os filmes com a RS um pouco acima do recomendado.

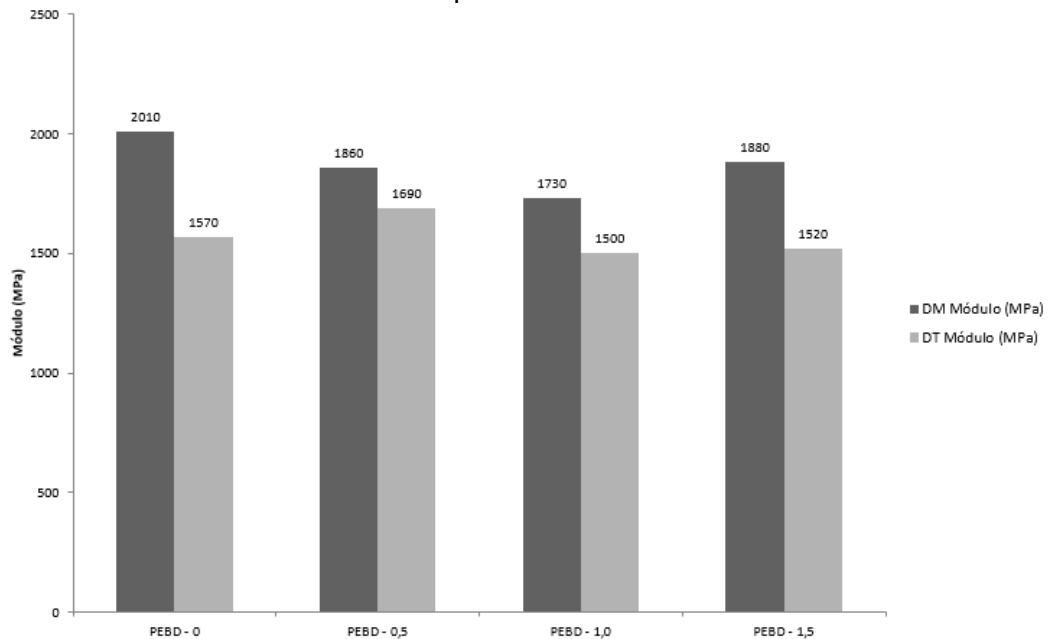
Os demais parâmetros como: razão de estiramento (RE) e razão de conformação (RC), não apresentaram diferenças entre os valores das amostras extrusadas. Avaliando o valor obtido para a RC, pode-se afirmar que o estiramento dos filmes foi maior no sentido longitudinal do que no transversal, uma vez que o valor foi inferior a 1.

### **5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS: TRAÇÃO**

Em relação ao desempenho mecânico à tração das amostras avaliadas no formato de filmes na direção da máquina (DM) e transversal (DT) são apresentados os comparativos dos valores do módulo elástico, resistência a tração e deformação na ruptura nas figuras 37 e 38, os resultados de tensão na ruptura no sentido da DT decresceram da amostra sem aditivação até o teor 1%, e apresentou um aumento no valor de tensão na amostra com aditivação de 1,0 a 1,5%. No sentido da DM, pode-se observar um aumento do valor de tensão para as amostras PEBD-0,5 e PEBD-1,0, as amostras PEBD-0 e PEBD-1,5 apresentaram valores semelhante. Figuras 38 e 39 respectivamente.

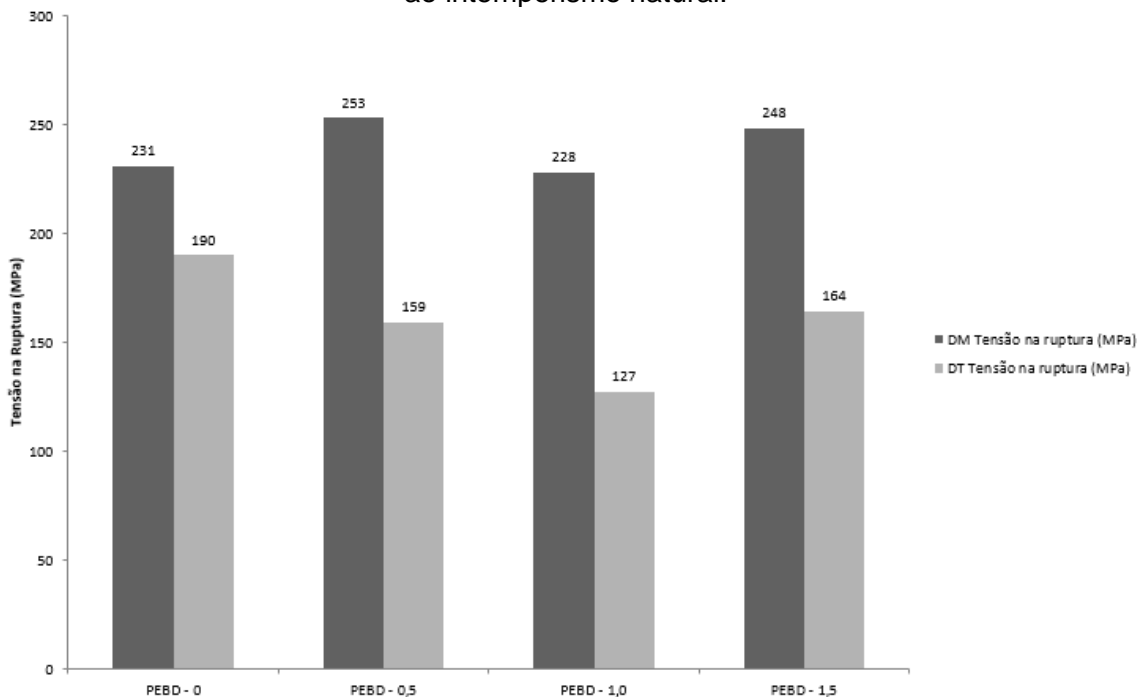
Na Figura 37 observa-se que os resultados de módulo foram semelhantes no sentido da DT e no sentido da DM a amostra sem aditivação apresentou maior valor de módulo do que as demais.

Figura 37: Comparativos dos resultados de módulo, antes das amostras expostas ao intemperismo natural.



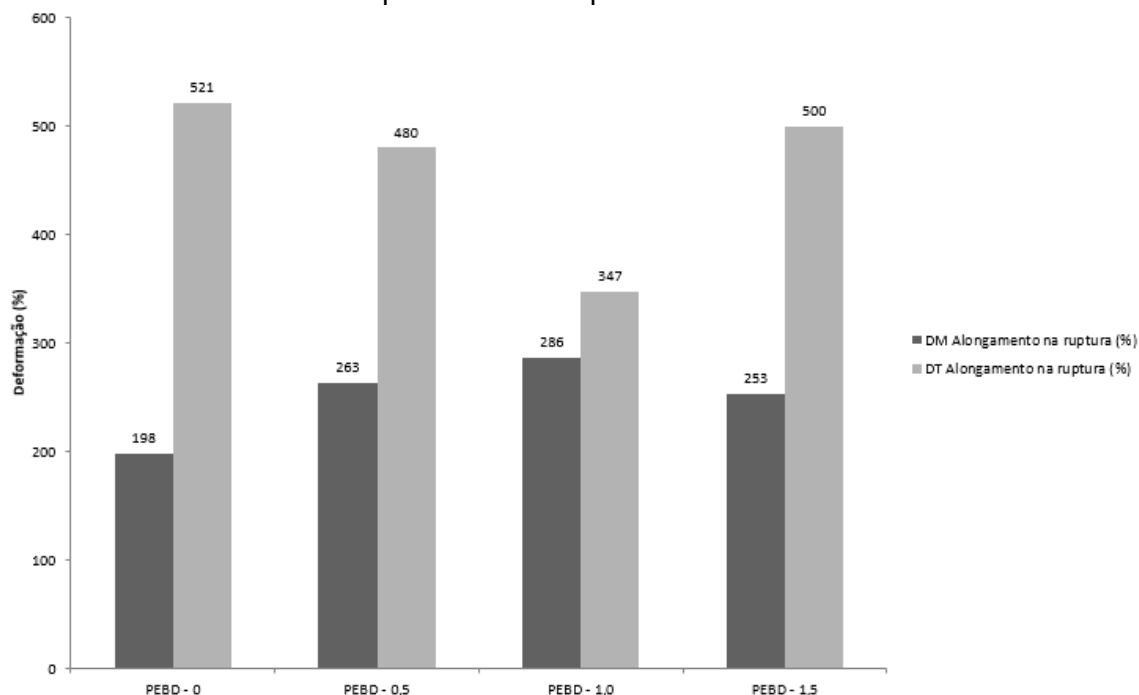
Na Figura 38, os resultados de tensão na ruptura no sentido da DT decresceram da amostra sem aditivação até o teor 1%, e apresentou um aumento do valor de tensão na amostra com aditivação de 1,5%. No sentido da DM, pode-se observar um aumento do valor de tensão para as amostras PEBD-0,5 e PEBD-1, as amostras PEBD-0 e PEBD-1,5 apresentaram valores semelhantes.

Figura 38: Comparativos dos resultados de tensão na ruptura, antes das amostras expostas ao intemperismo natural.



