

5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.

Caracterização do PEAD Original

5.1.1.

Caracterização Mecânica

Com o objetivo de ter uma referência a fim de fazer uma comparação direta com o PEAD exposto às diferentes condições de envelhecimento, o comportamento mecânico do PEAD original também foi avaliado à tração e à fluência.

Os corpos de prova foram submetidos à tração até a ruptura e à fluência durante 5 horas, tendo sido possível construir as curvas de tensão vs deformação (Figura 49) e de deformação vs tempo (Figura 50), respectivamente. Os valores médios das propriedades de interesse foram obtidos pela média de 5 corpos de prova. Esses valores são apresentados na Tabela 5 para o ensaio de tração.

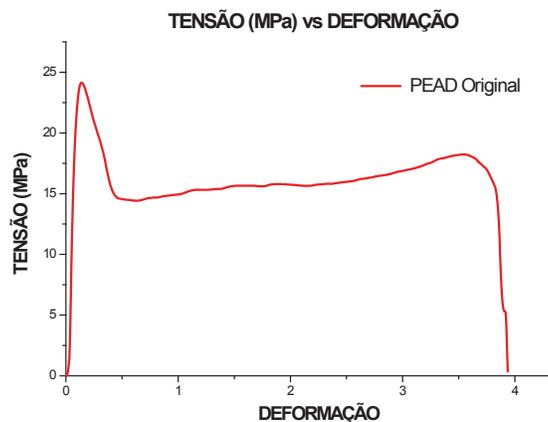


Figura 49. Curva de Tensão (MPa) vs Deformação (mm/mm) para o PEAD original.

Pode-se observar que o PEAD original tem uma tensão de escoamento de 24 MPa, com módulo de elasticidade de 408 MPa, apresentando também uma alta ductilidade, já que atingiu uma deformação até a ruptura de 352%. Segundo a literatura, o PEAD tem um limite de escoamento entre 18 – 31 MPa [22] um módulo de Young entre 700 – 1400 Mpa [7,41], uma tensão de ruptura entre 22,1 – 31 MPa e uma deformação até a ruptura na faixa de 10 – 1500 [22].

Tabela 5. Propriedades mecânicas do PEAD original.

	VALOR	DESV.PADRÃO
Tensão de Escoamento (MPa)	24,13	0,21
Módulo de Young (MPa)	408,39	44,24
Tensão na Ruptura (MPa)	18,02	1,07
Deformação até a Ruptura (%)	352	0,73

É importante ressaltar que o módulo de Young do PEAD original ficou fora do intervalo que a literatura tem estabelecido. Esse comportamento pode ser atribuído à rigidez do equipamento utilizado durante o ensaio de tração, por isso foi necessário corrigir esse valor. Chaves D. [7] menciona a interação entre a máquina – corpo de prova durante o ensaio de tração, onde estabelece que é possível determinar o módulo de Young do PEAD original mediante um ajuste linear para compensar a flexibilidade (compliância) do equipamento, conforme descrito em seu trabalho. Portanto, tendo em conta o ajuste proposto por Chaves [7] para o equipamento utilizado nesse trabalho, o valor do módulo de Young corrigido do PEAD original foi de 807,7 MPa, valor aceitável dentro da faixa apresentada na literatura.

Na Figura 50, se apresenta o gráfico da fluência do PEAD original para as tensões constantes de 3, 6 e 7 MPa, onde é notável o aumento da deformação inicial com o aumento da tensão aplicada. Os valores obtidos de taxa de deformação e deformação inicial estão listados na Tabela 6. Esse aumento da deformação deve-se ao fato de que no momento em que é aplicada a carga, as cadeias do PEAD da fase amorfa, começam a se alongar ou a desemaranhar [8,9,27,28], como

apresentado na Figura 51. Essas cadeias suportam assim quase a totalidade da carga, o que acarreta uma maior deformação instantânea e, também, um aumento da taxa de deformação em função do tempo de aplicação da carga. Além disso, na temperatura ambiente o PEAD encontra-se na região de comportamento borrachoso, pois a temperatura de transição vítrea é menor do que a temperatura ambiente ($T_g < T_{amb}$), o que contribui a que quanto maior for a tensão aplicada, maior será a mobilidade segmental [42].

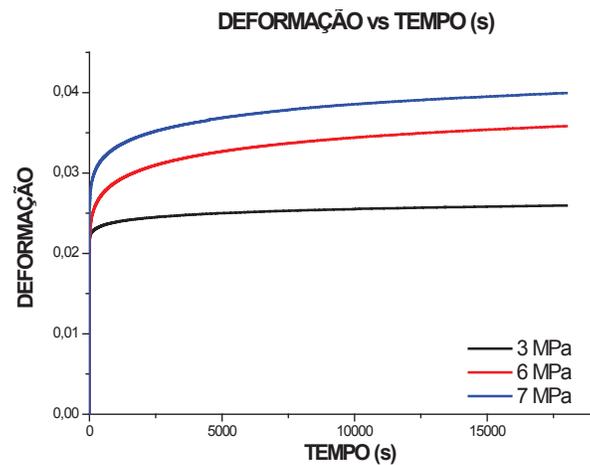


Figura 50. Curva do ensaio de fluência para tensões de 3, 6 e 7 MPa no PEAD original.

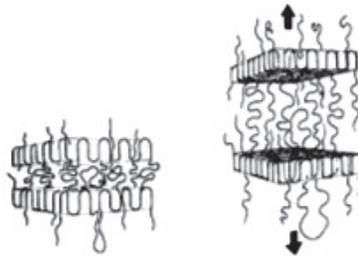


Figura 51. Esquema do processo de deformação na fluência do PEAD original [8].

A partir dos modelos viscoelásticos, foi simulado e avaliado o comportamento à fluência do PEAD nas tensões aplicadas de 3, 6 e 7 MPa (Figura 52a, b e c, respectivamente), utilizando o ajuste numérico por regressão não-linear associado com o método dos mínimos quadrados.

Foram avaliados os modelos do sólido linear padrão (3 parâmetros) e o modelo de 4 parâmetros, e conseguiu-se estabelecer que o modelo dos 4 parâmetros foi aquele que matematicamente melhor se assemelhou ao comportamento experimental do PEAD. Essa conclusão foi baseada no fato de que se conseguiu sempre com o modelo de 4 parâmetros obter um maior coeficiente de correlação do que aquele obtido como o modelo de 3 parâmetros (Tabela 7).

Tabela 6. Valores comparativos do ensaio de fluência do PEAD original. Ajuste dos dados experimentais com o modelo de 4 parâmetros.

TENSÃO (MPa)	PEAD ORIGINAL - EXPERIMENTAL				PEAD MODELADO
	DEFORMAÇÃO INICIAL	DESV. PADRÃO	TAXA DE DEFORMAÇÃO	DESV, PADRÃO	TAXA DE DEFORMAÇÃO
3 MPa	2,2E-02	7E-04	6E-08	4E-09	7E08
6 MPa	2,4E-02	3E-03	2E-07	6,3E-08	2E-07
7 MPa	2,6E-02	1E-02	2E-07	4E-08	2E-07

A partir dos modelos viscoelásticos, foi simulado e avaliado o comportamento à fluência do PEAD nas tensões aplicadas de 3, 6 e 7 MPa (Figura 52a, b e c, respectivamente), utilizando o ajuste numérico por regressão não-linear associado com o método dos mínimos quadrados. Foram avaliados os modelos do sólido linear padrão (3 parâmetros) e o modelo de 4 parâmetros, e conseguiu-se estabelecer que o modelo dos 4 parâmetros foi aquele que matematicamente melhor se assemelhou ao comportamento experimental do PEAD. Essa conclusão foi baseada no fato de que se conseguiu sempre com o modelo de 4 parâmetros obter um maior coeficiente de correlação do que aquele obtido como o modelo de 3 parâmetros (Tabela 7).

O melhor ajuste do modelo de 4 parâmetros aos dados experimentais foi associado ao fato de que nesse modelo, conforme mostra a sua equação básica (3.27), existem tempos de relaxação diferentes, que indicam que o PEAD avaliado apresenta uma grande distribuição do peso molecular. De fato, tempos de relaxação menores

são característicos de cadeias com baixo peso molecular, enquanto maiores tempos de relaxação estão associados a cadeias de alto peso molecular [43]. A grande distribuição do peso molecular do PEAD avaliado foi confirmada de forma indireta pelos ensaios mecânicos feitos e pelo valor do índice de fluidez do polímero, o qual foi de 7,8 g/10 min [43,44,45]. Usando o modelo de 4 parâmetros foi possível prever de forma bastante satisfatória os valores experimentais para a taxa de deformação (Tabela 6).

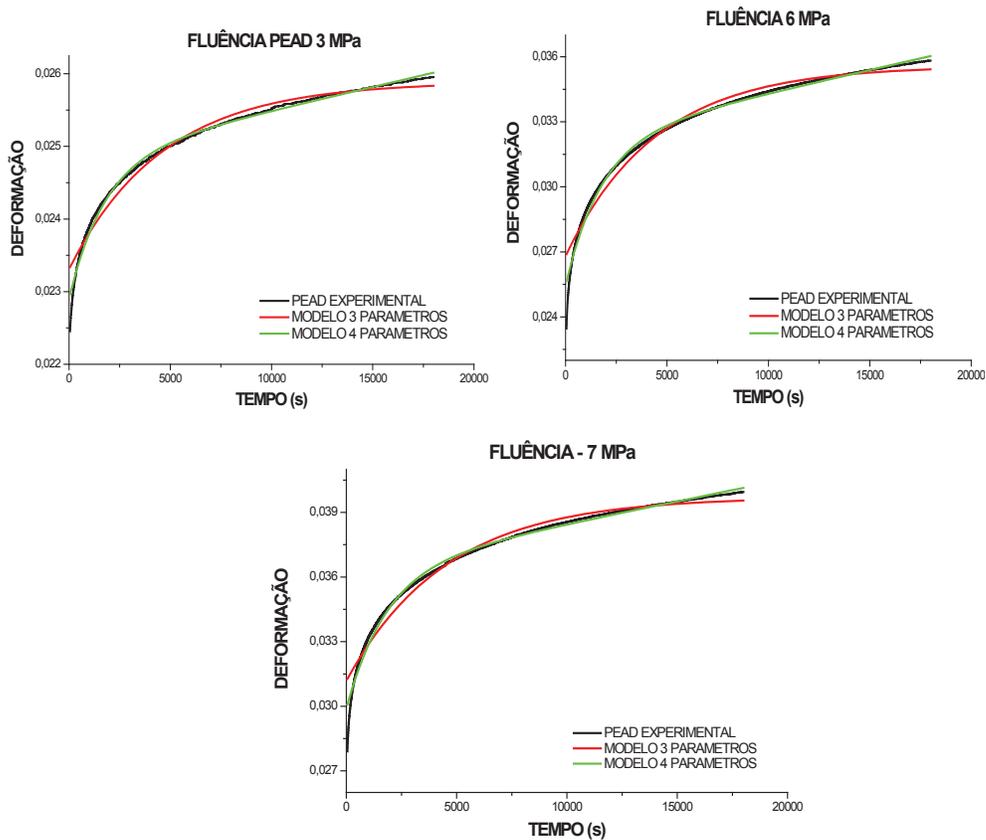


Figura 52. Modelagem da fluência do PEAD original para a) 3 MPa, b) 6 MPa e c) 7 MPa.

Tabela 7. Valores dos parâmetros obtidos dos modelos viscoelásticos aplicados à modelagem do comportamento à fluência do PEAD original.

	MODELO 4 PARAMETROS			MODELO 3 PARAMETROS		
	3 Mpa	6 MPa	7 Mpa	3 Mpa	6 MPa	7 MPa
r^2	0,995	0,995	0,995	0,98	0,981	0,98
N1 (MPa*s)	4,6E+10	2,9E+10	3,3E+10	-	-	-
R1 (MPa)	1,3E+05	2E+05	2,6E+05	1,3E+05	1,9E+05	2,6E+05
N2 (MPa*s)	2,8E+09	1,7E+09	1,9E+09	1,2E+06	3,2E+09	3,6E+09
R2 (MPa)	1,6E+06	9,3E+05	1E+06	5,4E+06	7E+05	8E+05

5.1.2.

Caracterização por DRX

Na Figura 53 estão apresentados os picos de interesse no difratograma do PEAD original. Pode-se observar que o polímero mostra três picos bastantes intensos, característicos da fase cristalina do PEAD, além de uma banda correspondente à fase amorfa entre os ângulos de 15 e 26°.

O pico de maior intensidade ($2\theta = 21,6^\circ$) corresponde ao plano (110) da estrutura ortorrômbica do PEAD; já os picos localizados em $2\theta = 24,0^\circ$ e $2\theta = 36,0^\circ$ correspondem, respectivamente aos planos (200) e (211). Esse resultado corrobora os resultados de trabalhos anteriores [7,45,46].

A partir do método de deconvolução gaussiana foi avaliado o grau de cristalinidade do PEAD original, como mostrado na Figura 54. A partir das análises das áreas dos picos cristalinos e da região amorfa determinou-se o grau de cristalinidade: 59,33%. No método de cálculo das áreas dos picos de interesse, conforme apresentado na Figura 54, obteve-se um coeficiente de correlação (r^2) de 0,992, que demonstra que o ajuste obtido foi bom.

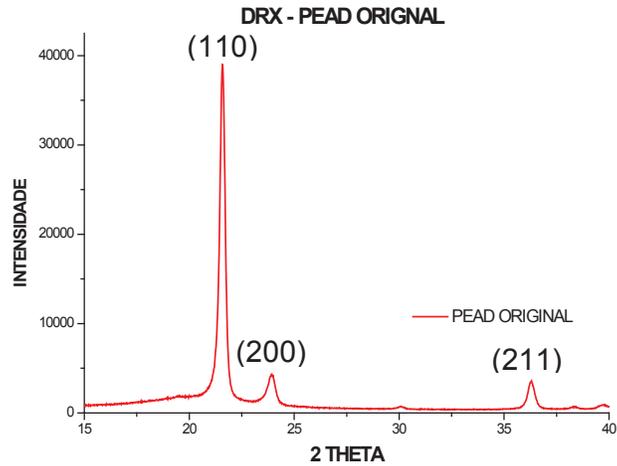


Figura 53. Difratograma do PEAD original.

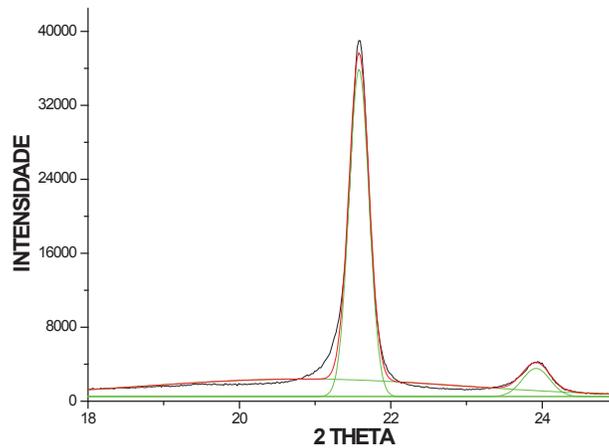


Figura 54. Deconvolução do difratograma do PEAD original.

5.1.3.

Caracterização Térmica

5.1.3.1.

Análise do DSC

Na Figura 55 encontra-se a curva do DSC do PEAD original, entre a temperatura de 50 e 170 °C, apresentando a transição de fusão, a partir da qual é possível estabelecer a temperatura e o calor de fusão. O PEAD empregado mostrou um pico endotérmico bastante pronunciado, sendo

determinada uma temperatura de fusão de 138,5 °C, com um calor de fusão de 188,5 J/g.

A partir do valor do calor de fusão, calculou-se a cristalinidade do PEAD como sendo de 65,25%. Entretanto, esse valor deve ser encarado apenas como uma referência, pois o método usado para gerar a linha base para cálculo do calor de fusão leva a desvios do valor final calculado.

Segundo a literatura [22], a faixa do grau de cristalinidade para o PEAD original deveria estar entre 62 e 82 %. Assim, para o PEAD original avaliado neste trabalho, obteve-se um valor adequado a partir deste ensaio.

Embora, o valor calculado a partir do ensaio de DRX seja menor que o limite inferior da faixa estabelecida pela literatura, isso foi atribuído ao fato de que comercialmente existem vários tipos de PEAD, os quais variam em função da fabricação, dos catalisadores utilizados e dos diferentes aditivos empregados. Todas essas variáveis podem gerar um grau de cristalinidade ligeiramente diferente. Outro fator a ser destacado é que ao realizar a deconvolução da curva DRX não foram considerados no cálculo da cristalinidade alguns picos muito pequenos [7], que podem contribuir na diferença entre os valores dos índices de cristalinidade medidos pelas duas técnicas.

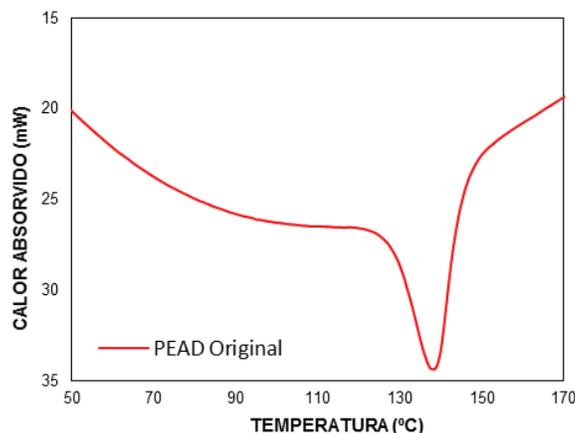


Figura 55. Curva do DSC do PEAD original.

Além desses aspectos, a diferença que existe nos valores da porcentagem de cristalinidade entre o ensaio DRX e o ensaio DSC, deve-se principalmente ao efeito da temperatura do ensaio. Como foi mencionado em trabalhos anteriores [7], [46], o ensaio DRX é realizado a temperatura ambiente e no ensaio de DSC a temperatura é variada em uma taxa de aquecimento pré-estabelecida (10 °C/min), o que leva a mudanças na estrutura do PEAD. A diferença encontrada concorda com os resultados obtidos nos trabalhos mencionados, onde, são reportados valores ao redor de 1 a 10%.

5.1.3.2.

Análise do TGA

Os resultados desse ensaio estão apresentados nas curvas termogravimétrica (TGA) e derivativa termogravimétrica (DTGA) nas Figura 56a e 56b, respectivamente. Na curva TGA (Figura 56a) pode-se observar que não houve mudança na massa até a temperatura de 373°C. A partir dessa temperatura observou-se o começo da perda de massa. Em torno de 425°C começou a perda brusca de massa e, até aproximadamente 500°C, houve uma perda de massa total de aproximadamente 96,54 % da massa devido à degradação do polímero. A partir da curva DTGA (Figura 56b) verifica-se que a temperatura da máxima taxa de perda de massa ou de degradação foi alcançada a 474,32°C.

É importante ressaltar que a partir dos 500°C o gráfico da TGA (Figura 56a), exibe um comportamento linear, ou seja, não houve perda de massa. Esses resíduos restantes no polímero são de aproximadamente 3,46%, equivalente a 0,182 mg de amostra utilizada. Essa pequena quantidade de resíduo estável é atribuída à provável presença no PEAD de pequenas quantidades de aditivos, como lubrificantes ou pigmentos inorgânicos [7,47].

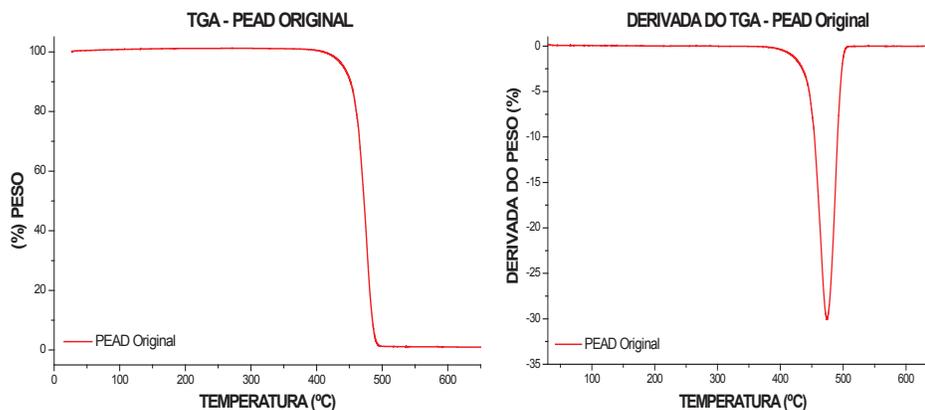


Figura 56. Resultado do ensaio da análise termogravimétrica do PEAD original, a) TGA e b) Derivada do TGA (DTGA).

5.1.4.

Caracterização Química

5.1.4.1.

Análise dos Espectros FTIR e RAMAN do PEAD original

Os espectros FTIR e RAMAN permitem de forma complementar caracterizar os grupos funcionais e, após o envelhecimento, visualizar as possíveis alterações ocorridas.

No caso do PEAD original (Figura 57), formado pela repetição do grupo funcional $-(CH_2)_n-$ se observam as bandas de absorvância características das ligações simples C-H e das ligações covalentes C-C. De fato, os espectros FTIR e RAMAN apresentam as diferentes bandas de absorção associadas aos três modos de vibração da ligação C-H, cujos valores dos números de onda se situam nas seguintes regiões: no modo “*stretching*” entre 2950 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} (IV) e 2926 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} (RAMAN); no modo pêndulo ou “*bending*” entre 1350 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} (IV) e entre 1400 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} (RAMAN); no modo torção ou “*rocking*” em 720 cm^{-1} e 730 cm^{-1} (IV) e no modo *twisting* entre 1295 e 1305 cm^{-1} (RAMAN). Por outro lado, a ligação C-C apresenta vibrações relevantes no modo “*stretching/bendig*” na banda de 1130 cm^{-1} e no modo

“*stretching*” na banda de 1061 cm^{-1} só no espectro RAMAN [2,7,48,49,50,51].

Cabe ressaltar que as bandas típicas do PEAD original avaliado, no seu espectro FTIR, são formadas por dois picos (Figura 57). Esse fenômeno deve-se ao meio circundante, que afeta a frequência de vibração. Desta forma, para o PEAD, cada pico representa uma configuração particular da ligação C-H, como se observa na Figura 58, onde uma das bandas (2) é típica das ligações dentro da cadeia polimérica, enquanto a outra ligação (1) corresponde às extremidades da cadeia [2].

É importante mencionar a presença de outros grupos funcionais no PEAD original no espectro FTIR. As bandas de 3200 cm^{-1} – 3700 cm^{-1} características ao grupo das hidroxilas (O-H), evidenciam a presença de umidade na amostra. As bandas entre 1550 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} , correspondem ao grupo das carbonilas (C=O) e etilenos (C=C) respectivamente, devido à possível termo-oxidação ou, ainda, possível reticulação do PEAD durante o processo de síntese e peletização na fábrica e/ou durante o processo de fabricação dos corpos de prova [2,7,48]. As bandas entre 910 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} no espectro FTIR e entre 1360 e 1400 cm^{-1} , no espectro RAMAN, correspondem aos grupos vinila, CH_3 com ramificação e peróxidos, respectivamente [49], indicando a possível degradação como já foi mencionado.

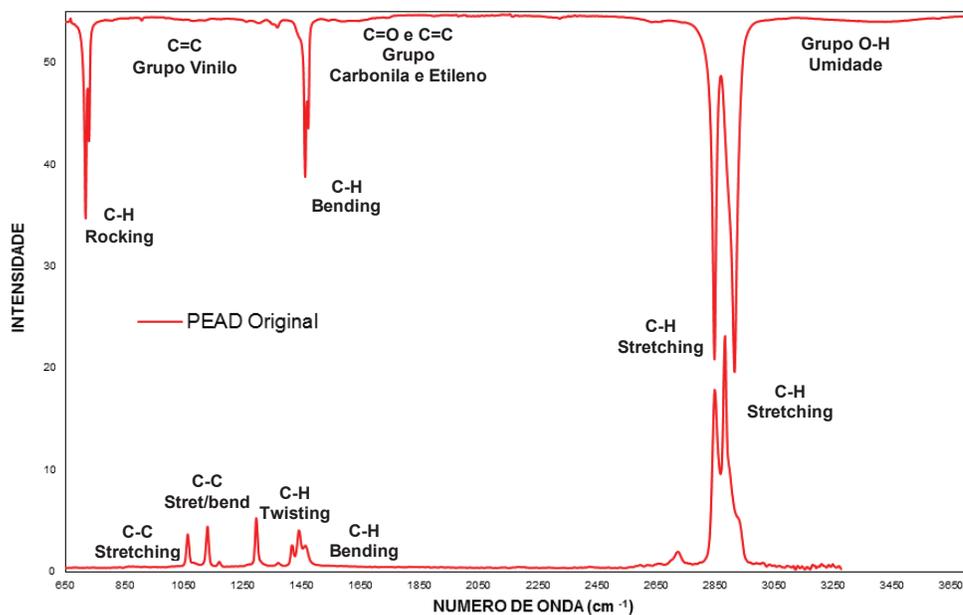


Figura 57. Espectro FTIR e RAMAN do PEAD original.

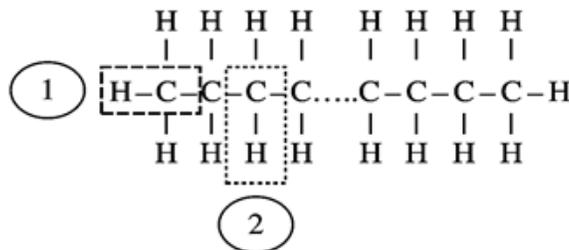


Figura 58. Representação esquemática das diferentes vibrações das ligações C-H do PEAD [2].

5.1.4.2.

Análise dos Espectros FTIR e RAMAN dos Óleos Originais

Os óleos utilizados como meios de submersão das amostras do PEAD também foram analisados pelas técnicas de FTIR e RAMAN, como se apresenta na Figura 59 e nos anexos 1 e 2, com o fim de identificar a possível presença de diferentes compostos orgânicos.

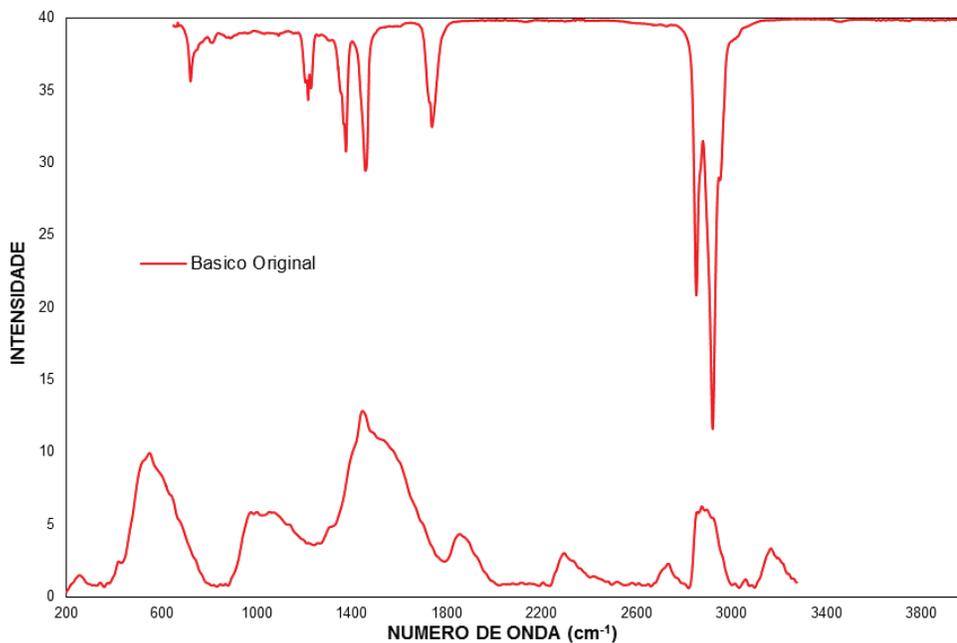


Figura 59. Espectro FTIR e RAMAN do Óleo Básico Original.

Pode se observar que o espectro FTIR (acima) do óleo Básico apresentado na Figura 59, apresenta um espectro muito semelhante dos óleos Exterram e Lubrax mostrados nos anexos 1 e 2 respectivamente. A principal diferença, com respeito ao óleo básico, encontra-se na presença de duas bandas, nas faixas entre 1160 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} e entre 1690 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} . Já no caso do espectro RAMAN (abaixo) o comportamento é muito semelhante; quer dizer os três óleos (Básico, Exterram e Lubrax) possuem as mesmas bandas, a diferença existe nas intensidades das mesmas, como se apresenta na Figura 59 e nos anexos 1 e 2, respectivamente.

As análises foram efetuadas dividindo tanto os espectros FTIR e RAMAN em faixas, o que permitiu efetuar a deconvolução das bandas principais mostradas na Figura 59 e nos anexos 1 e 2, evidenciando a sobreposição de bandas menores, como se apresenta nas 60, 61 e 62. Ou seja, os espectros são formados por várias bandas, que se sobrepõem umas com outras. A deconvolução permite, assim, estabelecer de uma forma mais precisa a presença de diferentes compostos, tais como orgânicos, sulfurados, nitrogenados e aromáticos.

As divisões das bandas principais, e comuns aos três óleos, do espectro FTIR, encontram-se nas Figura 60a, 60b e 60c. Pode-se visualizar na Figura 60a, a banda entre 700 cm^{-1} e 735 cm^{-1} , que corresponde à vibração em deformação da ligação NO_2 , de grupos dos carbo-nitratos, dos compostos organo-nitrogenados de estrutura $>\text{C}=\text{NO}_2^-$ [49]. Entre 720 cm^{-1} e 755 cm^{-1} , encontra-se a vibração de átomos de hidrogênio adjacentes na posição 1,2 dos compostos aromáticos, provavelmente das piridinas com estrutura dos anéis heterolíticos; entre 660 cm^{-1} e 830 cm^{-1} observa-se a vibração no modo “stretching” da ligação $\text{C}-\text{Cl}_2$ dos compostos organo-cloretados de estrutura funcional (satu)- CHCl_2 [49]. Entre 790 cm^{-1} e 840 cm^{-1} ocorre a vibração da ligação $\text{C}-\text{C}$, do grupo dos alcanos de estrutura funcional $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ [49]. A banda entre 700 cm^{-1} e 900 cm^{-1} responde à vibração no modo “stretching” da ligação $\text{O}-\text{O}$ do grupo funcional $-\text{OCH}_3$ dos peróxidos e dos perácidos ($-\text{CO}-\text{OOH}$) do grupo das carbonilas. Ainda é possível observar, entre 835 cm^{-1} e 975 cm^{-1} , a vibração no modo “stretching”, da ligação $\text{N}-\text{S}$ do grupos das sulfuro-amidas de estrutura $-\text{SO}_2\text{NH}-$; a banda entre 905 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} é da ligação $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$, que vibra no modo “stretching” do grupo dos alquinos monosubstituídos de estrutura $-\text{C}\equiv\text{CH}$ [49]. Finalmente, entre 1085 cm^{-1} e 1105 cm^{-1} pode ocorrer vibração no modo “deformação” do grupo 1,3 benzeno, com estrutura funcional do aromático ($=\text{C}-\text{H}$) [49].

