

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO PEAD ADITIVADO COM EXTRATOS DE ORIGEM VEGETAL

PHOTODEGRADATION STUDY OF HDPE COMPOUNDED WITH VEGETAL EXTRACTS

L. B. PROENÇA¹, A. R. de SOUSA²

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Materiais, Brasil

² Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Materiais, Brasil

E-mail: larissabproenca@gmail.com

article info

Article history:

Received 2017-09-04

Accepted 2017-11-20

Available online 2017-12-20

PALAVRAS-CHAVE: Polietileno-de-alta-densidade (PEAD); Fotoestabilizantes; extratos; Vegetais; Fotodegradação.

KEYWORDS: High-density-polyethylene (HDPE); Photostabilizers; Vegetables; Extracts; Photodegradation.

RESUMO: Durante a síntese ou processamento do polietileno de alta densidade (PEAD) são gerados grupos cromóforos que induzem facilmente a fotodegradação das cadeias poliméricas, quando o polímero é exposto a radiações acima de 290 nm. Com o objetivo de investigar fotoestabilizantes naturais para o PEAD, pellets do termoplástico pigmentados com extratos de repolho roxo e de beterraba foram extrudados, moldados e expostos a radiação ultravioleta. Ensaio de tração, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial de varredura (DSC) e índice de fluidez foram realizados a fim de detectar sinais de degradação e avaliar as possíveis alterações nas propriedades mecânicas e químicas das amostras puras e aditivadas, expostas ou não a radiação UV. As amostras aditivadas com extrato de beterraba tiveram comportamento semelhante as amostras puras, porém mostraram-se capazes de proporcionar uma proteção mínima contra a fotodegradação. Já a presença do extrato de repolho acarretou na fragilização dos corpos de prova logo com 21 dias de exposição, levando a conclusão de que estes promoveram um efeito pró-degradante ao polímero em estudo.

ABSTRACT: During the synthesis or processing of high density polyethylene (HDPE), chromophores are created which induce the photodegradation of the polymeric chains, when the polymer is exposed to radiation above 290 nm. In order to investigate natural photostabilizers for HDPE, thermoplastic pellets pigmented with purple cabbage and beet extracts were extruded, molded and exposed to ultraviolet radiation. Tensile test, infrared spectroscopy (IR), differential scanning calorimetry (DSC) and melt flow index were performed to detect degradation signals and evaluate possible alterations in mechanical and chemical properties of pure and supplemented samples, exposed or not to the UV radiation. Addition of beet extract had a similar behaviour compared to neat samples, but this extract was able to provide a minimum protection against photodegradation. Samples with cabbage extract became fragile in just 21 days of exposure, leading to the conclusion that this extract provided a pro-degrading effect to the polymer in study.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Ferreira (2007), a exposição à luz solar provoca nas moléculas do polímero um estado de excitação eletrônica que pode levar a degradação do material mediante a ocorrência de cisões de cadeia, reticulações, eliminação de aditivos, mudanças nas propriedades, além de perda de brilho e coloração do material.

Sabe-se que o PEAD é bastante susceptível a degradação uma vez que grupos cromóforos são gerados durante sua síntese ou processamento. Devido a vasta produção mundial desse polímero, é imprescindível o estudo de fotoestabilizantes capazes de promover boa proteção contra a ocorrência de processos degradativos, garantindo assim, maior qualidade para esse produto em diversas aplicações.

Os vegetais são ricos em antioxidantes o que possibilita e potencializa a atuação destes como fotoestabilizantes. Desse modo, a aditivação de polímeros com extratos naturais se torna uma alternativa ao uso de aditivos sintéticos que são tóxicos, carcinogênicos e derivados de recursos não renováveis.

O repolho roxo e a beterraba contêm pigmentos naturais provenientes dos grupos flavonóides e betalainas, respectivamente, que apresentam bom potencial antioxidante. Segundo Dourado (2006), os flavonóides possuem ligações conjugadas que permitem máxima absorção na luz UV ou mesmo na luz visível, ajudando, portanto, na estabilização do polímero. Já as betalainas por serem pigmentos de coloração intensa, poderiam atuar como filtros, protegendo o material contra a fotodegradação. Tanto o repolho-roxo quanto a beterraba são de fácil obtenção e baixo custo, o que viabiliza o estudo da atuação de seus pigmentos como fotoestabilizantes.

O objetivo deste trabalho é investigar se pigmentos extraídos de vegetais (repolho roxo e beterraba) retardam ou aceleram o processo de degradação quando adicionados ao PEAD; e avaliar se há alterações nas propriedades mecânicas do material aditivado com o extrato vegetal, após este ter sido submetido à radiação UV.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os materiais utilizados para os experimentos foram: repolho roxo e beterraba (obtidos nos supermercados), álcool etílico PA- ACS (LABSYNTH Produtos para laboratório) e pellets de PEAD *grade* HE150, com índice de fluidez de 1,0 g/10min.

2.2. Métodos

A Figura 1 ilustra as etapas de produção e análise experimental dos corpos de prova de PEAD aditivados com extratos de beterraba e repolho roxo.