Na Figura 39 encontra-se os resultados de alongamento da ruptura do sentido da DM e DT. Os resultados apresentaram um aumento do alongamento na ruptura no sentido da DM da amostra PEBD-0 até a amostra com aditivção 1%. O inverso ocorreu no sentido da DT, onde as amostras apresentaram um decréscimo do valor de acordo com o aumento da quantidade do pró-degradante até o teor de 1%.

Figura 39: Comparativos dos resultados de alongamento na ruptura, antes das amostras expostas ao intemperismo natural.



Comparando as figuras 37 a 39, observa-se que os filmes na DM apresentaram maior desempenho mecânico (maior módulo e tensão na ruptura) do que na direção DT. As amostras aditivadas apresentaram maior resistência à tração do que a amostra padrão na ruptura na DM, e comportamento oposto na DT.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados numéricos. Os resultados de módulo foram semelhantes entre todas as amostras, não apresentando uma diferença expressiva por quantidade de aditivo, nem em relação à amostra padrão na DT, já na DM a amostra padrão foi maior. Cabe ressaltar que o módulo elástico foi maior nas amostras na DM do que na DT em média superior em 19%. Em relação aos resultados de tensão na ruptura, pode-se observar que para ambos os sentidos, DM e DT, as amostras apresentaram diferenças mais pronunciadas na DM, superior ao branco, resultado esperado, pois essas amostras de filme tubular apresentam orientação

preferencial das moléculas na fase amorfa na DM. Porém houve um decréscimo na tensão na ruptura das amostras aditivadas na DT quando comparadas ao branco [91].

Tabela 12: Resultados de módulo e tração para as amostras obtidas na DM e DT.

AMOSTRA	DM			DT		
	Módulo (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PEBD - 0	2010	231	198	1570	190	521
PEBD - 0,5	1860	253	263	1690	159	480
PEBD - 1,0	1730	228	286	1500	127	347
PEBD - 1,5	1880	248	253	1520	164	500

Avaliando os resultados das propriedades das amostras aditivadas, observa-se que houve mudanças nas propriedades mecânicas que são atreladas às condições de processamento.

## 5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

### 5.4.1 DSC

Nas figuras 40 e 41 são apresentadas as curvas térmicas de fusão e cristalização respectivamente, obtidas por DSC das amostras sem e com o pró-degradante antes da exposição ao intemperismo natural.

Figura 40: Sobreposição das curvas de DSC das amostras avaliadas antes do intemperismo (2º aquecimento).

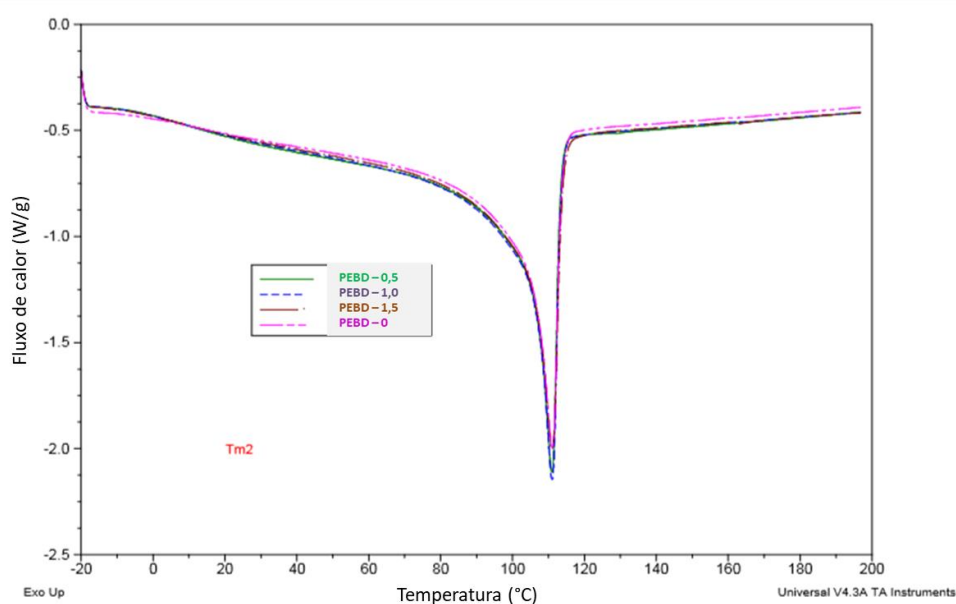
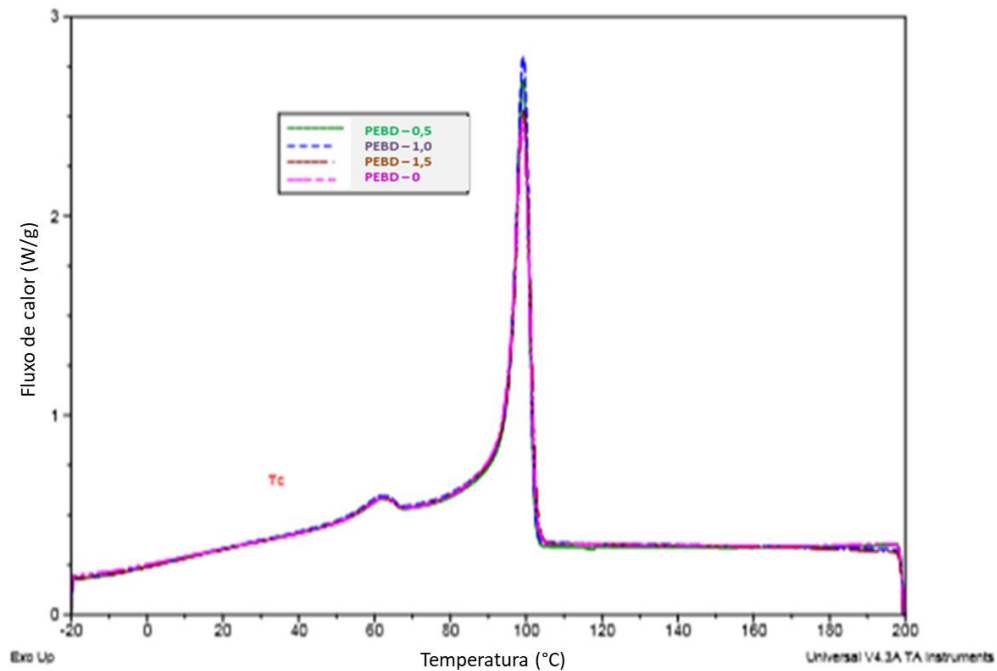


Figura 41: Sobreposição das curvas de DSC das amostras avaliadas antes do intemperismo (resfriamento).



Avaliando os termogramas é possível visualizar que não houve mudanças significativas das amostras modificadas quando comparadas com a amostra padrão.

Na

Tabela 13 são apresentadas as propriedades térmicas obtidas a partir das Figuras 40 e 41.

Tabela 13: Resultados da análise térmica de DSC das amostras sem e com pró-degradante antes da exposição ao intemperismo.

Amostras	1° aquecimento		2° aquecimento					Grau de Cristalinidade (%)
	Tm1 (°C)	ΔHm (J/g)	Tm2 (°C)	ΔHm (J/g)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)	ΔHc (J/g)	
PEBD - 0	110	150	111	155	61,8	99,0	145,30	54,20
PEBD - 0,5	110	162	111	160	61,8	99,0	155,00	55,94
PEBD - 1,0	110	152	111	158	61,5	99,2	150,90	55,14
PEBD - 1,5	110	158	110	155	61,3	99,2	145,30	54,20

Com base nos resultados da Tabela 13, observa-se que com o aumento do teor de pró-degradante, o grau de cristalinidade (%Xc) apresentou um sutil acréscimo, não sendo considerada uma diferença significativa. Quando comparada à amostra padrão, os valores das amostras aditivadas, PEBD – 0,5 e PEBD – 1,0, tiveram maior %Xc do que o PEBD – 0.

## 5.4.2 TGA

Na Figura 42 são mostrados os termogramas obtidos pela análise de TGA das amostras antes da exposição ao intemperismo natural. E as características térmicas estão apresentadas na Tabela 14.

Figura 42: Curvas de TGA das amostras avaliadas antes do intemperismo natural.

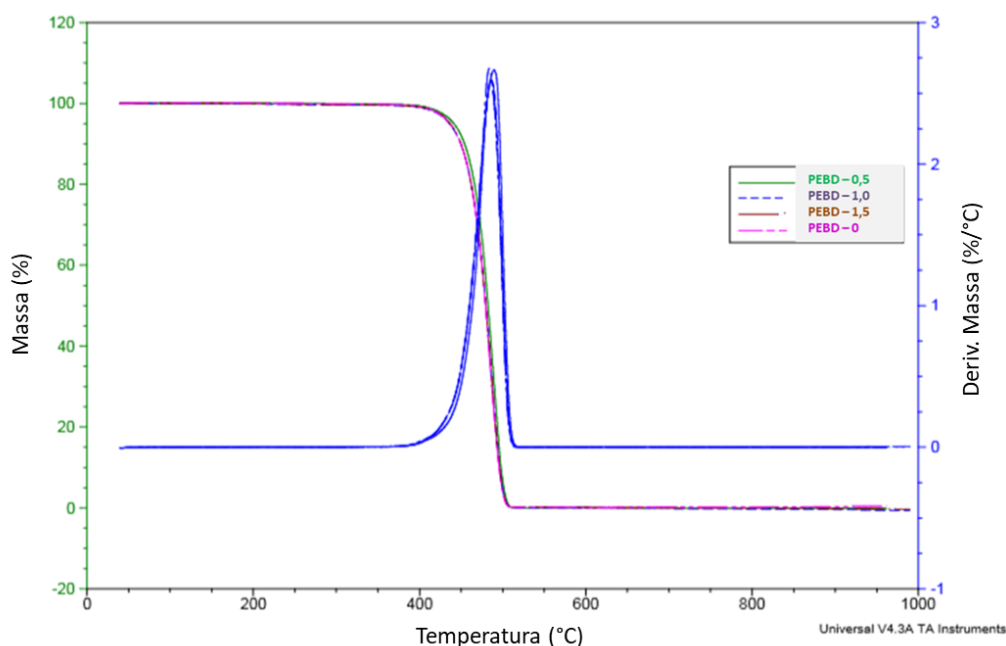


Tabela 14: Resultados da análise de TGA das amostras sem e com pró-degradante antes do intemperismo natural.

