

## 7

### Referências Bibliográficas

- [1] SLACK M. **Polyethylene liners for internal rehabilitation of oil pipelines**, Materials performance 31 (3): 49-52 mar 1992.
- [2] **Química a Ciência Central**. 9 Ed. Edited by Brown E, L. Bray K, Bursten B E, 2004.
- [3] BILLMEYER Jr, F. W. **Textbook of polymer science**, 2. Ed. Canadá, John Wiley & Sons, 1984.
- [4] MCGRAW-HILL **Plastics piping handbook**. Edited by the staff of Modern Plastics Magazine, New York, 1994.
- [5] MCGRAW-HILL **Piping handbook**. Edited by the staff of Modern Plastics Magazine, New York, 1994.
- [6] YOUNG, R. J. E. LOVELL, P. **A Introduction to polymers**, 2. Ed. London, Chapman & Hall, 1991.
- [7] NIELSEN, L. E LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2. Ed., New York, Marcel Dekker, 1984.
- [8] NICHOLAS P. CHEREMISINOFF, **Handbook of Polymer Science and Technology**, volume 1, New York, Marcel Dekker, 1989.
- [9] FELDMAN, D. E BARBALATA, A **Synthetic Polymers technology properties applications**, 1 Ed., London, Chapman & Hall, 1996.
- [10] CHARLIE H., **Modern Plastics handbook**, Edited by the staff of Modern Plastics Magazine, New York, McGraw-Hill, 2000.
- [11] LEGUENZA, E. L. **Influência do negro de carbono (carbon black) nas propriedades dielétricas do polietileno envelhecido sob radiação UV**, Curitiba, 1999. Dissertação (Mestrado em física), Universidade Federal do Paraná.

- [12] FRIED JR, **Polymer technology .1. The polymers of commercial plastics**, *Plastics Engineering* 38 (6): 49-55 1982.
- [13] SONNIER R, LEROY E, CLERC L, et al., **Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties**, *POLYMER TESTING* 26 (2): 274-281 APR 2007.
- [14] ANDREW J. PEACOCK, **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications**, New York, Marcel Dekker, 2000.
- [15] CONARD BE, LOHNES R. A., KLAIBER E. W., et al. **Boundary effects on response of polyethylene pipe under simulated live load**, *Transportation research record* (1624): 196-205 1998.
- [16] GASSMAN SL, SCHROEDER AJ, RAY RP **Field performance of high density polyethylene culvert pipe**. *Journal of Transportation Engineering-Asce* 131 (2): 160-167 feb 2005.
- [17] JIAO Z, FU Q, GENG X, et al., **Humidity sensing properties of pre-irradiation grafted HDPE membranes**, *Rare metal materials and engineering* 35: 357-360 suppl. 3 dec 2006.
- [18] ROBERT C, **Standard Handbook of Plant Engineering**, Third Edition, McGraw-Hill Standard Handbook, 2002.
- [19] KACZMAREK H, BAJER K, **Study on biodegradation of polymeric materials. Part I. Basic definitions and methods of evaluation of biodegradation of polymer materials**, *Polimery* 51 (10): 716-721 2006.
- [20] JAKUBOWICZ I, YARAHMADI N, PETERSEN H, **Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments**, *Polymer degradation and stability* 91 (7): 1556-1562 jul 2006.
- [21] FELDMAN D, BANU D, **Determination of microorganisms' attack on some flexible polymers by using soil burial test method**, *Journal of polymers and the environment* 13 (3): 287-292 jul 2005.

- [22] SKJEVRAK I, LUND V, ORMEROD K, et al, **Volatile organic compounds in natural biofilm in polyethylene pipes supplied with lake water and treated water from the distribution network**, Water Research 39 (17): 4133-4141 oct 2005.
- [23] BAKER DA, HASTINGS RS, PRUITT, **Study of fatigue resistance of chemical and radiation crosslinked medical grade ultrahigh molecular weight polyethylene**, Journal of biomedical materials research 46 (4): 573-581 sep 15 1999.
- [24] HAKKARAINEN M, ALBERTSSON AC, **Environmental degradation of polyethylene**, Advances in polymer science 169: 177-199 2004.
- [25] ZHANG JG, WILKIE CA, **Fire retardancy of polyethylene-alumina trihydrate containing clay as a synergist**, Polymers for advanced technologies 16 (7): 549-553 jul 2005.
- [26] CHRISTOPHER AJ, **Effects of additives on fire properties of polyethylene**, Fire and materials 12 (1): 7-18 mar 1988.
- [27] SHIMASAKI C, WATANABE N, FUKUSHIMA K, et al, **Effect of the fire-retardant, melamine, on the combustion and the thermal decomposition of polyamide-6, polypropylene and low-density polyethylene**, Polymer degradation and stability 58 (1-2): 171-180 1997.
- [28] BAILLET C, GANDI S, BREANT P, et al, **Fire retardation of polyethylene - study of a formulation involving phosphorus and polyol systems**, Polymer degradation and stability 37 (2): 149-158 1992.
- [29] HALL JA, CECKLER WH, THOMPSON EV., **Thermal-properties of rigid polymers .1. measurement of thermal-conductivity and questions concerning contact resistance**, Journal of applied polymer science 33 (6): 2029-2039 may 5 1987.

- [30] HUBERT L, DAVID L, SEGUELA R, et al., **Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. II. Short-term creep of isotropic and drawn materials**, Journal of applied polymer science 84 (12): 2308-2317 jun 20 2002.
- [31] LESKOVICS K, KOLLAR M, BARCZY P., **A study of structure and mechanical properties of welded joints in polyethylene pipes**, Materials science and engineering a-structural materials properties microstructure and processing 419 (1-2): 138-143 mar 15-2006.
- [32] EMPRESA PIPELIFE PORTUGAL, **Ficha tecnica 01:Tubagens de Polietileno**, 4 Ed, Portugal, 2000.
- [33] SNYDER R.G., **Spectroscopic Methods: Infrared and Raman Spectra of Polymers, Methods of experimental Physics**, Vol. 16: Polymers. Part A: Molecular structure and dynamics, New York ,1980.
- [34] STUART B, **Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications**, John Wiley and Sons, 2004.
- [35] SMITH B. C., **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**, CRC Press, 1996.
- [36] BOWER D. I. MADDAMS W. F. **The Vibrational Spectroscopy of Polymers**, Cambridge University, 1989.
- [37] EICHHORN K. J., FISCHER D., **Polymer Spectroscopy**, Wiley-VCH, 2002.
- [38] JACK L. KOENIG, **Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers**, Rapra Technology, 2001.
- [39] THEO M., **Spectroscopy of Inorganic Bioactivators: Theory and Applications-Proceedings**, Springer, 1989.
- [40] VELIKOVA M, **Study of the effect of the nature of catalyst systems on the molecular structure and properties of ultra-high molecular weight polyethylene**, European polymer journal 37 (6): 1255-1262 jun 2001.

- [41] PREDOI-CROSS A, LEES R. M., JOHNS J. W. C, **Fourier transform infrared spectroscopy and vibrational coupling in the OH-bending band of  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$** , , Journal of molecular spectroscopy, Elsevier, 1998.
- [42] MCDONOUGH L.A., CHIKAN V, KIM ZH, et al., **Fourier transform infrared spectroscopy studies of water-polymer interactions in chemically amplified photoresists**, Journal of vacuum science & technology B 23 (2): 344-348, 2005.
- [43] WHITTINGHILL JM, NORTON J, PROCTOR A, **Stability determination of soy lecithin-based emulsions by Fourier transform infrared spectroscopy**, Journal of the american oil chemists society 77 (1): 37-42 Jan 2000.
- [44] PATTEN K.O., ANDREWS L, **Fourier-transform infrared-spectra of HF complexes with acetic-acid and methyl acetate in solid argon**, Journal of physical chemistry 90 (6): 1073-1076 mar 13 1986.
- [45] ALLEN NS, EDGE M, HOLDSWORTH D, et al., **Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: comparison with metallocene polymer**, Polymer degradation and stability 67 (1): 57-67, 2000.
- [46] MAURIN M. B., DITTERT L. W., HUSSAIN A. A., **Thermogravimetric analysis of ethylene vinyl-acetate copolymers with fourier-transform infrared-analysis of the pyrolysis products**, Thermochemica acta 186 (1): 97-102 sep 9 1991.
- [47] MEGUMI K. R.,. **Indústria brasileira de petróleo: Uma análise da cadeia de valor agregado**, Universidade federal do Rio de Janeiro – UFRJ Instituto de economia, 2005.
- [48] BARBOSA D. M., **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de Biodiesel de milho**, Universidade Federal de Paraíba-Centro de ciências exatas e da natureza, Departamento de química, 2006.