Da Figura 60b, foi possível identificar as bandas entre 1325 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} , que correspondem à vibração no modo “stretching” da ligação $\text{P}=\text{N}$ dos compostos organo-fosforados aromáticos de estrutura $(\text{RO}_3)\text{P}=\text{N}-\text{Ar}$ e $\text{R}(\text{RO})_2\text{P}=\text{N}-\text{Ar}$ [49]. Entre 1350 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} ocorre a vibração simétrica no modo “bending” da ligação $\text{C}-\text{H}_3$ do grupo dos alcanos de estrutura $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ e a banda entre 1410 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} corresponde à vibração assimétrica no modo “stretching” da ligação $\text{N}=\text{N}-\text{O}$ dos compostos azoxi com estrutura funcional $-\text{N} = \text{N}^+ - \text{O}^-$ [49].

Da Figura 60c, foi possível identificar a presença de compostos localizados nas bandas entre 2800 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} que correspondem à vibração no modo “stretching” da ligação $\text{C}-\text{H}$ do grupo dos aldeídos de estrutura funcional $-\text{CHO}$ [49]. Entre 2860 cm^{-1} e 2960 cm^{-1} ocorre a

vibração simétrica no modo “stretching” da ligação CH_3 do grupo dos acetatos de estrutura funcional $-\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ e a banda entre 2930 cm^{-1} e 2990 cm^{-1} é da vibração assimétrica no modo “stretching” das ligações CH_3 e CH_2 do grupos dos etilo-ésteres do grupo das carbonilas de estrutura funcional $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ [49].

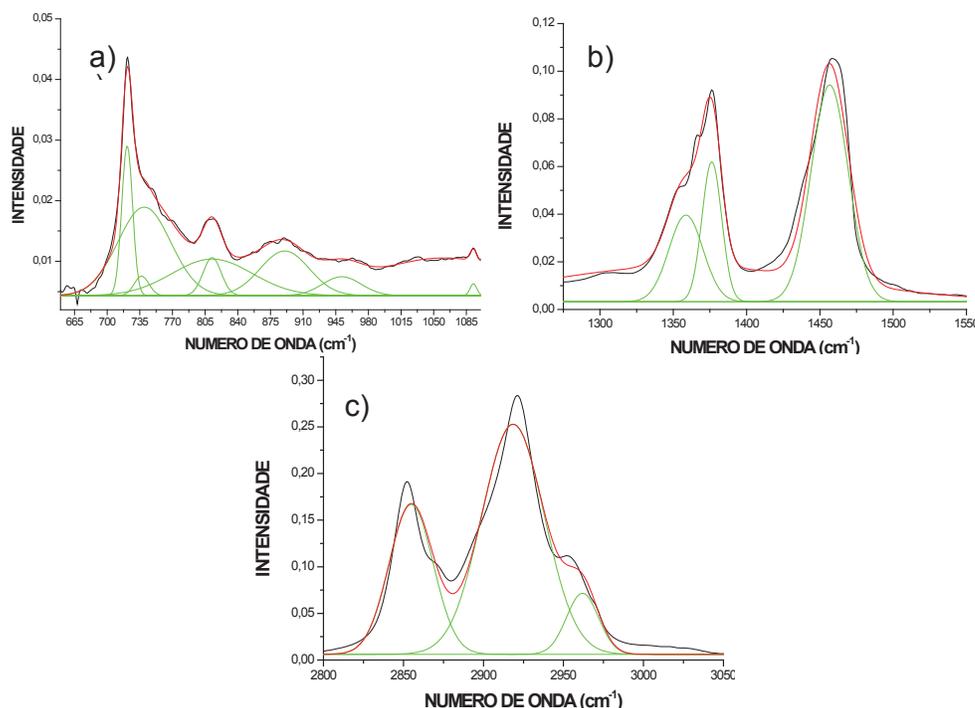


Figura 60. Deconvolução do espectro FTIR do óleo Básico, nas faixas de a) 650 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , b) 1250 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} e c) 2800 cm^{-1} e 3050 cm^{-1} .

No caso específico do óleo Básico, observou-se bandas diferentes no espectro FTIR em relação aos outros óleos, como já foi mencionado. Essas bandas estão mostradas nas Figura 61a e 13b, onde foi possível identificar diferentes grupos funcionais presentes. Na Figura 61a, encontram-se as bandas entre 1185 cm^{-1} e 1225 cm^{-1} , que correspondem à vibração no modo “stretching” da ligação $\text{C}=\text{S}$ do grupo dos ditio-ésteres da estrutura funcional $\text{R}-\text{CS}-\text{SR}$ dos compostos organo-sulfurados [49]. Entre 1210 cm^{-1} e 1225 cm^{-1} existem bandas que correspondem à vibração no modo “stretching” da ligação $\text{S}=\text{O}$ do grupo dos sulfitos cloroalquilos, do grupo dos sulfóxidos de estrutura funcional $>\text{S}=\text{O}$ e entre

1210 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} ocorre a vibração no modo “stretching” da ligação C-O-C do grupo aromático R-O-CO-O-NHR do grupos das carbonilas (C=O) [49].

Da Figura 61b, foi possível identificar as bandas localizadas entre 1670 cm^{-1} e 1775 cm^{-1} , que indicam a vibração no modo “stretching” da ligação C=O do grupo das hidroxilas. Entre 1700 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} há a vibração no modo “stretching” da ligação C=O, que provavelmente é das α -dicetonas de estrutura funcional $-\text{CO}-\text{CO}-$ ou do grupo dos ácidos carboxílicos de estrutura funcional $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2-\text{COOH}$ [49]. Entre 1775 cm^{-1} e 1820 cm^{-1} ocorre a vibração no modo “stretching” da ligação C=O do grupo dos diaril-carbonatos, do grupo das carbonilas [49].

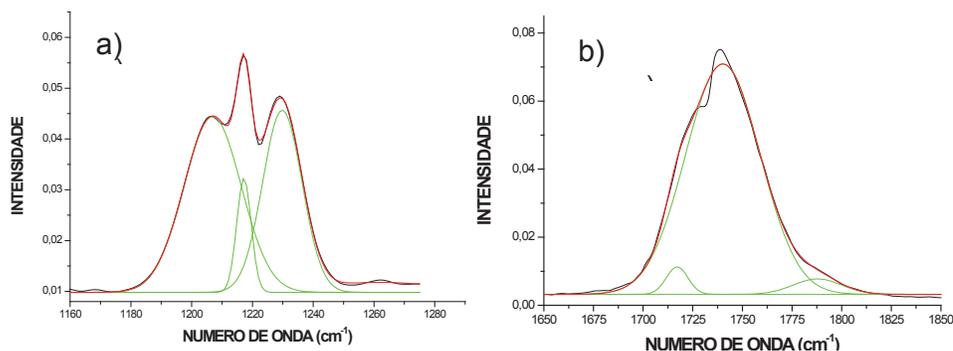


Figura 61. Deconvolução do espectro FTIR do óleo Básico, nas faixas de a) 1160 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} e b) 1650 cm^{-1} e 1850 cm^{-1} .

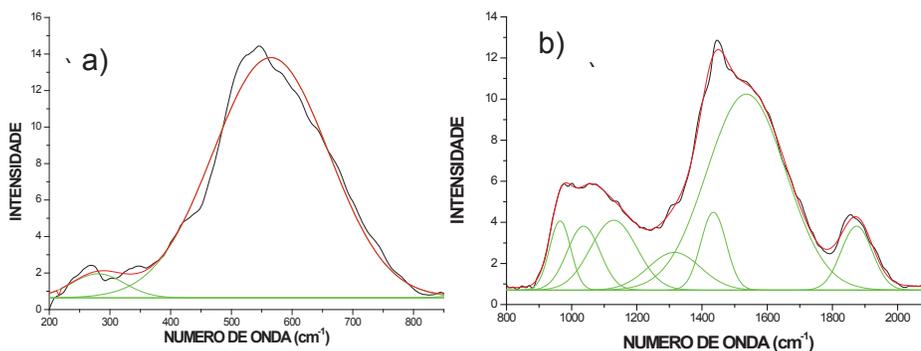
No caso do espectro RAMAN, as bandas foram localizadas e identificadas como mostrado nas Figura 62a, 62b e 62c. Na Figura 62a, encontram-se as bandas entre 210 cm^{-1} e 350 cm^{-1} , que correspondem à vibração no modo “stretching” da ligação C-N do grupos das aminas alifáticas primárias e a banda entre 245 cm^{-1} e 800 cm^{-1} que responde à vibração no modo “stretching” das ligações duplas dos grupos dos tiocetais de estrutura funcional [49]:



A partir da Figura 62b, foram identificadas as bandas entre 850 cm^{-1} – 1200 cm^{-1} , que correspondem à vibração no modo “stretching” da ligação O-C, do grupo dos metilo-ésteres, de estrutura funcional R-CO•OCH₃, do grupo das carbonilas [49]. Entre 900 cm^{-1} e 1290 cm^{-1} , ocorre a vibração-deformação no modo “stretching” da ligação C-H dos compostos aromáticos. Entre 900 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , pode ocorrer a vibração no modo “stretching” da ligação S-C-S dos diothalatos iônicos, de estrutura funcional:



Relativa ao grupo dos compostos sulfurados. Já a região entre 990 cm^{-1} e 1290 cm^{-1} , corresponde à vibração no modo “deformação” da ligação C-H dos compostos aromáticos e a banda entre 1120 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} corresponde à vibração simétrica no modo “stretching”, da ligação C=C=O, do grupo dos cetonas aromáticas, de estrutura >C=C=O [49]. A banda entre 1300 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , pode corresponder a dois possíveis compostos [49]. Uma possibilidade é a da vibração no modo de “deformação” da ligação O-H, do grupo dos álcoois. A outra probabilidade é essa banda corresponder à vibração “deformação”, da ligação C-H, dos compostos com anéis heterolíticos nitrogenados, como os quinolinos, isoquinolinos ou quinazolinos [49]. Por fim, a banda entre 1750 cm^{-1} e 2080 cm^{-1} responde a vibração no modo “stretching”, da ligação C-H dos compostos aromáticos homo-nucleares, com anéis heterolíticos, como os derivados das piridinas [49].



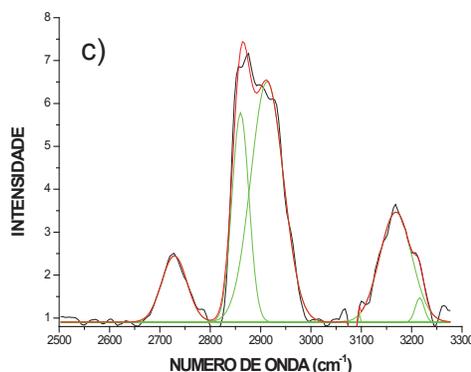


Figura 62. Deconvolução do espectro RAMAN do óleo Básico, nas faixas de a) 1160 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} e b) 1650 cm^{-1} e 1850 cm^{-1} .

Por último, da Figura 62c foi possível se identificar as bandas entre 2225 cm^{-1} e 2360 cm^{-1} , que correspondem à vibração no modo “stretching” da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ dos compostos das nitrilas coordenados aos íons metálicos ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow \text{M}$); entre 2650 cm^{-1} e 2745 cm^{-1} as bandas correspondem à vibração no modo “stretching” da ligação C-H do grupo dos aldeídos de estrutura funcional $-\text{CHO}$ do grupo das carbonilas; entre 2800 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} correspondem à vibração simétrica no modo “stretching” da ligações CH_2 do grupo das amins e iminas hidro-aldeídos de estrutura funcional $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ [49]. Finalmente, entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} as bandas pode corresponder à vibração no modo “stretching” da ligação C-H do grupo dos alcanos residuais, que podem estar ligados com íons metálicos ou halogêneos (Cl, Br e I) e entre 3100 cm^{-1} e 3280 cm^{-1} as bandas identificadas correspondem à vibração no modo “stretching”, da ligação N-H do grupos das tioamidas secundárias, dos compostos organo-sulfurados que contém a ligação $\text{C}=\text{S}$ e entre 3200 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} ocorre a vibração simétrica no modo “stretching”, da ligação N-H do grupo das ureas ou uretanos, com estruturas funcionais $-\text{NHCONH}_2$, $>\text{NCONH}_2$ ou $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{O}-$ [49].

A partir da identificação aproximada dos grupos funcionais presentes nos diferentes óleos, a partir dos espectros FTIR e RAMAN, se pode estabelecer que os três óleos são de natureza química aromática. Além disso, mediante as demais bandas que apresenta o óleo básico com

respeito aos outros óleos, fica evidenciado que esse óleo é mais oxidado e sulfurado.

5.2.

Caracterização do PEAD Envelhecido em Água a 50 °C, por 1 Semana e sob Pressões Atmosférica, 7 e 14 bar

5.2.1.

Caracterização Mecânica

5.2.1.1.

Propriedades à Tração

A Figura 63 mostra os resultados dos ensaios de tração do PEAD envelhecido na água, a 50 °C, em diferentes pressões (atmosférica, 7 e 14 bar) após 1 semana de imersão. Pode-se observar na Figura 63a, que o valor do limite de escoamento mostra uma ligeira tendência a aumentar com o aumento da pressão aplicada, mas estatisticamente os valores médios obtidos são iguais. Pelos dados da Figura 63a, observa-se que a temperatura foi a variável que mais afetou o valor do limite de escoamento. Já o valor do módulo de Young foi afetado tanto pela temperatura quanto pela pressão. O efeito da pressão foi, entretanto, mais relevante. Porém, é importante ressaltar que para as maiores pressões a tendência do valor do módulo de Young foi permanecer constante (Figura 63b). No caso da deformação máxima (Figura 63c), não houve alteração relevante com o aumento da pressão no tempo de envelhecimento analisado.

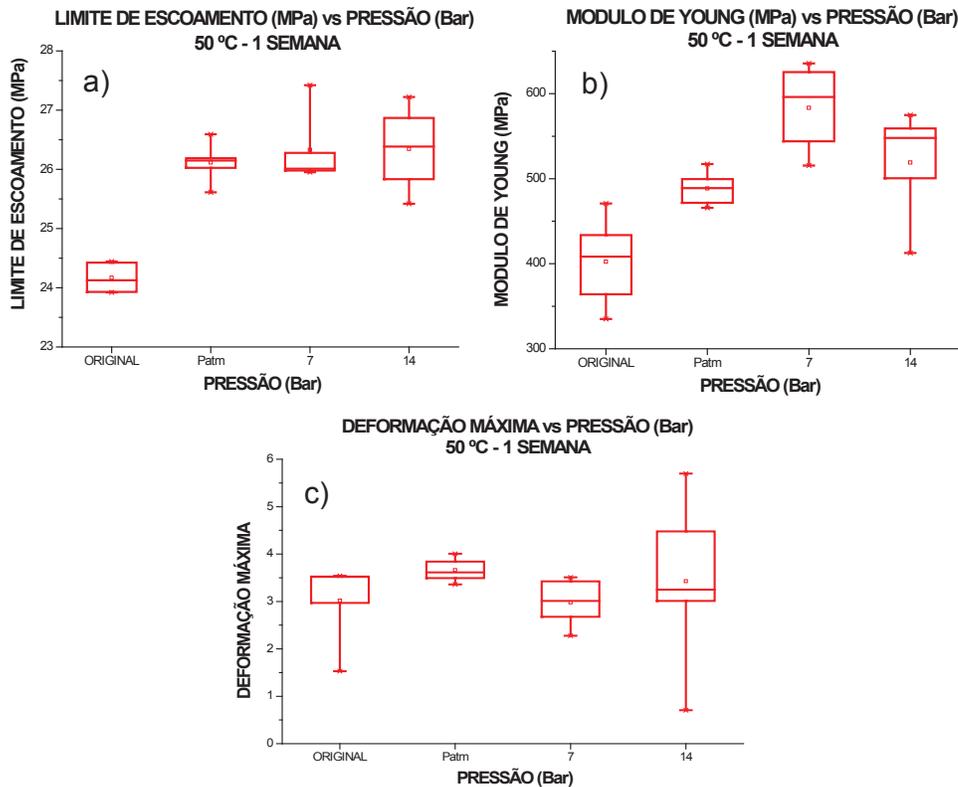


Figura 63. Resultados dos Ensaio de Tração em Função da Pressão (bar) a) Limite de escoamento (MPa), b) Módulo de Elasticidade (MPa) e c) Deformação Máxima.

O PEAD é um polímero que possui uma estrutura esferulítica, onde a mobilidade molecular, especialmente nas regiões amorfas, é fortemente influenciada pelo volume livre disponível [52]. Em relação ao limite de escoamento (Figura 63a), observa-se que o comportamento do polímero é influenciado principalmente pela temperatura. Esse comportamento ocorre porque a aplicação de energia térmica leva à expansão do polímero, o que permite que seu volume livre aumente e seja ocupado pela água [53].

A presença de água no PEAD tem um papel importante, já que contribui para a formação e transporte de cargas espaciais, geradas por íons presentes na água, além da possível ionização de impurezas, tais como resíduos do catalizador utilizado na produção do polímero. A água pode ainda promover um aumento do número de ligações secundárias (dipolo-dipolo) entre as cadeias, o que pode contribuir também ao aumento do limite de escoamento [53]. A temperatura contribui à movimentação das cargas espaciais e das cadeias poliméricas, o que

auxilia na interação entre elas e pode facilitar o aumento da densidade de ligações secundárias.

Se há aumento dessa interação intermolecular, pode-se esperar que haja redução do índice de fluidez, o que de fato foi observado (Figura 64). Porém, seria esperado haver também um aumento da cristalinidade do polímero, mas isso não foi observado (Tabela 8). Deve-se ressaltar, entretanto, que conforme discutido no item 5.3.1.3 há certo grau de incerteza na determinação do índice de cristalinidade empregando a técnica de DRX e, portanto, variações pequenas de valor podem não ser claramente identificadas, principalmente se as alterações no espectro de R-X ocorrerem para ângulos de Bragg maiores, cujas contribuições foram mascaradas pela técnica de deconvolução usada.

O aumento do módulo de elasticidade (Figura 63b) com o aumento da pressão é um comportamento característico de polímeros semi-cristalinos como o PEAD e pode estar relacionado ao empacotamento da fase amorfa devido ao efeito da pressão, o que irá restringir a capacidade de deformação do polímero [11,54]. Porém, é preciso ressaltar que com o aumento da pressão as estruturas esferulíticas não apresentam mudanças no seu tamanho/morfologia [54].

Tabela 8. Grau de cristalinidade do PEAD envelhecido na água, a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ Semana e pressões atmosférica, 7 e 14 bar, calculado pelo método DRX.

	% Amorfa	% Cristalina	r^2
Original	40,87	59,13	0,99
P atm	41,65	58,35	0,99
7 Bar	41,13	58,87	0,99
14 Bar	43,23	56,77	0,99

Como os valores do limite de escoamento são muito próximos para os corpos de prova envelhecidos nas diferentes pressões (Figura 63a) a diferença observada para o módulo de elasticidade é devida à deformação elástica, que apresentou diminuição até o escoamento. De fato, o empacotamento devido à pressão e o aumento de interações entre dipolos e cargas espaciais vão restringir a mobilidade das regiões amorfas

e reduzir a ductilidade do polímero [11,53].

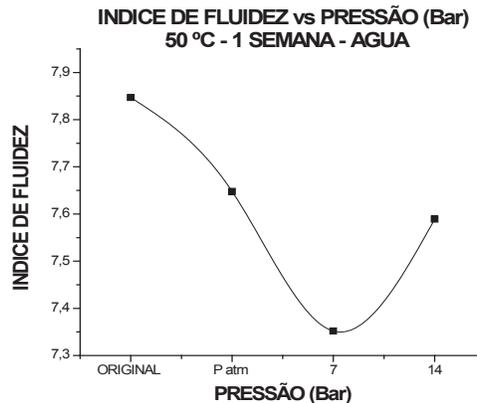


Figura 64. Índice de fluidez do PEAD envelhecido a em água, a 50 °C, 1 semana e pressões atmosférica, 7 e 14 bar.

Cabe ressaltar que no envelhecimento à pressão atmosférica, o polímero apresentou um menor módulo em relação aos valores sob 7 e 14 bar, mas esse valor foi superior ao do material original. Esse comportamento está de acordo com a discussão anterior – menor pressão, maior mobilidade molecular – e mostra a influência do efeito combinado dos dois agentes de envelhecimento – temperatura e pressão – no comportamento à tração do PEAD após imersão em água a 50°C [52,54].

5.2.1.2.

Propriedades à Fluência

Os resultados dos ensaios de fluência estão mostrados na Figura 65 e na Tabela 9. Como pode ser observado na Figura 65a, o valor da taxa de deformação estacionária aumenta apreciavelmente com o aumento da pressão, porém não foi observado variação em função do aumento do valor da pressão aplicada de 7 bar para 14 bar, para o tempo de envelhecimento de uma semana.

No caso da deformação instantânea (Figura 65b), houve tendência a um ligeiro aumento do valor médio com o aumento da pressão, mas os

valores são estatisticamente iguais

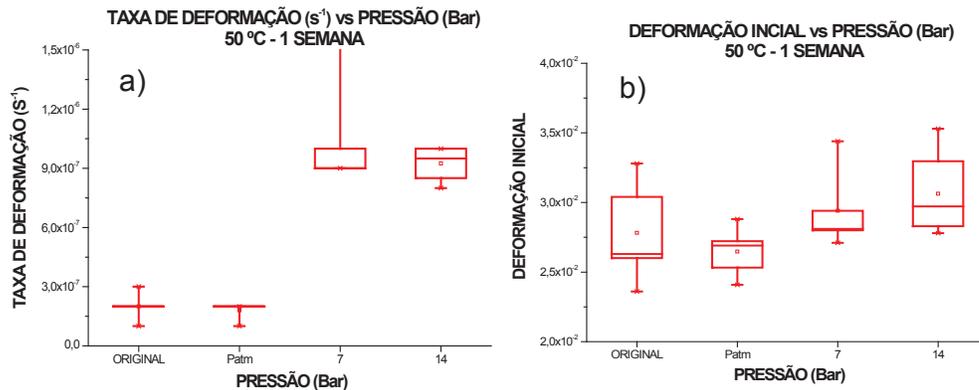


Figura 65. Resultados dos ensaios de fluência em função da pressão (bar) a) Taxa de deformação (s⁻¹) e b) Deformação inicial.

Tabela 9. Componentes do modelo de 4 parâmetros do PEAD original e envelhecido na água a 50°C, 1 Semana e a pressões atmosférica, 7 e 14 Bar. Tensão aplicada de 6 MPa.

Tempo (1 Semana)	r ²	η ₁ (MPa *s)	E ₁ (MPa)	η ₂ (MPa *s)	E ₂ (MPa)	Taxa de deformação (s ⁻¹)
Original	0,995	2,9E+10	2E+05	1,7E+09	9,3E+05	2E-07
P atm	0,994	3,2E+10	1,9E+05	1,3E+09	8,4E+05	2E-07
7 Bar	0,995	4,9E+09	2,1E+05	3,4E+08	9,7E+05	1E-06
14 Bar	0,992	5,6E+09	2,5E+05	2,7E+08	9,5E+05	1E-06

O comportamento geral do PEAD sob fluência mostrou claramente o efeito da componente viscosa sobre a resposta mecânica do polímero. Ou seja, houve aumento da taxa de deformação estacionária devido a aplicação de pressão, enquanto a deformação instantânea inicial não apresentou variação estatisticamente significativa.

A taxa de deformação reflete a facilidade do polímero se deformar em um certo tempo. Do ponto de vista molecular consiste em quanto vão se deslocar as cadeias poliméricas em um determinado tempo. Assim, o aumento da taxa de deformação implica que o material está se deformando mais em menos tempo. O aumento da taxa de deformação em relação ao PEAD original quando o envelhecimento é feito sob

pressão a 50°C (Figura 65a) ocorre, provavelmente, pela presença de água que se difundiu para o interior do PEAD. Como já foi mencionado, as moléculas de água atuam como lubrificante entre as cadeias e a sua difusão para o interior do polímero é maximizada pelo efeito combinado da pressão e da temperatura [52].

Entretanto, conforme mostrado na Figura 65a, o efeito da pressão é preponderante no mecanismo de fluência, pois quando o envelhecimento foi realizado à pressão atmosférica, não houve aumento da taxa de deformação em relação ao polímero original. A temperatura favorece a mobilidade das cadeias moleculares e permite que a difusão, especialmente no volume livre na fase amorfa, aumente. Somado a isso, o efeito da pressão contribui na entrada de maior quantidade de água no material através da superfície [55,56,57].

A água presente no PEAD gera a chamada plastificação, que permite maior deformação sob cargas constantes. A plastificação permite a relaxação das moléculas, afetando de forma prejudicial a coesão entre as cadeias vizinhas, atuando como um lubrificante entre elas e permitindo, portanto, que haja maior deformação em menor tempo [58].

O modelo que melhor se ajustou ao comportamento experimental à fluência do PEAD envelhecido foi ~~com~~ o dos 4 parâmetros. Com esse modelo numérico conseguiu-se obter um ajuste bastante considerável (r^2) para todas as condições experimentais analisadas, como se apresenta na Tabela 9. Além disso, a modelagem forneceu os valores numéricos dos parâmetros contidos no modelo (Tabela 9) para todas as condições de envelhecimento avaliadas. Com os valores desses parâmetros pode-se relacionar os fenômenos envolvidos no comportamento à fluência do PEAD envelhecido.

No modelo dos 4 parâmetros, a deformação elástica instantânea está regida pela componente de Maxwell e o fluxo viscoso pelos termos do modelo de Kelvin-Voight [27]. Portanto, a partir dos valores obtidos para E_1 (constante elástica) e η_1 (viscosidade) apresentados na Tabela 9, que correspondem à componente de Maxwell do modelo aplicado, pode-se observar, que η_1 apresenta uma queda de cerca de uma ordem de

grandeza com o aumento da pressão, enquanto E_1 não apresentou alteração considerável. Ou seja, a viscosidade do PEAD está sendo mais afetada pelo efeito da pressão no carregamento instantâneo. Esse comportamento pode ser relacionado com a tendência de aumento da deformação instantânea do PEAD com o aumento da pressão (Figura 65b).

Os parâmetros de E_2 (constante elástica) e η_2 (viscosidade) da Tabela 9, correspondem à componente de Kelvin-Voight do modelo aplicado, e estão relacionados com o fluxo viscoso do polímero. Ou seja, com a taxa de deformação. Os valores determinados apresentam um comportamento semelhante ao do componente de Maxwell. Assim, η_2 mostra uma queda grande, enquanto E_2 permanece praticamente constante com o aumento da pressão. Esses valores novamente indicam que o PEAD está se tornando mais fluido sob carga constante, mostrando, assim, aumento da taxa de deformação com o aumento da pressão. O efeito da pressão se sobrepõe, nesse caso, ao efeito da temperatura.

Esse comportamento se adequa melhor aos resultados mostrados na Tabela 4 em relação ao índice de cristalinidade, pois o aumento do fluxo viscoso pode ser relacionado ao aumento da fase amorfa. Esse efeito irá acarretar no aumento da taxa de deformação [17,59].

5.2.2.

Caracterização por DRX

A partir dos resultados do DRX do PEAD envelhecido nas diferentes pressões mencionadas, foi construído o difratograma com os picos de maior interesse na faixa entre: 2θ : 15 – 40° (Figura 66). De forma geral os picos de interesse, correspondentes aos planos (110), (200) e (211) da fase cristalina das amostras envelhecidas, apresentam uma pequena mudança na posição do ângulo de Bragg (2θ) com respeito ao pico maior, correspondente ao plano (110), em relação ao difratograma do PEAD original.

Após o envelhecimento em água em função da pressão, o PEAD apresenta um pequeno aumento na intensidade do pico correspondente ao plano (200). Porém, de forma bem sutil o pico correspondente ao plano (110) está sendo reduzido na sua intensidade após o envelhecimento, em magnitude maior que o aumento do pico do plano (200), evidenciando que o pico do plano (110) foi quem teve maior influência na redução do grau de cristalinidade como mostrado Tabela 8.

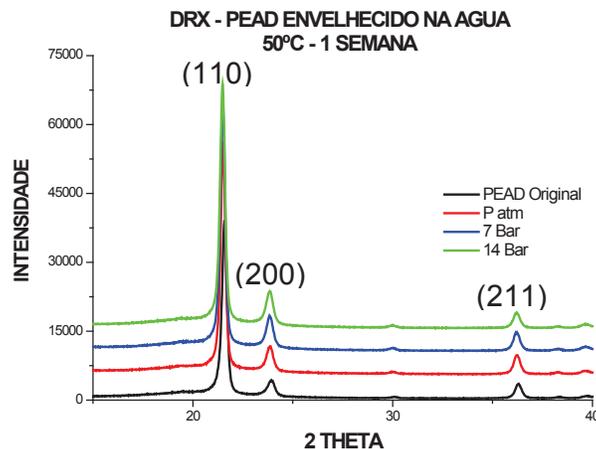


Figura 66. Difractograma de Raios X de PEAD envelhecido na água, a $T = 50$ °C, $t = 1$ Semana, e pressões atmosférica, 7 e 14 bar.

5.2.3.

Caracterização Química

5.2.3.1.

Análise dos espectros FTIR e RAMAN

Na Figura 67 mostra-se a região entre 650 e 3600 cm^{-1} dos espectros FTIR (acima) e RAMAN (abaixo), onde pode se observar que após o envelhecimento, o PEAD apresentou mudanças relevantes com o aumento da pressão.

Com respeito às bandas características das ligações C-H e C-C do PEAD, não houve alteração relevante no espectro do FTIR (Figura 67) com respeito às bandas observadas no espectro do PEAD sem envelhecimento (Figura 57), nos três modos de vibração “*stretching*”,

“*bending*” e “*rocking*”. O mesmo aconteceu em relação ao espectro RAMAN (Figura 67).

Por outro lado, é importante ressaltar o aumento da intensidade na banda entre 3200 cm^{-1} e 3650 cm^{-1} (IV), correspondente ao grupo das hidroxilas (O-H), o que revela a presença de água no PEAD em maior quantidade, introduzida pela ação da pressão exercida no polímero [2,48].

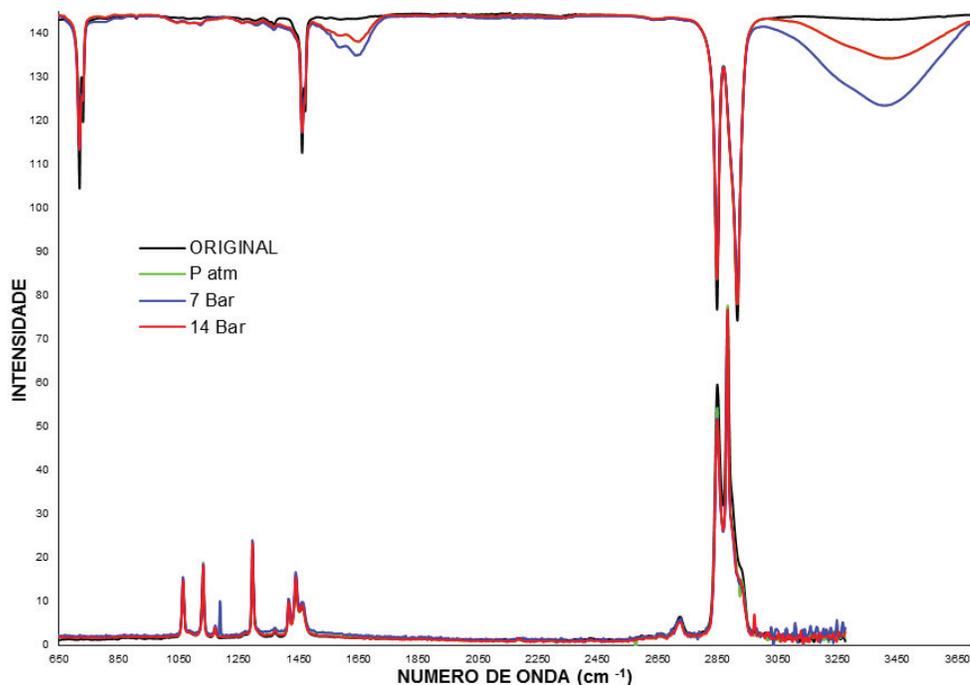


Figura 67. Espectros FTIR (acima) – RAMAN (abaixo) para o PEAD original e envelhecido na água, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 1 semana, para pressões atmosférica, 7 bar, 14 bar.