	Temp. Decomposição 5% de perda massa	% perda de massa	Cinzas (%)	Temp. DTG
PEBD - 0	436	99,56	0,4681	484
PEBD - 0,5	440	100	0	495
PEBD - 1,0	463	100	0	486
PEBD - 1,5	437	100	0	487

Na Figura 42 e Tabela 14, observa-se apenas um estágio de perda de massa para todas as amostras, sem resíduos de cinzas, com exceção da amostra PEBD-0. O pico de DTG foi próximo de 488°C.

De acordo com a literatura, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, o polietileno degrada em uma única etapa, que inicia em torno de 350°C e atinge massa igual a zero em aproximadamente 490°C [59]. Observa-se que o teor do pró-degradante não

apresentou diferenças na estabilidade térmica das amostras avaliadas. A quantidade de benzoína não interferiu na alteração da curva e valores de TGA.

## 5.5 FTIR

A Figura 43 apresenta um comparativo entre os espectros de FTIR dos materiais envelhecidos ao intemperismo natural, juntamente com a curva da benzoína utilizada na composição das amostras PEBD – 0,5; PEBD – 1,0 e PEBD – 1,5 (respectivamente com 0,5%, 1% e 1,5% de benzoína).

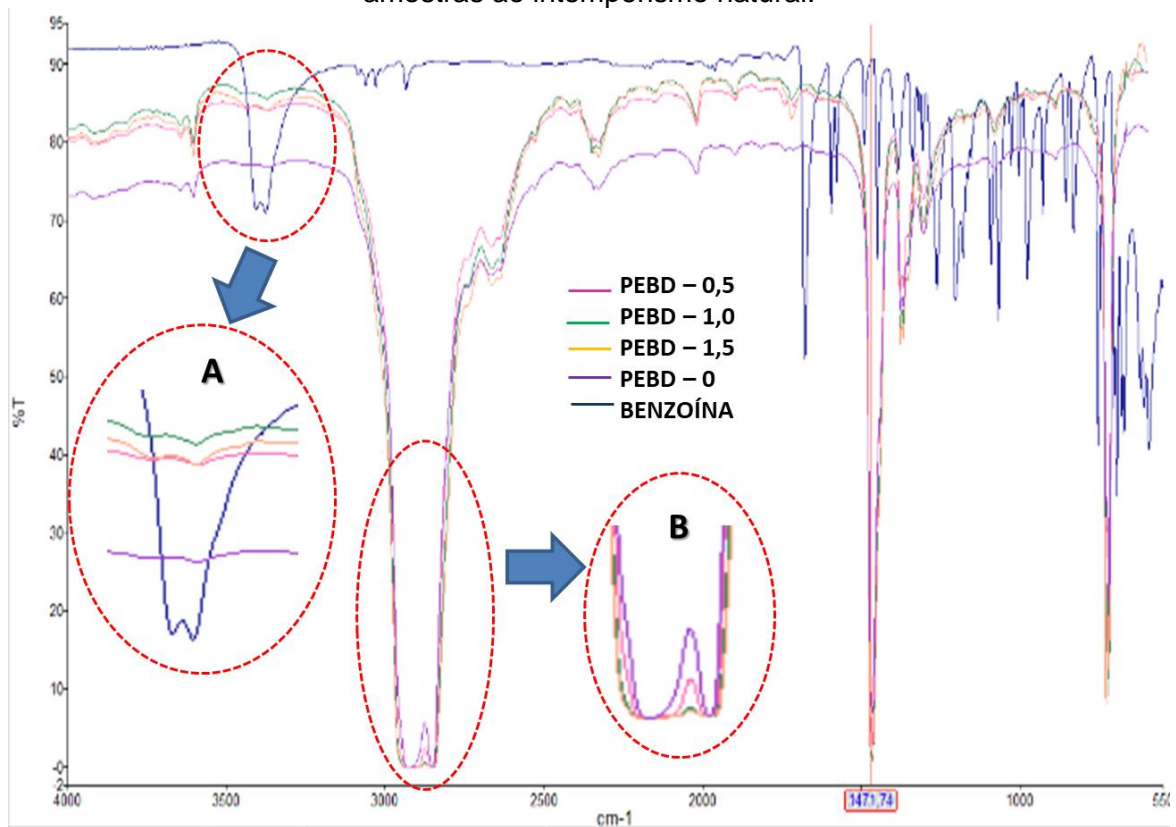
Observa-se que com a adição de diferentes percentuais de benzoína, os picos característicos de PEBD se mantêm em todas as amostras. Pode-se verificar a presença das bandas características de polietileno, com os grupos  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$  entre 2960-2850,  $\text{CH}_2$  entre 1470-1430 e 790-720  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

. Alterações mais significativas são observadas nas amostras PEBD – 1,0 e PEBD – 1,5, onde o percentual de benzoína foi maior, conforme destacado na Figura 43 (B).

Na região entre 3500 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da Figura 43 (A), identificou-se uma banda que se refere ao grupo hidroxila característico da benzoína [6], que foi mais evidente nas amostras com percentuais de benzoína acima de 1%.



Figura 43: Comparativo entre a benzoína e os espectros de FTIR após exposição das amostras ao intemperismo natural.



## 5.6 MEV

A análise de MEV foi realizada com o intuito de verificar o efeito do envelhecimento ao intemperismo natural nas amostras avaliadas (PEBD – 0, PEBD – 0,5 e PEBD – 1,5). As micrografias obtidas podem ser vistas nas figuras 44, 45 e 46.

Avaliando as imagens, pode-se perceber que houve migração do aditivo e provavelmente ceras (cadeias de baixa massa molar) na superfície das amostras expostas ao intemperismo natural.

Comparando as micrografias da superfície das amostras expostas observa-se que a presença da benzoína, especialmente com o teor de 1,5% (Figura 46) influenciou no aumento da rugosidade da superfície das amostras, com presença de saliências e fragmentos na superfície com maior teor de benzoína, característico do processo de degradação ao que foram expostos [6].

Figura 44: Micrografia de MEV das amostras de PEBD – 0 antes e após envelhecimento por intemperismo natural (ampliação de 500x).

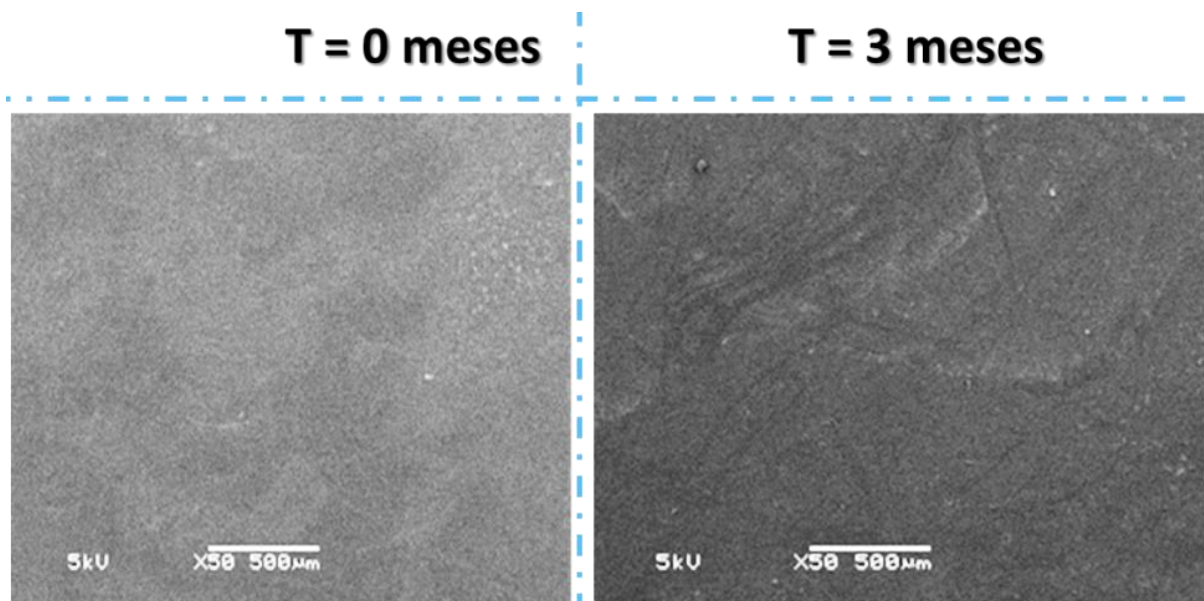


Figura 45: Micrografia de MEV das amostras de PEBD – 0,5 antes e após envelhecimento por intemperismo natural (ampliação de 500x).

