



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO
POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR
ADITIVADO COM OXI-HIDRÓXIDO DE NIÓBIO**

Sâmara Durães de Souza

**Belo Horizonte-MG
2015**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO
POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR
ADITIVADO COM OXI-HIDRÓXIDO DE NIÓBIO**

Sâmara Durães de Souza

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador: Prof^a. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Patrícia Santiago de O. Patrício (orientadora)

Prof^o Dr. Patterson Patrício de Souza

Prof. Dr. Alexandre Rangel

Monografia aprovada em 23 de janeiro de 2015

**Belo Horizonte-MG
2015**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela saúde e força para superar mais uma etapa.

A minha mãe que sempre me apoiou e incentivou a seguir em frente. Ao meu pai que mesmo nos momentos de dificuldade esteve sempre ao meu lado e acreditou na minha capacidade. Ao meu irmão que sempre esteve pronto a ajudar no que precisasse. Ao meu namorado pelo amor, paciência e carinho dedicados a mim.

A Prof^a. Dr^a Patrícia Santiago pelas oportunidades de crescimento pessoal e profissional, orientação em todos esses anos, amizade e incentivo.

Ao Ítalo, pelo auxílio, companheirismo e sua boa vontade sempre disponível para me ajudar durante todo o trabalho.

Ao grupo de pesquisa pelo carinho e todo conhecimento transmitido a mim.

Aos meus amigos especiais Bárbara Mitraud, Matheus Alexandre e João Vitor pela amizade, paciência, horas de estudo e pelos divertidos momentos que passamos juntos.

Aos meus chefes do estágio pela compreensão e carinho.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e funcionários que com seu ambiente acolhedor propiciaram que esta jornada fosse a mais agradável possível. A todos os professores do departamento de química que sempre estiveram dispostos a ajudar e contribuir para a minha formação. Em especial ao Márcio Basílio pela amizade, conselhos, momentos agradáveis e almoços deliciosos.

A todos, que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS

PEUAPM – Polietileno de ultra alta massa molar

UV – Ultravioleta

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEUBD – Polietileno de Ultra Baixa Densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial

PP – Polipropileno

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

DRX - Difração de Raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA - Análise termogravimétrica

ATR – Reflexão Total Atenuada

DTG – Derivada da curva termogravimétrica

Tonset – Temperatura Inicial

Tendset – Temperatura Final

Tvm – Temperatura da Velocidade Máxima de Degradação

ΔH – Variação da entalpia

Tfusão – Temperatura de Fusão

IC – Índice de Carbonila

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Representação comparativa da estrutura do polietileno de alta densidade e do Polietileno de ultra alta massa molar ³ | 2 |
| Figura 2. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) representando uma micro-estrutura típica de um PEUAPM ⁶ | 4 |
| Figura 3. Óxido de nióbio antes e após o tratamento com peróxido de hidrogênio ¹⁰ | 6 |
| Figura 4. Imagens obtidas por microscopia óptica do polipropileno puro e dos compósitos PP/nióbio antes e após a irradiação. ¹² | 7 |
| Figura 5. Espectro típico do PEUAPM ¹⁸ | 11 |
| Figura 6. Estrutura ortorrômbica simples representativa do PEUAPM ¹⁶ | 13 |
| Figura 7. Espectro típico de DRX para o PEUAPM ¹⁶ | 14 |
| Figura 8. Curvas termogravimétricas do PEUAPM puro e seus compósitos com quasicristal ¹³ | 15 |
| Figura 9. Curva de DSC típica do PEUAPM. Editado. ¹⁸ | 16 |
| Figura 10. Prensa de embutimento de amostras metalográficas AROTEC® modelo PRE-30Mi e amostras preparadas. | 19 |
| Figura 11. Amostras expostas a radiação UV | 20 |
| Figura 12. Representação esquemática do corpo de prova para a análise de tração | 22 |
| Figura 13. Espectros normalizados de FTIR-ATR das amostras sem exposição à radiação UV. | 23 |
| Figura 14. Espectros normalizados de FTIR sem acessório ATR das amostras sem exposição à radiação UV. | 24 |
| Figura 15. Gráfico de barras referente ao percentual de cristalinidade para as amostras antes da exposição à radiação UV com diferentes teores de oxi-hidróxido de nióbio. | 26 |
| Figura 16. Esquema representativo do fenômeno de nucleação ²¹ | 27 |
| Figura 17. Espectros normalizados de FTIR-ATR das amostras com exposição à radiação UV. | 28 |
| Figura 18. Índice de grupos hidroxila nas amostras após a exposição à radiação UV. | 29 |

| | |
|--|----|
| Figura 19. Espectros normalizados de FTIR no modo transmissão das amostras com exposição a radiação UV. | 30 |
| Figura 20. Gráfico de barras comparativo do índice de cristalinidade para as amostras antes e após a exposição à radiação UV..... | 31 |
| Figura 21. Comparação das análises de FTIR no modo transmissão entre as amostras antes e após a exposição a radiação UV..... | 32 |
| Figura 22. Gráfico de barras referente ao índice de grupos carbonilas para as amostras após a exposição à radiação UV..... | 34 |
| Figura 23. Espectros de difração de raios X das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 35 |
| Figura 24. Curvas termogravimétricas das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 36 |
| Figura 25. Curvas termogravimétricas com intervalo de temperatura entre 480°C e 765°C das amostras antes da exposição à radiação UV com a porcentagem de resíduo termicamente estável..... | 37 |
| Figura 26. Curvas de DSC da primeira varredura das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 38 |
| Figura 27. Gráfico do índice de cristalinidade por meio das análises de DSC para as amostras antes da exposição à radiação UV..... | 40 |
| Figura 28. Curvas de DSC da primeira varredura das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 41 |
| Figura 29. Gráfico do comparativo do índice de cristalinidade calculado por meio das análises de DSC para amostras antes e após a exposição à radiação UV. | 43 |
| Figura 31. Curva de resistência a tração mecânica das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 44 |
| Figura 35. Imagem Óptica do a)PEUAPM 0,0% <i>m/m</i> não irradiado b) PEUAPM 0,0% <i>m/m</i> irradiado c) PEUAPM 0,5% <i>m/m</i> não irradiado d) PEUAPM 0,5% <i>m/m</i> irradiado e) PEUAPM 1,0% <i>m/m</i> não irradiado f) PEUAPM 1,0% <i>m/m</i> irradiado g) PEUAPM 3,0% <i>m/m</i> não irradiado h) PEUAPM 3,0% <i>m/m</i> irradiado. | 46 |

LISTA DE TABELAS E QUADROS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Propriedades do Polietileno de ultra alta massa molar..... | 3 |
| Tabela 2. Associação dos modos de vibração do FTIR para o PEUAPM oxidado com os respectivos números de onda..... | 10 |
| Tabela 3. Bandas do FTIR do PEUAPM geralmente usadas para cálculo de índice de degradação e cristalinidade..... | 10 |
| Tabela 4. Proporção em massa dos filmes de PEUAPM/NbH ₂ O ₂ | 19 |
| Tabela 5. Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR sem o acessório ATR das amostras antes da exposição a radiação UV..... | 25 |
| Tabela 6. Área das bandas em 1897 cm ⁻¹ , 1305 cm ⁻¹ e a porcentagem de cristalinidade para cada amostra sem exposição a radiação UV..... | 26 |
| Tabela 7. Área das bandas em 1897 cm ⁻¹ , 1305 cm ⁻¹ e a porcentagem de cristalinidade para cada amostra após exposição a radiação UV..... | 30 |
| Tabela 8. Área das bandas em 1650 cm ⁻¹ , 1370 cm ⁻¹ e a porcentagem de oxidação para cada uma das amostras após exposição a radiação UV..... | 33 |
| Tabela 9. Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR sem o acessório ATR das amostras após exposição à radiação UV..... | 33 |
| Tabela 10. Área da região cristalina, total e a porcentagem de cristalinidade para cada amostra antes exposição à radiação UV..... | 35 |
| Tabela 11. Temperaturas iniciais (<i>Tonset</i>), finais (<i>Tendset</i>) e a velocidade máxima de degradação (<i>Tvm</i>) da etapa única de perda de massa das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 36 |
| Tabela 12. Temperaturas iniciais (<i>Tonset</i>), finais (<i>Tendset</i>) e temperatura da primeira fusão das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 39 |
| Tabela 13. Temperaturas iniciais (<i>Tonset</i>), finais (<i>Tendset</i>) e temperatura da segunda fusão das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 39 |
| Tabela 14. ΔH da primeira fusão, segunda fusão, recristalização e percentual de cristalinidade das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 41 |
| Tabela 15. Temperaturas iniciais (<i>Tonset</i>), finais (<i>Tendset</i>) e temperatura da primeira fusão das amostras após da exposição à radiação UV..... | 41 |

| | |
|---|----|
| Tabela 16. Temperaturas iniciais (<i>Tonset</i>), finais (<i>Tendset</i>) e temperatura da segunda fusão das amostras após da exposição à radiação UV..... | 42 |
| Tabela 17. ΔH da primeira fusão, segunda fusão, recristalização e percentual de cristalinidade das amostras após da exposição à radiação UV..... | 43 |
| Tabela 18. Tensão e percentual de deformação das amostras antes da exposição à radiação UV..... | 45 |

RESUMO

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE POLIETILENO DO ULTRA ALTA MASSA MOLAR ADITIVADOS COM OXI- HIDRÓXIDO DE NIÓBIO

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) é um polímero semicristalino que apresenta baixa resistência à degradação fotooxidativa em exposição prolongada ao intemperismo. O PEUAPM possui cadeias essencialmente lineares e sem grupos funcionais, portanto não deveria absorver radiação ultravioleta (UV), entretanto há absorção, devido a presença de instaurações e grupos oxigenados formados a partir do processamento. A incorporação de cargas para a introdução de grupos funcionais capazes de absorver radiação na região do UV e produzir radicais livres pode contribuir para a iniciação de processo fotooxidativo ou a desaceleração do mesmo. Estudos anteriores demonstraram uma excelente propriedade fotoestabilizante do oxi-hidróxido de nióbio, um óxido de nióbio tratado com peróxido de hidrogênio. No presente trabalho foram desenvolvidas amostras de polietileno de ultra alta massa molar com oxi-hidróxido de nióbio. As amostras produzidas apresentaram um elevado grau de cristalinidade comprovado por diversas técnicas analíticas. Após a exposição à fotodegradação por UV as amostras apresentaram modificações nas suas propriedades. Esses compósitos foram submetidos a análises de caracterização estrutural, térmica e mecânica. Os resultados obtidos mostraram que as amostras em que foi adicionado o oxi-hidróxido de nióbio que foram expostos a radiação UV, apresentaram maior resistência a degradação, quando comparados ao PEUAPM puro.

Palavras-chave: PEUAPM, oxi-hidróxido de nióbio, fotodegradação, fotoestabilização.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| AGRADECIMENTOS | I |
| LISTA DE ABREVIATURAS | II |
| LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS | III |
| LISTA DE TABELAS E QUADROS | V |
| RESUMO | VII |
| SUMÁRIO | VIII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 2 |
| 2.1 Polietileno de ultra alta massa molar | 2 |
| 2.2 Oxi-hidróxido de Nióbio | 5 |
| 2.3 Adição de cargas/incorporação de aditivos | 7 |
| 2.4 Fotoestabilização e degradação fotooxidativa | 8 |
| 2.5 Métodos de caracterização de materiais usados na investigação de propriedades do PEUAPM | 9 |
| 2.5.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho | 9 |
| 2.5.2 Difração de Raios X (DRX) | 12 |
| 2.5.3 Análises Térmicas | 14 |
| 2.5.3.1 Termogravimetria | 14 |
| 2.5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 15 |
| 2.5.4 Resistência à Tração Mecânica | 17 |
| 3. OBJETIVOS | 18 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 18 |
| 4.1 Preparo do Polietileno de ultra alta massa molar aditivado com oxi-hidróxido de Nióbio | 18 |
| 4.1.1 Materiais e Reagentes | 18 |
| 4.1.2 Procedimento | 18 |
| 4.2 Degradação fotooxidativa dos compósitos | 19 |
| 4.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho | 20 |
| 4.4 Difração de Raio X | 21 |

| | |
|--|-----------|
| 4.5 Análises Térmicas | 21 |
| 4.5.1 Termogravimetria | 21 |
| 4.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial | 21 |
| 4.6 Resistência à tração | 22 |
| 4.7 Microscopia Óptica | 22 |
| 5. RESULTADO E DISCUSSÃO | 23 |
| 5.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho | 23 |
| 5.1.1 Amostras sem exposição à radiação UV | 23 |
| 5.1.2 Amostras após exposição à radiação UV | 27 |
| 5.2 Difração de Raios X | 34 |
| 5.3 Análises Térmicas | 36 |
| 5.3.1 Termogravimetria | 36 |
| 5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial | 38 |
| 5.4 Propriedades mecânicas | 43 |
| 5.5 Microscopia óptica | 45 |
| 6. CONCLUSÃO | 47 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 48 |

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são cada vez mais estudados e aprimorados em virtude de suas excelentes propriedades física e mecânica, leveza e ampla aplicabilidade.

Atribuir novas características a polímeros através da adição de materiais de naturezas distintas é uma prática cada vez mais usual. Esses materiais compósitos exibem, além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias decorrentes da formação de uma região interfacial entre a matriz polimérica e o material adicionado.

O Polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) vem se destacando como matriz polimérica em compósitos, uma vez que possui propriedades de grande interesse como estabilidade química, compatibilidade biológica, resistência ao impacto, elevada resistência ao desgaste e a fricção. Entretanto, a degradação oxidativa tem sido uma desvantagem de materiais compostos de PEUAPM, podendo ser associada a modificações na sua cristalinidade e a quebra de cadeias, ocasionando alterações nas suas propriedades, tais como diminuição da resistência à fadiga. Algumas cargas poliméricas têm efeito fotoestabilizador, retardando a degradação oxidativa oriunda da radiação.

As propriedades catalíticas da nióbia e sua disponibilidade justificam o grande interesse no estudo do comportamento desse material. As espécies peróxido e hidroperóxido formadas com os metais de transição têm atraído a atenção devido à sua coordenação química, importância biológica (atividade antitumoral), bem como seu papel como catalisador em diversos processos. A utilização do oxi-hidróxido de nióbio, um óxido de nióbio tratado com peróxido de hidrogênio, como carga polimérica vem sendo investigada em função de seu sítio superficial suscetível a reações de oxidação.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da adição de oxi-hidróxido de nióbio em uma matriz de Polietileno de ultra alta massa molar, e verificar sua capacidade fotoestabilizante após a exposição à radiação UV.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polietileno de ultra alta massa molar

O polietileno é um polímero formado por várias unidades monoméricas de etileno ($-C_2H_4-$) representado na Figura 1. Por ser um termoplástico semicristalino, suas características são determinadas pela quantidade das fases amorfa e cristalina em sua estrutura. As condições reacionais e o sistema catalítico aplicado na polimerização produzem cinco tipos diferentes de polietileno: o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) com cadeias ramificadas e massa molar de aproximadamente $50.000 \text{ g.mol}^{-1}$, polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com cadeias essencialmente lineares e massa molar de aproximadamente $50.000 \text{ g.mol}^{-1}$, polietileno de alta densidade (PEAD), com massa molar de aproximadamente $200.000 \text{ g.mol}^{-1}$, e polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) com massa molar de aproximadamente $6.000.000 \text{ g.mol}^{-1}$.^{1; 2}

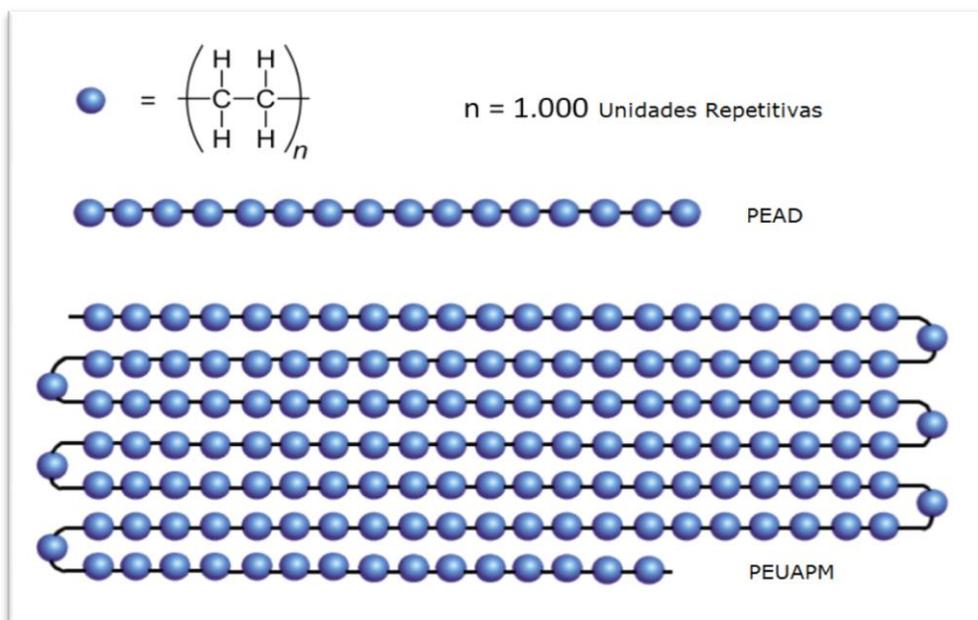


Figura 1. Representação comparativa da estrutura do polietileno de alta densidade e do Polietileno de ultra alta massa molar³

