

3.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.

Generalidades

3.1.1.

Conceito de Polímero

Os polímeros são macromoléculas formadas por grandes cadeias de moléculas menores chamados monômeros, ligados entre si por uniões covalentes, geradas durante o processo de polimerização. Trata-se de um composto orgânico, constituído por carbono e hidrogênio principalmente, além de outros elementos não metálicos (Figura 1) [1,6,7].

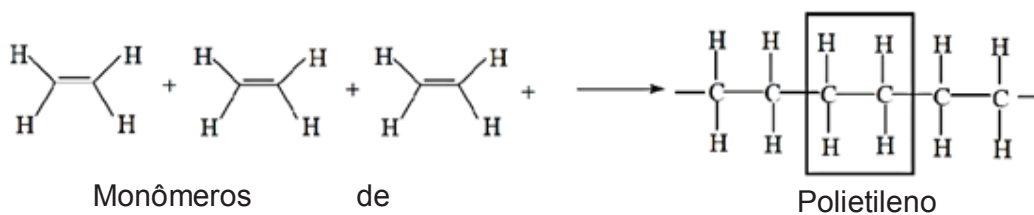


Figura 1. Diagrama esquemático da obtenção do polímero [8].

3.1.2.

Copolímeros

Dependendo do processo de polimerização e das frações relativas dos tipos de monômeros presentes no material, é possível obter

diferentes sequencias de arranjos ao longo das cadeias poliméricas. Quando o polímero é formado pela repetição de um único tipo de monômero, é denominado como homopolímero. Por outro lado, se no resultado de uma polimerização se obtém cadeias poliméricas formadas por dois ou mais monômeros diferentes, o resultado é denominado copolímero. Na Figura 2 pode-se observar, que de acordo com a disposição dos monômeros A (esfera verde) e B (esfera preta) na cadeia pode-se ter: copolímeros de tipo aleatório, quando a sequência dos tipos de monômeros na cadeia não segue uma ordem estabelecida (Figura 2 a); copolímeros alternados, quando depois de um monômero A entra necessariamente um monômero B e, depois deste, outro A e assim sucessivamente (Figura 2 b); copolímeros em bloco, quando as unidades de cada tipo de monômero estão agrupadas entre si, (Figura 2 c), e por último, copolímeros enxertados quando existe uma cadeia polimérica principal de um dos monômeros e nela se enxertaram cadeias poliméricas de outro monômero (Figura 2 d) [7,9].

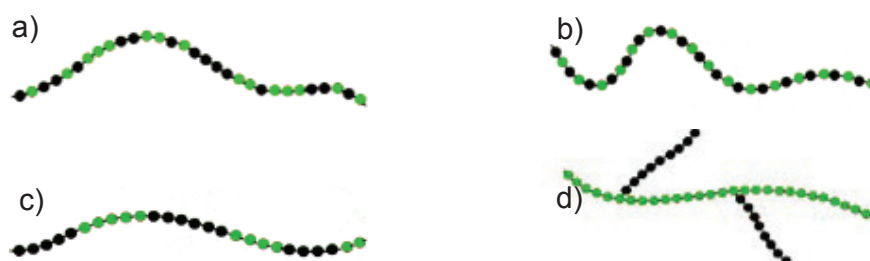


Figura 2. Tipo de copolímeros atendendo à disposição relativa de seus monômeros A (Esfera verde) e B (esfera preta); a) copolímero de tipo aleatório, b) copolímero alternado, c) copolímero em bloco e d) copolímero ramificado [7].

3.1.3.

Tipos de Polímeros

Assim como a palavra metal, faz referência a muitos materiais, a palavra polímero deve ser considerada sob um conceito amplo, englobando uma grande variedade de materiais. Dentro deste grupo de

materiais existem grandes diferenças entre eles mesmos, as quais permitem classifica-los em diferentes grupos atendendo a diferentes critérios. Dentre os mais importantes estão [10]:

- De acordo a sua natureza podem ser:

3.1.3.1.

Polímeros Naturais

São a maioria das substâncias obtidas da natureza, ou seja, provenientes dos animais e vegetais. Por exemplo, a celulose, amido, proteínas e borracha [10].

3.1.3.2.

Polímeros Semi-Sintéticos

É o resultado do tratamento químico dos polímeros naturais, com o objetivo de mudar suas propriedades, em relação às substâncias que lhes deram origem. Por exemplo: do amido pode-se fabricar dextrinas ou borracha hidrogenada [10].

3.1.3.3.

Polímeros Sintéticos

Englobam parte dos novos materiais, criados por processos de polimerização controlados pelo homem, que mostram propriedades muito diferentes dos produtos obtidos da natureza. Por exemplo, polietileno (PE), poliamida (PA), cloreto de polivinil, entre outros [10].

- De acordo com a sua estrutura molecular:

As propriedades físicas e mecânicas de um polímero não dependem somente de sua composição química ou de origem, mas também dependem das diferenças na estrutura de suas cadeias moleculares, onde, por meio de técnicas de síntese, pode-se ter um controle considerável sobre as diferentes possibilidades estruturais. Assim, os polímeros podem ser subdivididos em:

3.1.3.4.

Polímeros Lineares

Chamam-se assim, devido a sua estrutura sequencial, onde os monômeros que o formam estão unidos entre si pelos seus extremos em uma única cadeia. Estes polímeros podem apresentar ligações, de Van der Waals e de hidrogênio entre as cadeias (Figura 3a) [7].

3.1.3.5.

Polímeros Ramificados

Esse tipo de polímero apresenta uma série de ramificações laterais ligadas à cadeia principal, as quais são consideradas como parte dessa cadeia principal, e que foram obtidas como resultado de reações paralelas que ocorrem durante a síntese do polímero. As ramificações presentes interferem no movimento relativo das cadeias moleculares, implicando uma baixa eficiência na compactação da cadeia, o que resulta numa redução da massa específica e da densidade do polímero e, ao mesmo tempo, resulta em uma diminuição da ductilidade e no aumento à resistência ao trincamento (Figura 3b) [7,8].

3.1.3.6.

Polímeros com Ligações Cruzadas

Nestes polímeros apresentam união entre as cadeias poliméricas lineares adjacentes, em diferentes posições, por meio de ligações covalentes. Esse tipo de estrutura de ligações cruzadas é obtido durante a síntese do polímero ou por uma reação química irreversível. A ligação cruzada tem uma significativa influência nas propriedades dos polímeros, já que permite aumentar a dureza, a rigidez, a resistência mecânica e promovem uma melhor estabilidade dimensional (Figura 3c) [7,8].

3.1.3.7.

Polímeros em Rede

São denominados assim, aqueles polímeros que têm monômeros multifuncionais com três ou mais ligações covalentes ativas, formando uma rede no espaço, ou seja, tridimensional. Um polímero com muitas ligações cruzadas pode ser também considerado como um polímero em rede. (Figura 3d) [7,8].

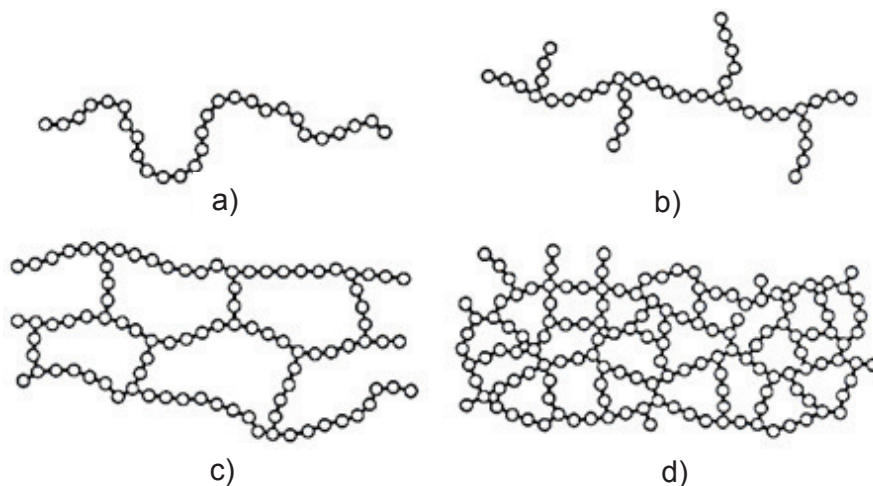


Figura 3. Esquemas das diferentes estruturas moleculares dos polímeros: a) polímero linear, b) polímero ramificado, c) polímero com ligações cruzadas, e d) polímero de rede [8].

- De acordo com seu comportamento mecânico frente ao calor:

Os polímeros podem ser classificados em três diferentes grupos em função, de suas respostas mecânicas frente ao aumento da temperatura e aos esforços presentes, já que podem ter comportamento de sólidos rígidos, menos rígidos ou elásticos. Este critério é o mais utilizado para classificação dos polímeros, e nele se distinguem três grandes grupos:

3.1.3.8.

Polímeros Termoplásticos

Os polímeros termoplásticos são materiais que à temperatura ambiente encontram-se em estado sólido. Só serem aquecidos até uma dada temperatura, podem tornar-se um fluido ou líquido viscoso pela ação do calor; permitindo assim dar-lhe a forma desejada. Posteriormente sua estabilidade original volta ao ser resfriado. Além disso, estes polímeros podem ser submetidos a muitos ciclos de aquecimento e resfriamento sem apresentar nenhuma degradação, o que permite sua fácil reciclagem [9,8].

A fluidez destes polímeros, obtida pela ação do calor, se deve principalmente à estrutura molecular linear ou com diferentes níveis de ramificação, nas quais as ligações secundárias, que unem as cadeias transversalmente entre si, são rompidas quando aquecidas. Polímeros dessa classe incluem, por exemplo, polietileno, polipropileno e policloreto de vinila [1,8,9,11].

3.1.3.9.

Polímeros Termofixos

Polímeros termofixos conservam sua geometria ao serem aquecidos. Ou seja, não apresentam amolecimento com o aumento da temperatura, devido a apresentarem molecularmente uma estrutura

tridimensional com cadeias poliméricas muito rígidas e com ligações cruzadas com uniões covalentes.

Então, ao aquecer esses polímeros a temperaturas muito elevadas, ao invés de amolece-los como os termoplásticos, ocorre sua conversão em sólidos mais rígidos do que os originais, devido a reações químicas que fornecem novos cruzamentos, o que permite endurecer ainda mais o material e o transformá-lo em um sólido não fusível. O aquecimento, porém, pode acarretar em degradação por pirólise. Essas características tornam estes polímeros materiais complexos em termos de reciclagem. Exemplos de termofixos incluem poliésteres insaturados, resinas epóxi, resinas fenólicas [1,9,11].

3.1.3.10.

Elastômeros

São polímeros que apresentam uma maior liberdade dos movimentos das cadeias moleculares, ou seja, maior flexibilidade, exibindo assim uma alta capacidade de deformação elástica quando estão sujeitos a esforços mecânicos baixos. Ou seja, apresentam um alongamento de até quase 500 % de seu comprimento original e retornam as suas geometrias originais sem apresentar rupturas.

Suas propriedades são muito diferentes dos polímeros termofixos, embora compartilhem uma estrutura muito semelhante a estes e diferentes dos termoplásticos [1,8,11].

3.1.4.

Cristalinidade dos Polímeros

Enquanto nos metais e nas cerâmicas a cristalinidade está associada à disposição ordenada de átomos e íons, nos polímeros, cristalinidade implica a ordenação de moléculas e por isso a complexidade é maior. A cristalinidade nestes materiais é devida ao

empacotamento que apresentam as cadeias moleculares de um polímero para produzir um arranjo atômico ordenado. Devido à complexidade das moléculas e os tamanhos que estas podem apresentar, os polímeros são em geral parcialmente cristalinos (semicristalinos). Ou seja, possuem regiões cristalinas dispersas numa matriz amorfa. Essas regiões cristalinas nos polímeros são chamadas cristalitos, os quais se formam quando moléculas grandes, dispõem ao se colocar de forma ordenada. As regiões cristalinas têm dimensões de espessura da ordem de 10 – 20 nm e são as responsáveis pela resistência mecânica [8].