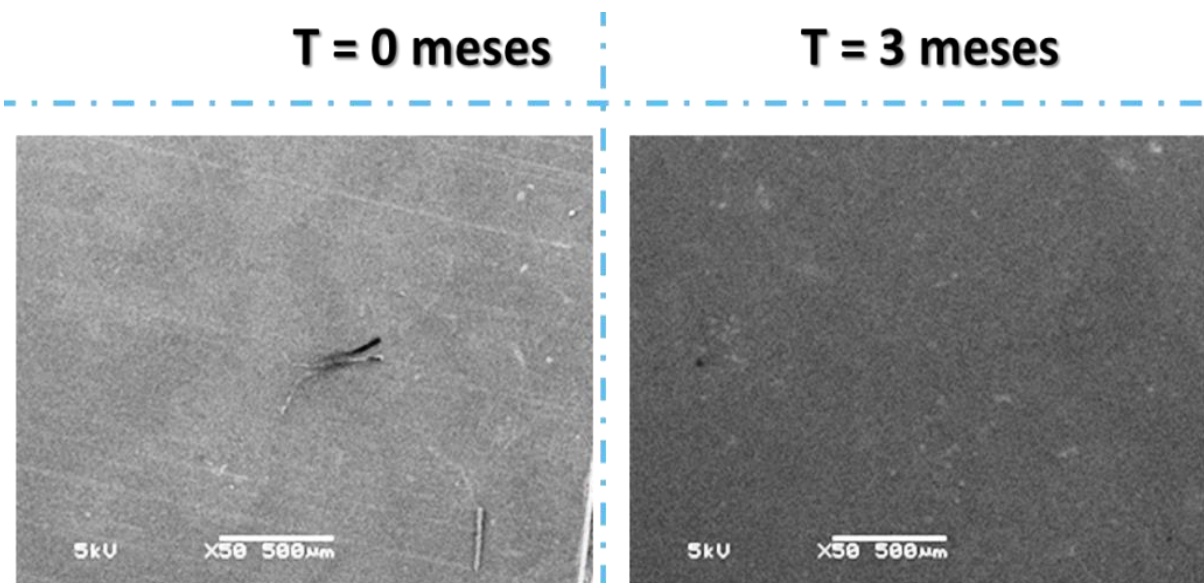
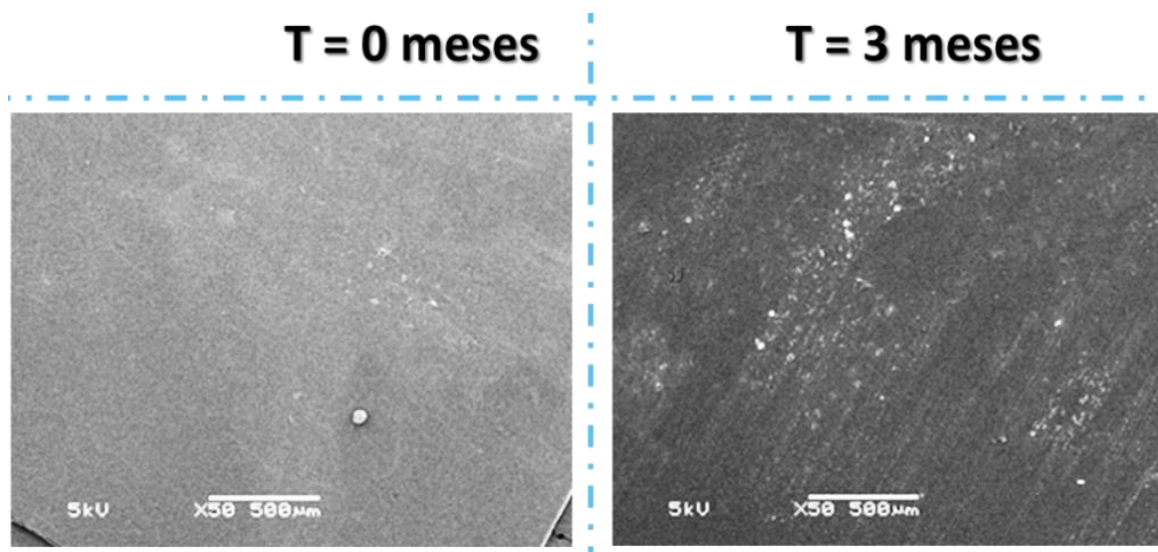


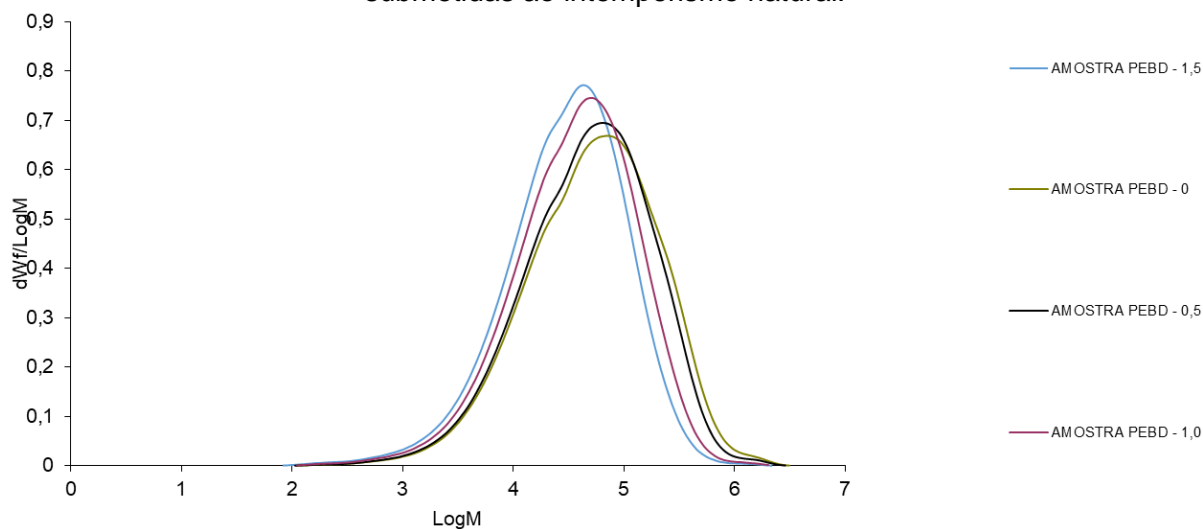
Figura 46: Micrografia de MEV das amostras de PEBD – 1,5 antes e após envelhecimento por intemperismo natural (ampliação de 500x).



## 5.7 GPC

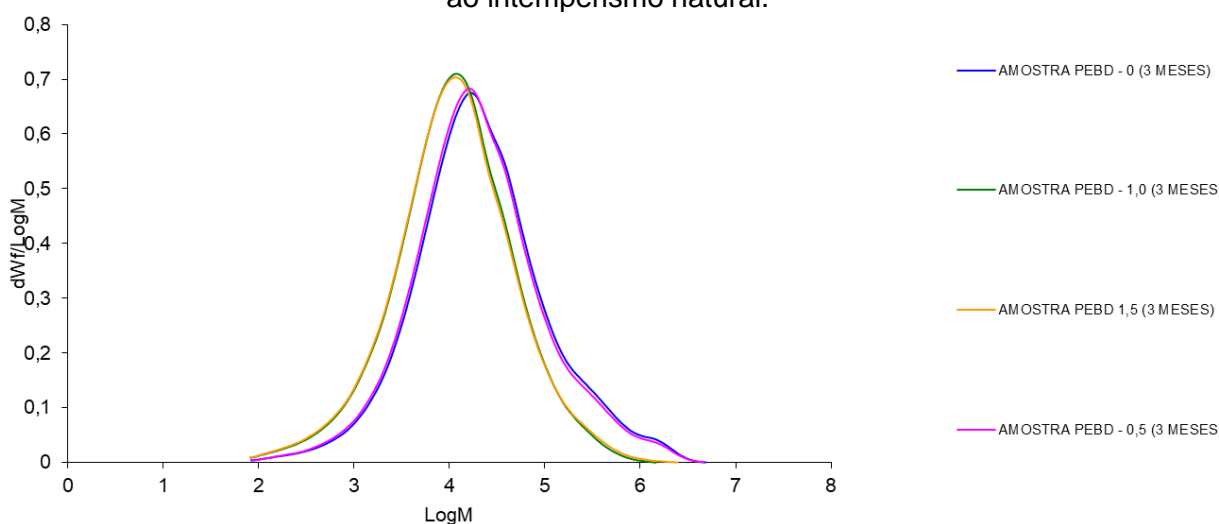
Nas figuras Figura 47 e Figura 48 são mostrados um comparativo entre as amostras antes e após o envelhecimento ao intemperismo natural respectivamente. Verifica-se que já nos filmes processados (antes de serem exposto ao intemperismo) houve um deslocamento a esquerda das curvas, indicando cisão das cadelas de massa molar maior,  $M_z$  (Figura 47).

Figura 47: Comparativo entre os resultados de GPC das amostras antes de serem submetidas ao intemperismo natural.



Na Figura 48, fica ainda mais evidente esse deslocamento a esquerda para as amostras após envelhecimento natural, com maior teor de aditivação (1,0 e 1,5), quando comparadas as amostras PEBD-0 e PEBD-0,5, indicando a cisão das cadeias de massa molar maior,  $M_z$ .