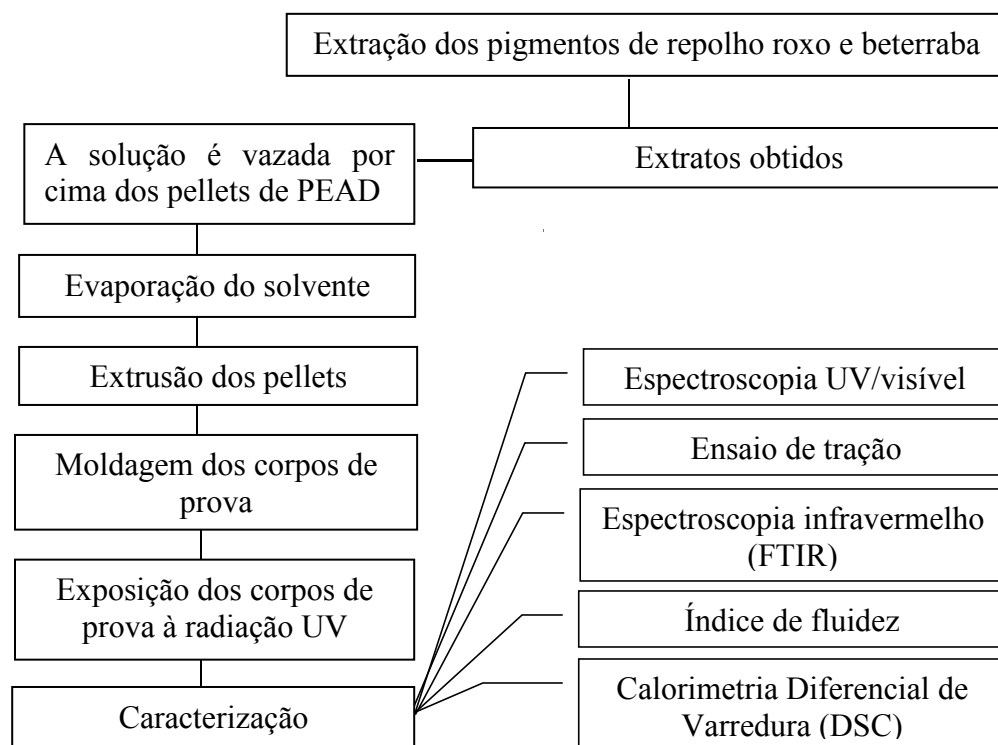


Figura 1 - Produção e caracterização das amostras de PEAD aditivadas com extrato de beterraba e repolho roxo.

2.3. Procedimentos Experimentais

Obtenção dos extratos: Para a obtenção de cada extrato, o vegetal foi ralado e colocado em um béquer. Em seguida, o solvente (álcool) foi adicionado. Para 500 g de pellets foram utilizados 100 g de vegetal e 150 mL de solvente. A mistura de solvente e vegetal ralado foi levada ao agitador magnético IKA® C-MAG HS7 à temperatura de 50°C por 30 minutos. Por fim, a mistura foi filtrada com filtro de papel, obtendo-se uma solução de solvente e extrato.

Incorporação dos extratos e moldagem dos corpos de prova: O extrato obtido foi vertido por cima dos pellets de PEAD em um recipiente de plástico. Esse material ficou exposto ao ambiente do laboratório até a evaporação do solvente volátil, permitindo que os pellets fossem pigmentados superficialmente com a cor dos pigmentos presentes nos extratos.

Os pellets pigmentados foram extrudados no equipamento AX PLASTIC, mostrado na Figura 2, com o objetivo de homogeneizar o pigmento no PEAD. A velocidade de rotação da rosca foi de 70 rpm e as temperaturas nas zonas de alimentação, compressão e dosagem foram de 180, 185 e 190°C, respectivamente. A extrusão gerou filamentos que foram resfriados em um banho de água na temperatura ambiente, cortados em pellets e armazenados em sacos plásticos.

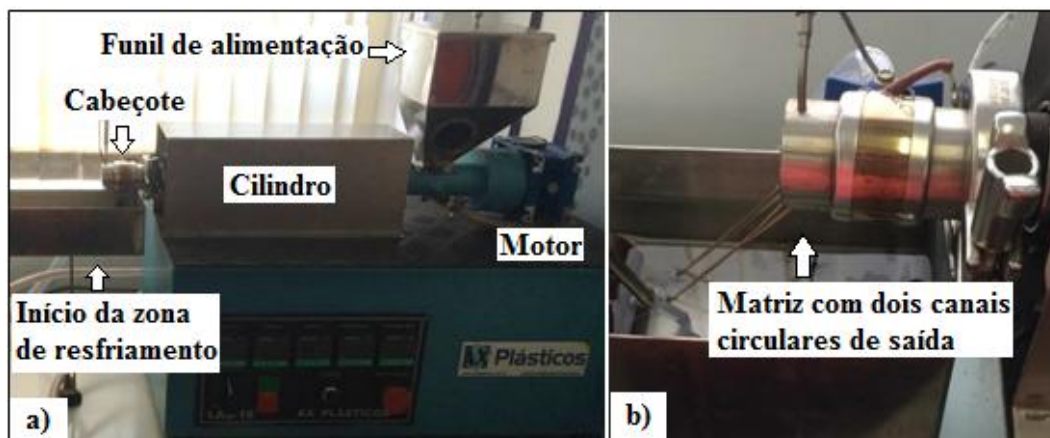


Figura 2 - Extrusora usada para homogeneização dos pellets de PEAD pigmentados com extrato vegetal – a) constituintes da extrusora, b) matriz da extrusora.