Além disso, os polímeros também podem exibir somente uma estrutura amorfa, a qual está associada à flexibilidade do material. Ou seja, os polímeros podem apresentar as duas estruturas, uma cristalina envolta numa região amorfa; mostrando um comportamento onde as duas regiões contribuem. Cabe ressaltar que existem polímeros que são totalmente amorfos (Figura 4) [7,8,12].

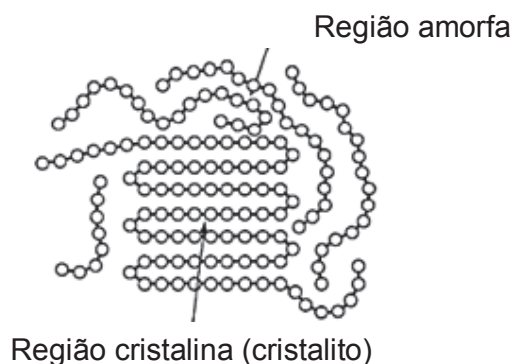


Figura 4. Esquema de um polímero com estrutura cristalina e estrutura amorfa [8].

A maioria dos polímeros cristalizam a partir de um líquido formando esferulitas. Ou seja, como seu nome indica os cristais crescem em forma de esferas (Figura 5). As esferulitas consistem em um agregado de cristalitos de cadeia dobrada de, aproximadamente 10 nm de espessura e com um diâmetro de poucos micrômetros até vários milímetros. Cada esferulita é formada por diferentes cristais lamelares e por algum material amorfo [12].

Os fatores determinantes na cristalinidade de um polímero são aqueles que permitem o empacotamento das cadeias poliméricas favorecendo-as. Assim o grau de cristalinidade está relacionado com a flexibilidade das cadeias, já que a flexibilidade incide principalmente na mobilidade das moléculas para reordenarem-se e formarem um cristal. Além da regularidade das cadeias (taticidade) e a linearidade, podem-se originar altos graus de cristalinidade ao permitir uma grande aproximação e empacotamento das mesmas [12].

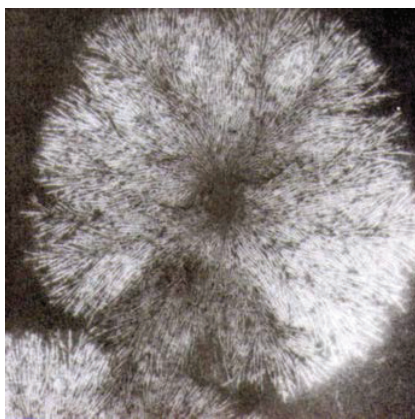


Figura 5. Micrografia eletrônica de transmissão de uma estrutura esferulítica de uma amostra de borracha natural [12].

Outros fatores importantes são relacionados com a estrutura das cadeias e o controle sobre a velocidade de solidificação durante o resfriamento. Assim, é possível atingir certo grau de cristalinidade nos polímeros, que podem variar desde completamente amorfos (0% cristalinidade) até quase totalmente cristalinos (aproximadamente 95%) [12].

Desta forma, na cristalinidade têm influência a presença de ramificação, que algumas cadeias moleculares podem apresentar, pois as ramificações dificultam a cristalização, interferindo com o posicionamento das cadeias em um arranjo cristalino regular. Assim, há o desenvolvimento de um baixo nível de cristalinidade nestes materiais.

Além desses parâmetros estruturais, o tipo de deformação mecânica aplicada, por exemplo o estiramento nos termoplásticos aquecidos, tende a alinhar a estrutura e aumentar a cristalização [8,13].

O grau de cristalinidade pode ser determinado, a partir de técnicas como Difração de Raios X (DRX), a qual utiliza o espalhamento coerente da radiação X, devido as estruturas organizadas (cristais). Essa técnica permite realizar análises de tipo morfológicos nestes materiais, determinando assim a estrutura cristalina e fração percentual das fases cristalina e amorfa, mediante a quantificação das áreas dos picos e regiões apresentadas (Figura 6). O grau de cristalinidade pode ser determinado também por calorimetria exploratória diferencial (DSC), que consiste na medição da transferência de calor para a amostra a qual avalia a cristalização do polímero, entalpias de fusão, cristalização, sublimação e ponto de transição vítrea assim como também o calor específico do material em uma faixa de temperatura (Figura 7) [12].

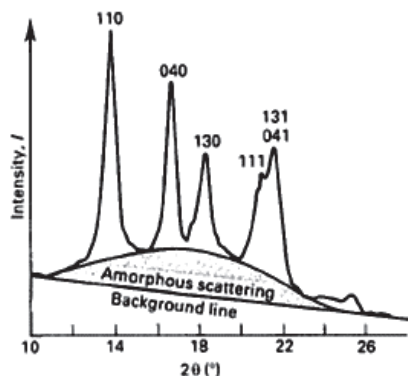


Figura 6. Difratograma de raios X do PP esferulítico [12].

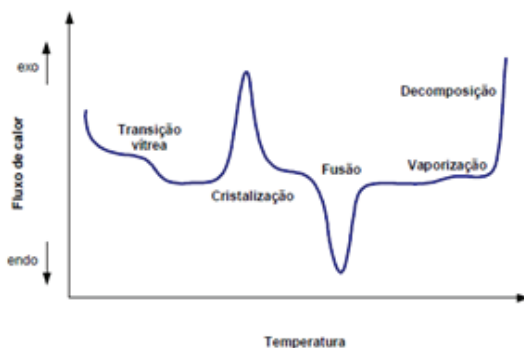


Figura 7. Esquema do termograma característico da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) [12].

3.1.4.1

Efeito da Cristalinidade nas Propriedades dos Polímeros

Quanto maior for o grau de cristalinidade de um polímero semicristalino, faz com que o material, seja mais denso, mais duro, menos dúctil, ainda tendo certo grau de tenacidade, e maior resistência aos solventes e ao calor. Na Figura 8 se apresenta a variação do módulo de elasticidade (E) em relação à temperatura para um mesmo polímero. Quanto maior for o grau de cristalinidade, maior é a estabilidade térmica do material, pois a temperatura de transição vítrea (T_g) aumenta [14].

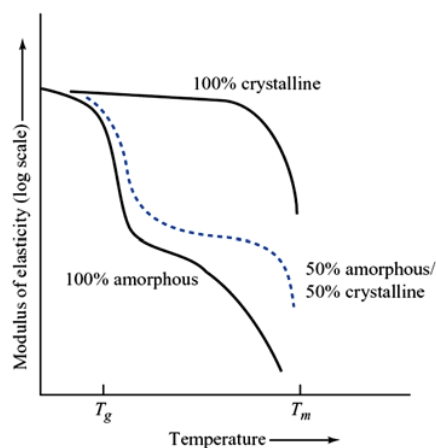


Figura 8. Variação do módulo de elasticidade (E) em relação à temperatura de um polímero com regiões cristalinas e amorfas [7].

Por outro lado, as propriedades mecânicas dos polímeros mudam drasticamente com a temperatura, passando de comportamento frágil, como o cristal a baixas temperaturas, para um comportamento similar ao da borracha a altas temperaturas [14].

Desta maneira, as propriedades mecânicas dos polímeros são muito influenciadas pelo grau de cristalinidade. Assim, um mesmo material pode mudar suas propriedades mecânicas, com a mudança da porcentagem de cristalinidade, como o polietileno cujas propriedades são apresentadas na Tabela 1 [8,14].

Outras propriedades, também são afetadas pelo grau de cristalinidade, tais como as propriedades ópticas, já que ocorre reflexão da luz nas fronteiras entre as regiões amorfas e cristalinas, criando assim no polímero certo grau de opacidade. Assim, quanto maior a densidade, maior será a opacidade do polímero. Os polímeros que são totalmente amorfos podem ser transparentes, tal como o policarbonato [8].

Tabela 1. Variação das propriedades do polietileno em função do grau de cristalinidade [15].

Propriedades do polietileno em função de sua cristalinidade					
Cristalinidade					
	55 %	62 %	70 %	77 %	85 %
T. fusão (°C)	109	116	125	130	133
Densidade (g/cm³)	0,92	0,93	0,94	0,95	0,96
Rigidez (MPa *10⁻³)	17,2	32,4	51,7	82,7	11,4
Resistência (MPa)	11,72	17,24	22,75	28,96	35,16

3.2.

Polietileno

3.2.1.

Introdução

A família das poliolefinas atualmente ocupa quase 65 % do consumo de plásticos a nível mundial, devido a sua alta gama de aplicações, a qual é principalmente devida a variedade das suas propriedades em geral.

Devido ao conjunto de propriedades, tal como baixa densidade, boa estabilidade química, resistência mecânica e facilidade de processamento, as poliolefinas são o grupo mais importante dos polímeros termoplásticos, sendo formado principalmente pelo polietileno, poliestireno e seus copolímeros [9].

O polietileno é um dos polímeros mais comumente empregados atualmente, devido a sua facilidade de fabricação e baixo custo, e compõe a terça parte da produção mundial total dos polímeros termoplásticos. É, entre as poliolefinas, o polímero sintético termoplástico mais simples, do ponto de vista da sua morfologia molecular e química, além de apresentar uma cor clara esbranquiçada e translúcida [1,16].

É um material obtido a partir do monômero de etileno (C_2H_4), que se encontra no estado gasoso, pelo processo de polimerização por adição utilizando como iniciadores oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos e como solventes, o benzeno ou clorobenzeno. Neste processo, os responsáveis pelo crescimento da cadeia estrutural e pelas reações químicas são os radicais livres, onde cada um dos radicais é adicionado a um monômero para formar um novo radical livre maior. Ou seja, implica a adição de radicais livres a cada lado do monômero, onde será formada uma dupla ligação. O crescimento é dado pela ruptura da cadeia, e a liberação de dois elétrons os quais, são utilizados para formar uma nova ligação simples, com duas outras moléculas de etileno, de forma a obter macromoléculas de maior massa molecular (Figura 9) [4,6,17].

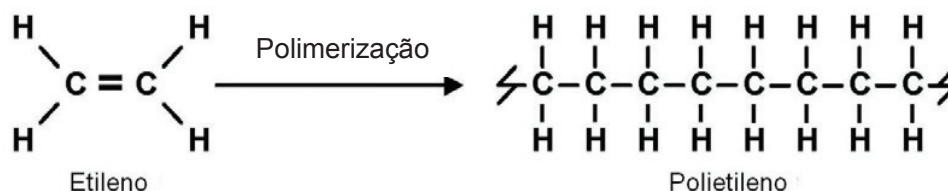


Figura 9. Representação esquemática da polimerização do polietileno [18].

3.2.2.

Morfologia Molecular do Polietileno

A molécula de polietileno consiste em muitas unidades estruturais compostas cada uma por dois átomos de carbono e dois pares de átomos de hidrogênio unidos por ligações covalentes aos átomos de carbono.

Essas unidades se repetem de maneira indefinida, para assim formar uma cadeia com grande comprimento (0,154 nm). Cada extremo da cadeia é terminada por grupos metil (CH_3) (Figura 10) [15,19].

