

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Centro de Desenvolvimento Tecnológico**  
**Curso de Engenharia de Materiais**



Trabalho de Conclusão de Curso

**Influência de aditivos na estabilização de resina de Polietileno de Alta  
Densidade**

**Arthur Vieira Dalmagro**

Pelotas, 2017

**Arthur Vieira Dalmagro**

**Influência de aditivos na estabilização de resina de Polietileno de Alta  
Densidade**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador (a): Prof. Dra. Amanda Dantas de Oliveira

Pelotas, 2017

Arthur Vieira Dalmagro

Influência de aditivos na estabilização de resina de Polietileno de Alta Densidade

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 20/12/2017

Banca examinadora:

---

Prof. Dra. Amanda Dantas de Oliveira (Orientadora)

Doutora em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

---

Profa. Dra. Fabiula Danielli Bastos de Sousa

Doutora em Nanociências e Materiais Avançados pela Universidade Federal do ABC

---

Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

## **Agradecimentos**

Ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, por todo o apoio prestado, pelo aprendizado e desenvolvimento transmitidos durante minha graduação.

À Professora Dra. Amanda Dantas de Oliveira, pela total disponibilidade e orientação durante o andamento deste trabalho.

À minha família e amigos, por todo incentivo e suporte incondicional em todos estes anos de estudo.

À Braskem, pela experiência oferecida e pelo investimento em minha formação. Aos integrantes das equipes de Engenharia de Aplicação PE e de Desenvolvimento de Produto PE, por todo o conhecimento transmitido e compartilhado. Ao meu supervisor e líder Júlio Lottermann, pela confiança e oportunidade concedidas. Ao Centro de Tecnologia e Inovação (CT&I) e às pessoas que nele trabalham, por toda a disponibilidade e infraestrutura concedidas durante a realização deste trabalho.

## Resumo

DALMAGRO, Arthur Vieira. **Influência de aditivos na estabilização de resina de Polietileno de Alta Densidade**. 2017. 56f. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

O conhecimento dos processos e mecanismos de degradação e estabilização do polietileno de alta densidade (PEAD) é de extremo interesse nos cenários acadêmico e industrial, sendo este um dos polímeros de maior comercialização. A degradação do PEAD pode ocorrer em todos os estágios, desde a sua produção até aplicação final, porém a etapa em que este é submetido a condições mais extremas e propícias para degradação é durante o processamento. Além disso, algumas aplicações podem requisitar uma elevada estabilidade de cor ao longo da vida útil do polímero. Este trabalho procurou avaliar as alterações em estrutura química e propriedades de uma resina de PEAD aditivada com diferentes antioxidantes e na presença de estearato de zinco, um neutralizante. Os materiais foram expostos à sucessivas etapas de extrusão. Paralelamente, as receitas de aditivação produzidas foram envelhecidas em laboratório em condições naturais, em estufa e em *weatherometer*. As amostras foram analisadas por diferentes técnicas, dentre elas: Índice de Fluidez (IF), Inchamento do Extrudado (IE), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography* – HPLC), Colorimetria e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR). Os resultados mostraram diferentes níveis de sinergia entre os antioxidantes secundário e primário na proteção do PEAD durante o processamento. As formulações resultaram em níveis diferentes de degradação e reticulação da resina, associadas à estabilidade e consumo do antioxidante secundário. O desenvolvimento de cor durante o processamento pôde ser relacionado com o consumo do antioxidante primário. Após as diferentes condições de envelhecimento, notou-se um comportamento diferente das formulações quanto à estabilidade térmica e foto-estabilidade. A presença de estearato de zinco em uma das formulações se mostrou positiva na melhoria da cor de partida da resina. Contudo, a adição deste neutralizante não apresentou influência considerável no desenvolvimento de cor após processamento e envelhecimento.

**Palavras-chave:** polietileno; degradação; antioxidante; envelhecimento.

## Abstract

DALMAGRO, Arthur Vieira. **Influência de aditivos na estabilização de resina de Polietileno de Alta Densidade**. 2017. 56f. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Understanding the process and mechanism of degradation of high density polyethylene (HDPE) is extremely important for academic and industrial purposes considering it is one of the most commercialised polymer. HDPE degradation may occur in several stages, since its production till its final application. However, during the processing of HDPE is when this material is most submitted to extreme conditions. Moreover, some applications may require a high colour stability during the product shelf life. The present work aimed to evaluate modifications in the chemical structure and properties of a HDPE resin stabilised with different antioxidants and in the presence of zinc stearate, an acid scavenger. The material was exposed to consecutive extrusions. In addition, the HDPE with different additive packages was aged in laboratory, under natural, oven and weatherometer conditions. The samples were analysed by several techniques: Melt Flow Index (MFI), Die Swell analysis, High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Yellowness Index (YI) using a colorimeter and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results indicated different levels of synergy between the secondary and the primary antioxidants when protecting the HDPE during extrusion. The different additive formulations resulted in different levels of degradation and cross-linking of the resin. These effects could be associated mostly with the secondary antioxidant consumption and stability. Colour development during processing was related mainly to the reduction of the active primary antioxidant. Furthermore, after different ageing conditions, it was noted a distinctive behaviour of the additive packages regarding thermal stability (oven ageing) and photo stability (weatherometer). The presence of zinc stearate showed a positive effect on the initial colour of the resin. On the other hand, the acid scavenger did not show a substantial impact on colour development during processing and ageing.

**Key words:** polyethylene; degradation; antioxidants; ageing.

## Lista de Abreviaturas e Siglas

AP1	Antioxidante Primário 1
AS1	Antioxidante Secundário 1
AS2	Antioxidante Secundário 2
DMM	Distribuição de Massa Molar
ESCR	Resistência à Quebra Sob Tensão Ambiental
FA0	Formulação A
FB0	Formulação B
FRR	<i>“Flow Rate Ratio”</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FZ0	Formulação Z
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HALS	<i>“Hindered Amine Light Stabiliser”</i>
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IF	Índice de Fluidez
MFI	<i>“Melt Flow Index”</i>
MM	Massa Molar
•OH	Macro radical hidroxila
OIT	Tempo de Oxidação Induzida
P•	Macro radical alquila
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
PH	Polímero
POO•	Macro radical peroxila
POOH	Hidroperóxido
UV	Ultravioleta
WOM	<i>“Weatherometer”</i>
YI	Índice de Amarelecimento
ZnSt	Estearato de Zinco

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Objetivo .....</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Revisão da literatura.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1</b>	<b>Polímeros .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2</b>	<b>Polietileno .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Histórico, estrutura, propriedades e aplicações .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Polietileno de Alta Densidade .....</b>	<b>14</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Processamento e propriedades reológicas do PEAD.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.3.1</b>	<b>Viscosidade e Índice de Fluidez.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.3.2</b>	<b>Inchamento do extrudado .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3</b>	<b>Degradação de polietileno .....</b>	<b>18</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Tipos de degradação .....</b>	<b>18</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Auto-oxidação .....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Cisão de cadeia e reticulação.....</b>	<b>22</b>
<b>3.4</b>	<b>Estabilização de polietileno .....</b>	<b>23</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Antioxidantes primários.....</b>	<b>24</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Antioxidantes secundários .....</b>	<b>24</b>
<b>3.5</b>	<b>Termo-oxidação do PEAD.....</b>	<b>25</b>
<b>3.6</b>	<b>Foto-oxidação do PEAD.....</b>	<b>27</b>
<b>4.</b>	<b>Materiais e Métodos.....</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Processamento por extrusão.....</b>	<b>29</b>
<b>4.3</b>	<b>Envelhecimento .....</b>	<b>31</b>



4.4 Caracterização das amostras .....	32
4.4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – <i>High Performance Liquid Chromatography</i> ) .....	32
4.4.2 Colorimetria.....	33
4.4.3 Índice de Fluidez (IF) .....	33
4.4.4 Inchamento do Extrudado .....	34
4.4.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	35
5 Resultados e Discussão .....	36
5.1 Estabilidade durante o processamento.....	36
5.1.1 Granulação .....	36
5.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – <i>High Performance Liquid Chromatography</i> ) .....	37
5.1.3 Colorimetria.....	39
5.1.4 Índice de Fluidez .....	40
5.1.5 Inchamento do Extrudado .....	43
5.2 Envelhecimento: estabilidade a longo prazo.....	44
5.2.1 Envelhecimento natural .....	44
5.2.2 Envelhecimento acelerado em estufa.....	45
5.2.3 Envelhecimento acelerado em Weatherometer (WOM) .....	46
6 Considerações Finais.....	49
Referências .....	50
Apêndice A – Gráfico do consumo de antioxidantes das formulações após extrusão .....	54
Apêndice B – Espectro de FTIR na região de absorbância de grupos carbonila para as formulações envelhecidas em WOM.....	55
Apêndice C – Tabela de resultados utilizados para o cálculo do índice de carbonila .....	56

## 1 Introdução

Polímeros são materiais formados pela ligação e repetição de unidades, conhecidas como meros. Um dos polímeros mais conhecidos e utilizados atualmente é o polietileno. Os primeiros registros da obtenção do polietileno ocorreram em 1898, mas sua produção em escala industrial foi ocorrer apenas anos depois, em 1939 (CANEVAROLO JR, 2006). Atualmente, este polímero é produzido através de diferentes tecnologias e condições de processo, dando origem a uma variedade de produtos e resinas disponíveis comercialmente para as mais diversas aplicações. Os tipos de polietileno mais comum são: polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade e o polietileno de baixa densidade linear (MCDANIEL, 2010).

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o de maior produção mundial, atendendo a diversos segmentos da indústria de transformação de plástico (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). Durante as etapas de processamento, o polietileno fica submetido à diversas condições críticas. Alterações em sua estrutura molecular podem levar a variações nas propriedades do polímero no estado fundido e durante sua aplicação (PEACOCK, 2000). Além disso, os mais diversos mecanismos de degradação do PEAD podem ocorrer em qualquer estágio, desde sua produção até seu uso final (MESQUITA, 2010).

A degradação e estabilização do polietileno ainda é amplamente estudada de forma a prever o comportamento do polímero nas mais diversas solicitações a que este estará sujeito. Atualmente, diversos aditivos são utilizados para inibir ou retardar a degradação do PEAD (DE PAOLI, 2008). A avaliação da eficiência e a combinação destes aditivos procura obter a performance desejada do polímero em todos os estágios. Para isso, correlacionar aspectos como processamento, estrutura, propriedades e aplicação se prova essencial.

## 2 Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade do PEAD produzido com diferentes aditivos antioxidantes e neutralizante. As alterações em sua estrutura química e propriedades, provocadas durante o processamento, foram avaliadas após sucessivas extrusões. Paralelamente, técnicas de envelhecimento acelerado foram utilizadas para simular mudanças de coloração (amarelecimento) geradas ao longo da vida útil do polímero. As amostras foram analisadas por diversas técnicas, dentre elas: Índice de Fluides (IF), Inchamento do Extrudado (IE), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*), Colorimetria e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

Os materiais de estudo se tratam de um PEAD produzido pela Braskem com catalisador Phillips. Este trabalho procura relacionar os efeitos do processo de degradação do PEAD durante processamento e ao longo de sua vida útil.

### **3 Revisão da literatura**

#### **3.1 Polímeros**

Por definição, polímero é uma macromolécula formada através da repetição de diversas unidades, estas conectadas através de ligações covalentes (CANEVAROLO JR, 2006). Com nome de origem grega, poli (muitos) e mero (unidades de repetição), polímeros abrangem uma variedade de materiais, dependendo de fatores como tamanho das moléculas (massa molar), tipo de ligações químicas, monômeros e condições utilizadas na reação de polimerização (BRETAS; D'AVILA, 2005).

Dentre as diferentes classes de polímeros, destacam-se aqui os materiais plásticos. Canevarolo Jr. (2006, p.24) define plásticos como “material polimérico de alta massa molar, sólido como produto acabado [...]” e os subdivide em termoplásticos e termofixos. Enquanto termoplásticos são fusíveis, solúveis e recicláveis, os termofixos, após o processo de cura, apresentam-se infusíveis e insolúveis.

No cenário global, o polietileno é um dos polímeros mais utilizados (MCDANIEL, 2010). Este termoplástico recebe o nome seguindo padrões usuais de nomenclatura de polímeros, que se baseiam principalmente no monômero utilizado na síntese destes. No caso do polietileno (PE), o monômero utilizado na sua síntese é o etileno ( $H_2C=CH_2$ ) (DE PAOLI, 2008).

#### **3.2 Polietileno**

##### **3.2.1 Histórico, estrutura, propriedades e aplicações**

O primeiro registro de obtenção de polietileno se deu em 1898, pelo químico alemão Hans Von Pechmann, contudo esta descoberta não teve destaque comercial algum. Apenas em 1933 foi dada a primeira ocorrência de polietileno produzido através da reação de etileno em alta pressão (PEACOCK, 2000). Em escala industrial, a primeira produção de polietileno só ocorreu anos depois, em 1939 (CANEVAROLO JR, 2006). A Figura 1 mostra a estrutura química do polietileno, assim como a sua unidade de repetição.

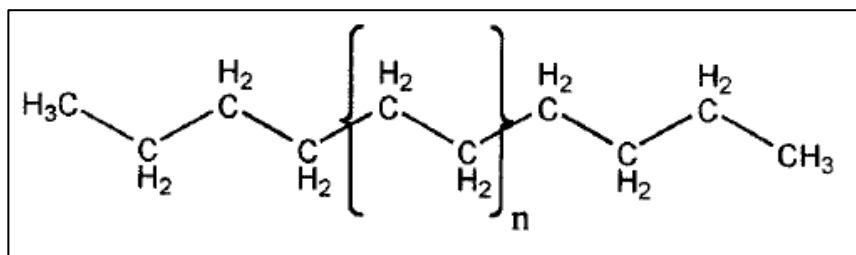


Figura 1 – Esquema da estrutura e fórmula química do polietileno puro.  
 FONTE: PEACOCK, 2000, p. 2.

O polietileno é produzido através do processo de polimerização por adição, em que os monômeros de etileno adicionam-se uns aos outros, formando as macromoléculas. Apesar de tratado como o polímero mais simples, diversas condições de reação influenciam na obtenção de um polietileno diferente da forma “pura”, como temperatura, pressão, concentração de monômeros, entre outras. (BRETAS; D’AVILA, 2005). As diversas resinas de polietileno disponíveis comercialmente podem variar em massa molar (MM), distribuição de massa molar (DMM), ramificação, densidade, etc. Esta gama de variações permite a aplicação do polietileno em uma variedade de produtos (MCDANIEL, 2010).

Ainda de acordo com McDaniel (2010), o polietileno pode ser classificado em: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Esta classificação remete principalmente à densidade e arquitetura molecular do PE. A Figura 2 apresenta típicas representações dos diferentes tipos de polietileno.

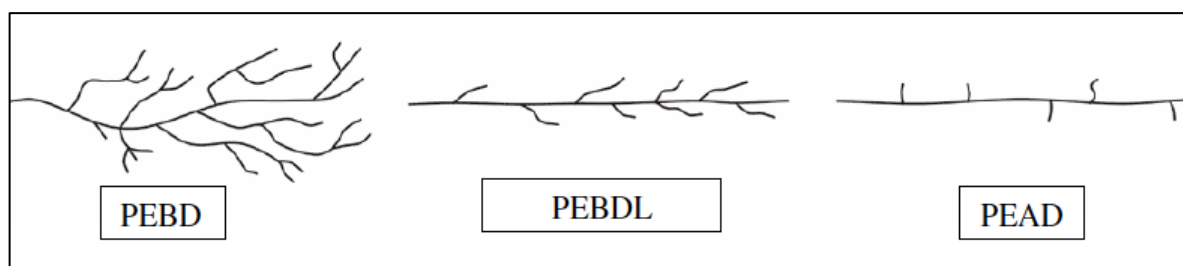


Figura 2 – Esquema de estrutura molecular dos diferentes tipos de polietileno.  
 FONTE: MESQUITA, 2010, p. 20.