Após a homogeneização, foi feita a moldagem de placas de 150 x 100 x 1 mm, a partir dos pellets aditivados com extrato a 190°C na prensa hidráulica Solab. Inicialmente, o molde com os pellets foi deixado por 5 minutos em pré-aquecimento na pressão de 0,98 MPa. Em seguida, a pressão foi aumentada para 1,63 MPa e o material ficou sob essa condição por mais 5 minutos. Por último, a pressão foi elevada para 3,27 MPa sendo realizada imediatamente uma degasagem (5 sucessivas compressões e descompressões). Após 10 minutos submetido a essa última pressão, o que totalizou 20 minutos de moldagem, o molde foi então retirado da prensa e deixado em resfriamento a temperatura ambiente por 15 minutos. Após esse tempo, o material foi resfriado em água por mais 1 minuto e em seguida, desmoldado.

As placas poliméricas obtidas foram levadas para a prensa hidráulica de conformação da marca Manley. O molde do corpo de prova do tipo gravata foi posicionado sobre o material polimérico e uma pressão foi feita até a extração. Em seguida, a pressão foi cessada e o corpo de prova foi então retirado do molde.

Exposição à radiação UV: Os corpos de prova foram submetidos à radiação ultravioleta a partir de lâmpadas de bronzeamento artificial LightTech 80W. A distância entre as lâmpadas e os corpos de prova foi de aproximadamente 70 mm (ASTM G154). Cada composição de amostra foi dividida em três grupos: os de 21 e 41 dias de exposição, e o grupo de corpos de prova guardados em saco plástico preto para não sofrerem nenhuma interferência da luz.

Ensaio de tração: As amostras produzidas foram submetidas ao ensaio de tração no equipamento Shimadzu Autograph AG-Z 10 KN com o objetivo de verificar se a adição dos extratos vegetais provocou alterações nas propriedades mecânicas do polímero em função do tempo de radiação UV. Os ensaios foram feitos à velocidade de 50 mm/min na temperatura de aproximadamente 25°C, sendo ensaiados para cada composição (polímero puro, polímero aditivado com extrato de beterraba, polímero aditivado com extrato de repolho) 8 corpos de

prova para os dias de exposição 0, 21 e 41. Os valores obtidos foram: limite de escoamento, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, entre 3 e 6 MPa na região elástica.

Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR): A superfície do corpo de prova exposta a radiação UV foi analisada no espectrômetro de infravermelho Shimadzu Prestige 21 usando o acessório de reflectância atenuada horizontal (FTIR-ATR). Os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . A fim de quantificar a modificação estrutural sofrida pelo polímero durante a exposição a radiação UV, os índices de carbonila e hidroxila foram calculados. O índice de carbonila foi obtido a partir da área da banda entre 1732-1737 cm^{-1} ; tendo como referência a área da banda referente à deformação da ligação C-H, 1330-1390 cm^{-1} . O índice de hidroxila foi obtido a partir da área da banda entre 3000-3700 cm^{-1} , sendo a referência também a banda de 1330-1390 cm^{-1} . As Equações 1 e 2 mostram como foram calculados esses índices:

$$\text{Índice de Carbonila} = \frac{\text{área absorvância entre 1732-1737 cm}^{-1}}{\text{área de absorvância entre 1330-1390 cm}^{-1}} \quad (1)$$

$$\text{Índice de hidroxila} = \frac{\text{área absorvância entre 3000-3700 cm}^{-1}}{\text{área de absorvância entre 1330-1390 cm}^{-1}} \quad (2)$$

Ensaio de DSC: As amostras utilizadas no ensaio foram obtidas de uma fina camada da superfície dos corpos de prova exposta a radiação UV. A análise térmica de calorimetria exploratória diferencial foi realizada no equipamento da Shimadzu modelo DSC-60. As amostras foram aquecidas de 25- 200°C, seguido de uma isoterma de 3 minutos na temperatura de 200°C e um resfriamento até a temperatura inicial de ensaio. A taxa de aquecimento/resfriamento foi de 10°C/min e a atmosfera utilizada foi de nitrogênio.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado de acordo com a Equação 3:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (3)$$

sendo X_c o grau de cristalinidade do polímero, ΔH_f a entalpia de fusão do polímero (J/g) e ΔH_f^0 a entalpia de fusão para o polietileno 100% cristalino $\Delta H_f^0 = 293$ J/g.