O PEUAPM é um pó fino, branco e opaco, de cadeia essencialmente linear. Em consequência a sua extensa cadeia e sua elevada massa molar, esse polímero possui índices de fluidez que se aproximam de zero,

impossibilitando sua moldagem por métodos como injeção, sopro ou extrusão, sendo necessária a utilização da moldagem por compressão, prensagem, ou extrusão por pistão. ¹

Suas principais propriedades estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do Polietileno de ultra alta massa molar ²

| | |
|--|---|
| Densidade | 0,932 – 0,945 g.cm ⁻³ |
| Massa Molar | 2x10 ⁶ a 6x10 ⁶ g.mol ⁻¹ |
| Temperatura de transição vítrea | -100°C e -125°C |
| Temperatura de fusão | 125 a 138°C |
| Módulo de elasticidade | 0,8 – 1,6 (GPa) |
| Resistência a tração | 21 – 28 (MPa) |
| Tensão de ruptura | 39 – 48 (Mpa) |
| Elongação até a ruptura | 350-525% |
| Grau de cristalinidade | 39 – 75% |

O polietileno de ultra alta massa molar é processado em geral por compressão e extrusão RAM, uma extrusora acionada por um pistão hidráulico, ao final do processo o material semi-acabado é submetido a processos de usinagem por torno, fresa ou plaina, corte por serra ou guilhotina para transformá-lo em peças acabadas para aplicação final. ⁴

O PEUAPM apresenta algumas propriedades que o destacam como plástico de engenharia. A sua alta resistência ao desgaste por abrasão associada a sua leveza, possibilita sua utilização na substituição de metais em aplicações como, por exemplo, confecção de guias de correntes. Outras propriedades como resistência a produtos químicos, redução de vibrações e ruídos e propriedades antimicrobianas, atribuem a esse polímero aplicações na indústria de bebidas e cerâmicas, como próteses cirúrgicas e em processo produtivo de produtos alimentícios. ⁵

A resistência ao impacto é uma das principais propriedades do Polietileno de ultra alta massa molar. Quando submetido a atividades com impactos repentinos, golpes fortes ou constantes, os materiais tradicionais podem

apresentar fadiga. No caso do PEUAPM, sua alta resistência ao impacto, o torna viável e de grande interesse a sua utilização como material de proteção balística. ⁵

A maioria dessas características é atribuída à elevada massa molar que desenvolve uma grande quantidade de ligações interlamelares quando comparado aos demais polietilenos, originando uma redução na cristalinidade do material. A Figura 2 representa as ligações interlamelares do PEUAPM. ⁶

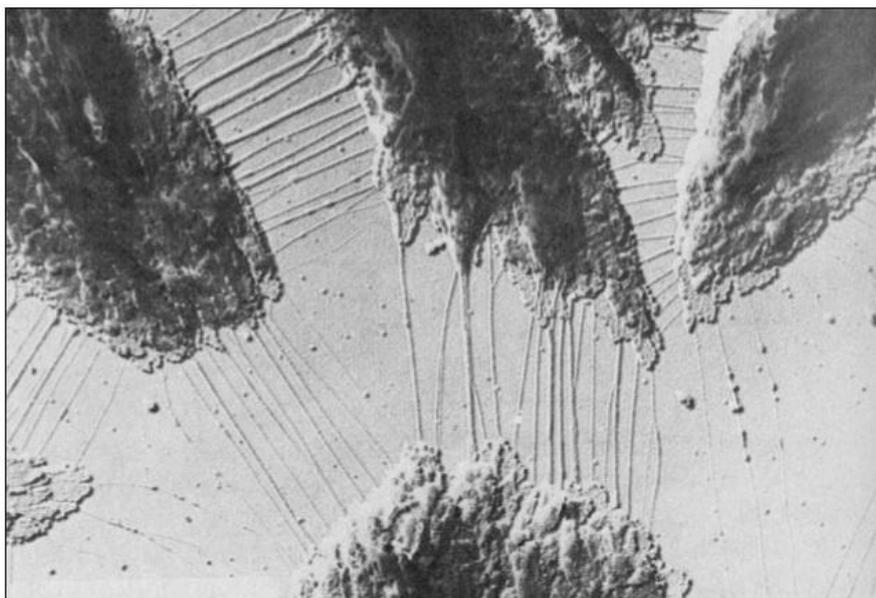


Figura 2. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) representando uma micro-estrutura típica de um PEUAPM ⁶

O descarte de polímeros é sempre uma preocupação ambiental. Uma das vantagens do polietileno de ultra alta massa molar é que ele pode ser totalmente reciclado. Quando o material é descartado, pode ser transformado em matéria-prima, e reintegrado ao processo produtivo, minimizando tanto a quantidade de resíduos quanto a quantidade de matéria prima nova utilizada. ⁷

Apesar das inúmeras vantagens em se utilizar o PEUAPM, este polímero é suscetível a reações de degradação induzidas por radiação ultravioleta e oxigênio. Em geral, o polímero fotodegradado apresenta alterações na aparência, aumento de densidade, e redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração. ⁸

2.2 Oxi-hidróxido de Nióbio

Segundo o Ministério de Minas e Energia, o Brasil detém as maiores reservas de nióbio do mundo, com cerca de 98%. Apesar das empresas brasileiras serem majoritárias no mercado mundial quanto à produção do nióbio, o mineral não é comercializado sob a forma de minério e concentrados, mas sim o principal produto proveniente do processamento integrado à metalurgia, a liga de ferro-nióbio e outros produtos como o óxido e metais especiais.⁹

O óxido de nióbio Nb_2O_5 é um sólido branco, estável em ar, insolúvel em água e com elevada acidez, principalmente na sua forma hidratada, conhecida como ácido nióbico ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$). Em função de sua alta acidez e hidrofobicidade, propriedades importantes para um catalisador, o óxido de nióbio tem se destacado em atividades catalíticas de diversas reações químicas como desidratação, hidratação, esterificação, eterificação, hidrólise, condensação, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, eletroquímica, polimerização e reações de oxidação.¹⁰

A introdução de grupos peróxido e hidroperoóxido em metais de transição, Mo, W, V, Nb, vem se tornando frequente devido à sua coordenação química, importância biológica (atividade antitumoral), bem como seu papel como catalisador em diversos processos.¹⁰

Mediante a utilização de um sal residual da extração do minério $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)](H_2O)_n$ sob condições adequadas, é possível produzir o óxido de nióbio Nb_2O_5 . O tratamento do óxido de nióbio com peróxido de hidrogênio produz sítios superficiais mais ativos para reações de oxidação, sendo o produto denominado oxi-hidróxido de nióbio (Figura 3). A inovação obtida com a modificação superficial do óxido de nióbio já foi alvo de depósito de patente junto ao INPI (*PI 0705991-4, 2008*).¹⁰

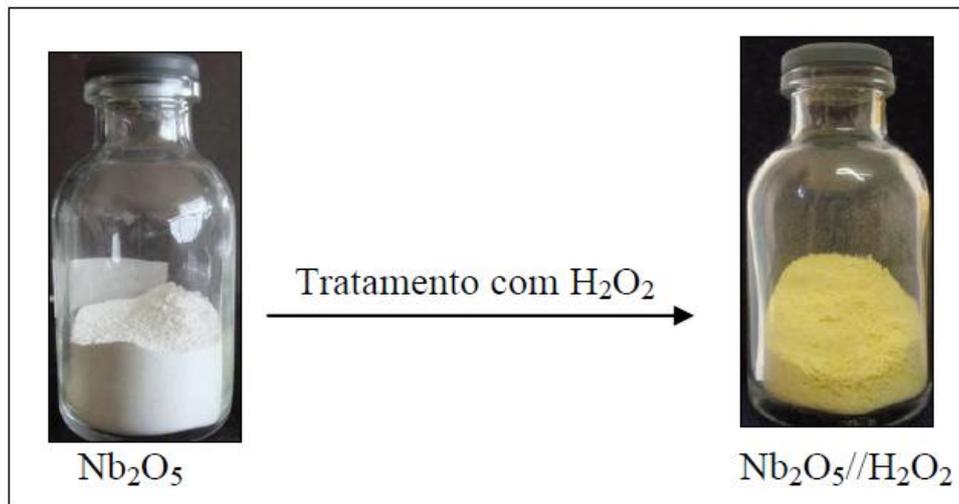


Figura 3. Óxido de nióbio antes e após o tratamento com peróxido de hidrogênio ¹⁰

A utilização do oxi-hidróxido de nióbio como carga polimérica vem sendo investigada em função de seu sítio superficial suscetível a reações de oxidação. Pesquisas envolvendo a adição do oxi-hidróxido de nióbio ao polipropileno resultaram em uma considerável redução da degradação proveniente da foto-oxidação. A Figura 4 mostra imagens obtidas por microscopia ótica de amostras de PP puro e PP aditivado com 1% m/m de Nb_2O_5 (S_2) e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{S}_2\text{H}_2\text{O}_2$) antes e após (5 e 10 dias) a exposição ao ensaio de envelhecimento acelerado. A redução das trincas superficiais das amostras aditivadas com compostos de nióbio após 10 dias de exposição indicaram que a carga adicionada funcionou como foto-estabilizante para o PP. ¹²

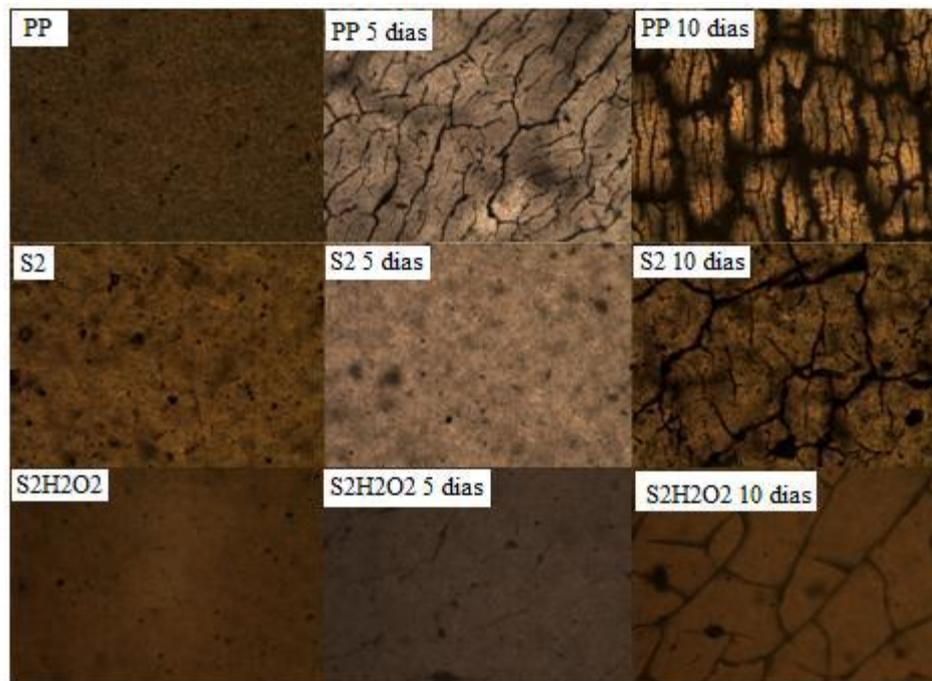


Figura 4. Imagens obtidas por microscopia óptica do polipropileno puro e dos compósitos PP/nióbio antes e após a irradiação. ¹²

O mercado mundial consome hoje menos de 0,5% das reservas até então identificadas. A privilegiada posição do Brasil como detentor da maior parte dos recursos, reservas, produção e exportação, destaca a importância de incentivos objetivando a disseminação e ampliação do uso do nióbio e seus compostos. ⁹

2.3 Adição de cargas/incorporação de aditivos

Muitos pesquisadores têm investido no estudo de compósitos utilizando o Polietileno de ultra alta massa molar como matriz, a fim de melhorar propriedades específicas do material.

Em estudos recentes, compósitos de PEUAPM com cargas metálicas de quasicristais de AlCuFe em várias concentrações, apresentaram aumento de cristalinidade, módulo de elasticidade e fragilidade. A estabilidade térmica do material não sofreu alteração. O aumento de cristalinidade é atribuído a uma suposta ação nucleante do quasicristal. Os autores justificam o aumento de fragilidade a carga adicionada, que promoveu pontos de concentração de tensão no material. ¹³

A alumina também tem sido utilizada como carga de reforço em compósitos de PEUAPM. A mistura do polímero com 0, 1 e 2,5 %m/m de Al_2O_3 foi moldada por compressão. Elmkharram (2013) observou um decréscimo na temperatura de fusão do material, e um aumento no grau de cristalinidade e no módulo de elasticidade do compósito. ¹⁴

Inovações utilizando micro e nanopartículas para melhorar as propriedades mecânicas do PEUAPM, têm sido frequentes. A adição de micropartículas de zircônio ao PEUAPM resultou em excelente resistência a corrosão e biocompatibilidade, ou seja, um produto com tecidos vivos. ¹⁵

Compósitos de PEUAPM com fibras de carbono também vem sendo extensamente investigados para aplicações ortopédicas nas últimas décadas. Estudos sugerem um aumento da vida útil do material. ¹⁵

As pesquisas são otimistas em relação aos compósitos de PEUAPM, principalmente considerando as inúmeras aplicações desse material, justificando o investimento nessa área.

Rocha (2009) avaliou a eficácia da ação estabilizante da adição de ácido ascórbico no PEUAPM. Houve uma redução significativa da degradação oxidativa do PEUAPM, quando em presença de ácido ascórbico nas diferentes concentrações analisadas, mostrando que a vitamina C pode atuar como um potente agente antioxidante do PEUAPM. ¹⁶

2.4 Fotoestabilização e degradação fotooxidativa

De acordo com De Paoli (2009) a maioria dos polímeros não absorve luz visível, entretanto eles sofrem processos de degradação desencadeada pela radiação. Para que ocorra uma reação fotoquímica é fundamental que haja a geração de um estado excitado, que pode ocorrer por incidência luz sobre o polímero. A luz solar é a que mais afeta os materiais, que após ser filtrada pela camada de ozônio chega com uma faixa de comprimento de onda que vai do infravermelho ($\lambda \geq 700$ nm) passando pelo espectro do visível ($400 \leq \lambda \leq 700$ nm) até o ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm), com menor quantidade de radiação para λ abaixo de 300 nm. ¹⁷

A fotodegradação interfere principalmente na cristalinidade e nas propriedades dos materiais, devendo ser minimizada para que não haja comprometimento do desempenho dos produtos durante seu tempo de vida

útil. Em geral, polímeros não suportam uma exposição prolongada a qualquer radiação com comprimento de onda inferior a 400 nm, assim vê-se a necessidade usar aditivos fotoestabilizantes. Os aditivos podem ser: ¹⁷

- Absorvedores de UV – atuam absorvendo a energia luminosa na região do ultravioleta e a dissipando em forma de energia térmica, por meio de reações químicas, a partir do estado excitado, que regeneram o estado fundamental da molécula do absorvedor.
- Filtros – filtram a luz de comprimento de onda que possa provocar reações fotoquímicas na superfície do polímero.
- Supressores de estados excitados – possuem estados excitados de energia mais baixa que os estados excitados localizados nos polímeros responsáveis pelos processos degradativos. Ocorre transferência de energia entre estes estados excitados.
- HALS – são aminas com impedimento estérico cuja ação estabilizante é ativada por uma reação fotoquímica. O mecanismo de estabilização é auto-regenerativo.

Spiegelberg (1999) reuniu várias técnicas analíticas, com o intuito de avaliar os efeitos da radiação no Polietileno de ultra alta massa molar. Buscando avaliar principalmente a cristalinidade do material, o autor concluiu que a radiação provoca alterações na estrutura morfológica, produção de espécies químicas e modificação nas propriedades mecânicas. ¹⁸

2.5 Métodos de caracterização de materiais usados na investigação de propriedades do PEUAPM

2.5.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

As análises de amostras não homogêneas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), possibilitam a investigação de grupos funcionais e do grau de cristalinidade do material. A oxidação do PEUAPM promove a formação de grupos como cetonas, grupos ácidos e ésteres, tornando o FTIR uma importante ferramenta para identificá-los. As tabelas 2 e 3 apresentam os modos de vibração do FTIR para o PEUAPM.