A existência de defeitos e ramificações, assim como a frequência e dimensões destas, alteram a proporção entre fase cristalina e amorfa presente do polímero sólido, alterando sua densidade (PEACOCK, 2000). Cadeias mais lineares, sem ramificações apresentam maior facilidade de empacotamento. Como consequência,

enquanto o PEAD pode apresentar cristalinidade da ordem de 90%, o PEBD atinge valores da ordem de apenas 40% (CANEVAROLO JR, 2006).

O PEBD é produzido em condições bastante exotérmicas de alta pressão, o que leva a formação de muitas ramificações longas. A alta resistência ao impacto, boa transparência e processabilidade fazem o PEBD popular em aplicações como embalagens agrícolas e industriais, filmes para embalagens alimentícias, laminados e brinquedos. Alternativamente, as ramificações curtas presentes no PEBDL, produzido em menores pressões de reator, conferem ao polímero maior cristalinidade, densidade, resistência à tração mas dificultam a processabilidade (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). O PEBDL é aplicado em produtos que requerem boa soldabilidade a quente, como filmes para embalagens, sacarias e filme esticável (*stretch*) (MESQUITA, 2010). O polietileno de alta densidade acaba por ser o mais semelhante ao polietileno teórico, com poucos defeitos que afetam a linearidade da cadeia (PEACOCK, 2000). Mais detalhes deste tipo de polietileno serão abordados a seguir.

### **3.2.2 Polietileno de Alta Densidade**

As principais diferenças que permitiram a produção de polietileno em baixas pressões foram nos avanços dos sistemas de catalisadores utilizados. Conseqüentemente, o PEAD só foi obtido e comercializado a partir da década de 1950 (CANEVAROLO JR, 2006). Atualmente, processos de polimerização podem empregar diferentes tipos de sistemas iniciadores, sendo os mais comuns os sistemas Ziegler-Natta e o processo Phillips. Se comparados, este último, que utiliza um sistema à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina, resulta em um PEAD menos ramificado, com maior densidade e cristalinidade (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

A elevada linearidade da cadeia acaba por gerar um polietileno de elevada densidade (de 0,95 a 0,97 g/cm<sup>3</sup>), maior rigidez, resistência à fluência, opacidade e menor permeabilidade dentre os tipos de PE. Alternativamente, de modo a balancear as propriedades mecânicas, reduzindo levemente a cristalinidade, algumas resinas de PEAD podem ser copolimerizadas com baixíssimas concentrações de 1-alcenos, como 1-buteno e 1-hexeno (PEACOCK, 2000).

Dentre os tipos de polietileno, o PEAD representa um mercado bastante expressivo. Ainda neste mercado, as resinas de catalisador Phillips representam de 40 a 50% do volume produzido (MCDANIEL, 2010). Atendendo a diferentes segmentos da indústria de transformação de plástico, o PEAD compreende processos como moldagem por sopro, injeção, extrusão e rotomoldagem (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). No mercado de moldagem por sopro de PEAD, destaca-se a produção de embalagens para produtos químicos, detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas. O tamanho das embalagens pode variar de 1 a 250 litros. Estes frascos, bombonas, tanques e tambores devem apresentar elevados requisitos de resistência à queda, empilhamento, resistência química e elevada resistência ao tensofissuramento (ESCR – *Environmental Stress Cracking*, em inglês) (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

### 3.2.3 Processamento e propriedades reológicas do PEAD

Uma considerável parte do PEAD produzida é destinada ao processo de moldagem por sopro (MCDANIEL, 2010). Neste processo, a resina passa por uma etapa de extrusão no formato de um tubo. Este tubo de polímero fundido, também chamado de *parison* é inflado por ar quente dentro de um molde bipartido, assumindo o formato deste (DE PAOLI, 2008). A Figura 3 apresenta as principais etapas do processo de moldagem por sopro por extrusão contínua.

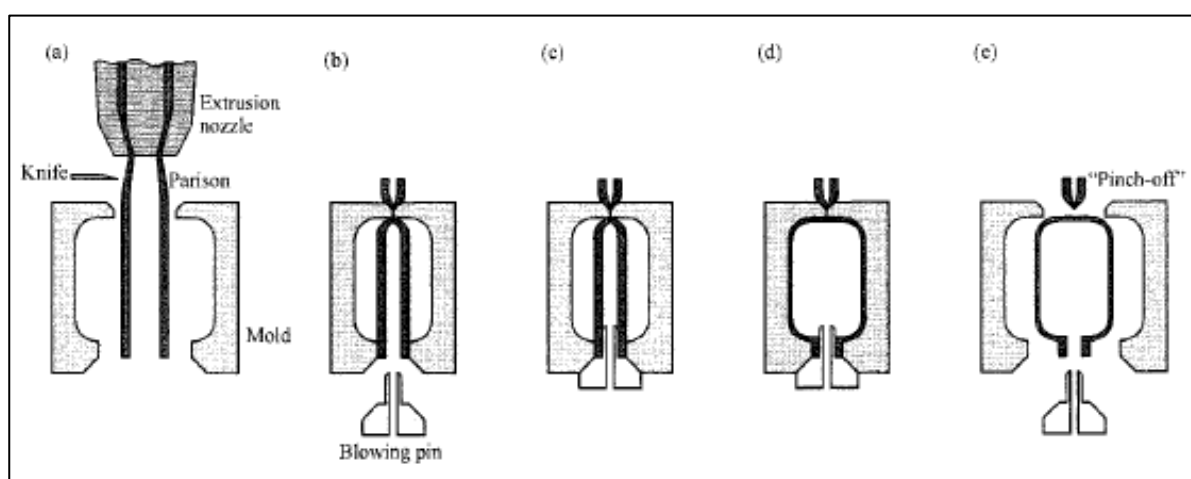


Figura 3 – Principais etapas no processo de moldagem por sopro. (a) extrusão do *parison*; (b) fechamento do molde; (c) inserção da agulha de sopro; (d) sopro e preenchimento da cavidade; (e) remoção da peça.

FONTE: PEACOCK, 2000, p. 484.

Sabe-se que durante o processamento de polímeros os materiais apresentam diversas tensões. No processo de extrusão, o polímero irá sofrer cisalhamento imposto pela rotação da rosca e alongação ao dar entrada na matriz (BRETAS; D'AVILA, 2005). Durante o processamento por sopro, fatores como inchamento do extrudado, o próprio peso do *parison* e a geometria da embalagem/molde causarão novas deformações no polímero. O conhecimento das propriedades do polietileno no estado fundido é essencial para prever o comportamento deste durante as mais diversas técnicas de processamento (PEACOCK, 2000).

### 3.2.3.1 Viscosidade e Índice de Fluidez

De forma simples, a viscosidade representa a resistência ao fluxo do polímero quando submetido a cisalhamento. Bretas e D'Avila (2005, p. 111) ainda apontam que “a viscosidade é a propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros fundidos [...]” e diversos parâmetros no processo de extrusão estão relacionados a esta propriedade. Vale ressaltar que polímeros no estado fundido, como o polietileno, não apresentam comportamento newtoniano e sim pseudoplástico, ou seja, a viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento aplicada (PEACOCK, 2000).

Além de fatores como temperatura, pressão e condições de fluxo há fatores inerentes à estrutura molecular da resina que também irão influenciar sua viscosidade e comportamento reológico. Como indica a Figura 4, um aumento de MM resulta em um aumento de viscosidade e um alargamento da DMM resulta em um maior comportamento pseudoplástico do polietileno (BRETAS; D'AVILA, 2005).

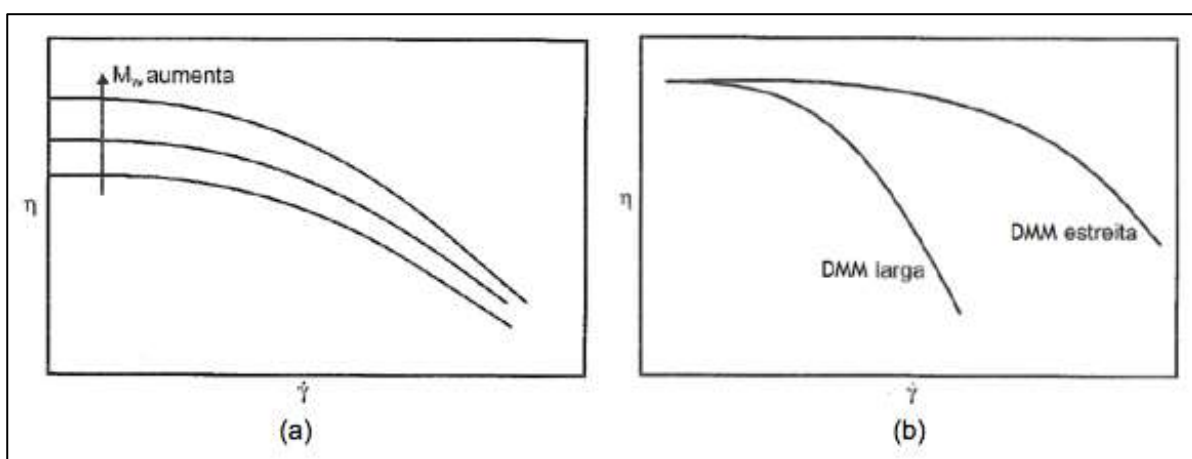


Figura 4 – Gráficos da relação de viscosidade com (a) MM ( $M_w$ , em inglês) e com (b) DMM.  
 FONTE: adaptado de BRETAS; D'AVILA, 2005, p. 189.



Considerando a complexidade de se adotar a viscosidade da resina como um parâmetro de comparação entre os mais diversos grades de polietileno disponíveis, utiliza-se o Índice de Fluidez (IF), ou *Melt Flow Index (MFI)* em inglês, para se ter uma ideia indireta da viscosidade do PE e do comportamento deste durante processamento (MESQUITA, 2010). A medida do IF foi desenvolvida por W. G. Oaks, na Inglaterra, durante o início da produção comercial do polietileno. Esta propriedade, expressa em g/10min, é uma medida da taxa em que a resina é extrudada através de um capilar em condições padrões de processamento previamente definidas (PEACOCK, 2000).

Apesar de apresentar relação com a viscosidade, o índice de fluidez não considera a dependência da viscosidade como função da taxa de cisalhamento e as variações desta durante o processamento (PEACOCK, 2000). Entretanto, pode-se relacionar o IF às características de MM, em que os tipos de polietileno com maior MM, de maior viscosidade do fundido, apresentam menor IF (MESQUITA, 2010). Até os dias atuais, o método serve como um índice de processabilidade fácil de ser medido, o que o torna muito popular no controle de qualidade das petroquímicas (CANEVAROLO JR, 2006).

### **3.2.3.2 Inchamento do extrudado**

O fenômeno de inchamento do extrudado ocorre pelo aumento do diâmetro do extrudado em relação ao da matriz. Este efeito está diretamente relacionado com reemaranhamento das macromoléculas, que sofreram cisalhamento e orientação dentro da matriz. Durante o processamento, o inchamento do extrudado será diretamente proporcional a fatores como taxa de cisalhamento e inversamente proporcional a fatores como temperatura, comprimento e tempo de residência da matriz (BRETAS; D'AVILA, 2005). Em processos de moldagem por sopro, o controle do inchamento do extrudado é essencial na otimização das condições de operação e no controle dimensional da peça final (KOOPMANS, 1992).

O inchamento do extrudado não é apenas governado por condições de processo e geometria da matriz, mas também pela estrutura molecular da resina, apresentando sensibilidade à presença de uma pequena quantidade de macromoléculas de elevada MM (SWAN; DEALY, 1991). Como consequência, um polietileno com DMM mais larga apresentará maior inchamento do que outro com

DMM mais estreita (KOOPMANS, 1992). A Tabela 1 resume, de forma geral, o efeito da estrutura molecular nas principais propriedades reológicas.

Tabela 1 – Resumo dos efeitos de estrutura molecular (MM e DMM) em algumas propriedades reológicas do polietileno.

Propriedade	Aumento de MM média	DMM mais larga
Viscosidade de cisalhamento zero	Aumenta	-
Dependência da viscosidade na taxa de cisalhamento	-	Aumenta
Índice de Fluidez	Diminui	Aumenta
Inchamento de extrudado	Aumenta	Aumenta

FONTE: adaptado de PEACOCK, 2000, p.237

### 3.3 Degradação de polietileno

#### 3.3.1 Tipos de degradação

Alguns dos principais tipos de degradação serão discutidos a seguir. De forma geral, há diversas maneiras de fornecer energia capaz de iniciar o processo degradativo do polímero. Ademais, a sinergia entre essas diferentes formas é admissível e muitas vezes acelera o processo (DE PAOLI, 2008).

##### a) Degradação térmica

A degradação térmica de polímeros, sem ação de outros fatores, está relacionada à exposição destes a elevadas temperaturas. A quebra de ligações com o calor ocorre quando a energia fornecida é maior que a energia das ligações químicas que constituem o polímero. Fatores como substituintes ao longo da cadeia, ramificações, presença de comonômero e insaturações podem alterar a energia de ligação dos átomos constituintes. Como mostra a Tabela 2, a ligação C-H em carbono terciário, presente em ramificações, apresenta menor energia de ligação do que a mesma ligação em um carbono secundário (DE PAOLI, 2008).

As relações intermoleculares também são fundamentais pois determinam a forma como o calor é transportado através da massa polimérica, ou seja, a condutividade térmica. Fatores como entrelaçamento das cadeias, aumento de MM e

ramificações tornam mais ineficiente a dissipação de energia térmica. Durante o processamento, o tempo de residência se torna uma variável importante para evitar da degradação térmica do polímero fundido (DE PAOLI, 2008).

Tabela 2 – Energias de ligação para ligações C-H em carbono primário, secundário e terciário.

Tipo de ligação	Energia de ligação / kJ mol <sup>-1</sup>
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390

Fonte: adaptado de DE PAOLI, 2008, p. 46.

#### b) Degradação mecânica

Esforços mecânicos podem dar início à degradação de polímeros, fornecendo energia suficiente para induzir a mudanças químicas na estrutura das moléculas. Processos como mistura a frio, moagem, mastigação e processamento podem levar à fratura por esforços mecânicos. Em fraturas a frio, o material sofre puramente o esforço mecânico. Entretanto, em muitas condições de processamento, é comum a presença de esforços cisalhantes associados à temperatura; esta sinergia entre mecanismos caracteriza a degradação termo-mecânica (DE PAOLI, 2008).

#### c) Degradação química

A modificação da estrutura de polímeros através de reações resultantes de ataques químicos pode ser chamada de degradação química. Esta pode ocorrer devido tanto a agentes externos quanto a agentes internos da resina que resultam na iniciação do processo degradativo. O mais esperado seria o ataque por agentes externos em contato com o polímero durante sua aplicação e uso, como óleos lubrificantes, combustíveis, defensivos agrícolas, entre outros. Entretanto, diversos contaminantes oriundos do processo industrial podem atuar como agentes internos iniciadores da degradação. Exemplos destes agentes seriam defeitos, resíduo catalítico, impurezas, aditivos, cargas e pigmentos (DE PAOLI, 2008).

Da mesma forma que na degradação mecânica, a degradação química pode estar associada a outras formas de degradação. Alguns contaminantes inicialmente inertes podem ser ativados quimicamente quando expostos à luz e/ou temperatura na presença de oxigênio, por exemplo. Estas associações caracterizariam processos

de degradação por foto-oxidação e termo-oxidação, respectivamente (DE PAOLI, 2008).

Apesar de diferentes formas de degradação, todas apresentam em comum a iniciação através do rompimento de uma ligação covalente. Este rompimento irá gerar espécies químicas reativas, que possibilitarão a propagação do processo (DE PAOLI, 2008). Durante o processamento de polímeros, a iniciação se dará de forma sinérgica e é muitas vezes chamada de degradação mecânica termo-oxidativa, por combinar todos os tipos aqui discutidos (MESQUITA, 2010).

