

MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
SECRETARIA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KAROLLYNE GOMES DE CASTRO MONSORES

INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO POR RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO SOB
FADIGA DO POLIESTIRENO

Rio de Janeiro

2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

KAROLLYNE GOMES DE CASTRO MONSORES

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO SOB FADIGA DO POLIESTIRENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C.

Prof. Paulo Feliciano Soares Filho – D.C.

Rio de Janeiro

2016

c2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

620.1	Monsorens, Karollyne Gomes de Castro
M755i	Influência do envelhecimento por radiação ultravioleta no comportamento mecânico sob fadiga do poliestireno / Karollyne Gomes de Castro Monsorens; orientada por Ricardo Pondé Weber, Paulo Feliciano Soares Filho – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016.
	115p.: il.
	Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
	1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Polímeros. 2. Degradação UV. I. Weber, Ricardo Pondé. II. Soares Filho, Paulo Feliciano. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

KAROLLYNE GOMES DE CASTRO MONSORES

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO POR RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO SOB FADIGA
DO POLIESTIRENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C.

Prof. Paulo Feliciano Soares Filho – D.C.

Aprovada em 09/11/2016 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C. do IME – Presidente

Prof. Paulo Feliciano Soares Filho - D.C. do IFRJ

Prof. Robson Pacheco Pereira – D.C. do IME

Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C. do IME

Prof. Marysilvia Ferreira da Costa – D.Sc da UFRJ

Rio de Janeiro

2016

Ao meu esposo Tiago e aos meus pais,
pela assiduidade, carinho e apoio
dedicados.

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por me amparar nos momentos difíceis, por me conceder força interior para superar as dificuldades, por me mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À toda minha família, meu esposo Tiago, aos meus Pais Santos e Cristina, a minha irmã Karine e ao Pr. Sidnei, pelo carinho, apoio e paciência.

Aos meus orientadores, Prof. Ricardo Pondé Weber e Prof. Paulo Feliciano, que com seus conhecimentos, experiência e sensibilidade, me mostraram o caminho mais adequado em cada fase deste trabalho, me incentivando com sua dedicação e entusiasmo.

Aos membros desta banca, Professores Robson, Alaelson e Marysilvia que disponibilizaram auxílio e atenção quando necessitei, sendo imprescindíveis na construção desta dissertação.

A todos os professores da SE/4 pela ajuda e orientação, especialmente, ao Prof. Elias, a Profa. Leila, ao Prof. Alaelson e ao Prof. Sergio Neves. Ao funcionário Leonardo do Laboratório de Ensaaios Mecânicos da SE-4 e o funcionário Joel do Laboratório de Microscopia eletrônica da SE- 4.

Aos funcionários do CTex, em especial aos funcionários Victor e Francisco, que foram incansáveis, sempre disponíveis para me auxiliarem quando tive necessidade.

À CAPES pelo apoio financeiro ao longo deste trabalho.

Agradeço, finalmente, a todos os meus amigos, os que cultivei neste Instituto, bem como os que me acompanham há mais tempo, pela compreensão e pelo apoio nos momentos difíceis. Dentre eles não posso deixar de citar: Pr. Sidnei, Pr. Marcelo, Glauca, Andrey, Emília, Suzane, TC Samyr, Austin, Cap. Lúcio, Flávio, Cap. Édio, Anderson, Gabriel Platenik.

Sumário

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	X
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XVIII
ABREVIATURAS	XVIII
LISTA DE SIGLAS	XXII
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
1.2. OBJETIVOS.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. BREVE HISTÓRICO	5
2.2. CONCEITOS BÁSICOS SOBRE POLÍMEROS.....	8
2.3. POLIESTIRENO.....	15
2.3.1. BREVE HISTÓRICO	15
2.3.2. PRODUÇÃO DO POLIESTIRENO	16
2.3.3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO POLIESTIRENO	18
2.4. DEGRADAÇÃO EM POLÍMEROS	19
2.5. DEGRADAÇÃO DO POLIESTIRENO POR EXPOSIÇÃO ÀS RADIAÇÕES ...	22
2.6. CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	22
2.7. ENSAIO DE FADIGA	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. EQUIPAMENTOS	26
3.2. MATERIAL.....	28
3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	30
3.3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	31
3.3.1.1. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR	31
3.3.1.2. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO	32