Tabela 2. Associação dos modos de vibração do FTIR para o PEUAPM oxidado com os respectivos números de onda ¹⁶

| Grupo | cm⁻¹ |
|------------------|-------------------------------------|
| C-H | ν 3000-2800 |
| C-H | δ 1500-1300 |
| | ν_{sim} C-H 2880-2865 |
| -CH ₃ | δ_{assim} 1500-1300 |
| | ν_{sssim} C-H 2935-2915 |
| CH ₂ | δ C-H 1485-1445 |
| -CH | ν C-H 2900-2880 |
| | δ C-H 1350-1330 ou 1370-1360 |
| C-C | 1300-700 |
| | 1640-965 |
| C=C | 1680-1320 |
| | 1800-1700 |
| O-H | ν O-H polimérico 3400-3200 |
| C-O-X | 1150-1250 |

Tabela 3. Bandas do FTIR do PEUAPM geralmente usadas para cálculo de índice de degradação e cristalinidade ¹⁸

| Número de onda (cm⁻¹) | Descrição |
|---|---|
| 1303 | Associado com região amorfa (-C-C-) ou (-C-H) |
| 1897 | Associado com região cristalina |
| 1700 | Grupos carbonilas, relatado para oxidação |

Segundo Spiegelberg (1999), para a análise do espectro de infravermelho do PEUAPM, comumente utiliza-se como bandas de referência aquelas em

número de onda 1370 cm^{-1} e 2022 cm^{-1} , correspondentes a vibração de estiramento dos grupos metil. A utilização de bandas de referência para análise do espectro de infravermelho remove as interferências de amostragem e da medida, possibilitando assim, a comparação entre as amostras quanto ao seu grau de cristalinidade e a formação de novos grupos químicos. Um espectro típico de infravermelho do PEUAPM é representado na Figura 5. ¹⁸

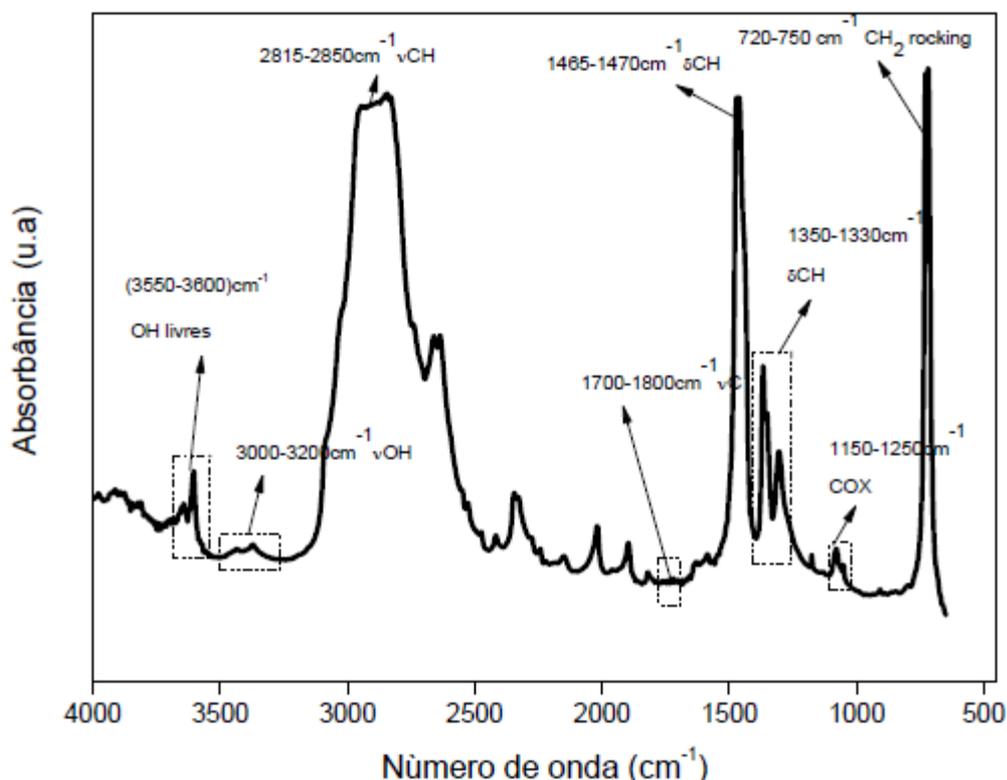


Figura 5. Espectro típico do PEUAPM ¹⁸

O estudo da oxidação está associado ao surgimento de grupos funcionais, no caso do PEUAPM o grupo carbonila é comumente analisado. A International Standardization For Organization (ISO)5834-3 "Implants for surgery – Ultra-high molecular weight polyethylene – Part 4: Oxidation index measurement method" sugere que o índice de oxidação seja calculado conforme a equação 1. O índice de oxidação pode ser calculado como a razão da área da banda associada a vibrações da carbonila variando de 1650 cm^{-1} para 1850 cm^{-1} e a área da banda de vibração de estiramento do metileno a 1370 cm^{-1} . A equação 2 representa o cálculo do índice de oxidação da amostra. ¹⁶

$$I_{OX} = \frac{A_{ox}}{A_{norm}} \quad [1]$$

$$I_{Ox} = \frac{A_{1650 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1370 \text{ cm}^{-1}}} \quad [2]$$

O grau de cristalinidade pode ser calculado pela área da banda no número de onda em 1305 cm⁻¹ associada a região amorfa do polímero e a área da banda no número de onda em 1897 cm⁻¹ associada a região cristalina.¹⁸

$$\%Cristalinidade = \frac{A_{1897 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1305 \text{ cm}^{-1}}} \times 100 \quad [3]$$

Alves et al. (2004) compararam o PEUAPM antes e após a irradiação por raios gama através de análises de infravermelho. A comparação dos espectros permitiu verificar que, para vibrações características do polietileno, grupo metilênico (CH₂, 1463 cm⁻¹) e deformação angular no plano (720 cm⁻¹), a transmitância varia em função da exposição à radiação gama. Esta variação de intensidade pode ser relacionada à cisão das cadeias macromoleculares, que é iniciada com o rompimento das ligações C-H. O espectro de infravermelho mostra, ainda, a existência de uma banda de absorção em 1712 cm⁻¹, resultante da formação de grupos carbonila oriundos da degradação oxidativa das cadeias.⁸

Rocha (2009) verificou a oxidação da amostra na superfície, tendo em vista as condições de alta temperatura de processamento do PEUAPM. Segundo a autora o mecanismo de oxidação leva ao aumento da formação de grupamentos carbonilas (1713 cm⁻¹) e ésteres (1741 cm⁻¹) enquanto grupos cetonas não são formados. No espectro não foi identificado aumento das bandas de interesse. O índice de oxidação calculado para o PEUAPM através de FTIR, segundo a ISO 5834-4 (2005) foi de (0,03 ± 0,001) sendo considerado desprezível e ausente de oxidação baseado em uma variação de 0,000-0,007 previamente relatada (WILLE et al., 2006; MEDHEKAR, 2001).¹⁶

A maioria dos grupos funcionais característicos de alterações químicas, induzidas por radiação, é passível de análise por espectroscopia no infravermelho.

2.5.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise do polietileno por difração de raios x é essencial para a avaliação da cristalinidade do material. O cristal do polietileno apresenta uma

estrutura ortorrômbica, representada na Figura 6, onde os lados a, b e c são diferentes entre si e todos os ângulos entre os eixos do cristal são de 90°. O eixo c do cristal é paralelo ao eixo da cadeia de moléculas e o comprimento do eixo c da célula unitária é o comprimento associado ao monômero C₂H₄.¹⁶

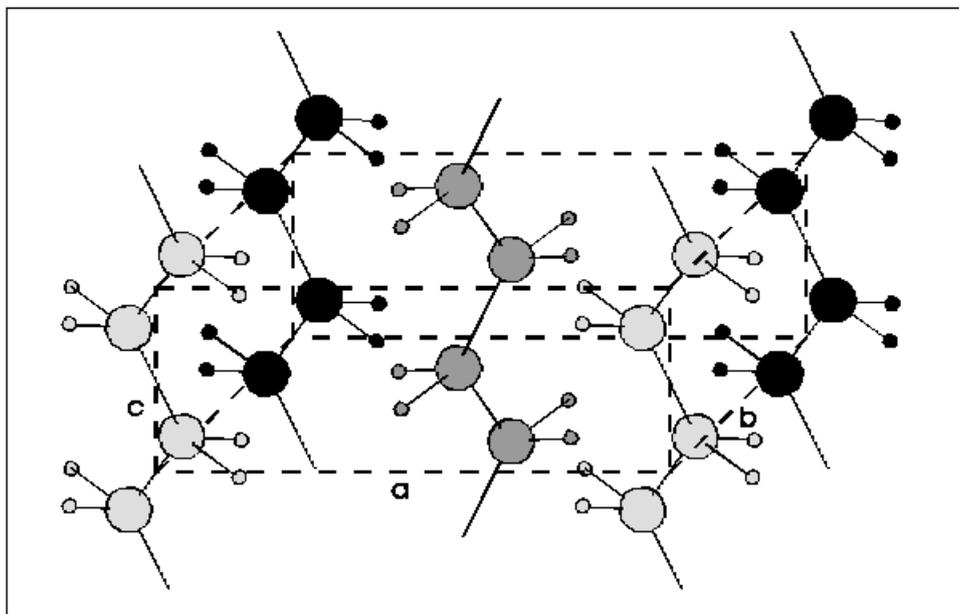


Figura 6. Estrutura ortorrômbica simples representativa do PEUAPM¹⁶

A Figura 7 apresenta um espectro típico de DRX obtido para o PEUAPM. A cristalinidade esperada é de 45 a 70%. O espectro de PEUAPM apresenta um aspecto típico de um polímero semicristalino, evidenciando picos cristalinos com alargamento em sua base.¹⁶

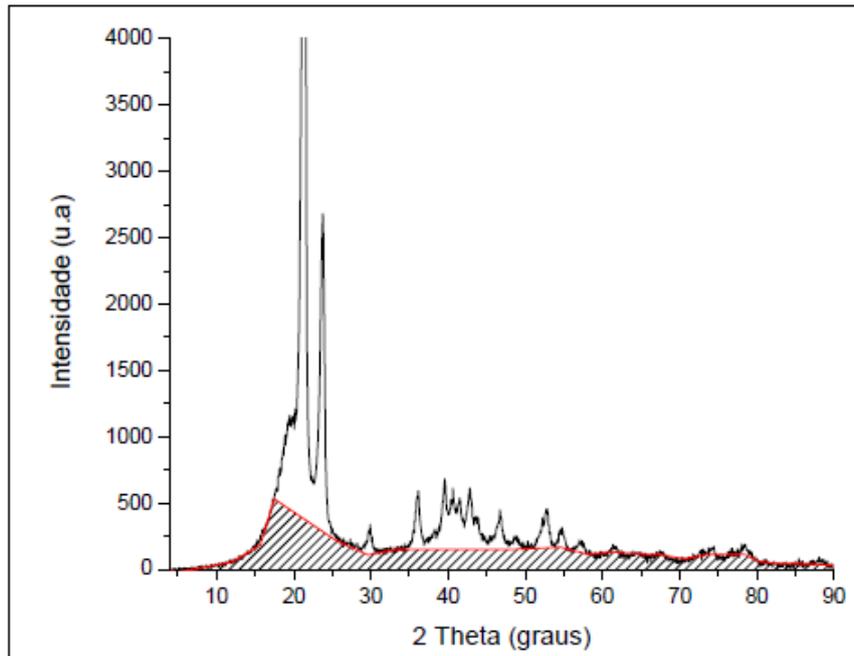


Figura 7. Espectro típico de DRX para o PEUAPM ¹⁶

Segundo Moreno (2013) a porcentagem de cristalinidade por ser calculada pela razão da área da região cristalina sobre a área total, representado na equação 4. ¹⁵

$$\% \text{ Cristalinidade} = \left(\frac{A_{\text{cristalina}}}{A_{\text{total}}} 100 \right) \quad [4]$$

Segundo Canevarolo as cargas de reforço particuladas, em geral, apresentam energia livre superficial maior que a do polímero e em alguns casos auxilia na sua cristalização. A fase mais lenta do processo de cristalização é geralmente a nucleação e estes sólidos podem acelerar este processo atuando como nucleadores. O efeito dessas cargas sobre a cristalinidade pode ser estudado por difração de raios X. ¹⁹ Métodos alternativos como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) podem ser usados para a determinação da cristalinidade de polímeros. ¹⁹

2.5.3 Análises Térmicas

2.5.3.1 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) é uma importante ferramenta para o estudo da influência da carga na estabilidade térmica do material polimérico.

Figueiredo (2013) constatou que o PEUAPM puro e os seus compósitos com quasicristal apresentaram curva de degradação em uma única etapa, com temperatura de início da perda de massa acima de 350°C (Figura 8). Em temperaturas maiores que 400°C o PEUAPM apresentou uma perda de massa de 50%, que corrobora com valores apresentados na literatura.¹³

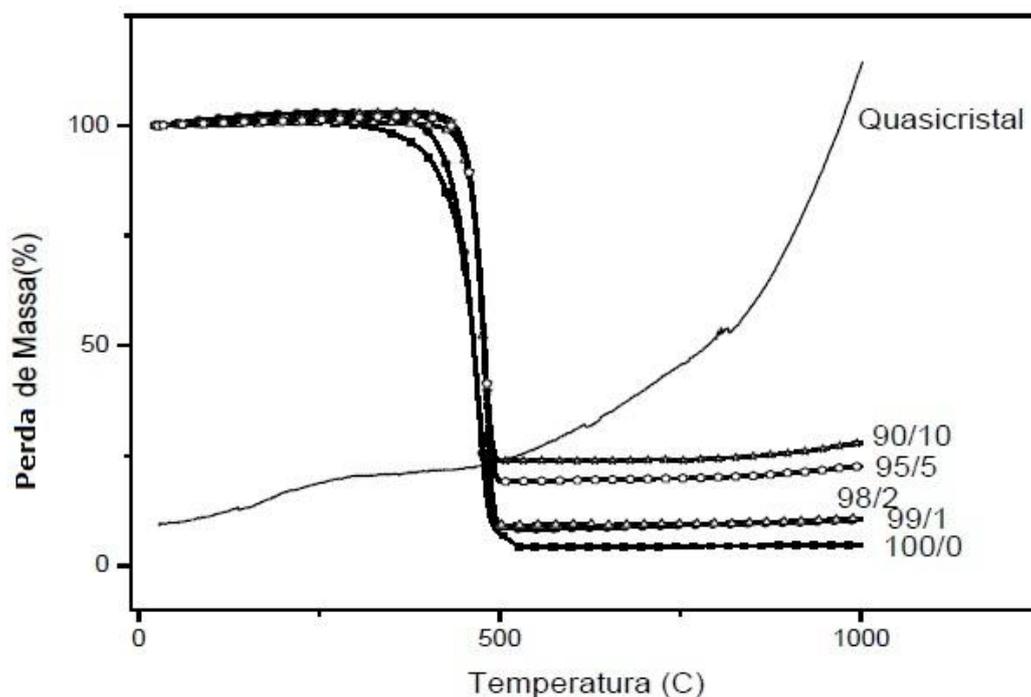


Figura 8. Curvas termogravimétricas do PEUAPM puro e seus compósitos com quasicristal¹³

Alves et al. (2004) observaram diferenças significativas entre o PEUAPM virgem e o PEUAPM irradiado por radiação gama. O PEUAPM virgem apresentou uma temperatura de início de variação de massa de 438,5°C enquanto o irradiado inicia sua perda de massa próxima a 455°C. Segundo o autor à medida que acontece a cisão das cadeias devido à irradiação, essas se tornam mais curtas, ocorrendo a formação de um material mais ordenado com interações mais rígidas e, em consequência, mais estável, o que melhora o comportamento dinâmico do polímero.⁸

2.5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Informações adicionais sobre cristalinidade, ponto de fusão e entalpia do PEUAPM, podem ser obtidas pela técnica de calorimetria exploratória

diferencial (DSC). Amostras submetidas a tratamentos por radiação podem apresentar diferentes resultados. ¹⁸

Uma curva de DSC típica do PEUAPM está representada na Figura 9. A determinação da entalpia ΔH é realizada pela integral da região de fusão da amostra, enquanto que a temperatura inicial de fusão (*Tonset*) pode ser calculada pela extrapolação do pico da região de fusão. Segundo Spiegelberg (1999) o calor de fusão total liberado pelo PEUAPM 100% cristalino é $\Delta H_f = 291$ J/g. De posse desse valor é possível calcular o grau de cristalinidade conforme apresentado na equação 5. ¹⁸

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\Delta H}{\Delta H_f} * 100\% \quad [5]$$