- [49] GEORGIEV A, KARAMANCHEVA Y, TOPALOVA L., **Evaluation of the antioxidation activity of ionol and piperidone towards transformer oil using FT-IR spectroscopy**, Journal of molecular structure 797 (1-3): 25-33 SEP 18 2006.
- [50] LUCENA R, CARDENAS S, GALLEGO M, et al., **ATR-FTIR membrane-based sensor for the simultaneous determination of surfactant and oil total indices in industrial degreasing baths**, Analyst 131 (3): 415-421 2006.
- [51] BONDIOLI P, GASPAROLI A, DELLA BELLA L, et al., **Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods**, European journal of lipid science and technology 104 (12): 777-784 dec 2002.
- [52] LIN YC, LEE WJ, WU TS, et al., **Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test**, Fuel 85 (17-18): 2516-2523 dec 2006.
- [53] MASSON JF, POLOMARK GM, BUNDALO-PERC S, et al., **Melting and glass transitions in paraffinic and naphthenic oils**, Thermochemica acta 440 (2): 132-140 jan 15 2006.
- [54] OYEKUNLE LO, SUSU AA, **Characteristic properties of a locally produced paraffinic oil and its suitability as a heat-transfer fluid**, Petroleum science and technology 23 (11-12): 1499-1509 nov-dec 2005.
- [55] GUEHENNEUX G, BAUSSAND P, BROTHIER M, et al., **Energy production from biomass pyrolysis: a new coefficient of pyrolytic valorisation**, Fuel 84 (6): 733-739 apr 2005.
- [56] KUPRIN VA, **Synergism of depressants in petroleum systems**, Chemistry and technology of fuels and oils 42 (4): 287-292 jul-aug 2006.

- [57] AHUNBAY MG, KRANIAS S, LACHET V, et al., **Prediction of thermodynamic properties of heavy hydrocarbons by Monte Carlo simulation**, Fluid phase equilibria 228: 311-319 feb 2005.
- [58] JOSHI RM, PEGG MJ, **Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures**, Fuel 86 (1-2): 143-151 jan 2007.
- [59] MELIS S, ERBY L, SASSU L, et al., **A model for the hydrogenation of aromatic compounds during gasoil hydroprocessing**, Chemical engineering science 59 (22-23): 5671-5677 nov-dec 2004.
- [60] VOLOKHOVA G.S., ZHOROV Y.M., **Composition of aromatic-hydrocarbons in kerosine-gasoil cuts**, Chemistry and technology of fuels and oils 16 (11-1): 777-780 1980.
- [61] DICARLO S, JANIS B, **Composition and visbreakability of petroleum residues**, Chemical engineering science 47 (9-11): 2695-2700 jun-aug 1992.
- [62] MELIS S, ERBY L, SASSU L, et al., **A model for the hydrogenation of aromatic compounds during gasoil hydroprocessing**, Chemical engineering science 59 (22-23): 5671-5677 nov-dec 2004.
- [63] MOROZOV VA, STAROV DS, SHAKHOVA NM, et al., **Production of paving asphalts from high-wax crude oils**, Chemistry and technology of fuels and oils 40 (6): 382-388 nov-dec 2004.
- [64] TIDJANI A, WILKIE C. A., **TGA analysis of gamma-irradiated linear low-density polyethylene**, Journal of applied polymer science 100 (4): 2790-2795 may 15 2006.
- [65] MARCILLA A, BELTRAN M. I., NAVARRO R., **TG/FT-IR analysis of HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene**, Journal of analytical and applied pyrolysis 76 (1-2): 222-229, jun 2006.
- [66] SOUDAIS Y, MOGA L, BLAZEK J, et al., **Coupled DTA-TGA-FT-IR investigation of pyrolytic decomposition of EVA, PVC and cellulose**, Journal of analytical and applied pyrolysis 78 (1): 46-57, jan 2007.

- [67] MACHADO AV, NEVES IC, BOTELHO G, et al., **Thermogravimetric study of polyethylene catalytic degradation by zeolites**, Materials science forum 514-516: 901-904 part 1-2 2006.
- [68] CERVANTES-UC J. M, RODRIGUEZ J. V., VAZQUEZ H., et al., **TGA/FTIR study on thermal degradation of polymethacrylates containing carboxylic groups**, Polymer degradation and stability 91 (12): 3312-3321 dec 2006.
- [69] F LUCAS E., G SOARES B, MONTEIRO E C, **Caracterização de polímeros determinação de peso molecular e análise térmica**, E-Papers, Rio de Janeiro 2001.
- [70] DOBKOWSKI Z, **Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials**, Polymer degradation and stability 91 (3): 488-493 mar 2006.
- [71] A. DOBRACZINSKY, M. PIPERAUD, J.-P. TROTIGNON, J. VERDU, **Précis de matières plastiques Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalization**, Collection: AFNOR-NATHAN
- [72] MARC CARREGA , ED DUNOD, **Aide-mémoire - Matières plastiques**, L'Usine Nouvelle.
- [73] MARC CARREGA, **Matériaux industriels - matériaux polymères**, ed Dunod/L'Usine Nouvelle.
- [74] LAI, J. e BAKKER, A. **Analysis of the non-linear creep of high-density polyethylene**, Polymer, Elsevier science, v.36, p. 93-99, 1995.
- [75] LI R. Z., **Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials**, Materials science and engineering a-structural materials properties microstructure and processing 278 (1-2): 36-45 feb 15 2000.
- [76] JOHN D. FERRY WILEY; **Viscoelastic Properties of Polymers**, 3 Sub edition (September 1980)

- [77] .DOI M, EDWARDS S. F., **The Theory of Polymer Dynamics**, Oxford University Press, USA; Reprint edition (November 24, 1988).
- [78] SERGE ETIENNE, LAURENT DAVID, **Introduction à la physique des polymères**, Paris 2002.
- [79] HUTCHINSON, J. M. E MCCRUM, N. G. **Effect of thermal fluctuation on creep of polyethylene**, Nature Physical Science, v. 236, p. 115-117, 1972.
- [80] MARK, R, FINDLEY, W., N. **Nonlinear variable temperature creep of low-density polyethylene. Journal of Rheology**, John Wiley & Sons, v.22, p. 471 – 492, 1978.
- [81] ZHOU, H., WILKES G. L. **Creep behaviour of high density polyethylene films having well-defined morphologies of stacked lamellae with and without na observable row-nucleated fibril structure**, Polymer, v. 39, p. 3597 – 3609, 1998.
- [82] CRISSMAN, J. M. **On the long time creep and lifetime behaviour in uniaxial extension of a linear low density polyethylene**, Polymer Engineering And Science, Maryland, Vol. 31, p. 541 – 547, 1991.
- [83] MOORE, D. R., TURNER, S. **The prediction of creep behaviour in polyethylene**, Plastics & Polymers, Great Britain Act., p. 41 - 47, 1974.
- [84] DARLINGTON, M. W., MCCONKEY, B. H. E SAUNDERS, D. W., **Mechanical and structural studies of low density polyethylene**, Journal of materials science, Bedford, Chapman & Hall Ltd. Vol. 6; p. 1447 – 1464, 1971
- [85] ATTWOOD J., PHILIP M., HULME A., et al., **The effects of ageing by ultraviolet degradation of recycled polyolefin blends**, Polymer degradation and stability 91 (12): 3407-3415 dec 2006.
- [86] GULMINE J.V., AKCELRUD L., **FTIR characterization of aged XLPE**, Polymer testing 25 (7): 932-942 oct 2006.

- [87] GIJSMAN P., MEIJERS G., VITARELLI G., **Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate**, Polymer degradation and stability 65 (3): 433-441 1999.
- [88] GIJSMAN P., HENNEKENS J., JANSSEN K., **Comparison of UV degradation chemistry in accelerated xenon) aging tests and outdoor tests .2.**, Polymer degradation and stability 46 (1): 63-74 1994.
- [89] BAJER K., KACZMAREK H, DZWONKOWSKI J., et al., **Photochemical and thermal stability of degradable PE/paper waste composites obtained by extrusion**, Journal of applied polymer science 103 (4): 2197-2206 feb 15 2007.
- [90] TEARE D. O. H, TON-THAT C, BRADLEY R. H., **Surface characterization and ageing of ultraviolet-ozone-treated polymers using atomic force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy**, Surface and interface analysis 29 (4): 276-283 apr 2000.
- [91] DEAR J. P., MASON N. S., **Effect of chlorine on polyethylene pipes in water distribution networks**, Proceedings of the institution of mechanical engineers part I-journal of materials-design and applications 220 (I3): 97-111 jul 2006.
- [92] VAN KREVELEN, **Properties of polymers**, Elsevier (1976)
- [93] NETO M. B., **Estudo da cinética de absorção de umidade de resinas epóxi visando sua utilização como matriz polimérica para compósitos odontológicos**, Universidade Federal de Santa Catarina, curso de engenharia de materiais, Florianópolis, 2005.
- [94] GHAZANFARI A, EMAMI S, TABIL L. G., et al., **Thin-layer drying of flax fiber: I. Analysis of modeling using Fick's second law of diffusion**, Drying technology 24 (12): 1631-1635 2006
- [95] YI XH, PELLEGRINO J, **Diffusion measurements with Fourier transform infrared attenuated total reflectance spectroscopy: Water diffusion in**

**polypropylene**, Journal of polymer science part b-polymer physics 40 (10): 980-991 may 15 2002.

- [96] COSTA P. R. NETO, ROSSI LUCIANO F. S., ZAGONEL G. F., RAMOS L. P, **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**, Departamentos de Química e de Mecânica do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (CEFET-PR), Universidade Federal do Paraná – Curitiba, 1999.