3.3.1.3.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	33
3.3.1.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	34
3.3.1.5.	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	34
3.3.1.6.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	35
3.3.2.	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	36
3.3.2.1.	MICROINDENTAÇÃO VICKERS	36
3.3.2.2.	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	37
3.3.2.3.	ENSAIO DE IMPACTO CHARPY.....	37
3.3.2.4.	ENSAIO DE FADIGA	38
3.3.4.	CARACTERIZAÇÃO VISUAL E MICROSCÓPICA.....	39
3.3.4.1.	EXAME VISUAL.....	39
3.3.4.2.	EXAME FRATOGRÁFICO	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1.	AVALIAÇÃO QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	40
4.1.1.	DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR	40
4.1.2.	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO.....	43
4.1.3.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	44
4.2.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	47
4.3.	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	49
4.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	51
4.5.	AVALIAÇÃO QUANTO AO COMPORTAMENTO MECÂNICO	53
4.5.1.	ENSAIO DE DUREZA POR MICRODUREZA VICKERS.....	53
4.5.2.	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	55
4.5.3.	ENSAIO DE IMPACTO CHARPY.....	58
4.5.4.	ENSAIO DE FADIGA	59
4.6.	ANÁLISE FRATOGRÁFICA	62
5.	CONCLUSÃO	67

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
8. APÊNDICES	77
8.1. APÊNDICE 1: CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO DE GEL (GPC).....	78
8.2. APÊNDICE 2: INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	80
8.3. APÊNDICE 3: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)	84
8.4. APÊNDICE 4: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	87
8.5. APÊNDICE 5: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	91
8.6. APÊNDICE 6: MICRODUREZA VICKERS (HV).....	93
8.7. APÊNDICE 7: TRAÇÃO.....	95
8.8. APÊNDICE 8: IMPACTO.....	99
8.9. APÊNDICE 9: FADIGA.....	101
8.10. APÊNDICE 10: CORPOS DE PROVA FRATURADOS	111

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1: Representação esquemática de monômero e polímero. Adaptado (CANEVAROLO, 2006).....	8
FIG. 2.2: Curva esquemática de distribuição de massa molar.	10
FIG. 2.3: Tipos de distribuição de massa molar: (a) estreita; (b) larga (MONTAUDO, 2001).	11
FIG. 2.4: Influência da massa molecular em função de uma dada propriedade (CANEVAROLO, 2006).	11
FIG. 2.5: Representações esquemáticas das estruturas moleculares em ambos os estados sólido e fundido; (a) semicristalino, (b) amorfo, e (c) cristais líquidos (CALLISTER, 2013)...	14
FIG. 2.6: Determinação do calor de fusão por DSC (MIGUEZ, 2013).....	14
FIG. 2.7: Formação do poliestireno (Adaptado de EBEWELE, 1996).	16
FIG. 2.8: Representação esquemática poliestireno sindiotático (esquerda) e poliestireno atático (FERREIRA, 2004).	17
FIG. 2.9: Representação das estruturas produzidas a partir da fotodegradação do poliestireno - (a) Poliestiril e (b) Difenilpropano (GARDETTE, 1995).	22
FIG. 2.10: Representação esquemática de uma curva de tensão v.s. deformação obtida a partir de um ensaio de tração para polímero semicristalino (CALLISTER, 2013).....	23
FIG. 2.11: Corpos de prova para o ensaio de fadiga. (A) Tração, (B) Flexão (Adaptado de MARK, 2004).....	25
FIG. 3.1: Gravadora de mesa EGX-350 (Catalogo de produtos Roland)	29
FIG. 3.2: Sistema de envelhecimento acelerado para não metálicos; ultravioleta / condensação (Catalogo de produtos da Comexim).	29
FIG. 3.3: Disposição das amostras no equipamento de UV.....	30
FIG. 3.4: Vidraria empregada na determinação do teor de gel (Adaptado de DOLINOWSKI,2011).	32
FIG. 3.5: Formato do penetrador vickers, mostrando ângulo de 136° entre as faces opostas, e a impressão residual da endentação, com suas diagonais (GARCIA, 2000).	36

