

ANÁLISE DO ENVELHECIMENTO DO POLIETILENO DE MÉDIA DENSIDADE POR MONITORAMENTO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS*

Milene Muniz Eloy da Costa¹
Marcos Daniel Gouveia Filho²
Enio Pontes de Deus³

Resumo

Devido à grande aplicação de polímeros no nosso dia a dia sob condições de trabalho reais, ou seja, sob a influência de intempéries, surgiu a necessidade de estudos visando a avaliação de resistências estruturais e mecânicas desses polímeros. O envelhecimento é um processo que envolve mecanismos simultâneos que influenciam diretamente suas propriedades mecânicas, degradando os materiais. Com esse intuito, foi avaliado o envelhecimento por análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do PEAD de controle (tempo 0) e das amostras ensaiadas sob raios UV por 300, 600 e 900 horas. Os resultados obtidos mostraram o aparecimento e desaparecimento de bandas nos espectros de FTIR, que, relacionados aos resultados de emissão acústica (EA), indicaram a ocorrência de cisão de cadeias, ramificações e reticulações.

Palavras-chave: Envelhecimento; Polietileno; Propriedades mecânicas.

ANALYSIS OF THE MEDIUM DENSITY POLYETHYLENE AGING BY MECHANICAL PROPERTIES MONITORING

Abstract

Due to the wide application of polymers in our day under real working conditions, ie, under the influence of weather, emerged the need for further studies in order to evaluate the structural and mechanical resistance of these polymers. Aging is a process that involves simultaneous mechanisms that directly influence the mechanical properties, degrading the materials. With this purpose, the aging was evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of MDPE control (time 0) and of samples assayed under UV rays for 300, 600 and 900 hours. The results showed the appearance and disappearance of bands in the FTIR spectra, which, related with the acoustic emission (AE) results, indicated the occurrence of chain scission, branches and crosslinkg.

Keywords: Aging; Polyethylene; Chemical properties.

¹ Engenharia Química, mestre em Engenharia Industrial, bolsista de doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

² Engenheiro Metalúrgico, mestre em Engenharia de Materiais, bolsista de doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

³ Engenheiro Civil, doutor em Engenharia Estrutural, professor/orientador, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O envelhecimento químico ou ambiental de um dado material é resultado de diferentes condições reais de trabalho a que está submetido, como umidade relativa, condições de carregamento, radiação UV, temperatura, entre outros. Trata-se de um fenômeno complexo que ocorre a nível molecular, sendo de extrema importância o seu estudo e a sua modelagem [1].

O envelhecimento está relacionado diretamente com mudanças nas propriedades mecânicas do material. Essas propriedades são comumente monitoradas por testes de compressão, tração, dureza, fadiga e resistência de selagem [2]. Outros métodos podem ser utilizados em paralelo, como a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), ressonância magnética nuclear (NMR) e emissão acústica (EA) [2,3].

FTIR é uma técnica amplamente empregada na determinação de variações na estrutura química de polímeros, demonstrando mudanças significativas em ligações químicas e possibilitando o acompanhamento de separação de fases. Alguns trabalhos foram desenvolvidos, utilizando FTIR, com base no monitoramento da separação de fases de determinados polímeros através da variação das intensidades relativas às bandas de carbonilas livres nas cadeias (determinação do índice de carbonila) [2]. As frequências e intensidades das absorções podem ser sensíveis à ordem química, ou seja, taticidade, ramificação, grupos terminais e produtos de degradação [4].

Com o objetivo de acrescentar e comparar resultados em relação ao envelhecimento de polímeros amplamente utilizados na indústria, esse trabalho tem como objetivo avaliar, por FTIR, o envelhecimento acelerado do polietileno de média densidade (PEMD) virgem e reciclado, através da influência da radiação UV, sob temperatura controlada.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

Os corpos de prova de PEMD foram fornecidos pela Plastsan Plásticos do Nordeste Ltda. Eles foram fabricados a partir de matéria-prima virgem e reciclada de PEMD pelo processo de injeção em molde, seguindo a norma ASTM D-638 [5], padrão para o ensaio de tração (Figura 1). Foram preparados cinco corpos de prova para cada estágio de envelhecimento.