Índice de fluidez: Os dados de índice de fluidez, em g/10 min, foram obtidos a fim de avaliar qualitativamente as mudanças de massa molar sofridas pelo polímero durante a fotodegradação. O ensaio foi realizado no plastômetro da série LMI4000 da Dynisco Polimer Test em temperatura de 190°C, com pré-aquecimento de 6 minutos e peso de 2,16 kg. Foram realizados 9 cortes para cada tipo de composição (amostra pura, aditivada com beterraba e aditivada com repolho). O intervalo entre os cortes foi 15 segundos, selecionado no equipamento. As amostras coletadas foram pesadas na balança Bioscale. O cálculo do índice de fluidez foi feito de acordo com a ISO1133.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aditivação promoveu uma pigmentação dos pellets de PEAD de acordo com as cores da soluções dos extratos vegetais: vermelho, referente a beterraba; e roxo, em tonalidade mais clara, referente ao repolho. Com o processo de homogeneização na extrusora, os pellets adquiriram uma coloração mais escura que pode estar relacionada com um início de processo degradativo do extrato, comum nessa etapa de processamento. A Figura 3, mostra os pellets pigmentados após a aditivação e ao processo de extrusão. A posterior moldagem na prensa hidráulica não afetou a coloração em relação aos pellets obtidos com a extrusora.



Figura 3 - Aparência dos corpos de prova após aditivação e ao processo de extrusão.

Após a retirada das amostras da câmara de radiação UV, observou-se a mudança de coloração de acordo com o tempo em que ficaram expostas a luz. As amostras com 41 dias apresentaram coloração mais clara que as demais, além de ser percebido uma leve perda de brilho superficial. Os corpos de prova que não foram aditivados tiveram poucas mudanças visuais. A Figura 4 revela as alterações perceptíveis visualmente nos corpos de prova. Através dessas análises, percebe-se que para uso como pigmento, as amostras deveriam passar por mecanismos de estabilização a fim de promover maior duração da cor quando expostas a luz.

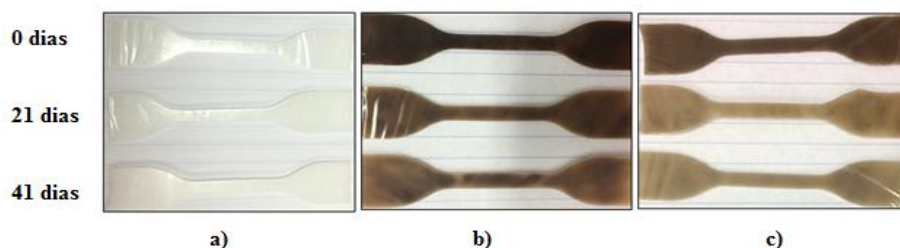


Figura 4 - Aparência dos corpos de prova nos tempos de exposição de 0, 21 e 41 dias. a) puras, b) aditivadas com extrato de beterraba, c) aditivadas com extrato de repolho.

As alterações nas cores das amostras indicam a ocorrência do processo de fotodegradação que será analisado mais a fundo nos resultados obtidos com os ensaios de tração, FTIR, DSC e índice de fluidez.

3.1. Ensaio de tração

Durante a realização do ensaio mecânico foi observado que todas as amostras não expostas a radiação UV apresentaram ductilidade semelhante, mostrando que a adição dos extratos vegetais não provocou alteração nessa propriedade. A maioria dos corpos de prova ultrapassou a deformação de 1400%, tendo poucas amostras rompidas no decorrer do ensaio. Nos casos em que houve ruptura, percebeu-se que o processo de aditivção pode ter gerado pequenos defeitos que fragilizaram o material, visto que para as amostras puras, nenhum corpo de prova rompeu prematuramente.

Observando a Tabela 1, percebe-se que com 21 dias de exposição, as amostras puras e aditivadas com beterraba permaneceram com alto percentual de alongamento enquanto que as aditivadas com repolho pouco se alongaram, tendo maior número de corpos de prova rompidos em deformações baixas. Segundo Carvalho (2015), entre as causas para a redução da ductilidade está a fragilização do material devido a ocorrência de cisões de cadeias provocada pela degradação.

Tabela 1: Média dos resultados de ensaio de tração das amostras puras e aditivadas com beterraba e repolho.

Amostras	Tempo de exposição	Módulo de elasticidade (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Puro	0 dias	354,2 ± 80,8	24,6 ± 1,1	> 1400
	21 dias	350,1 ± 41,1	25,7 ± 0,8	> 1400
	41 dias	228,4 ± 62,3	24,8 ± 2,3	16,0 ± 1,6
Beterraba	0 dias	347,5 ± 39,8	25,1 ± 0,8	> 1400
	21 dias	309,8 ± 80,3	25,7 ± 0,5	> 1400
	41 dias	267,5 ± 46,1	23,2 ± 2,1	16,4 ± 0,7
Repolho	0 dias	330,3 ± 74,7	23,8 ± 1,9	> 1400
	21 dias	334,5 ± 70,4	24,4 ± 2,5	11,8
	41 dias	357,6 ± 56,4	21,0 ± 1,6	8,2 ± 1,1

Com 41 dias de exposição, as amostras tornaram-se frágeis. Os corpos de prova puros e aditivados com beterraba sofreram uma drástica redução no alongamento percentual se comparado com os valores anteriores (0 e 21 dias de exposição). Nas amostras aditivadas com repolho, como a fragilização já havia ocorrido com 21 dias de exposição, a queda no alongamento percentual foi menor.

Com o aumento do tempo de exposição, percebe-se que as amostras não apresentaram mudanças significativas no limite de escoamento e no módulo de elasticidade, considerando o desvio obtido no ensaio. Porém, segundo Rabello (2006), os dados de alongamento percentual podem ser a forma mais apropriada para observar os efeitos fotooxidativos uma vez que é uma propriedade mais diretamente influenciada pelas variações de massa molar. De Paoli (2008) afirma que a análise dos resultados do ensaio de tração fornece evidências indiretas sobre a ocorrência do processo de fotodegradação, pois não há como detectar as modificações químicas e físicas sofridas pelo material.