Além disso, houve alteração na faixa entre 1550 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} (IV), onde há vibração da ligação (C=O) do grupo das carbonilas, e, entre 1625 cm^{-1} e 1687 cm^{-1} (IV), onde há vibração simétrica no modo “*stretching*” da ligação (C=O) dos ácidos carboxílicos e entre 1640 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} (IV) onde ocorre vibração da ligação (C=C), do grupo dos etilenos [48]. O aumento de intensidade nessa região pode ser devido a possível termo-oxidação que o PEAD pode experimentar ao ser envelhecido a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante uma semana em água. Essas condições experimentais podem permitir a formação destes grupos químicos [2]. O aumento das ligações duplas (C=C) pode ocorrer graças a pressão e a

energia fornecida pela temperatura. A presença dessas ligações duplas atua no sentido de reduzir a mobilidade das, e essas ligações podem ocorrer devido aos pontos reativos já presentes e a outros gerados pela cisão das cadeias do polímero, atribuídos ao processo de tipo Norrish I, que levam assim ao aumento da reticulações [2,7]. Esse efeito se reflete no aumento das propriedades mecânicas do PEAD envelhecido em função da pressão e do tempo.

Pode-se visualizar também o aumento da intensidade da banda de 1435 cm^{-1} , correspondente a vibração “*stretching*” da ligação O-CH₃ do grupo dos álcoois [48], já que o PEAD durante a etapa de produção, peletização e moldagem para obter os corpos de prova, pode apresentar degradação devido à presença de compostos que contenham oxigênio, como já foi mencionado no item anterior (4.1.4.1). A presença desses grupos, os quais segundo a literatura [62] são considerados sítios fracos pela sua instabilidade química, pode trazer alterações estruturais importantes, pois eles podem se decompor pelo ataque nucleofílico de um ânion de peróxido ou de hidroperóxido gerando um radical livre, conforme mostrado na Figura 68. Essa reação conduz à formação de álcoois.

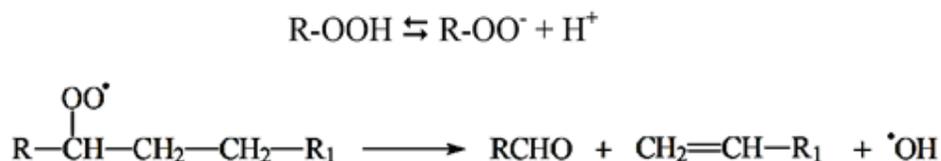


Figura 68. Representação esquemática da formação do álcool. a) geração do radical livre pelo ataque nucleofílico e b) Formação do álcool partir do radical livre [62].

Já na banda entre 1000 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} , encontram-se vários grupos funcionais de interesse, tal como na banda a 1078 cm^{-1} , que corresponde a vibração de modo “*stretching*” da ligação C-C da cadeia do polímero da fase amorfa [41], confirmando assim o aumento da fase amorfa do PEAD envelhecido como se apresenta na Tabela 8. A banda entre 1050 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} , corresponde a vibração da ligação C-O no

modo “*stretching*” do grupo dos álcoois, cuja presença já foi explicada anteriormente.

O espectro RAMAN do PEAD envelhecido apresentou um comportamento sem variação relevante das bandas características do PEAD sem envelhecimento, porém é importante ressaltar o surgimento de duas bandas novas localizadas nos números de onda de 1188 cm^{-1} e 2972 cm^{-1} , que correspondem as vibrações no modo “*rocking*” da ligação O-CH₃ e a vibração assimétrica da ligação C-H da mesma ligação da estrutura RCOOC₆H₅ dos grupos dos peróxidos [48]. A presença do grupo dos peróxidos no PEAD após o envelhecimento mostra o começo da iniciação da degradação do polímero, já que começa com a geração do radical alquila R• pelo efeito da temperatura, devido a resíduos do catalisador e/ou impurezas presentes no monômero. Esses radicais alquila interagem rapidamente com o oxigênio molecular da água, em um processo chamado de auto-oxidação, formando os peróxidos, como se apresenta na Figura 69 [62].

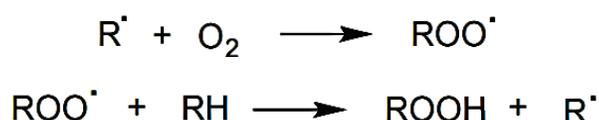


Figura 69. Esquema das reações de degradação do PEAD: a) formação do radical alquila e b) formação do peróxido [62].

5.2.4.

Microscopia Óptica

Para avaliar o efeito macroscópico do envelhecimento, a superfície das amostras, antes e depois de serem envelhecidas, mas antes de serem ensaiadas, foram observadas em uma lupa. Pôde-se observar que antes do envelhecimento haviam bordas bem definidas e um acabamento superficial uniforme, sem regiões heterogêneas (Figura 70a). Após o envelhecimento algumas amostras apresentaram varios defeitos superficiais, assim como bordas irregulares (Figura 70b à 70d). Alguns autores atribuem esse efeito a erosão causada pela presença de

reagentes químicos, tais como o cloro, mesmo em pouca quantidade na água [60]. Esses defeitos podem, também, contribuir para a redução das propriedades mecânicas do PEAD.

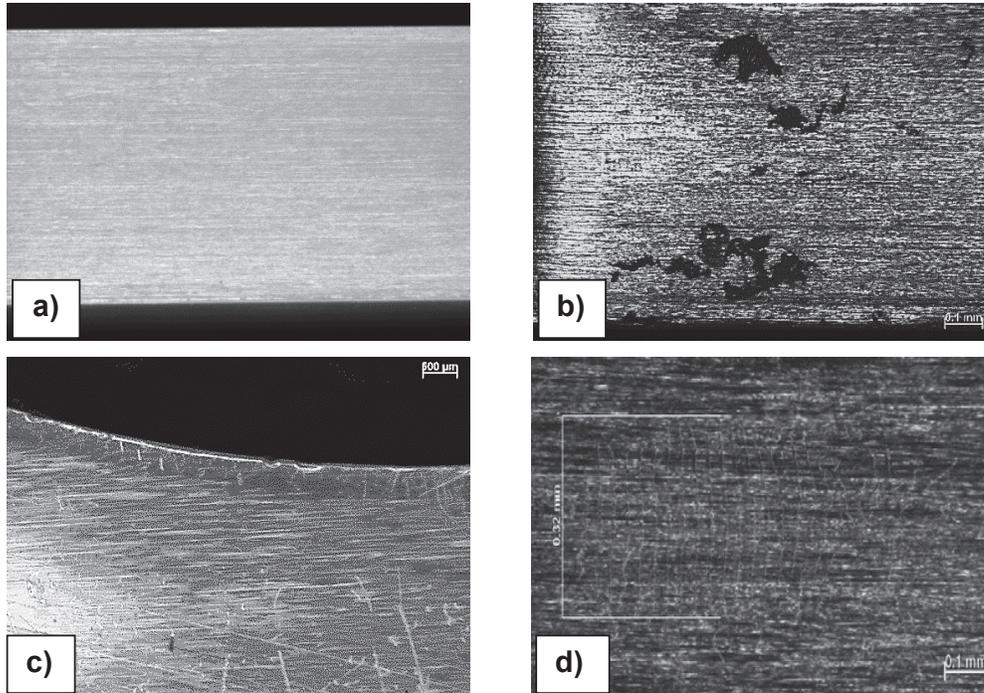


Figura 70. a) PEAD original; b) PEAD envelhecido em água, a 50°C, durante 1 semana; P = atm; c) Idem; P = 7 bar; d) Idem; P = 14 bar.

5.3.

Caracterização do PEAD Envelhecido em Água a 50 °C, 14 bar, Durante 1 e 2 Semanas

5.3.1.

Caracterização Mecânica

5.3.1.1.

Propriedades à Tração

As propriedades à tração em função do tempo de imersão em água

(1 e 2 semanas) a uma temperatura de 50 °C e sob uma pressão fixa de 14 bar estão mostradas na Figura 71. Como se observa nas Figura 71a e 71b, o limite de escoamento e o módulo de elasticidade aumentam em relação ao material original. No caso da deformação máxima (Figura 71c), não houve alteração estatisticamente significativa com o aumento do tempo de envelhecimento em relação ao material não envelhecido.

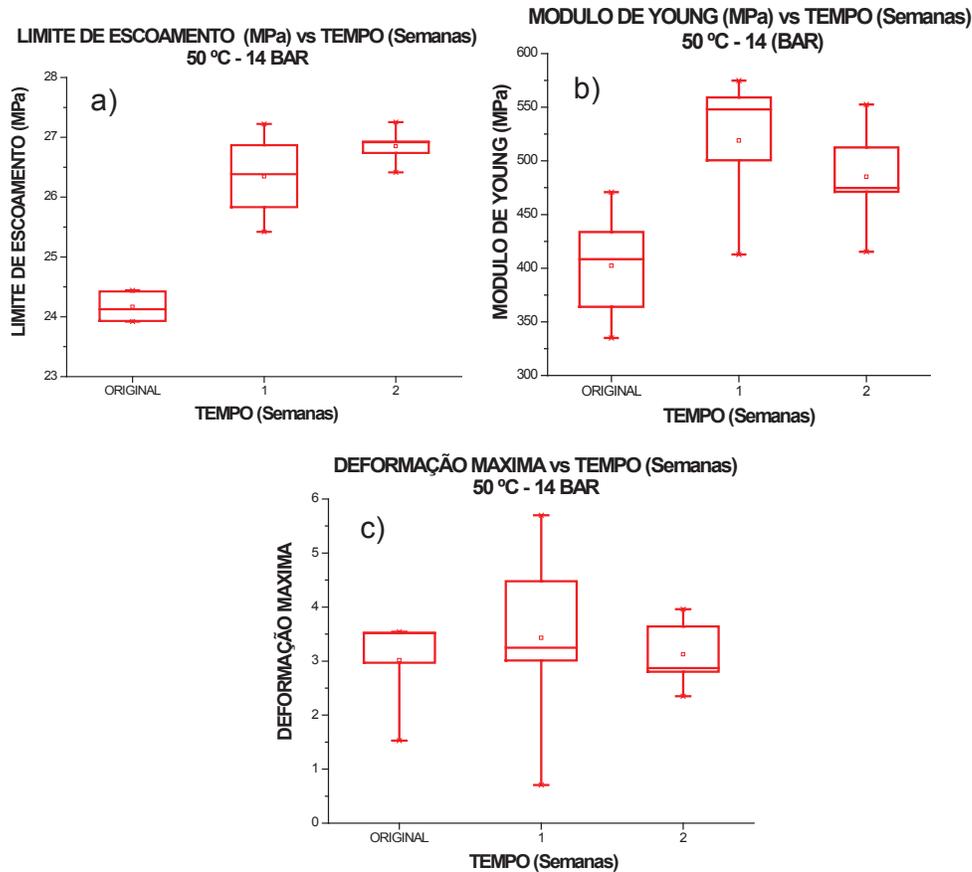


Figura 71. Ensaio de tração em função do tempo de envelhecimento em água a 50 °C e 14 bar: a) Limite de escoamento (MPa), b) Módulo de Elasticidade (MPa) e c) Deformação Máxima.

O comportamento à tração do PEAD em função do tempo exposição em água a 50 °C e 14 bar é muito semelhante ao comportamento em função da pressão, nas mesmas condições de envelhecimento já mencionadas, frente ao polímero original (Figura 63 vs. Figura 71). Ou seja, há aumento do valor das propriedades mecânicas (limite de escoamento e módulo de elasticidade), mas não do valor da

deformação máxima.

As razões pelas quais essas duas propriedades do PEAD envelhecido em água, a 50 °C, 14 bar para 1 e 2 semanas de exposição, aumentam frente ao polímero original já foram mencionadas anteriormente. Pode-se observar mais uma vez que a pressão foi a variável mais importante no tempo de ensaio empregado nesse trabalho e não houve influência marcante do tempo sobre as propriedades mecânicas avaliadas, ou seja, estatisticamente são iguais conforme avaliado pela análise estatística *t*-Student. Mesmo assim houve uma pequena variação do índice de fluidez, contribuindo à confirmação da discussão apresentada anteriormente (Figura 72).

A análise da Difração de Raios-X (Tabela 10) indicou a mesma tendência observada anteriormente na Tabela 4. Observa-se que há efetivamente uma sobreposição dos efeitos da pressão e do tempo de exposição, pois houve um aumento da porcentagem da região amorfa em função do aumento do tempo de exposição. Assim, os efeitos da compactação da fase amorfa devido à pressão e do aumento da interação das cadeias devido a absorção de água se somam [52,54].

Tabela 10. Grau de cristalinidade do PEAD envelhecido na água, a T = 50 °C, P = 14 bar, e tempos de imersão de 1 e 2 semanas.

	% Amorfa	% Cristalina	r ²
Original	40,87	59,13	0,992
1 semana	43,23	56,77	0,993
2 semana	46,04	53,96	0,992

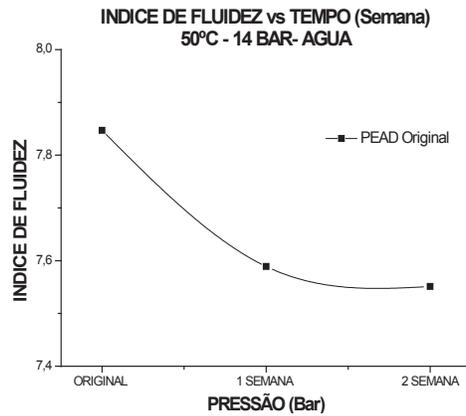


Figura 72. Índice de fluidez do PEAD envelhecido a em água, a 50 °C, P = 14 bar e tempo de imersão 1 e 2 semanas.

5.3.1.2.

Propriedades à Fluência

Os resultados estatísticos dos ensaios de fluência estão mostrados na Figura 73. Em relação à taxa de deformação (Figura 73a) há aumento em relação ao material original. Os valores para 1 e 2 semanas são, entretanto, estatisticamente iguais. Mesmo assim, no caso deformação instantânea (Figura 73b), cabe ressaltar que a tendência dos valores médios é de apresentar redução após envelhecimento em duas semanas.

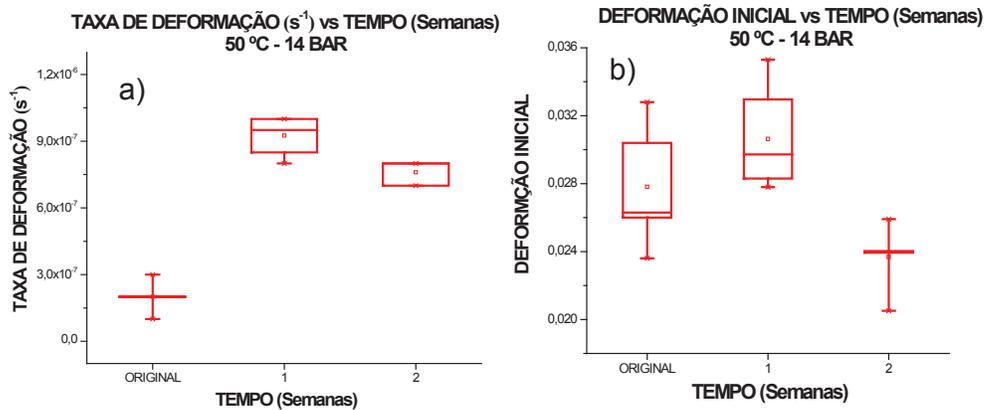


Figura 73. Resultados dos ensaios de fluência em função do tempo de envelhecimento (semanas) a) Taxa de deformação (s^{-1}) e b) Deformação inicial.

Esse resultado indica que embora o tempo de imersão não seja longo (2 semanas) está havendo algum mecanismo de degradação na água, associado ao efeito combinado de temperatura e de pressão, que está reduzindo a flexibilidade do polímero.

Na Tabela 10 observa-se que houve uma redução da porcentagem da fase cristalina com o aumento do tempo de exposição na água. Os resultados obtidos parecem indicar, assim, que os efeitos da compactação da fase amorfa devido à pressão, e o aumento da interação das cadeias devido a absorção de água (plastificação) são predominantes na medida que o tempo de envelhecimento aumenta. Assim, pode-se esperar que tanto a taxa de deformação, quanto a deformação elástica inicial sejam reduzidos, para uma tensão constante [52,54,61].

Na modelagem do efeito do tempo sobre o comportamento à fluência do PEAD, o modelo dos 4 parâmetros foi aquele que apresentou um ajuste numérico bastante (r^2) aceitável. Os valores dos parâmetros obtidos estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Componentes do modelo de 4 parâmetros, obtidos a partir da modelagem do PEAD original e envelhecido na água a 50°C, 14 Bar, durante 1 e 2 semanas.

Pressão (14 bar)	r^2	η_1 (MPa*s)	E_1 (MPa)	η_2 (MPa*s)	E_2 (MPa)	Taxa de deformação (s^{-1})
Original	0,99	2,9E+10	2E+05	1,7E+09	9,3E+05	2E-07
1 Semana	0,99	5,6E+09	2,5E+05	2,7E+08	9,5E+05	1E-06
2 Semana	0,99	6,1E+09	2,3E+05	3,7E+08	1,1E+06	1E-06

Pode-se observar que os resultados obtidos são muito semelhantes aos obtidos no item 5.2.1.2. para o PEAD não envelhecido onde, as viscosidades da componente de Maxwell (η_1), e da componente de Kelvin-Voight (η_2) foram reduzidas e as constante elásticas (E_1 e E_2) não tiveram variação considerável com o aumento do tempo de envelhecimento. Ou seja, novamente a viscosidade do polímero foi reduzida, o que se reflete na maior taxa de deformação do PEAD envelhecido. Para o comportamento da deformação instantânea experimental houve uma boa relação com os resultados da simulação do modelo de 4 parâmetros. Apesar dos resultados numéricos da Tabela 11, com respeito a mola ter sido considerado como não mostrando uma variação relevante, pode se visualizar que houve um pequeno aumento, evidenciando que houve pequeno aumento da rigidez do PEAD, sendo esse relacionado com a diminuição da deformação inicial conforme os resultados experimentais mostrados na Figura 73b.

5.3.2.

Caracterização por DRX

Os resultados da análise por DRX do PEAD envelhecido, permitiram a construção do difratograma, mostrando os picos de maior interesse na faixa entre 2θ : 15 – 40° (Figura 74). Na Figura 74, pode-se observar que os picos que correspondem aos planos (200) e (211) da fase cristalina das amostras envelhecidas, não apresentam mudança

relevante na posição do ângulo de Bragg (2θ), em comparação ao pico maior correspondente ao plano (110) e ao difratograma do PEAD original.

Embora no primeiro tempo de envelhecimento seja perceptível que o PEAD apresente um pequeno aumento na intensidade do pico correspondente ao plano (200) e no pico maior correspondente ao plano (110), há redução da intensidade após o envelhecimento em maior tempo em relação ao pico do plano (200); ainda que essa variação não esteja claramente visível na Figura 4. Para o maior tempo de envelhecimento na água a 50 °C e 14 bar de pressão, tanto o pico do plano (200), como o pico do plano (110) estão reduzidos, sendo esse último em maior magnitude, evidenciando, assim, que o pico do plano (110) foi quem teve maior influência na redução do grau cristalinidade como se apresenta Tabela 10.

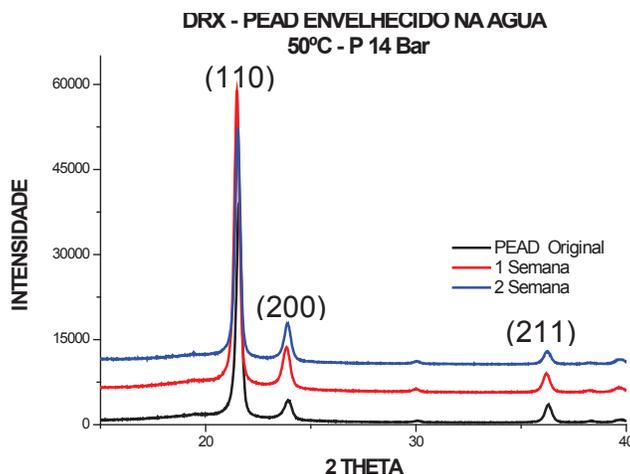


Figura 74. Difratograma de Raios X de PEAD envelhecido na água, a T = 50 °C, P = 14 Bar e tempos de 1 e 2 semanas.

5.3.3.

Caracterização Química

No caso do espectro FTIR (Figura 75) do PEAD em função do tempo de envelhecimento em água, pode-se observar que não houve alteração relevante com respeito aos picos característicos do PEAD original. Além disso, pode-se observar um comportamento bastante

semelhante com o PEAD envelhecido em função da pressão, conforme apresentado no item anterior.

Da mesma forma, no espectro RAMAN (Figura 75), observou-se um características do PEAD sem envelhecimento, e ocorreu o aparecimento de uma banda extra a 2972 cm^{-1} , que corresponde à vibração da ligação O-CH₃ dos peróxidos [48]. A presença desses grupos funcionais nos espectros FTIR e RAMAN no PEAD após ser envelhecido foram explicados no item anterior (4.2.3.1.1) apresentou um comportamento muito semelhante. Ou seja, não houve alteração das bandas.

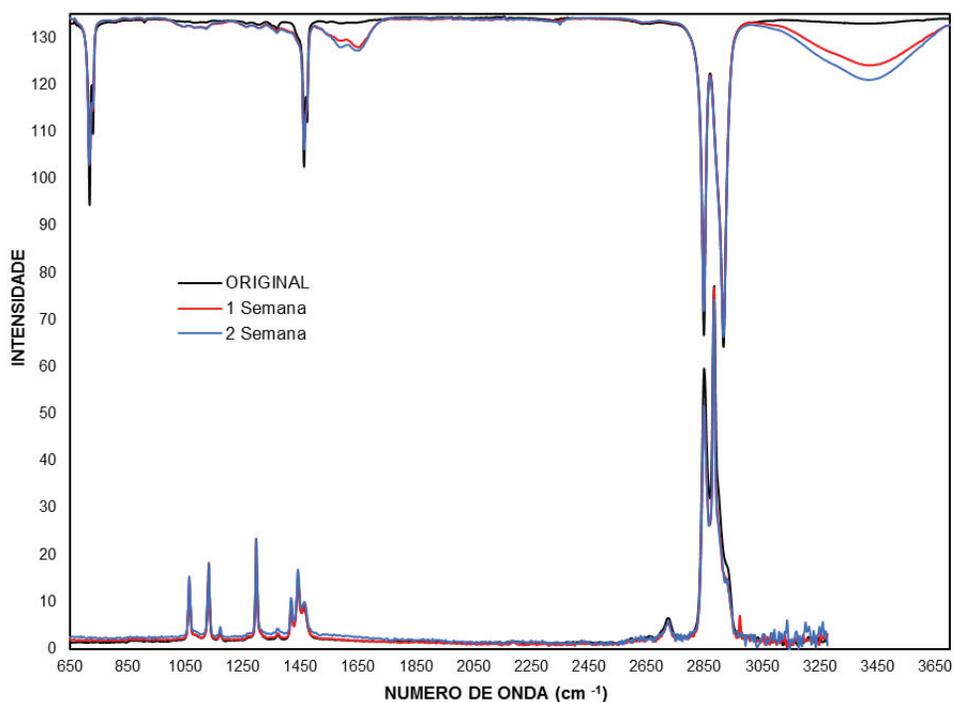


Figura 75. Espectros FTIR (acima) – RAMAN (abaixo) para o PEAD original e envelhecido na água, 50°C, 14 Bar, durante 1 e 2 semanas.

5.3.4.

Microscopia Óptica

As superfícies das amostras envelhecidas por duas semanas sob uma pressão de 14 bar apresentam vários defeitos, inclusive trincas, conforme pode ser observado na Figura 76.

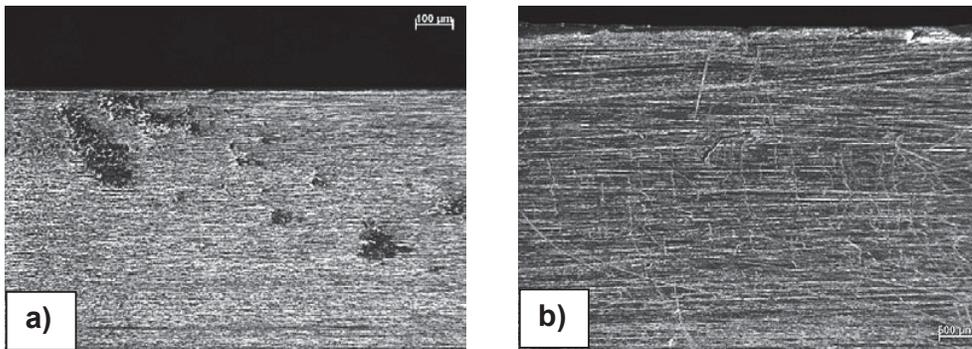


Figura 76. a) e b) Fotografias do PEAD após de ser envelhecido em uma $T = 50$ °C, $t = 2$ Semanas e $P = 14$ bar.

Um fator importante a ser considerado e que contribuiu ao envelhecimento do PEAD sob pressão neste trabalho é a temperatura utilizada, que foi de 50 °C. A temperatura é um parâmetro importante, pois conforme a temperatura aumenta as cadeias poliméricas vão se tornar mais flexíveis, o que vai contribuir para que o volume livre aumente. Isso implica um aumento na difusão da água, especialmente na fase amorfa do polímero, o que leva a uma fácil e rápida plastificação. Ou seja, o PEAD vai se tornar menos resistente aos solventes [57,61]. Além disso, com o aumento da temperatura, aumenta a degradação nas propriedades do PEAD. Ou seja, o efeito da temperatura (50 °C) por si só causa envelhecimento, que pode induzir e acelerar mudanças físicas e estruturais no polímero [61].

5.4.

Caracterização do PEAD Envelhecido por Radiação UV

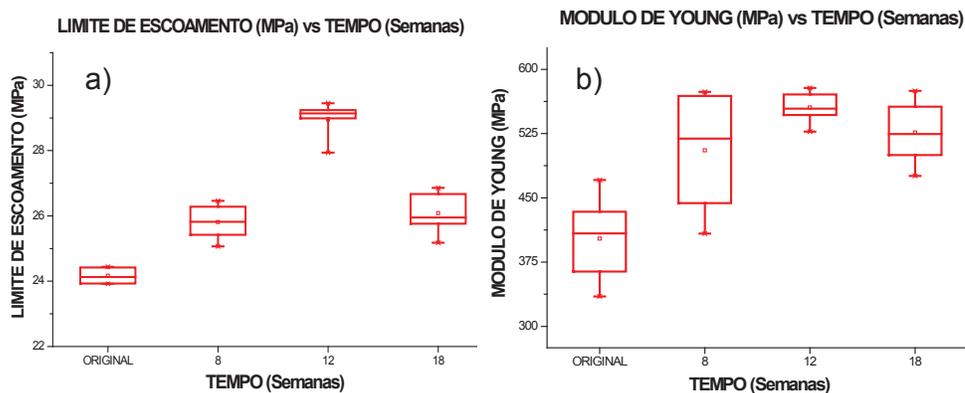
5.4.1.

Caracterização Mecânica

5.4.1.1.

Propriedades à Tração

Os resultados dos ensaios de tração do PEAD após ser envelhecido por radiação UV em diferentes tempos (8, 12 e 18 semanas) estão apresentados na Figura 77. Pode-se observar na Figura 77a que, inicialmente, o valor do limite de escoamento aumentou conforme aumentou o tempo de exposição à radiação UV. Porém, entre 12 e 18 semanas ocorreu redução do seu valor. Já o módulo de elasticidade (módulo de Young, Figura 77b) aumentou com a exposição ao UV e, estatisticamente, manteve valores constantes e maiores do que o PEAD original em função do tempo de exposição ao UV. No caso da deformação máxima (Figura 77c), não houve alteração estatisticamente significativa com o aumento do tempo de exposição.



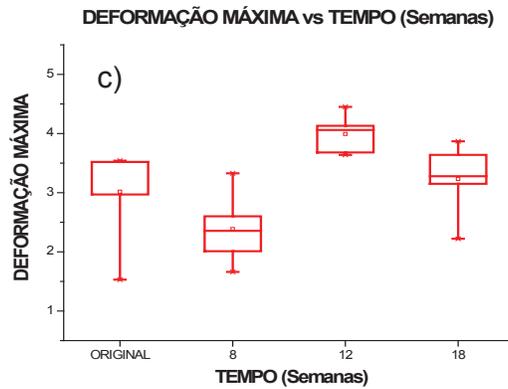


Figura 77. Ensaio de tração em função do tempo de exposição à radiação UV, a) Limite de Escoamento (MPa), b) Módulo de Elasticidade (MPa) e c) Deformação Máxima.

O comportamento do limite de escoamento e do módulo de Young do PEAD indicam que o polímero está se tornando mais rígido com o tempo envelhecimento.

Um fator que está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas do PEAD é o grau de cristalinidade. Um aumento do grau de cristalinidade faz com que o polímero seja mais denso, aumenta sua dureza, diminui sua ductilidade e o torna mais resistentes aos solventes e ao calor [12,17].

A exposição do PEAD à radiação UV acarretou, entretanto, redução do índice de cristalinidade (Tabela 12). Porém, como pode se visualizar na Figura 78, também houve redução do índice fluidez após o envelhecimento. Isso implica que alterações que induzem aumento da rigidez no polímero estão ocorrendo, onde citam-se a formação de reticulações, formação de pontes de hidrogênio e de, principalmente, ligações duplas como as principais causas do aumento de rigidez observado [63].

Tabela 12. Grau de cristalinidade do PEAD envelhecido na radiação UV durante 8, 12 e 18 semanas.

	% AMORFO	% CRISTALINO	R ²
Original	40,87	59,13	0,99
8 Semanas	43,12	56,88	0,99
12 Semanas	46,69	53,31	0,99

18 Semanas	46,15	53,85	0,99
------------	-------	-------	------

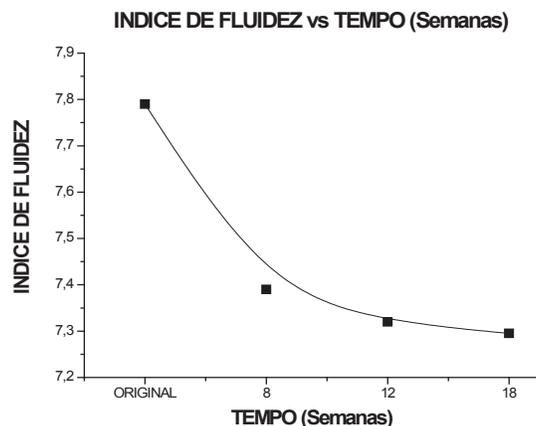


Figura 78. Índice de fluidez do PEAD envelhecido na radiação UV, durante 8, 12 e 18 semanas.