## A

### Técnicas experimentais

Este anexo é destinado à descrição das diferentes técnicas experimentais que foram requeridas para realizar a presente pesquisa.

#### A.1

#### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IRTF)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite determinar a estrutura química de um material no estado sólido, líquido ou gasoso. Está baseada na interação e a absorção de um raio infravermelho pelo material analisado.

##### A.1.1

##### Generalidades da radiação eletromagnética

A radiação eletromagnética é uma onda sinusoidal de amplitude e frequência “ $\nu$ ” determinadas. Na região do infravermelho, a frequência varia entre  $10^{12}$  e  $10^{14}$  Hz, o que corresponde ao domínio do comprimento de onda incluído entre  $2,5\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$  ( $\lambda=c/\nu$  onde  $c$  é a velocidade da luz). Em espectroscopia infravermelho é mais comum utilizar o número de onda  $\sigma$  ( $\sigma=\nu/c$ , onde  $\nu$  é dado em  $\text{cm}^{-1}$ ) e que varia, então, desde  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

A lei de Planck nos faz lembrar que uma radiação eletromagnética pode ser definida também como uma energia  $E$  que é associada à frequência  $\nu$  pela equação  $E = h \nu$  donde  $h$  é a constante de Planck,  $6.62 \cdot 10^{-34}$  J s.

##### A.1.2

##### Aplicação na espectroscopia infravermelha

Uma molécula é formada de átomos unidos por ligações químicas. Fazendo uma simplificação, uma molécula biatômica poderá ser representada por duas massas,  $m_1$  e  $m_2$  (modelo de átomos), unidos por uma mola de

constante  $k$  (modelo de ligação química). O sistema completo é equivalente a mesma mola com uma massa reduzida  $m = m_1 \times m_2 / (m_1 + m_2)$ .

Esta representação mecânica permite precisar que cada ligação tem uma frequência própria dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

onde  $m$  é a massa reduzida definida anteriormente e  $k$  é a constante de rigidez da ligação química. Se uma radiação eletromagnética com a mesma frequência  $\nu$  entra em contato com a matéria, há interação com a molécula. Mais claramente, esta interação provocará a ressonância mecânica da ligação química e será mais ou menos absorvido. Além do modo da vibração descrito anteriormente, conhecida como vibração “*stretching*” ou de valência (caso ①), uma ligação química com a sua massa reduzida pode produzir dois outros movimentos oscilatórios. Um corresponde ao modo pêndulo chamado também como movimento “*bending*” (caso ②). O último é denominado torção ou “*rocking*” (caso ③).

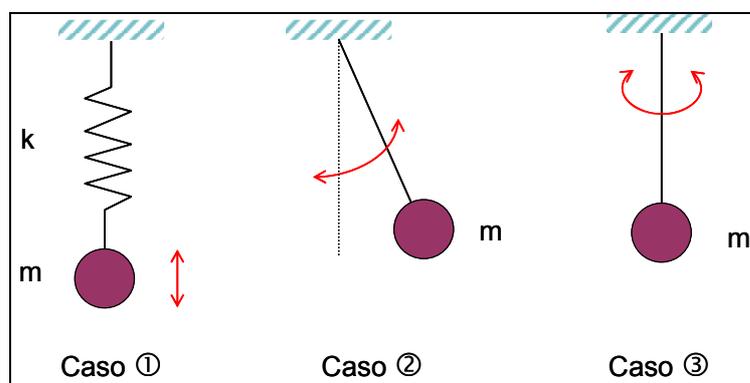
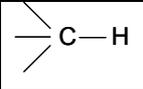
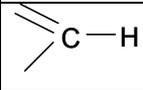
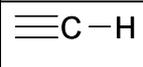


Figura A-1: Representação esquemática dos diferentes modos de vibração

Um polímero é feito de diferentes ligações químicas. Cada ligação é definida por:

- O par de átomos unidos: C, H, O, N, F...
- A natureza da ligação: simples, dupla, tripla.
- A estrutura química a qual pertence (linear ou aromática).

- O ambiente químico que envolve o material. Por exemplo, um átomo de carbono que é tetravalente poderá aceitar quatro ligações segundo diferentes tipos de configurações:

Três outras ligações simples: configuração $sp^3$	
Duas outras ligações onde uma é dupla: configuração $sp^2$	
Uma ligação tripla: configuração $sp$	

Portanto, a análise do polímero com um espectrômetro infravermelho ( $10^{12} < \nu < 10^{14}$  Hz) induzirá a absorção de diferentes frequências características da estrutura química do polímero. O análise FTIR consiste em registrar todas estas diferentes frequências através de um espectro de absorbância para conhecer os grupos funcionais químicos do material.

Dois métodos podem ser utilizados para deduzir a natureza química do material analisado. O primeiro consiste em utilizar tabelas que reúnem a frequência característica e o modo de vibração de cada grupo químico. O segundo baseia-se na comparação do espectro FTIR obtido com os de uma biblioteca informatizada reunindo diversos materiais (polímeros, aditivos, solventes, cargas, etc).

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é,  $A = \log_{10}(1/T)$ .

### A.1.3 Equipamento para o FTIR

Os ensaios de Espectroscopia Infravermelha com transformada de Fourier (FTIR<sup>1</sup>), foram realizados em um espectrômetro da Perking-Elmer (modelo Spectrum One), com um dispositivo de micro Reflectância Total Atenuada (ATR). Esta técnica permite a análise direta do material graças à reflexão da radiação IR em um cristal de ZnSe, de alto índice de refração (Figura A-2).

<sup>1</sup> : FTIR - do inglês Fourier Transformed InfraRed spectroscopy



Figura A-2: Vista Geral do Espectrômetro Infravermelho FTIR

Este equipamento está ligado a um computador que gera o espectro de absorvância da amostra analisada.

## A.2

### **Análise Termogravimétrica (TGA) ou termogravimetria (TG).**

A análise termogravimetria é uma técnica que permite a determinação de variações de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico).

A amostra pode ser aquecida ou resfriada a uma velocidade selecionada ou pode ser mantida a uma temperatura fixa.

Esta técnica é amplamente utilizada nos estudos e pesquisas de materiais poliméricos, permitindo determinar a temperatura máxima que um polímero pode suportar antes de sofrer degradação.

Na sua grande maioria, os materiais poliméricos são submetidos a temperaturas elevadas, como é o caso de plásticos e elastômeros usados na indústria automotiva, de utensílios domésticos, os aditivos poliméricos para mistura asfáltica ou para fluidos de recuperação de poços de petróleo e em inúmeras outras aplicações. Para sistemas poliméricos o modo mais comum de análise é fazer-se um aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 10°C/min.

O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada o percentual de massa perdido ou ganho.

A análise termogravimétrica parte de uma quantidade de 100% da amostra, que ao ser aquecida vai perdendo seus componentes e essas perdas são representadas pela inclinação da curva até a formação de um patamar. A

diferença entre dois patamares corresponde à quantidade de um grupo de componentes naquela faixa de temperatura.

Esta técnica nos permitira obter:

- Temperatura de degradação da matriz polimérica.
- Determinação do teor de unidades voláteis.
- Composição química em materiais compostos ou combinados de materiais orgânicos e minerais.
- Determinação da temperatura de uma transformação química e medição da variação das massas envolvidas na reação
- Pirólise de diversas substâncias
- Determinação de umidade.

### **A.2.1 Equipamento**

As análises de Termogravimetria foram efetuadas em um *TGA Q50, da TA Instruments* (Figura A-3), este equipamento é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, um programador de temperatura e um sistema de aquisição de dados (computador).

A microbalança é formada por uma barquinha de platina, onde se coloca uma cápsula de alumínio em cujo interior encontra-se a amostra a ser analisada. O forno opera em uma faixa de temperatura específica dentro dos limites de -170 a 2800 °C. Assim, para polímeros, o forno pode chegar a 900 °C, não havendo a necessidade de temperaturas mais elevadas, visto que a grande maioria dos materiais poliméricos degrada abaixo desta temperatura.

A velocidade de variação de temperatura (elevação e redução) do forno, em geral, está na faixa de 1 a 50 °C/min. Esta velocidade de variação de temperatura é controlada por um programador de temperatura de forno. Este deve ser capaz de uma programação de temperatura linear, isto é, a temperatura do forno deve ser diretamente proporcional ao tempo para várias faixas de temperaturas diferentes.