### 3.3.2 Auto-oxidação

Na maioria das vezes a degradação acontece na presença de oxigênio, resultando na incorporação gradual deste nas moléculas do polímero. Este processo auto catalítico recebe o nome de auto-oxidação e é dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação (PEACOCK, 2000). Os detalhes e mecanismos de cada etapa são resumidos na Figura 5 e serão discutidos a seguir.

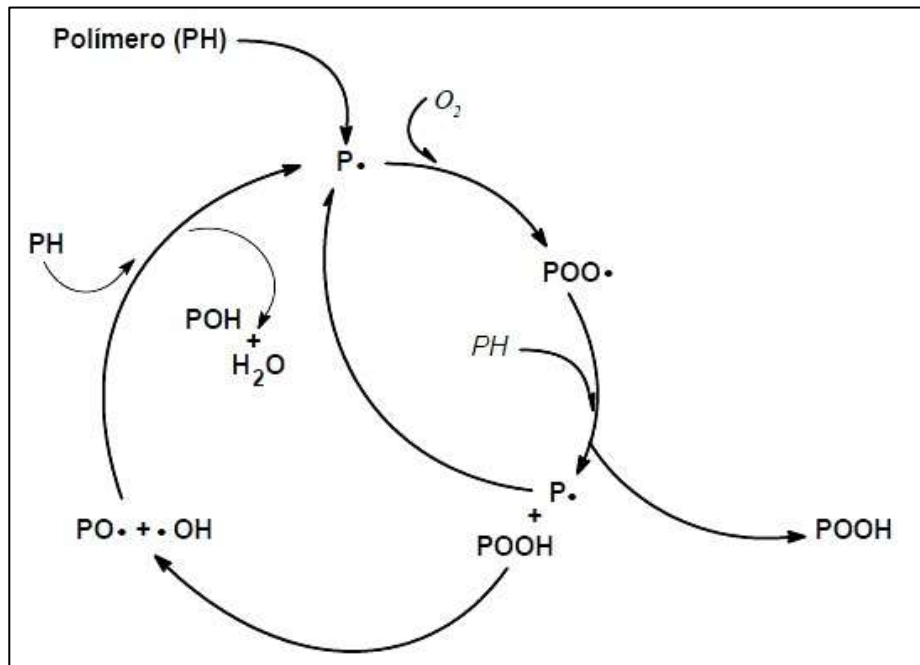


Figura 5 – Esquema do ciclo de oxidação (auto-oxidação) do polietileno.  
Fonte: DE PAOLI, 2008, p. 36.

#### a) Iniciação

Na etapa de iniciação o polímero (PH) é submetido a alguma fonte de energia que gera macro radicais alquila (P•). Estes radicais podem ser formados através da

abstração de um hidrogênio ou da cisão da cadeia principal, este último ocorrendo em situações mais severas, por demandar maior energia (PEACOCK, 2000).

### b) Propagação

A propagação ocorre devida à rápida reação dos macro radicais alquila com oxigênio, formando macro radicais peroxila ( $\text{POO}\cdot$ ). Em seguida, estes radicais podem abstrair um hidrogênio de outra macromolécula, formando hidroperóxidos ( $\text{POOH}$ ) (MESQUITA, 2010). Como mostra a Figura 6, a formação do hidroperóxido gera outro macro radical alquila, tornando o processo auto-catalítico (PEACOCK, 2000).

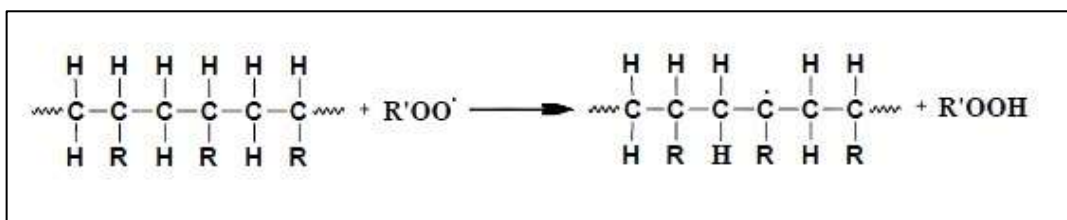


Figura 6 – Esquema da reação do macro radical peroxila ( $\text{R}'\text{OO}\cdot$ ) com a cadeia polimérica, formando um hidroperóxido ( $\text{R}'\text{OOH}$ ). R' representa uma macromolécula.

Fonte: DE PAOLI, 2000, p. 35.

A ligação O-O presente no hidroperóxido é bastante instável e esta pode ser rompida em temperatura ambiente. Esta cisão gera dois radicais, um alcóxila ( $\text{PO}\cdot$ ) e um hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). O radical alcóxila abstrai um hidrogênio de uma molécula do polímero, formando um álcool e novamente um macro radical alquila ( $\text{P}\cdot$ ). O radical hidroxila também pode reagir com uma macromolécula do polietileno, formando macro radical alquila ( $\text{P}\cdot$ ) e água (DE PAOLI, 2008). Observe novamente a Figura 5. Percebe-se a natureza rápida e cíclica da auto-oxidação pois em praticamente todas as etapas ocorre a formação de radicais ativos, que retomam o ciclo.

### c) Terminação

O processo de terminação deste ciclo auto-catalítico pode se dar pela reação entre dois radicais livres ou pela desativação destes. Estas etapas têm maiores chances de ocorrer na ausência de oxigênio ou com a adição de aditivos antioxidantes (PEACOCK, 2000). Maiores detalhes sobre as possibilidades de terminação serão abordados em seguida.

### 3.3.3 Cisão de cadeia e reticulação

Uma vez iniciado o ciclo termo-oxidativo, as diversas reações de propagação e terminação presentes podem levar a consideráveis alterações na massa molar e viscosidade da resina. Mudanças nas taxas de extrusão, ocorrência de fratura do fundido e formação de géis podem ser efeitos observados em função das alterações em MM e viscosidade (JOHNSTON; MORRISON, 1996).

Dependendo do polímero e das condições submetidas, haverá basicamente dois mecanismos predominantes, a reticulação, resultado em aumento de MM, e a cisão de cadeias (cisão- $\beta$ ), reduzindo a MM (DE PAOLI, 2008). Diversos estudos apontam que nas poliolefinas, o polipropileno tende a sofrer cisão de cadeia, enquanto no polietileno cisão e reticulação ocorrem de forma competitiva (HINSKEN et al., 1991).

A cisão de cadeias pode ocorrer pela cisão- $\beta$  dos radicais peroxila ( $\text{POO}\cdot$ ) ou alcóxila ( $\text{PO}\cdot$ ), com a formação de grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), conforme indicado na Figura 7 (a e b). Contudo, a cisão de cadeias também pode ocorrer na ausência de oxigênio através da cisão- $\beta$  de radicais alquila ( $\text{P}\cdot$ ) secundários e terciários formando grupos vinílicos, também indicado na Figura 7 (c e d) (MESQUITA, 2010).

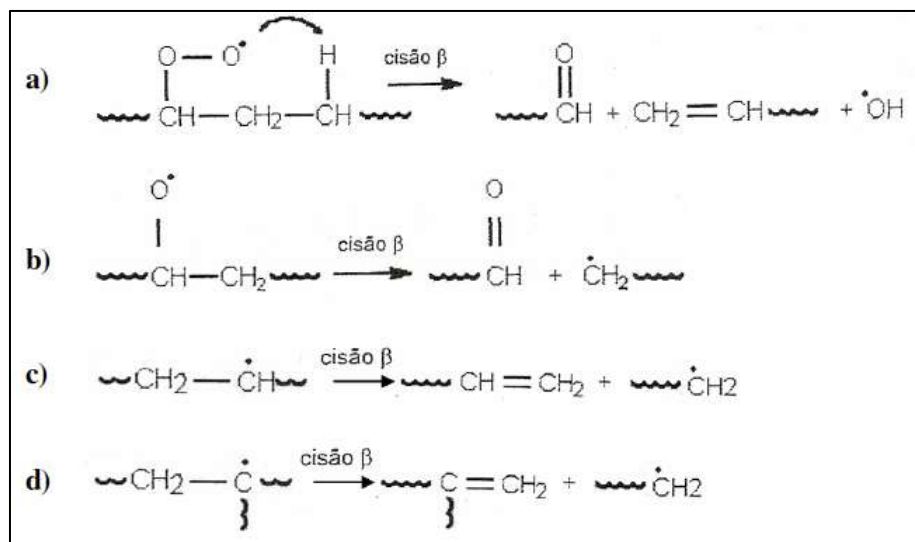


Figura 7 – Esquema dos mecanismos de cisão de cadeia: a) cisão- $\beta$  do radical peroxila; b) cisão- $\beta$  do radical alcóxila; c) cisão- $\beta$  de radical alquila secundário; d) cisão- $\beta$  de radical alquila terciário.

FONTE: MESQUITA, 2010.

Alternativamente, mecanismos de reticulação podem predominar. Uma das formas de o polímero sofrer aumento de massa molar se dá pela reação de

terminação que recombina dois radicais alquila ( $P\bullet$ ) (DE PAOLI, 2008). Além disso, a adição de dois radicais alquila ( $P\bullet$ ) a um grupo vinílico ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) de outra molécula também reflete na reticulação das cadeias do polietileno (HINSKEN, 1991). Ambos os mecanismos aqui discutidos são mostrados na Figura 8.

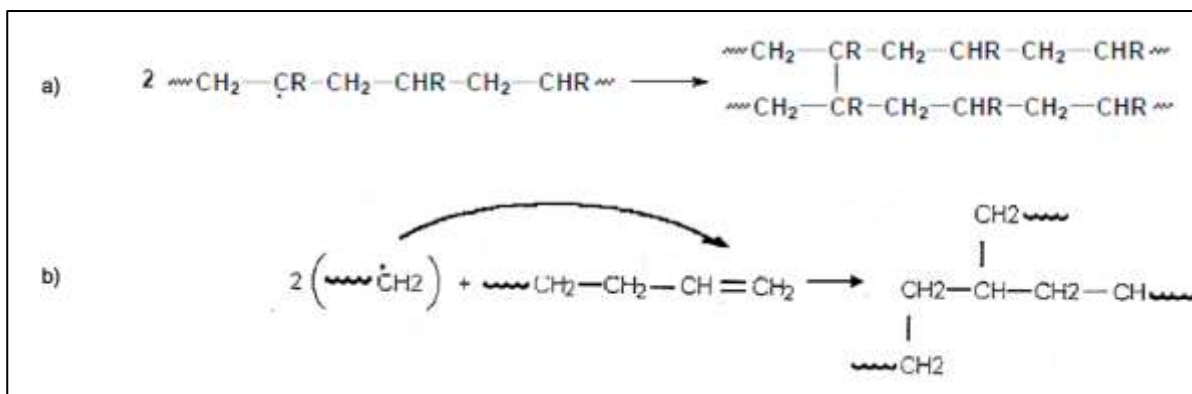


Figura 8 – Esquema dos mecanismos de reticulação de cadeias: a) combinação entre radicais alquila; b) combinação de radicais alquila com grupo vinílico.

FONTE: adaptado de DE PAOLI, 2008, p. 29; MESQUITA, 2010, p. 37.

É importante conhecer sob quais condições de processamento de polietileno seriam predominantes os mecanismos de cisão ou reticulação. Diversos fatores devem influenciar o curso da degradação, como abundância de macro radicais alquila e a presença de oxigênio (PEACOCK, 2000). Johnston e Morrison (1996) ainda apontam que a presença de insaturações, grupos vinílicos, temperatura de processamento e sistema catalisador das resinas também poderiam direcionar à ocorrência de um ou outro mecanismo.

### 3.4 Estabilização de polietileno

A estabilização de polietileno para evitar degradação ocorre quando qualquer uma das etapas de propagação é inibida. Os principais aditivos utilizados são os antioxidantes, podendo estes serem divididos em antioxidantes primários e secundários (PEACOCK, 2000). Durante a degradação do polímero, os radicais livres formados reagem com oxigênio, formando hidroperóxidos. Os antioxidantes primários atuam na desativação destes radicais livres. Os antioxidantes secundários atuam na decomposição dos hidroperóxidos (DE PAOLI, 2008).

### 3.4.1 Antioxidantes primários

Os antioxidantes primários mais comuns são os fenólicos (mono ou tetrafenólicos), como indica a Figura 9. Estes estabilizantes atuam através do fornecimento de átomos de hidrogênio, de seu grupo  $-OH$ , para os macro radicais alquila e peroxila formados durante as etapas iniciais do processo de degradação. Esta classe de antioxidante é conhecida por ter a função de garantir a estabilidade da resina durante a vida útil e aplicação final (DE PAOLI, 2008).

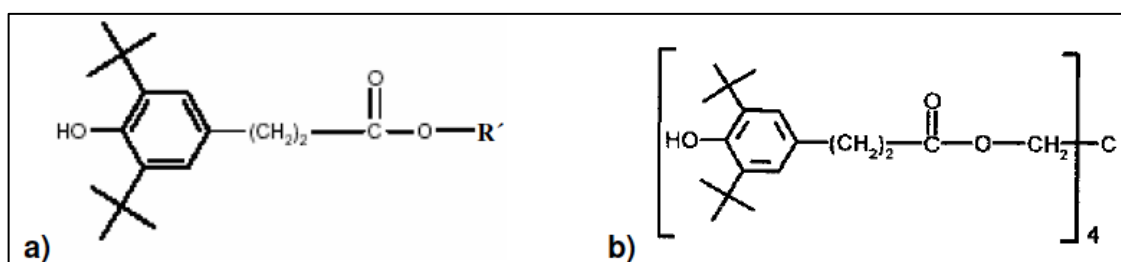


Figura 9 – Esquema de Antioxidantes Primários Fenólicos: a) monofenólico e b) tetrafenólico.  
Fonte: MESQUITA, 2010.

Um dos principais problemas dos antioxidantes primários fenólicos é que, após consumidos, os radicais fenoxila ( $-O\bullet$ ) formados podem originar quinonas. Estes compostos são grupos fortemente cromóforos, absorvedores de radiação UV. Esta característica acaba por favorecer a fotodegradação e pode gerar forte amarelecimento na resina (MESQUITA, 2010).

### 3.4.2 Antioxidantes secundários

Os antioxidantes secundários mais comuns são os fosfitos orgânicos. Estes atuam na desativação de hidroperóxidos e são eficientes na estabilização da resina durante o seu processamento (PEACOCK, 2000). O antioxidante fosfito atua na redução do hidroperóxido em álcool, um produto não radicalar menos reativo e mais estável termicamente (DE PAOLI, 2008). Este mecanismo é indicado na Figura 10.

De maneira geral, é utilizada uma combinação de antioxidantes primários e secundários na aditivação do polietileno, pois estes apresentam comportamento sinérgico na estabilização da resina (PEACOCK, 2000). Existe uma variedade de combinações possíveis, cada uma com proporções específicas para atender as respectivas aplicações (DE PAOLI, 2008). Além disso, diversos estudos de



estabilidade de cor, como o de Parrondo et al. (2002a), mostram que existe forte sinergia entre antioxidantes secundários e primários na redução do amarelecimento causado pelo último.

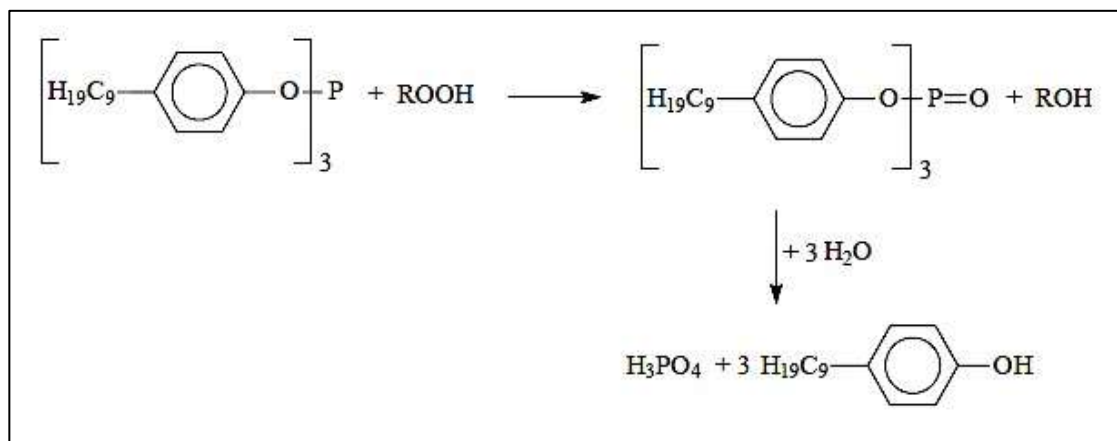


Figura 10 – Esquema da reação química da redução de um peróxido (ROOH) em álcool (ROH) através da atuação de um antioxidante secundário fosfito.  
Fonte: DE PAOLI, 2008.