FIG. 4.1: Massa molecular média numérica e ponderal do poliestireno, antes e após irradiação ultravioleta do centro das amostras.	41
FIG. 4.2: Polidispersão do poliestireno, antes e após irradiação ultravioleta da superfície e do centro das amostras.	42
FIG. 4.3: Espectros na região do infravermelho da região central das amostras como recebidas e irradiadas: A) 3100 – 2800 cm ⁻¹ e B) 1700 – 800 cm ⁻¹	45
FIG. 4.4: Espectros na região do infravermelho da superfície dos grupos de avaliação de I à IV: A) 3100 – 2800 cm ⁻¹ e B) 4000 – 500 cm ⁻¹	46
FIG. 4.5: Curva termogravimétrica do poliestireno “como recebido” (G1).	48
FIG. 4.6: Curvas de DSC características do poliestireno como recebido e irradiado por 575 horas.	50
FIG. 4.7: Difratogramas de raios-X do poliestireno na condição “como recebido”.....	52
FIG. 4.8: Superposição dos difratogramas de raios-X (DR-X) do poliestireno, antes e após exposição à radiação UV.....	52
FIG. 4.9: Resultados de dureza, nas configurações ensaiadas, na superfície da placa, em função do tempo de exposição.	54
FIG. 4.10: Curvas tensão-deformação em tração dos grupos de avaliação.....	56
FIG. 4.11: Propriedades em tração, limite de resistência e alongamento na ruptura, em função do tempo de exposição.	57
FIG. 4.12: Resultados da resistência ao impacto em função do tempo de exposição.....	58
FIG. 4.13: Resultados dos ciclos em função do grupo de avaliação.....	60
FIG. 4.14: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno CP 1.	60
FIG. 4.15: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno CP 1.	61
FIG. 4.16: Fotografias de corpos de prova de poliestireno irradiado por 575 horas.	63
FIG. 4.17: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em tração para a condição de como recebido. Sob aumento de 30 e 60x, respectivamente.....	64
FIG. 4.18: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em tração para a condição de irradiado por 168 horas. Sob aumento de 30 e 100x, respectivamente.....	64

FIG. 4.19: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em tração para a condição de irradiado por 336 horas. Sob aumento de 30 e 100x, respectivamente.....	64
FIG. 4.20: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em tração para a condição de irradiado por 575 horas. Sob aumento de 30 e 100x, respectivamente.....	65
FIG. 4.21: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em impacto para a condição de (a) como recebido e (b) irradiado por 575 horas. Sob aumento de 33X. As setas indicam a direção de impacto.	66
FIG. 8.1: Cromatogramas GPC do poliestireno: sendo de (a) até (d) correspondente a superfície dos grupos G1, G2, G3 e G4, respectivamente.....	78
FIG. 8.2: Cromatogramas GPC do poliestireno: sendo de (a) até (d) correspondente ao centro dos grupos G1, G2, G3 e G4, respectivamente.....	79
FIG. 8.3: Espectro na região do infravermelho do poliestireno “como recebido” (G1).....	80
FIG. 8.4: Espectro na região do infravermelho do centro do poliestireno irradiado por 168 horas (G2).....	80
FIG. 8.5: Espectro na região do infravermelho do centro do poliestireno irradiado por 336 horas (G3).....	81
FIG. 8.6: Espectro na região do infravermelho do centro do poliestireno irradiado por 575 horas (G4).....	81
FIG. 8.7: Espectro na região do infravermelho da superfície do poliestireno irradiado por 168 horas (G2).....	82
FIG. 8.8: Espectro na região do infravermelho da superfície do poliestireno irradiado por 336 horas (G3).....	82
FIG. 8.9: Espectro na região do infravermelho da superfície do poliestireno irradiado por 575 horas (G4).....	83
FIG. 8.10: Curva termogravimétrica do centro do poliestireno irradiado por 168 horas (G2).84	
FIG. 8.11: Curva termogravimétrica do centro do poliestireno irradiado por 336 horas (G3).84	
FIG. 8.12: Curva termogravimétrica do centro do poliestireno irradiado por 575 horas (G4).85	
FIG. 8.13: Curva termogravimétrica da superfície do poliestireno irradiado por 168 horas (G2).	85