A radiação UV (200-400 nm) tem energia suficiente para gerar ruptura da ligação C-C. Assim, por essa razão, o PEAD irradiado tende a apresentar reticulações e defeitos na sua estrutura cristalina. Além disso, o polímero possui, formadas pelo processo de termólise, desde a sua síntese e fabricação dos *pellets*, tais como grupos carbonilas, peróxidos, hidroxilas, grupos insaturados, resíduos do catalisador utilizado e/ou aditivos de qualquer tipo (Figura 57 - Item 5.1.4). Alguns desses grupos espúrios têm a capacidade de absorber maior comprimento de onda da radiação UV, os chamados cromóforos, conduzindo assim à geração de radicais livres ou pontos reativos através da cisão ou ruptura das cadeias mais instáveis na região amorfa, por reações do tipo Norrish I e/ou cisão do tipo beta (β) [64,65,66].

O resultado da cisão são segmentos das cadeias poliméricas principais mais curtos, com maior mobilidade e/ou pontos reativos das cadeias maiores, que podem entrar em contato direto com o oxigênio do ar ou pontos reativos de outras cadeias, dando assim, lugar à reticulação. Além disso, os grupos polares induzidos pela oxidação, podem interagir com outras cadeias, através de forças dipolares intermoleculares ou

pontes de hidrogênio, acarretando união entre as cadeias de forma simultânea, como se apresenta na Figura 36 – Item 3.5.2.3.2. [37,64].

Deve ser mencionado, também, que no processo de oxidação do PEAD (Figura 36 – Item 3.5.2.3.2), pode existir a formação de frações de produtos insolúveis intermediários a partir dos grupos peróxidos durante o envelhecimento, que podem atuar como um aditivo atuando como acrescentador da sua resistência mecânica. Por outro lado, é importante ressaltar que no maior tempo de exposição à radiação UV o PEAD apresenta uma pequena queda no limite de escoamento e no módulo de Young. Isso pode ser atribuído a quanto maior for tempo de exposição à radiação UV as mesmas reticulações criadas anteriormente podem estar sendo destruídas [64,67].

5.4.1.2.

Propriedades à fluência

Nas Figura 79 a 6 são apresentados os resultados da taxa de deformação e da deformação instantânea do PEAD depois de ser envelhecido na radiação UV em função do tempo de exposição. As análises foram feitas deixando, por um lado, fixa a tensão aplicada (3, 6 e 7 MPa) e, por outro lado, o tempo de exposição (8, 12, 18 semanas). Além disso, nas Tabelas 13 a 15 estão listados os valores dos parâmetros da modelagem do processo de fluência do polímero.

5.4.1.2.1.

Efeito do tempo de exposição à radiação UV

Como pode ser observado nas Figura 79a, 79b e 79c há a tendência da redução da taxa de fluência em função do aumento do tempo de exposição à radiação UV para todos os níveis de tensão (3, 6 e 7 MPa) empregados. Esse resultado corrobora os resultados dos ensaios

de tração e índice de fluidez, pois está indicando que o polímero está ficando mais rígido com a exposição à radiação UV.

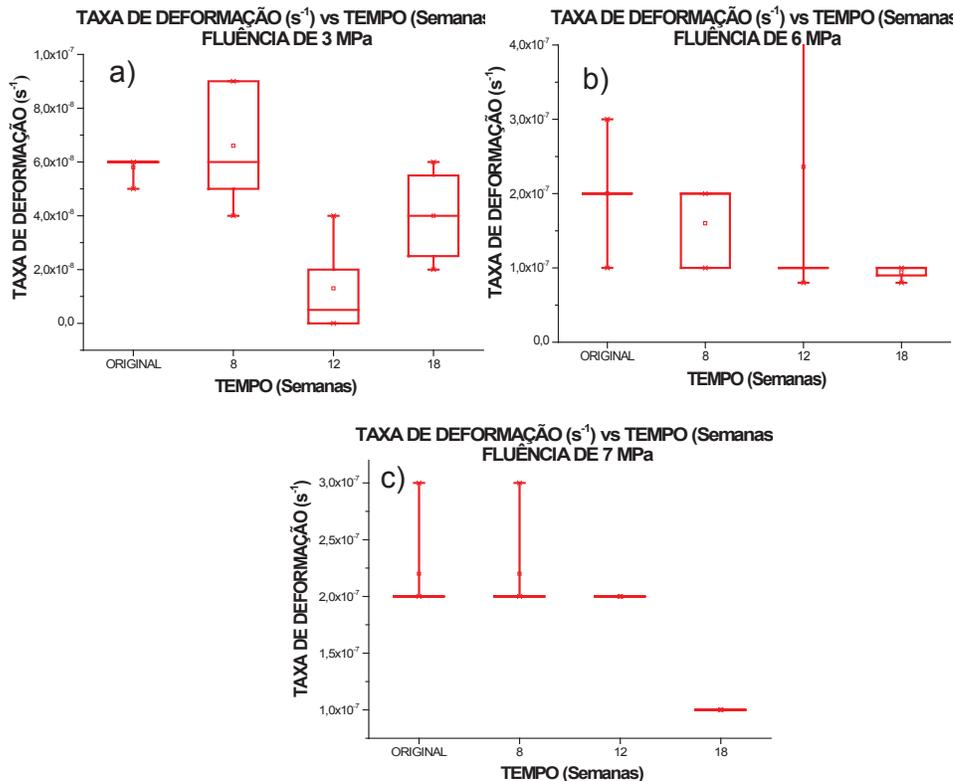


Figura 79. Taxa de deformação (s⁻¹) em função do tempo de exposição à radiação UV para a) 3 MPa b) 6 MPa e c) 7 MPa.

No caso da deformação instantânea, o efeito da tensão aplicada não foi tão marcante. Embora, exista uma nítida queda da deformação com o aumento do tempo de exposição, para a tensão de 3 Mpa (Figura 80a), a análise estatística do T-student indica que os valores obtidos foram iguais, além disso os valores da deformação instantânea, não apresentaram variação estatística para as tensões de 6 e 7 MPa (Figura 80b e 80c). Porém, existe uma tendência à queda dos valores médios nos três casos.

A fluência nos polímeros é considerada como um fenômeno de relaxação, onde eles vão se deformando graças ao grau de liberdade que tenham seus segmentos moleculares, quanto maior for esse grau de liberdade maior vai ser a distorção das ligações das cadeias. Assim, maior

será a magnitude da deformação com o aumento do tempo sob cargas constantes [30].

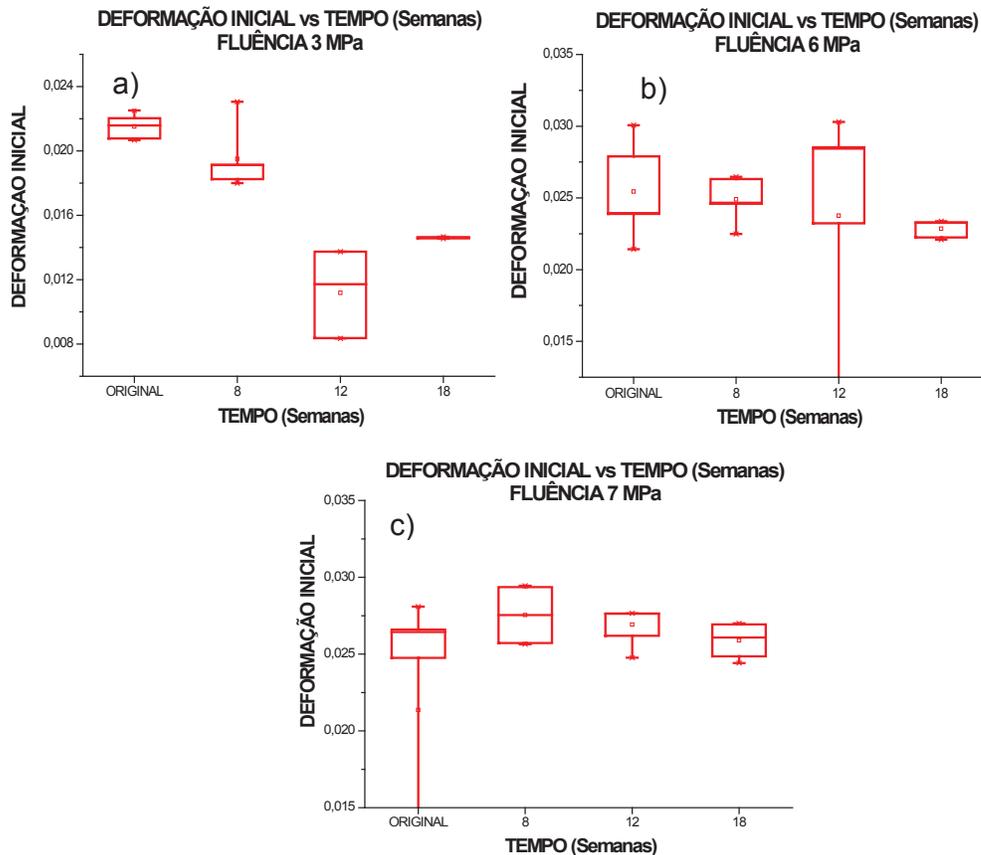


Figura 80. Deformação inicial em função do tempo de exposição à radiação UV para a) 3 MPa b) 6 MPa e c) 7 MPa.

O comportamento da taxa de deformação do PEAD envelhecido (Figura 79a 79b e 79c) deve-se à formação das reticulações, já que atuam no processo de fluência, como um obstáculo, quer dizer, fornecem maior grau de dificuldade para a deformação e deslocamento das cadeias poliméricas no momento de aplicar a tensão, levando assim ao PEAD a ser mais resistente à deformação sob cargas aplicadas de forma constante. Esse fenômeno de reticulação também reflete na deformação instantânea, pela tendência do PEAD expostos à radiação UV é a ser deformado em menor magnitude (Figura 80a, 80b, 80c) levando a dar uma maior certeza do aumento da resistência mecânica [68].

5.4.1.2.2.

Efeito da Tensão Aplicada

Os resultados dos ensaios de fluência estão mostrados nas Figura 81 e 6 em função da tensão aplicada (3, 6 e 7 MPa), deixando fixo o tempo de exposição à radiação UV (8, 12 e 18 semanas). Conforme esperado, houve aumento da taxa de deformação (Figura 81a, 81b e 81c) em função do aumento da tensão aplicada para cada tempo de exposição fixado. De fato, a equação geral de fluência mostra que para uma temperatura constante a taxa de fluência deve ser proporcional à tensão aplicada. Ou seja [7],

$$\dot{\epsilon} = K\sigma^n \dots \dots \dots (5.1)$$

Onde K e n são constantes do material.

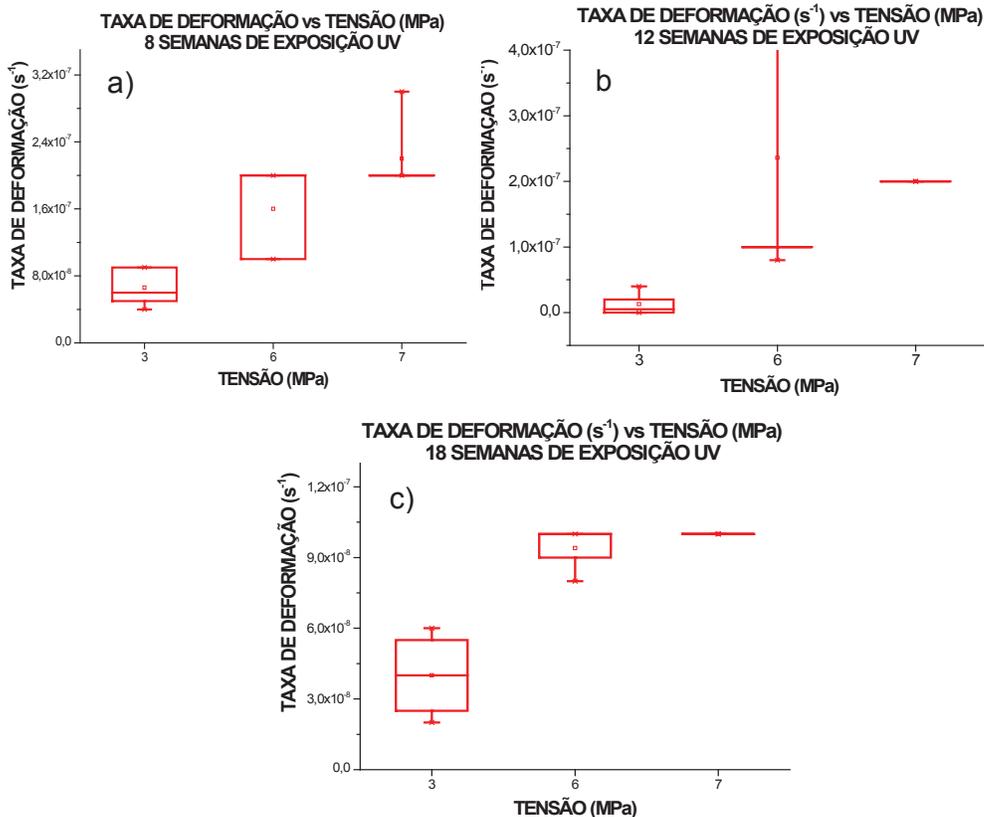


Figura 81. Taxa de deformação (s^{-1}) em função da tensão aplicada, a) 3 MPa b) 6 MPa e c) 7 MPa.

Na Figura 6, apresenta-se o comportamento da deformação instantânea do PEAD envelhecido à radiação UV em função da tensão aplicada. Pode-se observar que o comportamento apresentado foi semelhante ao da taxa de deformação, havendo aumento do valor da deformação instantânea em função do aumento da tensão aplicada.

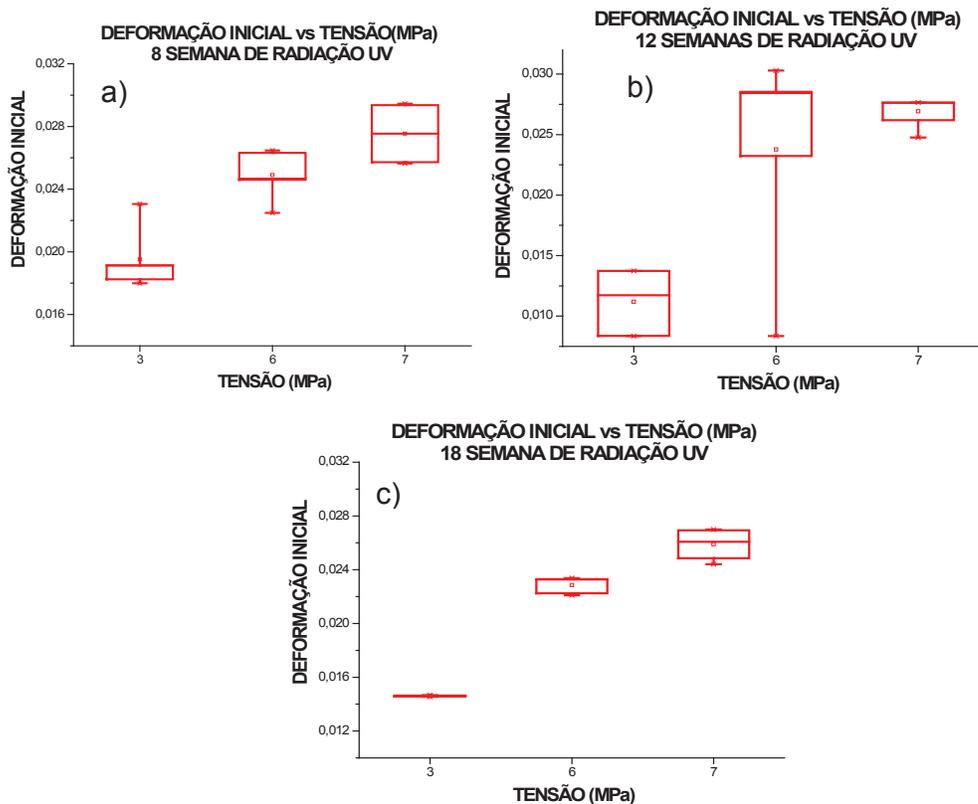


Figura 82. Deformação inicial em função da tensão aplicada, a) 3 MPa b) 6 MPa e c) 7 MPa.

Esse comportamento era esperado, porque quanto maior for a tensão aplicada no polímero, maior é a deformação elástica inicial.

Dentre os modelos usados para descrever o comportamento à fluência do PEAD envelhecido por exposição à radiação UV, o modelo dos 4 parâmetros foi o que apresentou o melhor ajuste numérico (r^2), como se pode observar nas Tabelas 13 a 15. Os valores obtidos para os

componentes do modelo estão listados nessas tabelas para as 3 pressões empregadas, juntamente com os valores referentes ao PEAD sem envelhecimento.

Embora haja variação, quando se comparam os valores de cada variável entre si, é possível observar que há uma tendência de incremento dos valores de todos os parâmetros em função do tempo de exposição, indicando que o polímero está se tornando mais rígido, o que se reflete na diminuição da taxa de deformação, conforme observado nos resultados experimentais apresentados na Figura 79.

Tabela 13. Componentes do modelo de 4 parâmetros, do PEAD original e envelhecido na radiação UV, para 3 MPa.

TENSÃO	TEMPO (Semanas)	r ²	N1 (MPa*s)	R1 (MPa)	N2 (MPa*s)	R2 (MPa)
3 MPa	Original	0,995	4,6E+10	1,3E+05	2,8E+09	1,6E+06
	8	0,995	5E+10	1,5E+05	2,4E+09	1,5E+06
	12	0,992	5,4E+10	2,3E+05	1,4E+09	6,5E+06
	18	0,992	7,2E+10	1,9E+05	1,8E+09	1,9E+06

Tabela 14. Componentes do modelo de 4 parâmetros, do PEAD original e envelhecido na radiação UV, para 6 MPa.

TENSÃO	TEMPO (Semanas)	r ²	N1 (MPa*s)	R1 (MPa)	N2 (MPa*s)	R2 (MPa)
6 MPa	Original	0,995	2,9E+10	2E+05	1,7E+09	9,3E+05
	8	0,993	3,5E+10	2E+05	1,7E+09	1E+06
	12	0,996	3,8E+10	1,9E+05	2,3E+09	1,2E+06
	18	0,991	5,4E+10	2,2E+05	1,8E+09	1,3E+06

Tabela 15. Componentes do modelo de 4 parâmetros, do PEAD original e envelhecido na radiação UV, para 7 MPa.

TENSÃO	TEMPO (Semanas)	r ²	N1 (MPa*s)	R1 (MPa)	N2 (MPa*s)	R2 (MPa)
7 MPa	Original	0,995	3,3E+10	2,6E+05	1,7E+09	1E+06
	8	0,993	2,6E+10	2E+05	1,7E+09	8,4E+05
	12	0,995	3E+10	2,2E+05	1,5E+09	9,6E+05
	18	0,993	4,1E+10	2,3E+05	1,9E+09	1,1E+06

5.4.2.

Caracterização por DRX

Na Figura 83, pode-se observar que o difratograma do PEAD envelhecido não apresentou variação considerável, enquanto à posição, com respeito aos picos característicos do PEAD original. Porém, deve-se mencionar que, ainda que não seja visível diretamente nessa figura a redução da intensidade dos picos correspondentes aos planos (110), (200), e (211), os dados obtidos a partir da determinação das áreas dos picos cristalinos e amorfo por deconvolução indicam que houve redução da fase cristalina, como colocado na Tabela 12..

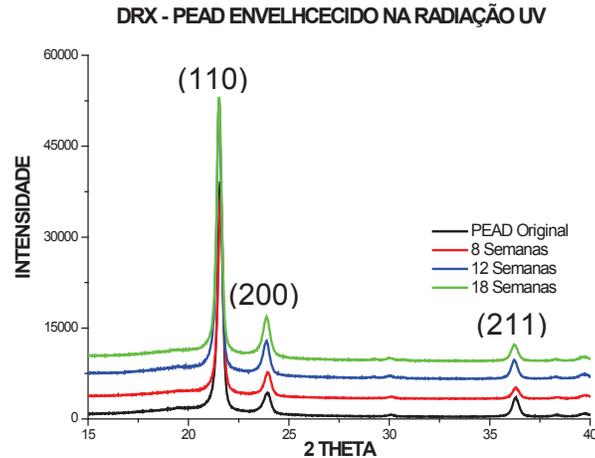


Figura 83. Difratograma de Raios X de PEAD envelhecido na radiação UV.

5.4.3.

Caracterização térmica

5.4.3.1.

Análise do DSC

Na Figura 84 pode-se observar o resultado do ensaio DSC, onde é evidente o deslocamento das curvas do PEAD envelhecido com respeito ao PEAD original. Além disso, é notável a redução da área do pico de

fusão com respeito ao PEAD original o que indica, conforme mostrado na Tabela 5, a queda da cristalinidade devido à exposição ao UV.

Os valores da temperatura de fusão são muito próximos indicando que, não houve alteração significativa da estrutura cristalina em si, conforme já havia sido observado no DRX, onde os picos característicos permanecem nos mesmos ângulos de difração (Figura 83). A variação do calor de fusão, entretanto, revela que o processo de exposição ao UV está provocando a redução da porcentagem da fase cristalina, seja pela formação de ligações duplas ao longo da cadeia, ou seja pela quebra de cadeias [64]. Nesse caso, pode haver aumento no polímero da quantidade de radicais primários, os quais são mais instáveis, tornando o polímero menos estável termicamente. Após 18 semanas irradiação, o PEAD apresenta a provável formação de radicais terciários, a partir das fatias criadas da cisão de cadeia durante o envelhecimento na radiação UV, os quais são mais estáveis o que lhe permite ao polímero ter maior resistência térmica [66,69].

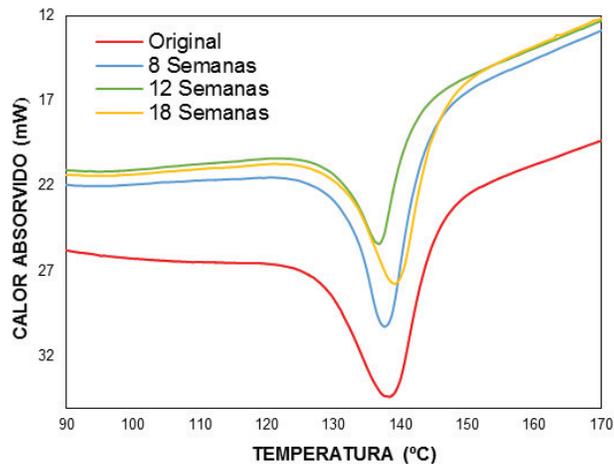


Figura 84. Resultado do ensaio DSC para o PEAD envelhecido na radiação UV.

Tabela 16. Dados de interesse extraídos do ensaio DSC do PEAD envelhecido na radiação UV.

	T_f (°C)	Área do pico (mJ)	Delta H (cal/g)	% Cristalinidade	% Amorfo
Original	138,50	1098,83	45,02	65,25	34,75
8 Semanas	137,82	762,38	35,65	51,67	48,33
12 Semanas	136,84	449,87	37,10	53,77	46,23
18 Semanas	139,22	724,48	37,28	54,03	45,97

5.4.3.2.

Análise do TGA

A Figura 85 mostra o comportamento do PEAD frente à degradação térmica. Observa-se que houve um pequeno aumento da resistência à degradação com o tempo de envelhecimento, refletido pelo deslocamento da temperatura de início da degradação (T_{onset}) para maiores valores de temperatura. Esse mesmo deslocamento ocorreu para a temperatura de pico (Figura 86).

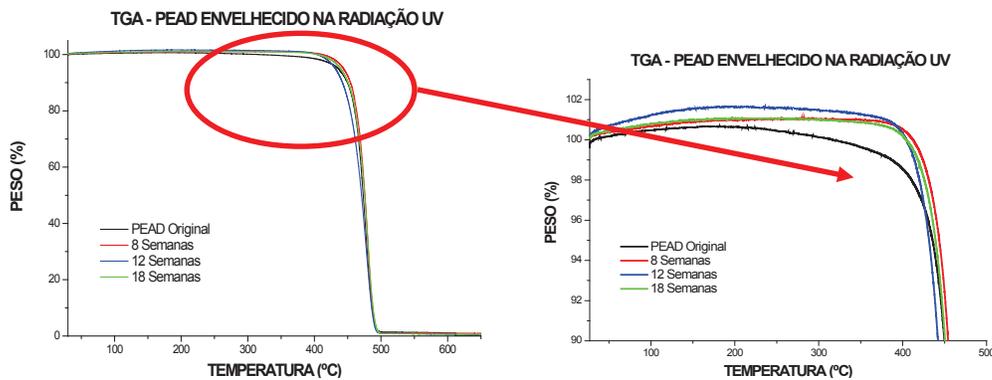
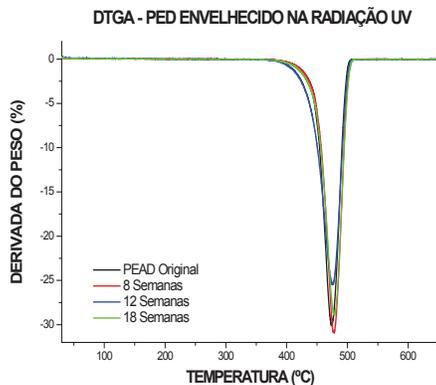


Figura 85. Resultado do ensaio TGA para o PEAD envelhecido na radiação UV.

Outro fator importante a ser mencionado é que antes e durante o envelhecimento, a presença de impurezas já mencionadas no PEAD, e o contato com o oxigênio do ar, permitiram a provável formação de grupos funcionais mais estáveis termicamente, pela radiação UV, os quais poderiam contribuir ao aumento da resistência à degradação térmica do PEAD [66,69].



	Temperatura da máxima velocidade de perda de massa (°C)
Original	474,94
8 Semanas	477,66
12 Semanas	475,41
18 Semanas	478,3

Figura 86. Resultado da derivada do TGA do PEAD envelhecido na radiação UV.

5.4.4.

Caracterização química

5.4.4.1.

Análise do Espectro FTIR e RAMAN

Após envelhecimento na radiação UV, o PEAD apresentou mudanças nas suas bandas originais e apareceram algumas bandas novas. Para melhor visualizar as alterações ocorridas e ter maior compreensão das prováveis mudanças que possam estar ocorrendo ao nível molecular e químico em função do tempo de exposição foi necessário subdividir para análise os espectros FTIR e RAMAN.

No caso do espectro do FTIR entre 650 cm^{-1} – 950 cm^{-1} (Figura 90) houve uma ligeira diminuição na região de torção ou “*rocking*” entre 720 cm^{-1} e 730 cm^{-1} , que é praticamente imperceptível para os primeiros tempos de envelhecimento. Porém, para o tempo de envelhecimento de 18 semanas houve uma maior redução na intensidade das bandas. O mesmo aconteceu nas regiões que vibram no modo “*bending*” entre 1350 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} (Figura 91) e “*stretching*” – de 2950 cm^{-1} a 2840 cm^{-1} (Figura 95). Esse comportamento é devido a que nessas bandas é possível medir mudanças na cristalinidade a partir das vibrações grupos C-H [70], pois essa região é sensível à cristalização. Uma variação na cristalinidade do PEAD após exposição ao UV concorda com o resultado da cristalinidade a partir dos métodos DRX e DSC. Ou seja, quanto maior for o tempo de exposição maior é a redução a cristalinidade.

Já no caso do espectro RAMAN, nas regiões das vibrações na banda de 1061 cm^{-1} no modo “*stretching*”, em 1130 cm^{-1} no modo “*stretching/bendig*”, no modo *twisting* entre 1295 cm^{-1} e 1305 cm^{-1} , no modo “*bending*” para faixa de 1428 cm^{-1} e “*stretching*” para 2926 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} (Figura 91 e 93), houve um comportamento variável de cada um dos espectros em função do tempo. Ou seja, a linha base de cada

uma dessas regiões não se encaixa com a linha base do PEAD original, devido à sobreposição de uma nova banda que se forma com o tempo de exposição. O aparecimento dessa banda foi melhor observado pela deconvolução da curva para maiores tempos de exposição, como mostrado na Figura 87. Porém, é observável que essas bandas são sempre menores do que as bandas do PEAD original, em relação à intensidade. Isso deve-se a que essas bandas estão diretamente relacionadas com o grau de cristalinidade do polímero. Essa observação concorda, da mesma forma que o observado no espectro FTIR, com a análise feita no DRX, que o polímero está apresentando uma redução na sua cristalinidade [71,72].

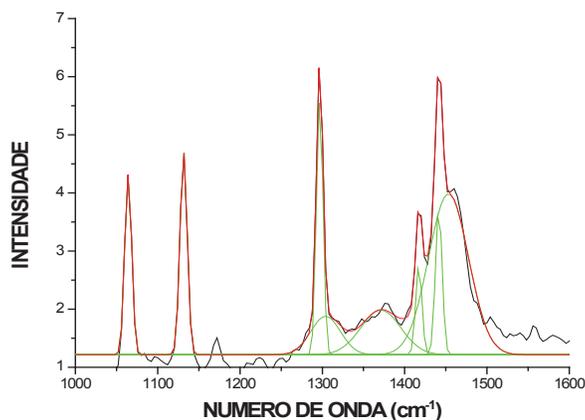


Figura 87. Deconvolução do espectro RAMAN do PEAD exposto a 18 semanas na radiação UV, na banda de 1000 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .

A pequena redução para os primeiros tempos de exposição observada na banda de 910 cm^{-1} do espectro FTIR (Figura 90), a qual desaparece completamente para maiores tempos de exposição pode ser atribuída aos mesmos processos de degradação já mencionados. De fato, essa banda corresponde à ligação C-H do grupo vinila e o processo de degradação observado pode ser atribuído à reação tipo Norrish II da cadeia polimérica (Figura 88) [48,73,74].

No espectro RAMAN da Figura 90, pode se observar uma pequena mudança com relação ao PEAD original. Apesar da diferença de intensidade ser bem menor, a mudança indica que novos grupos funcionais estão se formando. Isso pode-se ser visualizado nos picos das

bandas de 771 cm^{-1} e 880 cm^{-1} , correspondentes as vibrações da ligação O-O no modo “*stretching*” do grupo dos peróxidos de estrutura H-OO-H e $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$, respectivamente [47]; além da vibração do modo “*wagging*” do CH_2 na faixa de entre 885 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , que corresponde ao composto vinilideno [47,73].

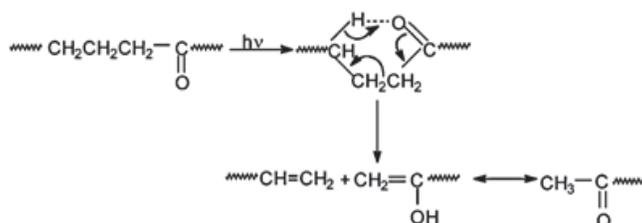


Figura 88. Representação esquemática da reação tipo Norrish II [73].

A formação dos peróxidos no PEAD deve-se à reação de fotólise das cadeias poliméricas, criando pontos reativos que reagem com o oxigênio do ar, como se apresenta na (Figura 36 – Item 3.5.2.3.2) [75]. A presença do vinilideno decorre da degradação fotolítica da cadeia principal devido à reação de cisão tipo beta, como se apresenta na Figura 89, decorrente da contínua interação com a radiação UV [73].