### 3.5 Termo-oxidação do PEAD

Diversos trabalhos na literatura estudam a degradação do PEAD. Estes estudos procuram relacionar a degradação com os mecanismos de cisão e reticulação, efeitos na massa molar e índice de fluidez e no desenvolvimento de cor das resinas. Constantemente procura-se simular as etapas de processamento e armazenagem/condicionamento do polietileno, de forma a avaliar a estabilidade do produto e a eficiência dos pacotes de aditivos utilizados.

Pinheiro et al. (2004) estudaram o papel de cisão de cadeias e ramificação em resinas de PEAD de sistemas de catalisador Ziegler-Natta e Phillips, esta última com maior concentração de insaturações vinílicas. As resinas foram submetidas a diferentes condições de processamento. Foi observado através de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) que, após seguidas extrusões, os níveis de carbonila (C=O) aumentaram e as insaturações vinílicas diminuíram. Maiores temperaturas e tempo de residência intensificaram estes efeitos. O estudo também concluiu através da análise de GPC (Cromatografia por Permeação de Gel) que a cisão de cadeias longas predominou inicialmente, até o ponto em que cadeias menores passaram a sofrer ramificação, aumentando a MM média. Por final, conclui-se que a resina PEAD Phillips apresentou maior grau de ramificação.

Gumumus (1997) explorou a taxa de termo-oxidação de resinas de PEAD não estabilizadas utilizando catalizadores o Ziegler-Natta e Philips. Filmes prensados das amostras foram envelhecidos em estufa a 80°C e a taxa de oxidação foi avaliada através de FTIR, pela formação de grupos carbonila na estrutura dos polímeros. O estudo apontou uma formação mais rápida de grupos carbonila no PEAD de catalisador base cromo, sugerindo que o resíduo catalítico do sistema Philips atua mais rapidamente na decomposição de hidroperóxidos. Alternativamente, o autor sugere que, se estabilizados com antioxidantes fenólicos e/ou HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*), a taxa de oxidação de PEAD base-Cr e base-Ti devem se aproximar.

Epacher et al. (1999) avaliou a estabilidade de uma resina de PEAD base cromo aditivada com diferentes concentrações de um antioxidante primário tetrafenólico. Variações de IF foram medidas por reologia e amarelecimento (desenvolvimento de cor) por técnicas de colorimetria. O estudo evidenciou que todas as amostras apresentaram redução de IF à medida que se aumentou o número de passes na extrusora, entretanto, essa variação foi menor com o aumento no teor do antioxidante. Por outro lado, quanto maior o valor dosado de estabilizante primário, maior foi índice de amarelecimento encontrado, mas o aumento deste em função do número de extrusões foi constante. Epacher et. al. (1999) associou o desenvolvimento de cor com as reações iniciais de estabilização sofridas pelo aditivo primário, com formação de produtos com grupos quinona.

Parrondo et al. (2002a) estudaram a estabilidade de uma resina de PEAD na presença de diferentes antioxidantes fenólicos, antioxidantes fosfitos e estearato de zinco (ZnSt). Após múltiplas extrusões, acompanharam o índice de fluidez das amostras por reologia, índice de amarelecimento por colorimetria, e o consumo de aditivos por HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência). Os autores apontaram que a estabilidade do fundido foi melhorada, através da manutenção do IF, com a adição de ambos os tipos de aditivos antioxidantes, que apresentaram sinergia. Neste ponto, a presença de ZnSt não teve influência. Foi encontrada uma correlação entre a atuação do antioxidante secundário fosfito na desativação de hidroperóxidos. Em relação à manutenção de cor, foi reportado que a presença do fosfito e do ZnSt reduziram o amarelecimento da resina. Este comportamento foi associado a um menor consumo do antioxidante primário durante o processamento, responsável pelo desenvolvimento de cor.

Nagy, et al. (2003) conduziram um estudo de forma a avaliar a estabilidade hidrolítica de diferentes antioxidantes tetrafenólicos disponíveis comercialmente (HO3 e HO10). Após sucessivas extrusões, as amostras mostraram redução de IF, mas o aditivo HO10 apresentou maior estabilidade. Este também apresentou menor desenvolvimento de cor. Paralelamente, as amostras foram mantidas em água a 80°C durante um ano. Ao serem analisadas, a amostra com HO10 foi a que, desta vez, apresentou maior redução de IF e desenvolvimento de cor. A amostra com HO3, não mostrou desenvolvimento de cor e o IF estabilizou após três meses de imersão.

Outro fato curioso observado por Nagy et al. (2003) foi que a resina não aditivada, após envelhecimento em água (80°C) apresentou aumento de IF, resultante de cisão de cadeia, e relacionou este evento ao elevado teor de oxigênio presente no meio combinado à ausência de aditivos antioxidantes. Conclusivamente, os autores reportaram que o comportamento e eficiência dos antioxidantes podem diferir quando submetidos ao processamento (estabilidade termo-oxidativa) e ao envelhecimento (estabilidade hidrolítica).

### **3.6 Foto-oxidação do PEAD**

Uma das formas mais comuns de degradação do polietileno é quando este polímero é exposto a condições climáticas e meteorológicas durante estocagem e aplicação ao ar livre. A interação com a luz pode levar à iniciação do processo de degradação. Apesar de as ligações C-C e C-H não absorverem radiação ultravioleta (UV), diversas contaminações presentes nas cadeias podem atuar nessa absorção (PEACOCK, 2000). Os grupos cromóforos intrínsecos mais comuns seriam as carbonilas (C=O) e insaturações (C=C), já como grupos cromóforos extrínsecos podem ser citados os anéis aromáticos, grupos quinona, pigmentos, resíduos catalíticos, moléculas de antioxidantes e seus subprodutos (DE PAOLI, 2008). Diversos estudos procuram simular a foto-oxidação a longo prazo de resinas de PEAD através de técnicas de envelhecimento acelerado em câmaras UV e equipamentos *weatherometer* (WOM).

Fechine (2006) estudou a foto-degradação do polietileno em condições naturais e artificiais (câmara-UV). Alterações de IF e a formação de grupos carbonila foram avaliados em plastômetro e por FTIR, respectivamente. Em ambas as

condições de envelhecimento, percebeu-se que inicialmente o polietileno apresentou reticulação, acompanhado por redução de IF com pouca formação de grupos carbonila. Entretanto, após certo tempo de exposição, mecanismos de cisão passaram a predominar. Estes mecanismos foram relacionados ao aumento da concentração de grupos carbonila e aumento do índice de fluidez. O autor justificou a inversão dos mecanismos de reticulação e cisão com o aumento da permeabilidade de oxigênio na superfície, a medida que esta foi sendo atacada. Apesar de resultados semelhantes, Fachine (2006) apontou que as taxas com que os efeitos aqui discutidos foram observados foram mais acentuadas no envelhecimento em câmara-UV. O estudo concluiu então que o envelhecimento artificial pode ser eficaz na aceleração do processo degradativo do polietileno.

Allen et al. (1978; 2001) realizou diversos estudos avaliando a estabilidade e o desenvolvimento de cor do polietileno aditivado com antioxidante tetrafenólico, blendas de tetrafenólicos/fosfitos e também com a adição de estabilizante à luz (HALS). O autor simulou a termo-degradação e foto-degradação do PE através do envelhecimento em estufa (110°C) e weatherometer, respectivamente. A estabilidade em função do tempo de exposição foi acompanhada através de análises de FTIR, OIT (Tempo de Oxidação Induzida) e Índice de Amarelecimento (YI). A pesquisa apontou que antioxidantes tetrafenólicos causam desenvolvimento de cor na resina. A combinação de antioxidantes primário e secundário pode apresentar sinergia e dar mais estabilidade de cor à resina. As mais diferentes blendas destes aditivos disponíveis comercialmente podem apresentar diferentes níveis de sinergia, umas sendo mais efetivas que as outras na inibição do amarelecimento. Finalmente, o autor apontou que a adição de HALS pode atuar na estabilização dos radicais formados no consumo do antioxidante primário, evitando a formação de grupos quinona e, conseqüentemente, o desenvolvimento de cor na resina.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho se trata de um PEAD produzido com catalisador Phillips. O material, disponibilizado pela Braskem, foi estabilizado com diferentes pacotes de aditivos, gerando as três formulações avaliadas neste trabalho. Na Formulação A (FA0) foram adicionados dois antioxidantes, um primário (AP1) e um secundário (AS1). Na Formulação B (FB0), além dos antioxidantes AP1 e AS1, foi dosado um segundo antioxidante secundário, aqui chamado de AS2. Na Formulação Z (FZ0), foram adicionados novamente os antioxidantes primário AP1 e secundário AS1, desta vez juntos ao estearato de zinco (ZnSt), um aditivo neutralizante. A Tabela 3 resume os aditivos utilizados em cada formulação e indica os códigos que serão utilizados para cada uma delas.

Tabela 3 – Diferentes formulações analisadas.

Formulação	Código	Composição
Formulação A	FA0	AP1 + AS1
Formulação B	FB0	AP1 + AS1 + AS2
Formulação Z	FZ0	AP1 + AS1 + ZnSt

Quanto aos teores de aditivos de cada formulação, cabe ressaltar que estas apresentaram os mesmos teores de AP1, um antioxidante primário fenólico. Na Formulação B, o teor de antioxidante secundário foi dividido entre dois antioxidantes a base de fosfitos (AS2 e AS2). Por último, o ZnSt foi adicionado somente na Formulação Z.

### 4.2 Processamento por extrusão

Para simular a estabilidade da resina durante o processamento e também em condições mais críticas de reprocesso, cada formulação sofreu 5 passes pela extrusora e as amostras foram coletadas após o primeiro, terceiro e quinto passes. A Tabela 4 exhibe as amostras obtidas após sucessivas extrusões para cada formulação.

Tabela 4 – Amostras geradas a partir das formulações após 5 passes na extrusora.

Amostras			
Formulação	1º Passe	3º Passe	5º Passe
FA0	FA1	FA3	FA5
FB0	FB1	FB3	FB5
FZ0	FZ1	FZ3	FZ5

A máquina utilizada para as granulações foi uma extrusora monorosca da Oryzon (Figura 11). A rosca possui 25 mm de diâmetro e razão L/D de 32. O perfil de rosca utilizado foi um perfil de transporte, com rotação mantida em torno de 65 rpm, procurando-se manter um tempo de residência similar entre as amostras.



Figura 11 – Extrusora Oryzon (monorosca com 25 mm de diâmetro e L/D = 32).

Procurou-se processar as amostras em questão nas mesmas condições de extrusão para eliminar variáveis do processamento e comparar apenas a eficiência

dos pacotes de aditivos utilizados em cada formulação. O perfil de temperatura utilizado nas diferentes zonas de extrusão está indicado na Tabela 5. A temperatura da matriz foi mantida em torno de 210°C.

Tabela 5 – Perfil de temperatura utilizado nas granulações.

Zonas de extrusão*	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	120	150	190	210	210	210

\*Z1=zona de alimentação; Z2, Z3, Z4 e Z5 = zonas intermediárias; Z6 = zona do cabeçote (saída).

### 4.3 Envelhecimento

Para observar a estabilidade de cor das formulações avaliadas em função do tempo, foram realizados ensaios de envelhecimento nas amostras estudadas. Três condições de envelhecimento foram utilizadas: natural, acelerado em estufa e acelerado em equipamento *weatherometer* (WOM).

No envelhecimento natural os péletes das diferentes formulações foram mantidos em armários no laboratório durante 3 meses. Os laboratórios têm ambiente controlado, determinado pela norma ASTM D-618, em temperatura padrão de 23°C e umidade relativa entre 40 e 60% (meta 50%). No envelhecimento acelerado em estufa as amostras foram mantidas durante 3 meses em condições de temperatura de 60°C e umidade relativa do ambiente do laboratório. Para ambos os envelhecimentos, natural e acelerado em estufa, amostras foram coletadas para análise após 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.

No envelhecimento acelerado por equipamento *weatherometer*, marca Atlas e modelo Ci4000, as amostras foram coletadas após 250, 500, 750 e 1000 horas. Esta técnica de envelhecimento acelerado simula a exposição solar através de uma luz ultravioleta (UV) gerada por uma lâmpada de arco Xenônio. Seguindo a norma ASTM G-155, durante envelhecimento acelerado por WOM, as amostras foram expostas a um ciclo de 102 minutos de luz, a 63°C, seguidos de 18 minutos de spray de água.

## 4.4 Caracterização das amostras

### 4.4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*)

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) é uma forma de cromatografia de coluna muito utilizada na separação de componentes de uma mistura. Esta técnica consiste em uma coluna que contém uma fase estacionária, uma bomba que passa a fase móvel (eluente) através da coluna e um detector que mostra o tempo de retenção das moléculas extraídas. O tempo de retenção irá depender da interação entre a fase estacionária, as moléculas analisadas e o solvente utilizado (MALVIYA et al., 2009).

O cromatógrafo (HPLC) utilizado foi o da marca Waters, modelo modular com detector UV. O solvente utilizado na extração foi o diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). As amostras em diclorometano foram aquecidas até em torno de  $110^\circ\text{C}$ , sob refluxo em balão de ensaio com condensador. Após 3 horas as soluções com os aditivos extraídos foram filtradas. Em seguida, esta solução (fase móvel) foi injetada na coluna que, por diferença de afinidade entre o recheio da coluna (C18), o solvente e os aditivos, promove a separação destes.

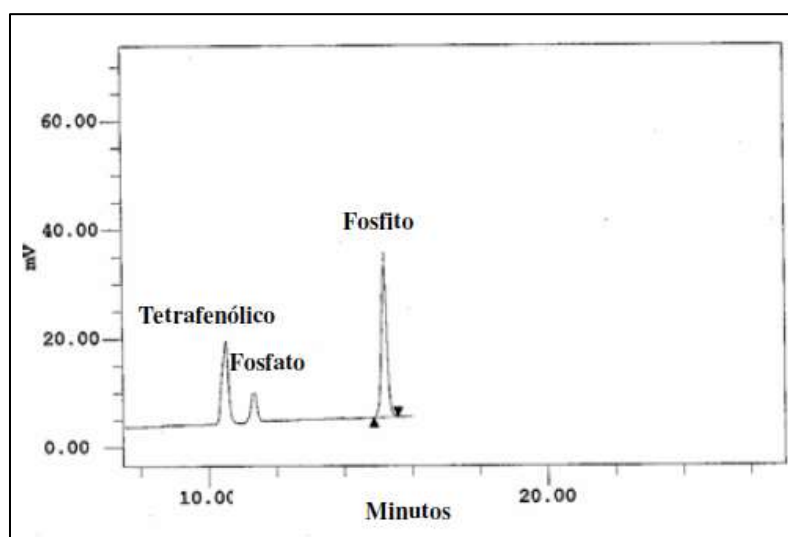


Figura 13 – Ilustração de uma curva de análise de HPLC para determinação de aditivos antioxidantes. Fonte: MESQUITA 2010.

Os tempos de retenção de cada aditivo na coluna serão característicos da estrutura química destes (Figura 13). Conseqüentemente, a detecção de cada



aditivo na saída do sistema ocorrerá em um tempo específico (MESQUITA, 2010). Portanto, a partir do tempo de retenção pode-se quantificar os teores de antioxidantes primários fenólicos ativos, antioxidantes secundários fosfito (ativo) e fosfato (consumido) nas amostras das formulações após as etapas de processamento.