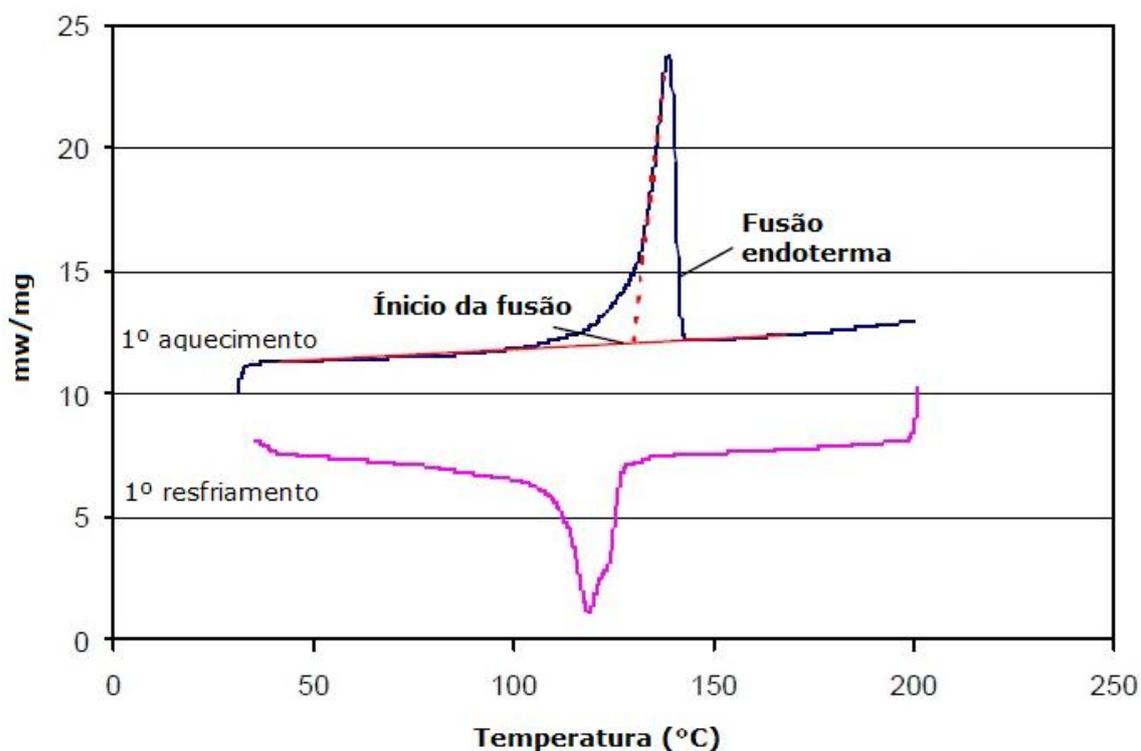


Figura 9. Curva de DSC típica do PEUAPM. Editado. ¹⁸

Elmkharram (2013) observou a influência da adição de Al_2O_3 nas propriedades térmicas do PEUAPM mediante a análise de DSC. Os resultados mostraram que a adição da carga aumentou a temperatura de fusão do material. Além disso, houve aumento dessa temperatura com a maior concentração da carga adicionada. ¹⁴

Figueiredo (2013) analisou tanto a temperatura inicial de fusão, quanto a cristalinidade do PEUAPM, a partir das análises de DSC de seus compósitos com quasicristal. O autor observou que a temperatura de fusão do PEUAPM

foi 134°C. Os compósitos apresentaram um aumento na temperatura de fusão proporcional a concentração da carga. O cálculo do grau de cristalinidade foi o mesmo apresentado por Spiegelberg (1999) de acordo com a equação 5. O autor observou que houve um aumento no grau de cristalinidade dos compósitos atribuídos à atuação do quasicristal como um agente nucleante para o PEUAPM.¹³

2.5.4 Resistência à Tração Mecânica

Em seu estudo sobre a influência da massa molar sobre o PEUAPM Wang et al.(1993) concluíram que as propriedades mecânicas do PEUAPM são influenciadas por:²⁰

- a) Balanço entre regiões cristalinas e amorfas, cristalinidade;
- b) Número de ligações interlamelares nas regiões cristalinas;
- c) Número e natureza de ligações interlamelares nas regiões amorfas, ou seja, o grau de emaranhados mecânicos e reticulados.

Galdino (2014) avaliou a influência dos métodos de processamento, nas propriedades de resistência a tração mecânica do PEUAPM. Para isto foram realizados teste de tração no polietileno de ultra alta massa molar virgem e após o reprocessamento. O autor observou que o polietileno virgem apresentava uma deformação na ruptura com cerca de 233 % e uma tensão na ruptura de 29,1 MPa, enquanto que após o reprocessamento por compressão esses valores reduziram para 193% e 32,8 MPa e por extrusora RAM para 83% e 22,4 MPa respectivamente. O autor atribui a diferença ao fato de o material reprocessado por extrusão RAM ter rompido antes do que na moldagem por compressão, a formação de segmentos na chapa, que são próprios do movimento de vai e vem do pistão da extrusora RAM e podem ter se tornado pontos frágeis no material reprocessado.⁴

Em seu estudo dos compósitos formados de PEUAPM com quasicristal, Figueiredo (2013) esperava que a adição de cargas com maior rigidez que a matriz, aumentasse o módulo de rigidez do material, entretanto os resultados mostraram que a adição de quasicristal no material reduziu a resistência a tração do material e a deformação. Os resultados observados foram justificados pelo fato do quasicristal adicionado ter atuado como ponto de concentração de tensão, pois não houve uma boa adesão na

interface entre a matriz e o reforço, gerando espaços vazios e consequentemente pontos de fragilidade. ¹³

3. OBJETIVOS

- Verificar a homogeneidade da dispersão do oxi-hidróxido de nióbio nas matrizes poliméricas;
- Verificar a influência do oxi-hidróxido de nióbio nas propriedades do PEUAPM;
- Comparar a estabilidade térmica dos compósitos antes e após a exposição aos raios UV;
- Avaliar a resistência mecânica dos compósitos antes e após a exposição aos raios UV;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo do Polietileno de ultra alta massa molar aditivado com oxi-hidróxido de Nióbio

4.1.1 Materiais e Reagentes

- O Polietileno de ultra alta massa molar usado foi UTEC 3041 Braskem® com massa molar $3,0 \times 10^6$ g.mol⁻¹;
- O oxi-hidróxido de nióbio utilizado no presente trabalho foi cedido pelo professor Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira da Universidade Federal de Minas Gerais;
- Balança analítica SHIMADZU® MODELO ATX 224;
- Prensa de embutimento de amostras metalográficas AROTEC® modelo PRE-30Mi.

4.1.2 Procedimento

O Polietileno de ultra alta massa molar e o oxi-hidróxido de nióbio foram misturados conforme as proporções indicadas na Tabela 4. A mistura sólida foi homogeneizada mediante a agitação manual e vertida na prensa de embutimento. A mistura foi prensada a 150 Kgf.cm^{-2} sob aquecimento até 200°C por 10 minutos, seguido do resfriamento da prensa. A prensa de embutimento e as amostras finalizadas estão representadas na Figura 10.

As amostras produzidas apresentavam 3,0 cm de diâmetro e espessura de 0,5 mm.

Tabela 4. Proporção em massa dos filmes de PEUAPM/ NbH_2O_2

| Amostra | Massa de PEUAPM | Massa de oxi-hidróxido de nióbio |
|-------------------|------------------------|---|
| 0,0% m/m | 0,5000 g | 0,0000 g |
| 0,5% m/m | 0,4975 g | 0,0025 g |
| 1,0% m/m | 0,4950 g | 0,0050 g |
| 3,0% m/m | 0,4850 g | 0,0150 g |

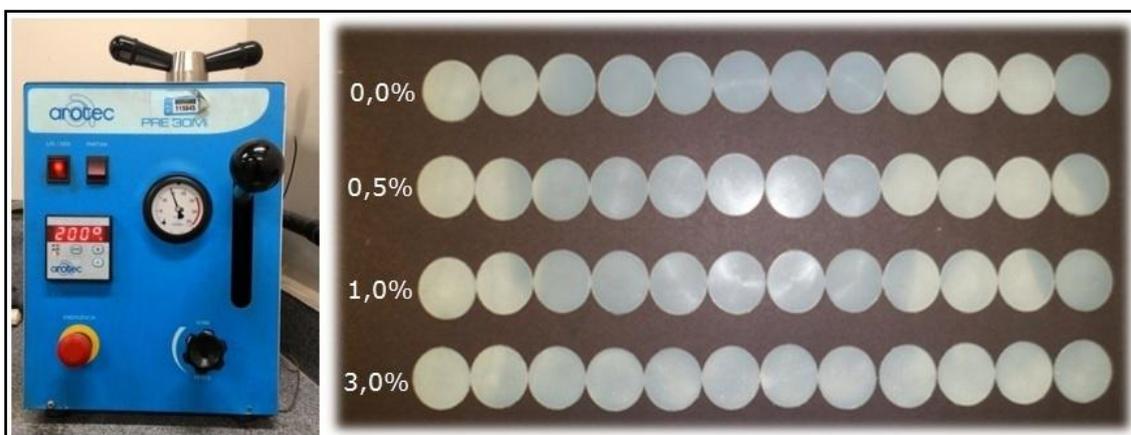


Figura 10. Prensa de embutimento de amostras metalográficas AROTEC® modelo PRE-30Mi e amostras preparadas.

4.2 Degradação fotooxidativa dos compósitos

As amostras preparadas foram expostas às lâmpadas de 80W com comprimento de onda de 254 nm durante o período de vinte dias. A Figura 11 mostra as amostras durante a exposição à radiação UV.

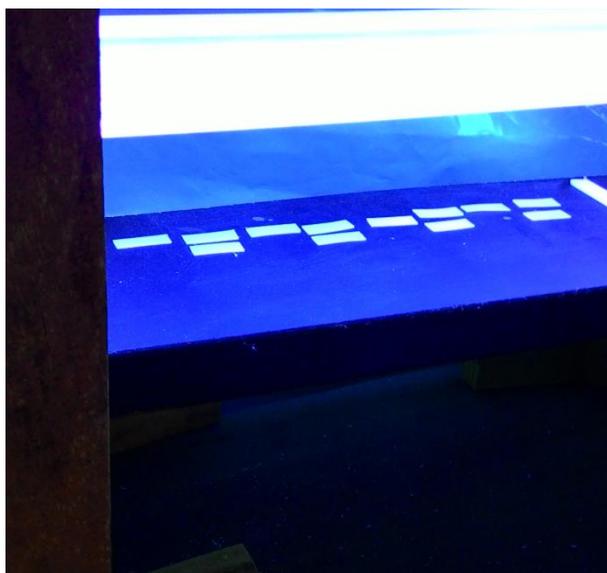


Figura 11. Amostras expostas a radiação UV

4.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem por objetivo a análise qualitativa de grupos funcionais presentes na amostra. Para garantir a representatividade das análises foram realizadas cinco medidas em locais diferentes de cada amostra, por se tratar de uma amostra heterogênea com distribuição variável de carga. Esse procedimento foi realizado para as amostras antes e após a exposição a radiação UV.

Após a exposição das amostras à radiação UV ininterruptamente por um período de vinte dias, novas análises de FTIR utilizando o acessório ATR e pelo modo de transmissão, foram obtidas. Novamente, foram feitas medidas em quintuplicata para cada amostra e posteriormente a média foi determinada. Assim como os espectros das amostras não irradiadas, as novas análises foram normalizadas pela banda de referência no número de onda em torno de 1370 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento do grupos metil.

A caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho compreendeu um número de onda entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , pelo método de absorbância, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu Corporation®, modelo IRPrestige-21 equipado com acessório ATR (reflexão total atenuada).

Para análise dos dados foi utilizado o software Origin Lab versão 8.0. As medidas foram coletadas por modo de transmissão e usando acessório ATR.

4.4 Difração de Raio X

A estrutura cristalográfica das amostras foi investigada por difratometria de raios-X realizada no Difratorômetro Shimadzu Corporation® modelo XRD 7000. A varredura foi realizada na faixa de 2θ compreendida entre 5 a 80° a uma taxa de 1° por minuto.

Para análise dos dados foi utilizado o software Origin Lab versão 8.0.

4.5 Análises Térmicas

4.5.1 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG-60H nas seguintes condições: Gás de purga: N_2 ; Vazão: 100 mL/min; Taxa de aquecimento: $10^\circ C/min$; Temperatura inicial de $20^\circ C$; Temperatura final de $800^\circ C$.

Para análise dos dados foi utilizado o software Origin Lab versão 8.0.

4.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial foi realizada em quatro etapas:

1ª etapa: Início a temperatura ambiente e aquecimento à taxa de $10^\circ C/min$ até $200^\circ C$;

2ª etapa: Resfriamento até temperatura ambiente;

3ª etapa: Aquecimento a taxa de $10^\circ C/min$ até $200^\circ C$;

4ª etapa: Resfriamento até temperatura ambiente;

O equipamento utilizado é da marca Shimadzu Corporation®, modelo DSC-60 8400S.

Para todas as análises foram realizadas duas corridas e o método das tangentes foi utilizado para a determinação das temperaturas inicial, final e máxima do evento térmico. Com o intuito de eliminar a história térmica do material, foram realizadas duas varreduras de aquecimento.

Para análise dos dados foi utilizado o software Origin Lab versão 8.0.

4.6 Resistência à tração

As amostras foram cortadas por meio de uma guilhotina para evitar falhas na borda. Em função do formato inicial dos corpos de prova não foi possível confeccionar corpos de prova segunda as normas, portanto foram feitas em formato retangular com 1,0 cm de largura, 2,5 cm de comprimento e 0,5 mm de espessura, representado na Figura 12.

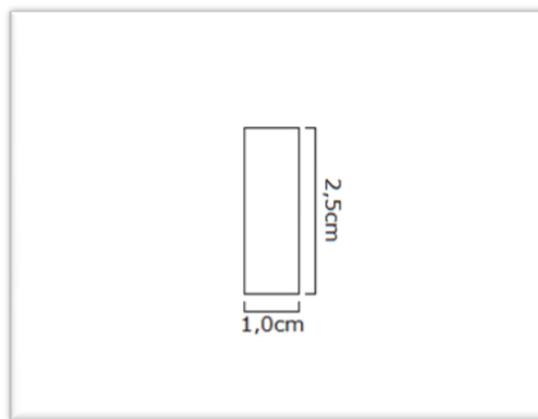


Figura 12. Representação esquemática do corpo de prova para a análise de tração

Os ensaios mecânicos foram realizadas em um equipamento Shimadzu AG-X Plus com capacidade de carga de 10 kN com velocidade de 30 mm/min.

Para análise dos dados foi utilizado o software Origin Lab versão 8.0.

4.7 Microscopia Óptica

As imagens de microscopia óptica foram realizadas por meio do microscópio óptico, da marca Kontrol pertencente ao laboratório de metalografia do departamento de engenharia de materiais do CEFET-MG.

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

5.1.1 Amostras sem exposição à radiação UV

Os espectros (Figura 13) obtidos foram normalizados pela banda de referência no número de onda 1370 cm^{-1} , correspondentes a vibração de estiramento de grupos metil. Esse procedimento foi realizado para evitar interferência de amostragem e da medição, possibilitando a comparação entre as amostras quanto ao seu grau de cristalinidade e a formação de novas interações e ou grupos funcionais.

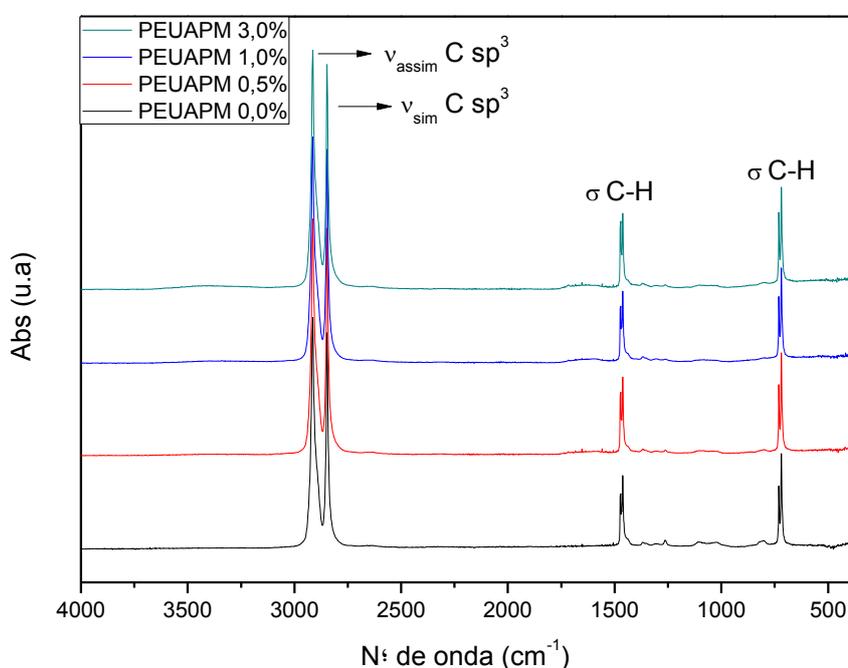


Figura 13. Espectros normalizados de FTIR-ATR das amostras sem exposição à radiação UV.