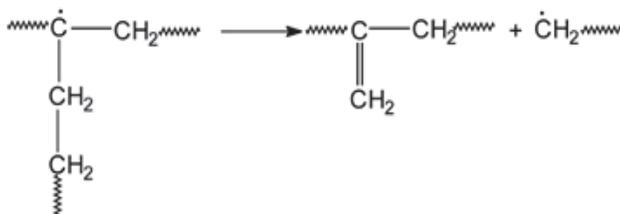


Figura 89. Representação esquemática da reação de cisão tipo Beta [73].

Na banda entre 1250 cm^{-1} – 1750 cm^{-1} (Figura 91) do espectro FTIR, pode-se observar que bandas de menor intensidade somem após 18 semanas de envelhecimento, como a banda de 1360 cm^{-1} , a qual responde à vibração simétrica da ligação $-\text{CH}_3$ do grupo funcional $-\text{CO}-\text{CH}_3$ das cetonas [68,74]. Entre 1330 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} encontra-se o grupo dos álcoois primários (CH_2-OH) [47].

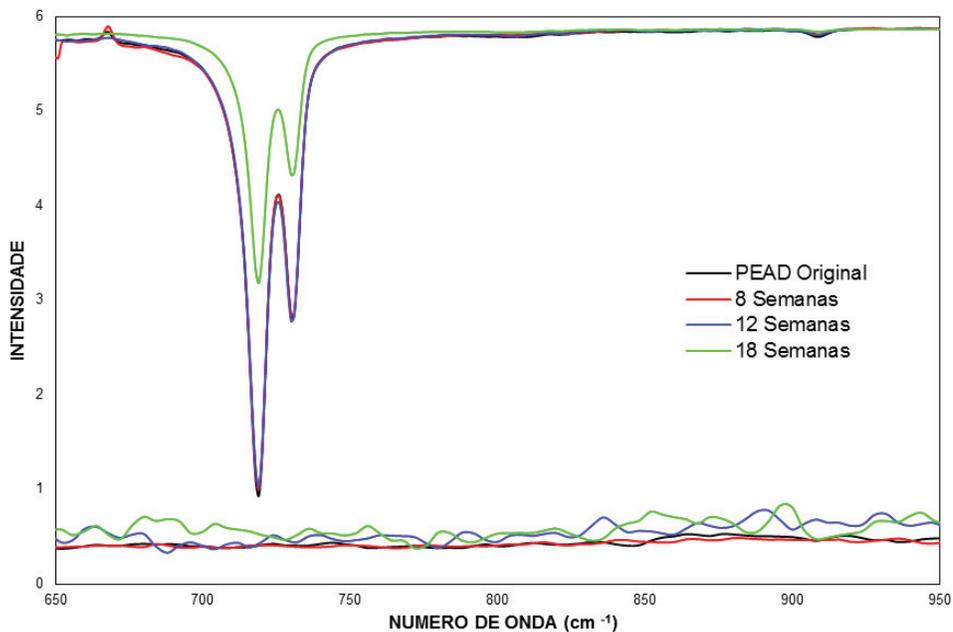


Figura 90. Espectro FTIR e RAMAN do PEAD envelhecido na radiação UV, analisado entre um comprimento de onda de 680 cm^{-1} e 950 cm^{-1} .

Esse comportamento deve-se a que esses grupos funcionais se decompõem pela contínua interação com a radiação UV, pelos processos Norrish tipo I e II, respectivamente, gerando compostos do grupo das carbonilas e pontos reativos que, provavelmente, podem terminar na reticulação do PEAD, concordando desta forma com o aumento do índice de fluidez e propriedades mecânicas [73,76]. Já na região entre 1600 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , encontra-se a banda mais representativa do grupo das carbonilas [66], onde a 1636 cm^{-1} está o grupo vinilo [68,77]. O aparecimento dessa banda na 8ª semana é associado ao aparecimento das ligações duplas, indicando a vibração no modo “*stretching*” da ligação C=C [47] e a sua desapareção na 12ª semana, é devido à ciclagem do processo do processo de degradação, onde os compostos formados pela própria degradação, voltam a se degradar dando passo à formação de outros (Figura 36 – Item 3.5.2.3.2).

No espectro RAMAN (Figura 91) o PEAD envelhecido, apresenta variações mais ressaltadas com respeito ao espectro do PEAD original, na maioria dos casos, nos mesmos picos já mencionados no espectro FTIR.

Entretanto, se observam também outras bandas que correspondem a outros grupos funcionais, como a banda entre 1210 cm^{-1} – 1280 cm^{-1} , correspondente ao grupo dos ácidos carboxílicos [47], a banda entre 1360 cm^{-1} – 1400 cm^{-1} correspondente à vibração da ligação O-CH₂ do grupo dos peróxidos (RCOOC₆H₅) e a banda entre 1400 cm^{-1} - 1470 cm^{-1} , correspondente à vibração assimétrica da ligação –CH₃ no modo “deformação” do grupos dos alcanos insaturados [78]. Já as bandas entre 1652 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} , correspondem às vibrações das duplas ligações C=C, dos grupos vinilas de estruturas *cis*-CH₃-CH=CH-C(CH₃)₂ e *cis*-CH₃-CH=CH-CH(CH₃)₂, respectivamente [47].

Além disso, como já foi mencionado anteriormente, o aparecimento com o tempo de exposição de novas bandas entre 1260 cm^{-1} – 1350 cm^{-1} , corresponde à vibração no modo “rocking” da ligação OH da estrutura [CH₂]₂-CHOHR-(aryl)-CHOH dos grupos insaturados das hidroxilas [78] e entre 1310 cm^{-1} – 1410 cm^{-1} à vibração no modo “rocking” da ligação O-H da ramificação da ponte de hidrogênio dos álcoois terciários [78]. Essas evidências obtidas no espectro RAMAN, indicam o efeito da radiação UV sobre a estrutura do PEAD, e de como o efeito da radiação favorece a interação com o oxigênio do ar.

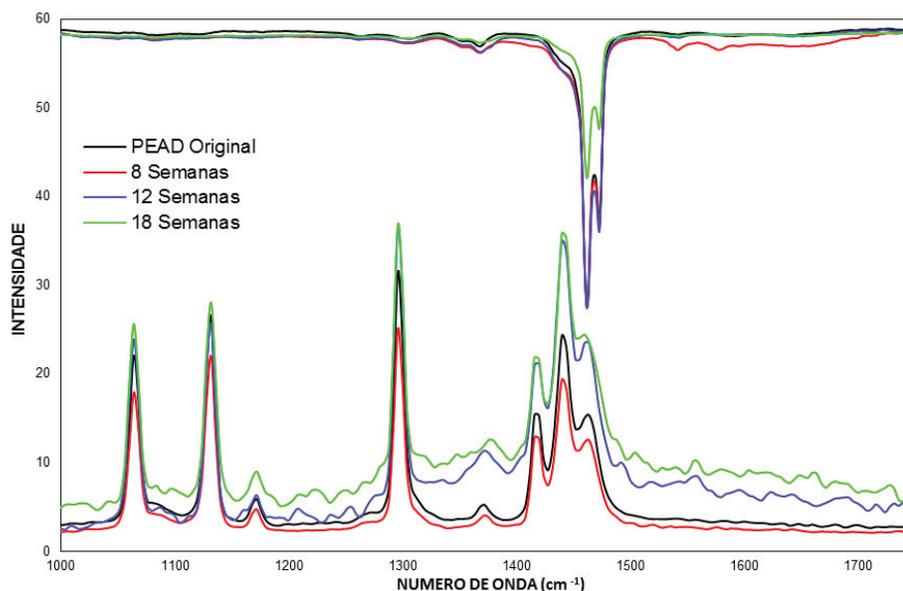


Figura 91. Espectro FTIR e RAMAN do PEAD envelhecido na radiação UV, analisado entre um comprimento de onda de 1250 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} .

Em relação ao aparecimento de subprodutos no PEAD envelhecido na radiação UV, encontra-se o grupo dos ácidos (1210 cm^{-1} – 1280 cm^{-1} , no espectro RAMAN), os quais são formados a partir da reação do tipo Norrish I (Figura 92) nas cetonas e/ou hidroperóxidos [79]. A presença das cetonas (1360 cm^{-1} e 1714 cm^{-1} no FTIR e RAMAN) pode ser dada pelos seguintes processos, a saber: fotólise do hidroperóxido seguido da dismutação (Figura 93) e/ou terminação pelo mecanismo RUSSEL (Figura 92) [75].

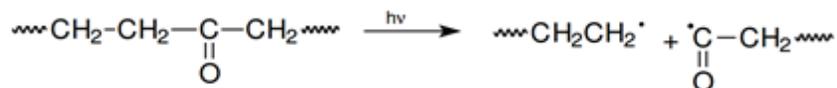


Figura 92. Representação esquemática da reação Norrish I [76].

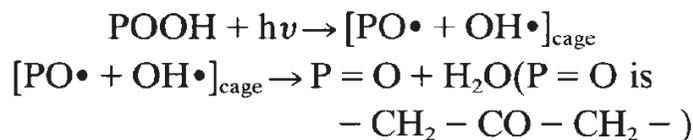


Figura 93. Representação esquemática fotólise do hidroperóxido seguido da dismutação [75].

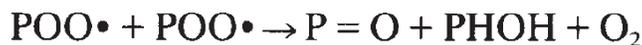


Figura 94. Representação esquemática da terminação tipo RUSSEL [75].

O grupo das carbonilas é mais notável no espectro RAMAN, (Figura 91) e aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento devido à reação molecular da formação das cetonas por fotólise dos hidroperóxidos durante a degradação do PEAD. Entretanto, a região dessas bandas pode, provavelmente, estar composta de vários produtos, tais como ésteres, ácido carboxílico e γ -lactona [64,73]. Além disso, o PEAD mostra aumento da presença das ligações duplas (C=C), devido às reações Norrish I e Norrish II, levando à redução do índice de fluidez (Figura 78) [65].

Na Figura 95 encontra-se a região dos espectros FTIR e RAMAN entre 2700 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} . Pode-se observar variações no espectro FTIR, principalmente na redução da banda de entre 3200 cm^{-1} – 3600 cm^{-1} ,

correspondente ao grupo hidroxilas (-OH) e hidroperóxidos (-ROOH), devido a vibração do grupo OH, [64,66]. Essa redução de intensidade é atribuída ao consumo desses grupos OH para formar diferentes compostos oxidados como as carbonilas e as cetonas, entre outros. É provável também que esse grupo corresponda a umidade do ambiente [2], e possa ter sido eliminado da superfície do PEAD, gerando nela o chamado “escamamento” [80].

Por outro lado, o espectro RAMAN (Figura 95.) apresenta nessa faixa de número de onda pequenos aumentos de intensidade em respeito ao PEAD original. As principais bandas estão relacionadas à vibração no modo “*stretching*” da ligação O-H, correspondente às pontes de hidrogênio na faixa de 2995 cm^{-1} – 3200 cm^{-1} . Podem ocorrer ainda contribuições devido a vibração simétrica no modo “*stretching*” da ligação =CH das estruturas *cis*-RCH=CHR e *trans*-R₂C=CHR, na faixa de 2995 cm^{-1} – 3040 cm^{-1} , corresponde à vibração da ligação (=CH) no modo “*stretching*” da estrutura RCH=CH₂ e entre 3075 cm^{-1} – 3090 cm^{-1} vibra assimetricamente a ligação =CH₂ no modo “*stretching*” da estrutura RCH=CH₂, as quais todas as mencionadas correspondem ao grupo vinilo [47]. A presença desses dois grupos funcionais já foi mencionada anteriormente.

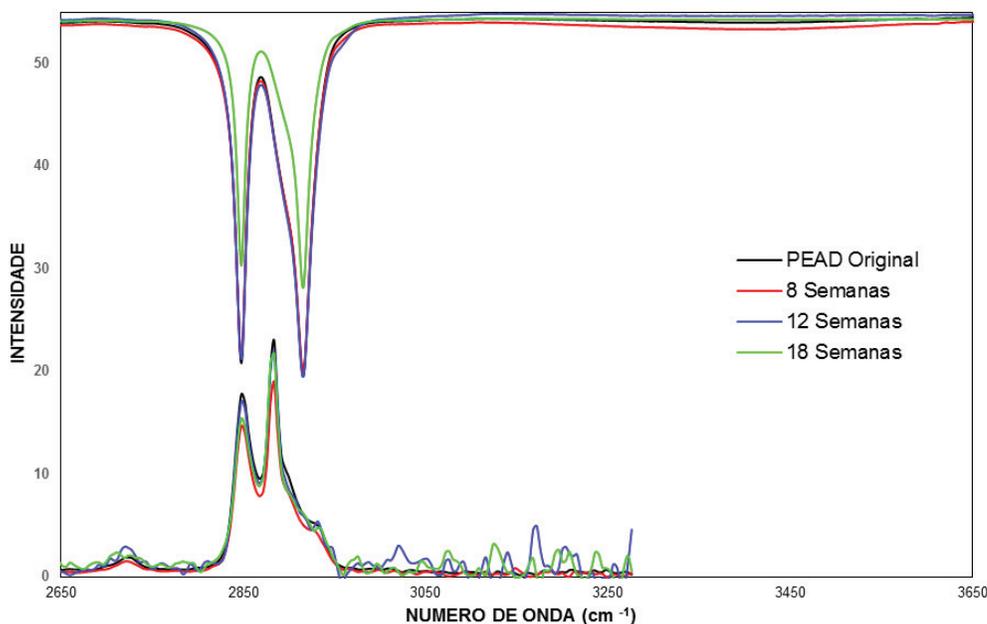


Figura 95. Espectro FTIR e RAMAN do PEAD envelhecido na radiação UV, analisado entre um comprimento de onda de 2700 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} .

5.4.5.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na análise no MEV (Figura 96) pode-se observar no PEAD original uma superfície lisa (Figura 96 a e 96b). Sob maiores ampliações observam-se marcas superficiais de baixo relevo (Figura 96c), que podem ser considerados como pouco relevantes em termos da topografia da superfície. Após o envelhecimento, pode-se visualizar a formação de defeitos superficiais, tais como buracos, microtrincas e “escamamento”. O aparecimento desses defeitos ocorre devido ao efeito de vários fatores combinados. A radiação UV ataca a superfície do polímero gerando cisão das cadeias principais, começando a criar pequenas cavidades (Figura 96f), que passam a ser trincas de escala micrométrica com o tempo de exposição, devido ao coalescimento das cavidades, como mostrado na Figura 96 (i) [81].

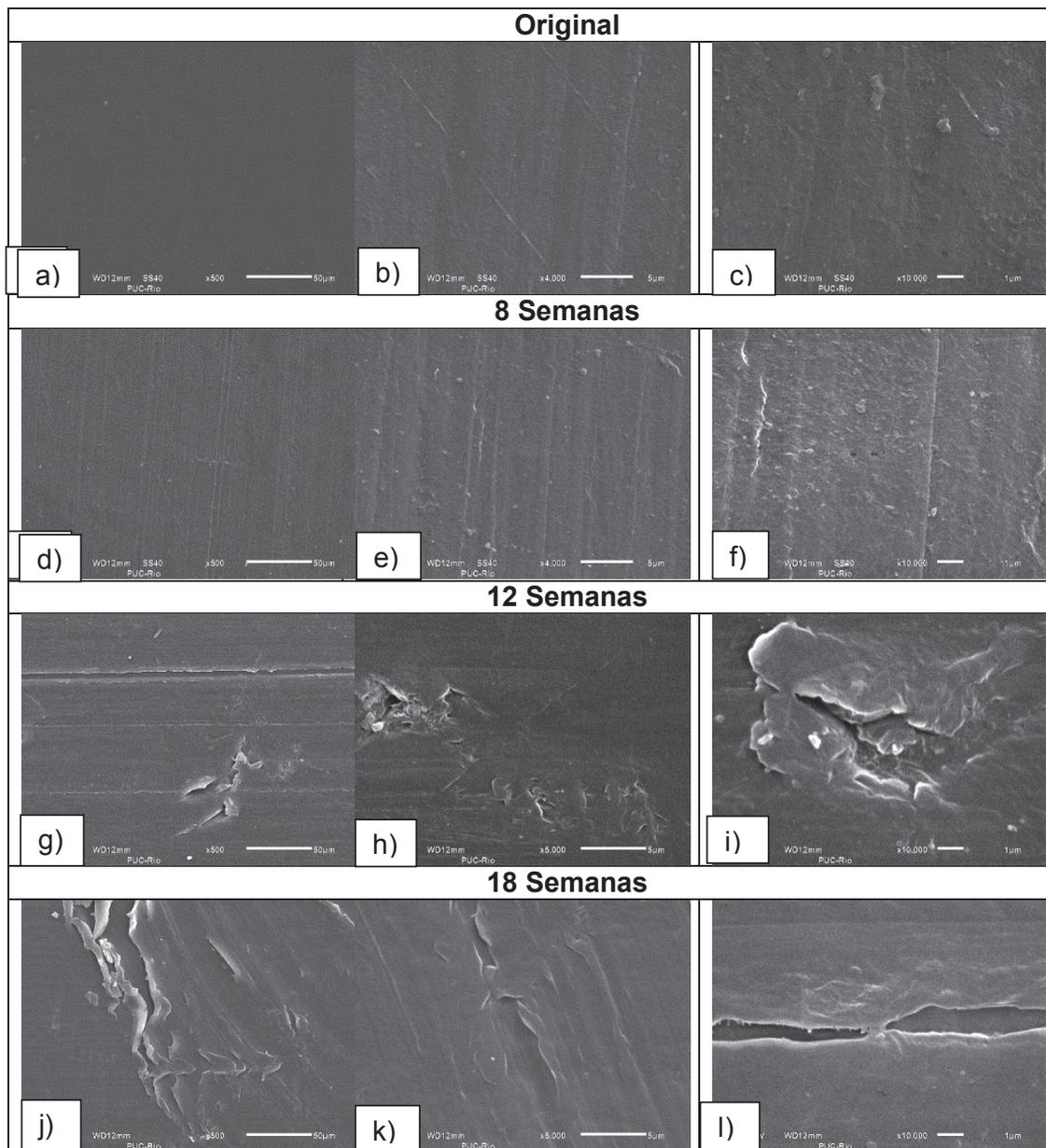


Figura 96. Micrografias das amostras do PEAD original (a, b, c) e envelhecido na radiação UV durante 8 semanas (d, e, f), 12 semanas (g, h, i) e 18 semanas (j, k, l) a diferentes aumentos 500X, 4000X e 10000X respectivamente.

Além disso, a presença da umidade no ar tem um papel importante, por que o PEAD, apesar de ser é um polímero hidrofóbico [1,80], pode absorver umidade no seu interior através das trincas e gerar tensões internas por inchamento. A camada superficial de água é evaporada, deixando camadas subjacentes do polímero hidratadas e causando um

inchamento não homogêneo. Além de favorecer o inchamento no polímero, a formação de microtrincas contribui também para erosão e extração ou movimentação das impurezas ou resíduos do catalizador e/ou aditivos através da superfície, o que gera o fenômeno de escamação [80].

Apesar desse efeitos, os defeitos gerados são normalmente restritos a camadas superficiais e não contribuem fortemente no comportamento mecânico do PEAD. Ou seja, não prejudicam de forma relevante as propriedades à tração e à fluência do polímero. Porém, vale a pena ressaltar, que se esses defeitos se situarem em regiões localizadas, como pode se observar nas Figura 96 (g a i), o dano poderá ser maior e os defeitos podem se tornar muito prejudiciais, levando assim à falha do polímero sob menores cargas e em um tempo mais curto.

5.5.

Caracterização do PEAD Envelhecido em Óleo Básico a 70 °C, Durante 5 Semanas nas Pressões Atmosférica, 7, 14 e 17 bar.

5.5.1.

Caracterização Mecânica

5.5.1.1.

Propriedades à Tração

A Figura 97 mostra os resultados dos ensaios de tração do PEAD envelhecido no óleo em diferentes pressões (atmosférica, 7, 14 e 17 bar) a 70 °C e durante 5 semanas de imersão. Na Figura 97a, se observa o aumento do valor do limite escoamento em função do aumento da pressão. Por outro lado, no valor do módulo de elasticidade (Figura 97b), pode-se observar uma ligeira tendência a queda, quanto maior for a

pressão. Porém, estatisticamente, os valores médios dos módulos de elasticidade são iguais. Os resultados mostrados nessas figuras parecem indicar que há um efetivo efeito da pressão sobre estas duas propriedades. No caso da deformação máxima (Figura 97c), houve um aumento relevante do valor dessa propriedade com o aumento da temperatura. Porém, não se observou variação em função da pressão aplicada. Ou seja, a temperatura foi o parâmetro que controlou essa propriedade.

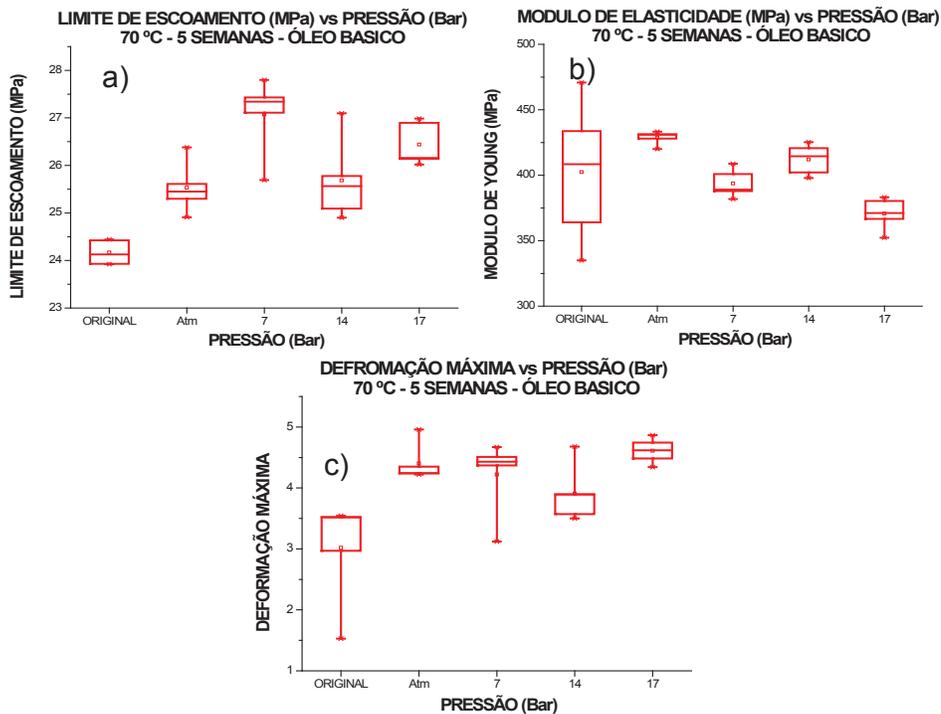


Figura 97. Resumo dos ensaios de tração, a) Limite de Escoamento (MPa), b) Módulo de Elasticidade (MPa) e c) Deformação Máxima.

De fato, conforme já mostrado na Figura 97a, há um efeito marcante da temperatura sobre o limite de escoamento entre a amostra original e a envelhecida na pressão atmosférica. O efeito da temperatura no PEAD já foi mencionado no item (4.2.1.1.). Além de provocar a expansão do polímero, pelo aumento do volume, a temperatura também age sobre o óleo utilizado como meio de envelhecimento, pois reduz a sua viscosidade [82]. Assim, mesmo sob pressões menores, o volume livre do polímero é preenchido pelo óleo [53,83]. Isso pode ser confirmado pelo aumento do

peso do PEAD na pressão atmosférica e o amarelamento das amostras, conforme mostrado nas Figuras 98 e 99.

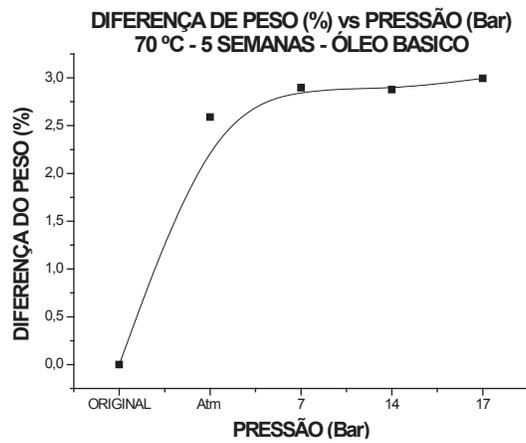


Figura 98. Curva da porcentagem do peso do PEAD envelhecido sob diferentes pressões.

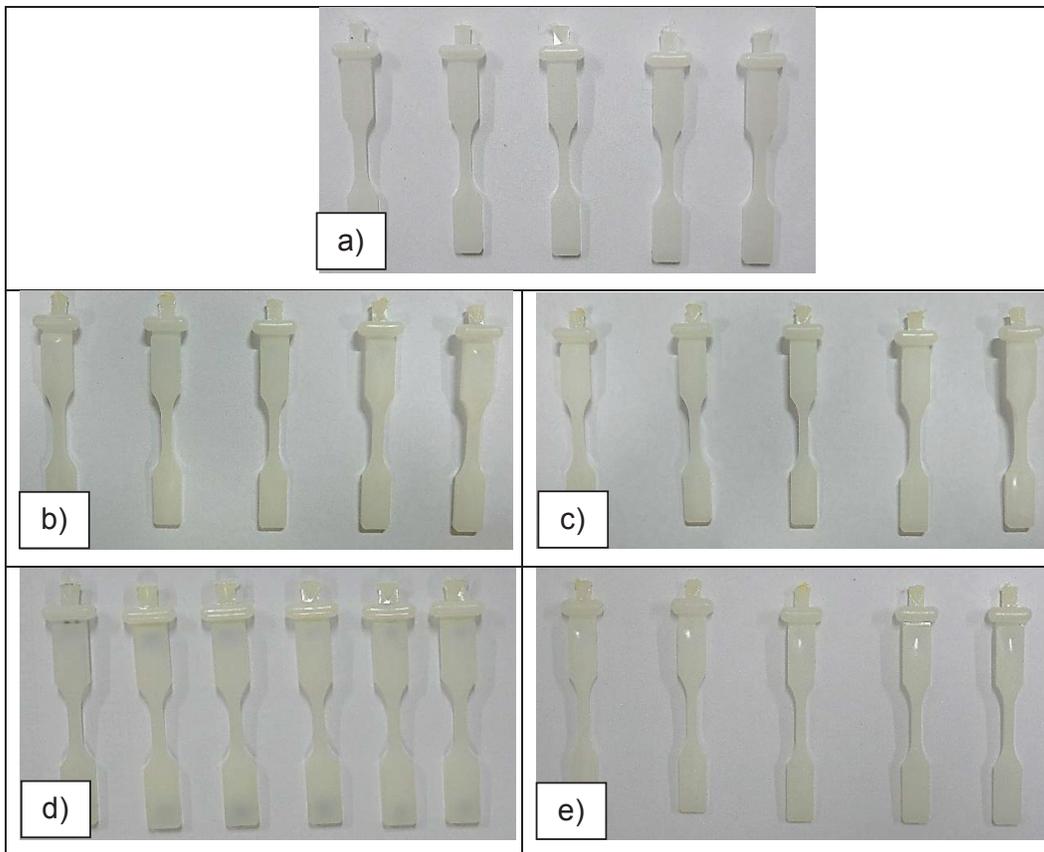


Figura 99. Fotografias do a) PEAD original e das amostras do PEAD extraídas após do envelhecimento no óleo Básico aquecido a 70 °C e pressões: b) atmosférica, c) 7 bar, d) 14 bar, e) 17 bar.

Hidrocarbonetos, como o óleo básico empregado nesse processo de envelhecimento são eletricamente inertes, de modo que a condução elétrica neles é governada pelas impurezas presentes. Além disso, é provável que o óleo possua baixas quantidades de água (20 ppm) devido ao contato com o meio ambiente e superfícies úmidas. A água contida no óleo pode existir em forma de água livre e pode se misturar com as impurezas [85]. Assim, o aumento do limite de escoamento sob pressão atmosférica deve-se, à própria presença desse óleo no polímero (Figura 99b), já que, a presença do óleo no PEAD acarreta interação com as cadeias poliméricas e os seus grupos espúrios, criando pequenas reticulações transitórias no PEAD, suficientes para que o limite de escoamento aumente [53].

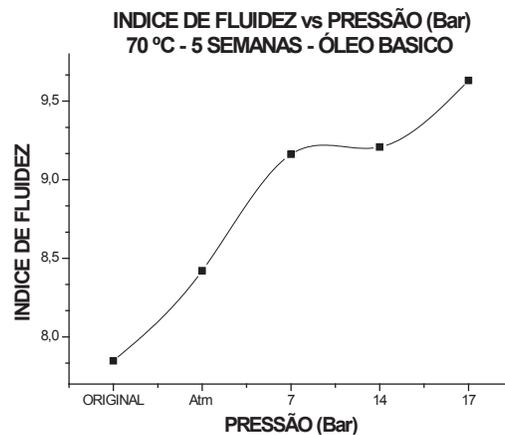


Figura 100. Índice de fluidez do PEAD envelhecido sob pressão em contato com o óleo básico.

Apesar do PEAD estar apresentando aumento do limite de escoamento pela presença das reticulações transitórias, não houve redução do índice de fluidez, como era de se esperar (Figura 100). Esse fato pode ter sido devido a que a quantidade de água livre é pequena com respeito à quantidade de óleo, de modo que qualquer interação criada é fraca e transitória. Além disso, na temperatura do ensaio de MFI (190 °C), a água livre será evaporada, fazendo com que o óleo presente no PEAD seja o elemento predominante no comportamento do índice de fluidez. Esse óleo vai atuar como um lubrificante entre as cadeias poliméricas,

permitindo maior mobilidade no momento da extrusão e aumentado assim o índice de fluidez. O óleo foi, de fato, absorvido, pois houve mudança da cor nos corpos de prova do PEAD, que se tornaram amarelados (Figura 99), como visto anteriormente.

Porém, conforme já mostrado, o aumento da pressão aplicada (de 7 para 17 bar), aumentou o limite de escoamento em relação ao PEAD original, (Figura 97a). O valor do limite de escoamento, entretanto, apresentou tendência estatística de se manter constante em função do aumento da pressão. O aumento do limite de escoamento com o aumento da pressão pode ser atribuído ao fato de que o aumento da pressão também aumenta a inibição do movimento segmental, o que reduz o volume livre e aumenta a magnitude das forças das ligações secundárias entre as cadeias vizinhas. Assim, é preciso maior tensão para iniciar a mobilidade molecular [52,54].

O fato dos valores do módulo de Young serem estatisticamente iguais, apesar dos valores médios terem tendência à queda como se observa na Figura 97b, está correlacionado ao aumento da deformação do PEAD. Como já foi mencionado no item anterior (5.2.1.1.), os processos de deformação do PEAD são muito influenciados pelo volume livre disponível nas regiões amorfas. Então, a presença do óleo nessas regiões influi notavelmente na deformação, foi mencionado anteriormente [52]. Essa influência também pode ser observada na deformação máxima do polímero com o aumento da pressão (Figura 97c).

5.5.1.2.

Propriedades à Fluência

5.5.1.2.1.

Efeito da Pressão Aplicada

Os resultados dos ensaios de fluência estão mostrados nas 101 e 102. Pode-se visualizar que o valor da taxa de deformação estacionária apresentada na Figura 101, aumenta com o aumento da pressão.