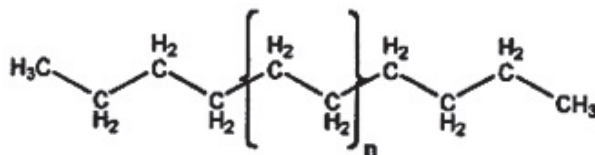


Figura 10. Esquema da estrutura química do polietileno puro [15].

Quimicamente o polietileno puro é composto de alcanos, com respectiva fórmula química $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}$, onde “n” é o grau de polimerização, ou seja, o número de monômeros de etileno polimerizados, para a formação da cadeia. Tipicamente o grau de polimerização pode ser 250.000 ou mais, dependendo do catalizador utilizado na reação química, da temperatura e da pressão. Dependendo do grau de polimerização o polietileno apresenta uma variedade de pesos moleculares desde 1.000 até mais de 3.500.00 g/mol.

A estrutura do polietileno é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua estrutura plana, na fase cristalina, obedece a conformação de Zig-Zag (Figura 10). A cadeia principal apresenta uma configuração sp^3 e, portanto, seus orbitais estão dispostos de modo a formar um tetraedro em torno do átomo de carbono. O ângulo de ligação de dois átomos de carbonos consecutivos mede cerca de $109,5^\circ$ e o comprimento de uma molécula de polietileno é cerca de 10000 Å (Figura 11) [9,15,19].

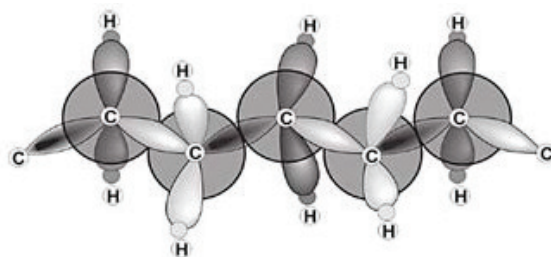


Figura 11. Esquema da estrutura química, com configuração sp^3 , para os átomos de carbono da cadeia principal de uma molécula de polietileno [15].

3.2.3.

Estrutura Física do Polietileno

O polietileno, assim como a maior parte das poliolefinas, no estado sólido é um polímero parcialmente cristalino, ou seja, é formado por uma combinação de zonas amorfas, onde as cadeias macromoleculares estão desordenadas, formando uma matriz contínua, e zonas cristalinas, cujas cadeias poliméricas estão organizadas e se encontram incluídas dentro da matriz amorfa (Figura 12) [9,15].

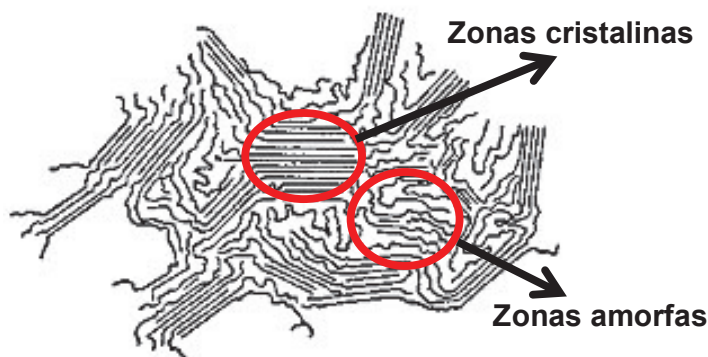


Figura 12. Esquema da morfologia de um polímero semicristalino [18].

As propriedades do polietileno são função da porcentagem das fases cristalinas e amorfas, de seu tamanho, forma e orientação presentes no polímero. Conforme a isso os polímeros semicristalinos possuem uma estrutura, formada pelas seguintes fases (Figura 12):

i. Fase Ordenada (Cristalina): Quando o polietileno é resfriado, uma porção da fase ordenada se cristaliza. Ela consiste em cristais muito

pequenos (cristalitos) nos quais os segmentos das cadeias moleculares estão empacotados de uma forma regular (Figura 13). Seu comprimento vai depender do tipo de polietileno. Por exemplo: para o polietileno de alta densidade (PEAD) se encontra na faixa de 80 a 200 Å, no polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD), geralmente apresentam cristalitos menores [15].

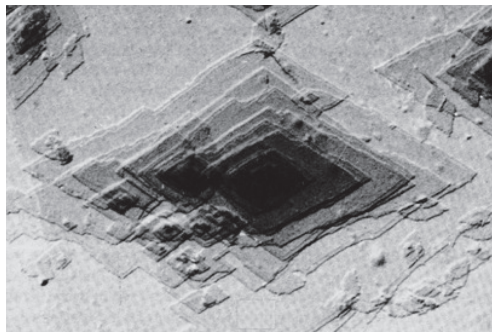


Figura 13. Monocristal do polietileno, obtido a partir de uma solução (MEV, 20.000x) [12].

ii. Fase Amorfa: Quando o polietileno solidifica, a fase não organizada fica ao redor dos cristalitos. Essa região não cristalina tem dimensões entre 50 e 300 Å. Estes segmentos de cadeias presentes nas regiões não cristalinas podem atravessar a zona cristalina e conectar-se a um cristalito adjacente; também podem dobrar-se e voltar a unir-se ao cristalito do qual partiram ou terminar no final da cadeia [5,15].

iii. Fase Intermediária. Essa região está situada entre os limites das regiões amorfas e cristalina, onde existe uma fase formada por segmentos de cadeia que apresentam diversos níveis de ordenamento. É uma fase parcialmente cristalina e é muito importante, já que serve de união entre as duas fases citadas anteriormente. Por isso o ordenamento destas três fases e suas proporções permitem definir a propriedades finais do polímero [15].

Em termos cristalográficos, o polietileno apresenta três tipos de células unitárias: ortorrômbica, monoclinica e hexagonal. Ou seja, os cristais deste material podem apresentar polimorfismo. A célula unitária

ortorrômbica é a mais comum no polietileno e a única que se encontra em produtos comerciais. Essa estrutura também é chamada de lamelar. As dimensões dessa célula nas condições normais de temperatura e pressão são $a = 7,42 \text{ \AA}$, $b = 4,95 \text{ \AA}$, $c = 2,55 \text{ \AA}$. Ou seja, “a” e “b” são maiores do que “c” (Figura 14). O comprimento e a espessura da lamela do polietileno são da ordem de $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ e $10 \text{ \AA}$ como representado na Figura 15 [4,15].

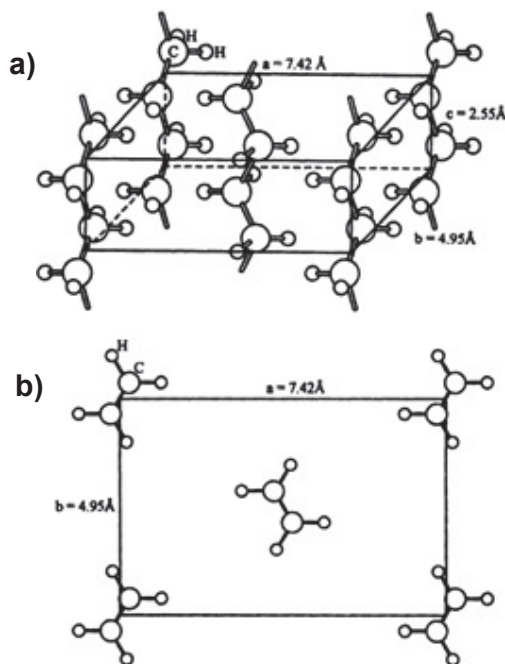


Figura 14. Representação esquemática de uma célula unitária de polietileno em duas vistas a) Ortogonal, b) De topo [4].

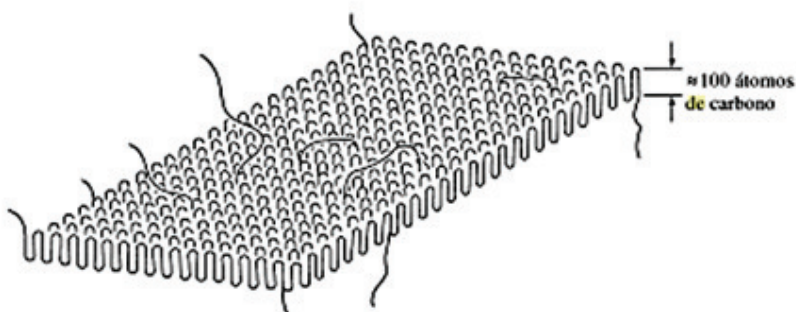


Figura 15. Estrutura esquemática de cadeia dobrada de uma lamela de polietileno [20].

O polietileno é um sólido obtido a partir da cristalização deste mesmo polímero no estado líquido e por ser semicristalino, possui uma macroestrutura conhecida como esferulita. Essas estruturas partem desde o núcleo central e podem ter dimensões como o seu diâmetro, que vão desde micrometros até milímetros. Na Figura 16, pode-se observar de forma esquemática a estrutura esferulítica, onde os cristais lamelares se encontram separados por regiões amorfas. Por consequência, é provável que as macromoléculas individuais unam as regiões amorfas e cristalinas [4,19].

As esferulitas dos polímeros são equivalentes aos cristais dos metais policristalinos e cerâmicas. Porém cada esferulita é formada por diferentes cristais lamelares e por algum material amorfo. Numa porção de polímero cristalino, podem existir milhões de esferulitas [19,21].

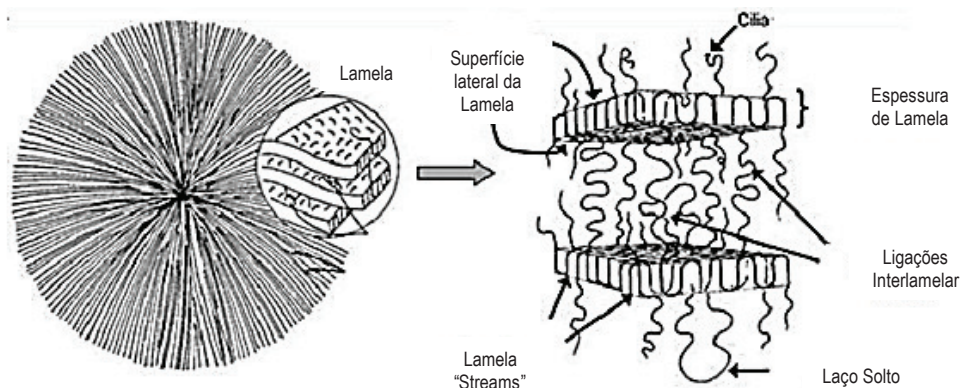


Figura 16. Esquema da estrutura esferulítica presente no polietileno [21].

3.2.4.

Propriedades do Polietileno

Atualmente existem vários tipos de polietileno, os quais exibem uma ampla gama de propriedades, dependendo das características moleculares e morfológicas do polímero. Cada tipo de polietileno tem suas próprias características e espectro de propriedades. Há vários fatores que determinam a natureza das propriedades do polietileno, tais como o peso molecular, a densidade de ligações cruzadas e as ramificações, a

cristalinidade e a morfologia do cristal e a orientação molecular. Na Tabela 2 são apresentados os tipos de polietileno mais comuns e suas propriedades mais importantes [4,15].

As variáveis externas também são importantes na determinação das propriedades. São exemplos a temperatura, a pressão, o tempo de exposição, a taxa de deformação e de aplicação de tensão, a amplitude da deformação e da tensão, o tipo de deformação e o tipo de tratamento térmico ou seu histórico térmico e mecânico [4,15].

Uma das mais interessantes características que apresentam os polímeros é que eles têm propriedades intermediárias de sólidos rígidos (comportamento elástico) e de líquidos de alta viscosidade, dependendo da temperatura aplicada e da taxa de aplicação da força. Este comportamento, que combina ambas características, é denominado viscoelasticidade. Em sistemas viscosos, todo o trabalho realizado no sistema é dissipado como calor, entretanto, em sistemas elásticos todo trabalho é armazenado na forma de energia potencial, como em uma mola tensionada [4].