Com os espectros obtidos foi possível verificar bandas associadas ao estiramento assimétrico e simétrico de carbono sp^3 em número de onda próximo a 3000 cm^{-1} e deformações axial de C-H nos números de onda em torno de 1472 cm^{-1} e 715 cm^{-1} .

É perceptível que nos espectros coletados com o uso do acessório ATR algumas bandas de absorção aparecem com a intensidade elevada. Tais

bandas são essenciais para a avaliação da cristalinidade por meio do FTIR, sendo assim foram coletados espectros no modo transmissão em quintuplicata e a média de cada amostra está mostrada na Figura 14.

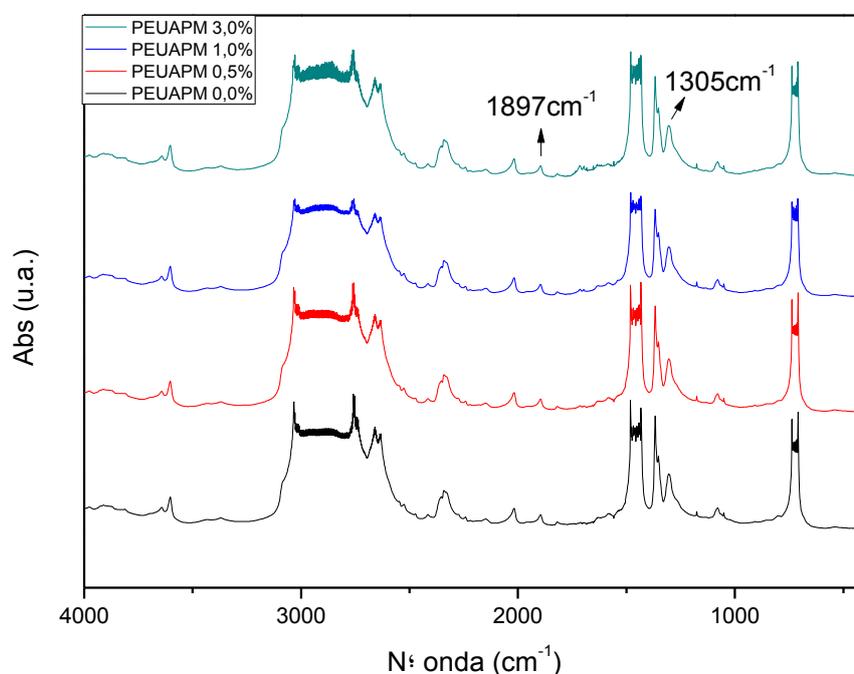


Figura 14. Espectros normalizados de FTIR sem acessório ATR das amostras sem exposição à radiação UV.

A Tabela 5 apresenta os grupos funcionais associados a bandas no espectro de FTIR com seus respectivos números de onda (dados gerados a partir da análise dos espectros de FTIR no modo transmissão). Os espectros de todas as amostras apresentaram o mesmo perfil de bandas, os grupos funcionais presentes na estrutura dos compostos são semelhantes. A vibração de estiramento do grupo funcional hidroxila livre, que aparece próximo ao número de onda 3500 cm^{-1} , na amostra de PEUAPM puro sem exposição ao UV, pode ser justificada pela oxidação das amostras durante o processamento, que se dá a elevadas temperaturas.

Tabela 5. Grupos funcionais associados a bandas identificadas nos espectros de FTIR modo transmissão das amostras antes da exposição à radiação UV.

| Grupo funcional | Número de onda (cm⁻¹) |
|------------------------|---|
| -C-H | δ 1500-1300 ν_{sim} 2880-2865 |
| -CH ₃ | δ_{assim} 1500-1300 ν_{sssim} 2935-2915 |
| -CH ₂ | δ 1485-1445 δ 2020 |
| -CH | ν 2900-2880 δ 1350-1330 |
| -C-C | 1300-700 1640-965 |
| -O-H | ν 3500-3200 |
| -C-O-X | 1150-1250 |

Nos espectros de FTIR obtidos no modo transmissão, é possível a identificação das bandas associadas aos grupamentos C-H das regiões amorfa em 1305 cm⁻¹ e a região cristalina em 1897 cm⁻¹. Segundo Spiegelberg (1999), é possível estabelecer uma razão entre as áreas das regiões cristalina e amorfa conforme a equação 3 apresentada no item 2.5.1.¹⁸ A Tabela 6 apresenta os dados relativos às áreas e o índice de cristalinidade para cada amostra. Os índices calculados são relativos e não absolutos. A Figura 15 apresenta o gráfico de barras referente aos valores de cristalinidade encontrados.

Tabela 6. Área das bandas em 1897 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} e índice de cristalinidade para cada amostra sem exposição a radiação UV.

| Amostras | Área 1897 cm^{-1} | Área 1305 cm^{-1} | Cristalinidade (%) |
|-----------------|--|--|---------------------------|
| PEUAPM 0,0% | $10,09\pm 0,39$ | $20,67\pm 0,62$ | $48,84\pm 0,99$ |
| PEUAPM 0,5% | $10,80\pm 0,08$ | $18,44\pm 0,42$ | $58,55\pm 1,01$ |
| PEUAPM 1,0% | $12,56\pm 0,34$ | $17,59\pm 0,66$ | $71,42\pm 1,18$ |
| PEUAPM 3,0% | $16,34\pm 0,28$ | $20,40\pm 0,64$ | $80,13\pm 1,66$ |

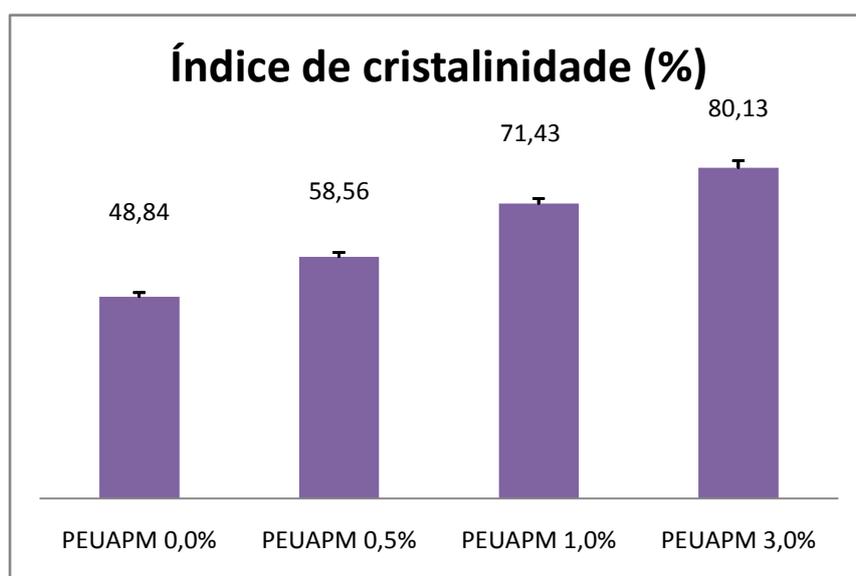


Figura 15. Gráfico de barras referente ao percentual de cristalinidade para as amostras antes da exposição à radiação UV com diferentes teores de oxi-hidróxido de nióbio.

O crescimento considerável da cristalinidade com aumento da concentração de oxi-hidróxido de nióbio pode ser associado a algum efeito de nucleação promovido pela carga adicionada. A nucleação heterogênea é um processo no qual as cadeias do polímero se orientam de acordo com o modelo tridimensional a partir da carga, representada na Figura 16. Após a nucleação os cristais crescem, esse modelo é denominado nucleação e

crescimento. A carga adicionada comportou-se como agente nucleante para o PEUAPM.

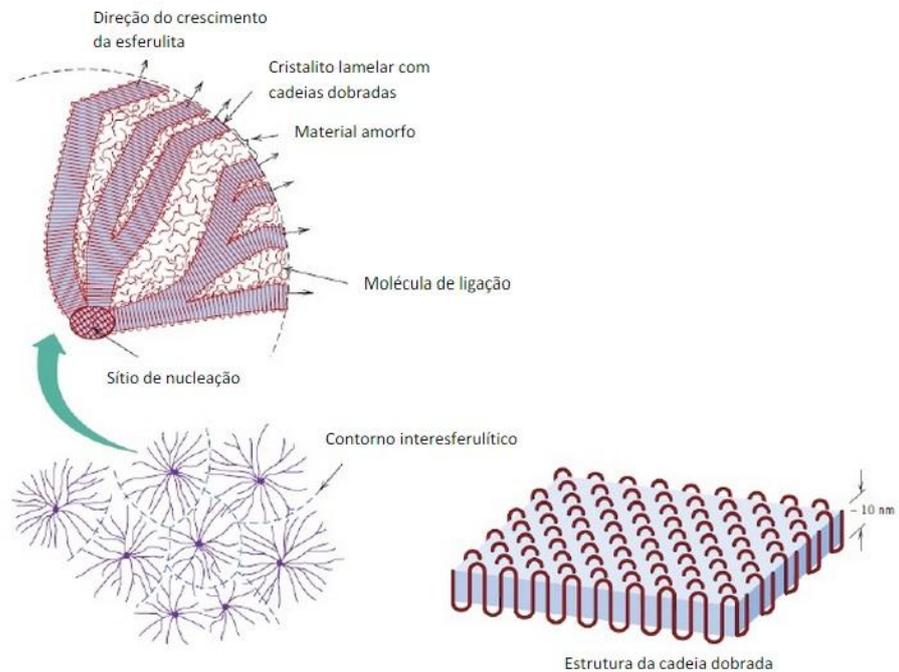


Figura 16. Esquema representativo do fenômeno de nucleação²¹

5.1.2 Amostras após exposição à radiação UV

A Figura 17 apresenta os espectros normalizados de FTIR-ATR para as amostras expostas a radiação UV. Mesmo com a atenuação provocada pelo acessório ATR, foi perceptível o surgimento de uma banda associada a vibração de estiramento de (-OH) no número de onda de aproximadamente 3500 cm^{-1} em todos os espectros gerados.

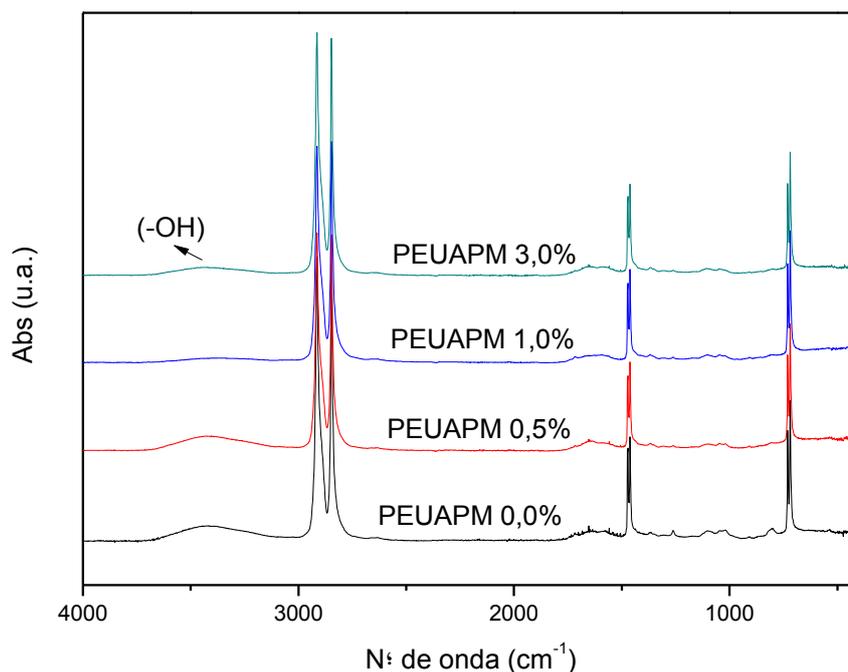
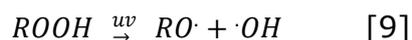
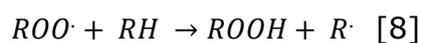
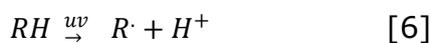


Figura 17. Espectros normalizados de FTIR-ATR das amostras com exposição à radiação UV.

O surgimento da referida banda está associado a reações de foto-oxidação sofridas pelas cadeias poliméricas. Radicais livres e impurezas presentes no polímero juntamente com a incidência de radiação e a presença de gás oxigênio promovem reações de foto-oxidação no polímero, como pode ser visualizado nas equações 6, 7, 8 e 9, em que R representa a cadeia polimérica.²²



As amostras nas quais foi adicionado oxi-hidróxido de nióbio apresentaram um menor teor de hidroxilas, mostrado na Figura 18. O índice foi calculado conforme mostrado na equação 10.

$$\% \text{ } ^-OH = \frac{A_{3500 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1370 \text{ cm}^{-1}}} 100 \quad [10]$$

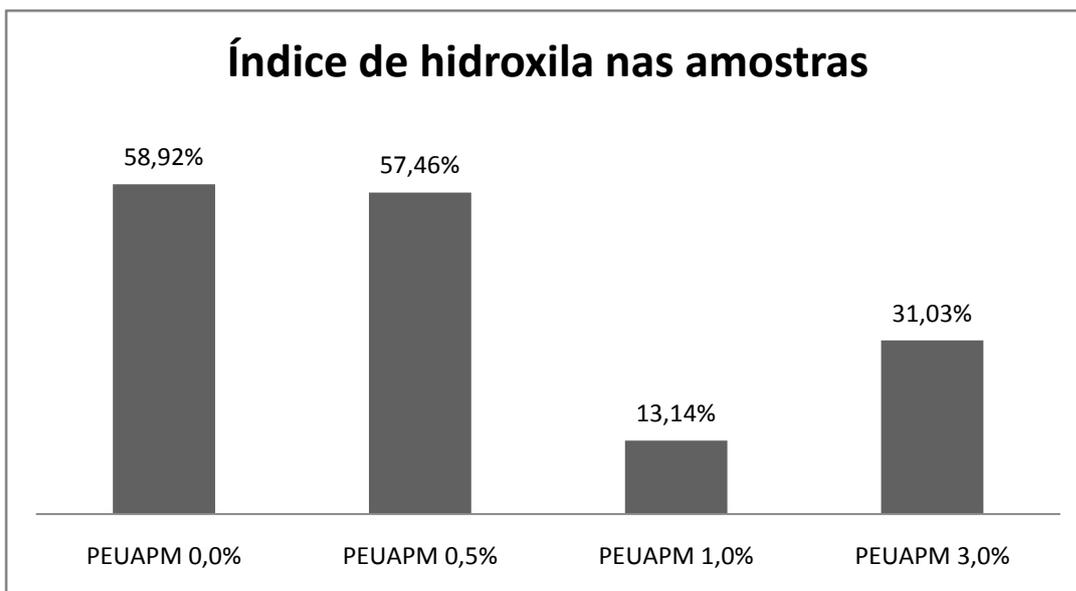


Figura 18. Índice de grupos hidroxila nas amostras após a exposição à radiação UV.

A Figura 19 apresenta os espectros de FTIR para as amostras após a exposição ao UV. Para o cálculo da cristalinidade fez-se a razão das áreas das bandas que aparecem em 1897 cm^{-1} e em 1305 cm^{-1} conforme a equação 3 apresentada no item 2.5.1. A Tabela 7 apresenta os dados relativos às áreas e a porcentagem de cristalinidade para cada amostra.

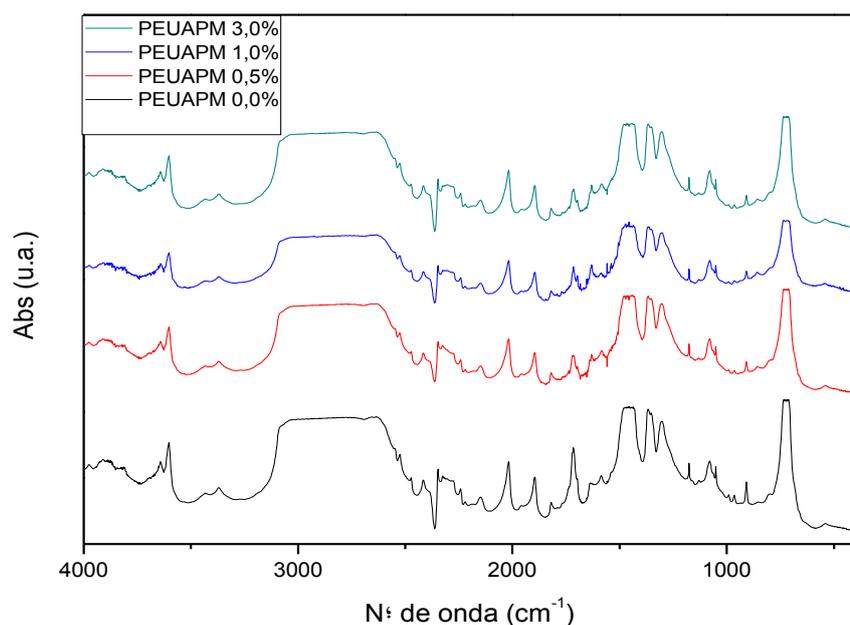


Figura 19. Espectros normalizados de FTIR no modo transmissão das amostras com exposição a radiação UV.