Figura 48: Comparativo entre os resultados de GPC das amostras após serem submetidas ao intemperismo natural.



Na Tabela 15 são apresentados os valores calculados de massas molares médias, polidispersão e viscosidade intrínseca.

Tabela 15: Valores calculados das massas molares médias, polidispersividade e viscosidade das amostras antes e após expostas ao intemperismo natural.

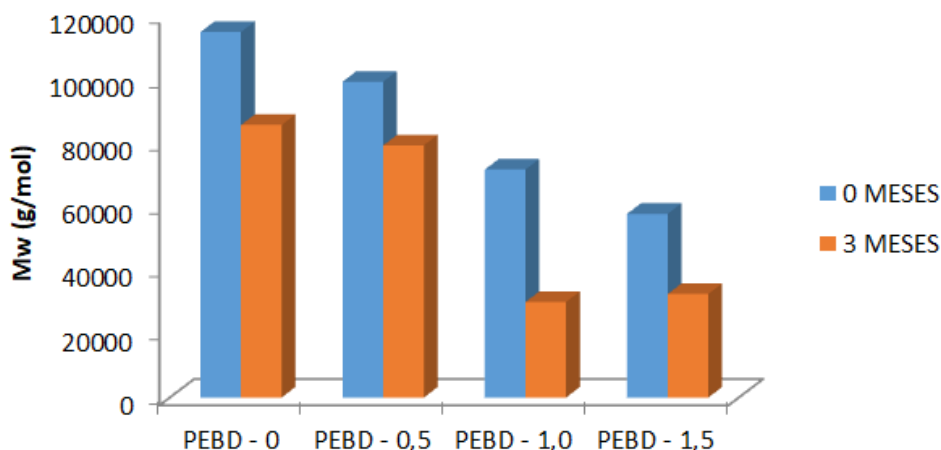
GPC-IR	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw / Mn	Mz (g/mol)	IV (dL/g)
AMOSTRA PEBD - 0	114700	16900	6.77	390200	1.7843
AMOSTRA PEBD - 0,5	99200	15900	6.22	325600	1.6181
AMOSTRA PEBD - 1,0	71600	12700	5.62	218500	1.2915
AMOSTRA PEBD - 1,5	57700	10400	5.56	178200	1.1081
AMOSTRA PEBD - 0 (3 MESES)	85600	5800	14.70	803000	1.2482
AMOSTRA PEBD - 0,5 (3 MESES)	79200	5600	14.20	781300	1.1777
AMOSTRA PEBD - 1,0 (3 MESES)	30000	3500	8.56	168600	0.6410
AMOSTRA PEBD - 1,5 (3 MESES)	32500	3400	9.55	241400	0.6633

Com base nos valores do decréscimo da viscosidade intrínseca (IV), pode-se observar que a exposição das amostras ao intemperismo natural influenciou significativamente no resultado, tendo um maior impacto nas amostras que possuíam maior teor de benzoína em suas formulações (Amostra PEBD – 1,0 e PEBD – 1,5). A redução do valor variou de 30 a 50% do valor referência das amostras. Essa redução

de IV está atrelado a cisão das moléculas maiores, que ocorrem devido ao processo de degradação [92]. O valor de Mn também apresentou uma redução significativa [53].

Na Figura 49 ilustra graficamente a mudança da massa molar ponderal média (Mw) das amostras antes e após o envelhecimento, indicando a redução do valor Mw, sendo mais intensa nos teores de 1,0 e 1,5% de benzoina.

Figura 49: Comparativo entre os resultados de massa molar das amostras antes e após o envelhecimento.

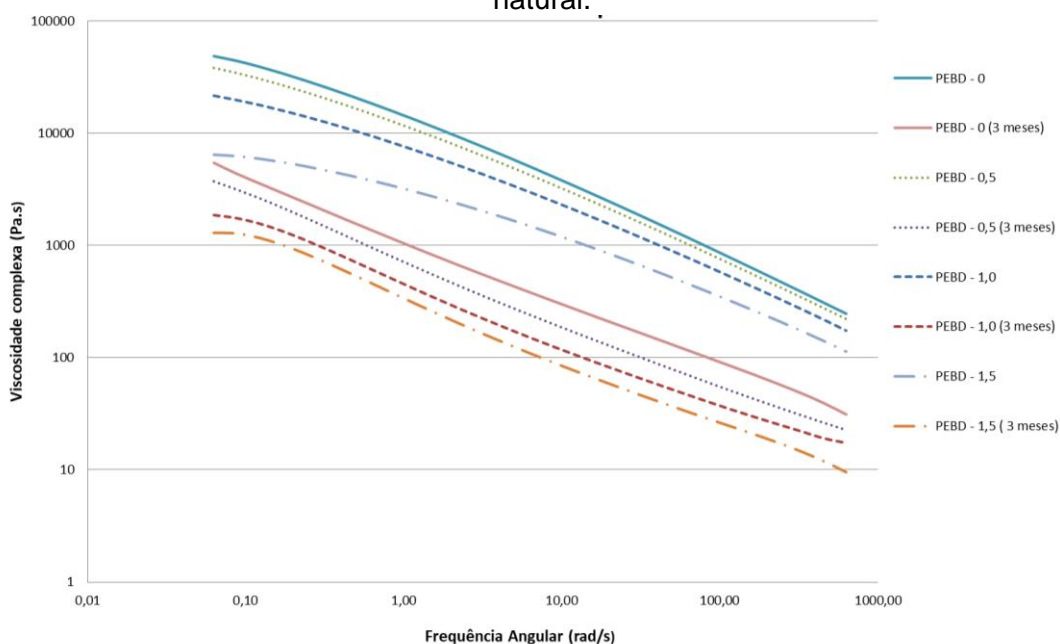


Em relação à polidispersão ( $M_w/M_n$ ), as amostras apresentaram um aumento do valor após exposição, indicando que houve um aumento na variação dos tamanhos das moléculas, devido a degradação sofrida, propiciando a quebra das cadeias de maior massa molar. Há estudos que apresentaram essa mesma característica, através do aumento da temperatura de exposição, observaram redução drástica na massa molar numérica média ( $M_n$ ) e massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e aumento na polidispersão, indicando que a cisão de cadeia foi a reação predominante [93].

## 5.8 REOMETRIA ROTACIONAL

A Figura 50 ilustra o comportamento da viscosidade complexa das amostras avaliadas antes e após expostas ao intemperismo natural, em varredura de frequência.

Figura 50: Viscosidade complexa das amostras antes e após expostas ao intemperismo natural.



Enquanto a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) afeta mais diretamente a região de baixas taxas de cisalhamento, a distribuição de massa molar e a quantidade de ramificações afeta mais a região de altas taxas de cisalhamento [94]. Como se pode observar na Figura 50, quanto maior o valor de massa molar da amostra (como mostrado na Tabela 15), maior foi o valor de viscosidade complexa da amostra.

Como verificado nos resultados de IV via análise de GPC, as amostras apresentaram um decréscimo no valor de viscosidade complexa depois de submetidas ao envelhecimento por intemperismo natural, indicando que houve modificações das cadeias devido à degradação sofrida.

Outra questão que pode ser verificada através da Figura 50, é que a adição da benzoína influenciou no comportamento reológico. As amostras aditivadas comparadas com a amostra PEBD – 0 apresentaram valores de viscosidade inferior ao do material referência, mesmo todas as amostras tendo passado pelo mesmo processo de transformação (extrusão de filme), e mantém as mesmas diferenças antes e após o envelhecimento ao intemperismo natural. Este decréscimo da IV com o aumento do teor de benzoína pode ser um indicativo de este estar atuando como um pró-degradante do PEBD. Este mesmo comportamento foi observado por *Montagna* [6], onde o pró-degradante orgânico pode também ter influenciado na termodegradação das placas de PP, diminuindo a massa molar viscosimétrica.

As Figuras 51 a 54, mostram o cruzamento das curvas dos módulos  $G'$  (Módulo de armazenamento, vinculado a elasticidade do polímero) e  $G''$  (módulo de perda, relacionado com a dissipação viscosa do polímero).

Figura 51: Curvas de  $G'$ ,  $G''$  e varredura das amostras PEBD – 0, antes e após o envelhecimento.