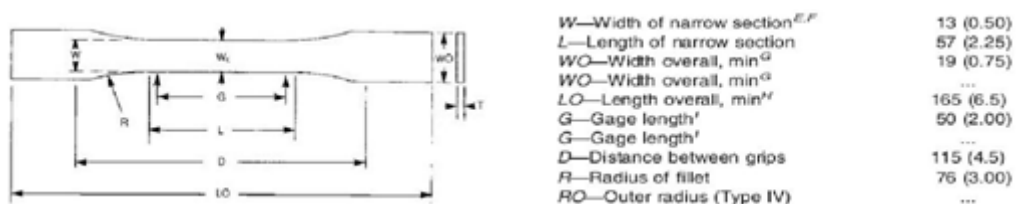


Figura 1. Medidas do corpo de prova para ensaio de tração [5].

A matéria-prima reciclada foi preparada através da reciclagem mecânica de amostras produzidas a partir da matéria virgem. Esse material foi, também, desenvolvido e doado pela Plastsan Plásticos do Nordeste Ltda.

2.2 Envelhecimento Acelerado através da Influência da Radiação UV

O envelhecimento acelerado das amostras de PEMD foi realizado em acordo com a norma ASTM G-154 [6], com a adoção da programação referente ao ciclo 2. Esta consiste em exposição à radiação UV a 60°C durante 4 horas, seguida de condensação de vapor d'água a 50°C por mais 4 horas.

As amostras foram ensaiadas nos tempos de envelhecimento de 0, 300, 600 e 900 horas.

Os ensaios foram realizados em câmara de envelhecimento acelerado para não-metálicos, fabricante COMEXIM.

2.3 Análises de FTIR

Espectros no infravermelho foram obtidos dos corpos de prova expostos ao meio agressivo, ao final de cada tempo de exposição previsto. Os corpos de prova, ao final de cada exposição, foram lavados com água e secos ao ambiente anteriormente à obtenção dos espectros. As análises foram processadas na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} .

Com o intuito de analisar a degradação dos corpos de prova de PEMD virgens e reciclados, a técnica de FTIR foi utilizada principalmente para determinação dos grupos vinílicos, vinilidenos, transvinilênicos, carbonilas e hidroxilas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR dos corpos de prova de PEMD virgem e de PEMD reciclado de controle (tempo 0) podem ser observados nas Figuras 2 e 3. A Tabela 2 apresenta a atribuição das faixas características dos materiais estudados [7].

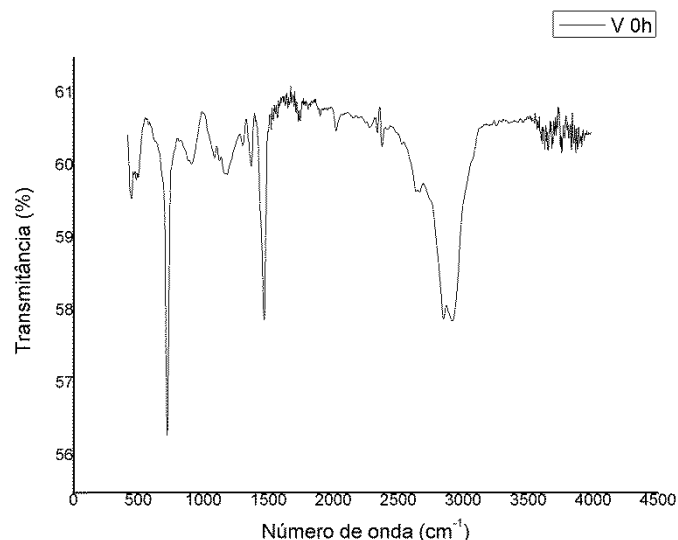


Figura 2. Espectro de FTIR da faixa total varrida para o PEMD virgem de controle (tempo 0).