Figura A-3: Vista Geral do Analizador Termogravimétrico, TGA

### A.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica permite determinar e quantificar os fenômenos endotérmicos e exotérmicos que acompanham uma mudança de estado físico assim como uma evolução estrutural ou uma reação química.

O princípio de funcionamento da calorimetria consiste em medir a taxa de calor necessária para manter o material à mesma temperatura que a de uma amostra de referência.

O sistema é dividido em duas células de controle (Figura A-4), uma permite controlar a rampa de temperatura e de registrar a temperatura do sistema e a outra permite ajustar a potência fornecida para assim compensar a diferença de temperatura entre as duas células quando há mudança física da amostra.

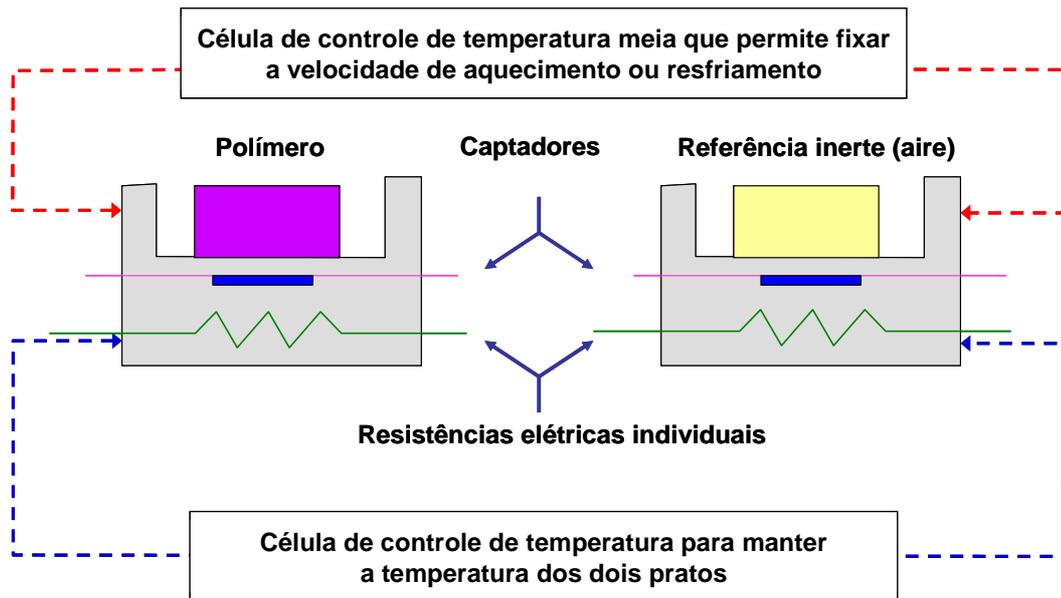


Figura A-4 Princípio de funcionamento do DSC

Um sinal, proporcional à diferença de calor fornecida à amostra e à referência,  $dH/dt$ , é registrado. A análise do termograma permite determinar as diferentes transições térmicas da amostra.

A fusão do polímero é detectada pela presença de um pico endotérmico sobre o termograma (análise calorimétrica em função da temperatura). Por outro lado a cristalização apresenta a formação de um zona exotérmica.

A transição vítrea de um polímero amorfo ou semicristalino será evidenciada por uma discontinuidade muito nitida no sinal registrado, devido à variação mais ou menos importante da capacidade calorífica da amostra. Todas estas temperaturas associadas a estas transições, dependem da velocidade e da natureza (aquecimento, resfriamento) da rampa de temperatura. Assim uma velocidade elevada permite amplificar o fenômeno observado.

As medidas foram efetuadas em um calorímetro Q 100 da TA instruments. Este equipamento opera numa faixa de temperaturas de  $-170$  a  $700$  °C. Nossas análises foram efetuadas na faixa de:  $-100$  a  $400$  °C, a uma velocidade de aquecimento de  $5$  °C/min. A atmosfera no compartimento da amostra é o gás inerte nitrogênio,  $N_2$ .

A amostra é preparada colocando-se o material a ser examinado (PEAD) em uma cápsula de alumínio que é provida de uma tampa. A amostra é pesada e a seguir, a cápsula é selada em um dispositivo especial para este fim, denominado de prensa. O contato entre as superfícies do material e a da

cápsula deve ser máximo, uma vez que isto melhora a resolução do pico registrado. A prensa sela a cápsula, mas ela não fica hermeticamente fechada.

Existem dois tipos de cápsulas, uma para amostras líquidas e outra para amostras sólidas. No caso de amostras líquidas o formato da cápsula é diferente do usado para materiais sólidos (a amostra fica mais hermética).

## **A.4 Reometria**

A reologia é a ciência que estuda o escoamento e as deformações dos materiais sob a ação de tensões. O seu domínio de aplicação refere-se, em especial, aos polímeros. De fato, estes apresentam um comportamento complexo à solitação mecânica. Este comportamento é intermediário entre o sólido elástico perfeito, dito hookiano, e o de um líquido viscoso newtoniano de acordo com a temperatura e da velocidade de deformação.

### **A.4.1 Noções fundamentais da reologia no domínio linear**

Em nosso estudo, estudamos as propriedades reológicas dos nossos produtos no âmbito da viscoelasticidade linear.

#### **A.4.1.1 Comportamento linear**

Um material possui um comportamento linear se satisfaz ao princípio da superposição de Boltzmann. Para isso, deve satisfazer as seguintes condições:

- Sob a ação de uma tensão  $\sigma = \sum_i \sigma_i$  sofre uma deformação  $\varepsilon = \sum_i \varepsilon_i$  igual à soma das deformações que sofreria se estivesse sujeito individualmente a cada tensão.
- A sua equação reológica de estado pode ser descrita na forma  $\varepsilon = f(\sigma)$ .

O comportamento linear é limitado pelas capacidades do material de suportar deformações sem modificações da sua estrutura microscópica. Revela-se que

quase todos os materiais podem apresentar tal comportamento, dado que a deformação ou a tensão aplicada é suficientemente baixa.

#### A.4.1.2 Modelos viscoelásticos.

Quando de uma solicitação mecânica, os polímeros têm, como colocado previamente, um comportamento elástico e viscoso; se diz que têm um carácter viscoelástico, estes dois comportamentos podem ser representados individualmente por dois modelos simples:

- a) *O elemento de sólido elástico*, chamado também de hookeano. Neste modelo o sólido elástico perfeito é representado pela lei de Hooke: a qual nos diz que a tensão  $\sigma$  é proporcional à deformação  $\gamma$ , assim:

$$\sigma = G \times \gamma$$

onde  $G$  é o módulo de elasticidade ou módulo de cisalhamento do material. Este modelo pode ser representado simplificada por uma mola (Figure A-5), que descreve unicamente o carácter elástico de um material. Se as tensões são retiradas a mola regressará a sua forma inicial.

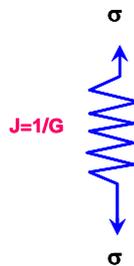


Figura A-5: Representação esquemática de uma mola

- b) *O elemento de líquido viscoso*, chamado de newtoniano. Neste modelo, o líquido é representado pela lei de Newton: que diz que a tensão  $\sigma$  é proporcional ao gradiente da velocidade de deformação  $\dot{\gamma}$  assim :

$$\sigma = \eta \times \dot{\gamma}$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do fluido estudado, que é função apenas da temperatura e a pressão. Esse modelo é representado por um amortecedor (Figure A-6) que traduz somente o carácter viscoso do

material. Este escoamento é de forma irreversível sobre a ação de forças externas. Assim,

- Um líquido newtoniano se “lembra” de todas as tensões impostas antes de um instante  $t$ ,
- Quando a tensão é retirada no instante  $t$ , a deformação continua a ser constante, igual àquela que existia nesse momento: a deformação é irrecuperável,
- A deformação aumenta linearmente com o tempo se a tensão continua a ser constante.

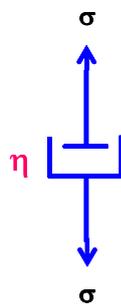


Figura A-6: Representação esquemática de um amortecedor.