Tabela 2. Principais propriedades dos diferentes tipos de polietileno [15].

Propriedade	HDPE	LDPE	LLDPE	VLDPE	EVA
Densidade (gr/cm³)	0,94 – 0,97	0,91 – 0,94	0,9 – 0,94	0,86 – 0,9	0,92 – 0,94
Grau de cristalinidade	62 – 82	42 – 62	34 – 62	4 – 34	-
Módulo de flexão (MPa)	1000– 1551	241 – 330,9	275,7– 1103,1	< 275,8	68,9 – 275,7
Modulo de tensão (MPa)	1068,6 – 1379	172,4 – 344,7	262 – 896,3	<262	48,2 –200
Limite elástico (MPa)	18 – 31	9 – 19,3	7,6 – 19,3	<7,8	3,4 – 16,5
Limite de ruptura (MPa)	22,1 – 31	8,2 – 31	13,1 – 44,8	1,7 – 3,4	1,5 – 2,8
Alongamento (%)	10 – 1500	100 – 650	100 – 950	100 – 600	200 – 750
T. de fusão (°C)	125 – 132	98 – 115	100 – 125	60 - 100	103 – 110
Calor de fusão (cal/g)	38 – 53	21 – 37	15 – 43	0 – 15	7 – 35

HDPE: High Density Polyethylene

LDPE: Low Density Polyethylene

LLDPE: Linear Low Density Polyethylene

VLDPE: Very Low Density Polyethylene

EVA: Ethylene-Vinyl Acetate

3.2.5.

Uso do Polietileno em Tubulações

A utilização dos polímeros em aplicações industriais tem crescido, inclusive em tubulações, em comparação com outros materiais como os metais. Isso ocorre, pois o polietileno tem propriedades interessantes, sendo este um material inerte à maioria dos produtos químicos. Devido a sua natureza, a seu alto peso molecular e a sua estrutura semicristalina, a sua boa processabilidade, a sua baixa densidade, a seu baixo custo, a sua boa flexibilidade, entre outras propriedades, existe uma ampla faixa de produtos disponíveis no mercado deste polímero. Um exemplo desse tipo de aplicação é o uso do polietileno de alta densidade (PEAD) no transporte e derivados do petróleo como substituinte das tubulações tradicionais em aços (Figura 17) [9,21].

O aumento na utilização do polietileno tem ocorrido principalmente pela combinação perfeita de baixo custo, facilidade de instalação e alta durabilidade [9].



Figura 17. Tubulações de polietileno de alta densidade (PEAD) utilizadas para o transporte de derivados do petróleo [22].

3.2.5.1

Graus de Polietileno para Tubulações

De acordo com a especificação que se deseje cumprir, deverá ser selecionado um polietileno que atenda aos requisitos. Em geral, ao melhorar as propriedades mecânicas deste material, na aplicação para tubulações, a processabilidade vai diminuir e os custos da produção irão aumentar. Por isso, é muito importante escolher o tipo de polietileno adequado para cada aplicação.

No caso do polietileno, a resistência à tração muda em função do tempo de exposição e da temperatura de trabalho. Para determinar a resistência à tração, denominada resistência mínima requerida (MRS – do inglês *Minimum Required Strength*), é preciso utilizar o gráfico apresentado na Figura 18, onde a resistência à tração é colocada em função do tempo [9]. A partir desse gráfico, para um valor fixo da tensão superficial circunferencial de trabalho (σ), determina-se o maior tempo possível de operação a uma dada temperatura de trabalho.

O método utilizado para determinar o valor de MRS está descrito na Norma ISO 9080, na qual, geralmente, o valor de MRS está diretamente associado ao esforço de fluência do polímero que por sua vez está associado com sua cristalinidade e indiretamente a sua densidade.

Especificamente no caso das tubulações de polietileno, os materiais mais utilizados são os que se denominam PE100 e PE80. Estas denominações indicam a resistência mínima ou MRS do material. Por exemplo: no caso do PE100 a MRS de 10 Mpa, de acordo com a Figura 18, o PE 100 resistiria aproximadamente 50 anos a 20°C sob uma tensão circunferencial de 10 MPa [9].

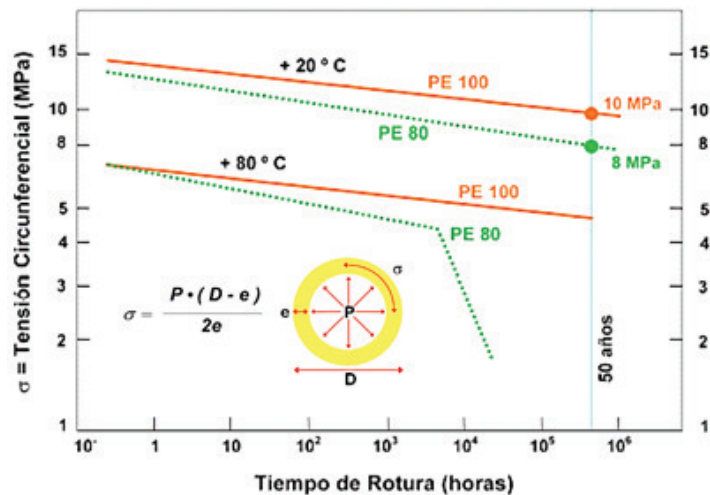


Figura 18. Gráfico para a determinação do valor de MRS, para o PE 80 e PE 100 [9].

3.3.

Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O PEAD é o polímero quimicamente mais próximo, na sua estrutura molecular, ao polietileno puro. Consiste principalmente de uma cadeia principal quase sem ramificações e com poucos defeitos, o que faz que esse material seja linear e tenha um alto grau de cristalinidade (acima de 90 %) (Figura 19). Consequentemente existem forças intermoleculares mais resistentes e, assim, há aumento da sua resistência à tração. É um polímero sem cor, sem odor, atóxico e resistente aos reagentes químicos [5,15].

Sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. O peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000 [23].



Figura 19. Estrutura molecular do PEAD [5].

O PEAD é obtido pelos processos de polimerização Ziegler – Natta, Phillips ou Unipol. Nestes processos são aplicadas baixas pressões e as reações são catalisadas por um complexo organometálico, com um metal de transição (alumínio) [1].

3.3.1.

Classificação do Polietileno de Alta Densidade.

O PEAD pode ser classificado em função de diferentes parâmetros, tais como: densidade, peso molecular, distribuição do peso molecular e índice de fluidez.

O tipo de classificação mais comum no mercado é baseado na densidade, pois esse parâmetro é um bom indicativo das diferenças de propriedades entre os diferentes tipos de polietileno, e está relacionado de forma proporcional às propriedades mecânicas. Assim, quanto maior for a densidade, maiores serão suas propriedades mecânicas [24].

De acordo com a densidade o PEAD pode ser subdividido em:

1. Polietileno de alta densidade
2. Polietileno de alta densidade e alta massa molecular (HMW-HDPE)
3. Polietileno de ultra alta massa molecular
4. Polietileno modificados por entrecruzamento.

3.3.2.

Propriedades Gerais do Polietileno de Alta Densidade

As propriedades do Polietileno de alta densidade (PEAD) como as de qualquer outro polímero dependem fundamentalmente da sua estrutura química, ou seja, basicamente de seu peso molecular e cristalinidade.

3.3.2.1.

Propriedades Físicas

A linearidade das cadeias, e consequentemente a maior densidade do PEAD faz com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (van der Waals) podem agir mais intensamente, e, como consequência, a cristalinidade é maior do que os outros tipos de polietileno. Sendo maior a cristalinidade, então, a fusão ocorre em temperaturas mais altas [23].

O PEAD, ao apresentar uma alta cristalinidade, apresenta também uma alta densidade e sua permeabilidade devido a sua natureza não polar, é reduzida. Ou seja, absorve pouca umidade. Porém, o PEAD é solúvel em algumas poucas substâncias e a alta temperatura, tais como solventes alifáticos, aromáticos e clorados, além de alguns óleos e graxas [24].

Um fator importante, que tem influência sobre as propriedades do PEAD, é o peso molecular; principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, já que isso vai fornecer a cristalinidade final e o caráter morfológico do polímero [23,24].

O PEAD de baixo peso molecular é frágil e rompe sob baixas deformações, não apresentando o fenômeno de estrição no ensaio de tração. Na faixa de peso molecular entre 80.000 e 1.200.000, típica para PEAD comercial, sempre ocorre formação da estrição. Além disso, o peso molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto.

Por isso, quanto maior for o peso molecular, maior a resistência ao impacto, a qual é bastante elevada para o PEAD com peso molecular na faixa de 5×10^5 a 10^6 [23].

3.3.2.2.

Propriedades químicas

O PEAD apresenta uma alta estabilidade química em soluções alcalinas e salinas sem importar a concentração e o pH, incluindo agentes oxidantes como KMnO_4 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, assim como em alguns ácidos inorgânicos como HCl e HF [23].

Além da sua estrutura não polar, a alta cristalinidade do PEAD permite que preserve sua alta resistência ao ataque de reagentes químicos, em consequência do empacotamento entre as cadeias, o que dificulta a penetração dos solventes ou outros meios reativos. Em geral, esta resistência melhora com o aumento da densidade e do peso molecular.

Porém, o PEAD apresenta regiões mais vulneráveis nas suas moléculas, que são as duplas ligações finais e as ligações C-H terciárias em ramificações. Essas regiões são mais reativas com alguns solventes inorgânicos, sobretudo com os que têm semelhança química com as unidades estruturais que formam o polímero. O ataque destes solventes leva ao amolecimento e inchamento, chegando até sua dissolução final [23,24].

A aplicação de temperatura tem diferentes efeitos sobre o PEAD quando exposto a um meio reagente. Sob baixas temperatura ou temperatura ambiente, o polímero não é solúvel em nenhum solvente conhecido, mas pode ocorrer degradação foto-oxidativa (especialmente com luz de $\lambda < 400 \text{ nm}$).

Apesar de resistente a muitos solventes, o PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. A permeabilidade a água e a gases inorgânicos, como xileno, por exemplo, causa um efeito de inchamento [23,24].

Quando o polímero é utilizado em processos químicos sob altas temperaturas, em meio inerte ou no vácuo, ocorre ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas; além disso o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo seu peso molecular (oxidação). Além disso o PEAD pode se dissolver em alguns hidrocarbonetos alifáticos, halogenados e aromáticos, óleos e graxas. Em soluções concentradas de H_2SO_4 (> 70%), também sob elevadas temperaturas, há reação vagarosa com o PEAD, produzindo sulfoderivados [23].

3.3.2.3.

Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas, fazem referência à capacidade que o polímero tem de suportar tensão, ao modo como eles são deformados e como trabalham sob as forças aplicadas [24].

No PEAD as propriedades mecânicas podem ser definidas, em termos gerais, como aquelas características que implicam a reorganização física dos seus componentes moleculares ou a distorção da sua morfologia inicial em resposta a uma força aplicada. Numa escala macroscópica, o efeito de uma propriedade mecânica leva consigo uma mudança dimensional no material [9,24].

Existem vários fatores estruturais que determinam a natureza das propriedades mecânicas destes materiais tais como:

1. Peso molecular.
2. Ligação cruzada e ramificação.
3. Cristalinidade e morfologia do cristal.
4. Orientação molecular.

Variáveis externas também são importantes na determinação das propriedades mecânicas, tais como:

1. Temperatura.
2. Tempo.

3. Frequência da taxa de tensão ou deformação.
4. Amplitude de tensão e deformação.
5. Tipo de deformação (cisalhamento, normal).
6. Tratamento por aquecimento ou história térmica.
7. Natureza da atmosfera circundante.
8. Pressão.