3.2. Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR foram obtidos no modo de reflectância total atenuada (ATR) uma vez que essa técnica se restringe mais a superfície do polímero; o que seria ideal para o estudo em questão já que o objetivo é analisar a degradação superficial da amostra exposta a radiação UV. Além disso, Cristofoli (2012) citando Gulmini et al (2002) afirma que a técnica de ATR é mais sensível em casos de aditivação de polímeros com estabilizadores UV.

Como o polímero em análise é o PEAD, os espectros obtidos devem conter as bandas referentes às vibrações das ligações C-H e C-C. Observando as Figuras 5-7, percebe-se a presença de três bandas de absorção para todos os tipos de amostras. Torres (2010) afirma que essas três bandas são referentes as diferentes vibrações da ligação C-H: valência ou “*stretching*” entre 2950 e 2850 cm^{-1} ; pêndulo ou “*bending*” entre os domínios espectrais 1350 e 1450 cm^{-1} ; torção ou “*rocking*” em número de onda de aproximadamente 700 cm^{-1} . Quanto a vibração da ligação C-C, esta deveria ser observada na faixa dos domínios de 1000-1250 cm^{-1} , porém, a pequena massa dos grupos laterais não é suficiente para provocar a movimentação dos carbonos.

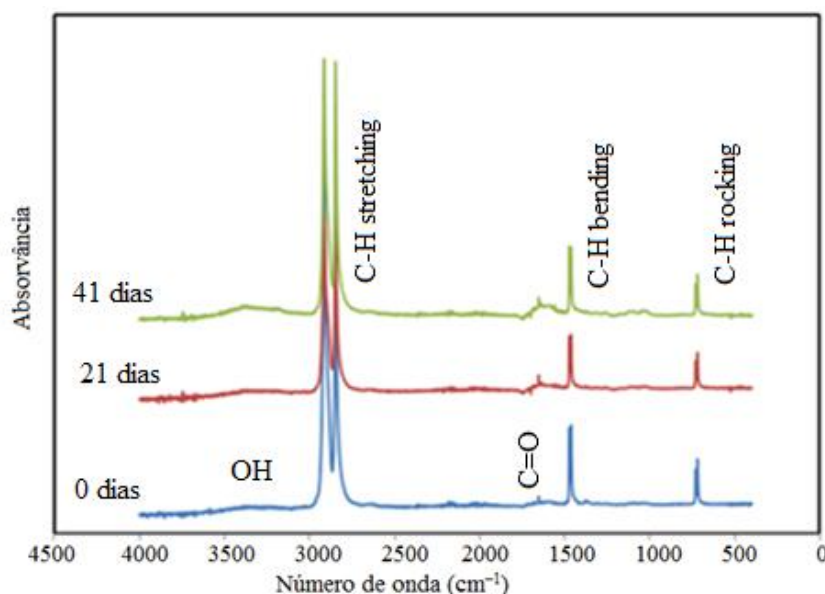


Figura 5 - Espectros de absorvância de acordo com o tempo de exposição a radiação UV para as amostras puras.

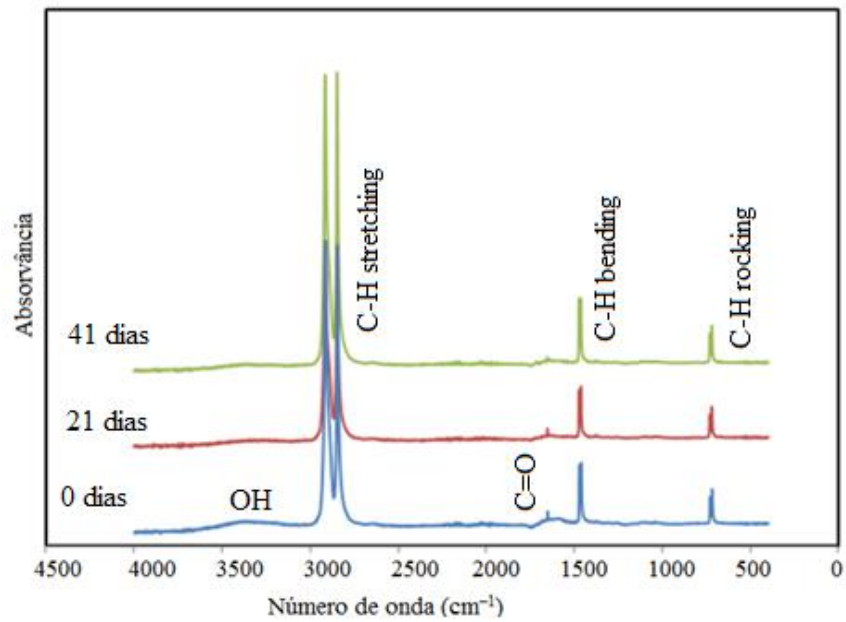


Figura 6 - Espectros de absorvância de acordo com o tempo de exposição a radiação UV para as amostras aditivadas com extrato de beterraba.