Um polímero, é um material viscoelástico, apresentará ao mesmo tempo estes dois tipos de comportamentos. De acordo com o tipo de sollicitação que sofrerá, o polímero poderá apresentar o comportamento de um líquido viscoelástico, ou de um sólido viscoelástico. Modelos analógicos simples podem dar conta da resposta de um material viscoelástico sujeito a uma deformação ou a uma tensão. Estes modelos são constituídos pela associação em série ou paralelo de molas e/ou de amortecedores. Dois modelos correntemente empregados ou simples a manipular são os de Maxwell e Kelvin-Voigt

- O modelo Maxwell representa o comportamento de um líquido viscoelástico. É formado pela associação em série de uma mola de rigidez  $G$  e um amortecedor de viscosidade  $\eta$  (Figura A-7 à esquerda). Neste modelo, as tensões são iguais enquanto que as deformações somam-se. A equação reológica tem a seguinte forma:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

- O modelo Kelvin-Voigt representa o comportamento de um sólido viscoelástico. É formado pela associação em paralelo de uma mola de rigidez  $G$  e um amortecedor de viscosidade  $\eta$  (figure A-7 à direita). Neste modelo, as deformações são iguais enquanto que as tensões somam-se. A equação reologica é da forma:

$$\sigma = \gamma \times G + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

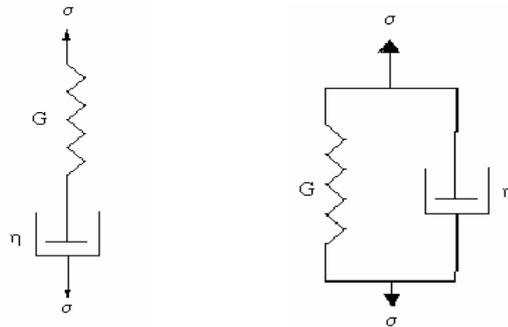


Figura A-7: modelos de Maxwell (esquerda) e de Kelvin-Voigt (direita)

No entanto, estes dois modelos não são suficientes, por si só, de caracterizar o comportamento complexo de certos polímeros viscoelásticos (por exemplo quando o polímero apresenta uma ampla distribuição de peso molecular). É possível obter representações mais próximas da realidade associando vários modelos de Maxwell em paralelo (modelo de Maxwell geral, Figura A-8 à esquerda) ou um líquido Maxwell em série com vários sólidos Kelvin-Voigt (modelo de Kelvin-Voigt geral, Figura A-8 à direita). Contudo, qualquer que seja a complexidade das associações de molas e de amortecedores, correspondem a um comportamento viscoelástico linear.

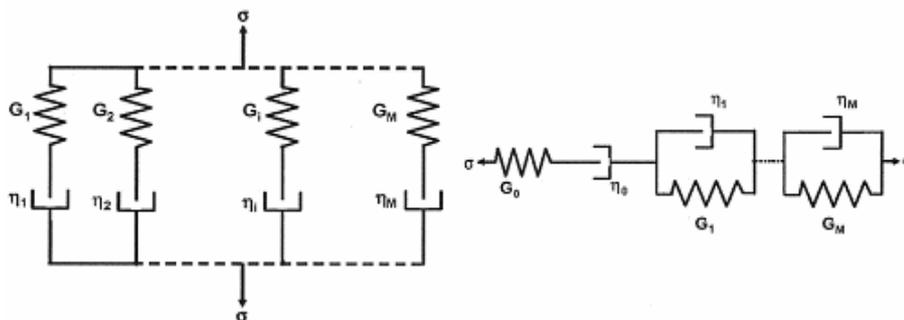


Figura A-8: Modelo de Maxwell geral (esquerda) e de Kelvin-Voigt (direita)

#### A.4.2 Diferentes domínios de relaxação e parâmetros reológicos associados

Nos materiais carregados ou estruturados, o interesse de trabalhar em modo dinâmico e regime linear é criar perturbações à vizinhança do equilíbrio sem alterar a estrutura, por conseguinte a amostra será submetida a movimentos de cisalhamento com amplitudes que variam sinusoidalmente no tempo e seguidamente se analisará suas propriedades. O modelo Maxwell generalizado é o mais adequado para descrever as equações da viscoelasticidade dinâmica linear

Uma solicitação harmónica da forma  $\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{j\omega t}$  produz, em regimen estabelecido, uma tensão harmónica do mesmo modo de pulsação  $\omega$ , mas desfazada,  $\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{(j\omega t + \delta(\omega))}$

A lei Hooke sob a forma complexa será escrita sob a forma:

$$\sigma^*(t) = G^*(\omega)\gamma^*(t)$$

onde  $G^*(\omega)$  é o módulo complexo e pode ser definida como:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{(j\delta(\omega))} = G'(\omega) + jG''(\omega)$$

A parte real do módulo complexo é chamada de conservação ou módulo "elástico". Representa a energia armazenada pelo material durante a sua deformação. A parte imaginária, é chamada módulo de perda ou módulo "viscoso". Representa o carácter viscoso do material. O comportamento viscoelástico linear em regime oscilatório pode ser representado por um modelo Maxwell generalizado da maneira seguinte:

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \qquad G''(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$$

onde  $\tau_i = \frac{\eta_i}{G_i}$  representa os diferentes tempos de relaxação do material.

Por analogia com a definição da viscosidade do líquido de Newton, a viscosidade complexa pode ser definida como o resultado da tensão complexa sobre a velocidade de deformação complexa.

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{j\omega} = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega)$$

a viscosidade limite  $\eta_0$ , é deduzida da relação seguinte:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[ \frac{G''(\omega)}{\omega} \right] = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta''(\omega)$$

Acabamos de ver que o comportamento reológico em modo dinâmico de um polímero pode ser representado pelas variações da parte real  $G'(\omega)$  e da parte imaginária  $G''(\omega)$  do módulo de cisalhamento complexo em função da pulsação de medida  $\omega$ . A figura a seguir apresenta o comportamento reológico completo de um material polimérico (do estado fundido ao estado vítreo).

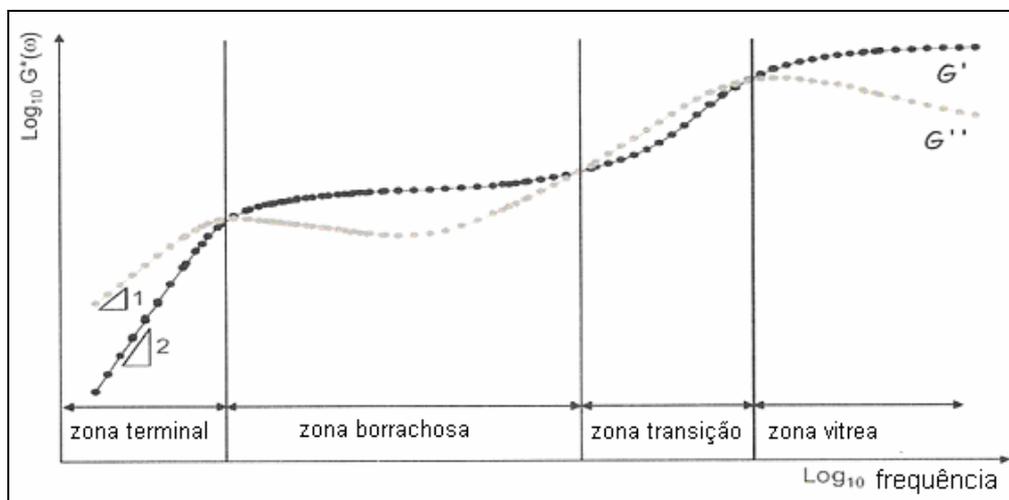


Figura A-9 comportamento viscoelástico característico dos polímeros

Três domínios de relaxação podem ser observados:

- O domínio das baixas frequências (ou os tempos longos): corresponde à zona terminal ou zona de escoamento. Esta parte do espectro traduz os movimentos globais das cadeias macromoleculares. Nesta região, o polímero é assimilável a um líquido viscoelástico dado que as propriedades viscosas predominam sobre as propriedades elásticas.

Nesta zona, o caso de um líquido Maxwell,  $G' \propto \omega^2$  e  $G'' \propto \omega$  em traçado logarítmico, as partes imaginárias e reais do módulo complexo têm respectivamente inclinações iguais à 1 e 2. A ordenada originalmente destas

retas fornece-nos os valores dos parâmetros limites  $\eta_0$  (viscosidade limite) e  $J_0^e$  (compliância limite).

- O domínio das frequências intermédias: corresponde à zona do plateau borrachoso. Nesta região,  $G'(w)$  é praticamente independente da frequência de solicitação  $w$ . O polímero comporta-se como uma borracha. Esta zona é ligada à existência de entrecruzamentos entre as cadeias macromoleculares do polímero. Estes podem ser permanentes, ou substituídos por fortes interações entre as moléculas.
- O polímero apresentará uma zona borrachosa apenas se a sua massa crítica  $M_c = 2M_e$  ( $M_e$  a massa média entre entrecruzamentos). A amplitude do plateau depende, também da massa molecular, mas esta é elevada, mas o domínio da frequência do plateau é amplo.
- O domínio das elevadas frequências (ou domínios dos tempos curtos): corresponde à zona de transição e a zona do plateau vítreo. Na zona de transição, os módulos  $G'(w)$  e  $G''(w)$ , recomeçam a crescer. Esta zona traduz a passagem do estado borrachoso ao estado vítreo. Só os movimentos locais de cadeias são possíveis como os das cadeias posicionadas entre dois entrecruzamentos. É bom precisar que uma análise termomecânica não permite detectar a transição vítrea, só descreve apenas o seu equivalente mecânico chamado relaxação  $\alpha$ . A seguir da zona de transição está a zona do plateau vítreo onde o módulo  $G'(w)$  se mantém gradualmente constante em frequências elevadas. Nesta região, o polímero tem um comportamento de sólido vítreo. As oscilações são de curta duração. Assim os movimentos são localizados cada vez mais e mais e são referentes unicamente a algumas unidades monoméricas. A zona vítrea caracteriza a rigidez de polímero que pode ser definido pelo módulo de conservação ao estado vítreo,  $G_\infty$ . Revela a elasticidade quase instantânea do material quando é deformado num intervalo de tempo muito pequeno ou à velocidades muito grandes.