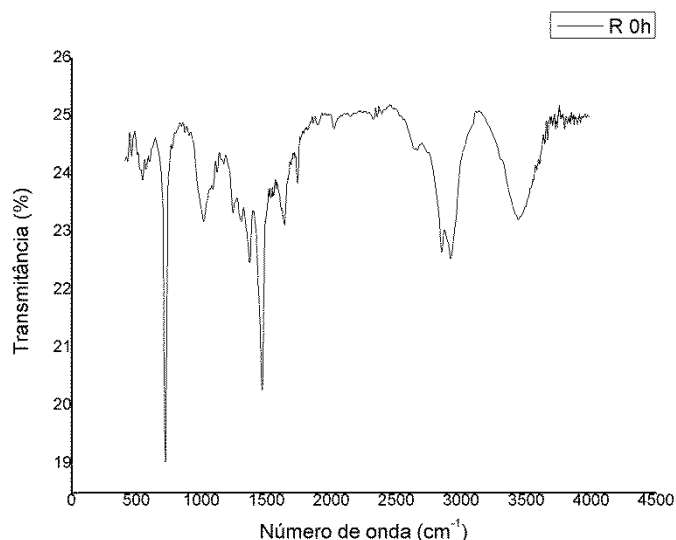


Figura 3. Espectro de FTIR da faixa total varrida para o PEMD reciclado de controle (tempo 0).

Tabela 1. Atribuição das faixas características do PEMD relacionando-as com os corpos de prova virgem e reciclado de controle (tempo 0)

Banda (cm ⁻¹)	Faixas características	Intensidade	
		Virgem	Reciclado
3400	Hidroxilas –OH	Muito fraca	Média
1700	Carbonilas C=O	Muito fraca	Fraca
910	Grupos vinílicos e transvinílicos	Fracas	Muito fracas
888	Grupos vinilídenos	Forte	Forte

Como pode ser observado, o PEMD virgem e reciclado de controle (tempo 0) apresentaram curvas de FTIR semelhantes, porém com discrepâncias significativas nas bandas de hidroxilas (3400 cm⁻¹). A presença de hidroxilas (-OH) no PEMD reciclado relaciona-se com a formação de hidroperóxidos (ROOH), um dos principais produtos formados pelas reações de oxidação causadas, possivelmente, pelo reprocessamento do polímero virgem (reciclagem) [8].

Os espectros de FTIR dos corpos de prova de controle (tempo 0) e envelhecidos (300, 600 e 900 h) de PEMD virgem podem ser observados na Figura 4. Houve um pequeno aumento na intensidade de grupos vinílicos e transvinílicos (910 cm⁻¹), principalmente do corpo de prova de controle para o de 900 h de exposição aos raios UV. Esses grupos podem ser formados por desproporcionamento, ou seja, como pode ser observado na Figura 4, esses antioxidantes secundários podem evitar a decomposição dos hidroperóxidos nos compostos R-O• + •O-H, o que explica a diminuição da banda de –OH em 3400 cm⁻¹, e acabarem levando os radicais alquila a terminarem as reações por desproporcionamento [7]. O aparecimento da banda característica de hidroxila (3400 cm⁻¹) no PEMD envelhecido a 300 e 600 h de radiação UV relaciona-se com a formação e decomposição de hidroperóxidos, como já explicado anteriormente. Em adição, a atenuação dessa banda de –OH no PEMD envelhecido a 900 h é relacionada com o impedimento da decomposição dos hidroperóxidos como consequência ao aumento dos grupos vinílicos e transvinílicos. Com o aumento do tempo de exposição aos raios UV, ocorre a intensificação das bandas características de carbonila (1700 cm⁻¹), outro produto formado pelas reações de oxidação [8]. Novamente, o aparecimento dos

grupos vinílicos e transvinílicos (antioxidantes secundários) atua, impedindo a decomposição de hidroperóxidos e a formação de carbonilas.