De modo geral, as propriedades mecânicas do PEAD aumentam se o peso molecular aumenta. Embora, após o aumento desse peso molecular até certo ponto, as propriedades aumentem mais lentamente. Essa característica decore de que nos processos de fabricação as peças são feitas a partir do polímero fundido, e a sua viscosidade cresce de forma exponencial com o peso molecular [4,9,24].

Além disso, o teor das ramificações que o material apresenta tem uma forte influência, já que o aumento destas reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas [23,25].

Os efeitos combinados do peso molecular e das ramificações sobre as características mecânicas são mostrados na Tabela 3 para o PEAD altamente linear obtido com catalisadores suportados, PEAD obtido por catalisador de Ziegler-Natta e um PEBD típico. Essas características originam-se das diferenças no teor e na natureza das suas ramificações [23].

Tabela 3. Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do polietileno [23].

PROPRIEDADE	PEAD linear ~1 CH ₃ /1000 carbonos		PEAD Ziegler; poucas ramificações ~3 CH ₃ / 1000 carbonos		PEBD, altamente ramificado, 20 CH ₃ / 1000 carbonos	
Índice de fluidez (MFI)	5	11	6	0,9	7	1
Densidade (g/cm ³)	0,968	0,966	0,97	0,955	0,918	0,918
Limite de escoamento (MPa)	33	31	29	29	6,2	11,5
Def. no escoamento (%)	9	9	20	20	100	800
Resistência à tração (MPa)	20	30	22	30	8,5	10,5

Alongamento limite (%)	900	990	1000	1000	500	500
Módulo elástico (MPa)	1550	1400	1000	900	500	400
Resis. impacto (kJ/m²)	9	50	20	30	Não quebra	

A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação das cadeias aumenta o empacotamento destas e consequentemente aumenta a rigidez do polímero [23,25].

O PEAD é caracterizado por possuir alta densidade, o que o torna muito tenaz. Ou seja, apresenta alta resistência a impactos, mesmo a baixas temperaturas, pois ele tem a capacidade de absorber a energia mediante grandes deformações. Isso é devido às regiões amorfas do polímero, já que essas deformações se traduzem numa mudança na conformação do material [24]. O polímero (PEAD) exibe um comportamento que une junta propriedades de sólidos elásticos e de líquidos viscosos. Dependendo da temperatura e do tipo de tensão aplicada, a resposta que combina essas duas características é chamada viscoelasticidade [4].

3.3.3.

Viscoelasticidade dos Polímeros

A viscoelasticidade é de interesse para os materiais que apresentam efeitos na taxa de deformação como resposta à aplicação de uma tensão, ou seja, materiais que respondem a forças externas de forma intermediária entre o comportamento de um sólido elástico e um líquido viscoso. Essa resposta é manifestada no fenômeno de fluência e de relaxação de tensão.

Por ser um fenômeno dependente do tempo, a viscoelasticidade pode ter um efeito considerável na distribuição da tensão desenvolvida numa peça em serviço; Por exemplo, em um tubo feito de material

viscoelástico que se encontre sob cargas durante seu tempo de serviço, pode sofrer mudanças em suas dimensões, como no diâmetro [26].

As tensões e/ou deformações específicas em um ponto no material podem mudar significativamente com o tempo, ainda que a tensão seja constante, já que a viscoelasticidade é influenciada significativamente pelo tipo de tensão aplicada, massa molar, as temperaturas características no caso dos polímeros (T_g e T_m) e a temperatura na qual a avaliação está sendo realizada [5,26].

Então, com o objetivo de prever algum tipo de mudança na distribuição da tensão ou deformação em função do tempo, precisa-se analisar esses efeitos por análise do comportamento viscoelástico do material [26].

Na Figura 20 se observam os fenômenos que são comuns em muitos materiais viscoelásticos:

- Elasticidade instantânea.
- Fluência sob tensão constante.
- Relaxação de tensão sob deformação constante.
- Recuperação elástica.
- Recuperação da deformação, após a retirada a carga.

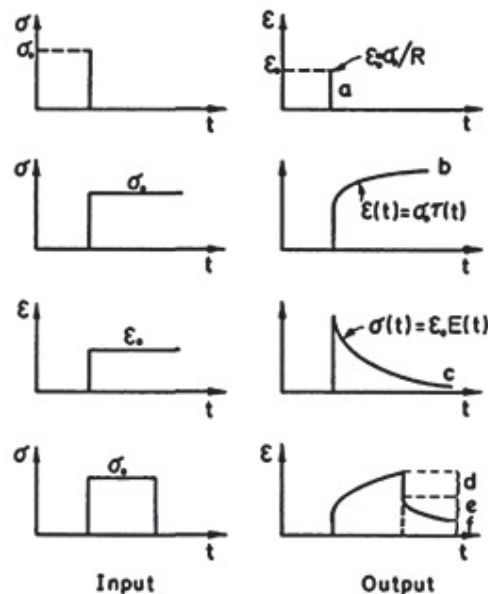


Figura 20. Fenômenos comuns para materiais viscoelásticos a) elasticidade instantânea, b) Fluência sob tensão constante, c) relaxação de tensão sob

deformação constante, d) recuperação elástica e d) Recuperação da deformação, após a retirada a carga [26].

3.3.3.1.

Fluência Viscoelástica

Nos polímeros o termo fluência viscoelástica é utilizado para descrever a deformação gradual de um material sob ação de uma carga prolongada, a qual poderia ser constante ou intermitente. O valor da tensão aplicada sempre é menor do que o necessário para atingir o escoamento instantâneo do material. Numa escala macroscópica, a fluência se apresenta como a deformação do material ao longo do tempo. Quer dizer, esse fenômeno é observado frequentemente na mudança das dimensões nas peças em serviço [4,7,9,27].

Na Figura 21 está representado graficamente a fluência clássica, onde após da aplicação da carga ocorre uma deformação instantânea (O-A). Essa é seguida pelo aumento da deformação com o tempo, representado no ramo do gráfico (A-D). Esse aumento de deformação é subdividida em três partes:

1. **A-B.** A etapa primária onde a taxa de deformação diminui com o tempo.
2. **B-C.** A segunda etapa onde a taxa de deformação é constante.
3. **C-D.** A terceira etapa onde a taxa de deformação aumenta até a ruptura do material.

Nos polímeros termoplásticos a segunda etapa é muitas vezes um ponto de inflexão e a terceira etapa é normalmente acompanhada por formação de trincas ou falha por trincamento no material, ou se as tensões são elevadas ocorre a formação de estricção. Na avaliação do emprego prático dos polímeros, as regiões (A-B) e (B-C) da curva, anteriores ao início da terceira etapa (C-D), são as de maior interesse.

O comportamento da segunda etapa é representado como o módulo de fluência, dependente do tempo, e $E_f(t)$ é definido pela seguinte equação:

$$E_f(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(t)} \dots \dots \dots (3.1)$$

Onde σ_0 é a tensão constante aplicada e $\epsilon(t)$ é a deformação dependente do tempo.

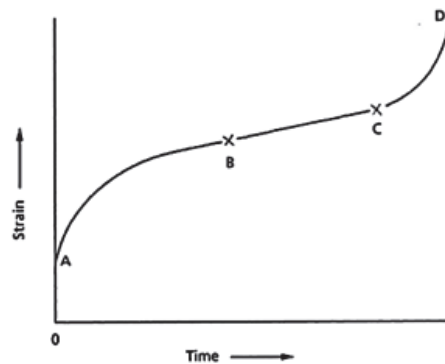


Figura 21. Comportamento de fluência do polietileno [28].

O comportamento à fluência muda de acordo com o tipo de polímero, a cristalinidade, temperatura de serviço, temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) do polímero.

Um incremento na carga aplicada ou na temperatura acarretará um deslocamento da curva deformação vs tempo para valores maiores de deformação em tempos mais curtos. Qualquer que sejam as condições de tensão aplicada e/ou de temperatura, a fluência é um fenômeno indesejado, sempre que a deformação do objeto se torna crítica para o seu funcionamento [4,7,9,27].

3.3.3.2.

Mecanismo Molecular

A fluência pode ser considerada como um fenômeno de relaxação, o qual implica a liberação gradual de tensões locais pelo reordenamento das cadeias moleculares. Por isso quanto maior for a movimentação molecular, mais notável será a fluência sob grandes cargas e temperaturas em polímeros com cristalinidades menores [29].

Quando nos polímeros é aplicada tensão, eles podem se deformar por mecanismos atomísticos diferentes. Os comprimentos e ângulos das ligações químicas entre os átomos podem se distorcer, deslocando o átomo para novas posições de maior energia interna. Esse pequeno deslocamento, que se cria rapidamente (aproximadamente em 10^{-12} s). Se o material possui suficiente mobilidade molecular, reordenamentos em maior escala de átomos pode acontecer. Por exemplo, a rotação relativamente pequena ao redor da cadeia molecular principal, das ligações simples de C-C, pode criar grandes mudanças na conformação da molécula [29].

Essa mobilidade é influenciada por muitos fatores, tanto químicos como físicos, tais como a estrutura molecular, a temperatura, a presença de fluidos absorvidos que podem inchar o polímero e o volume livre, que é o espaço disponível para que os segmentos moleculares possam se deslocar em certa velocidade [29].

A velocidade de deslocamento é descrita pela expressão de Arrhenius:

$$v = e^{-\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots (3.2)$$

Onde E é a energia de ativação do processo, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta [29].

3.3.3.3.

Efeito da Pressão na Fluência

Quando é aplicada uma dada pressão em polímeros semicristalinos, o volume livre é reduzido, assim como a mobilidade molecular. Isso ocorre porque o material vai experimentar uma tensão de compressão, onde, ao se reduzir o volume livre, aumenta-se a densidade de ligações secundárias entre as cadeias vizinhas.

Então, para pressões maiores de 50.000 psi, a deformação devida à fluência vai ser reduzida. No caso do polietileno a redução ocorre por um fator de mais de 10; além disso aumenta o módulo de relaxação de tensão [30].

3.3.3.4.

Efeito da Temperatura na Fluência

A temperatura é um dos fatores mais importantes no momento de fluência. Na faixa próxima da Tg o comportamento mecânico do material encontra-se em um regime entre um material vítreo e um material borrachoso, e a sua resposta à aplicação de uma tensão é um escoamento viscoelástico. Essa região é denominada região coriácea (*Leathery*). A temperatura Tg é um fator importante que permite descrever a resposta termomecânica do polímero e é a medida fundamental para compreender a mobilidade molecular do material [29].

Na medida que a temperatura aumenta, passando pela Tg, a rigidez do material vai se reduzir drasticamente, por quase duas ordens de magnitude, para um valor chamado modulo borrachoso (Er). Os valores do modulo borrachoso são determinados principalmente pela densidade das cadeias com entrecruzamento. A teoria cinética da elasticidade da borracha é dada pela relação:

$$\sigma = NRT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \dots \dots \dots (3.3)$$

Onde σ é a tensão aplicada, N a densidade de entrecruzamento (mol/m^3), R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e $\lambda = L/L_0$ é a relação de extensão.

Nas temperaturas muito mais baixas que T_g , os movimentos das cadeias se reduzem e o material é muito mais rígido, onde só a deformação elástica é possível, ou seja os polímeros exibem um módulo de elasticidade alto, denominado modulo vítreo (E_g) que está na ordem de 3 GPa [29].

3.3.3.5.