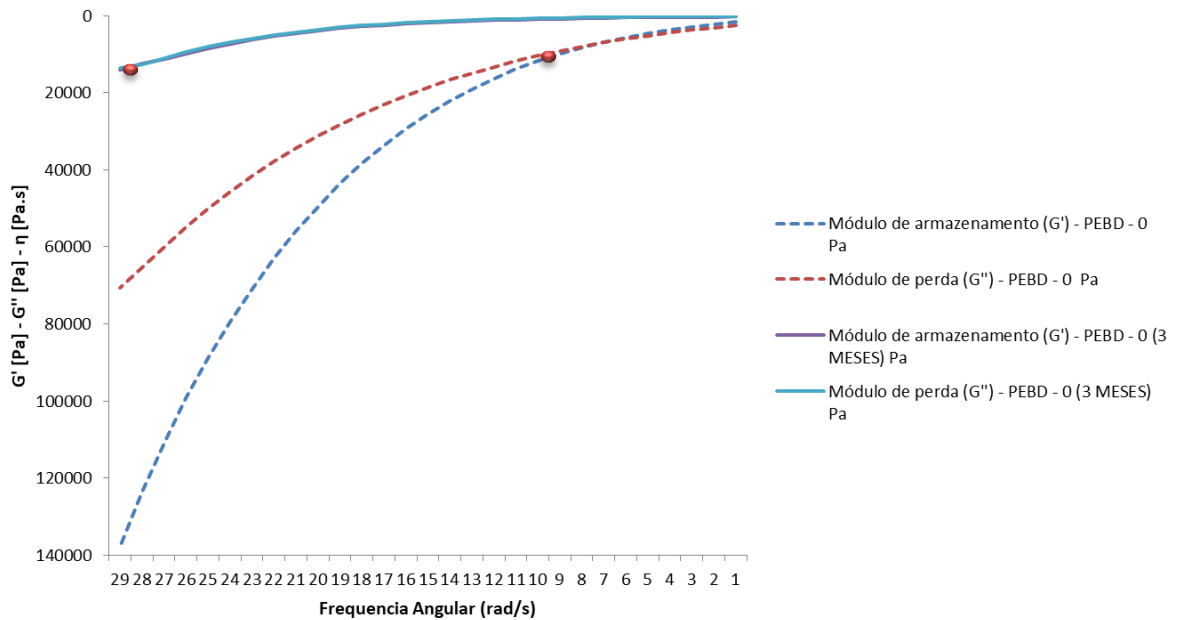


Figura 52: Curvas de  $G'$ ,  $G''$  e varredura das amostras PEBD – 0,5, antes e após o envelhecimento.

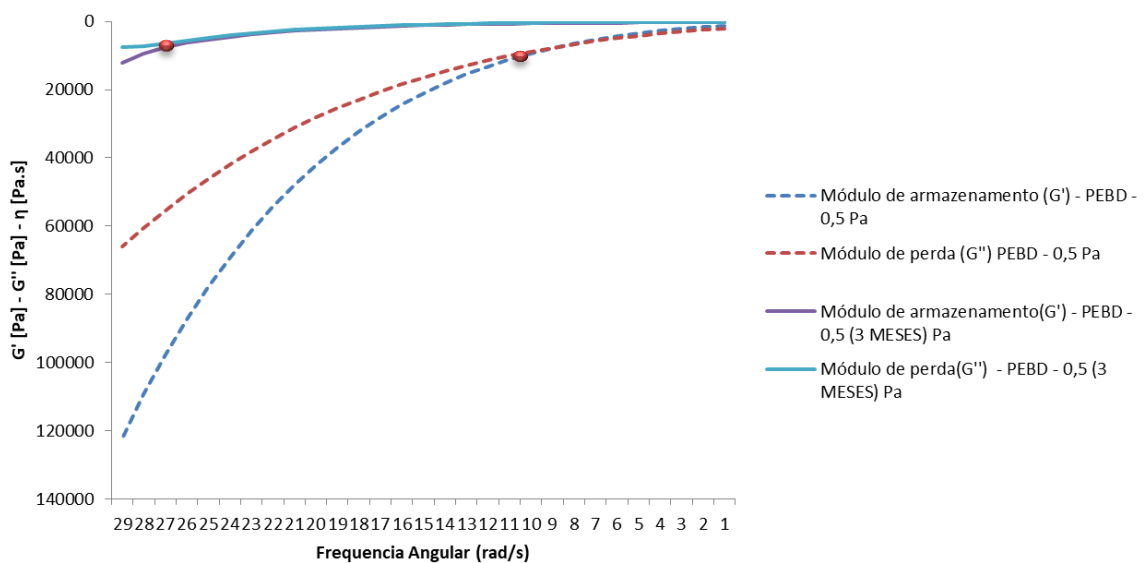


Figura 53: Curvas de  $G'$ ,  $G''$  e varredura das amostras PEBD – 1,0, antes e após o envelhecimento.

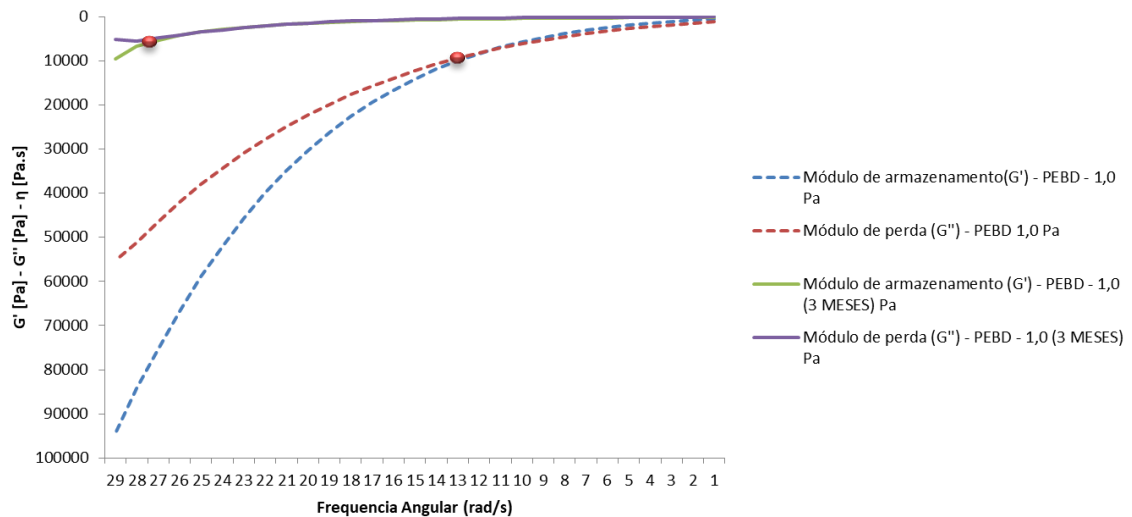
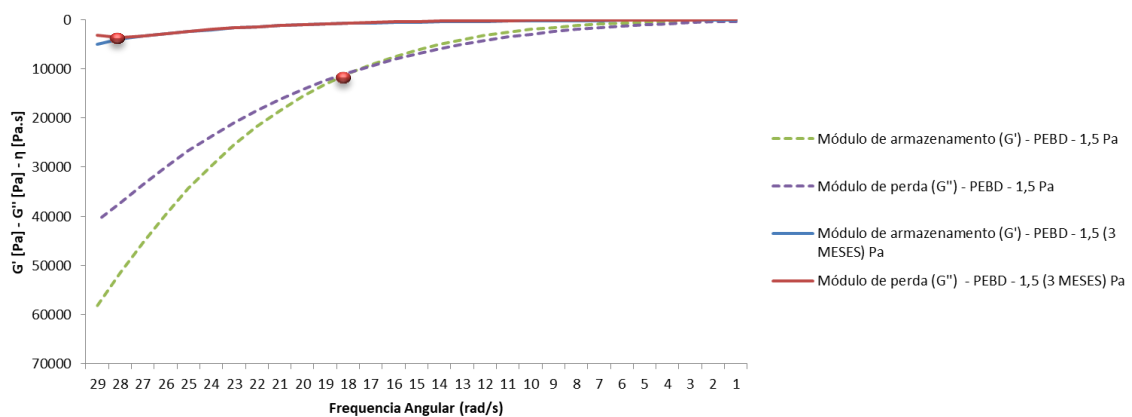


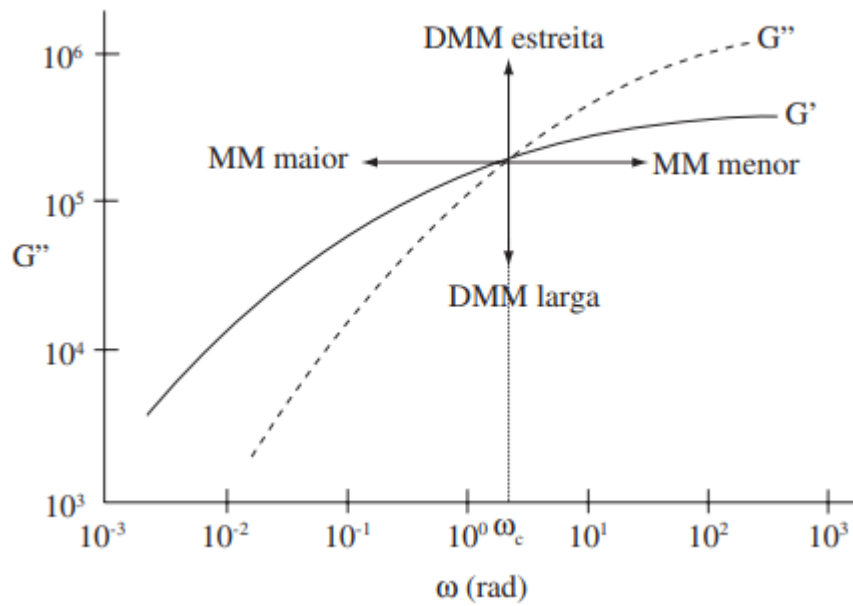
Figura 54: Curvas de  $G'$ ,  $G''$  e varredura das amostras PEBD – 1,5, antes e após o envelhecimento.



Através dos gráficos, pode-se avaliar o deslocamento do ponto de cruzamento da curva  $G'$  com a curva  $G''$  permitindo predizer se está ocorrendo aumento ou diminuição da massa molar, bem como alargamento ou estreitamento da distribuição de massa molar [94], conforme mostra Figura 55.