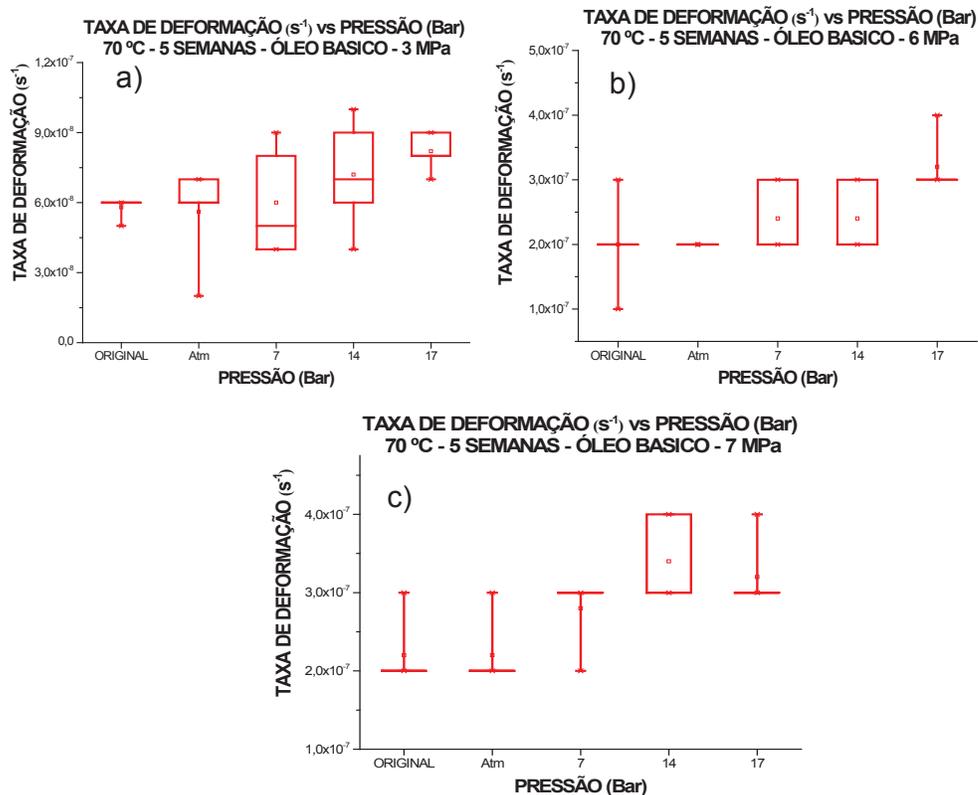


Figura 101. Taxa de deformação (s⁻¹) em função da pressão a) a 3 MPa, b) 6 MPa e c) 7 MPa.

Já para a deformação instantânea (Figura 102), houve um comportamento semelhante para os valores de 3 e 6 MPa (Figura 102a e 102b). Para esses valores de tensão não houve variação estatística entre os resultados das amostras envelhecidas e da amostra sem

envelhecimento. A única exceção foi para a pressão de 17 bar de envelhecimento e 6 MPa de tensão aplicada (Figura 102b). Quando a tensão inicial de 7 MPa (Figura 102c) foi aplicada, houve aumento da deformação devido ao envelhecimento, porém não houve variação em função da pressão aplicada.

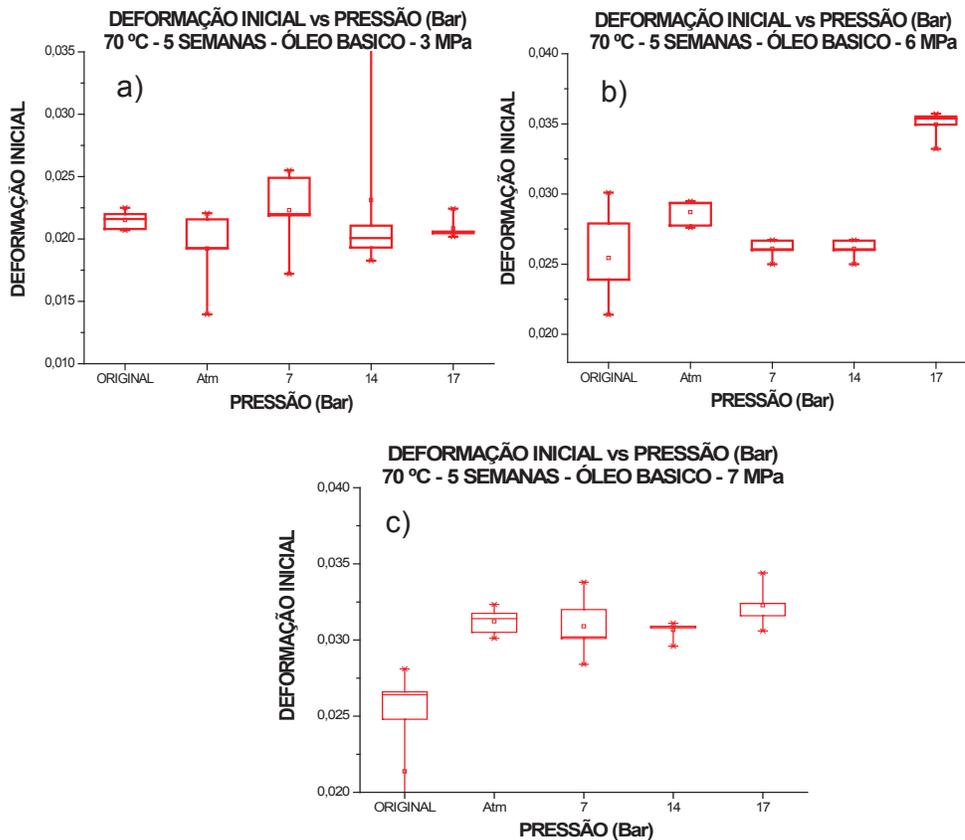


Figura 102. Deformação Inicial em função da pressão (bar) a) 3 MPa, b) 6 MPa e c) 7 MPa.

O aumento da taxa de deformação do PEAD envelhecido sob pressão a 70 °C (Figura 101a – 101c), deve-se provavelmente ao óleo introduzido no polímero pelo efeito combinado da temperatura e da pressão, atuando como um lubrificante entre as cadeias poliméricas. Esse fenômeno é denominado plastificação, como já foi explicado no item (4.2.1.2.) [52].

É importante ressaltar, que na fluência do PEAD envelhecido (Figura 101a, 101b e 101c) o efeito da pressão foi mais marcante sobre o

comportamento da taxa de deformação, pois observa-se que para o PEAD envelhecimento na pressão atmosférica não houve variação da taxa de deformação com respeito ao PEAD original. Os resultados indicam, ainda, que quanto maior for a pressão aplicada, maior é a taxa de deformação. As amostras envelhecidas sob pressão foram aquelas que apresentaram uma maior tendência a aumento da quantidade de óleo no polímero (Figura 98 e 99) [55,56,57].

Outro fator importante, que teve influência no comportamento à fluência do PEAD envelhecido, foi a redução do grau de cristalinidade, o que reflete no aumento da fase amorfa, como apresentado na Tabela 17. Esse efeito leva a maior tendência a reter óleo pelo efeito da pressão (Figura 98) e, ainda, ao aumento da taxa de deformação [17,59].

Tabela 17. Grau de cristalinidade do PEAD envelhecido no óleo, a $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 semanas, e pressões atmosférica, 7, 14 e 17 bar, calculado pelo método DRX.

	% AMORFO	% CRISTALINO	r^2
PEAD Original	40,87	59,13	0,99
P atm	45,52	54,48	0,99
7 Bar	45,09	54,91	0,99
14 Bar	44,89	55,11	0,99
17 Bar	44,29	55,71	0,98

5.5.1.2.2.

Efeito da Tensão Aplicada

Os resultados dos ensaios de fluência em função da tensão aplicada estão mostrados nas Figuras 103 e 104. Em relação à taxa de deformação (Figura 103) em todos os casos houve aumento em relação ao material original, conforme a tensão aplicada era aumentada.

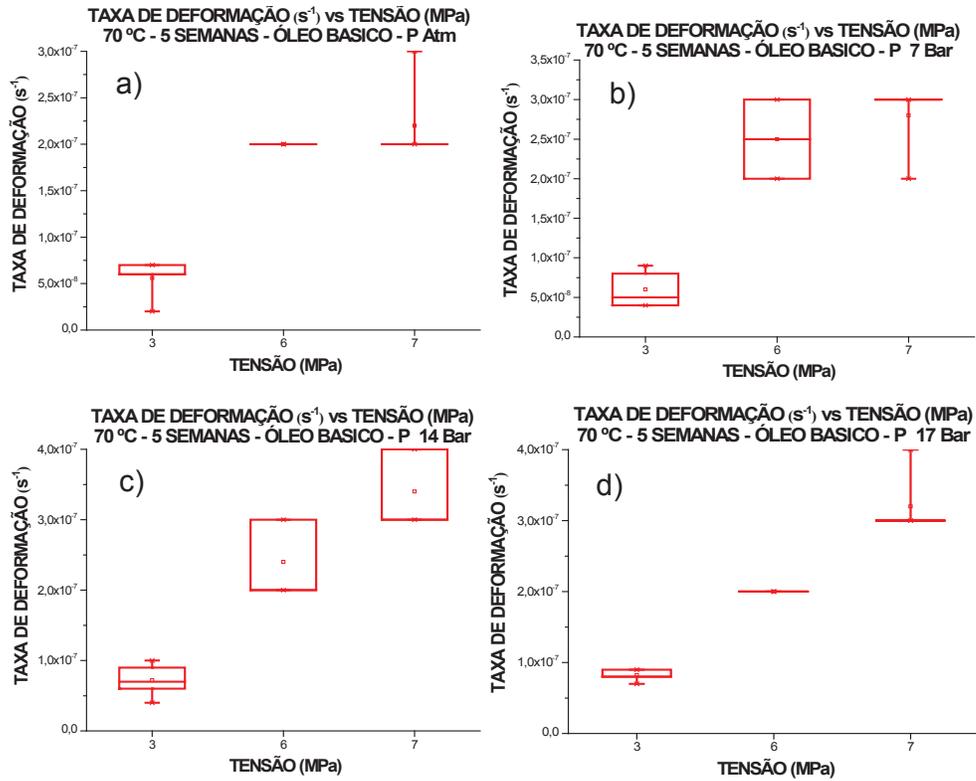


Figura 103. Taxa de deformação (s^{-1}) em função da tensão aplicada (MPa) a) P atmosférica, b) 7 bar e c) 14 bar e d) 17 bar.

No caso da deformação instantânea (Figura 104) também se observou aumento de valores em função do aumento da tensão aplicada após envelhecimento em 5 semanas.

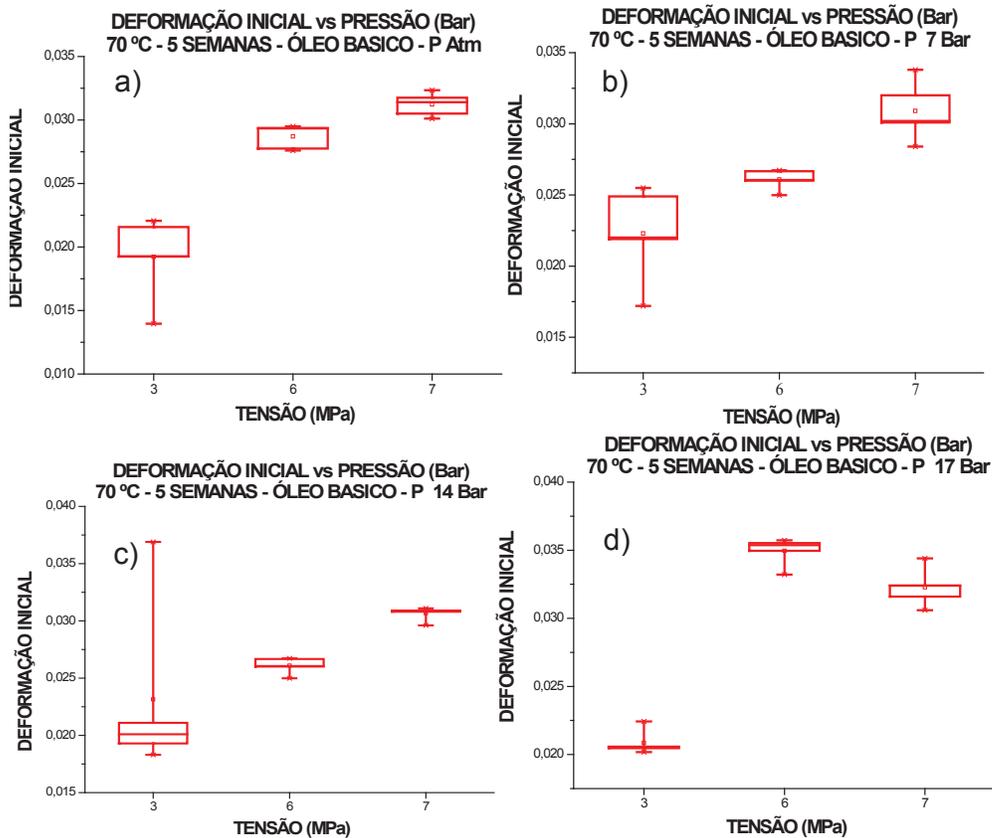


Figura 104. Deformação inicial em função da Tensão aplicada (MPa) a) P atmosférica, b) 7 bar, c) a 14 bar e d) 17 bar.

O aumento da taxa de deformação e da deformação instantânea com o aumento da tensão aplicada apresentado nas Figura 103 (a-d) e 104 (a-d), é um comportamento esperado, como já foi explicado no item 5.3.1.2.2. Além do efeito isolado da tensão, deve-se somar o efeito da temperatura sobre o PEAD, e mesmo sobre o óleo; bem como o efeito de plastificação gerado pela própria presença do óleo [42,58].

Após a avaliação experimental do PEAD envelhecido sob pressão à fluência, foi feita a modelagem do mesmo e, novamente, o modelo dos 4 parâmetros foi aquele que teve o melhor ajuste numérico (r^2), como se pode visualizar nas Tabelas 18, 19 e 20 e nos anexos 3 e 4. Com esse ajuste foi possível extrair os valores das componentes de cada um dos parâmetros, que quando comparados aos valores do polímero sem envelhecimento pode contribuir para compreender o comportamento sob fluência do polímero após ser envelhecido.

Tabela 18. Componentes do modelo de 4 parâmetros do PEAD original e envelhecido sob pressão, para 3 MPa.

TENSÃO	PRESSÃO (bar)	r ²	N1 (MPa*s)	R1 (MPa)	N2 (MPa*s)	R2 (MPa)
3 MPa	Original	0,995	4,6E+10	1,3E+05	2,8E+09	1,6E+06
	Atm	0,997	3,9E+10	1,3E+05	1,9E+09	1,1E+06
	7	0,997	3,2E+10	1,1E+05	2E+09	1,3E+06
	14	0,991	3E+10	1,4E+05	7,8E+08	8,1E+05
	17	0,994	3E+10	1,3E+05	1,3E+09	9,2E+05

Tabela 19. Componentes do modelo de 4 parâmetros do PEAD original e envelhecido sob pressão, para 6 MPa.

TENSÃO	PRESSÃO (bar)	r ²	N1 (MPa*s)	R1 (MPa)	N2 (MPa*s)	R2 (MPa)
6 MPa	Original	0,995	2,9E+10	2E+05	1,7E+09	9,3E+05
	Atm	0,994	3,2E+10	1,8E+05	1,5E+09	8,8E+05
	7	0,996	2,3E+10	1,9E+05	1,3E+09	7,1E+05
	14	0,995	2,3E+10	1,9E+05	1,2E+09	6,9E+05
	17	0,994	2E+10	1,6E+05	1,3E+09	7,9E+05

Tabela 20. Componentes do modelo de 4 parâmetros do PEAD original e envelhecido sob pressão, para 7 MPa.

TENSÃO	PRESSÃO (bar)	r ²	N1 (MPa*s)	R1 (MPa)	N2 (MPa*s)	R2 (MPa)
7 MPa	Original	0,995	3,3E+10	2,6E+05	1,7E+09	1E+05
	Atm	0,994	2,6E+10	1,9E+05	1,3E+09	7,7E+04
	7	0,991	2,1E+10	1,9E+05	9E+08	5,5E+04
	14	0,995	1,8E+10	1,9E+05	1E+09	6E+04
	17	0,994	1,8E+10	1,8E+05	9,4E+08	5,4E+04

Nas Tabelas 18, 19 e 20 e nos anexos 3 e 4 pode-se observar que com o aumento da pressão para as diferentes tensões aplicadas (3 – 7 MPa), o valor das viscosidades (N1 e N2) tanto para a componente de Maxwell como para a componente de Kelvin-Voigt diminui. O mesmo acontece com os valores das constantes elásticas (R1 e R2) para as duas componentes, (Figura 22 e 24). A redução desses parâmetros, entretanto,

é menor do que para a viscosidade, o que parece indicar que o PEAD está se tornando menos resistente com o envelhecimento. Isso se reflete na tendência do aumento da taxa de deformação em relação ao PEAD sem envelhecimento. A variação quase nula da deformação instantânea experimental aconteceu, da mesma forma, com a variação da constante elástica da componente de Maxwell, que controla a deformação elástica na fluência [27].

5.5.2.

Caracterização por DRX

A partir do difratograma obtido pelo método DRX, apresentado na 105, pode-se observar que o PEAD envelhecido nas diferentes pressões não mostrou variação com respeito aos picos característicos do PEAD sem envelhecimento, no que se refere à posição dos mesmos. Entretanto, houve variação da intensidade correspondente aos planos (110), (200) e (211). Embora a redução seja, graficamente, quase imperceptível, a queda de intensidade indicou que houve redução do grau de cristalinidade do PEAD envelhecido, como já apresentado na Tabela 17.

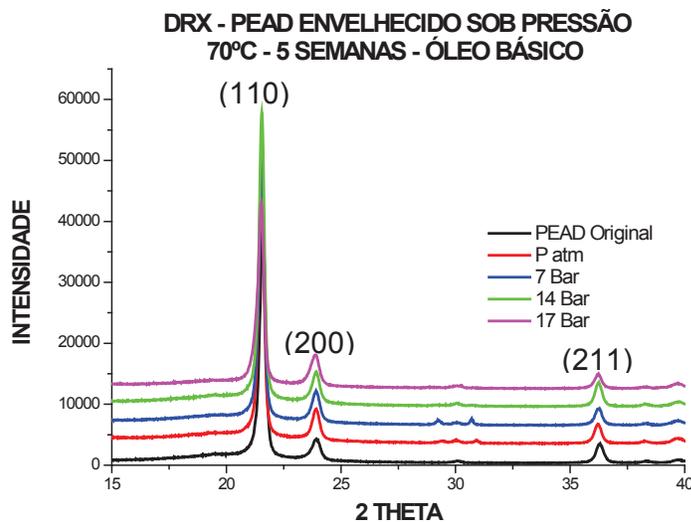


Figura 105. Difratograma de PEAD envelhecido no óleo, a $T = 70\text{ °C}$, durante 5 semanas, e pressões atmosférica, 7, 14 e 17 bar.

5.5.3.

Caracterização térmica

5.5.3.1.

Análise do DSC

O PEAD após de ser envelhecido, apresentou grandes mudanças em relação ao comportamento térmico, como se observa na Figura 106. São bastantes consideráveis os deslocamentos e a redução da área da fusão do polímero com o aumento da pressão (considerando o meio óleo) em relação ao PEAD original.

Ou seja, o PEAD envelhecido precisa de menos energia para mudar de estado. Os dados extraídos do resultado do ensaio DSC estão apresentados na Tabela 21 e mostraram que a temperatura de fusão (T_f) do PEAD envelhecido sob pressão não variou de forma considerável, à exceção do valor obtido para a maior pressão aplicada (ΔT de quase 1°C).

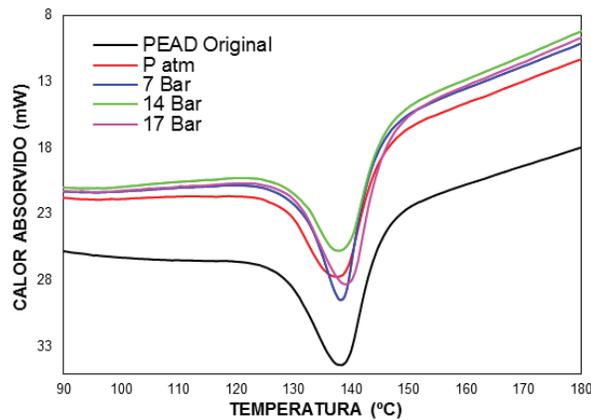


Figura 106. Curva do DSC do PEAD envelhecido sob pressão.

Tabela 21. Dados de interesse extraídos do ensaio DSC do PEAD envelhecido sob pressão.

	T_f ($^\circ\text{C}$)	Área do pico (mJ)	Delta H (cal/g)	% Cristalinidade	% Amorfo
Original	138,50	1098,83	45,02	65,25	34,75

P atm	138,25	742,43	34,78	50,41	49,59
7 Bar	138,46	789,15	37,81	54,80	45,20
14 Bar	138,58	665,93	33,10	47,97	52,03
17 Bar	139,39	811,88	36,68	53,16	46,84

A variação da temperatura de fusão, (T_f), dos polímeros deve-se à habilidade das cadeias do polímero para que nessa temperatura possam fazer rearranjos na estrutura química e molecular dele [11]. O pequeno aumento da T_f no PEAD envelhecido à maior pressão aplicada é atribuído à provável interação entre o óleo e o PEAD, formando novos compostos dentro do polímero. Como mostrado na Figura 112, alguns possuem ligações duplas, as quais reduzem a flexibilidade da cadeia e geram aumento da T_f [11]. A formação dos novos grupos apresentados deve-se a que na temperatura do envelhecimento o PEAD encontra-se muito acima da T_g (-111°C aprox) [86,87]. Ou seja, em um estado borrachoso, no qual o óleo pode interagir facilmente com o polímero, gerando esse grupos, pela ação combinada da temperatura e da pressão juntas.

5.5.3.2.

Análise do TGA

Na análise do TGA, Figura 107, pode-se observar que o PEAD envelhecido apresenta um comportamento variável do início da degradação com o aumento da pressão em relação ao PEAD sem envelhecimento. No caso do PEAD envelhecido na pressão atmosférica e a 17 bar houve um aumento muito relevante da temperatura do começo da degradação. O mesmo aconteceu com o PEAD para 7 Bar, porém em menor magnitude. Porém, para a pressão de 14 bar houve redução da temperatura de início da degradação.

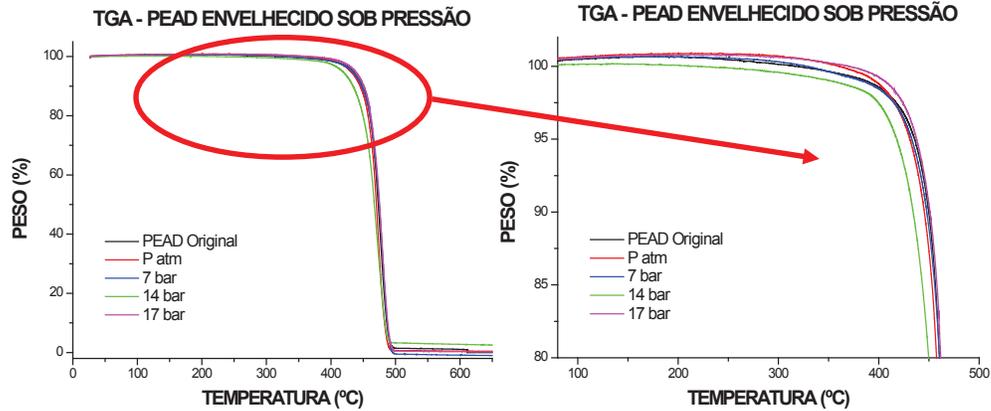


Figura 107. Curva do TGA do PEAD envelhecido sob pressão.

O aumento da temperatura do começo da degradação do PEAD envelhecido na pressão atmosférica, a 7 e a 17 bar deve-se ao fato da formação de novos grupos funcionais como apresentado na Figura 111, os quais são mais resistentes a degradação térmica, implicando assim na necessidade de maior temperatura para começar a degradá-los. Essa afirmação é confirmada pelo aumento da temperatura da máxima velocidade de perda de massa, como se observa no DTGA da Figura 108.

No caso do PEAD envelhecido a 14 bar a diferença de valor observada deve-se, possivelmente, ao fato de que para essa condição de temperatura e pressão ter havido alguma sinergia que levou o polímero a aumentar o grau de degradação. Assim, há menor resistência térmica. Além disso, conforme apresentado na Figura 111, a ação química do óleo pode ter levado a formação de um composto mais volátil, acarretando na redução da temperatura de máxima velocidade de perda de massa em relação ao PEAD sem envelhecimento e em relação às outras pressões.

	Temperatura da máxima velocidade de perda de massa (°C)
Original	474,94
P atm	478,46
7 bar	478,88
14 bar	473,19
17 bar	478,04

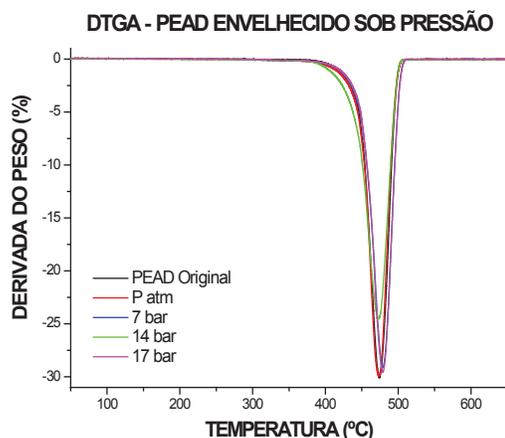


Figura 108. Curva da derivada do TGA (DTGA) do PEAD envelhecido sob pressão.

5.5.4.

Caracterização química

5.5.4.1.

Análise do espectro FTIR e RAMAN

A partir dos espectros FTIR e RAMAN obtidos do PEAD envelhecido sob pressão (Figura 110, 111 e 112), podem ser observadas alterações nas bandas em relação ao PEAD sem envelhecimento, com o aparecimento de novas bandas.

No espectro FTIR da Figura 109, se pode observar que as bandas entre a faixa de 720 cm^{-1} e 730 cm^{-1} , da vibração do modo “*rocking*”, apresentaram uma considerável diminuição após o envelhecimento em todas as pressões aplicadas. Essas bandas, basicamente não diferem entre si em termos de números de onda. O mesmo acontece nas regiões que vibram no modo “*bending*” entre 1462 cm^{-1} e 1473 cm^{-1} (Figura 111) e “*stretching*” entre 2848 cm^{-1} e 2916 cm^{-1} (Figura 112). Por outro lado, no espectro RAMAN nas bandas entre 1061 cm^{-1} que vibram no modo “*stretching*”, 1130 cm^{-1} no modo “*stretching/bending*”, 1295 cm^{-1} e 1305 cm^{-1} no modo “*twisting*”, 1428 cm^{-1} no modo “*bending*” e “*stretching*” para

2926 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} , das Figuras 111 e 112, apresentaram diminuição nas suas intensidades após o envelhecimento, quando comparadas às bandas do PEAD sem envelhecimento. Há dificuldade de observar a redução de intensidade porque a linha base dos espectros não se encaixa com a linha base do espectro do PEAD original. Isso decorre do fato de que há sobreposição dessas bandas com uma nova banda, que aparece com o aumento da pressão.

A identificação dessa nova banda foi possível após a deconvolução da curva, como se apresenta na Figura 109. É interessante notar que as intensidades das bandas do PEAD envelhecido são menores do que as das bandas do PEAD sem envelhecimento em todos os casos, enquanto a intensidade e amplitude para o FTIR e intensidade para o RAMAN.

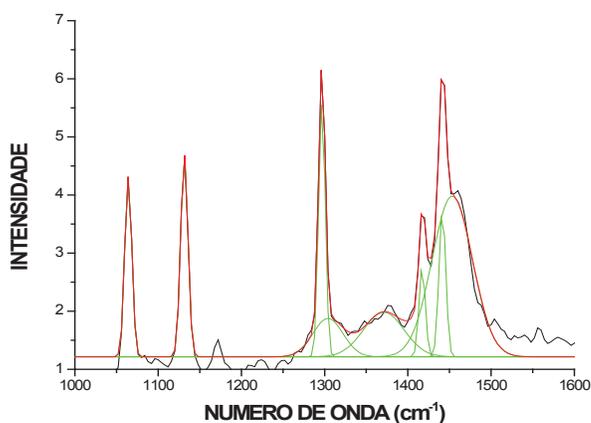


Figura 109. Deconvolução do espectro RAMAN do PEAD exposto à pressão de 17 bar, na banda de 1000 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .

A redução dessas bandas está bastante relacionada com o grau de cristalinidade, já que essas regiões são sensíveis à cristalização [71,72]. Assim, é possível inferir sobre a cristalinidade a partir das vibrações das ligações C-H nessas bandas, o que concorda com a redução da cristalinidade do PEAD envelhecido exposto na Tabela 1 [70].

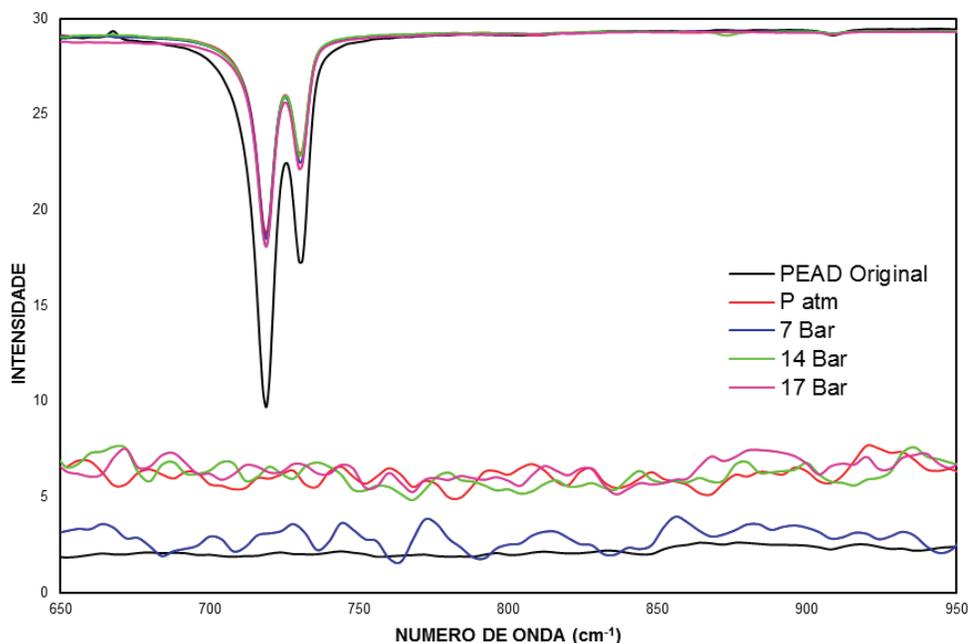


Figura 110. Espectro FTIR e RAMAN do PEAD envelhecido sob pressão, analisado para a banda dentre 680 e 950 (cm^{-1}).