Efeito do Peso Molecular na Fluência

O efeito do peso molecular nos polímeros está muito relacionado com a temperatura. Em temperaturas abaixo da T_g , onde os polímeros são frágeis, o peso molecular tem um efeito menor na fluência. Essa dependência das propriedades do peso molecular é devida aos curtos segmentos de moléculas implicadas no deslocamento molecular no estado vítreo. De fato, para $T < T_g$ o deslocamento de grandes segmentos de cadeia de polímero é nulo e pode ocorrer só a movimentação dos segmentos pequenos, sem afetar o resto do material [30].

Os polímeros com baixo peso molecular têm quase o mesmo comportamento sob fluência que o polímero de peso molecular normal, quando as cargas ou alongamentos são baixos. O modo de falha destes polímeros é pelo trincamento interno, o que pode aumentar a velocidade de fluência, levando à ruptura. Esse tipo de comportamento ocorre porque ao existir uma menor quantidade de cadeias de alto peso molecular, as cadeias de baixo peso molecular é que devem sustentar a carga no momento do trincamento do material. Além disso, as trincas já formadas atuam como concentradores de esforços, permitindo o aumento da tensão aplicada nestas cadeias e conseqüentemente fazendo com que estas possam sofrer ruptura ou escoem para aliviar a tensão nelas [30].

Só na região coriácea (*Leathery*), acima da T_g , é onde o comportamento sob fluência do polímero torna-se dependente do peso molecular. A principal razão para esta dependência dá-se principalmente nos materiais sem entrecruzamentos, completamente amorfos ou parcialmente amorfos, pois é uma resposta mecânica determinada pela viscosidade e elasticidade resultante do emaranhamento [30].

3.3.3.6.

Efeito do Tratamento Térmico na Fluência

Nos polímeros cristalinos, assim como nos metais, é possível aplicar tratamentos térmicos, como o recozimento. Cabe ressaltar, que para polímeros como o polietileno e o polipropileno a temperatura de recozimento é próxima à temperatura de fusão (T_m).

O principal efeito deste tratamento térmico é a redução da taxa de deformação, ou seja, o polímero tratado vai se comportar sob uma carga constante como os polímeros vítreos em geral. Ou seja, se torna mais rígido. Por isso a taxa de fluência diminui, enquanto o módulo de rigidez aumenta com o tempo de aplicação da temperatura.

Além disso, a exposição do material em um longo tempo em alta temperatura, gerará no polímero o chamado envelhecimento físico, o qual afetará o comportamento mecânico deste. Esse fenômeno é associado à redução do grau de cristalinidade, devido a que o polímero apresenta uma segunda cristalização, trazendo mudanças na morfologia dos cristalitos, sem mudar seu volume livre e a sua densidade [30].

3.3.4.

Modelos Viscoelásticos

Todos os modelos viscoelásticos são constituídos por um componente elástico e um componente viscoso onde, mecanicamente, a

componente elástica se comporta como uma mola (Figura 22a), na qual os efeitos de inércia não são levados em consideração [26,31].

A mola tem um comportamento que pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\sigma = R\varepsilon \dots \dots \dots (3.4)$$

Onde R é a constante da mola ou módulo de Young e ε a deformação. Na Figura 22b, está representado que a mola apresenta um comportamento elástico e uma recuperação instantânea [26].

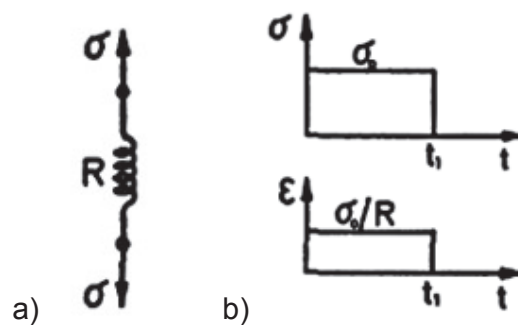


Figura 22. a) Componente elástica (mola) e b) comportamento linear da mola [26].

A componente viscosa do modelo comporta-se mecanicamente como um amortecedor (Figura 23a), cujo comportamento pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \dot{\varepsilon} \dots \dots \dots (3.5)$$

Onde η é a viscosidade, t é o tempo e $\dot{\varepsilon}$ é a taxa de deformação.

Nessa equação a taxa de deformação ($\dot{\varepsilon}$) é proporcional à tensão aplicada. Em outras palavras, dessa equação é possível afirmar que o amortecedor pode ser deformado de forma contínua em uma taxa constante, quando ele for submetido a uma tensão constante (Figura 23b). Por outro lado, quando é aplicada uma deformação constante no amortecedor, no momento de aplicação da deformação a tensão terá um valor infinito, decaindo depois rapidamente com o tempo. Ou seja, o

comportamento da tensão é independente da grandeza da deformação constante aplicada. (Figura 23c). [26]

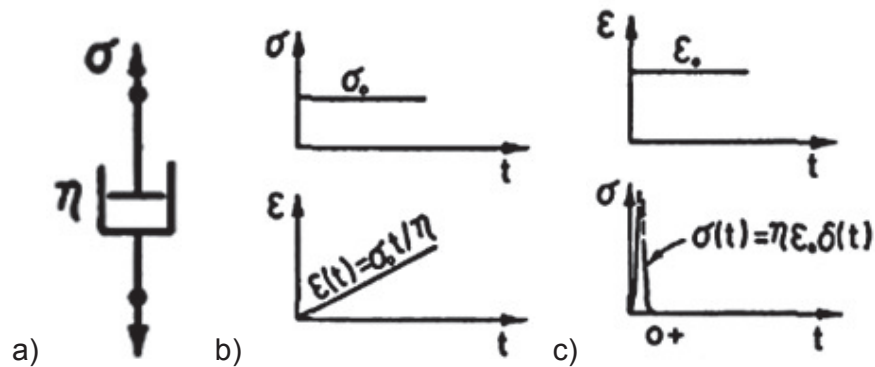


Figura 23. a) Componente viscosa (amortecedor), b) comportamento linear com tensão constante e c) comportamento do amortecedor com deformação constante [26].

3.3.4.1.

Modelo de Maxwell

O modelo de Maxwell é constituído por dois elementos, um elemento elástico – a mola – e um elemento viscoso, o amortecedor, conectados em série (Figura 24). Eles irão reagir à solicitação do esforço em conjunto, sendo a resposta uma soma do comportamento individual de cada componente da associação [4,26].



Figura 24. Esquema do Modelo de Maxwell.

Como os dois elementos estão conectados em série, a deformação total é descrita pela seguinte equação:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \dots \dots \dots (3.6)$$

A tensão na mola e no amortecedor são iguais à tensão total, ou seja:

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \dots \dots \dots (3.7)$$

Mas a tensão no amortecedor, onde η é a viscosidade é descrita por:

$$\sigma_1 = \eta \dot{\varepsilon}_1 \dots \dots \dots (3.8)$$

A tensão na mola é descrita por

$$\sigma_2 = R \varepsilon_2 \dots \dots \dots (3.9)$$

De (3.6), derivando

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \dots \dots \dots (3.10)$$

De (3.8) e (3.9), obtém-se

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \dots \dots \dots (3.11) \text{ e } \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{1}{R} * \frac{d\sigma}{dt} \dots \dots \dots (3.12)$$

Introduzindo as equações (3.11) e (3.12) em (3.10)

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{1}{R} * \frac{d\sigma}{dt} \dots \dots \dots (3.13)$$

Obtém-se a equação fundamental do modelo de Maxwell.

Quando se avalia o efeito da fluência no modelo de Maxwell, a tensão vai ser constante (Figura 25a). Logo, $\sigma = \sigma_0 = cte$. Assim, na equação fundamental (3.13):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \dots \dots \dots (3.14)$$

Integrando

$$\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} d\varepsilon = \int_{t_0}^t \frac{\sigma}{\eta} * dt$$

Obtém-se:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \frac{\sigma}{\eta} t \dots \dots (3.15)$$

Para t_0 ,

$$\varepsilon_0 = \frac{\sigma_0}{R} \dots \dots (3.16)$$

Substituindo (3.16) em (3.15)

$$\varepsilon_t = \frac{\sigma_0}{R} + \frac{\sigma}{\eta} t \dots \dots (3.17)$$

Na Figura 25, apresenta-se graficamente a resposta do modelo de Maxwell à fluência, descrito pela equação (3.17). Quando é aplicado uma tensão constante (Figura 25a) observa-se que a deformação no tempo $t = 0$ é somente a deformação elástica. A seguir, para $t > 0$, é observado um comportamento, que obedece ao comportamento viscoso. Se a carga que exerce tensão constante no sistema fosse retirada em tempo $t > 0$ (t_1), pode-se observar o fenômeno de reversibilidade de fluência, onde a deformação que ficaria nesse instante seria somente a deformação atribuída ao comportamento viscoso (Figura 25b) [26,31].

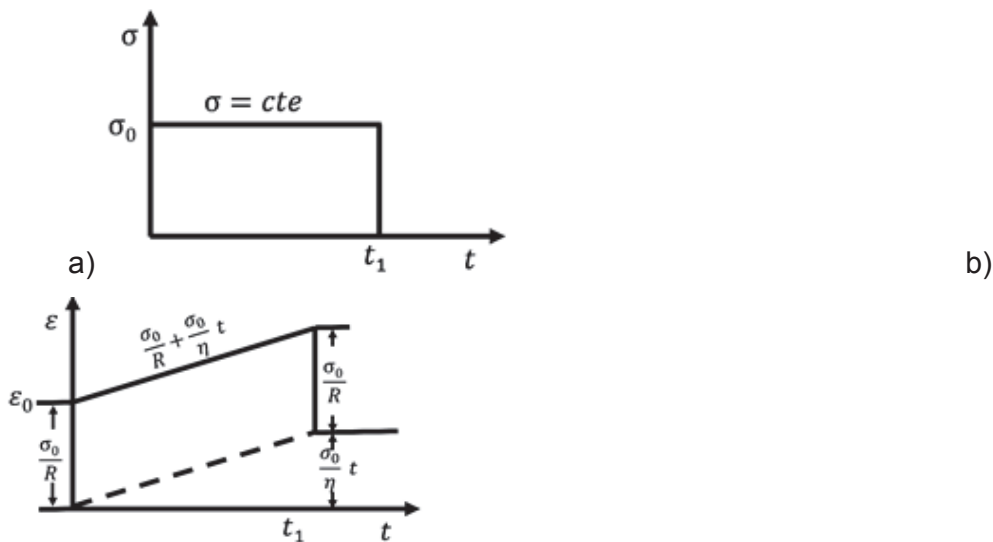


Figura 25. a) Aplicação da tensão constante no sistema e b) Comportamento do modelo de Maxwell sob fluência.

3.3.4.2.

Modelo de Kelvin – Voight

O modelo de Kelvin – Voight é representado por dois elementos conectados em paralelo; um elemento elástico, a mola, e um elemento viscoso, o amortecedor (Figura 26). Então, sob uma tensão aplicada, a resposta destes elementos vai ser em conjunto, onde a deformação nos dois elementos terá o mesmo valor [26,31].

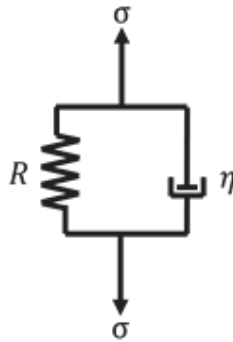


Figura 26. Esquema do Modelo de Kelvin – Voight.