#### **4.4.2 Colorimetria**

A análise de colorimetria foi utilizada para obtenção do Índice de Amarelecimento (YI – *Yellowness Index*), uma medida da cor da resina. Quanto maior esta medida, maior será o aspecto amarelado. A técnica é realizada através de um espectrofotômetro, que mede a intensidade da luz refletida por uma superfície em função do comprimento de onda aplicado e refletido (MESQUITA, 2010).

O colorímetro utilizado foi o da marca HunterLab, modelo Labscan XE. O teste de colorimetria seguiu a norma ASTM D-690. O índice de amarelecimento, tanto das amostras que sofreram sucessivas extrusões quanto das amostras de envelhecimento natural e acelerado, foi calculado segundo a norma ASTM E-313. Esta avaliação procurou observar a estabilidade de cor de cada uma das formulações quando processadas e também ao longo de sua vida útil.

#### **4.4.3 Índice de Fluidez (IF)**

O procedimento de obtenção do IF, descrito pela norma ASTM D-1238, baseia-se na utilização de um plastômetro. Este equipamento consiste de um forno, um pistão e um capilar (Figura 12). A medida é feita através do aquecimento da amostra em uma temperatura padrão (190°C) e a aplicação de uma carga no pistão. A quantidade de polímero extrudada pelo capilar após dez minutos (g/10min) representa o índice de fluidez (CANEVAROLO JR, 2006). A carga utilizada no pistão pode variar em função da viscosidade da resina, de forma geral, quanto maior a viscosidade, maior a carga aplicada (PEACOCK, 2000).

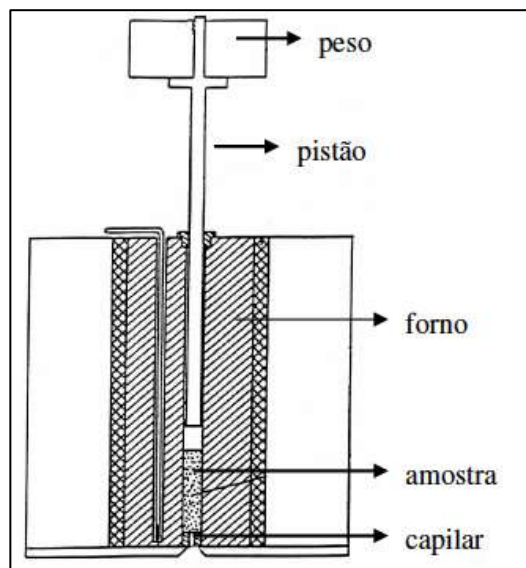


Figura 12 – Ilustração de um plastômetro.  
Fonte: MESQUITA, 2010.

Neste trabalho, o índice de fluidez das amostras após processamento foi medido em duas condições diferentes de cargas do pistão, 190°C/5 kg e 190°C/21,6 kg. O plastômetro utilizado foi o da marca Instron Ceast, modelo MF30. A razão entre a medida de IF 21,6 kg e IF 5,0 kg pode dar uma ideia genérica da sensibilidade da resina ao cisalhamento e conseqüentemente de sua DMM. Este número adimensional obtido da razão entre as duas medidas é chamado de FRR (*Flow Rate Ratio*, em inglês) (PEACOCK, 2000).

#### 4.4.4 Inchamento do Extrudado

A determinação do inchamento do extrudado foi feita utilizando um método interno de medida indireta desta propriedade. A análise consiste na extrusão das amostras através de uma matriz cilíndrica, formando um *parison*. Ao atingir uma altura fixa (15,7 cm), o *parison* é cortado por tesouras duplas e pesado em balança de precisão de 0,05g. A medida da taxa de inchamento (%) é uma relação entre a massa da amostra extrudada e a área de seção da trefila por onde escoou a massa. Esta relação é descrita pela Equação 1. Dadas as condições de processamento e altura fixa de corte, quanto maior a área de seção transversal do *parison* em comparação à da trefila e maior a massa (W) das amostras obtidas, maior será o inchamento do extrudado da resina,

$$\text{Taxa de inchamento} = \left( \frac{v \cdot W}{L \cdot A_t} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde,

$v = 1,32 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  (volume específico do PEAD em aprox. 200°C)

$W$  = média aritmética da massa de 5 amostras do *parison* (g)

$L = 15,7 \text{ cm}$  (distância entre as tesouras)

$A_t$  = área da trefila ( $\text{cm}^2$ )

Para a realização desta análise foi utilizada uma extrusora da marca Kautex, com rosca de 50 mm de diâmetro, razão L/D igual a 20 e matriz cilíndrica de 20/22 mm. A Tabela 6 mostra o perfil de temperatura utilizado para a extrusão do *parison*. A rotação da rosca foi mantida em torno de 20 rpm.

Tabela 6 – Perfil de temperatura utilizado para análise de taxa de inchamento.

Zonas de extrusão (Z)*	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Temperatura (°C)	170	190	220	220	220

\*Z1 = zona de alimentação; Z2, Z3, Z4 = zonas intermediárias; Z5 = zona do cabeçote (saída).

#### 4.4.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia é uma técnica muito utilizada na caracterização de polietilenos para detecção da presença e concentração de espécies químicas presentes no polímero. Diversos componentes podem ser detectados, por exemplo, aditivos, comonômeros, insaturações e grupos funcionais resultantes de oxidação (PEACOCK, 2000). Nesta técnica, a interação da radiação eletromagnética com o material permite a obtenção de espectros vibracionais característicos de cada grupo funcional (MESQUITA, 2010).

O FTIR utilizado foi o da marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 470. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para caracterização das amostras que passaram por envelhecimento acelerado no WOM, procurando-se identificar a formação de grupos funcionais de oxidação, como carbonilas (C=O). A formação destes grupos pode estar relacionada com o desenvolvimento de cor das formulações. O cálculo do índice de carbonila foi realizado através da razão da área da curva entre 1775 e 1677  $\text{cm}^{-1}$ , região característica da formação de grupos carbonila, pela área da curva entre 2102 – 1982  $\text{cm}^{-1}$ , região característica do PEAD.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Estabilidade durante o processamento

#### 5.1.1 Granulação

Durante cada uma das etapas de extrusão realizadas nas três formulações, procurou-se manter as condições de operação mais próximas da condição padrão programada. Naturalmente, alguns desvios em relação ao programado foram observados. A Tabela 7 mostra os parâmetros utilizados no processo de extrusão em cada um dos passes para cada formulação, em comparação à condição padrão inicialmente programada.

Tabela 7 – Condições de processamento das formulações.

Condições	Perfil de temperatura (°C) - Zona						Massa fundida	
	1	2	3	4	5	6	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
Padrão	120	150	190	210	210	210	210,0	-
FA1	120	150	190	210	210	210	210,0	3,4
FA3	120	150	190	210	210	210	212,0	4,1
FA5	120	150	190	210	210	210	210,0	4,1
FB1	120	150	190	210	210	210	210,0	3,8
FB3	120	150	190	210	210	210	212,4	4,5
FB5	120	150	190	210	210	210	212,4	4,9
FZ1	70	110	170	210	210	210	207,0	4,4
FZ3	70	110	170	210	210	210	207,0	4,9
FZ5	70	110	170	210	210	210	207,0	4,5

Durante os diversos passes das amostras da formulação FZ0 (FZ1, FZ2 e FZ5) foi necessária uma redução da temperatura na zona de alimentação, de forma a manter constante o transporte de material ao longo da extrusora com a rotação de rosca estabelecida (65 rpm). Sabe-se que estearatos metálicos, como o estearato de zinco e estearato de cálcio, geralmente adicionados como neutralizante de resíduo catalítico, também podem atuar como auxiliares de fluxo. Em temperatura elevadas, estes aditivos se comportam como fluido de baixa viscosidade, proporcionando

lubrificação entre o polímero e a superfície metálica do equipamento (HORNS; ADAIR, 2001).

### 5.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*)

Após cada passe na extrusora, os aditivos antioxidantes remanescentes nas amostras geradas foram analisados por HPLC. A Tabela 8 resume o percentual de antioxidantes primário e secundário ativos em cada amostra ao longo dos sucessivos processos de extrusão. Percebe-se uma redução dos aditivos ativos ao longo de cada passe, principalmente dos antioxidantes secundários fosfitos. Como determinado pelas formulações, não foi detectada a presença de AS2 nas amostras das formulações FA0 e FZ0. Cabe ressaltar que o equipamento utilizado apresenta limitações em identificar teores destes aditivos abaixo de um valor mínimo. Considerou-se que percentuais abaixo de 10% podem remeter ao quase total consumo destes antioxidantes.

Tabela 8 – Percentual de antioxidantes primário e secundários ativos remanescentes nas formulações após sucessivas extrusões.

<b>Formulação</b>	<b>Nº de extrusões</b>	<b>AP1</b>	<b>AS1</b>	<b>AS2</b>
<b>FA0</b>	0	100%	100%	ND*
	1	90%	61%	ND*
	3	83%	10%	ND*
	5	53%	<10%	ND*
<b>FB0</b>	0	100%	100%	100%
	1	96%	26%	10%
	3	75%	10%	<10%
	5	69%	<10%	<10%
<b>FZ0</b>	0	100%	100%	ND*
	1	87%	80%	ND*
	3	74%	51%	ND*
	5	63%	22%	ND*

\* ND – não detectado.

A Figura 14 mostra o gráfico do consumo dos antioxidantes secundários em cada amostra após os passes na extrusora. A maior redução de fosfitos ativos

ocorreu na formulação FB0, em que no primeiro passe foi observado um consumo de 90% de todo o AS2 ativo dosado nesta receita. A redução de AS1 em FB0 também foi acelerado, atingindo o consumo de ao menos 90% após 3 extrusões. Ao longo do processamento de FB0 o cromatógrafo detectou picos de produtos de hidrólise dos aditivos AS1 e AS2.

A hidrólise de aditivos antioxidantes pode levar à desativação e ao rápido consumo destes (NAGY et al., 2003). Além disso, a hidrólise de fosfitos pode gerar resíduos ácidos, como o ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ), que auto catalisam o processo degradativo (BART, 2006). A baixa estabilidade hidrolítica do AS2 pode ter levado ao rápido consumo deste em FB0, logo no primeiro passe, e qualquer resíduo ácido deste processo provocou a hidrólise de AS1 em seguida.

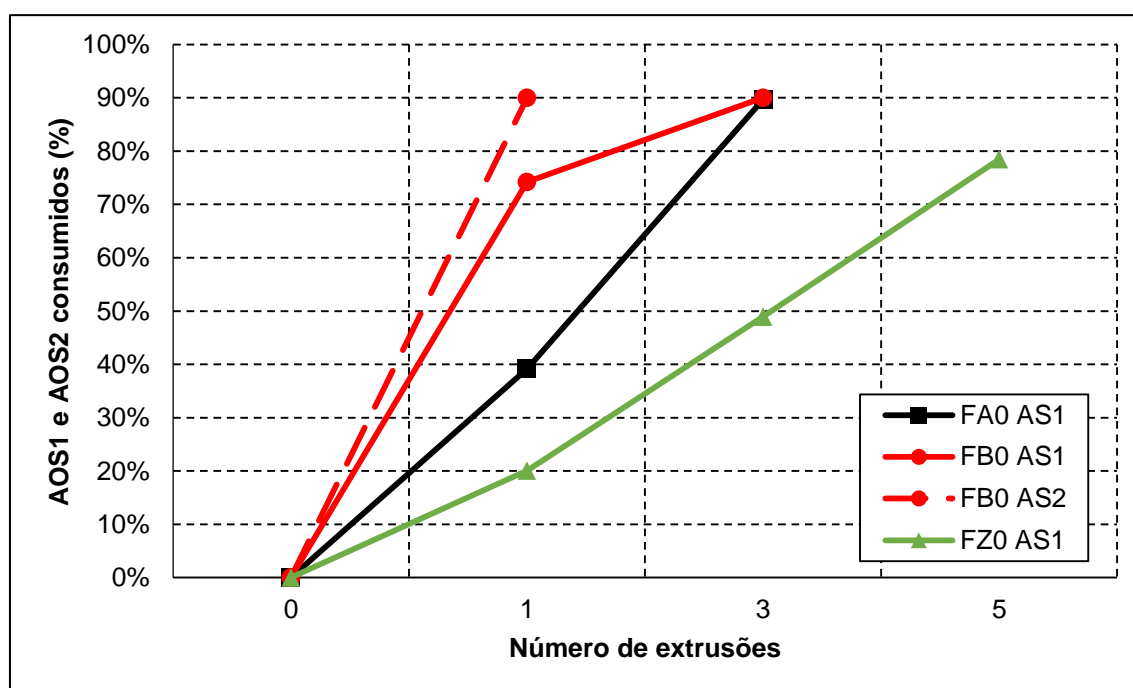


Figura 14 – Consumo dos antioxidantes secundários após sucessivas extrusões.

Alternativamente, as formulações FA0 e FZ0 apresentaram menor consumo do antioxidante secundário, esta última sendo a mais estável. A adição de estearato de zinco se mostrou favorável na estabilização de FZ0. Estearatos metálicos atuam como neutralizantes de resíduos catalíticos ácidos que podem degradar o polietileno (PARRONDO et al., 2002b). A neutralização destes resíduos pode estar relacionada com a sinergia do estearato de zinco com os antioxidantes na estabilização do PEAD durante o processamento.

A Figura 15 mostra o consumo percentual de antioxidante primário fenólico (AP1) nas amostras. Percebe-se um maior consumo de AP1 em FA0. Novamente, a presença de ZnSt teve um efeito positivo na estabilidade da resina, reduzindo também o consumo do antioxidante fenólico. Por último, diferentemente do consumo de AS1 e AS2, as amostras da formulação FB0 apresentaram o menor consumo de AP1 após sucessivas extrusões.

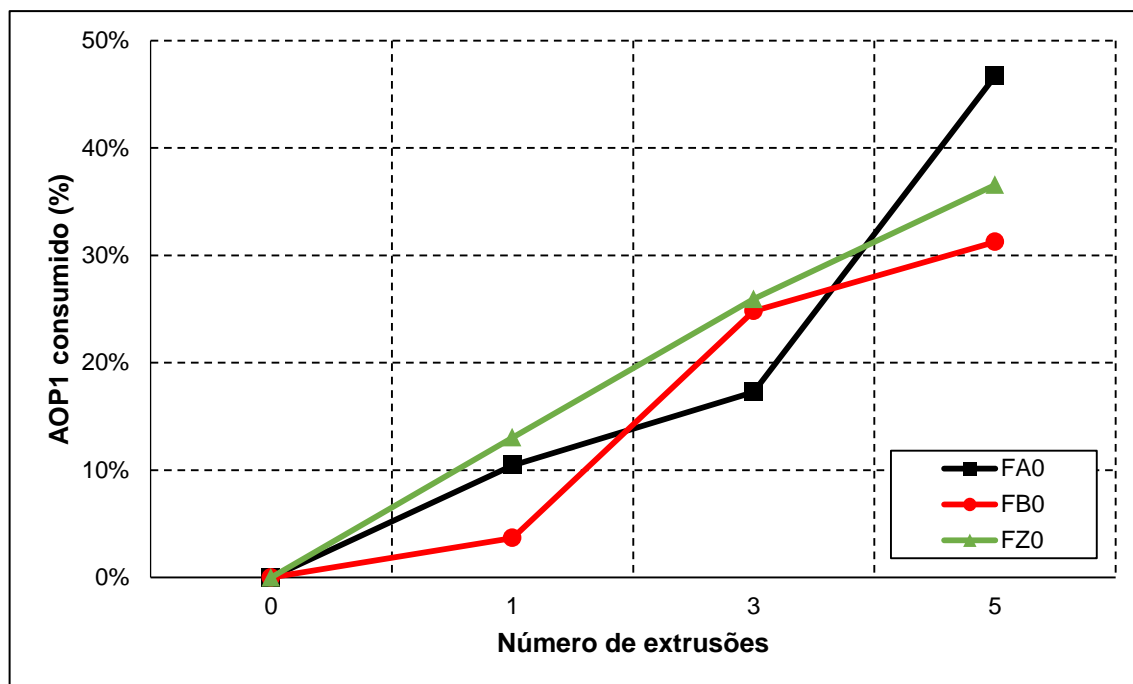


Figura 15 – Consumo de antioxidante primário (AP1) após sucessivas extrusões.