Tabela 7. Área das bandas em 1897 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} e o índice de cristalinidade para cada amostra após exposição à radiação UV.

| Amostras | Área 1897 cm^{-1} | Área 1305 cm^{-1} | Cristalinidade (%) |
|-----------------|--|--|---------------------------|
| PEUAPM 0,0% | $40,02 \pm 0,33$ | $100,44 \pm 0,62$ | $39,85 \pm 0,97$ |
| PEUAPM 0,5% | $37,91 \pm 0,08$ | $83,75 \pm 0,42$ | $45,26 \pm 1,62$ |
| PEUAPM 1,0% | $54,01 \pm 0,34$ | $92,86 \pm 0,66$ | $58,17 \pm 1,02$ |
| PEUAPM 3,0% | $46,85 \pm 0,28$ | $98,81 \pm 0,64$ | $47,41 \pm 1,14$ |

O aumento da cristalinidade em relação ao PEUAPM puro foi novamente verificado para as amostras contendo oxi-hidróxido de nióbia após a exposição ao UV.

A Figura 20 apresenta o gráfico de barras referente aos valores de cristalinidade encontrados para as amostras contendo diferentes teores de carga, antes e após a exposição ao UV. Para todas as amostra foi observado

redução do índice de cristalinidade após a exposição ao UV quando comparadas aquelas não expostas. A análise desses dados permitiu concluir que a fase cristalina do polímero foi afetada pela radiação levando a redução da cristalinidade, mesmo após a adição da carga.

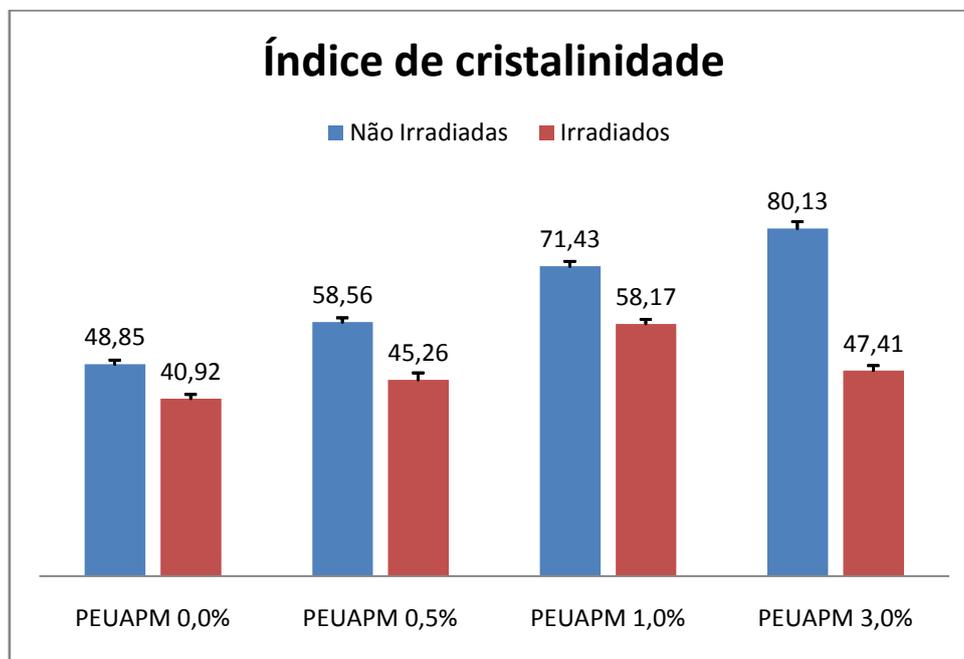


Figura 20. Gráfico de barras comparativo do índice de cristalinidade para as amostras antes e após a exposição à radiação UV.

Quando comparados os espectros de FTIR das amostras antes e após a exposição à radiação UV, é visível o surgimento de algumas bandas após a irradiação (Figura 21). A Tabela 8 apresenta os grupos funcionais identificados com seus respectivos números de onda. Percebe-se também o aumento na intensidade de hidroxila livre no número de onda próximo a 3500 cm^{-1} após a exposição dos materiais à radiação UV, o que evidencia a fotodegradação do polímero.

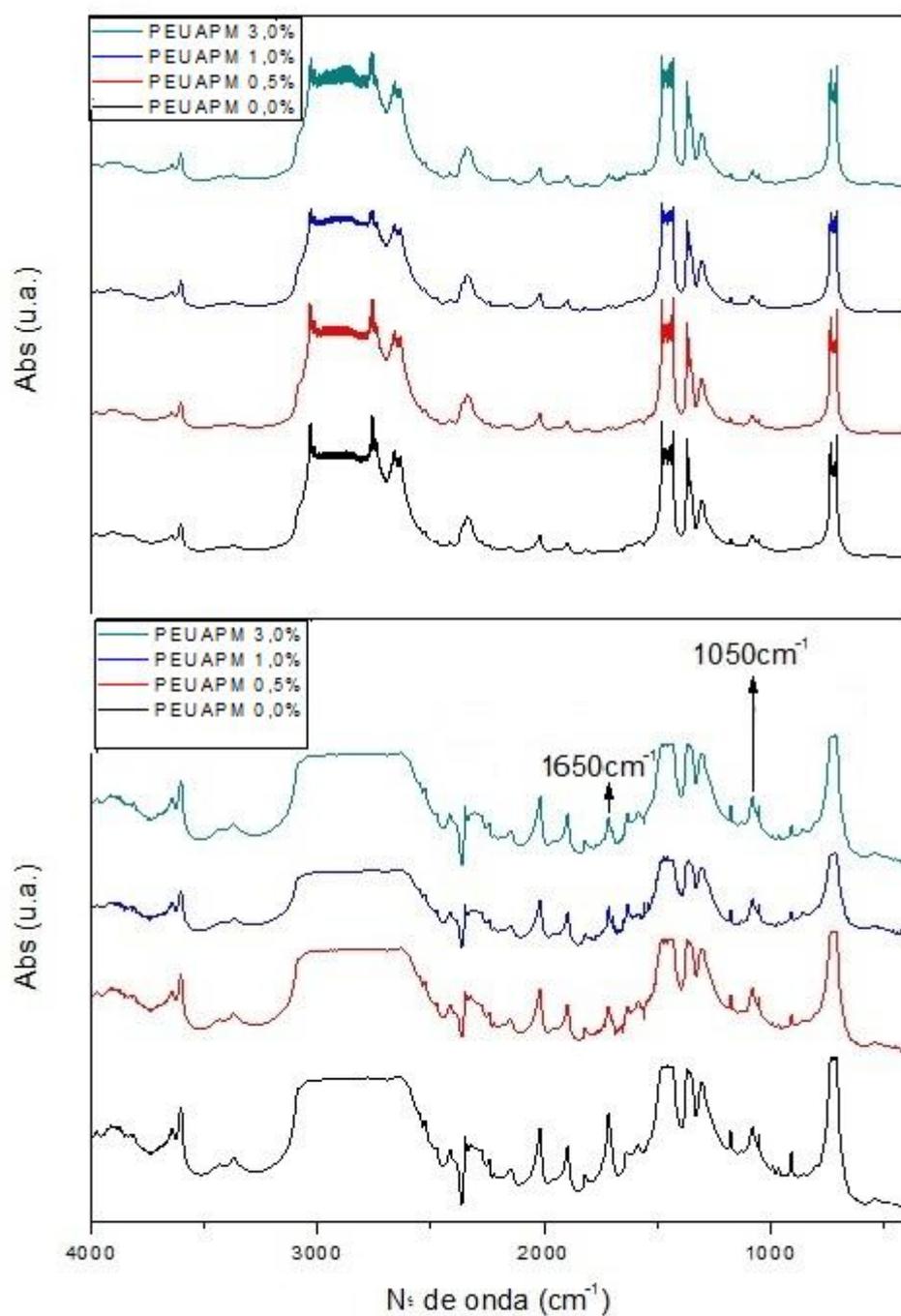


Figura 21. Comparação das análises de FTIR no modo transmissão entre as amostras antes e após a exposição a radiação UV.

Tabela 8. Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR no modo transmissão das amostras após exposição à radiação UV.

| Grupo funcional | Número de onda (cm⁻¹) |
|------------------------|---|
| δ -C=O | 1650 |
| δ -C-O- | 1050 |

Também é possível calcular o índice de grupos carbonila a partir da razão entre a área da banda associada à vibrações do grupo carbonila no intervalo de número de onda de 1650 cm⁻¹ para 1850 cm⁻¹ e a área da banda de vibração de estiramento do metileno a 1370 cm⁻¹, conforme a equação 2 apresentada no item 2.5.1. A Tabela 9 apresenta os dados relativos às áreas e ao índice de grupos carbonila (IC) para cada amostra. A Figura 22 apresenta o gráfico de barras referente aos valores de índice de carbonila encontrados.

Tabela 9. Área das bandas em 1650 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹ o índice de grupos carbonilas para cada uma das amostras após exposição a radiação UV.

| Amostras | Área 1650 cm⁻¹ | Área 1370 cm⁻¹ | IC (%) |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------|
| PEUAPM 0,0% | 51,81±0,59 | 56,74±0,34 | 91,31±1,33 |
| PEUAPM 0,5% | 34,19±0,54 | 45,24±0,45 | 75,57±1,08 |
| PEUAPM 1,0% | 36,54±0,27 | 48,76±0,38 | 74,94±0,88 |
| PEUAPM 3,0% | 39,34±0,24 | 50,88±0,60 | 77,32±0,96 |

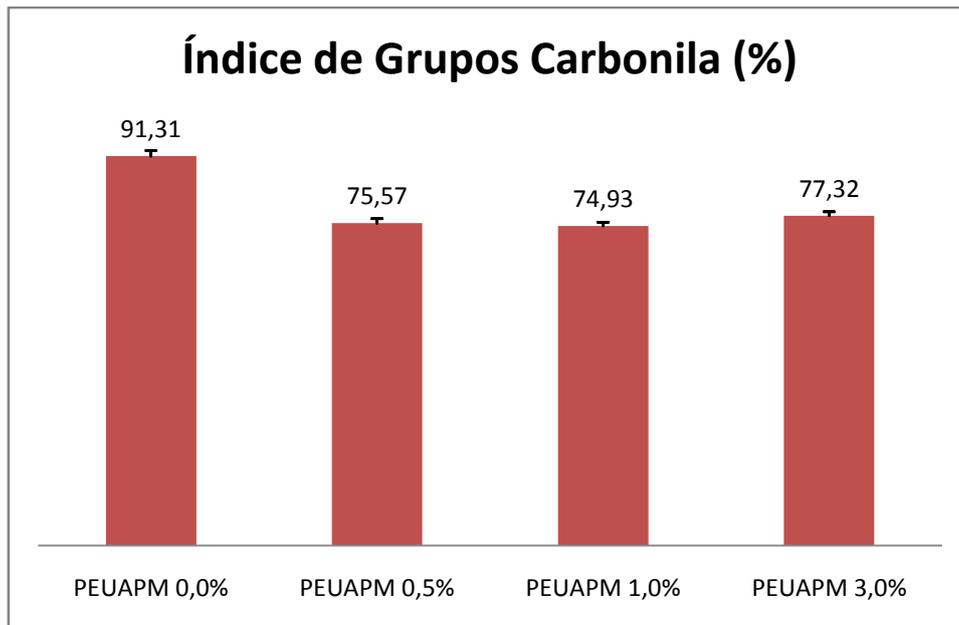


Figura 22. Gráfico de barras referente ao índice de grupos carbonilas para as amostras após a exposição à radiação UV.

O índice de carbonila não é quantitativo, é utilizado apenas como parâmetro de comparação entre as amostras desse grupo. Pode-se observar que tal índice é maior para o PEUAPM puro, mas possui valores semelhantes para as amostras contendo o óxi-hidróxido de nióbio, independente da concentração. Esse resultado indica que a carga pode ser usada como foto-estabilizante para o polímero.

5.2 Difração de Raios X

Objetivando adquirir informações complementares acerca da cristalinidade das amostras e como a adição de oxi-hidróxido de nióbio influencia nesta propriedade, foram realizadas análises por difração de raios X.

Por se tratar de um polímero semicristalino era esperado que a curva apresentasse picos bem definidos representando as regiões cristalinas e bases arredondadas associadas às regiões amorfas. As curvas obtidas mostradas na Figura 23 apresentam o perfil típico dos difratogramas de PEUAPM.

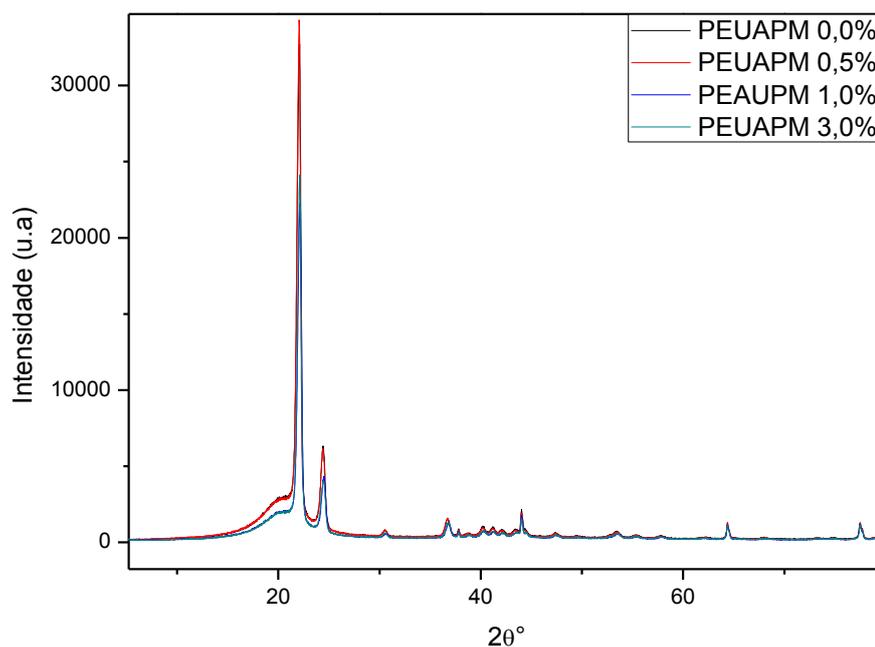


Figura 23. Espectros de difração de raios X das amostras antes da exposição à radiação UV

Assim como descrito por Rocha (2003), calculou-se o índice de cristalinidade da amostra por meio da razão da área das regiões cristalinas sobre a área total do espectro. Os valores obtidos podem ser visualizados na Tabela 10. Pela análise de difração de raios x não foi possível afirmar que houve variação na cristalinidade das amostras com a adição de carga, para isso seria necessária a realização de um maior número de medidas e a obtenção de um desvio padrão.

Tabela 10. Área da região cristalina, total e a porcentagem de cristalinidade para cada amostra antes da exposição à radiação UV.

| Amostras | Área Total | Área Cristalina | % Cristalinidade |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------------|
| PEUAPM 0,0% | 61560,3 | 20232,4 | 32,8 |
| PEUAPM 0,5% | 60432,3 | 19793,3 | 32,7 |
| PEUAPM 1,0% | 45313,1 | 14148,8 | 31,2 |
| PEUAPM 3,0% | 45612,1 | 14464,8 | 31,7 |

5.3 Análises Térmicas

5.3.1 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas obtidas das amostras antes da exposição à radiação UV apresentaram perda de massa em uma etapa única que pode ser associada a degradação térmica das cadeias poliméricas (Figura 24).