Como os dois elementos estão conectados em paralelo, a tensão total é descrita pela seguinte equação:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \dots \dots (3.18)$$

E a deformação na mola e no amortecedor são iguais à deformação total, ou seja:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \dots \dots (3.19)$$

Mas, a tensão na mola é:

$$\sigma_1 = R\varepsilon \dots \dots (3.20)$$

No amortecedor, tem-se:

$$\sigma_2 = \eta \dot{\varepsilon} \dots \dots (3.21)$$

Substituindo as equações (3.20) e (3.21) em (3.18)

$$\sigma = R\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \dots \dots (3.22)$$

Obtém-se a equação fundamental do modelo de Kelvin – Voigt (3.22).

Quando se aplica uma condição de fluência modelo, a tensão vai ser constante (Figura 27a). Ou seja, $\sigma = \sigma_0 = cte$, e aplicando essa condição na equação fundamental (3.22):

$$R\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} - \sigma = 0 \dots\dots\dots (3.23)$$

Resolvendo a equação diferencial (3.23), obtém-se;

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{R} \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{\lambda n}\right)} \right) \dots\dots\dots (3.24)$$

Onde $\lambda n = \frac{\eta}{R}$ é o tempo de relaxação.

Na Figura 27, apresenta-se graficamente a resposta do modelo de Kelvin – Voigt à fluência, descrito pela equação (3.24).

Quando é aplicada uma tensão constante (Figura 27a) observa-se que a deformação tem um comportamento exponencial (Figura 27b). Ou seja, aumenta com a redução da taxa de deformação, quando o tempo (t) tende ao infinito [26].

O comportamento deste modelo sob uma tensão aplicada de forma brusca (em $t = 0$), implica em que a tensão é recebida na sua totalidade pelo elemento viscoso (amortecedor) e quando o tempo $t > 0$, o elemento viscoso se alonga, transferindo uma parte grande da energia devida à carga ao elemento elástico. Se em um tempo $t \gg 0$ a carga fosse retirada do sistema pode-se observar a recuperação da deformação, por que a mola retornaria ao seu estado de deformação inicial (Figura 27b) [26].

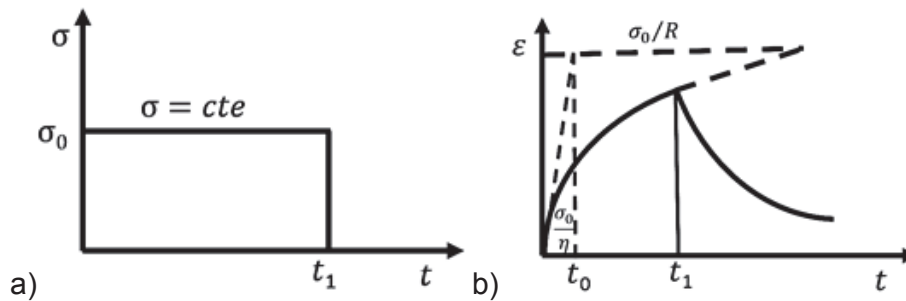


Figura 27. a) Aplicação da tensão constante no sistema e b) Comportamento do modelo de Kelvin – Voight sob fluência.

3.3.4.3.

Modelo Generalizado

Nenhum dos modelos mecânicos simples (Maxwell e Kelvin-Voight) descrevem bem o comportamento real dos sólidos poliméricos. Isso deve-se ao fato de que: i) esses materiais possuem mais de um tempo de relaxação; ii) os modelos assumem comportamento viscoelástico linear, o qual é seguido somente nas condições particulares em que os modelos operam [32].

Então, os modelos de Maxwell e Kelvin – Voight por serem modelos mais simples, podem ser encarados como as fronteiras limites do comportamento mecânico dos polímeros, já que o modelo de Maxwell descreve a relaxação de tensões do sólido viscoso com muita aproximação e o modelo de Kelvin – Voight o comportamento sob fluência.

Por isso, para modelar com maior aproximação o comportamento real dos polímeros, em uma ampla faixa de temperatura é preciso utilizar diferentes combinações de ambos os modelos (Maxwell e Kelvin – Voight), além disso, pode ser necessário utilizar mais de um conjunto de elementos viscosos ou elásticos [33].

Matematicamente, a equação geral que mais se aproxima do comportamento viscoelástico real de um polímero será descrita pela expressão:

$$\varepsilon_t = \frac{\sigma_0}{R} + \frac{\sigma_0}{\eta} t + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\sigma_0}{R_i} \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{\lambda n_i} \right)} \right) \right] \dots \dots \dots (3.25)$$

3.3.4.4.

Modelo dos Três Parâmetros (Sólido Linear Padrão)

Este modelo tem a estrutura geral do modelo de Maxwell, onde a parte elástica permanece idêntica, e o componente viscoso é composto do conjunto completo de Kelvin – Voigt (Figura 28) [34].

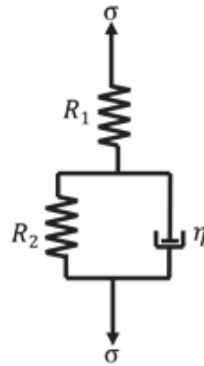


Figura 28. Esquema do modelo dos três parâmetros.

Assim, matematicamente, este modelo é representado pela seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{R_1} + \frac{\sigma_0}{R_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda n}} \right) \dots \dots \dots (3.26)$$

3.3.4.5.

Modelo de Quatro Parâmetros

Esse modelo também é chamado de modelo de Burgers. Na Figura 29 se observa de forma esquemática que os modelos de Maxwell e Kelvin – Voigt estão conectados em série [26].

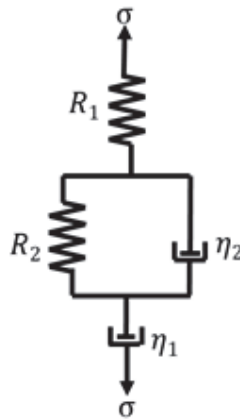


Figura 29. Esquema do modelo de quatro parâmetros.

Esse modelo é descrito matematicamente pela seguinte equação:

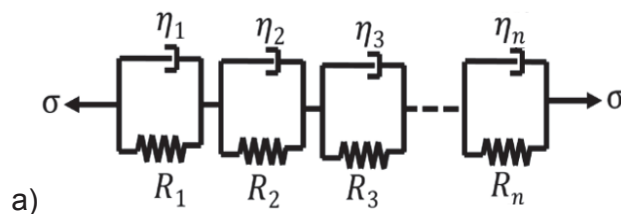
$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{R_1} + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t + \frac{\sigma_0}{R_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda n_2}} \right) \dots \dots \dots (3.27)$$

3.3.4.6.

Modelos Multi-Elementos

Existem muitas possibilidades de combinações de modelos de três ou quatro elementos e o comportamento viscoelástico pode ser avaliado por métodos semelhantes aos descritos acima.

Além disso, é possível combinar diversos elementos de Kelvin-Voigt em série ou em paralelo tal como está representado na Figura 30 [4,26,33].



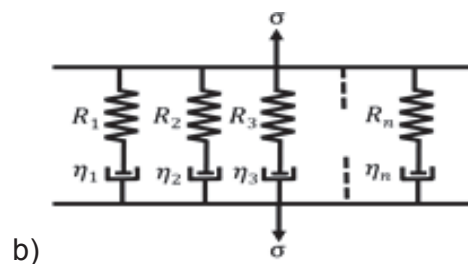


Figura 30. Esquema do modelo multi-elementos a) unidades de Kelvin – Voigt conectadas em série e b) unidades do modelo de Maxwell conectadas em paralelo.

3.5.

Degradação dos Polímeros

A degradação dos polímeros consiste em alterações na estrutura química molecular, que afetam a composição inicial e a morfologia e acarretam a redução de propriedades mecânicas, químicas e térmicas. A degradação ocorre por processos físico-químicos produzidos pela interação não desejada entre o material e um ambiente físico ou químico (temperatura, umidade, poluentes líquidos ou gasosos, fontes de radiação, etc.), onde o material reage com o meio dando lugar à ruptura das ligações primárias no polímero [35,36].

Os polímeros são degradados por inchamento, seguido da sua dissolução, quando consegue-se romper as ligações da cadeia principal (ligações covalentes).

Nesse processo ocorre a redução da integridade mecânica até a deterioração total do material, havendo a criação de espécies moleculares menores, produtos ramificados ou, reticulados. (Figura 31) [7,35,35].



Figura 31. Esquema de degradação do polímero.

Geralmente o termo degradação é utilizado somente para as reações que conduzem à redução do grau de polimerização. A perda das propriedades pelos efeitos ambientais, que provocam mudanças na estrutura química do polímero ou no grau de polimerização, é denominada envelhecimento. A degradação pode ser térmica, mecânica, fotoquímica e química, ou seja, gerada por reagentes químicos, sendo os mais comuns a oxidação, hidrólises e envelhecimento por reticulação. Esse fenômeno gera no material variações nas propriedades físicas iniciais assim como cor, resistência, flexibilidade, solubilidade, etc, onde qualquer destes efeitos é acompanhado pela emissão de gases orgânicos voláteis [35,36].

As causas responsáveis destas alterações, são, em parte, devidas composição e estrutura do polímero e, de outra parte, às condições ambientais nas quais o material esteja submetido em serviço [36].

3.5.1.

Fatores Responsáveis da Degradação do PEAD

3.5.1.1.

Composição e Estrutura do PEAD

Uma das principais causas da degradação dos polímeros é sua própria composição química. Cabe ressaltar, que a presença de certos grupos químicos, na estrutura linear ou nas poucas ramificações, favorece a degradação. Então, ao reagir quimicamente com o meio, isso pode afetar o composto orgânico levando à ruptura de ligações covalentes [36].

No caso do PEAD outro fator determinante é que os grupos químicos se encontram unidos de forma repetitiva ao longo da cadeia e estão muito próximos entre si. Essa disposição pode favorecer a reação entre os mesmos grupos (reações intermoleculares) dando lugar a estruturas cíclicas. Por outro lado, a ligação C–H pode experimentar

ruptura homolítica e os radicais livres formados são muito instáveis e podem participar de outras reações [36].

Além disso, existem outros fatores de ordem estrutural, assim como a configuração espacial e a temperatura de transição vítrea (T_g), que são responsáveis pelo fato da própria matriz polimérica favorecer a estabilidade do material ou, ao contrário, favorecer sua própria degradação. Por isso certas configurações como as tácticas (isotática e sindiotática), as quais facilitam a ordenação e empacotamento das cadeias, permitem obter estruturas cristalinas, enquanto outras como a configuração atática dá lugar às regiões amorfas [36].

A cristalinidade dificulta a difusão dos reagentes responsáveis pela degradação química do PEAD e a acessibilidade aos grupos reativos. Portanto, para uma determinada composição química, os polímeros cristalinos ou semicristalinos como o PEAD serão mais estáveis do que os que apresentam estrutura amorfa [36].

3.5.1.2.

Condições Ambientais

Os fatores externos responsáveis pela degradação dos polímeros podem se dividir em dois grupos principais: mecânicos e químicos. O primeiro deles, pode ocorrer ao longo das diversas etapas da vida do plástico. Ou seja, desde o processamento do polímero, onde há sua transformação em um produto para algum serviço. [36] Após a fabricação da peça, ela também pode estar submetida a tensões durante sua vida útil, tal como cargas de flexão, torsão, fluência, etc. Por último, durante a reciclagem também pode ocorrer degradação mecânica na moenda na qual os polímeros são processados.

Além disso, desde o instante em que o material está sendo fabricado até sua respectiva utilização, o polímero pode experimentar aumentos na temperatura e o efeito da presença do oxigênio no ambiente. Essas condições de exposição podem provocar ruptura de ligações e criação de radicais livres instáveis.

Portanto, a soma de todas essas condições pode contribuir à degradação do material [36].

3.5.2.

Tipos de Processos de Degradação

3.5.2.1.