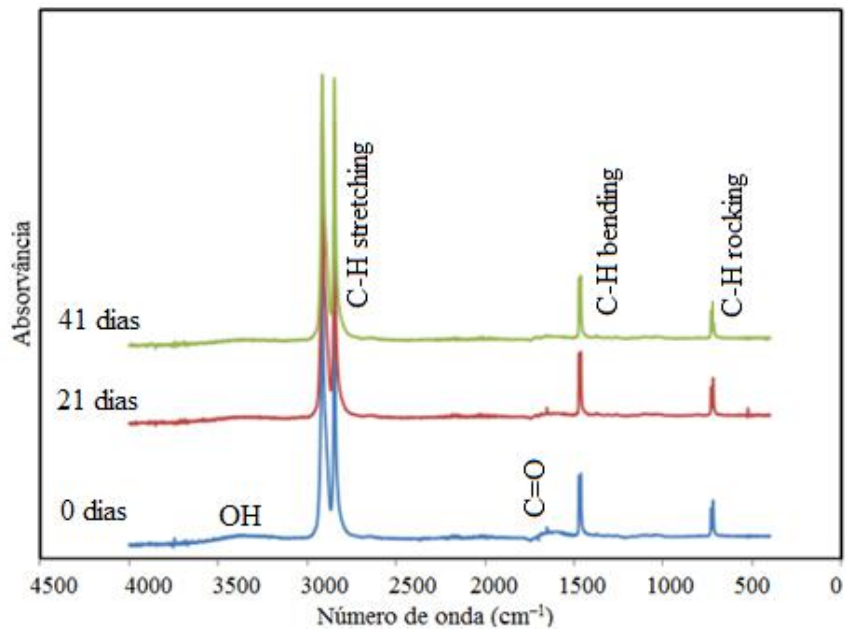


Figura 7 - Espectros de absorvância de acordo com o tempo de exposição a radiação UV para as amostras aditivadas com extrato de repollo.

Nas amostras de beterraba com 0 dias de exposição a radiação UV (Fig.6), observa-se a presença de uma pequena vibração entre os números de onda 1500-1800 cm^{-1} . Segundo Sousa et al (2016), esse espectro de absorção é atribuído aos grupos C=O, C=C e C=N presentes nos compostos de betalaína que existem nesse vegetal. Ligações semelhantes também são vistas nos compostos de antocianinas presentes nos extratos de repolho (Fig.7), explicando o motivo pelo qual esse espectro de absorção é mais evidente nas amostras aditivadas com os extratos vegetais. De acordo com Torres (2010), esse pico praticamente imperceptível no polímero puro (Fig.5) pode estar relacionado com uma leve oxidação gerada durante o processamento do material.

Nas amostras aditivadas com beterraba, Sousa et al (2016) afirmam que a banda no domínio espectral entre 3000-3700 cm^{-1} indica a presença de ligações do tipo O-H e N-H referentes a água e aos compostos de betalaína, ambos constituintes do vegetal. A mesma banda é detectada nas amostras com repolho-roxo uma vez que os compostos de antocianinas apresentam também ligações O-H.

Com o aumento do tempo de exposição, as intensidades das bandas referentes a carbonila (C=O) e a hidroxila (OH) diminuiram nas amostras aditivadas com os extratos vegetais; enquanto que no polímero puro a intensidade dessas bandas aumentaram. Segundo Ferreira (2007), a radiação UV causa nos materiais poliméricos a formação de grupos carbonila e hidroxila. Como as intensidades das bandas referentes a esses grupos aumentaram na amostra sem os extratos vegetais, percebe-se que a degradação foi maior para esses grupos. Já nas amostras aditivadas, a diminuição da intensidade dessas bandas mostra eficiência de ambos os extratos na proteção contra os processos fotodegradativos. Os índices de carbonila e hidroxila mostrados na Tabela 2 quantificam as alterações estruturais sofridas pelo polímero durante a exposição a radiação UV.

Tabela 2: Média dos resultados dos índices de carbonila e hidroxila das amostras puras e aditivadas com repolho e beterraba.

Amostras	Tempo de exposição	Índice de carbonila (1732-1737 cm^{-1})	Índice de hidroxila (3000-3700 cm^{-1})
Puro	0 dias	0,01	14,63
	21 dias	0,13	78,41
	41 dias	0,37	222,3
Beterraba	0 dias	0,07	75,26
	21 dias	0,06	18,57
	41 dias	0,05	27,36
Repolho	0 dias	0,12	66,21
	21 dias	0,06	28,48
	41 dias	0,04	23,35

De acordo com Cristofoli (2012), os grupos carbonílicos indicam a ocorrência de cisão de cadeia durante os processos de degradação; enquanto que as hidroxilas são provenientes de hidroperóxidos formados a partir de mecanismos de fotooxidação. Analisando a Tabela 2, é possível observar que, com o aumento do tempo de exposição, o índice de carbonila e hidroxila foram maiores para o polímero puro, confirmando que este sofreu maior degradação do que os polímeros aditivados. A diminuição desses mesmos índices nas amostras com os extratos vegetais mostrou que os aditivos naturais sofreram decomposição uma vez que as hidroxilas e carbonilas foram removidas preferencialmente em relação a estrutura do polímero.