### A.4.3 O princípio de equivalência tempo-temperatura

O princípio de equivalência tempo temperatura (ou princípio de superposição tempo temperatura) consiste em enunciar o comportamento de um polímero submetido a uma temperatura elevada a solicitações curtas (ou frequências altas) é equivalente a das um mesmo polímero submetido a solicitações lentas a uma temperatura mas baixas.

Este princípio pode ser escrito da seguinte forma:

$$G'(\omega, T) = b_T G'(a_T \omega, T_0)$$

$$G''(\omega, T) = b_T G''(a_T \omega, T_0)$$

$$\eta_0(T) = a_T b_T \eta_0(T_0)$$

onde os coeficientes  $a_T$  e  $b_T$ , representam os fatores de deslocamento horizontal e vertical respectivamente e  $T_0$  é a temperatura de referência.

O princípio de equivalência tempo temperatura permite também de alargar consideravelmente a faixa da frequência experimental pela construção de uma curva mestre, a uma temperatura de referência. A curva mestre é obtida por deslocamento (horizontal e vertical) das análises espectromecânicas realizadas a diferentes temperaturas. Este princípio implica que todos os modos de relaxação têm a mesma dependência com a temperatura.

O fator de deslocamento vertical  $b_T$  provém da natureza entrópica da energia elástica armazenada. Segundo a teoria de Rouse, sua variação com a temperatura é devida à variação da massa volumétrica  $\rho$  do polímero com temperatura:

$$b_T = \frac{(\rho T)_0}{\rho T}$$

O fator de deslocamento horizontal  $a_T$  é o resultado do tempo de relaxação obtido em uma temperatura  $T$  e à temperatura de referência  $T_0$

$$a_T = \frac{(\tau_p)_T}{(\tau_p)_{T_0}} = \frac{T_0 (b^2 \zeta_0)_T}{T (b^2 \zeta_0)_{T_0}} \approx \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)}$$

onde  $b_2$  corresponde à distância quadrada média entre as extremidades da cadeia por unidade de monômero e  $\zeta$  é o coeficiente de fricção por unidade de monômero.

O fator de deslocamento  $a_T$  apresenta uma forte dependência com a temperatura. No caso de polímeros semicristalinos, esta dependência com a temperatura é descrita pela lei de Arrhénius:

$$\ln(a_T) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação e  $T_0$  a temperatura de referência.

#### A.4.4 Reometro utilizado

A fim de caracterizar as propriedades viscoelásticas dos polímeros utilizamos diferentes reômetros e diversas geometrias que vamos detalhar abaixo.

##### A.4.4.1 Reometro com tensão imposta

O reometro (AR2000) com tensão imposta, utilizado neste estudo permite caracterizar as propriedades viscoelásticas dos materiais ao estado líquido, borrachoso ou sólido. De fato, numerosas geometrias estão disponíveis: copo, pratos paralelos, cone / placa e torção retangular (figura seguinte). A gama de temperatura deste aparelho é de 150 °C à 600 °C. O nitrogênio líquido é utilizado como líquido térmico de regulação para atingir as baixas temperaturas.

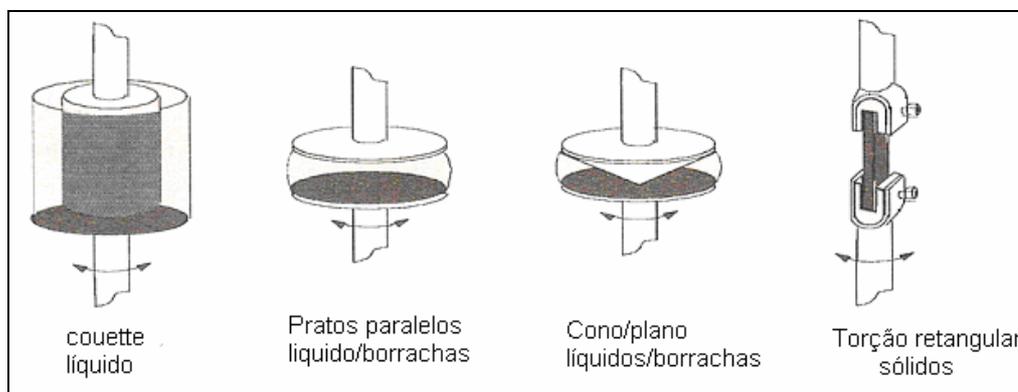


Figura A-10 Esquema das diferentes geometrias disponíveis

Em nosso trabalho foi empregada a geometria de torção retangular para fazer as medidas das análises espectromecânica, termomecânicas e fluência.

#### ■ Geometria torção retangular

A geometria do tipo torção retangular é utilizada para caracterizar as propriedades viscoelásticas de materiais no estado sólido. Nesta configuração, a amostra paralelepídica é mantida verticalmente entre duas lâminas sólidas, como mostrado na figura A-10

#### ■ Modo de operação do reometro

As análises reológicas foram feitas em um reômetro com tensão imposta. A parte superior deste equipamento é constituída por um motor que impõe à amostra uma torção que depende da tensão aplicada e é acoplada a um receptor. Este último mede a torção transmitida pela amostra em resposta à tensão imposta, bem como a defasagem entre a deformação e a torção (proporcional à tensão). A parte inferior é fixa. O módulo complexo de cisalhamento  $G^*$  é então directamente relacionado a deformação e à tensão angular complexa imposta pelo reômetro,  $\sigma^*$ , e a um factor de forma,  $A$ , que depende da geometria utilizada para caracterizar o material.

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{1}{A} \frac{T^*(\omega)}{\theta^*(\omega)} = \frac{3}{ab^3 \left(1 - 0,63 \frac{b}{a}\right)} \frac{T^*(\omega)}{\theta^*(\omega)} \quad (14)$$

onde “a” é a largura e “b” a espessura da amostra.

## A.5 Fluência

A fluência é uma experiência que consiste em registrar ao longo do tempo e a uma temperatura fixa, a evolução da deformação de uma amostra do material submetida a uma tensão constante. Esta manipulação é realizada em um reômetro com tensão imposta (este aparelho controla a tensão e mede a deformação resultante). Todas as experiências reológicas foram realizadas no reometro AR2000 da TA Instruments.

A geometria empregada foi do tipo torção retangular. A amostra de formato paralelepípedo, tem uma espessura média de 2 mm, uma largura de 10 mm e um comprimento de 40mm. (dimensões apropriadas para ensaios reológicos).

Esta amostra é colocada no reômetro da mesma forma como mostrado na figura A-10 para uma geometria do tipo torção retangular.

As análises de fluência do nosso polímero foram realizadas em diferentes temperaturas (30, 50, 100 e 120 °C) e esforços (5 kPa, 10 kPa, 50 kPa, 0,1 MPa, 0,5 MPa, e 1 MPa). Cada análise de fluência é seguido de uma medida de recuperação (retirada de tensão). Essa operação consiste em registrar a evolução da deformação da amostra empregando uma tensão de 0 Pa.

No caso de um polímero (material viscoelástico), a deformação não pode retornar a 0, mesmo em tempos muito longos como é o caso dos materiais puramente elásticos. Esse fenômeno se deve à dissipação da energia na parte viscosa do polímero. Um líquido viscoso não apresenta a fase de recuperação (toda a energia é dissipada).

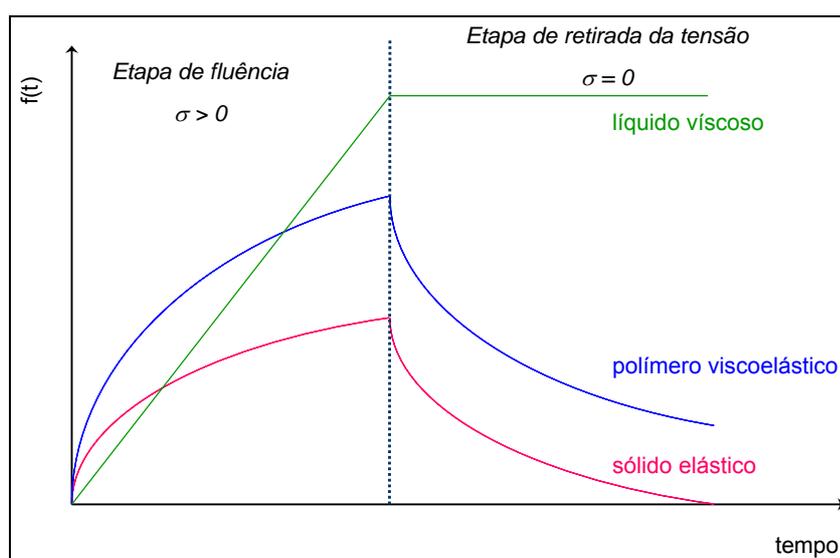


Figura A-11: Etapas de fluência e retirada de tensão para os diferentes tipos de materiais.