### 5.1.3 Colorimetria

O desenvolvimento de cor (amarelecimento) dos péletes após as sucessivas extrusões é indicado na Figura 16. Quanto menor o índice de amarelecimento (YI), mais branca foi a amostra obtida. A cor inicial da resina de PEAD tem relação direta com a sinergia entre os antioxidantes primário e secundário presentes e o desenvolvimento de cor relaciona-se principalmente com o consumo do antioxidante primário e degradação da resina (EPACHER et al., 1999; PARRONDO et al., 2002a).

A sinergia entre AP1, AS1 e AS2 presentes em FB0 mostrou-se bastante positiva na estabilização da cor durante processamento e na obtenção de um produto mais branco (menor YI). O menor consumo do antioxidante fenólico na amostra FB0 mostrado anteriormente (Figura 15) relaciona-se com o menor desenvolvimento de cor desta formulação ao longo dos passes na extrusora.

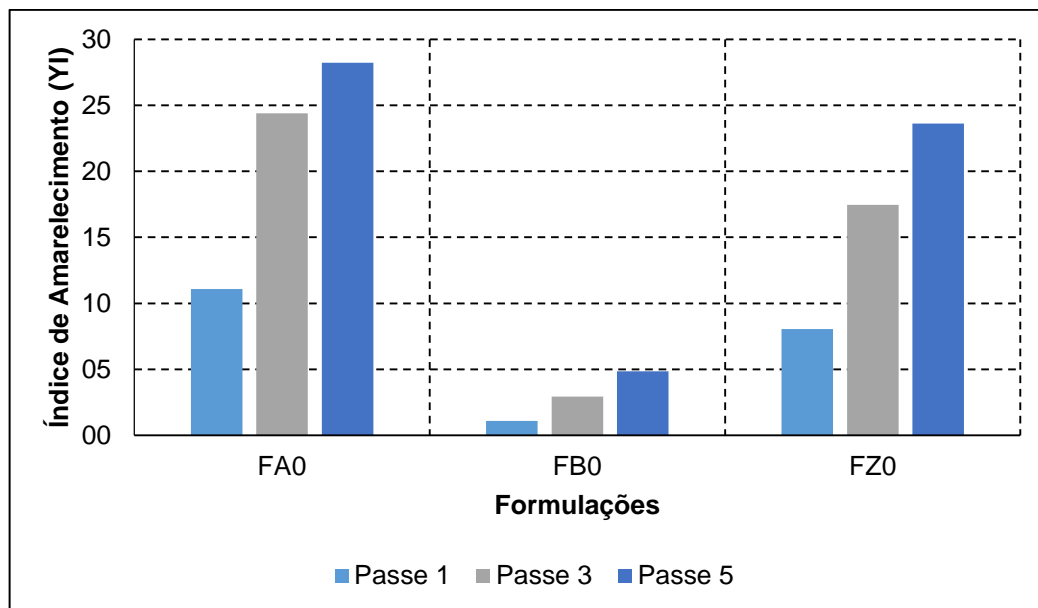


Figura 16 – Índice de amarelecimento das amostras após sucessivos passes na extrusora.

A formulação FA0 foi a que apresentou menor sinergia entre os aditivos na obtenção da cor inicial e também o maior consumo de antioxidante primário, resultando em um maior desenvolvimento de cor. A presença de ZnSt em FZ0 apresentou efeito positivo na obtenção de uma resina inicialmente menos amarela se comparada a FA0. Entretanto a adição do neutralizante não teve um efeito expressivo na estabilização da cor durante processamento, ou seja, a adição do estearato reduziu o YI inicial, mas o amarelecimento após os passes em FZ0 foi tão considerável quanto em FA0. Entre o 1º e 5º passes, FA0 apresentou incremento de aproximadamente 17 pontos no YI e FZ0 teve um incremento de cerca de 16 pontos. Alternativamente, FB0 elevou o YI em apenas 3,8 pontos.

#### 5.1.4 Índice de Fluidez

Os resultados de índice de fluidez (5,0 e 21,6 kg) e de FRR para as formulações ao longo dos cinco passes na extrusora são indicados na Tabela 9. Os resultados de FRR mostram que a formulação FZ0 manteve-se estável ao longo dos 5 passes, sem consideráveis variações de IF em ambas as condições (5 e 21,6 kg). O aumento no FRR indica aumento na DMM. Cabe ressaltar que no processamento da amostra FZ0 foi utilizada a menor temperatura nas primeiras zonas da extrusora e a temperatura de massa levemente menor. Apesar de um processamento um pouco mais brando, e estabilidade apresentada por FZ0 e seu consumo moderado e



linear dos antioxidantes pode indicar elevada sinergia entre os aditivos desta formulação.

Tabela 9 – Resultados de IF e FRR das amostras obtidas.

<b>Formulação</b>	<b>Nº de extrusões</b>	<b>IF (190/5kg)</b>	<b>IF (190/21,6)</b>	<b>FRR</b>
FA0	0	0,32	8,6	27
	1	0,29	9,0	31
	3	0,28	9,2	33
	5	0,21	8,6	41
FB0	0	0,34	8,5	25
	1	0,19	7,6	40
	3	0*	5,7	*
	5	0*	5,4	*
FZ0	0	0,31	8,0	26
	1	0,30	8,7	29
	3	0,32	8,2	25
	5	0,32	8,2	26

\* não foi possível medir

Nas figuras 17 e 18 pode-se perceber a redução da fluidez das amostras FA0 e FB0. Como discutido anteriormente, a redução no índice de fluidez do PEAD indica uma possível predominância de reticulação do polímero como resultado do processo degradativo. A redução do IF e o aumento da FRR nestas amostras sugerem um aumento da massa molar (MM) média e alargamento da DMM das amostras, respectivamente (BRETAS; D'AVILA, 2005). A formulação FB0 apresentou a maior redução do IF e instabilidade durante o processamento, indicando forte alteração na estrutura molecular do PEAD. Para FB0 não foi possível medir o IF a partir da terceira extrusão, utilizando-se a carga de 5 kg, devido à elevada viscosidade apresentada por esta.

A degradação e redução do IF das amostras apresentou relação com o consumo dos antioxidantes secundários. O rápido consumo de AS1 e AS2 em FB0 durante as extrusões pode ter resultado em maiores modificações na estrutura molecular desta, seguida de FA0 com comportamento intermediário e FZ0 como a mais estável.

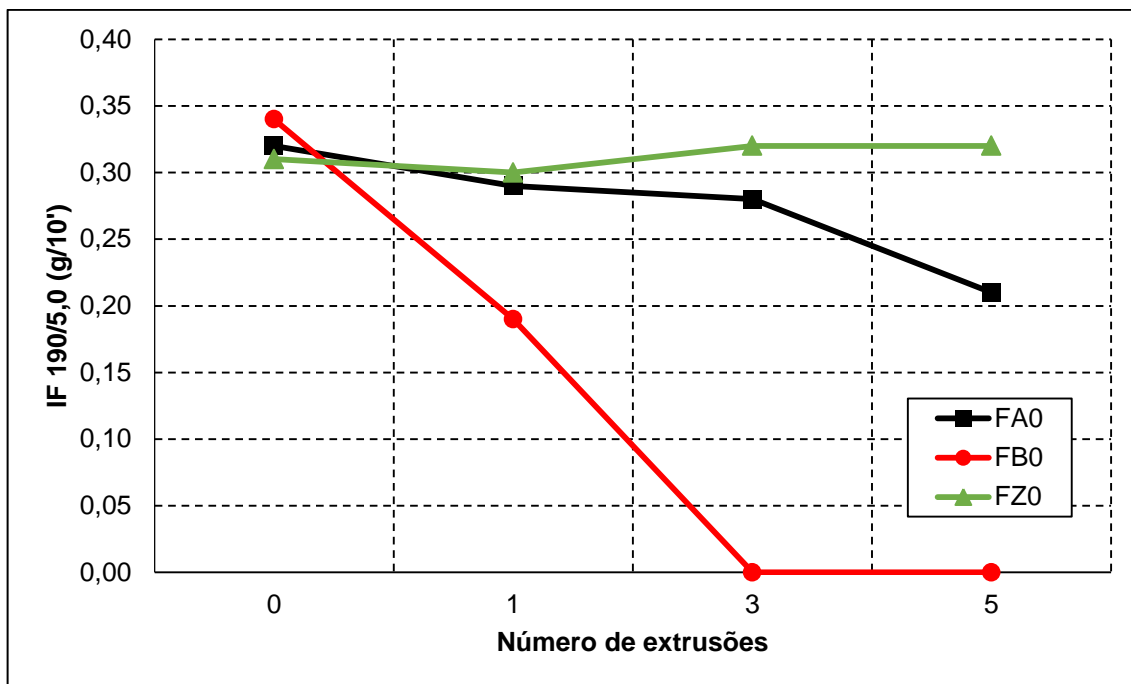


Figura 17 – Índice de Fluidez 190°C/5,0kg das amostras obtidas.

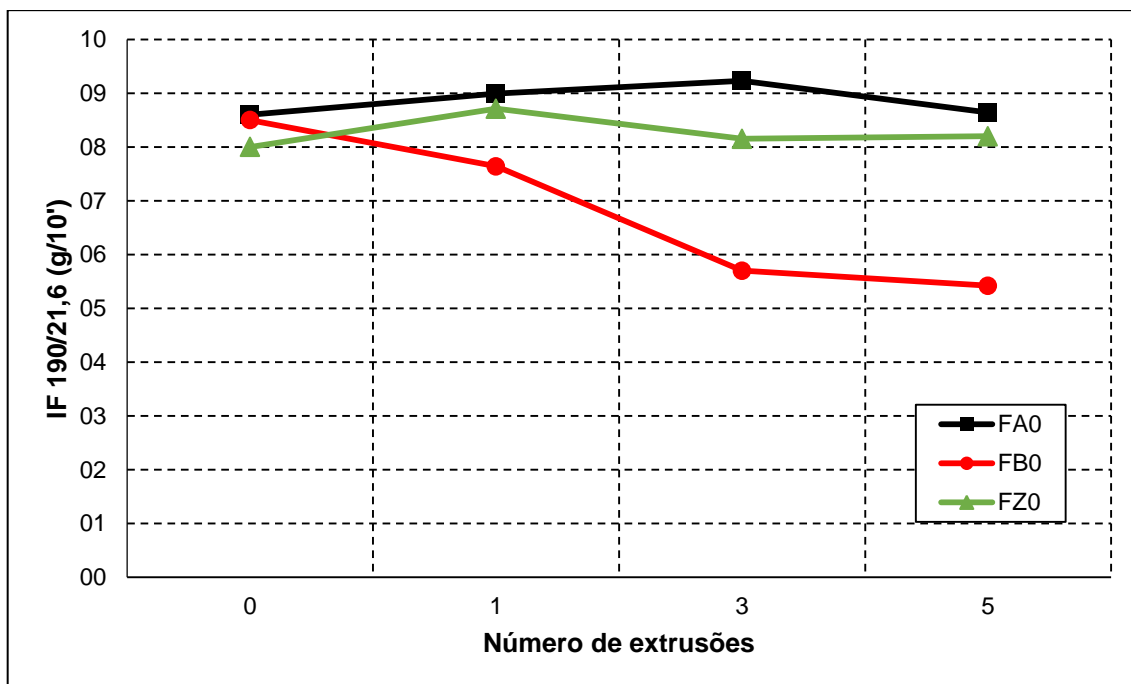


Figura 18 – Índice de Fluidez 190°C/21,6kg das amostras obtidas.

### 5.1.5 Inchamento do Extrudado

Os resultados da Inchamento do Extrudado (%) são indicados na Figura 19. O elevado aumento da viscosidade de FB0 devido à reticulação e formação de frações de alta MM levou à um aumento significativo no inchamento do extrudado desta formulação logo nos primeiros passes. Após o 3º e 5º passes a amostra chegou a apresentar fratura do fundido. A ocorrência de fratura do fundido impossibilita a medição correta do inchamento do extrudado nas condições de processamento utilizadas, podendo aparecer como uma redução na taxa de inchamento. Porém, a fratura do fundido pode estar relacionada com a elevada viscosidade atingida pela amostra FB0 após o 3º e 5º passes, como também indicado na análise de IF.

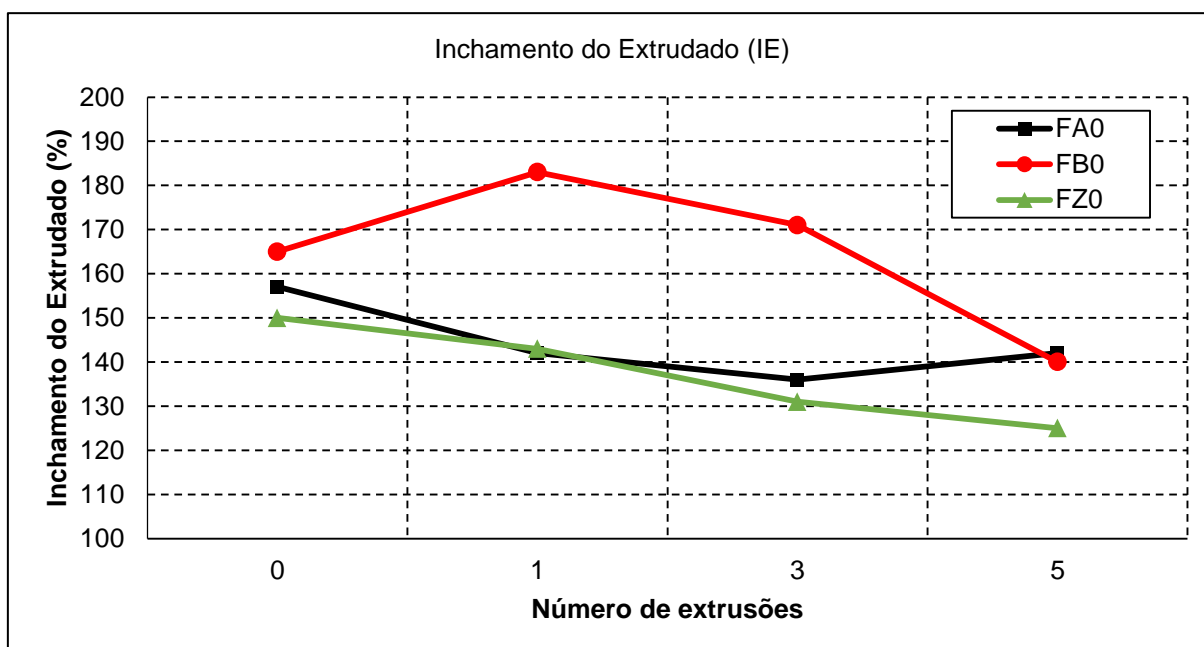


Figura 19 – Taxa de Inchamento das amostras após sucessivas extrusões.

As amostras FA0 e FZ0 apresentaram redução quase linear ao longo das extrusões. Durante o processamento, a quebra de cadeias longas pode ocorrer devido à aderência destas na parede e rosca de extrusora. A sensibilidade do inchamento do extrudado à presença de moléculas de elevada MM pode estar relacionada com a redução desta propriedade ao longo das sucessivas extrusões (KOOPMANS, 1992). Contudo, percebe-se leve aumento no inchamento do extrudado da amostra FA0 após o 5º passe. Esta amostra apresentou redução considerável do IF neste mesmo momento (Figura 17), podendo indicar a ocorrência

de reticulação e geração de frações de alta massa molar entre a terceira e quinta extrusão.