Figura 55: Curvas de  $G'$  e  $G''$  para um dado polímero, indicando como a frequência ( $\omega$ ) se desloca com a variação de massa molar (MM) e a distribuição de massa molar (DMM).



Fonte: MANRICH, S.; HERRERA, J. C.; Rosalini, A. C. & Acconi C [95].

Com base na Figura 55, todas as amostras, após envelhecimento natural, apresentaram alteração na sua distribuição de massa molar, tornando-a mais estreita.

Em relação à variação da massa molar, observa-se um deslocamento do ponto de cruzamento das curvas  $G'$  e  $G''$  para maiores frequências, indicando um decréscimo na massa molar, confirmando os resultados de GPC.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste trabalho levaram a concluir que a incorporação da benzoína no PEBD:

- Não teve influência em mudanças da cor antes da exposição ao intemperismo natural. A coloração amarelada se originou após a exposição das amostras por possível foto-oxidação.
- Modificou as propriedades ópticas. Aumentou o valor de opacidade e reduziu o valor de brilho. A partir da mistura de 1% de benzoína, teve-se uma diferença de 50% dos valores de brilho 60°, quando comparados ao PEBD – 0,5.
- Não influenciou de forma significativa na orientação do filme, espessura e largura entre as amostras avaliadas.
- Houve mudanças nas propriedades mecânicas, atreladas às condições de processamento.
- Na análise térmica de DSCe TGA não apresentou mudanças significativas.
- Nos resultados de FTIR, as alterações mais significativas ficaram evidentes nas amostras com percentuais de benzoína acima de 1%.
- Influenciou no aumento da rugosidade da superfície das amostras após exposição ao intemperismo natural verificado por MEV.
- Acelerou o envelhecimento natural significativamente, no decréscimo da massa molar e da viscosidade intrínseca, tendo um maior impacto nas amostras com teor de 1%. Aumento da polidispersão devido a degradação sofrida, propiciando a quebra das cadeias de maior massa molar.
- Como visto na análise de GPC, em reometria rotacional, as amostras apresentaram um decréscimo no valor de viscosidade complexa depois de submetidas ao envelhecimento por intemperismo natural, sendo um indicativo de estar atuando como um pró-degradante do PEBD.

## 7. CONCLUSÃO

Respondendo aos objetivos propostos no início dessa dissertação:

- A avaliação em relação à influência da incorporação do aditivo orgânico benzoína nas amostras de filmes de PEBD, através do processo de extrusão tubular, foram bem sucedidas. Não se observou interferência na processabilidade das amostras.
- Em relação às propriedades mecânicas, físicas, térmicas e morfológicas das amostras de PEBD sem e com pró-degradante orgânico, foi possível identificar a influência do pró-degradante orgânico nas amostras.
- Sobre a análise de degradabilidade abiótica das amostras de PEBD aditivadas com o pró-degradante orgânico em diferentes teores, nas análises que foram realizadas, concluindo a ação da benzoína sob o PEBD, acelerando o processo de degradação das amostras.
- De todo esse estudo, conclui-se que o teor que **atende os objetivos é de 1% de benzoína.**

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a degradação abiótica em tempos maiores de exposição ao intemperismo natural das amostras de PEBD com o uso do pró-degradante orgânico.
- Avaliar a degradação biótica das amostras aditivadas com benzoína.
- Avaliar tipos de processo para incorporação na benzoína no material.

## 8. REFERÊNCIAS

1. Planeta Sustentável. As sacolas de Plásticos devem ser substituídas? Publicado em 15/10/2007, Acesso dia 10/06/2016 Site: [http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/atitude/conteudo\\_255967.shtml](http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/atitude/conteudo_255967.shtml)
2. Ministério do Meio Ambiente, Acesso dia 10/06/2016 Site: <http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/saco-e-um-saco/saiba-mais>
3. Jusbrasil. Íntegra: lei proíbe distribuição de sacolas plásticas em São Paulo. Acesso dia 25/03/2018 Site: <https://observatorio-eco.jusbrasil.com.br/noticias/2696885/integra-lei-proibe-distribuicao-de-sacolas-plasticas-em-sp>
4. Carta Capital. Sustentabilidade. Lei de sacola plástica pode se expandir pelo país. Publicado em 20/04/2015. Acesso dia 10/06/2016 Site: <http://www.cartacapital.com.br/sustentabilidade/lei-de-sacolas-plasticas-de-sp-pode-se-expandir-pelo-pais-657.html>
5. DALMOLIN, Emilene (2007). Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró-degradante. Dissertação Mestrado. UFRGS.
6. MONTAGNA, L.S (2014). Desenvolvimento de Polipropileno Ambientalmente Degradável. Dissertação Doutorado. UFRGS.
7. MAGRINI, A.; MELO, C. K.; CASTOR Jr, C. A.; GAIOTO, C. C.; SANTOS, D. P.; BORGES, G.; ROSA, I. S.; DELGADO, J. J. S.; PINTO, J. C.; SOUZA, M. N.; OLIVEIRA, M. C. B. R.; SOUZA, P. N.; MELO Jr, P. A.; ADERNE, R.; VASCONCELOS, S. M. R. Impactos ambientais causados pelos plásticos: uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos. Rio de Janeiro: E-papers, 2012.
8. Filme Poliolefínico. Acesso dia 31/03/2018 Site: <http://www.mkmsp.com.br/filme-poliolefinico>

9. SOUZA, R.R.; LORENZET, G.Z; FERREIRA, R.L.R.; FAGUNDES, E.C.M ; SANTANA, R.M.C. Estudo comparativo do processamento por extrusão e moldagem por compressão térmica de filmes poliolefinicos. In: 21° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 21°CBCiMat, Cuiabá-Brasil, 2014.
10. QUENTAL, A.C., HANAMOTO, L.S., FELISBERTI, M.I. Caracterização de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade I. Determinação do Teor de Ramificação por Métodos Espectroscópicos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, nº 4, p. 274-280, 2005.
11. AZEVEDO, M. A sociedade deve dar carta branca ao plástico biodegradável? Anuário brasileiro do plástico, São Paulo, n. 1, p. 6-24, jan. 2008.
12. AMARAL, F; MAZUR, L.P.; LOPE, R.V.V; PEZZIN, A.P.T.; SCHNEIDER, A.L.S. Estudo da degradação das embalagens plásticas oxidegradáveis expostas ao envelhecimento acelerado. In: 10° Congresso Brasileiro de Polímeros–10° CBPOL, Foz do Iguaçu, PR-Brasil, 2009.
13. Conexão Planeta. Chile é o primeiro país da América Latina a proibir o uso de sacolas plásticas. Publicado em 08/11/2017. Acesso dia 05/12/2017 Site: <http://conexaoplaneta.com.br/blog/chile-e-primeiro-pais-da-america-latina-proibir-uso-de-sacolas-plasticas/>
14. ABRELPE - Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017. Publicado em 2017. Acesso dia 19/10/2018 Site: <http://abrelpe.org.br/panorama/>
15. DOAK, K. W. – “Ethylene Polymers”. Em: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. – “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John-Wiley & Sons, New York, Volume 6 (1986).
16. SMITH, W. F., HASHEMI, J. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais. 5° Edição. São Paulo: AMGH Editora Ltda, 2012.
17. PEACOCK, A. J. Handbook of polyethylene, structures, properties, and applications. Editado por Marcel Dekker, Inc. New York, 2000.



28. LOPES, L. F. D; ZANELLA, A; OLIVEIRA, F. C. O; ROCHA, J. T. Variabilidade do processo de fabricação de filmes plásticos flexíveis: um estudo de caso. In: XII SIMPEP, Bauru – SP/BR, 2005.
29. WAGNER, J. R.; MOUNT, E. M.; GILES, H. F. Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook: Second Edition. [s.l: s.n.].
30. KOLARIK, R. Modeling of Film Blowing Process for Non-Newtonian Fluids by using Variational Principles. 2012. Ph. D. Thesis – Faculty of Technology Tomas Bata University in Zlín, Zlín, Czech Republic, 2012.
31. CANTOR, K. Blown Film Extrusion: An Introduction. Munique: Carl HanserVerlag, 2006. v. 53
32. MOLEFI, J. A.; LUYT, A. S.; KRUPA, I. Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer-Tropsch paraffin wax. *Thermochimica Acta*, v. 500, n. 1–2, p. 88–92, 2010.
33. BASSELL, L. HOW TO SOLVE BLOWN FILM PROBLEMS How to Solve Blown Film Problems Blown Film Basics. LyondellBasell Industries, p. 31, 2009.
34. MOHAMMADI, M.; YOUSEFI, A. A.; EHSANI, M. Study of the thermal and mechanical properties of blown films of high- and low-density polyethylene blends. *JournalofAppliedPolymer Science*, v. 125, n. 1, p. 755–767, 5 jul. 2012.
35. SANTOS ASF, AGNELLI JAM; TREVISAN DW; MANRICH S. Degradation and stabilization of polyolefin from municipal plastics wasteduring multiple extrusions under different reprocessing conditions. *Polymerdegradationandstability*, 77, p. 441-447, 2002.
36. CHANDRA, R.; RUSTGI R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23, p. 1302 -1304, 1998.
37. PACHEKOSKI, W. M. Desenvolvimento de blendas poliméricas de polímeros biodegradáveis poli hidróxibutirato (PHB) com polipropileno (PP). Dissertação (Mestrado) – Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Paulo, p. 7, 2001.