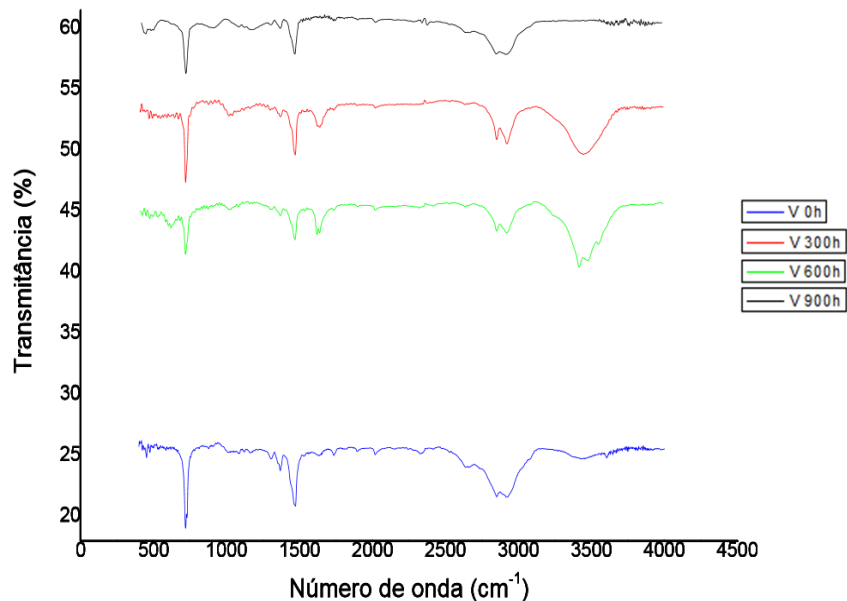


Figura 4. Espectros de FTIR da faixa total varrida para os PEMD virgem 0, 300, 600 e 900 horas.

Os espectros de FTIR dos corpos de prova de controle (tempo 0) e envelhecidos (300, 600 e 900 h) de PEMD reciclados podem ser observados na Figura 5. Lembrando que o material reciclado de controle já apresentou as bandas de hidroxilas, relacionadas a formação de hidroperóxidos, observou-se que com 900 h sob radiação UV o material teve uma leve atenuação dessa banda. Isso mostra novamente a ação dos antioxidantes secundários formados, evitando a decomposição dos hidroperóxidos que atenua a formação das bandas características da hidroxila.

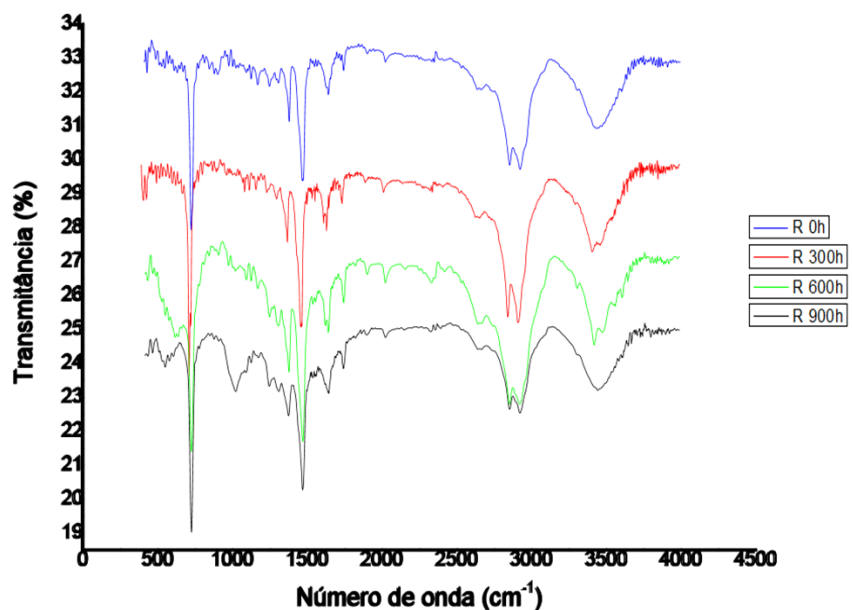


Figura 5. Espectros de FTIR da faixa total varrida para os PEMD reciclados 0, 300, 600 e 900 horas.