## 5.2 Envelhecimento: estabilidade a longo prazo

### 5.2.1 Envelhecimento natural

Os resultados de índice de amarelecimento (YI) das amostras condicionadas em armários fechados no laboratório são indicados na Figura 20. As setas indicam o percentual de ganho em YI ao longo das 12 semanas para cada uma das formulações. De maneira geral, percebe-se que todas as amostras apresentaram pequeno aumento no índice de amarelecimento após os 3 meses de envelhecimento, em que a formulação FB0 se apresentou mais estável, seguida da FZ0 e FA0.

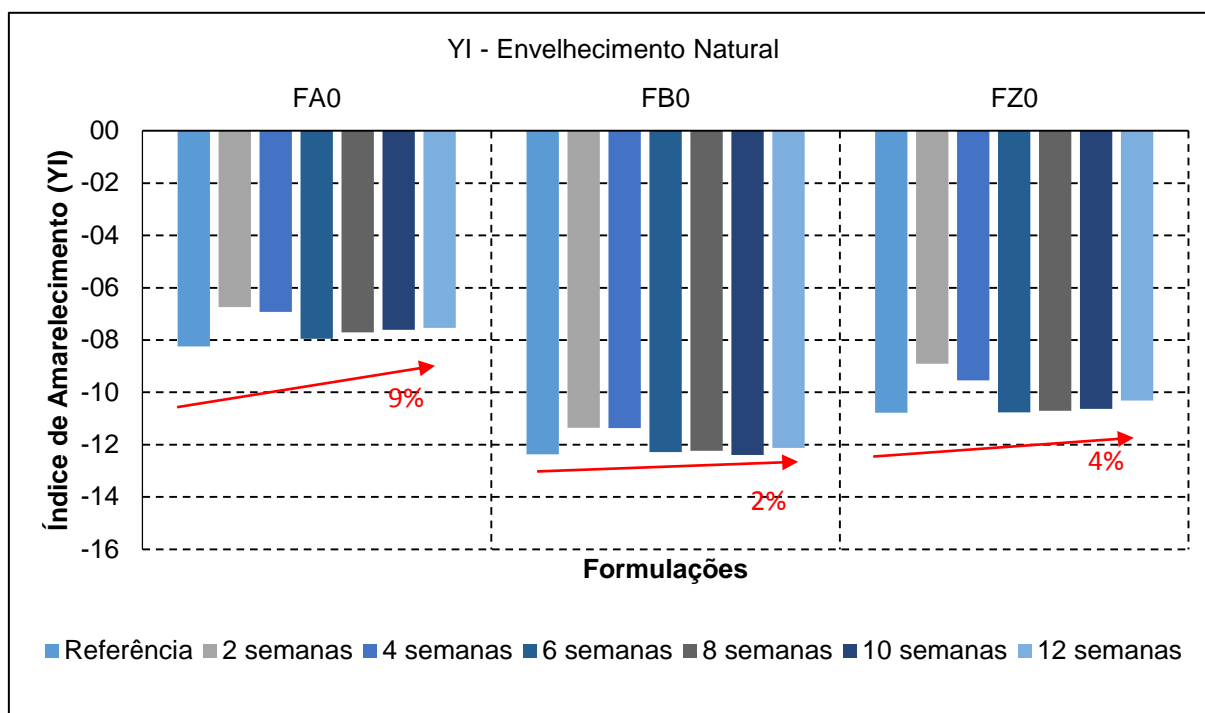


Figura 20 – Índice de Amarelecimento das formulações após 3 meses de armazenamento.

Todavia, percebe-se que as formulações apresentaram cores de partida consideravelmente diferentes. Como mencionado nos estudos de Epacher et al. (1999) e Allen et. al. (1978, 2001), a cor inicial da resina é influenciada pelo teor de antioxidante fenólico (primário) devido à formação de grupos quinona em reações iniciais de estabilização. Além disso, a sinergia entre os antioxidantes primários e

secundários pode ser de extrema influência na melhoria da cor, reduzindo o YI. Como as três receitas possuem o mesmo antioxidante primário (AP1), pode-se relacionar a melhor cor obtida na formulação FB0 pela presença de um outro antioxidante secundário (AS2). Sugere-se aqui que a sinergia deste com o AP1 trouxe um melhor resultado e estabilidade em cor (menor amarelecimento).

Paralelamente, a amostra FZ0 apresentou cor de partida e comportamento intermediários entre FB0 e FA0. Sabe-se que a adição de estearato de zinco apresenta melhorias na cor do PEAD (PARRONDO et al., 2002a, 2002b). Se comparado a FA0, a adição do estearato na formulação FZ0 trouxe uma redução do YI referência de aproximadamente -8 para -11.

### **5.2.2 Envelhecimento acelerado em estufa**

Os resultados de colorimetria (YI) das amostras das formulações envelhecidas em estufa a 60°C são indicados na Figura 21. Percebe-se um incremento do mesmo padrão observado no envelhecimento natural das amostras. A exposição a uma temperatura mais elevada atuou de forma a acentuar o que foi observado anteriormente no envelhecimento natural (ambos sem exposição UV). A formulação FB0 mostrou melhor cor de partida (YI -12) e a menor variação desta com o tempo (11%) seguida da formulação FZ0 e FA0.

Estudos propõem que a estabilidade térmica do polietileno a longo prazo está diretamente relacionada com a presença do antioxidante primário ativo. Antioxidantes fenólicos apresentam elevada estabilidade térmica enquanto os fosfitos são consumidos rapidamente em poucas horas acondicionados em temperaturas elevadas (PARRONDO et al., 2002a, 2002b). Os resultados de HPLC obtidos durante os diferentes processos de extrusão (Figura 15) indicam que a amostra da formulação FB0 manteve maior concentração de AP1 ativo, mesmo com um elevado consumo dos aditivos AS1 e AS2, seguida da amostra FZ0 e por último FA0. Dessa forma, sugere-se que as amostras que apresentam maior teor de antioxidante fenólico (AP1) remanescente após a granulação inicial de aditivação têm maior proteção térmica ao longo prazo, ou seja, maior estabilidade de cor.

A cor de partida seguiu o mesmo padrão já indicado anteriormente. Os aditivos AS2 e ZnSt proporcionaram melhoria na cor inicial, o primeiro apresentando maior sinergia com o AP1. Além disso, Allen et al. (2001) sugerem que estearatos

metálicos são capazes formar complexos na presença de antioxidantes fosfitos. Estes complexos podem apresentar comportamento sinérgico ou antagônico na estabilidade térmica do PEAD. Comparando-se os resultados de YI obtidos para as formulações FA0 e FZ0, percebe-se que a presença de estearato de zinco não apenas melhorou a cor inicial, mas também resultou em menor aumento do índice de amarelecimento ao longo de 12 semanas. Enquanto a amostra FA0 teve aumento de 43%, a amostra FZ0 apresentou incremento de 32%.

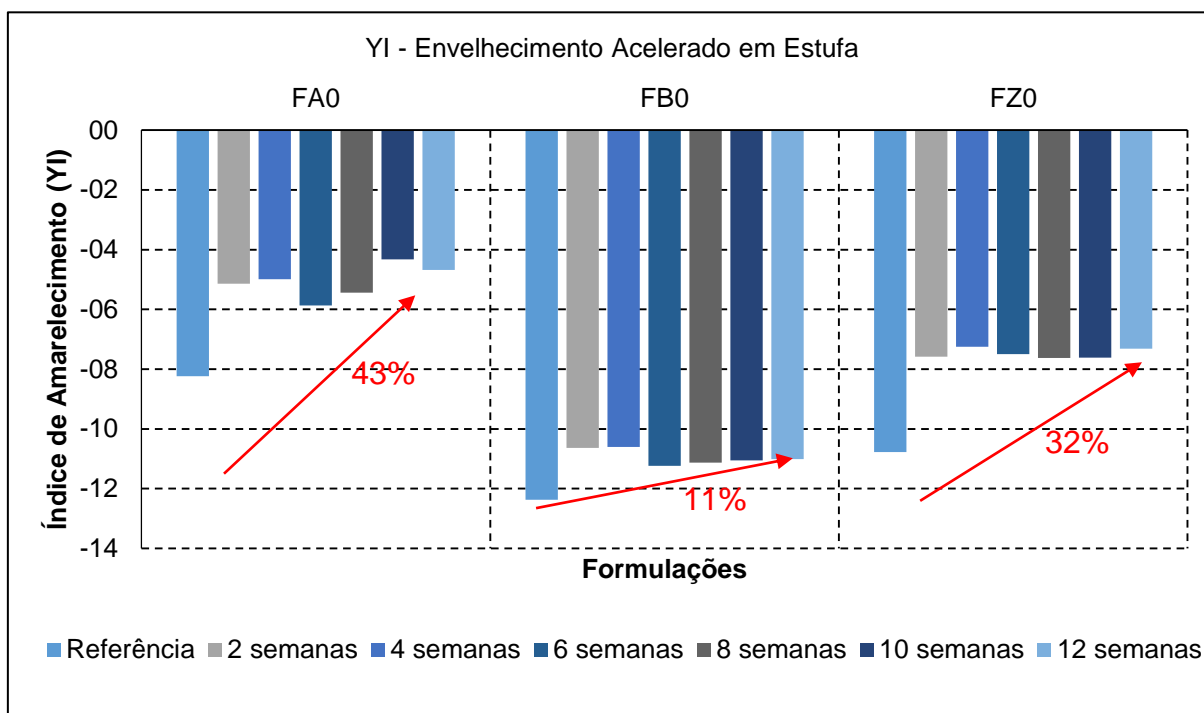


Figura 21 - Índice de Amarelecimento das formulações após 3 meses mantidas em estufa a 60°C.

### 5.2.3 Envelhecimento acelerado em Weatherometer (WOM)

Durante o envelhecimento acelerado das amostras em WOM percebeu-se uma inversão considerável dos resultados de desenvolvimento de cor. Os resultados são indicados na Figura 22. É evidente que a exposição aos ciclos de radiação UV e umidade foi significativamente agressiva na formulação FB0. As amostras desta formulação apresentaram elevado desenvolvimento de cor, com o índice de amarelecimento aumentando cerca de 96%, sendo que o maior salto em cor foi observado logo nas primeiras 250 horas de exposição.

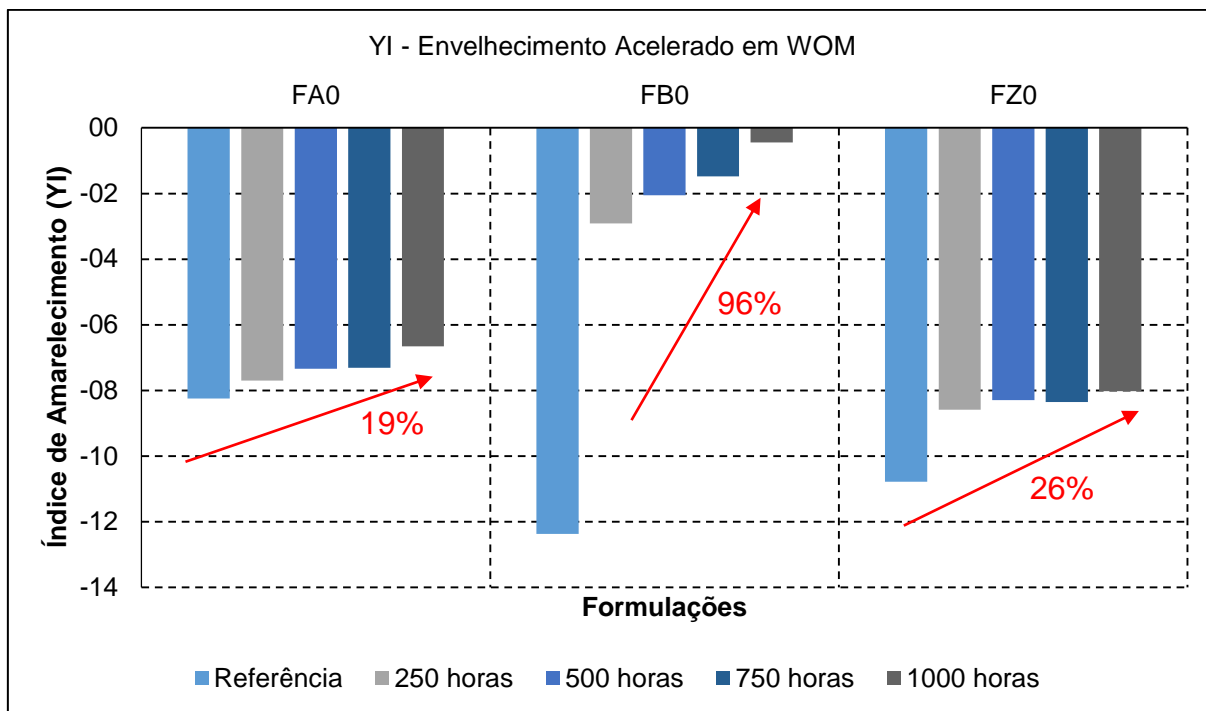


Figura 22 - Índice de Amarelecimento das formulações após 1000 horas de exposição UV em equipamento weatherometer.

Como discutido anteriormente, sabe-se que antioxidantes primários fenólicos (AP1) apresentam boa estabilidade térmica. Em contrapartida, estes aditivos apresentam eficiência limitada em foto-exposição devido à pobre estabilidade da ligação OH que pode levar à formação de produtos que atuam como foto-iniciadores (PARRONDO, 2002b). Por sua vez, alguns estudos reportam (PARRONDO 2002a, 2002b) que antioxidantes secundários fosfitos apresentam contribuição significativa na foto-estabilização do PEAD e esta atividade será resultante de uma específica interação dos aditivos presentes com a resina base. Levando em conta estas informações e a possível baixa estabilidade hidrolítica de AS2, indicada anteriormente pela presença de produtos de hidrólise nos resultados de HPLC, pode-se assumir que a deficiência de fosfito ativo potencialmente resultou na baixa performance da formulação FB0 em exposição UV, em que o apenas o antioxidante primário remanescente não foi capaz de prover foto-estabilidade.

Através da análise de FTIR é possível relacionar o elevado nível de foto-oxidação sofrido pela formulação FB0 com a evolução de grupos carbonila (ALLEN, 1978; GUMUMUS, 1997). A Figura 23 mostra o aumento do índice de carbonila avaliado nas amostras envelhecidas em 0, 500 e 1000 horas em weatherometer. Uma observação importante é o fato do maior aumento na formação de grupos

carbonila para a amostra FB0 ocorrer nos estágios iniciais (até 500h), mesmo comportamento observado no desenvolvimento de cor desta formulação.

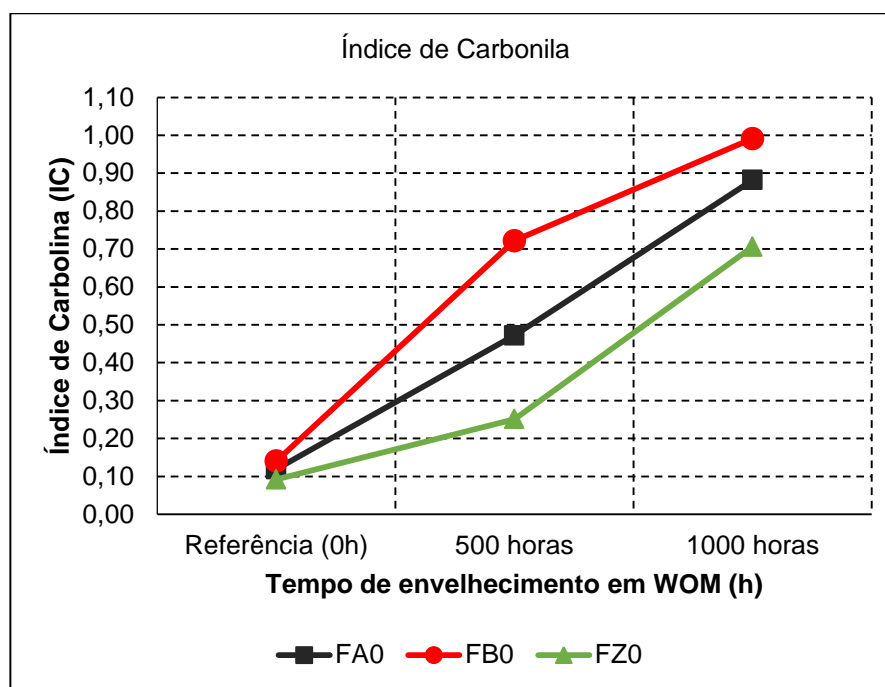


Figura 23 – Evolução do índice de carbonila (IC) ao longo da exposição das formulações em weatherometer.