As derivadas da TG, curvas DTG, foram utilizadas para auxiliar na identificação das temperaturas iniciais (T_{onset}), finais (T_{endset}) e da velocidade máxima de degradação (T_{vm}) como pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11. Temperaturas iniciais (T_{onset}), finais (T_{endset}) e a velocidade máxima de degradação (T_{vm}) da etapa única de perda de massa das amostras antes da exposição à radiação UV.

| Amostra | T_{onset} | T_{endset} | T_{vm} |
|-------------|-------------|--------------|----------|
| PEUAPM 0,0% | 444,8 | 511,7 | 483,1 |
| PEUAPM 0,5% | 446,8 | 502,1 | 480,3 |
| PEUAPM 1,0% | 453,8 | 497,1 | 482,2 |
| PEUAPM 3,0% | 442,5 | 501,8 | 477,5 |

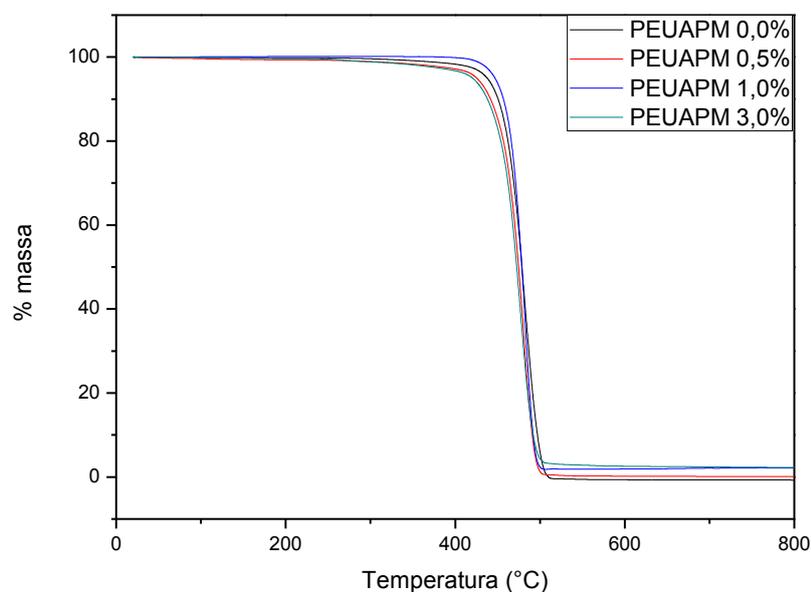


Figura 24. Curvas termogravimétricas das amostras antes da exposição à radiação UV

O PEUAPM inicia sua perda de massa em temperaturas superiores a 350°C, foi observado que nas amostras estas temperaturas foram em torno de 445°C, enquanto que as maiores variações de massa foram próximas a 480°C .

Observou-se que a carga adicionada ao polímero não provoca alterações nas suas propriedades térmicas.

Percebeu-se que o teor de resíduo gerado após a degradação térmica do material é compatível com a proporção adicionada de oxi-hidróxido de nióbio a cada amostra (Figura 25). As diferenças observadas podem ser associadas à heterogeneidade da distribuição de carga na matriz.

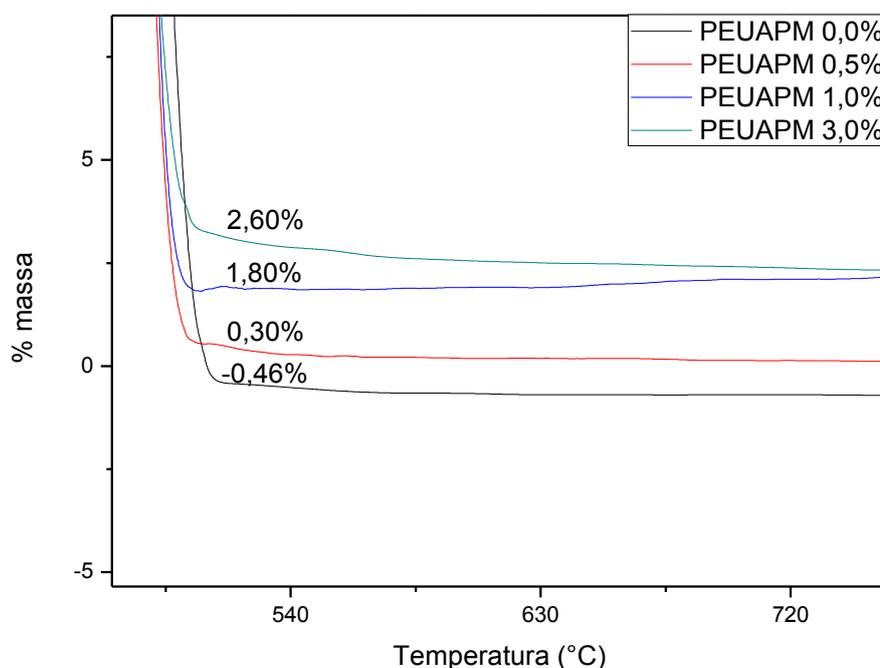


Figura 25. Curvas termogravimétricas com intervalo de temperatura entre 480°C e 765°C das amostras antes da exposição à radiação UV com a porcentagem de resíduo termicamente estável

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Mediante as análises de resultados por DSC é possível calcular o grau de cristalinidade de uma amostra, bem como as temperaturas de fusão e cristalização para estes materiais. A Figura 26 apresenta as curvas da primeira fusão da análise por DSC.

A partir das curvas de DSC obtidas das amostras antes da exposição a radiação UV, fez-se a extrapolação para encontrar os valores de temperatura inicial, final e máxima do evento térmico. A Tabela 12 apresenta os valores de temperatura obtidos a partir da primeira corrida.

A temperatura de fusão do PEUAPM permaneceu na faixa de 128 °C a 135 °C, esse resultado é semelhante a outros já descritos na literatura.¹ A adição de oxi-hidróxido de nióbio não interferiu significativamente nos valores de tal temperatura.

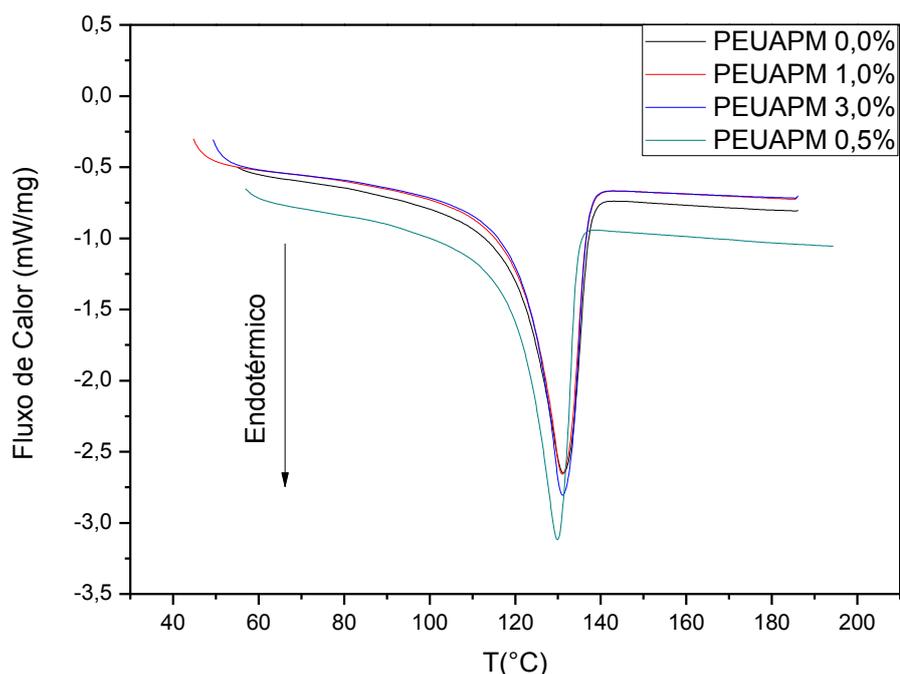


Figura 26. Curvas de DSC da primeira varredura das amostras antes da exposição à radiação UV

Tabela 12. Temperaturas iniciais (T_{onset}), finais (T_{endset}) e temperatura da primeira fusão das amostras antes da exposição à radiação UV.

| Amostra | T_{onset} | T_{endset} | $T_{fusão}$ |
|----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| PEUAPM 0,0% | 119,2 | 138,1 | 132,4 |
| PEUAPM 0,5% | 121,4 | 141,9 | 134,7 |
| PEUAPM 1,0% | 119,3 | 137,4 | 131,3 |
| PEUAPM 3,0% | 120,2 | 137,6 | 131,2 |

A Tabela 13 apresenta a segunda varredura das amostras, após o resfriamento. Observa-se que a alteração nos valores não foi significativa.

Tabela 13. Temperaturas iniciais (T_{onset}), finais (T_{endset}) e temperatura da segunda fusão das amostras antes da exposição à radiação UV.

| Amostra | T_{onset} | T_{endset} | $T_{fusão}$ |
|----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| PEUAPM 0,0% | 117,2 | 137,6 | 131,4 |
| PEUAPM 0,5% | 119,6 | 141,3 | 134,2 |
| PEUAPM 1,0% | 118,0 | 137,7 | 131,0 |
| PEUAPM 3,0% | 120,6 | 137,7 | 131,0 |

Para o cálculo das entalpias dos eventos térmicos, tomou-se a área dos picos. Os resultados são apresentados na Tabela 13. O valor para o PEUAPM 100% cristalino é $\Delta H_f = 291 \text{ J/g}$, assim os valores medidos são coerentes com valor encontrado na literatura.¹⁸

O cálculo do percentual de cristalinidade foi realizado utilizando a equação 4 apresentada no item 2.5.3.2. Os valores calculados são apresentados na Tabela 14. A Figura 27 apresenta um gráfico de barras do índice de cristalinidade calculado por meio da DSC.

Observou-se um aumento da cristalinidade do material com a adição do oxi-hidróxido de níobio. Os valores encontrados corroboram com os anteriores.

Tabela 14. ΔH da primeira fusão, segunda fusão, recristalização e percentual de cristalinidade das amostras antes da exposição à radiação UV.

| Amostra | ΔH 1^a Fusão (J/g) | ΔH 2^a Fusão (J/g) | ΔH Recristalização (J/g) | Cristalinidade (%) |
|----------------|--|--|--|-------------------------------|
| PEUAPM 0,0% | 184,31 | 190,75 | 168,51 | 63,34 |
| PEUAPM 0,5% | 181,76 | 189,32 | 162,21 | 62,77 |
| PEUAPM 1,0% | 188,49 | 191,26 | 183,46 | 65,43 |
| PEUAPM 3,0% | 186,92 | 188,33 | 251,42 | 66,22 |

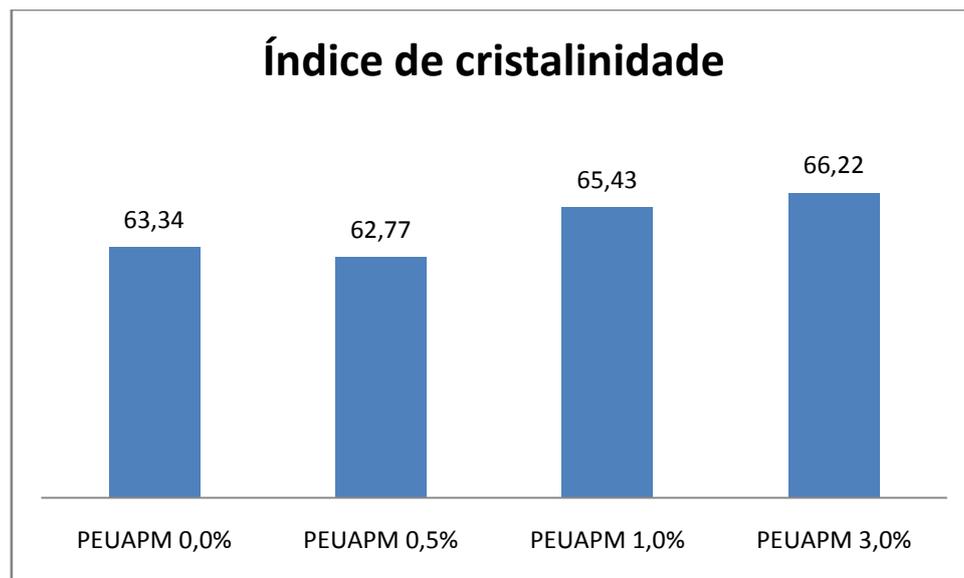


Figura 27. Gráfico do índice de cristalinidade por meio das análises de DSC para as amostras antes da exposição à radiação UV.

Após a exposição à radiação UV foram feitas novas análises pela técnica de calorimetria exploratória diferencial. A Figura 28 apresenta as curvas da primeira fusão da análise por DSC.

Os valores da primeira varredura são apresentados na Tabela 15. Observou-se que o tempo de exposição à radiação UV não afetou significativamente a temperatura de fusão do material. Observou-se um

ligeiro aumento para a Tonset das amostras, entretanto esse resultado não foi reprodutível na segunda varredura.

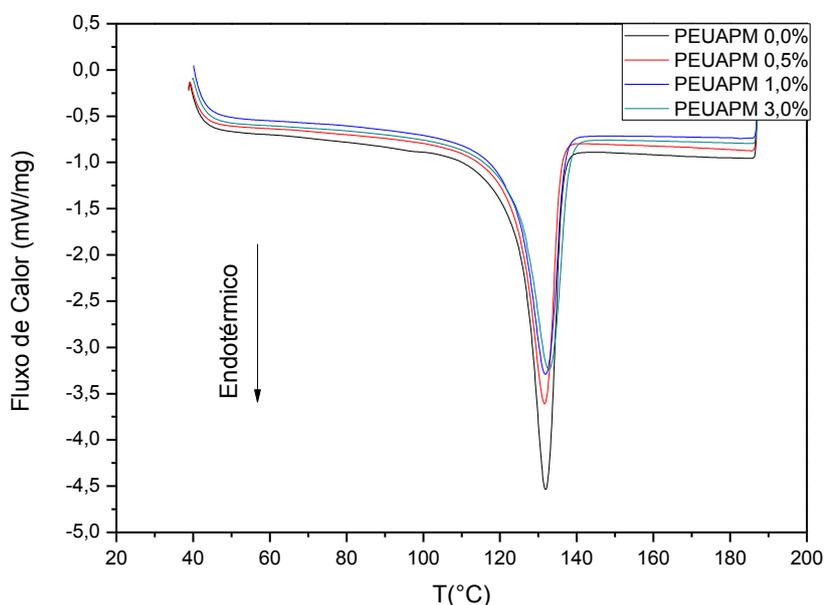


Figura 28. Curvas de DSC da primeira varredura das amostras antes da exposição à radiação UV

Tabela 15. Temperaturas iniciais (T_{onset}), finais (T_{endset}) e temperatura da primeira fusão das amostras após da exposição à radiação UV.

| Amostra | T_{onset} | T_{endset} | $T_{fusão}$ |
|----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| PEUAPM 0,0% | 124,1 | 136,6 | 131,9 |
| PEUAPM 0,5% | 122,0 | 136,6 | 131,5 |
| PEUAPM 1,0% | 122,9 | 137,3 | 131,8 |
| PEUAPM 3,0% | 122,3 | 138,7 | 132,7 |

A Tabela 16 apresenta a segunda corrida das amostras, após o resfriamento. Observa-se que a alteração nos valores não foi significativa.

Tabela 16. Temperaturas iniciais (T_{onset}), finais (T_{endset}) e temperatura da segunda fusão das amostras após da exposição à radiação UV.

| Amostra | T_{onset} | T_{endset} | $T_{fusão}$ |
|----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| PEUAPM 0,0% | 119,3 | 133,8 | 129,4 |
| PEUAPM 0,5% | 118,7 | 134,6 | 129,5 |
| PEUAPM 1,0% | 119,2 | 135,3 | 130,0 |
| PEUAPM 3,0% | 118,7 | 135,9 | 130,6 |

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos para as entalpias das primeira e segunda fusão e de recristalização dos materiais.

A entalpia dos eventos endotérmicos apresentou um crescimento de valor para as amostras após a exposição à radiação UV. O fato de haver grupos hidroxila e carbonila associados ao material em virtude de sua fotodegradação, como foi evidenciado pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho, necessitam de maior energia para que os eventos endotérmicos ocorram, uma vez que agora estão envolvidas ligações de hidrogênio nas moléculas.

A adição de oxi-hidróxido de nióbio inibiu significativamente a fotodegradação do material, sendo as amostras em que foram adicionadas a carga não apresentaram alteração em sua cristalinidade, enquanto que no PEUAPM puro houve um considerado aumento dessa propriedades. A cisão das cadeias, provocada pela incidência de radiação, pode aumentar inicialmente a cristalinidade, porque moléculas curtas são menos tensas nas regiões amorfas e são mais acessíveis para orientar-se no arranjo cristalino. A Figura 29 apresenta um gráfico de barras comparativo do índice de cristalinidade das amostras antes e após a exposição à radiação UV.

A adição do oxi-hidróxido nas amostras apresenta um comportamento similar ao descrito por Figueiredo (2013), que observou que a adição do quasicristal aumentou significamente a entalpia de suas amostras, no entanto não houve uma linearidade com a concentração. A adição do oxi-hidróxido de nióbio aumentou ligeiramente a entalpia das amostras.