É possível determinar numerosos parâmetros reológicos a partir das funções “fluência” e “retirada de tensão”. Por exemplo, podemos demonstrar que no caso de um polímero no estado fundido a função fluência,  $f(t)$ , pode ser descrita de maneira geral pela seguinte equação:

$$f(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^n J_i (1 - e^{-t/\theta_i})$$

essa equação é equivalente a

$$f(t) = J_0^e + \frac{t}{\eta_0} - \sum_{i=1}^n J_i (e^{-t/\theta_i})$$

cada um desses parâmetros pode ser mostrado sobre a curva de fluência:

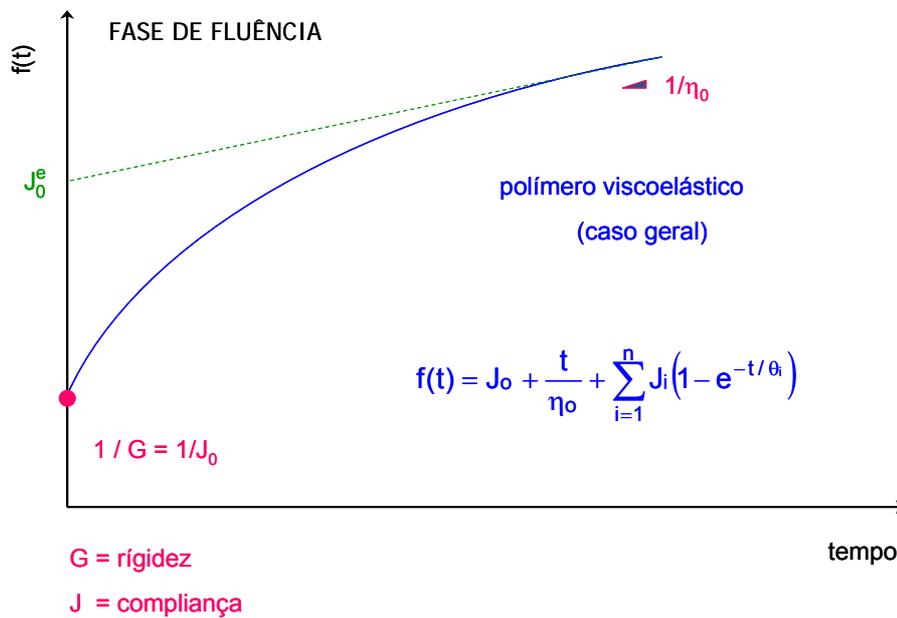


Figura A-12: Fluência em um polímero viscoelástico

$J_0$  é a compliança instantânea do material e traduz a elasticidade instantânea,  $\eta_0$  é a viscosidade limite (fluxo a tempo longo)

Concretamente, é possível pela comparação das duas curvas de fluência, ver qual produz a fluxo mais facilmente ou tem a elasticidade mais marcante, assim como, também, a que possui a distribuição de tempo mais longa.

## **B**

### **Teoria do envelhecimento**

#### **B.1**

##### **Tipos de Envelhecimento**

- Envelhecimento natural: expressão com duplo sentido podendo representar o envelhecimento de um material submetido à influência dos elementos naturais, intempéries, etc., ou o envelhecimento de um material em suas condições de utilização. Talvez o melhor termo a ser utilizado seria especificando as condições ou características da exposição. Exemplos: envelhecimento climático, envelhecimento ao ambiente marítimo, etc.
- Envelhecimento acelerado: envelhecimento realizado em condições tais que as durações das vidas úteis dos materiais se encurtam, como exposição em clima tórrido para materiais que não serão expostos a tais climas, ou algum dispositivo de concentração de radiação solar.
- Envelhecimento artificial: caso particular do envelhecimento acelerado, geralmente em câmaras de envelhecimento que simulam de modo mais ou menos fiel um clima natural, de maneira controlada, reprodutível.

##### **B.1.1**

##### **Avaliação da envelhecimento**

###### **B.1.1.1**

###### **Composição química**

A determinação da composição química por métodos analíticos (gravimetria) e por espectroscopia na região do infravermelho pode indicar o grau de envelhecimento de um polímero. A presença de grupos carbonila em um polímero degradado indica que houve oxidação e avisa que o material está vulnerável a maior degradação.

A análise por infravermelho com transformada de Fourier onde se acopla um elemento ótico de Refletância total atenuada (ATR, Attenuated Total Reflectance) resulta na análise apenas dos primeiros 0.3  $\mu\text{m}$  a 10 $\mu\text{m}$  da

superfície do polímero, podendo-se estudar o perfil de envelhecimento na profundidade da amostra fazendo-se variar o índice de refração do elemento de ATR com o ângulo de incidência da radiação infravermelha. A medida da concentração de produtos de oxidação por FT-IR na região da carbonila (1850 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) mostra o perfil de envelhecimento com o tempo ou com a profundidade (camadas retiradas por micrótomo).

A absorção de oxigênio pode ser medida para determinar a velocidade de oxidação.

### **B.1.1.2**

#### **Mudanças nas propriedades**

A análise termogravimétrica, em que a perda de massa depende da quantidade de envelhecimento, e DSC, para determinação de temperatura de fusão e/ou de transição vítrea e da temperatura de decomposição, são métodos em que se avalia a influência da temperatura nas estruturas do material.

Fatores secundários que podem alterar a Tg incluem o tamanho molecular, o grau de reticulação e concentração de plastificante (quando for o caso). Cisão de cadeia cria mais terminais de cadeia livres, diminuindo a Tg; o aumento da densidade de reticulação aumenta Tg e uma diminuição na concentração de plastificante, por difusão ou volatilização, causa um aumento na Tg. Todos estes efeitos variam com a distância da superfície e as medições mais significativas são feitas usando-se amostras de bandas estreitas em profundidades definidas, retiradas com muito cuidado no procedimento e análise.

## **B.2**

### **Gravimetria**

A Gravimetria é uma das medidas que permite determinar a cinética de absorção de um fluido dentro de um polímero em função do tempo, mais precisamente podemos determinar os coeficientes de difusão, o valor de absorção máxima e também o inchamento causado pelo fluido no material polimérico. Esses parâmetros permitirão conhecer a taxa de envelhecimento do material em contato com os fluidos.

Com o transcorrer do tempo no qual o polímero fica imerso no fluido, podem ocorrer os seguintes fenômenos:

- Difusão do solvente dentro da matriz polimérica, com um aumento regular do peso da amostra.
- Perda de pequenas moléculas de baixo peso molecular do polímero que são arrancadas pelo solvente.(solubilidade)

Dependendo da natureza do envelhecimento do polímero com o fluido, pode-se encontrar diferentes casos.

- Em um envelhecimento físico, o líquido difunde dentro da matriz polimérica sem atacar a estrutura química do material. O fenômeno de difusão é totalmente reversível, ou seja, o líquido pode ser eliminado através de uma etapa de secagem conduzida dentro de uma estufa (figura B-1, curva 1).
- Ao contrário, um envelhecimento químico é baseado sobre uma reação entre o líquido e o polímero. Se a reação é de tipo adição, a massa do polímero depois da etapa de secagem será maior que a massa inicial, ou seja, antes do envelhecimento (curva 2). Em alguns casos, a reação química pode arrancar ou extrair grupos químicos. A perda de massa do polímero é oculta na maioria dos casos pela absorção do líquido. Mas, a etapa de secagem revelará facilmente que o corpo de prova apresenta uma massa inferior ao valor inicial (curva 3).

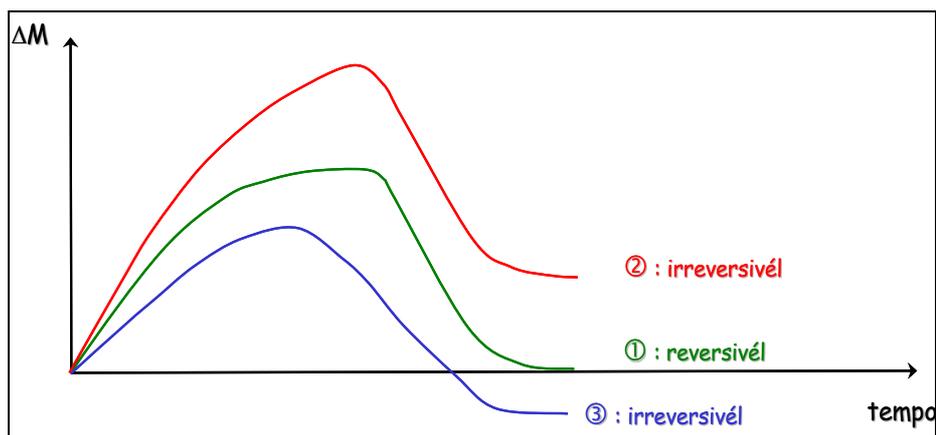


Figura. B1: Efeitos do envelhecimento químico

## B.2.1 A lei de Fick

Os resultados experimentais provenientes dos ensaios de absorção foram modelados matematicamente para empregando-se os modelos de difusão de Fick para assim quantificar os parâmetros mencionados anteriormente.