Observa-se que a adição de estearatos metálicos pode ser neutra, sinérgica ou antagonista na foto-estabilização da resina, pois irá depender da interação deste com o polímero, aditivos presentes, sistema catalítico, entre outros (ALLEN et al., 2001a, 2001b; AMIN e SCOTT, 1974; DAVID et al., 1992; OSAWA et al., 1998, 1979; PARRONDO et al., 2002b). Os complexos formados entre o estearato de zinco e aditivos fosfitos podem ao mesmo tempo se apresentarem favoráveis para estabilidade térmica e prejudiciais na foto-estabilidade (vice-versa). As amostras da formulação FA0 e FZ0 apresentaram um menor amarelecimento ao longo da exposição à luz UV do que quando em estufa. Todavia, a presença do ZnSt teve um efeito levemente negativo na foto-estabilidade de FZ0, se comparado à FA0, mas ainda assim se mostrou a receita mais branca (YI=-08) ao fim da exposição em weatherometer.



## 6 Considerações Finais

Foi possível compreender a importância e a influência da aditivação na estabilidade do PEAD, correlacionando os diversos mecanismos de degradação e as solicitações que o polímero pode estar submetido. A estrutura molecular do polietileno deve ser avaliada de forma a garantir a relação desta com as propriedades de interesse e as mais diversas aplicações a que o produto pode ser destinado.

As técnicas de caracterização utilizadas se mostraram eficazes na identificação das alterações de estrutura e propriedades sofridas pelo PEAD nas condições estudadas. As análises de IF e Inchamento do Extrudado mostraram informações consideráveis de estabilidade e propriedades reológicas do polímero quando submetido ao processamento. Através da técnica de HPLC pode-se acompanhar o consumo dos aditivos adicionados nas formulações e verificar seus efeitos na estabilização da resina. Técnicas de colorimetria foram úteis na avaliação do aspecto visual do PEAD, pois este pode ser um requisito tão importante quanto a integridade térmica e mecânica do produto.

Em relação às formulações estudadas, nota-se que FB0 apresentou a melhor cor inicial e o menor amarelecimento quando processada e durante envelhecimento térmico. Contudo, foi observada elevada descoloração em FB0 quando submetida à exposição UV e durante processamento esta apresentou consideráveis alterações reológicas (elevada reticulação) resultantes da baixa estabilidade hidrolítica dos aditivos antioxidantes secundários presentes. Paralelamente, a presença de ZnSt em FZ0 apresentou sinergia na obtenção de uma resina inicialmente mais branca, se comparada à FA0, e mais estável durante o processamento. A presença do neutralizante foi quase neutra no desenvolvimento de cor com o tempo, sendo levemente sinérgica durante o processamento e envelhecimento térmico, mas levemente antagônica quando em exposição UV.

É possível concluir que um balanço das propriedades avaliadas deve ser atingido de forma a se obter um material estável durante o processamento, mas que também apresente integridade ao longo de sua vida útil. Baseado nestas conclusões e nos resultados obtidos, pode-se apontar que a formulação FZ0 apresentou o melhor balanço entre as propriedades avaliadas, sendo a receita de aditivação de melhor desempenho.

## Referências

- ALLEN, N. S.; BULLEN, D. J.; MCKELLAR, J. F. Photo-yellowing of a phenolic anti-oxidant in the presence of various stabilizer/titanium dioxide pigment combinations in polyethylene. **Journal of Materials Science**, v. 13, p. 2692-2696, 1978.
- ALLEN, N. S.; ENRIQUEZ, L. J.; EDGE, M. LIAUW, C. M.; PARRONDO, A. Performance and Antioxidant Activity of Phenol/Phosphite Antioxidants in Synergistic Blends in the Thermal and Photooxidation of High-Density Polyethylene (HDPE) Film: Influence of Zinc Stearate. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 3, p. 110-122, set. 2001b.
- ALLEN, N. S.; HOANG, E.; LIAUW, C. M.; EDGE, M.; FONTAN, E. Influence of processing aids on the thermal and photostabilisation of HDPE with antioxidant blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, p. 367-376, 2001a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-1238**: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. Philadelphia, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-618**: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. Philadelphia, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-6290**: Standard Test Method for Color Determination of Plastic Pellets. Philadelphia, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-313**: Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumental Measured Color Coordinates. Philadelphia, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G-155**: Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials. Philadelphia, 2013.
- AMIN, M. U.; SCOTT, G. Photo-Initiated Oxidation of Polyethylene Effect of Photo-Sensitizers. **European Polymer Journal**, v. 10, p. 1019-1028, 1974.
- BART, Jan C. J. **Polymer Additive Analytics**: Industrial Practice and Case Studies. Firenze: Firenze University Press, 2006. 378 p.
- BRETAS, Rosario Elida Suman; D'AVILA, Marcos Akira. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005. 257p.
- CANEVAROLO JR, Sebastião Vicente. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 280p.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DAVID, C.; TROJAN, M.; DARO, A. Photodegradation of polyethylene: comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 37, p. 233-245, 1992.

DE PAOLI, Marco-Aurelio. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2.ed on-line. Editado por João Carlos de Andrade, 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2017.

EPACHER, E.; TOLVETH, J.; STOLL, K. PUKANSZKY, B. Two-Step Degradation of High-Density Polyethylene During Multiple Extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 1596-1605, 1999.

FECHINE, G. J. M. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através da exposição natural e artificial. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 674-680, 2006.

GUMUMUS, F. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 5. Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD. **Polymer Degradation and Stability**, v. 55, p. 21-43, 1997.

HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J. R.; ZWEIFEL, H. Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, p. 279-293, 1991.

HORNS, John; ADAIR, Eric. **The Effect Fluoropolymer Processing Additive and Stearate Additive Levels Have on Processing of HDPE Resins**. No.27. Dyneon, 2001. Disponível em: < <http://multimedia.3m.com/mws/media/1253480/the-effect-ppa-and-sterate-additive-levels-have-on-hdpe-resins.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

JOHNSTON, Robert T.; MORRISON, Evelyn J. Thermal Scission and Cross-Linking during Polyethylene Melt Processing. In: **Polymer Durability**; Clough, R., et al. **Advances in Chemistry**. v. 249. Washington, DC: American Chemical Society, 1996. p. 651-682.

KOOPMANS, R. J. Extrudate Swell of High Density Polyethylene. Part II: Time Dependency and Effects of Cooling and Sagging. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 23, p. 1750-1754, dez. 1992.

MALVIYA, R.; BANSAL, V.; PAL, O. P.; SHARMA, P. K. High Performance Liquid Chromatography: A Short Review. **Journal of Global Pharma Technology**, v. 2, n. 5, p. 22-26, 2010.

MCDANIEL, M. P. A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization. **Advances in Catalysis**, v. 53, p. 123-606, 2010.

MESQUITA, Fábio Agnelli. **Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão**. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NAGY, K.; EPACHER, E.; STANIEK, P.; PUKANSZKY, B. Hydrolytic stability of phenolic antioxidants and its effect on their performance in high-density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, p. 211-219, 2003.

OSAWA, Z. Role of Metals and Metal-Deactivators in Polymer Degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 20, p. 203-236, 1988.

OSAWA, Z.; KURISU, N.; NAGASHIMA, K.; NAKANO, K. The Effect of Transition Metal Stearates on the Photodegradation of Polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, p. 3583-3590, 1979.

PARRONDO, A.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; LIAUW, C. M.; FONTAN, E.; CORRALES, T. Additive Interactions in the Stabilization of Film Grade High-Density Polyethylene. Part I: Stabilization and Influence of Zinc Stearate During Melt Processing. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 8, n. 2, p. 75-89, jun. 2002a.

PARRONDO, A.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; LIAUW, C. M.; FONTAN, E.; CORRALES, T. Additive Interactions in the Stabilization of Film Grade High-Density Polyethylene. Part II: Stabilization During Long-Term Service. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 8, n. 2, p. 90-102, jun. 2002b.

PEACOCK, Andrew J. **Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications**. New York: Marcel Dekker, 2000. 537p.

PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 445-453, 2004.

SWAN, P. L.; DEALY, J. M. Parison Swell – A New Measurement Method and the Effect of Molecular Weight Distribution for a High Density Polyethylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, n. 10, p. 705-710, mai. 1991.

## **Apêndices**

## Apêndice A – Gráfico do consumo de antioxidantes das formulações após extrusão

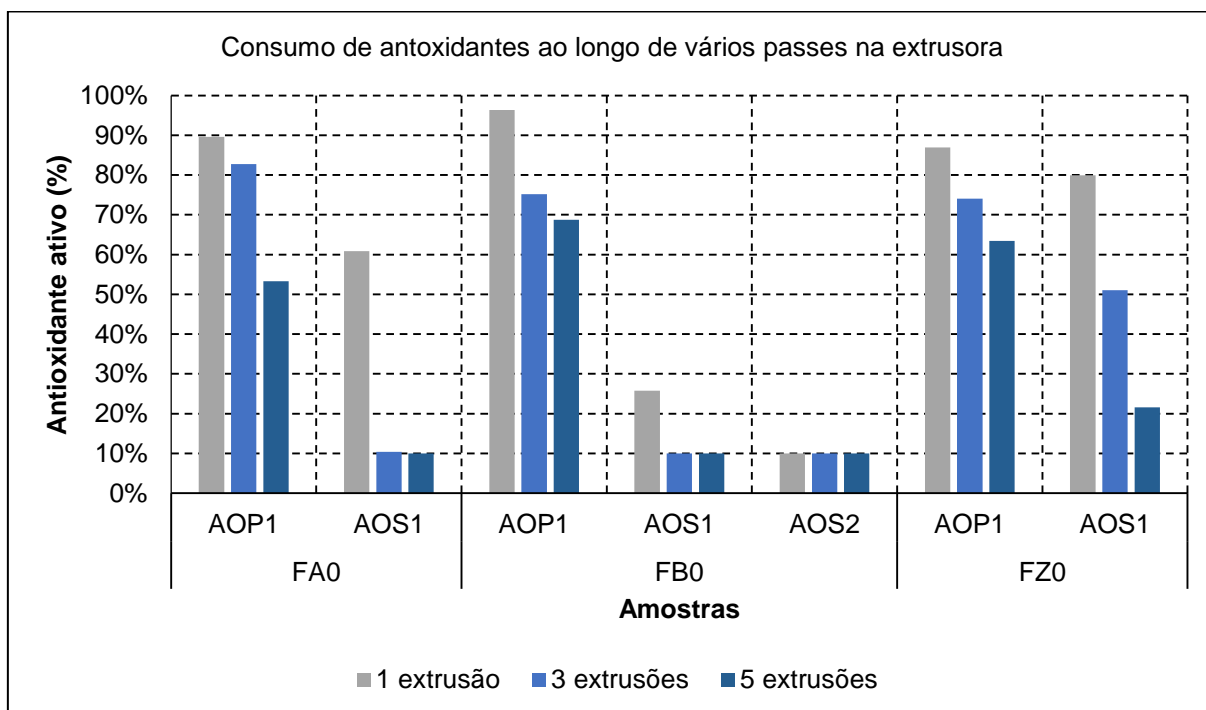


Figura A1: Gráfico em colunas do consumo dos antioxidantes nas formulações FA0, FB0 e FZ0 ao decorrer dos passes na extrusora.

**Apêndice B – Espectro de FTIR na região de absorvância de grupos carbonila para as formulações envelhecidas em WOM.**

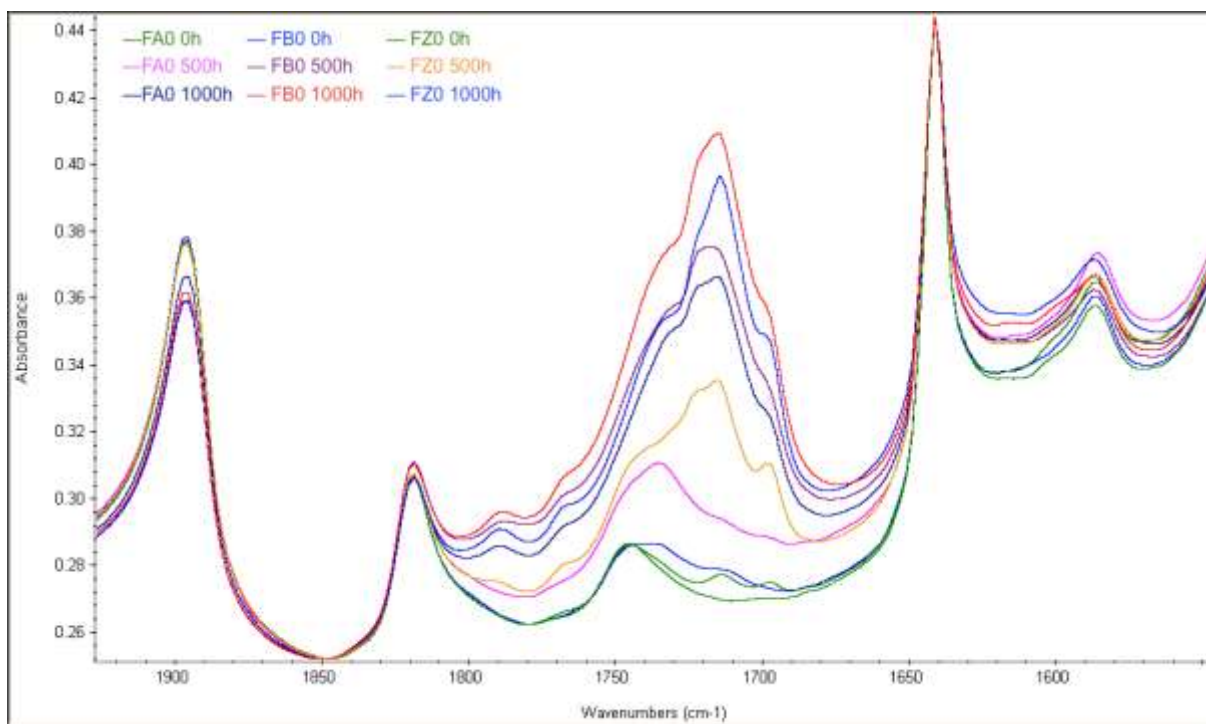


Figura B1 – Espectro de FTIR da região característica de detecção de grupos carbonila. Resultado referente às amostras das formulações envelhecidas em WOM.

**Apêndice C – Tabela de resultados utilizados para o cálculo do índice de carbonila**

Tabela C1 – Área do espectro de absorvância em FTIR na região típica de detecção de grupos carbonila. Esta área foi utilizada no cálculo do índice de carbonila das amostras das formulações envelhecidas em WOM.

<b>Formulação</b>	<b>Exposição em WOM (h)</b>	<b>Área banda C=O 1775-1677 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Área espessura 2102 - 1982 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Índice de Carbonila</b>
<b>FA0</b>	0	0,5880	4,9400	0,11903
	500	1,9430	4,1170	0,47195
	1000	3,9190	4,4430	0,88206
<b>FB0</b>	0	0,7300	5,1860	0,1408
	500	3,8870	5,3850	0,7218
	1000	4,5150	4,5550	0,9912
<b>FZ0</b>	0	0,5230	5,6780	0,0921
	500	0,9330	3,7170	0,2510
	1000	3,9320	5,5700	0,7059