Como o ensaio de espectroscopia de infravermelho possibilita um acompanhamento das reações de degradação através da formação de certos grupos estruturais, os resultados obtidos com essa técnica permitem dizer que, pelo menos superficialmente, os dois extratos vegetais promoveram a estabilização do PEAD.

3.3. Ensaio de DSC

A Tabela 3 apresenta os parâmetros térmicos de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) obtidos para as amostras puras e aditivadas após a exposição a radiação UV.

Tabela 3: Características térmicas do PEAD puro e aditivado com os extratos vegetais de beterraba e repolho.

Amostras	Tempo de exposição	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	X_c (%)
Puro	0 dias	133,2	187,5	111,7	64
	21 dias	132,4	215,0	112,5	73,4
	41 dias	133,8	213,1	111,0	72,7
Beterraba	0 dias	134,5	172,8	111,0	59
	21 dias	133,6	200,7	111,6	68,5
	41 dias	133,4	233,4	112,5	79,6
Repolho	0 dias	132,3	238,9	112,8	81,5
	21 dias	132,4	203,3	113,0	69,4
	41 dias	132,6	201,9	113,1	68,9

De acordo com os ensaios de DSC, observa-se que todas as amostras apresentaram temperatura de fusão em torno de 133°C, valor este que corrobora com a faixa prevista na literatura, na qual a T_m do PEAD está entre 130-135°C (KUHL, 2014). Com o aumento do tempo de exposição, percebe-se que não houve variação significativa nas temperaturas de fusão e cristalização do PEAD. Já com relação a entalpia de fusão e ao grau de cristalinidade,

pode-se notar que essas variáveis aumentaram nas amostras puras e aditivadas com beterraba; enquanto nas aditivadas com repolho o comportamento foi o oposto.

De acordo com Dorna (2016), o aumento do percentual de cristalinidade pode estar relacionado com a ocorrência de quebra de cadeias que provoca a diminuição da massa molar do polímero e possibilita o empacotamento mais ordenado dos segmentos poliméricos. Esse fato explica os resultados obtidos para as amostras puras e aditivadas com beterraba que apresentaram aumento de cristalinidade com o aumento do tempo de exposição. Uma vez que as amostras analisadas no ensaio de DSC foram as superfícies expostas a radiação UV, percebe-se que devido ao maior contato com o oxigênio nessa região é normal que predomine a ocorrência de cisão de cadeias.

Com relação as amostras aditivadas com repolho, o grau de cristalinidade diminuiu com o aumento do tempo de exposição. Cristofoli (2012) considera a diminuição da cristalinidade como resultado do rompimento da ordem cristalina causado pelo processo de oxidação. No entanto, essa justificativa foi usada para explicar a redução de cristalinidade ao submeter os corpos de prova a envelhecimento acelerado de altíssima radiação, o que não é o caso do atual trabalho. Sabe-se que em situações com radiações menos extremas, a degradação predomina mais na região amorfa do polímero. Assim, os resultados para essas amostras mostraram-se com um comportamento inesperado uma vez que, como foi analisada a superfície desses corpos de prova, a tendência também seria a ocorrência de cisão de cadeia o que implicaria no aumento da cristalinidade. Além disso, os corpos de prova não expostos (0 dias) se diferenciaram muito das amostras puras e aditivadas com beterraba com relação ao grau de cristalinidade obtido, apresentando percentuais elevados.

Com 41 dias de exposição, as amostras puras e aditivadas com repolho tiveram o grau de cristalinidade praticamente estabilizado. Segundo Dalmolin (2007), quando não há alteração no grau de cristalinidade, significa que a oxidação e degradação das cadeias pode estar ocorrendo exclusivamente nas frações amorfas do polímero. Já as amostras aditivadas com beterraba, o grau de cristalinidade aumentou no último tempo de exposição, mostrando a perda do efeito protetivo do aditivo e conseqüentemente, o aumento da degradação por meio de cisão de cadeia.

3.4. Índice de fluidez

Os dados obtidos no ensaio de índice de fluidez estão mostrados na Tabela 4. Considerando as amostras não expostas (0 dias), percebe-se que os valores de índice de fluidez obtidos para os corpos de prova ficaram próximos aos dos pellets não processados, mostrando que as etapas de processamento das amostras não provocaram grandes alterações na estrutura do material.

Tabela 4 : Índices de fluidez das amostras puras e aditivadas com repolho e beterraba.

Amostras	Tempo de exposição	Índice de fluidez (g/10 min)	Erro (%)
Pellets não processados	-	0,99	6,17
Puro	0 dias	1,01	9,02
	21 dias	0,53	8,73
	41 dias	0,32	9,21
Beterraba	0 dias	0,99	3,72
	21 dias	0,73	7,43
	41 dias	0,57	9,63
Repolho	0 dias	0,98	5,06
	21 dias	0,58	9,29
	41 dias	0,79	9,04

Com o aumento do tempo de exposição, observa-se que as amostras puras e aditivadas com beterraba tiveram o mesmo comportamento: reduziram o índice de fluidez. Já as amostras aditivadas com repolho não seguiram uma única tendência, tendo o índice de fluidez diminuído e aumentado com 21 e 41 dias de exposição, respectivamente.