38. GRIFFITH LG. Polymeric Biomaterials. *Acta Materially*, 48, p. 263-277, 2000.
39. ROSA, D.S.; FILHO, R.P. *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. 1. Ed. Itatiba, SP: Moara Editora, 2003. 112p.
40. CHIELLINI, E., CORTI, A.; ANTONE, S.D.; BACIU, R. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 2739-2747, 2006.
41. FECHINE, GJM. *Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial [online]*. São Paulo: Editora Mackenzie, 2013.
42. SCOTT, G. Abiotic control of polymer biodegradation. *Trends in Polymer Science*. Vol. 5, 361 – 368, 1997.
43. KELLEN, T. *Polymer Degradation* – New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
44. LUCAS, N.; BIENAIMEC, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVASAUCEDO, J. E.; *Polymer Biodegradation: Mechanisms and estimation techniques*. *Chemosphere*. Vol. 73, p. 429-442, 2008.
45. PHANG, Y.N.; CHEE, S.Y.; LEE, C. O.; TEH, Y. L.; Thermal and microbial degradation of alginate-based superabsorbent polymer. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, p. 1163-1661, 2011.
46. FECHINE, G.J.M.; RABELLO, J.A.B.S.; *Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial*. *Quim. Nova*, Vol. 29, N°4, 674-680, 2006.
47. PAOLI, M.A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2º versão online revisada. Chemkeys, 2008.
48. GORDIENKO, V. P.; DMITRIEV, Y. A. *Polym. Degrad. Stab.* 1996, 53, 79.

49. GUEDRI, L.; BEM AMOR, S.; GARDETTE, J. L.; JACQUET, M.; RIVATON, A.; Polym. Degrad. Stab. 2005, 88, 199.
50. TIDJANI, A.; J. Appl. Polym. Sci. 1997, 64, 2497.
51. BRACCI, S.; MELO, M. J. Polym. Degrad. Stab. 2003, 80, 533.
52. AKCELRUD, L. Fundamentos da Ciência dos Polímeros. Barueri, SP: Manole, 2007.
53. LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro, RJ: e-papers, 2001.
54. BONHOMME, S., CUER, A., DELORT, A.-M., LEMAIRE, J., SANCELME, M., & SCOTT, G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. Polymer Degradation & Stability, 81(3), 441- 452. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00129-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00129-0).
55. JAKUBOWICZ, I., YARAHMADI, N., & PETERSEN, H. (2006). Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. Polymer Degradation & Stability, 91(7), 1556-1562. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.018>.
56. VOGT, N. B., & KLEPPE, E. A. (2009). Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light. Polymer Degradation & Stability, 94(4), 659-663. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.002>.
57. BABETTO, A. S., AGNELLI, J. A. M., & BETTINI, S. H. P. (2015). Avaliação de sistemas pró-degradantes na degradação termooxidativa do PEAD. Polímeros, 25(número especial), 68-76. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2022>
58. JAKUBOWICZ, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). Polymer Degradation and Stability, vol.80, p. 39-43, 2003.
59. PETERSON, J.D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C.A. Kinetics of the thermal and

- thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 202, p. 775-784, 2001.
60. ALLEN, N.S.; EDGE, M. *Fundamentals of polymer degradation and stabilization*. London: Elsevier, 1992.
  61. WEON, J-II. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, p. 14-20, 2010.
  62. FOCKE, W. W., MASHELE, R. P., & NHLAPO, N. S. (2011). Stabilization of low-density polyethylene films containing metal stearates as photodegradants. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 17(1), 21-27. <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20248>.
  63. JAKUBOWICZ, I., & ENEBRO, J. (2012). Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. *Polymer Degradation & Stability*, 97(3), 316-321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.011>.
  64. Mundo do Plástico. Como escolher e usar corretamente compostos e aditivos para termoplásticos? Acesso em 25/10/2018. Site: <https://mundodoplastico.plasticobrasil.com.br/como-escolher-e-usar-corretamente-compostos-e-aditivos-para-termoplasticos/>
  65. EUZÉBIO JR., S.H. Influência das ceras orgânicas nas propriedades de filmes tubulares de PEBD. Dissertação Mestrado. 2017. UFRGS.
  66. Green Plastics. Microbial additives are an alternative to oxo-degradable. Acesso em 13/06/2016. Site: <http://green-plastics.net/posts/284/microbial-additives-alternative-oxo-degradable/>
  67. KOUTNY, M.; LEMAIRE, J.; DELORT, A-M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, vol. 64, p. 1243-1252, 2006.
  68. KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A-C.; KARLSSON, S. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 63p. 127-138, 1999.

69. BONHOMME, S.; CUER, A.; DELORT, A. M.; LEMAIRE, J.; SANCELME, M.; SCOTT, G. Environmental biodegradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, p. 441-452, 2003.
70. R. ARNAUD, P. DABIN, J. LEMAIRE, S. AL-MALAICA, S. CHOCHAN, M. COKER, G. SCOTT, A. FAUVE, A. MAARAOUFI. *Polym. Degrad. Stab.* 46 (1994) 211.
71. PAOLI, M. A.; GIESSE, R. Filmes fotodegradáveis derivados do polietileno. Brasil Patente 0203015-2 A.
72. GARCIA, R.A.; GHO, J. G. Degradable/Compostable Concentrates, Process for making degradable/compostable Packaging materials and the products thereof. US Patent, 5854304, 1998.
73. CHATTERJEE, A. M.; SALANITRO, J. P. Environmentally Degradable Polymer Composition. US Patent 5135966, 1992.
74. TAYLOR, L. J.; TOBIAS, J. W. Degradable Plastic. US Patent 4101720, 1978.
75. SANTANA, R. M. C.; MONTGANA, L. S.; FORTE, M. M. C. Octanoato de potássio utilizado como co-catalisador para atuação juntamente com o catalisador benzoína, para a formação do pró-degradante orgânico, empregado como agente degradante em polipropileno. Brasil Patente BR 102015028955-3 A2, 2017.
76. Química Nova Interativa. Benzoína,  $C_{14}H_{12}O_2$ . Acesso dia 07/04/2018 Site: [http://qnint.sbg.org.br/qni/popup\\_visualizarMolecula.php?id=-tDYyOQehv7ujmCNIRFNLT55ouhL8\\_SRVpbVOpPR9un9f3Ohb2HfBwJCdDmdQmuOyHk09v-OwRAXAxQul24-g](http://qnint.sbg.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=-tDYyOQehv7ujmCNIRFNLT55ouhL8_SRVpbVOpPR9un9f3Ohb2HfBwJCdDmdQmuOyHk09v-OwRAXAxQul24-g)
77. Organic Syntheses. Benzoin. Acesso dia 07/04/2018 Site: <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV1P0094>
78. JANSEN, J. F. G. A.; GIJSMAN, P. International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty (PCT). WO 2008/006492 A1. Process for improving the biodegradability of a polymer. 2008.

79. ASTM G7/G7M-13 Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials
80. Entendendo o espaço cor Lab. Acesso em: 13/12/2016. Site: <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>
81. The Color Management Company, Hunterlab (1991).
82. ASTM D2457-13 Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics. Acesso em: 13/12/2016. Site: <https://www.astm.org/Standards/D2457.htm>
83. ASTM D882-12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.
84. MANDELKERN, L. ALLOW JR, A.L. The fusion of polyethylene single crystals. Journal of Polymer Science. Part C: Polymer Letters, v4, p. 447-452 (1966).
85. MOORE, E.P. JR. Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, processing, application. Cincinnati: Hanser-Gardner Publications; 1996.
86. ASTM E1252 -98 (2013)e1 Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.
87. TWITCHETT, KAREY-MARY. "The hyper realist sculpture of Ron Mueck: implications of damage and deterioration for artistic meaning" in The Conservator, ICON The Institute of Conservation, 30 (2007), 63-74.
88. ROSSINI, K.; CATTO, A. L.; SANTANA, R. M. C. Estudo da degradação por intemperismo natural do pebd. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros–12º CBPOL, Florianópolis, SC-Brasil, 2013.
89. EUZÉBIO Jr, S.H.; BOLBA, C. A.; SANTANA, R. M. C. Influência do tipo de cera em blendas poliolefínicas para fabricação de sacolas plásticas. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 22º CBECiMat, Natal, RN-Brasil, 2016.
90. BLASS, A. Processamento de Polímeros. Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, 1988.

91. PUCCI, M. S., & SHROFF, R. N. (1986). Correlation of blown film optical properties with resin properties. *PolymerEngineeringand Science*, 26(8), 569-575. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760260808>.
92. ROCHA, M.C.G., COUTINHO, F.M.B., BALKE, S. Índice de Fluidéz: Uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Jul/Set-94.
93. KLEIN, J. M. (2010). Avaliação da degradação do polietileno contendo aditivo pró-degradante em diferentes meios de exposição. Dissertação Mestrado. UCS.
94. BRETAS, R. E. S., DAVILA, M. A., *Reologia de polímeros fundidos*. São Carlos: EDUFSCar, 2000.
95. MANRICH, S.; HERRERA, J. C.; ROSALINI, A. C. & ACCONI C. - “Lavadora e secadora para materiais poliméricos”. Patente UM 7901580, 1999.