Os resultados obtidos são comparáveis com os apresentados para a análise do envelhecimento por emissão acústica (EA) [3]. Na Figura 6, observa-se um decréscimo na velocidade de propagação do som de 0 a 600 h sob radiação UV, tanto para o polímero virgem quanto para o reciclado; enquanto que entre 600 a 900 h, sob as mesmas condições, a velocidade de propagação do som no material passa a crescer. Com os resultados de FTIR e de EA, pode-se então afirmar que até 600 h sob radiação UV é predominante a ocorrência de cisão e ramificação de cadeia, tornando o material mais amorfo, enquanto que a partir de 600 h, sob a mesma radiação, prevalece a reticulação das cadeias, tornando o polímero mais rígido.

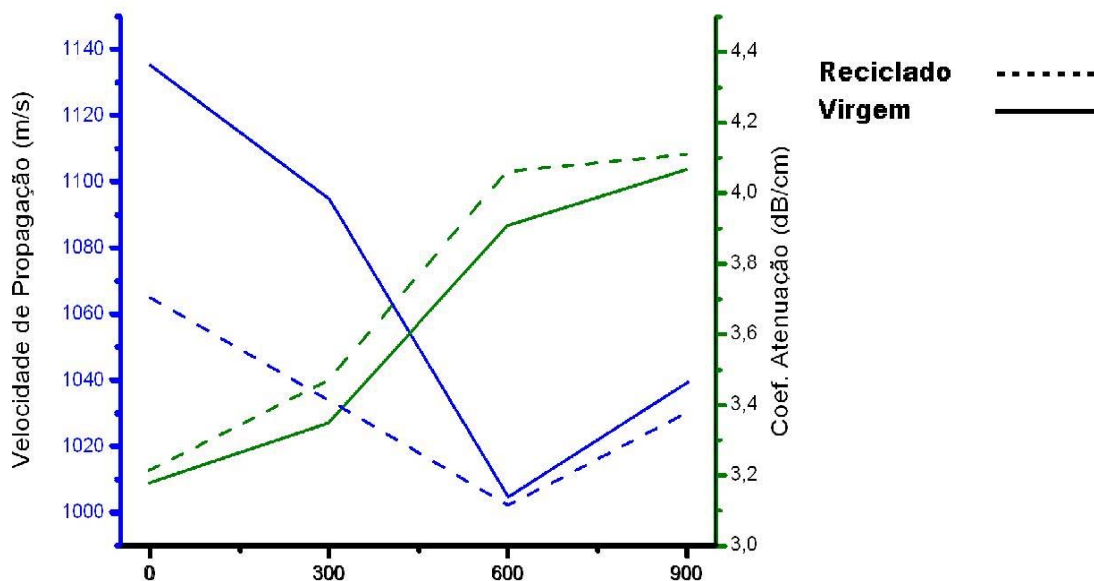


Figura 6. Dados de emissão acústica comparativo entre o PEAD virgem e o reciclado [3].

4 CONCLUSÃO

A análise do processo de envelhecimento com o estudo em paralelo de duas ou mais propriedades são utilizadas a fim de identificar precisamente os processo de degradação.

Em relação ao PEAD, a análise em conjunto do FTIR e da EA relacionou o aparecimento e desaparecimento de bandas características (carbonilas, grupos vinílicos, transvinílicos e hidroxilas) com a velocidade de propagação de som através do polímero. Essa correlação entre as propriedades reflete as condições intrínsecas do polímero em uma condição de envelhecimento estático.

Agradecimentos

Os autores são gratos à Plastsan Plásticos do Nordeste Ltda. pelos corpos de prova de PEAD e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Rios AS. Estudo do envelhecimento acelerado de materiais compósitos revestidos com poliuretano aplicados em aerogeradores. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- 2 Aquino FG, Sheldrake T, Clevelario J, Pires F, Coutinho FMB. Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria do petróleo. *Polímeros: Ciência e Tecnologias*. 2010; 20(1): 33-38.
- 3 Gouveia Filho MD, Alves RJF, Deus EP. Análise do envelhecimento do polietileno via emissão acústica. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2013.
- 4 Brame Jr EG. *Applications of polymer spectroscopy*. Academic Press. 1978.
- 5 ASTM D638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. [S.I.].
- 6 ASTM G154. Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials. [S.I.].
- 7 Mesquita F. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2010.
- 8 Paoli MA. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2ª Edição. Editora Chemkeys; 2008.