### B.2.1.1 Primeira lei de Fick

Existe uma relação empírica e fenomenológica entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração que é denominada primeira lei de Fick. Toda a informação de interesse físico do problema pode ser concentrada numa constante de proporcionalidade  $D$ , que é chamada de coeficiente de difusão ou difusividade. Por exemplo, para o caso de um sistema onde o eixo  $x$  pode ser tomado como sendo paralelo ao gradiente de concentração, a relação entre o fluxo ( $J$ ) ao longo daquela direção e o gradiente de concentração pode ser escrita como:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

A relação acima, conhecida como *primeira lei de Fick*, se justifica plenamente com base no conhecimento empírico, onde se obtém que o coeficiente de difusão independe do gradiente de concentração, sendo o sinal negativo na equação acima originado pelo fato de que o fluxo de matéria é no sentido oposto ao do gradiente de concentração.

### B.2.1.2 Segunda lei de Fick

Quando o transporte de matéria não se encontra em um estado estacionário, isto é, se a concentração varia com o tempo, a equação da primeira lei de Fick, embora válida, não é uma forma conveniente para análise experimental, pois medidas de fluxo são difíceis de serem feitas. Para relacionarmos parâmetros experimentais que sejam mais facilmente mensuráveis é necessário considerarmos a condição de conservação de matéria, que pode ser escrita em termos da equação diferencial:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial C}{\partial t}$$

Assim considerando as equações descritas anteriormente obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Esta relação pode ser generalizada para três dimensões, como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\vec{D} \nabla C)$$

Esta última equação é conhecida como *segunda lei de Fick*. Para o caso particular em que o coeficiente de difusão independa da posição, esta equação se reduz a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$$

ou, considerada unidimensionalmente, como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Lembremos que  $x$  representa a distância medida desde a superfície de contato e que a solução de Fick depende das condições de contorno.

## B.2.2

### Aplicação da lei de Fick aos resultados de Gravimetria

Um comportamento Fickiano é aquele no qual a difusão do fluido aumenta linearmente com a raiz quadrada do tempo de imersão até atingir gradualmente um nível de equilíbrio ou saturação.

A segunda lei de Fick, será aplicável, quando o resultado de gravimetria seguir um comportamento Fickiano.

Para poder calcular o coeficiente de difusão, fazemos a integração da equação da segunda lei de Fick para um sistema unidimensional, obtendo assim a seguinte equação:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \cdot D \cdot \pi^2 \cdot t}{L^2}\right)$$

Duas aproximações desta equação são muito convenientes. Na primeira, para valores de t pequenos, a somatória pode ser substituída por uma integral, obtendo-se

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4 \cdot \sqrt{D}}{L \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{t}$$

Esta equação é aplicável quando a difusão do solvente ocorre somente por um dos lados da superfície da amostra (① figura 1). Em nosso caso a amostra fica imersa no solvente, portanto a difusão acontecerá por ambos lados da superfície da amostra (② figura 1).

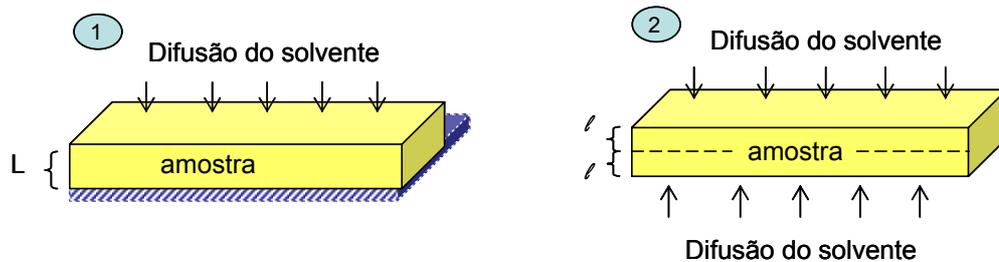


Figura B-2: Mecanismos de Difusão do solvente na amostra, ① amostra impregnada com o solvente na superfície, ② amostra imersa no solvente

Considerando o mencionado anteriormente, substituiremos  $L=2l$ , na equação anterior assim:

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \sqrt{t} \times \frac{2}{L} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

onde  $M_t$  é a quantidade de fluido absorvida no tempo t,  $M_\infty$  é a quantidade de fluido absorvida no equilíbrio, L é a espessura da amostra (m) e D é o coeficiente de difusão ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ), considerado como constante durante o tempo de exposição t (em segundos).

Assim, a segunda aproximação da integração da equação de fick nos diz que para tempos pequenos a fração em massa do solvente absorvido é

proporcional à  $t$ . Então com a representação esquemática  $M_t/M_\infty$  vs  $\sqrt{t}$ , pode-se calcular o coeficiente de difusão da inclinação da região linear desse gráfico.

### B.3

#### Cálculo da incerteza da toma de massa.

Uma massa é sempre definida com uma incerteza devido a:

1. A precisão do aparelho de medida
2. Aos erros efetuados no momento de pesar as amostras.

A primeira é devida à precisão do aparelho:  $10^{-4}$  g.

A segunda pode ser solucionada com a medida de três ou mais medidas consecutivas da massa da amostra, por exemplo:

$$0.5851 \text{ g.}, 0.5859 \text{ g}, 0.5857 \text{ g.}$$

A seguir se calcula o valor médio dessas medidas:

$$X = \frac{0.5851 + 0.5859 + 0.5857}{3} = 0.5856 \text{ g}$$

Este valor médio será subtraído do valor mínimo:

$$0.5856 - 0.5851 = 0.0005 \text{ g} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g.}$$

Entre as medidas 1 e 2, observamos que a maior incerteza é  $5 \cdot 10^{-4}$  g. Cada medida de massa em um instante  $t$ , será dada com uma incerteza:

$$\Delta m = \text{cte} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g.}$$

Nos resultados de gravimetria sabemos que o aumento relativo de massa (TM) é obtido pela seguinte equação:

$$TM = \frac{M_t + M_0}{M_0}$$

onde cada um desses valores terá uma incerteza, quer dizer:

$$M_t \quad M_t + \Delta M_t$$

$$M_0 \quad M_0 + \Delta M_0$$

Para calcular a incerteza de nossa medida, vamos considerar que:

$$\Delta M_t = \Delta M_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g.}$$

$$TM = \frac{M_t + M_0}{M_0} = \frac{M_t}{M_0} + 1$$

Fazemos a derivada, para assim obter a incerteza de nossa medida.

$$\partial(TM) = \partial\left(\frac{M_t}{M_0} - 1\right) = \partial\left(\frac{M_t}{M_0}\right)$$

$$\partial(TM) = \frac{\partial M_t \times M_0 - M_t \times \partial M_0}{M_0^2}$$

Então a incerteza para o aumento de massa será:

$$\Delta(TM) = \frac{M_0 \Delta M + M_t \Delta M}{M_0^2} = \frac{M_0 + M_t}{M_0^2} \times \Delta M$$

Agora calculamos a incerteza por outro método:

$$\ln(TM) = \ln\left(\frac{M_t - M_0}{M_0}\right) = \ln(M_t - M_0) - \ln M_0$$

$$\frac{\partial(TM)}{TM} = \frac{\partial(M_t - M_0)}{M_t - M_0} - \frac{\partial M_0}{M_0}$$

$$\frac{\partial(TM)}{TM} = \frac{\partial M_t}{M_t - M_0} - \frac{\partial M_0}{M_t - M_0} - \frac{\partial M_0}{M_0}$$

Assim o calculo da incerteza será:

$$\frac{\Delta(TM)}{TM} = \frac{\Delta M_t}{M_t - M_0} + \frac{\Delta M_0}{M_t - M_0} - \frac{\Delta M_0}{M_0}$$

$$\Delta(TM) = TM \times \left( \frac{\Delta M_t}{M_t - M_0} + \frac{\Delta M_0}{M_t - M_0} + \frac{\Delta M_0}{M_0} \right)$$

$$\Delta(TM) = \frac{2\Delta M}{M_0} + \frac{\Delta M(M_t - M_0)}{M_0^2}$$

$$\Delta(TM) = \frac{2\Delta M \times M_0 + \Delta M \times M_t - \Delta M \times M_0}{M_0^2}$$

$$\Delta(TM) = \frac{M_0 \times \Delta M + \Delta M \times M_t}{M_0^2}$$

Portanto, a incerteza da massa relativa pode ser calculada com a seguinte equação.

$$\Delta(TM) = \frac{(M_0 + M_t)\Delta M}{M_0^2}$$