Na Figura 110, pode-se visualizar no espectro FTIR, que o PEAD após ser envelhecido apresentou a redução de algumas bandas, como ocorre na banda 1377 cm^{-1} que é correspondente a vibração no modo “*wagging*” da ligação C-H do grupo dos álcoois secundários de estrutura $>\text{CH-OH}$. Além das outras bandas já mencionadas anteriormente há o aparecimento de novas bandas tais como a 950 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , que correspondem à vibração no modo “*rocking*” do grupo $-\text{SCH}_3$ do composto alqueno. A presença desse grupo é confirmada pelo surgimento da banda entre 1100 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} , correspondente à vibração no modo “*rocking*” da ligação CH_3/CS , do grupo $-\text{SCH}_3$, do grupo dos alquenos [78]. Além disso, a banda entre 990 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} , corresponde a vibração no modo “*stretching*”, da ligação S=O do grupo, $-\text{SO-OH}$, dos ácidos sulfínicos [78] e entre 935 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} , está a vibração no modo “*rocking*”, da ligação $-\text{OCSH}_3$, do grupo dos tioacetatos [78]. Outros pontos a serem observados, são a banda entre 1070 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , que corresponde a vibração do modo “*stretching*”, da ligação S=O , do grupo dos sulfóxidos de estrutura $>\text{S=O}$ [78], e a banda entre

1500 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} , que corresponde à vibração no modo “*bending*”, do grupo das iminas de estrutura $>\text{C}=\text{N}-\text{H}$ [78].

Já no espectro RAMAN da Figura 110, observa-se principalmente o surgimento da banda entre 1310 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , correspondente a vibração assimétrica, no modo “*stretching*”, da ligação $\text{C}-\text{SO}_2-\text{C}$ [88], a qual é confirmada em outros trabalhos [89], onde o ponto de maior intensidade dessa banda corresponde a 1336 cm^{-1} , relativo à vibração assimétrica, no modo “*stretching*” da ligação SO_2 . As mudanças nas outras bandas presentes foram discutidas anteriormente. Observa-se também alterações entre 1260 cm^{-1} – 1350 cm^{-1} relativas à vibração no modo “*rocking*” da ligação $\text{O}-\text{H}$ da estrutura $[\text{CH}_2]_2-\text{CHOHR}$ - (aril) – CHOH , dos grupos insaturados das hidroxilas [78]. Entre 1300 cm^{-1} – 1460 cm^{-1} há alteração que corresponde a vibração simétrica no modo “*rocking*” da ligação CH_3 da estrutura $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2$ do grupo das enxofre-metilas [78] e entre 1400 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} a banda correspondente à vibração assimétrica da ligação CH_3 no modo “*deformação*” da estrutura $\text{CH}_3 - \text{S}$ de grupos dos compostos sulfo-orgânicos saturados [78].

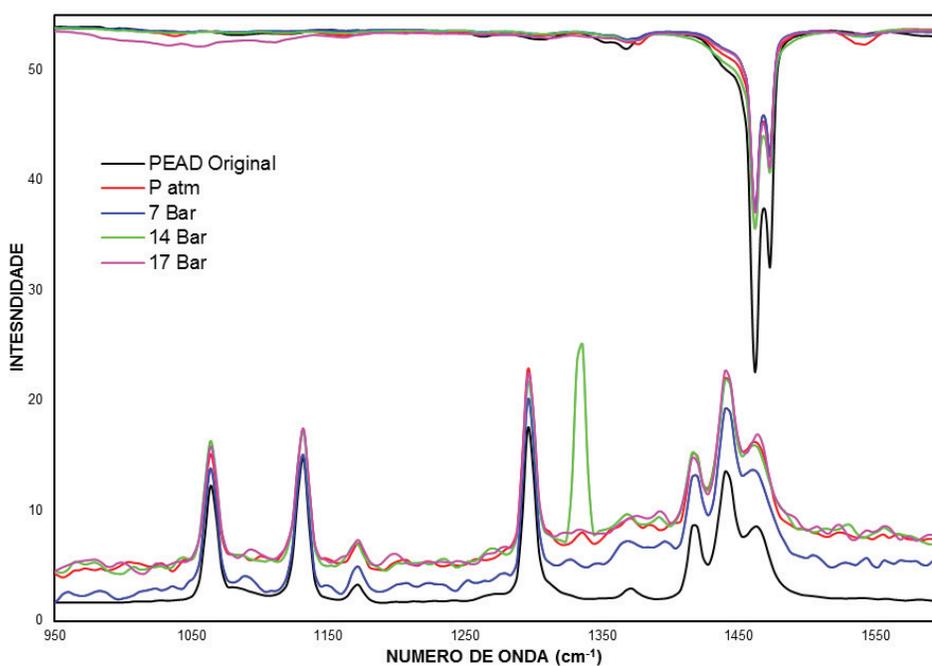


Figura 111. Espectro FTIR e RAMAN do PEAD envelhecido sob pressão, analisado para a banda dentre 950 e 1600 (cm^{-1}).

A redução dessas bandas é atribuída ao processo da degradação pela temperatura e ao possível contato com o óleo com o polímero, dando origem à formação de compostos. O surgimento das outras bandas é atribuído à presença do óleo utilizado como meio de imersão.

No espectro RAMAN da Figura 112, entre 2700 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} , visualizam-se mudanças principalmente nas bandas características do PEAD original, as quais já foram mencionadas anteriormente. As variações observadas no espectro RAMAN, na faixa entre 3000 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , foram atribuídas apenas a variações aleatórias de fundo (ruído).

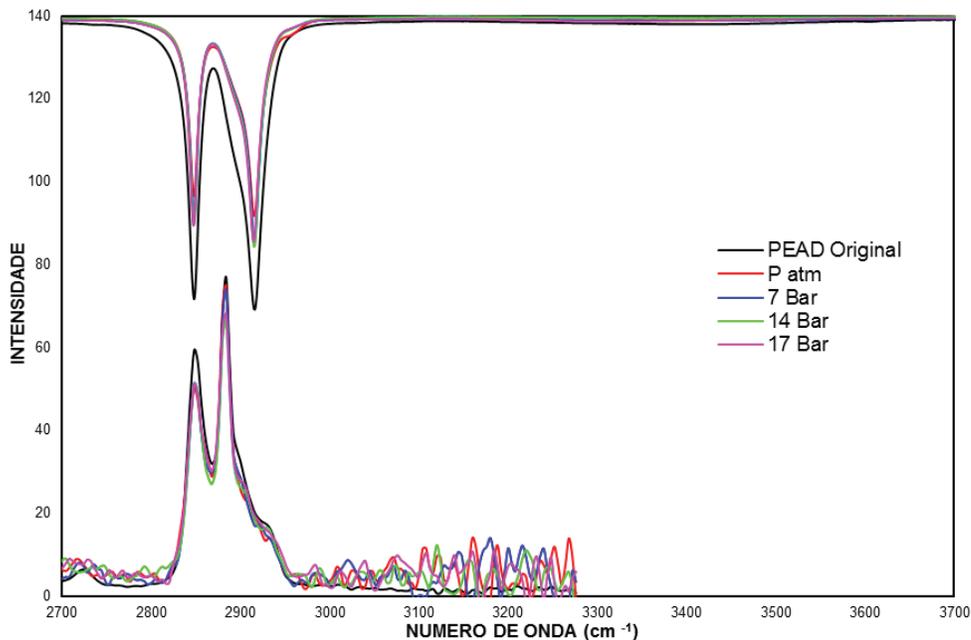


Figura 112. Espectro FTIR e RAMAN do PEAD envelhecido sob pressão, analisado para a banda dentre 2700 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} .

5.6.

Caracterização do PEAD Envelhecido em Óleos Aquecidos em Temperaturas de 50, 70 e 90 °C

5.6.1.

Caracterização mecânica

5.6.1.1.

Propriedades à tração

O PEAD após o envelhecimento na temperatura e nos três óleos, apresentou nos primeiros 3 meses um leve aumento no limite de escoamento (Figura 113 a-c), para 50 e 70 °C onde depois mostra uma pequena tendência diminuir com o aumento do tempo e para 90 °C diminui até quase ficar constante com o aumento do tempo, evidenciando que a temperatura é que predomina no comportamento do limite de escoamento.

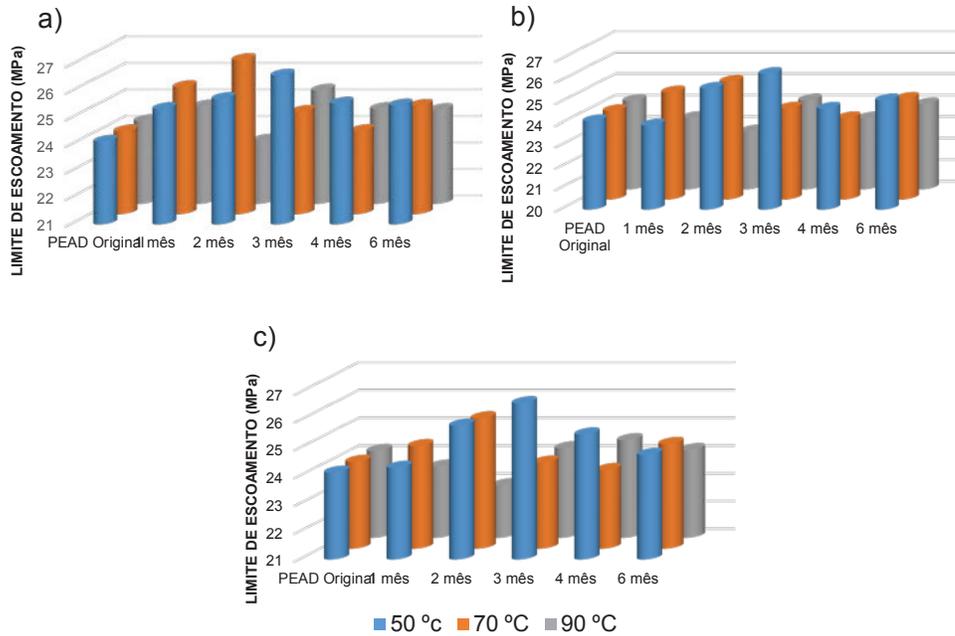


Figura 113. Limite de escoamento do PEAD envelhecido a 50 °C, 70 °C e 90 °C, a) óleo Básico, b) óleo Exterram e c) óleo Lubrax.

No caso do módulo de Young (Figura 114 a-c), o PEAD após de ser envelhecido nas diferentes temperaturas, apresentou um comportamento dependente do óleo também, já para o óleo basico da Figura 114a, o valor do módulo do modulo de young se mantave quase constante com o aumento da temperatura, porém no caso dos óleos exterram e lubrax (Figura 114b e 114c) o valor do módulo de Young apresentou uma queda bastante consideravel com o aumento de tempo e da temperatura.

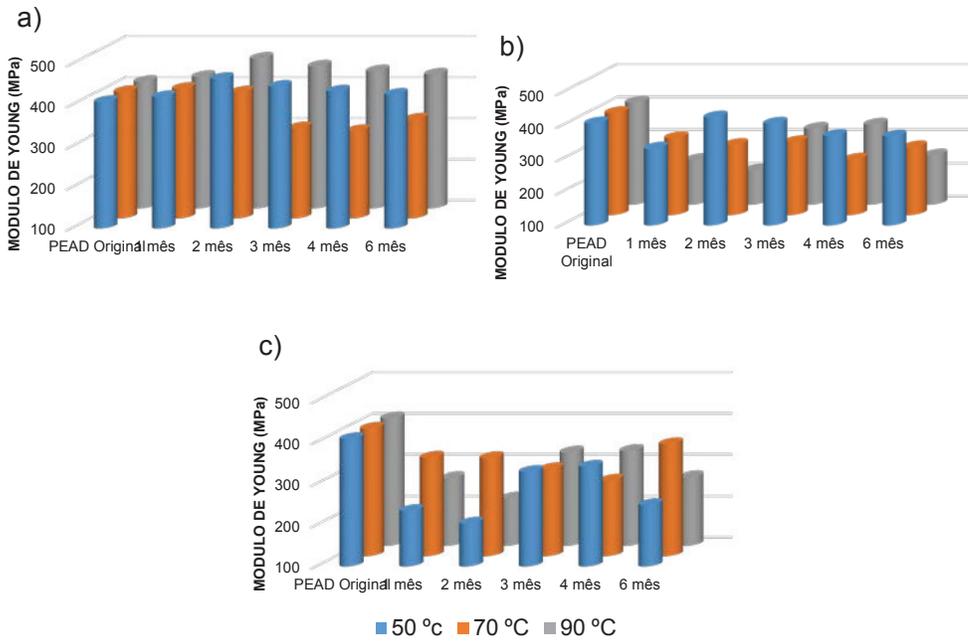
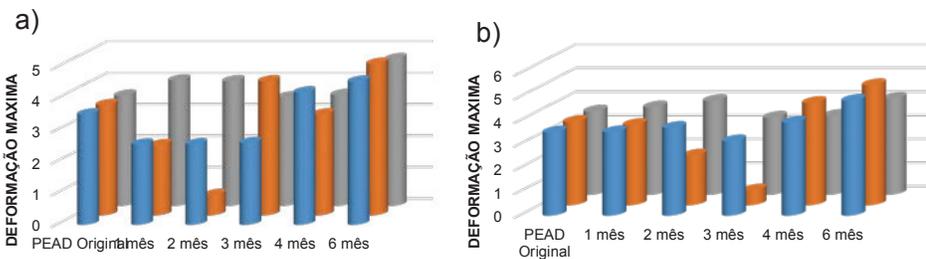


Figura 114. Módulo de Young do PEAD envelhecido a 50 °C, 70 °C e 90 °C, a) óleo Básico, b) óleo Exterram e c) óleo Lubrax.

Já para a deformação máxima após de ser envelhecido, apresentado na Figura 115 a-c, o PEAD mostrou um aumento com o aumento da temperatura, tempo e com os diferentes óleo utilizados e pode-se observar que em todos os casos o comportamento é semelhante.



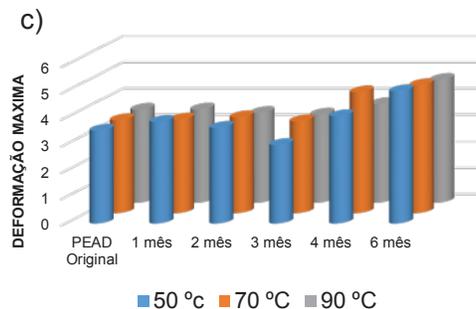


Figura 115. Deformação máxima do PEAD envelhecido a 50 °C, 70 °C e 90 °C, a) óleo Básico, b) óleo Exterram e c) óleo Lubrax.

Com respeito ao aumento do limite de escoamento (Figura 113a-c), nos primeiros tempos de envelhecimento do PEAD nos óleos aquecidos, deve-se ao aumento na rigidez das cadeias do polímero, pelo ordenamento da fase amorfa e a recombinação dos radicais alquilo, o que maximiza o efeito da energia térmica, refletindo na diminuição da deformação máxima nos três óleos aplicados, ou seja, está se tornando mais frágil [53,90]. Embora, para os tempos maiores e o aumento da temperatura, o limite de escoamento tende a ser reduzido nos três óleos, isso é atribuído ao processo de despolimerização pela degradação térmica, devido à formação dos radicais livres, pela cisão das ligações fracas presentes nas impurezas, resíduos do catalizador ou produtos de oxidação durante a sua fabricação o moldado, principalmente no caso do óleo básico, [53,90,91,92].

Cabe ressaltar, o efeito químico dos óleos, quer dizer, no caso dos óleos Exterram e Lubrax encontraram-se após ser extraída no tempo maior de envelhecimento, uns produtos nas superfícies das amostras, com aspecto de gel leitosa e resíduos em forma de pó, respetivamente como se apresenta na Figura 116 (a-d), mostrando que o polímero está-se dissolvendo no óleo em diferentes magnitudes, contribuindo isso também na redução do limite de escoamento.

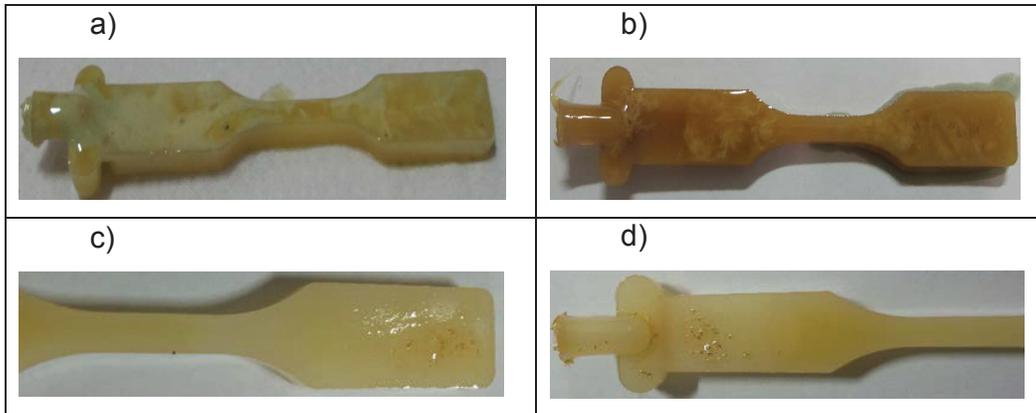


Figura 116. Superfícies das amostras do PEAD envelhecido por 6 meses, em Óleo Exterram a) 70 °C, b) 90 °C e Óleo Lubrax c) 70 °C, d) 90 °C.

O efeito da temperatura e o tempo, na interação do óleo e o PEAD, são condições que podem levar a reações químicas, onde o polímero se dissolve no meio, fenômeno chamado solvolise [38]. A energia térmica fornecida provoca no polímero o amolecimento ou a quase fusão de pequenas moléculas ou fatias das cadeias, devido à cisão das ligações mais fracas na cadeia principal, como já foi mencionado anteriormente, onde o contato com agentes como os álcoois, amoníaco, entre outros presentes, nos óleos geram a sovolise do polímero. Isto é apresentado na Figura 117 [38,91,92].

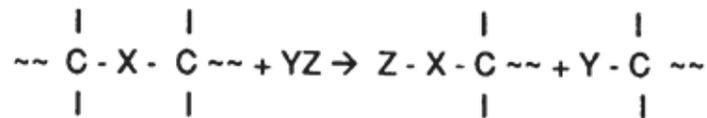


Figura 117. Esquema da reação de solvolise dos polímeros [38].

Onde X são átomos diferentes aos de carbono como o Oxigênio e XZ, são os agentes comuns da solvolise já mencionados [38].

O fenômeno da solvolise foi mais visível, nos óleos Exterram e Lubrax e não no óleo básico, por que, esses óleos são de uma etapa de maior refinamento do que o óleo básico, e por isso, são menos viscosos e mais leves, podendo apresentar maior atividade química. Dentre eles, o óleo Exterram foi quem apresentou maior solvolise.

O módulo de Young é a relação entre a tensão aplicada e a deformação atingida no regime elástico do polímero durante a tração [11], então ao apresentar degradação o PEAD certamente vai ser menos resistente mecanicamente, ou seja, precisando de uma menor tensão para deforma-lo. Além disso, a deformação é controlada pela fase amorfa [8], por isso quanto maior for a fase amorfa maior vai ser a deformação dentro do regime elástico, o que contribui para a redução do módulo de Young. Além de experimentar a solvolise, o PEAD após envelhecimento em temperatura e no tempo, mostra também redução no seu grau de cristalinidade como se apresenta na Tabela 22, concordando com o mencionado anteriormente.

Tabela 22. Grau de cristalinidade do PEAD envelhecido na temperatura durante 6 meses, nos diferentes óleos.

	ORIG	BÁSICO			EXTERRAM			LUBRAX		
T °C	Amb	50	70	90	50	70	90	50	70	90
% CRISTALI	59,1	52,9	50,2	48,9	52,2	51,1	49,4	54,5	53,4	50,7
% AMORFO	40,9	47,1	49,8	51,1	47,8	48,9	50,6	45,5	46,7	49,3
r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

No caso do aumento da deformação máxima do PEAD após do envelhecimento (Figura 115 a-c) com o aumento da temperatura e para os maiores tempos, isto é atribuído principalmente ao efeito combinado da temperatura e do contato físico do óleo dentro do polímero, devido à absorção deste. O efeito da temperatura já foi mencionado anteriormente com a formação dos radicais livres devido a cisão das ligações mais fracas [91]. Além disso, aumenta a flexibilidade das cadeias poliméricas, permitindo o aumento da difusão e solubilidade do polímero, acarretando, a redução da energia mínima para a sua separação efetiva das cadeias pelo efeito do meio de submersão (óleo), onde também, reduz a viscosidade do óleo o que aumenta a probabilidade de penetração deste

no polímero, levando assim a um maior grau de envelhecimento [57,83,93]. A presença do óleo no polímero, atua como um lubrificante entre cadeias do poliméricas, quer dizer, gera a separação delas e portanto reduz a forças intermoleculares gerando a chamada plastificação, tornando o polímero mais deformável [2].

Um fator importante que influi na penetração do óleo, é a porcentagem da fase amorfa. Através dela ocorre o inchamento por causa do seu volume livre disponível, visto que os cristais atuam como uma barreira física que limitam o inchamento do polímero. [93]. Devido ao aumento da temperatura e da fase amorfa do PEAD envelhecido (Tabela 22), vai existir maior difusividade do óleo ao interior do polímero, o que é confirmado com o aumento do amarelamento do polímero como se apresenta na Figura 118. Além disso os diferentes níveis de amarelamento que apresentou o PEAD, deve-se aos óleos utilizados, já que são de etapas de refinamento diferentes, por tanto possuem diferentes propriedades cada.

Outro efeito da presença do óleo, da temperatura e do tempo de envelhecimento no PEAD reflete também, no comportamento do índice de fluidez. Na Figura 119 (a-c), pode se observar um comportamento bastante semelhante do seu índice de fluidez com o aumento da temperatura e tempo para cada óleo utilizado, isso deve-se ao efeito da degradação fornecida pela energia térmica, combinado ao efeito químico e físico do óleo, como já foi mencionado.

	50 °C	70 °C	90 °C
Original			
Básico			
Exterram			
Lubrux			

Figura 118. Mudança da cor do PEAD com o aumento da temperatura para 6 meses de envelhecimento.

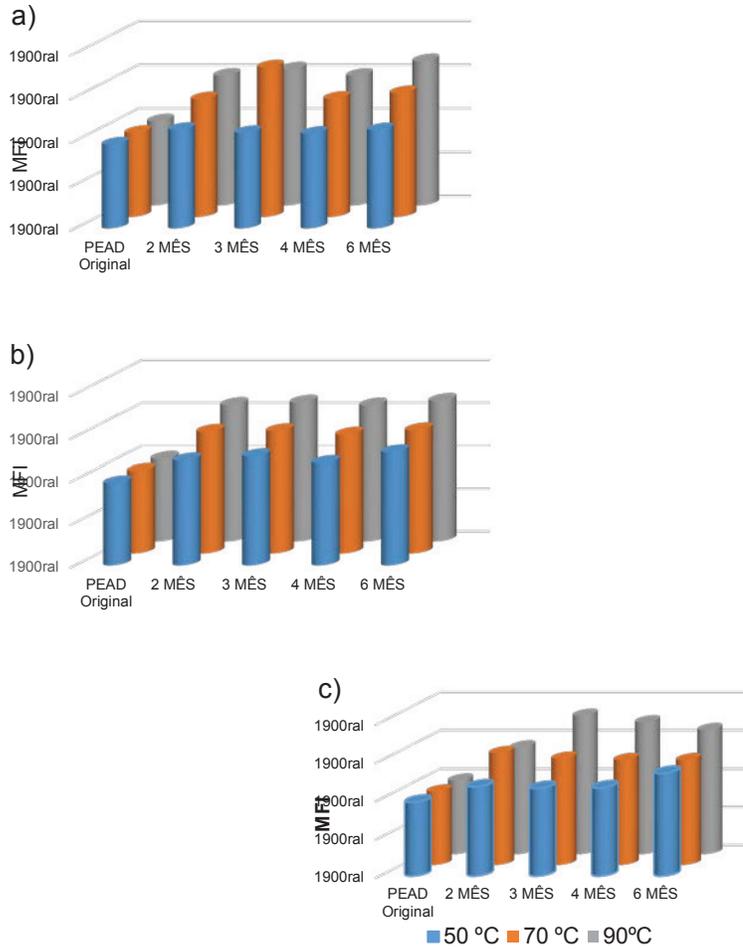


Figura 119. Índice de fluidez do PEAD envelhecido a 50 °C, 70 °C e 90 °C, a) óleo Básico, b) óleo Exterram e c) óleo Lubrax.

5.6.1.2.

Propriedades à fluência

Os resultados obtidos a partir dos ensaios à fluência são apresentados nas Figuras 120 e 121, que correspondem a taxa de deformação e a deformação inicial.

Os valores da taxa de deformação do PEAD envelhecido em função da temperatura, tempo e óleo de submersão apresentados na Figura 120 (a-c), mostram um comportamento muito semelhante para os três óleos utilizados, com um notável aumento da taxa de deformação com

o aumento das temperatura e da tensão aplicada (3 – 7 MPa) no tempo de envelhecimento.

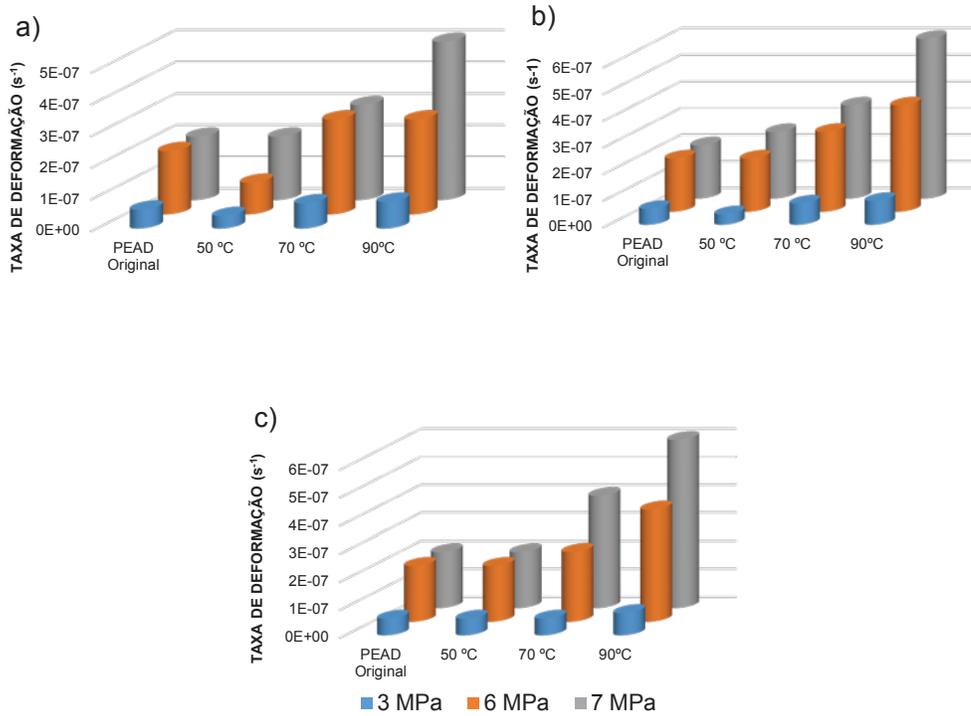
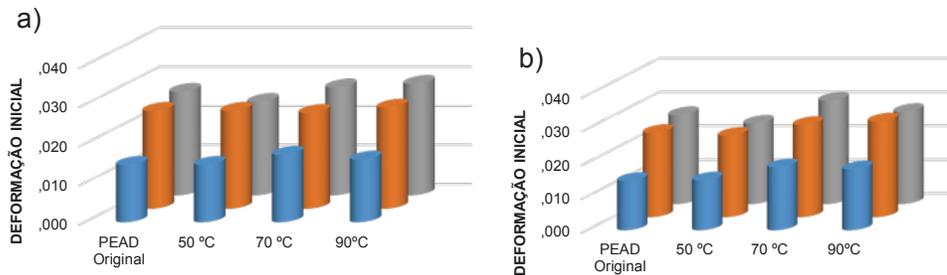


Figura 120. Taxa de deformação do PEAD envelhecido a 50 °C, 70 °C e 90 °C, a) óleo Básico, b) óleo Exterram e c) óleo Lubrax.

No caso da deformação inicial (Figura 121 a-c), houve um aumento com o aumento da temperatura e da tensão aplicada no tempo de envelhecimento, comportamento bastante semelhante nos três óleos utilizados.



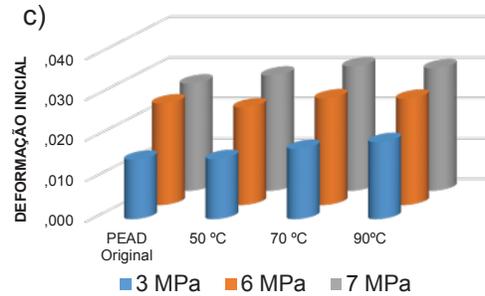


Figura 121. Deformação inicial do PEAD envelhecido a 50 °C, 70 °C e 90 °C, a) óleo Básico, b) óleo Exterram e c) óleo Lubrax.

O aumento da taxa de deformação do PEAD envelhecido mostra uma forte dependência da temperatura e da tensão aplicada como se apresenta na Figura 120 (a-c). As temperaturas do envelhecimento estão muito acima da T_g do PEAD (-111 °C aprox), o que confere ao polímero o estado borrachoso [42], levando assim, uma melhora na mobilidade molecular, reduzindo a sua resistência a tensão. Além disso, esse comportamento do fluxo plástico, sob tensões menores à do limite de escoamento, está governada pela fase amorfa do PEAD, onde se encontra o volume livre [28], ou seja, quanto maior é o volume livre no PEAD, maior será a liberdade na mobilidade segmental do polímero, o que leva a maiores deformações em uma tensão fixa, somado a isso, o aumento da tensão, fornece a energia mecânica suficiente para deformar as cadeias [42]. Estas razões contribuem ao aumento da taxa, sendo confirmado com o aumento da fase amorfa no PEAD envelhecido (Tabela 22).

Outro fator que promove o aumento da taxa de deformação é a presença do óleo no PEAD envelhecido, já mencionado, e que pode ser observado na Figura 118. Os óleos atuam como lubrificantes entre as cadeias, fornecendo maior facilidade para o escoamento das cadeias, gerando assim maiores deformações sob cargas fixas, fenômeno chamado de plastificação [2].

É importante ressaltar que o PEAD envelhecido no óleo Exterram, apresentou um ligeiro aumento na taxa de deformação. Esse fenômeno é

atribuído ao fato de que esse óleo é o mais quimicamente degradante dos três óleos. Isto pode ser confirmado pelo aparecimento de um gel, com aspecto leitoso, na superfície do polímero como mostrado na Figura 116a e 116b, evidenciando a dissolução do PEAD com o aumento da temperatura e no tempo de envelhecimento.

Mediante da modelagem do comportamento à fluência do PEAD envelhecido nas diferentes nos diferentes óleos aquecidos em diferentes temperaturas, para as diferentes tensões, obteve-se uma boa simulação do comportamento com o modelo dos 4 parâmetros em todos os casos, como um alto valor do coeficiente de relação (r^2). Além disso, foi possível extrair os valores dos diferentes parâmetros do modelo simulado, que permitiram de forma matemática, se relacionar com o comportamento experimental à fluência do PEAD envelhecido, apresentados nas Tabelas 23, 24 e 25 para o óleo básico e nos anexos 4 e 5 para o óleo Exterram e Lubrax respectivamente.

Os resultados das Tabelas 23, 24, 25 e dos anexos 4 e 5, revelam uma considerável redução nos valores das viscosidades (N1 e N2). Enquanto, para as constantes elásticas (R1 e R2) houve uma ligeira diminuição, das componentes de Maxwell e Kelvin-Voigt respectivamente. Isto permitiu confirmar, de forma matemática, que o efeito da temperatura e dos óleos afetam com maior impacto à viscosidade reduzindo-a, refletindo no aumento da taxa de deformação simulada, sem evadir a contribuição da redução das constantes elásticas, já que, através delas pode-se justificar o aumento da deformação inicial, o que concorda com os resultados experimentais já explicados anteriormente, apresentados nas Figuras 120 e 121.