Tabela 17. ΔH da primeira fusão, segunda fusão, recristalização e percentual de cristalinidade das amostras após da exposição à radiação UV.

| Amostra | ΔH 1^a Fusão (J/g) | ΔH 2^a Fusão (J/g) | ΔH Recristalização (J/g) | Cristalinidade (%) |
|----------------|--|--|--|-------------------------------|
| PEUAPM 0,0% | 221,55 | 225,29 | 159,13 | 76,13 |
| PEUAPM 0,5% | 187,07 | 190,02 | 156,71 | 64,61 |
| PEUAPM 1,0% | 187,32 | 192,06 | 153,90 | 65,02 |
| PEUAPM 3,0% | 193,08 | 192,73 | 161,91 | 68,40 |

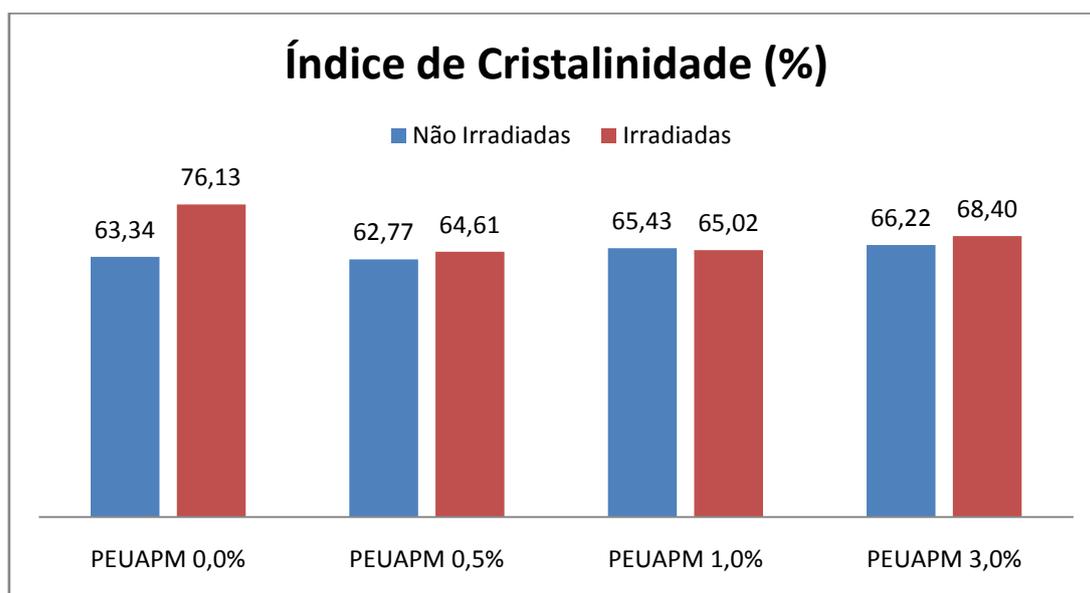


Figura 29. Gráfico do comparativo do índice de cristalinidade calculado por meio das análises de DSC para amostras antes e após a exposição à radiação UV.

5.4 Propriedades mecânicas

A Figura 30 apresenta os resultados preliminares para as amostras antes da exposição à radiação UV. Os valores de tensão e o percentual de deformação são apresentados Tabela 18. É possível observar que a curva do polímero apresenta um perfil típico de termoplástico: no primeiro estágio

o polímero apresenta uma deformação elástica, seguida pelo escoamento e por uma região de deformação plástica.

É perceptível que a resistência aumenta com a adição de oxi-hidróxido de nióbio, na ordem crescente de adição da carga, sendo que as amostras de PEUAPM sem a carga e com 3,0 %m/m apresentam respectivamente, a menor e a maior tensão. Esses resultados indicam que o oxi-hidróxido de nióbio atua como carga de reforço para o PEUAPM.

O grau de cristalinidade também pode influenciar significativamente as propriedades mecânicas de polímeros, uma vez que afeta a extensão das ligações secundárias. Nas regiões cristalinas onde as cadeias moleculares estão densamente empacotadas em um arranjo ordenado e paralelo, existe normalmente uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos adjacentes das cadeias. Tais ligações dificultam a mobilidade das cadeias deixando o material mais resistente. As ligações secundárias são muito menos influentes nas regiões amorfas em virtude do desalinhamento das cadeias.²¹

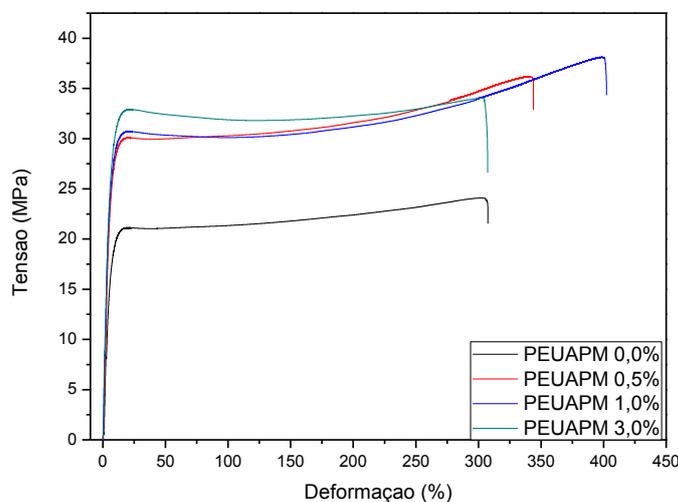


Figura 30. Curva de resistência a tração mecânica das amostras antes da exposição à radiação UV

Tabela 18. Tensão e percentual de deformação das amostras antes da exposição à radiação UV.

| Amostra | Tensão (MPa) | Deformação (%) |
|----------------|---------------------|-----------------------|
| PEUAPM 0,0% | 21,04 | 304,24 |
| PEUAPM 0,5% | 29,96 | 343,68 |
| PEUAPM 1,0% | 30,65 | 399,68 |
| PEUAPM 3,0% | 32,90 | 305,18 |

5.5 Microscopia óptica

As imagens feitas com o microscópio óptico estão representadas nas Figura 31. A Figura 31 mostra o PEUAPM puro antes e após a exposição à radiação UV. Nas amostras de PEUAPM 0,5 %m/m, PEUAPM 1,0 %m/m e PEUAPM 3,0 % m/m, observou-se a presença de cristais de oxi-hidróxido de nióbio dispersos na matriz, conforme destacado por círculos. É perceptível a presença de aglomerados de cristais em algumas regiões das amostras.

Observou-se o aparecimento de tricas circulares na superfície do polímero após a exposição a radiação UV.

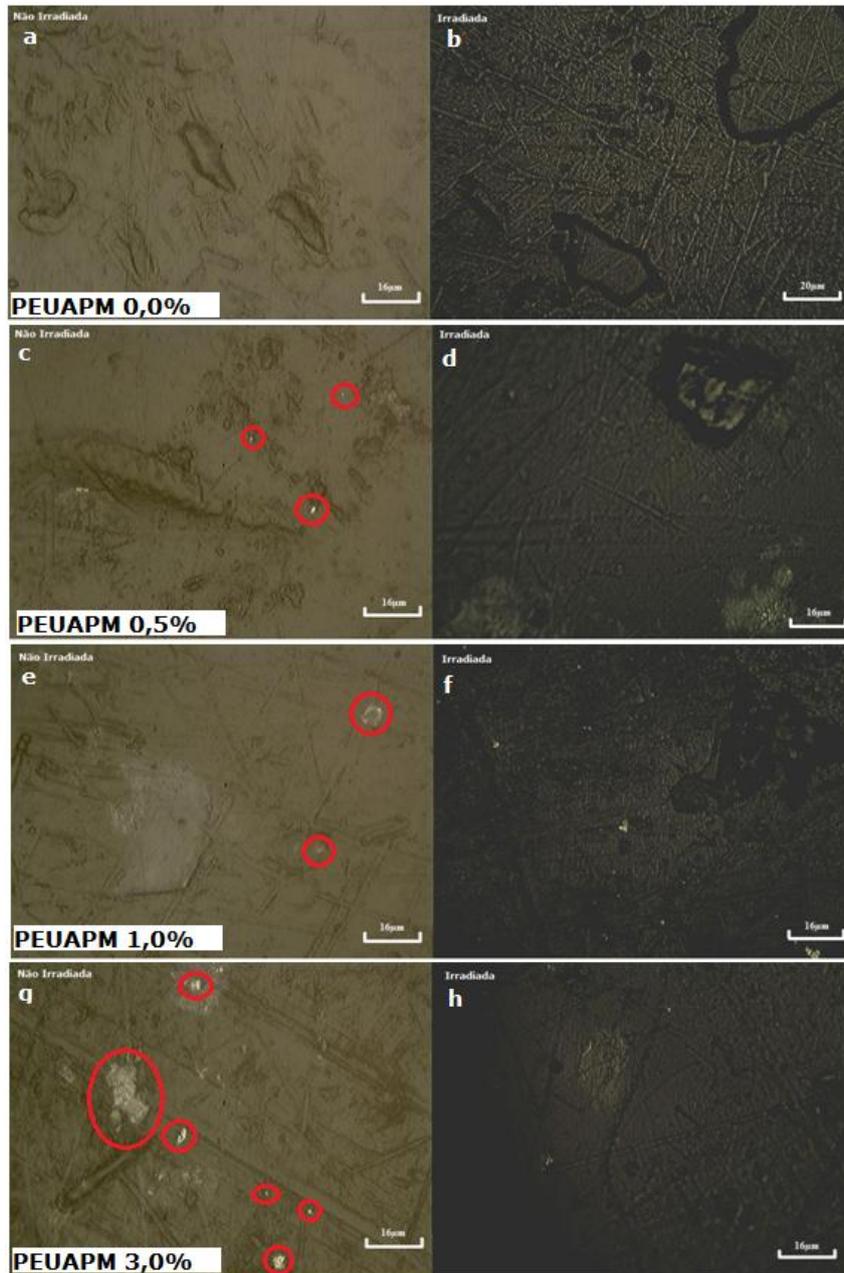


Figura 31. Imagem Óptica do **a)** PEUAPM 0,0%**m/m** não irradiado **b)** PEUAPM 0,0%**m/m** irradiado **c)** PEUAPM 0,5%**m/m** não irradiado **d)** PEUAPM 0,5%**m/m** irradiado **e)** PEUAPM 1,0%**m/m** não irradiado **f)** PEUAPM 1,0%**m/m** irradiado **g)** PEUAPM 3,0%**m/m** não irradiado **h)** PEUAPM 3,0%**m/m** irradiado.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho objetivou o estudo da influência da adição de oxi-hidróxido de nióbio nas propriedades de fotodegradação, térmica e mecânica do polietileno de ultra alta massa molar.

A análise dos resultados de caracterização estrutural, térmica e mecânica dos compósitos obtidos possibilitou se chegar às seguintes conclusões:

- 1) A análise por FTIR permitiu verificar a presença de grupos funcionais induzidos pela fotodegradação. Foi possível também calcular o grau de cristalinidade e o grau de oxidação das amostras. Observou-se um significativo aumento da cristalinidade com a adição da carga mediante as análises de bandas correspondentes às regiões cristalinas e amorfas. Houve uma redução da fotodegradação das amostras contendo oxi-hidróxido de nióbio caracterizado pelas intensidades das bandas de grupos carbonila e hidroxila.
- 2) Com a análise por DRX não foi possível afirmar o aumento da cristalinidade resultante da adição de oxi-hidróxido de nióbio na matriz de PEUAPM.
- 3) Analisando a estabilidade térmica das amostras foi possível concluir que a adição de oxi-hidróxido de nióbio à matriz de PEUAPM aumentou a estabilidade térmica do material. As propriedades como temperatura de fusão não foram alteradas, enquanto que o aumento da cristalinidade foi comprovado. Observou-se que a fotodegradação aumentou a cristalinidade do polímero puro, que foi preservada nas amostras com oxi-hidróxido de nióbio.
- 4) Nos ensaios de tração verificou-se que houve um aumento na resistência e na deformação do material após a adição de óxi-hidróxido de nióbio em relação ao PEUAPM puro. Observou-se que esse efeito foi mantido nas amostras após a fotodegradação.

O considerável aumento da cristalinidade e melhoria das propriedades térmicas e mecânicas foi mais pronunciado nas amostras em que foram adicionados apenas 1,0 %m/m de oxi-hidróxido de nióbio. O oxi-hidróxido

de nióbio atuou como uma carga de reforço com ação fotoestabilizante exposição a radiação UV. O fato de a carga adicionada ser resíduo de mineração de um dos produtos com maior concentração em áreas brasileiras torna o investimento nas pesquisas relacionadas extremamente viáveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. D. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, p. 01-13, 2003. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000100005&nrm=iso >.
- ² KURTZ, S. M. **UHMWPE Biomaterials Handbook: Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices**. Elsevier Science, 2009. ISBN 9780080884448. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=-50t0rdc0BgC> >.
- ³ BRASKEM. UTEC: Ultra High molecular Weight Polyethylene (UHMWPE). **Brasilplast**, 2011. Disponível em: < www.braskem.com.br >.
- ⁴ GALDINO, G. V. **Avaliação do efeito do reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular sobre suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas**. 2014. 96 Pós-Graduação Engenharia de Materiais, PUC-RS, Porto Alegre.
- ⁵ SILVA, P. D. **Comparação de propriedades mecânicas em diferentes ciclos de injeção do Polietileno**. 2013. 20 (Projeto de Pesquisa). Faculdade de Engenharia, Centro Universitário Fundação Santo André, São Paulo.
- ⁶ CALUMBY, R. B. R. UTEC - Um Plástico de Engenharia Desenvolvido na Bahia. **TECBAHIA**, v. 23, n. 1-3, dez 2008.
- ⁷ SANTOS, A. C. C. D. **AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO Polietileno de Ultra-Alto peso molecular (PEUAPM)**. 2011. (Especialista em Engenharia Econômica, Estratégia e Prevenção de Perdas na Indústria). Engenharia Industrial, UFBA, Bahia.
- ⁸ ALVES, A. L. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; MIGUEZ SUAREZ, J. C. Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo

- peso molecular: efeito da radiação gama. **Polímeros**, v. 14, p. 105-111, 2004. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282004000200014&nrm=iso >.
- ⁹ LIMA, J. M. G. D. **Perfil da Mineração do Nióbio**. Ministério de Minas e Energia. Projeto Estal, p.1-49. 2010
- ¹⁰ NOGUEIRA, F. G. E.; OLIVEIRA, L. C. A. **Conversão de glicerina residual da produção de biodiesel em produtos para aplicações industriais: uso de niobias modificadas como catalisadores**. XXV Prêmio Joven Cientista: 51 p. 2011.
- ¹¹ V.C. CHAPPA, M. F. D. G., G. GARCÍA-BERMÚDEZ, R.O. MAZZEI. Infrared spectroscopy analysis of physico-chemical modifications induced by heavy ions in ultra-high molecular weight polyethylene. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 243, p. 58-62, 2006.
- ¹² SOUZA, S. D. D. et al. **Efeito da adição dos oxihidróxidos de nióbio na degradação de polipropileno isotático**. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis 2012.
- ¹³ FIGUEIREDO, L. R. F. **Compósito de polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) e quasicristal (AlCuFe): Comportamento térmico e mecânico**. 2013. (Dissertação de Mestrado). Departamento de ciência e engenharia de materiais, (UFPB), João Pessoa.
- ¹⁴ ELMKHARRAM, H. M. A. **Mechanically Processed alumina Reinforced Ultra-high Molecular weight Polyethylene (UHMWPE) Matrix Composites**. 2013. (Master of Science). materials Science and Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg.
- ¹⁵ MORENO, S. S. **Carbon Reinforced UHMWPE Composites for Orthopaedic Applications**. 2013. Licentiate Thesis Department of Engineering Sciences and mathematic, Luleå University of Technology, Luleå.
- ¹⁶ ROCHA, M. F. G. **Análises do envelhecimento acelerado e da ação estabilizadora do ácido ascórbico na degradação oxidativa do polietileno de ultra-elevada massa molar para aplicação biomédica**. 2009. Tese de Doutorado Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Belo Horizonte.

- 17 DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Artliber, 2009. ISBN 9788588098442. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=zdWVPgAACAAJ> >.
- 18 SPIEGELBERG, S. Analytical Techniques for Assessing the Effects of Radiation on UHMWPE. **Cambridge Polymer Group**, p. 1-10, 1999.
- 19 JR., S. V. C. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
- 20 WANG, M.-D.; NAKANISHI, E.; HIBI, S. Effect of molecular weight on rolled high density polyethylene: 1. Structure, morphology and anisotropic mechanical behaviour. **Polymer**, v. 34, n. 13, p. 2783-2791, // 1993. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619390121P> >.
- 21 CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de materiais - Uma introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro: 2002.
- 22 FECHINE, G. J. M. et al. Effect of UV radiation and pro-oxidant on PP biodegradability. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 1, p. 123-128, 2009. ISSN 1548-2634. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21230> >.