Degradação Térmica

O processo de degradação térmica é um processo irreversível e refere-se ao caso em que os polímeros, em altas temperaturas, começam a experimentar mudanças químicas, sem ou com a participação de um reagente químico. Ou seja, a temperatura afeta o envelhecimento físico e químico destes materiais [37,38,39].

Os materiais poliméricos mudam suas propriedades de acordo com a temperatura, já que se a temperatura está sob a temperatura de transição vítrea (T_g) os deslocamentos moleculares no material encontram-se num estado de congelamento, no qual o avanço das reações de degradação é lento. Porém, acima da T_g , a mobilidade das cadeias poliméricas é maior, o que favorece o progresso da degradação do material [38,39].

3.5.2.1.1.

Degradação Térmica em Ausência de Oxigênio (Pirólise)

A reações que ocorrem nos polímeros em temperaturas elevadas são de dois tipos:

a) Reações com ruptura da cadeia principal

Ocorre quando o polímero é aquecido a 200 °C, e a energia inserida no sistema pelo calor aproxima-se da energia da ligação C - C, provocando a ruptura dessa ligação (Figura 32) [39].



Figura 32. Ruptura da ligação C-C [39].

Esse fenômeno de degradação, ocorre na cadeia principal e liberta, de forma sucessiva, unidades de monômero. Por isso, é denominado despolimerização. Por outro lado, no caso das poliolefinas, elas se decompõem em fragmentos moleculares maiores do que suas unidades monoméricas e menores que a cadeia principal. Além disso, a presença de agentes reativos, tal como o oxigênio, que podem se ligar aos pontos reativos liberados, vai diminuir a estabilidade térmica (Figura 33) [36,39].

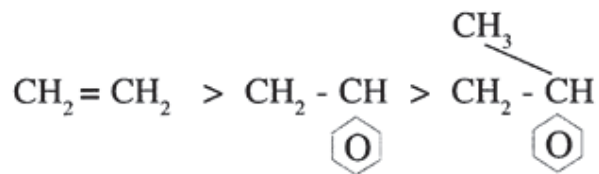


Figura 33. União de substituintes na cadeia principal [39].

b) Reações sem ruptura da cadeia principal

Muitos polímeros, ao serem aquecidos, podem experimentar reações na sua cadeia principal, nas quais os substituintes são eliminados, criando produtos mais estáveis (Figura 34) [39].

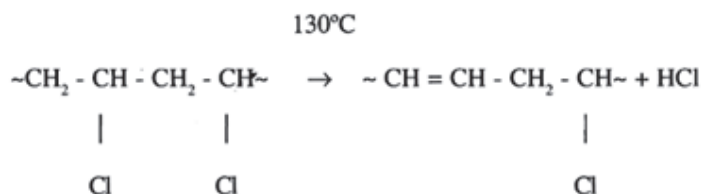


Figura 34. Reação sem ruptura da cadeia principal [39].

Uma consequência da degradação térmica em alguns polímeros é que eles podem experimentar reações químicas que permitam a geração de gases voláteis [7].

3.5.2.2.

Degradação Mecânica

Este tipo de degradação está relacionado aos efeitos macroscópicos que levam à fratura e deformação pela aplicação de forças, assim como às mudanças químicas induzidas pelos esforços mecânicos. Neste processo as rupturas das uniões na cadeia principal, podem dar-se durante a produção do polímero ou durante sua vida útil. Por exemplo, durante o serviço do polímero reticulado de alta massa molecular e/ou com cadeias orientadas ocorre a ruptura das ligações primárias sob condições de fadiga, gerando a falha na peça [37,39].

3.5.2.3.

Degradação Química

A degradação química faz referência, aos processos que dano induzidos pela ação de reagentes químicos, assim como ácidos, bases, gases, solventes, água, óleos, etc. que entrem em contato com a estrutura molecular do polímero [37,39].

3.5.2.3.1.

Solvólise

Esse fenômeno é gerado pela ação de reações químicas devido à presença de água, ácidos e bases fortes; além disso pode ocorrer como resultado de uma interação física entre o polímero e o líquido. O polímero pode inchar e depois dissolver, ou ocorrerem os dois fenômenos ao mesmo tempo, ainda que a estrutura molecular do polímero fique intacta [36,37,39].

Quando se trata de água como solvente, o processo se denomina hidrólise. Nesse processo ocorre, principalmente, a ruptura das ligações C-X da cadeia molecular, onde X é um dos átomos diferentes do carbono (O₂, N, P, S, H ou grupos halogenados) [37].

A hidrólise é um processo de difusão, que ataca lentamente os materiais. Em alguns casos as reações ocorrem na superfície, sendo dependente da capacidade do material em absorver água; podendo gerar decomposição do material em fragmentos (Figura 35) [37].



Figura 35. Representação esquemática da difusão de um líquido dentro de um polímero [35].

A difusão de um solvente no polímero depende de vários fatores:

a) Morfologia do polímero

A difusão está relacionada com o espaço livre do polímero. Ou seja, diminui com o grau de cristalinidade do polímero [35].

b) Polaridade da cadeia polimérica

Está relacionada com a assimetria da estrutura molecular. Um polímero polar tem um esqueleto químico assimétrico que induz uma porcentagem de volume livre considerável. Assim, os polímeros polares são mais sensíveis ao fenômeno de difusão de um líquido que os polímeros apolares, caracterizados por uma estrutura simétrica e um volume livre reduzido [35].

c) Interação líquido-polímero

A interação entre um polímero e um líquido pode ser estimada pela equação de Flory-Huggins:

$$\chi_{sp} = \frac{V}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 + \chi_s \dots \dots \dots (3.28)$$

Onde;

χ_{sp} : Coeficiente de interação que traduz a afinidade de um polímero (P) com um solvente (S).

V : Volume molar do solvente.

R : Constante dos gases.

T : Temperatura (K).

δ_s : Parâmetro de solubilidade do solvente.

δ_p : Parâmetro de solubilidade do polímero.

χ_s : termo de entropia ($\sim 0,34$).

A equação de Flory-Huggins mostra que o coeficiente de interação depende principalmente da diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero. Então, se a diferença entre os parâmetros é pequena, a afinidade líquido-polímero será alta e o fenômeno de difusão do líquido dentro da matriz polimérica será favorecido. Por outro lado se a diferença $|\delta_s - \delta_p| \gg 0$, a difusão será reduzida [35].

Os polímeros que contêm cristalitos, como o PEAD, são muito mais resistentes à interação física com os solventes, porém em altas temperaturas podem ser solubilizados [37].

3.5.2.3.2.

Oxidação

A degradação por oxidação se refere à deterioração dos polímeros pela ação principal do oxigênio molecular e de gases atmosféricos. Dentro destes processos se destaca como os mais comuns a ação do oxigênio em combinação com a temperatura (termooxidação) e com a radiação solar (foto-oxidação). O aumento da temperatura e da energia da radiação podem catalisar a degradação do polímero [36,37,39].

A oxidação dos polímeros depende em primeiro lugar da sua estrutura química. Os grupos químicos mais suscetíveis aos processos oxidativos são os insaturados ou com ligações duplas, presentes na maioria dos elastômeros. Por outro lado, as estruturas saturadas apresentam maior resistência à oxidação, assim como o polietileno, poliestireno e o poliisobutileno que não são oxidados a temperatura ambiente pelo oxigênio presente na atmosfera [39].

Outro fator determinante nos processos de oxidação é a temperatura de transição vítrea (T_g). Se a T_g está muito acima da temperatura ambiente, a oxidação será muito pequena, já que os deslocamentos moleculares estão congelados, o que dificulta a propagação das espécies oxidativas. No entanto, se a T_g está muito abaixo da temperatura ambiente as cadeias moleculares têm maior mobilidade, favorecendo a difusão do oxigênio no interior do material e a propagação das reações oxidativas [39].

Na prática o fenômeno de oxidação pode ser identificado de duas formas:

a) Oxidação direta

Consiste nas reações sob condições de operação leves. Por exemplo, as reações que são espontâneas, que ocorrem a temperatura ambiente e só em um passo, pelo contato com grupos funcionais com íons metálicos como com o ácido sulfúrico. Na prática este tipo de oxidação não é de muita importância [37].

b) Auto-oxidação

No ambiente a presença do oxigênio é muito importante para os processos de degradação. O processo de auto-oxidação começa com a cisão, graças a algum mecanismo que forneça a produção de radicais livres, como a luz UV, raios gama, tensões mecânicas ou elétricas (Figura 36). Além disso, se o polímero contém algum tipo de impurezas como peróxidos, compostos oxigenados ou impurezas metálicas que podem contribuir e catalisar de forma significativa na iniciação e durante o processo de deterioração do polímero [37].

Após de produzir radicais livres, criam-se também pontos reativos, nos quais podem-se introduzir com maior facilidade espécies químicas como o oxigênio e/ou ao mesmo tempo oxigênio molecular ao longo da cadeia, permitindo se formar produtos de baixo peso molecular muito instáveis (peróxidos ou hidroperóxidos), que podem contribuir com reações adicionais. Essa etapa se denomina propagação. Finalmente, na etapa de terminação, os produtos gerados na propagação podem reagir entre si produzindo grupos estáveis. (Figura 36) [36,37].

O processo de degradação por oxidação, reduz as propriedades físicas e mecânicas pois, com o avanço do processo, o polímero experimenta uma diminuição do peso molecular e perda da cor [37]. Cabe ressaltar que quando se cria o peróxido (-O-O-) ou os hidroperóxidos (-O-OH), a partir de carbono (C) terciário, podem ser gerados grupos cromóforos. Por exemplo, as carbonilas (C=O), são as responsáveis pelo amarelamento do polímero [36].

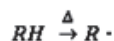
INICIAÇÃO**PROPAGAÇÃO****TERMINAÇÃO**

Figura 36. Representação esquemática o processo de oxidação dos polímeros.

3.5.2.4.**Degradação por Radiação Ultravioleta (UV)**

Também chamado de processo de fotodegradação. A radiação UV é a parte da radiação solar responsável pela iniciação dos processos de deterioração nos polímeros. A magnitude da degradação, induzida pela luz solar é dependente do comprimento de onda dentro da faixa UV, do tempo de exposição, assim como da capacidade do material para absorver a radiação, pois a energia desta, pode ser suficiente para romper ligações químicas gerando a degradação do polímero.

A luz possui um comprimento de onda entre 400 – 750 nm e seu conteúdo energético encontra-se no intervalo de 298 a 159 kJ/mol, respectivamente. Por isso a radiação UV ($\lambda < 400$ nm) é mais energética do que a radiação gerada pela luz visível [36].

As reações promovidas pela luz solar podem ser fotolíticas e fotoquímicas. As primeiras são provocadas pelo excesso de luz. Para que uma reação fotolítica tenha lugar, precisa-se de uma radiação com um alto nível de energia, que seja suficientemente alto para gerar rupturas

nas ligações da cadeia do polímero. Porém, os plásticos já processados podem já ter sofrido degradações de tipo térmicas ou mecânicas, as quais podem criar espécies instáveis como a união (O–O) ou espécies cromóforas como (C=O), que são absorventes da radiação eletromagnética, e transferir a energia absorvida para outras uniões da estrutura principal como por exemplo a C-H e gerar sua ruptura [36].

As reações fotoquímicas resultam da ação combinada com um reagente químico. Estas reações são mais frequentes, devido a que o mecanismo pelo qual ocorrem dá-se em etapas (processo de oxidação, Figura 36). Tratam-se, assim, de mudanças iniciadas da exposição prolongada à luz solar e à intervenção de um reagente químico, como o oxigênio (foto-oxidação). As energias para que este processo ocorra são mais baixas do que as necessárias para o processo fotolítico, implicando na degradação pela radiação da luz visível [36].