Tabela 23. Componentes do modelo de 4 parâmetros, do PEAD original e envelhecido no óleo básico em função da temperatura, para 6 meses e 3 MPa.

ÓLEO BÁSICO	T (°C)	r^2	N1 (MPa*s)	R1 (MPa)	N2 (MPa*s)	R2 (MPa)
3 MPa	Original	0,995	4,6E+10	1,3E+05	2,8E+09	1,6E+06
	50	0,991	6,9E+10	1,7E+05	1,9E+09	1,5E+06
	70	0,995	3,04E+10	1,58E+05	1,91E+09	1,05E+06
	90	0,995	3,2E+10	1,5E+05	2,1E+09	1,1E+06

Tabela 24. Componentes do modelo de 4 parâmetros, do PEAD original e envelhecido no óleo básico em função da temperatura, para 6 meses e 6 MPa.

ÓLEO BASICO	T (°C)	r ²	N1 (MPa*s)	R1 (MPa)	N2 (MPa*s)	R2 (MPa)
6 MPa	Original	0,995	2,86E+10	2,01E+05	1,68E+09	9,27E+05
	50	0,991	3,2E+10	2E+05	1,1E+09	7,7E+05
	70	0,993	2E+10	2E+05	9,9E+08	6E+05
	90	0,996	1,6E+10	1,8E+05	1,1E+09	5,7E+05

Tabela 25. Componentes do modelo de 4 parâmetros, do PEAD original e envelhecido no óleo básico em função da temperatura, para 6 meses e 7 MPa.

ÓLEO BASICO	T (°C)	r ²	N1 (MPa*s)	R1 (MPa)	N2 (MPa*s)	R2 (MPa)
7 MPa	Original	0,995	3,25E+10	2,75E+05	1,87E+09	1,04E+06
	50	0,992	2,8E+10	2,1E+05	1,1E+09	7,3E+05
	70	0,995	2E+10	2E+05	1,2E+09	6,4E+05
	90	0,995	1,4E+10	1,9E+05	9,5E+08	5,2E+05

5.6.2.

Caracterização por DRX

A partir dos resultados obtidos pelo ensaio de DRX, apresentados na Figura 122, pode se observar que o comportamento do PEAD submerso no óleo básico nas diferentes temperaturas utilizadas, mostrou uma ligeira redução nos picos de interesse para à avaliação da cristalinidade do material correspondente aos planos (110), (200) e (211), mas não houve variação enquanto, à posição e amplitude destes, com respeito ao PEAD sem envelhecimento. Isto reflete na redução da fase cristalina do polímero como se apresenta na Tabela 22 e nas propriedades mecânicas deste já mencionadas.

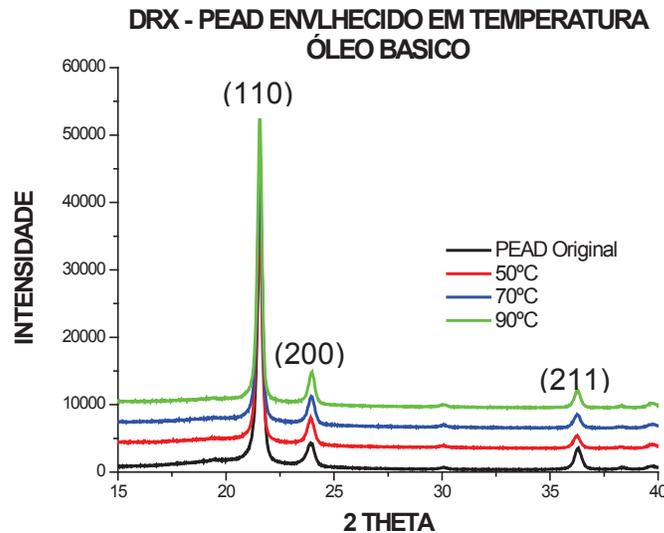


Figura 122. Difratoograma PEAD envelhecido na temperatura no óleo básico durante 6 meses.

Da mesma forma, aconteceu com o PEAD expostos ao óleo Exterram e Lubrax, nas diferentes temperaturas como mostrado nos anexos 5 e 6.

5.6.3.

Caracterização térmica

5.6.3.1.

Análise do DSC

Após envelhecimento nos óleos aquecidos, nas diferentes temperaturas, foram avaliadas as propriedades térmicas do PEAD. Na Figura 123, encontra-se o resultado do DSC do PEAD envelhecido no óleo Básico, e pode se observar o deslocamento das curvas em função da temperatura e a notável redução das áreas dos picos, onde ocorre a fusão do polímero com respeito ao PEAD original. Do mesmo modo aconteceu com o PEAD envelhecido nos óleos Exterram e Lubrax, apresentados nos anexos 7 e 8.

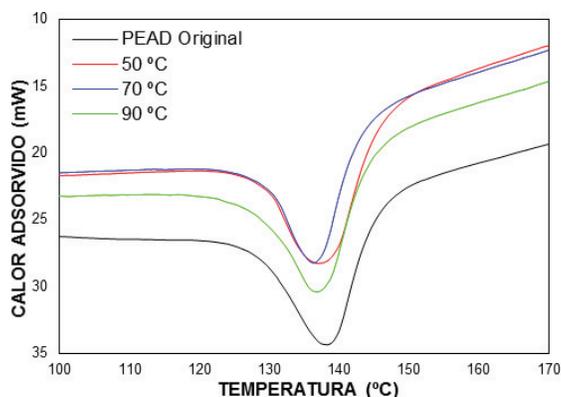


Figura 123. Resultado do ensaio DSC para o PEAD envelhecido no óleo Básico.

Na Tabela 26, encontra-se os dados extraídos do ensaio DSC. A temperatura de fusão (T_f) do PEAD envelhecido no óleo Básico nas diferentes temperaturas, mostrou uma tendência a ser reduzida com o aumento da temperatura de envelhecimento. Mesmo aconteceu com o PEAD envelhecido nos óleos Exterram e Lubrax (anexos 7 e 8 respectivamente).

Na determinação do grau de cristalinidade, é importante ressaltar o grau de incerteza, que foi mencionado anteriormente. Porém o PEAD envelhecido nos três óleos evidenciou uma redução deste, com o aumento da temperatura, corroborado com o obtido pelo método de DRX (Tabela 22).

Tabela 26. Dados de interesse extraídos do ensaio DSC do PEAD envelhecido no óleo Básico.

	T _m (°C)	Área do pico (mJ)	Delta H (cal/g)	% Cristalinidade	% Amorfo
Original	138,50	1098,83	45,02	65,25	34,75
50 °C	137,89	816,58	32,74	47,45	52,55
70 °C	137,40	670,19	33,46	48,49	51,51
90 °C	137,15	802,61	37,76	54,72	45,28

A temperatura de fusão dos polímeros, depende da resistência deste de se deixar levar de um estado ordenado, para um estado desordenado, ou seja, tanto da rigidez da cadeia, sendo esta controlado pela fácil rotação das ligações químicas presentes ao longo da cadeia, como da porcentagem de fase ordenada (cristalina), quanto maior for,

maior vai ser a T_f . Além disso, também influem a estrutura química e molecular deste mesmo [11,12,18].

Após envelhecimento do PEAD, nos três óleos aquecidos nas diferentes temperatura, estes apresentaram uma redução muito considerável no seu grau de cristalinidade (Tabela 26 e anexos 7 e 8), com o aumento da temperatura, evidenciando a destruição dos cristais poliméricos, fenômeno que contribui à redução da T_f . Além disso o PEAD envelhecido mostrou aumento do seu índice de fluidez, devido, à presença do óleo no interior do polímero, mas também devido, ao efeito da temperatura. Já que com o aumento da energia térmica as ligações químicas do polímero são quebradas gerando fatias de cadeias mais curtas, as quais reduzem a estabilidade térmica do polímero. É importante mencionar que a interação polímero-óleo também contribuiu para a degradação, já que ao penetrar entre as cadeias do polímero, reduz a energia mínima para a separação total delas, sendo degradado com menos energia térmica [40].

5.6.3.2.

Análise do TGA

Mediante o ensaio TGA do PEAD envelhecido nos três óleos aquecidos nas diferentes temperaturas, obteve-se um comportamento muito semelhante (Figura 124 e anexos 7 e 8), ou seja, com o aumento da temperatura de envelhecimento, o PEAD envelhecido evidenciou uma perda no peso para menores temperaturas do que a temperatura de degradação do PEAD original. Essa perda de peso está muito relacionada à quantidade de óleo, que penetrou no interior do polímero, já que para maiores temperaturas os óleos se tornam menos viscosos e as cadeias do polímero mais flexíveis, permitindo assim que a difusividade aumente, inchando mais o polímero, o que se pode confirmar com os níveis de amarelamento (Figura 118) [40,57].

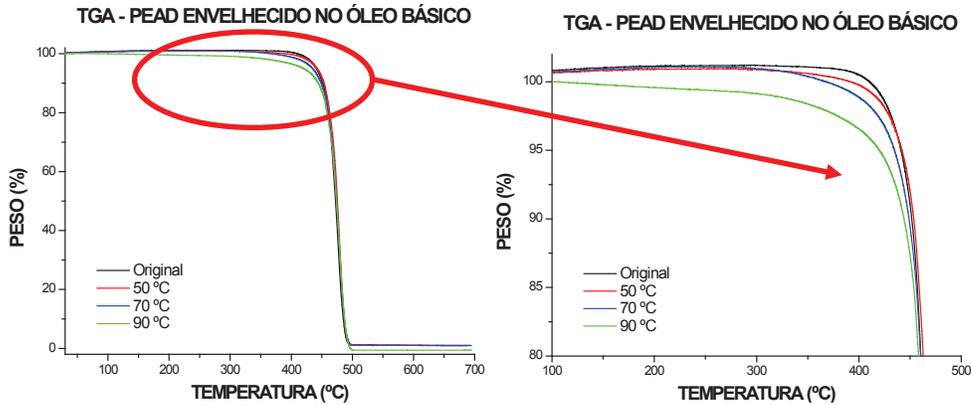


Figura 124. Resultado do ensaio TGA para o PEAD envelhecido no óleo Básico.

O mencionado anteriormente é confirmado, pela DTGA (Figura 125 e nos anexos 7 e 8), já que no começo da degradação o gráfico apresentou uma queda pequena, mostrando que nesse trajeto houve um aumento da velocidade de perda de peso, por conta do óleo evaporado, além disso não houve mudança na geometria da curva do PEAD original, o que sugere que provavelmente a interação entre o óleo e o PEAD fosse somente física.

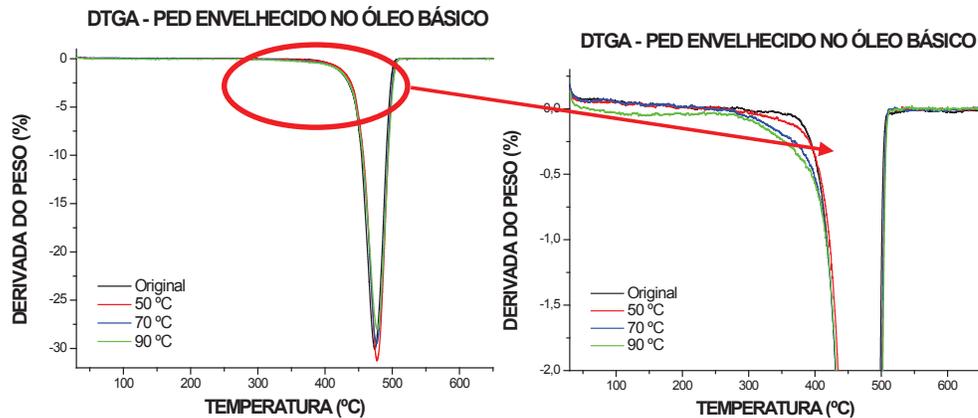


Figura 125. Resultado do ensaio DTGA para o PEAD envelhecido no óleo Básico.

Vale a pena mencionar que nos DTGA do PEAD envelhecido nos três óleos aquecidos, apresentados na Tabela 27 e nos anexos 7 e 8, houve uma ligeira mudança gráfica com respeito ao DTGA do PEAD original, quer dizer o PEAD envelhecido está aumentando a temperatura

da máxima velocidade de perda de massa, com a temperatura de envelhecimento, mas não com o aumento da temperatura. Isso é devido à provável formação de compostos mais estáveis termicamente, durante a própria degradação do polímero pela interação com o óleo, à mesma degradação térmica durante o envelhecimento e ao próprio teste de TGA.

Tabela 27. Temperatura da máxima velocidade de perda de massa do PEAD envelhecido na temperatura.

T(°C) Envelhecimento	Temperatura da máxima velocidade de perda de massa (°C)
ORIGINAL	474,94
50 °C	477,40
70 °C	476,79
90 °C	477,81

5.6.4.

Caracterização química

5.6.4.1.

Análise dos espectros FTIR e RAMAN do PEAD envelhecido

Os resultados obtidos dos espectros FTIR (acima) e RAMAN (abaixo) do PEAD envelhecido na temperatura durante 6 meses são apresentados na Figura 126 e nos anexos 10 e 11 para os óleos Exterram, Básico e Lubrax respectivamente. Pode-se observar, que nos três espectros FTIR houve um comportamento muito semelhante, quer dizer, as bandas características do PEAD como 720 cm^{-1} e 730 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} e 1473 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} e 2916 cm^{-1} , apresentaram uma notável redução, por outro lado, consegue-se observar o aparecimento de uma nova banda na faixa entre 1500 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} , da vibração no modo “bending” do grupo das iminas de estrutura $>\text{C}=\text{N}-\text{H}$ devido à presença do óleo dentro do polímero, com respeito às bandas do PEAD sem envelhecimento [78].

A redução que apresentam as bandas características do PEAD, é atribuído às regiões sensíveis à cristalização, onde as vibrações das ligações C-H correspondem à fase cristalina [70]. Isto evidencia a relação com o índice de cristalinidade do polímero [71], [72], o que concorda com o cálculo do grau de cristalinidade a partir do DRX apresentado na Tabela 22.

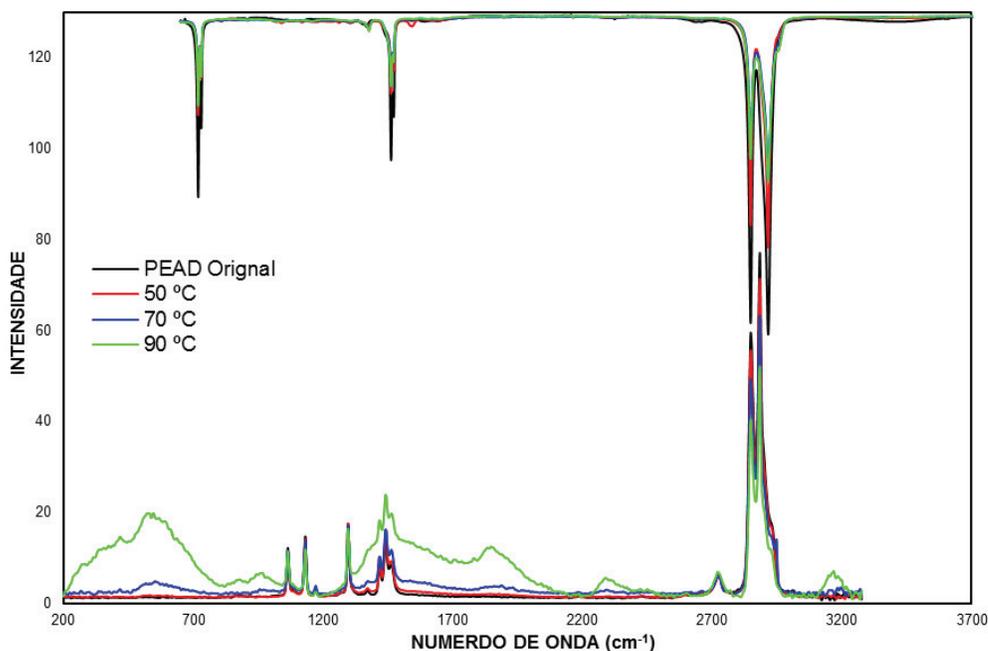


Figura 126. Espectro FTIR e RAMAN do PEAD envelhecido durante 6 meses, no óleo Exterram, para as temperaturas de 50 °C, 60 °C e 70 °C.

No caso de espectro RAMAN (abaixo) da Figura 126 nos anexos 9 e 10, houve um comportamento bastante similar entre os três espectros. Todos apresentaram o aparecimento de novas bandas, além do notável aumento com o aumento da temperatura, mas que variam em função do óleo utilizado, na sua intensidade e amplitude, mostrando que a interação com o óleo Exterram (Figura 126) foi a de maior impacto no tempo de envelhecimento.

Como se pode observar na Figura 126 e nos anexos 9 e 10 as novas bandas formadas, evidenciam ser compostas por várias bandas sobrepostas entre elas, por essa razão, mediante a deconvolução do espectro foi possível determinar os prováveis compostos presentes no polímero. Para isso foi utilizado o espectro RAMAN do PEAD envelhecido

no óleo Exterram para 90 °C, por ser este mais definido e de maior amplitude e intensidade, permitindo uma maior precisão na localização dos picos com maiores intensidades. Além disso, foi necessário dividir o espectro para que fosse possível fazer a deconvolução o mais detalhadamente possível, como apresentado na Figura 127 (a-b).

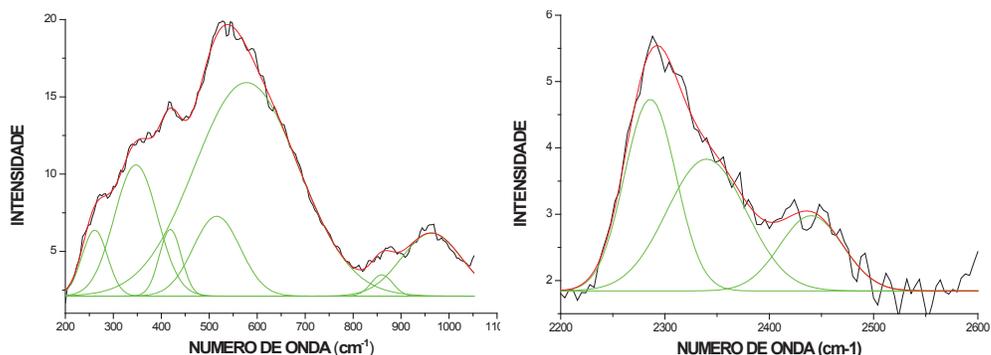


Figura 127. Deconvolução da banda do espectro RAMAN para o PEAD envelhecido durante 6 meses, no óleo Exterram, na temperatura de 90 °C, a) 200 cm^{-1} – 1100 cm^{-1} , b) 2200 cm^{-1} - 2600 cm^{-1} .

As novas bandas formadas, apresentadas na Figura 127a, entre a faixa de 200 cm^{-1} – 340 cm^{-1} corresponde às vibrações no modo “stretching” da ligação C-S da estrutura saturada $\text{CH}_3\text{-S-}$ e da estrutura *trans*-(insatur)- $\text{CH}=\text{CH}$ -(insatur), dos compostos insaturados [78]. Entre 240 cm^{-1} e 420 cm^{-1} , responde à vibração em deformação da ligação C-S da estrutura $-\text{CH}_2\text{SH}$ dos compostos sulfurados [78]. Entre 370 e 470 cm^{-1} , responde à vibração da ligação C-C da estrutura $>\text{C}=\text{CH}_2$ do grupo dos vinilídeos [78]. Entre 245 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , responde à vibração no modo “stretching” das bandas de duplas ligações de estrutura da Figura 128, do grupos dos tioacetais [78]. Na faixa dentre 800 cm^{-1} e 900 cm^{-1} corresponde às vibrações no modo “stretching” da ligação O-O ao grupo dos peróxidos, das estruturas $-\text{CH}_2\text{-OH}$ e $>\text{CH-OH}$, dos álcoois primários e secundários respectivamente, além disso à vibração assimétrica no modo “stretching” da ligação S-C-S dos grupos dos Tioacetatos [78]. Entre 820 cm^{-1} e 1140 cm^{-1} é da vibração simétrica no modo “stretching” da ligação C-O-C dos grupos dos ésteres alifáticos saturados.

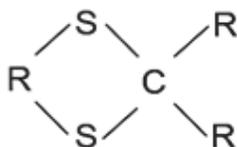


Figura 128. Esquema de estrutura do Tioacetais [78].

Além disso, podem se observar na Figura 126, as bandas entre 1400 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} corresponde à vibração simétrica em deformação da ligação CH_3 das estruturas insaturadas do grupo dos alcanos. As bandas dentre 1260 cm^{-1} – 1350 cm^{-1} se referem a vibração no modo “rocking”, da ligação O-H, da estrutura $[\text{CH}_2]_2\text{-CHOHR}$ - (aryl) – CHOH , dos grupos insaturados das hidroxilas [78] e entre 1300 cm^{-1} – 1460 cm^{-1} corresponde a vibração simétrica no modo “rocking”, da ligação CH_3 , da estrutura $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2$, do grupo das enxofro-metilas [78].

Da Figura 127b, se localizaram as bandas entre 1650 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} que correspondem às vibrações fracas no modo “stretching” da ligação C-C, para compostos formados por anéis aromáticos, que também podem ter interferência com os grupos oleofinicos ($\text{C}=\text{C}$) ou as carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) [78]. Entre 2200 cm^{-1} e 2360 cm^{-1} correspondem a vibração no modo “stretching”, da ligação O-H, da estrutura apresentada na Figura 129, dos compostos organo-fosforados. Entre 2400 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} , aparecem a vibração no modo “stretching”, da ponte de hidrogênio correspondente à ligação S-H, do grupo dos ditioácidos e entre 2200 cm^{-1} e 2400 cm^{-1} a vibração no modo “stretching”, da ligação B-H e corresponde aos sais boro hidridas [78].

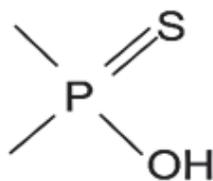


Figura 129. Esquema do composto organo-fosforado [78].

Já no final dos espectros da Figura 126 e dos anexos 9 e 10, encontra-se a banda entre 3100 cm^{-1} e 3210 cm^{-1} correspondente à vibração no modo “stretching”, da ligação N-H, da estrutura $-\text{CO-NH-NH-CO}-$, dos grupos das amidas alifáticas [78].

Este resultado evidencia os efeitos da degradação térmica do PEAD com o aparecimento de alguns produtos de oxidação como as cetonas, ésteres, peróxidos, carbonilas, entre outros que por sua vez são ligações fracas que permitem a auto oxidação do polímero, dando passo à formação de novos grupos. Além disso, note-se o aparecimento de compostos com enxofre, fosforados e nitrogenados, que não estavam presentes no PEAD original, confirmando a presença do óleo dentro do polímero, sugerindo que provavelmente estão no estado líquido ou no estado sólido, tendo reagido com o polímero durante envelhecimento [94,95].

5.6.4.2.

Análise dos espectros FTIR e RAMAN dos óleos após utilização

Transcorrido o tempo de envelhecimento, observou-se uma mudança na coloração (escurecimento) dos óleos utilizados com o aumento da temperatura, como apresentado na Figura 130.

Devido a esse fenômeno, foram feitas as análises de FTIR e RAMAN dos óleos, com o a finalidade de estabelecer a causa da mudança e ao mesmo tempo determinar a relação desta alteração com PEAD.

Com respeito ao espectro FTIR dos óleos utilizados, pode-se observar que as mudanças foram avaliadas em função do aparecimento ou redução das bandas. Os óleos Básico e Lubrax apresentaram mudanças destes tipos, como se apresenta nas Figura 131 e 132, respectivamente. No caso do óleo Básico o comportamento foi muito irregular, visto que com o aumento da temperatura as bandas localizadas nas faixas entre 1160 cm^{-1} - 1260 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} - 1825 cm^{-1} tendem a se reduzir até quase desaparecer. As bandas já mencionadas, correspondem principalmente aos compostos dos grupos das carbonilas (C=O) [78]. Estas sob temperatura comportam-se como ligações fracas, e como pode-se observar na Figura 131, são as que tendem a sumir como já foi mencionado [91].

	Original	50 °C	70 °C	90 °C
Óleo Básico				
Óleo Exterram				
Óleo Lubrax				

Figura 130. Mudança na coloração dos óleos utilizados, com o aumento de temperatura no tempo de envelhecimento.

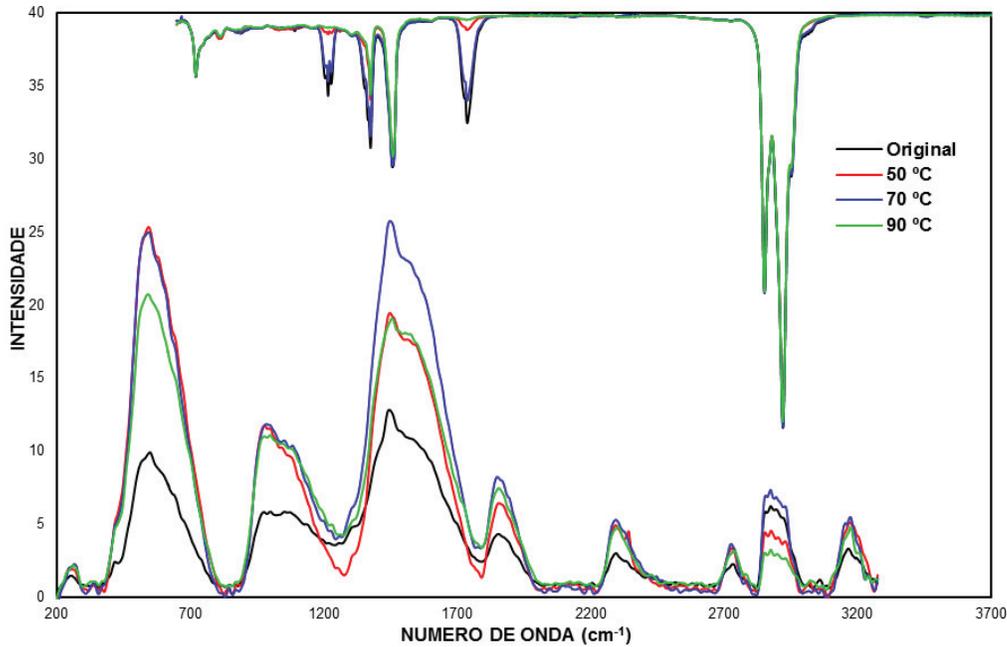


Figura 131. Espectro FTIR e RAMAN do óleo Básico após de ser envelhecido em diferentes temperaturas.

No caso do óleo Lubrax, no espectro FTIR da Figura 132 o fenômeno foi contrário do observado no óleo Básico, onde para 50 °C houve um aumento dessas bandas e para 70 °C e 90 °C a mesmas bandas foram menores com respeito ao óleo Básico e ao próprio Lubrax original. Apesar dos óleos na temperatura de 50 °C, estiveram exposto ao ar o tempo inteiro, o óleo Lubrax evidenciou maior sensibilidade à oxidação.

No caso dos espectros RAMAN das Figura 131, 132 e anexo 12, dos óleos após da sua utilização, houve um aumento das intensidades dos espectros, com respeito as bandas dos óleos originais. Uma provável justificativa desse fenômeno é devida, a que as experiências no espectro RAMAN foram feitas ao longo de vários dias, onde provavelmente o operador do equipamento variou minimamente a energia excitação no momento de irradiar as amostras, que dizer a análise de espectroscopia RAMAN é muito sensível a variações na energia de excitação, por isso, com a mínima redução na energia de excitação pode aumentar a altitude e/ou a amplitude das bandas de interesse [96].

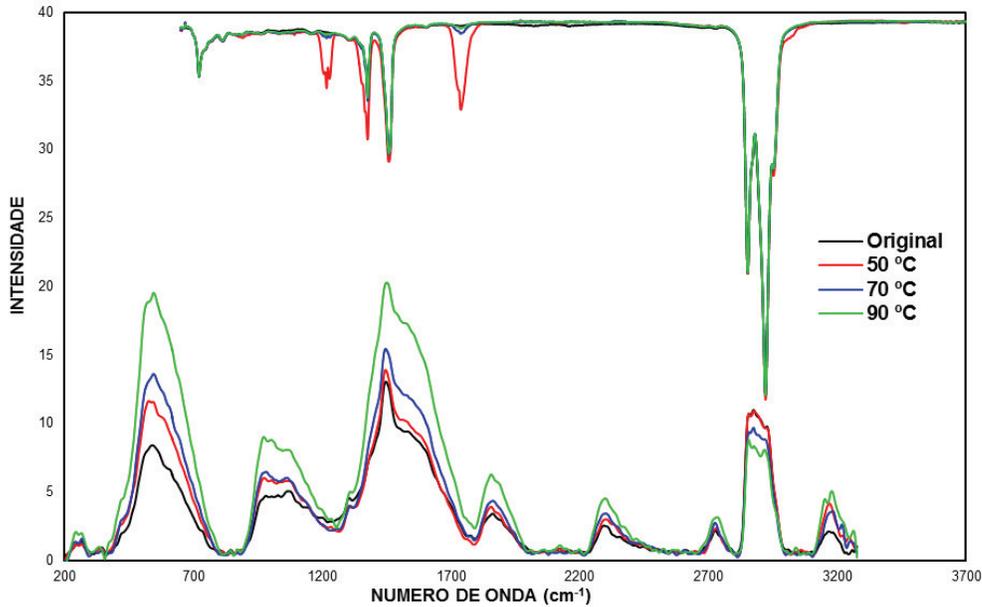


Figura 132. Espectro FTIR e RAMAN do óleo Lubrax após de ser envelhecido em diferentes temperaturas.

Porém, cabe mencionar que no espectro RAMAN do óleo Exterram (anexo 11), houve o aparecimento de novas bandas localizadas nas faixas dentre $2565\text{ cm}^{-1} - 2595\text{ cm}^{-1}$ e entre $2640\text{ cm}^{-1} - 2685\text{ cm}^{-1}$ como se apresenta na Figura 133. Estas bandas foram identificadas para os compostos dos grupos dos ácidos Tiol, de estrutura funcional $-\text{CO-SH}$, do grupo das carbonilas, devido à vibração no modo “stretching” da ligação S-H [78] e o composto do grupo das carbonilas, devido à vibração no modo “deformação” da ligação C-H, respetivamente [78], evidenciando assim que o óleo sofreu oxidação. Isso é devido a que o óleo Exterram ficou exposto ao ar durante o envelhecimento na temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde provavelmente houve uma interação com o oxigênio do ar, mostrando uma sensibilidade à oxidação como o óleo Lubrax.

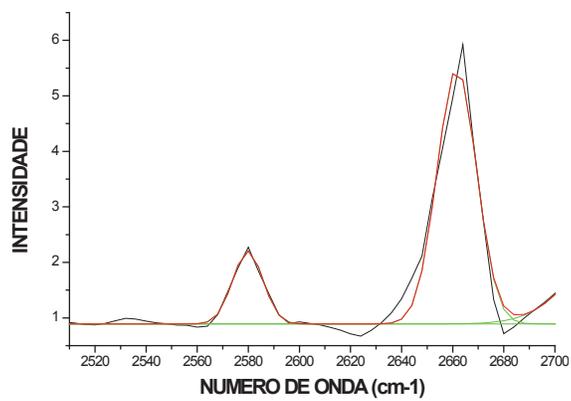


Figura 133. Espectro RAMAN do óleo Exterram a 50 °C, na faixa entre 2510 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} .