Pisanu (2008) afirma que a redução do índice de fluidez ocorre devido ao aumento da massa molar provocado pela formação de reticulação. Dessa forma, percebe-se que todas as amostras nos primeiros 21 dias de exposição reticularam durante o processo degradativo. As amostras puras e aditivadas com beterraba permaneceram com o mesmo comportamento após 41 dias de exposição a radiação UV. Ao analisar a queda no valor do índice de fluidez desses dois tipos de corpos de prova, observa-se que a diminuição percentual para as amostras puras é maior que para as amostras aditivadas com beterraba, sugerindo que a aditivação tenha possibilitado menor ocorrência de reticulação. É importante observar que, nos resultados de DSC, essas mesmas amostras apresentaram sinais de degradação por cisão de cadeia devido ao aumento de cristalinidade revelado nesse ensaio. Dessa forma, conclui-se que, com o aumento do tempo de exposição ocorreram simultaneamente fenômenos de cisão e reticulação. No entanto, com as análises feitas no ensaio de índice de fluidez pode-se dizer que a reticulação prevaleceu na estrutura interna do polímero, sobrepondo-se a cisão observada superficialmente.

Como as amostras aditivadas com repolho apresentaram um aumento no índice de fluidez ao completar 41 dias exposição, pode-se concluir que durante os processos degradativos desses corpos de prova também houve competição entre mecanismos de quebra e reticulação; sendo que nos últimos dias prevaleceram-se as cisões de cadeia.

Devido o ensaio de índice de fluidez não ser uma análise superficial, os resultados obtidos permitem observar os mecanismos de degradação dentro de toda a estrutura do

polímero. Assim, o predomínio de reticulação observado na maioria das amostras pode estar relacionado com a menor presença de oxigênio nas regiões mais internas do corpo de prova.

4. CONCLUSÃO

Observou-se que a adição dos extratos vegetais ao PEAD gerou pequenos defeitos durante a moldagem dos corpos de prova, provocando a fragilização prematura do material em alguns casos. Porém, esse fato não chegou a afetar consideravelmente as propriedades mecânicas das amostras.

Examinando os resultados de todas as técnicas de caracterização, conclui-se que as amostras aditivadas com beterraba tiveram comportamento mecânico semelhante as amostras puras. Além disso, ambas apresentaram como mecanismos de degradação os fenômenos de cisão e reticulação nas análises superficiais e internas do polímero, respectivamente. No entanto, os ensaios revelam que o extrato de beterraba promoveu uma proteção mínima contra os processos fotodegradativos.

Analisando os resultados obtidos para as amostras aditivadas com repolho, percebeu-se que estas sofreram predominantemente fenômenos de reticulação e cisão com 21 e 41 dias de exposição, respectivamente. Devido a fragilização observada logo nos primeiros 21 dias, conclui-se que esse aditivo promoveu um efeito pró-degradante ao polímero em estudo.

Acredita-se que aumentar a concentração ou a quantidade de aditivo inserido ao polímero possa favorecer a detecção dos efeitos dos extratos naturais na proteção anti-UV, promovendo inclusive, uma eficácia maior na estabilização do material.

REFERÊNCIAS

- CARVALHO, I. C. **Fotodegradação de PVA com fotoestabilizantes de origem vegetal**. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais). 2015. 68 f. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- CRISTOFOLI, K. **Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivados com fotoestabilizantes para a proteção de espumantes rose**. 2012. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.
- DALMOLIN, E. **Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró-degradante**. 2007. 59 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- DE PAOLI, M.A. Degradação e Estabilização de Polímeros. **Chemkeys**. n. 2. 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em 03 de setembro de 2017.
- DORNA, M. Z. **Estudo da degradação da poliamida 11 pela técnica de índice de fluidez (MFI)**. 2016. 72 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- DOURADO, R. S. **Isolamento de compostos secundários em extratos de caules e folhas**

- de *Hypericum cordatum* (Vell. Conc.) N. Robson (Clusiaceae).** 2006. 97 f. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente) - Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 2006.
- FERREIRA, F. G. D. **Fotodegradação e efeito combinado da radiação gama/biodegradação em blendas de polietileno/amido.** 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.
- GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, v. 21, p. 557 – 563, 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/229232676_Polyethylene_characterization_by_FTIR>. Acesso em 03 de setembro de 2017.
- KUHL, A. **Uma formulação viscoelastoplástica não linear aplicada ao polietileno de alta densidade.** 2014. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, SC, 2014.
- PISANU, L. **Influência do polietileno reciclado nas propriedades de peças obtidas pelo processo de rotomoldagem.** 2008. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.
- RABELLO, M. S. et al. **Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial.** In: Quím. Nova v.29, n.4, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000400009>>. Acesso em 19 de novembro de 2016.
- SOUSA, A. R. et al. Photodegradation of UHMWPE compounded with annatto and beetroot extracts. **International Journal of Polymer Science**, v.2016, 12 p, 2016. Disponível em: < <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2016/4346516/>>. Acesso em 14 de novembro de 2016.
- TORRES, A. A. U. Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade. **Polímeros**, v.20, n. especial, p. 331-338, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/2011nahead/AOP_0666.pdf>. Acesso em 14 de novembro de 2016.