FIG. 8.14: Curva termogravimétrica da superfície do poliestireno irradiado por 336 horas (G3).	86
FIG. 8.15: Curva termogravimétrica da superfície do poliestireno irradiado por 575 horas (G4).	86
FIG. 8.16: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, do Poliestireno.....	87
FIG. 8.17: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, da superfície do Poliestireno irradiado por 168 horas.	87
FIG. 8.18: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, do centro do Poliestireno irradiado por 168 horas	88
FIG. 8.19: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, da superfície do Poliestireno irradiado por 336 horas.	88
FIG. 8.20: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, do centro do Poliestireno irradiado por 336 horas.	89
FIG. 8.21: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, da superfície do Poliestireno irradiado por 575 horas.	89
FIG. 8.22: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, do centro do Poliestireno irradiado por 575 horas.	90
FIG. 8.23: Difratoograma de raios-X do Poliestireno na situação “como recebido”.	91
FIG. 8.24: Difratoograma de raios-X do Poliestireno na situação de irradiado por 168 horas.	91
FIG. 8.25: Difratoograma de raios-X do Poliestireno na situação de irradiado por 336 horas.	92
FIG. 8.26: Difratoograma de raios-X do Poliestireno na situação de irradiado por 575 horas.	92
FIG. 8.27: Intervalos de confiança da superfície dos grupos de avaliação.....	94
FIG. 8.28: Curva tensão - deformação em tração dos corpos de prova do poliestireno “como recebido.	95
FIG. 8.29: Curva tensão - deformação em tração dos corpos de prova do grupo G2.	95
FIG. 8.30: Curva tensão - deformação em tração dos corpos de prova do grupo G3.	96
FIG. 8.31: Curva tensão - deformação em tração dos corpos de prova do grupo G4.	96
FIG. 8.32: Intervalos de confiança do LRT dos grupos de avaliação.	97
FIG. 8.33: Intervalos de confiança do alongamento na ruptura dos grupos de avaliação.	98
FIG. 8.34: Intervalos de confiança de resistência ao impacto dos grupos de avaliação.....	100

FIG. 8.35: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno CP 2.	101
FIG. 8.36: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno CP 2.	101
FIG. 8.37: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno CP 3.	102
FIG. 8.38: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno CP 3.	102
FIG. 8.39: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 1.	103
FIG. 8.40: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 1.	103
FIG. 8.41: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 2.	104
FIG. 8.42: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 2.	104
FIG. 8.43: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 3.	105
FIG. 8.44: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 3.	105
FIG. 8.45: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 1.	106
FIG. 8.46: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 1.	106
FIG. 8.47: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 2.	107
FIG. 8.48: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 2.	107
FIG. 8.49: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 3.	108
FIG. 8.50: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 3.	108
FIG. 8.51: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 575 horas CP 2.	109

FIG. 8.52: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 575 horas CP 2.....	109
FIG. 8.53: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 575 horas CP 3.	110
FIG. 8.54: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 575 horas CP 3.....	110
FIG. 8.55: Corpos de prova fraturados do poliestireno “como recebido” em tração e fadiga, respectivamente.....	111
FIG. 8.56: Corpos de prova fraturados do poliestireno irradiado por 168 horas em tração e fadiga, respectivamente.	111
FIG. 8.57: Corpos de prova fraturados do poliestireno irradiado por 336 horas em tração e fadiga, respectivamente.	112
FIG. 8.58: Corpos de prova fraturados do poliestireno irradiado por 575 horas em tração e fadiga, respectivamente.	112

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1: Evolução histórica dos materiais poliméricos.....	7
TAB. 2.2: Quadro classificatório dos polímeros.	12
TAB. 2.3: Exemplos de Energia de Ligações Químicas. Adaptado (DE PAOLI, 2008).	20
TAB. 3.1: Especificações comerciais (UNIGEL, 2013).....	28
TAB. 3.2: Grupos de avaliação.....	30
TAB. 4.1: Massa molecular médio e polidispersão do centro do poliestireno, antes e após irradiação UV.	40
TAB. 4.2: Massa molecular médio e polidispersão da superfície do poliestireno, antes e após irradiação UV.	41
TAB. 4.3: Grau de reticulação do poliestireno, antes e após irradiação.....	43
TAB. 4.4: Índice de carbonila, antes e após irradiação.	47
TAB. 4.5: Temperatura de início da decomposição dos grupos de avaliação, do centro e da superfície.....	48
TAB. 4.6: Propriedades térmicas do poliestireno, antes e após irradiação da superfície.	49
TAB. 4.7: Grau de cristalinidade por DRX e DSC do poliestireno, antes e após irradiação UV.	53
TAB. 4.8: Valor médio de dureza vickers, para cada grupo de avaliação e suas respectivas propriedades físico-químicas.....	54
TAB. 4.9: Limite de resistência, alongamento do poliestireno e propriedades físico-químicas, antes e após a irradiação.	56
TAB. 4.10: Resistência ao impacto do poliestireno, para cada grupo de avaliação	58
TAB. 4.11: Valores médios de números de ciclos até a ruptura do poliestireno, antes e após a irradiação.	59
TAB. 8.1: Resultados do ensaio de dureza vickers da superfície dos grupos de avaliação. .	93
TAB. 8.2: Resultados da análise da variância (ANOVA) e do Teste Tukey para a superfície.	93

TAB. 8.3: Resultados da análise da variância (ANOVA) e do Teste Tukey para o limite de resistência.....	97
TAB. 8.4: Resultados da análise da variância (ANOVA) e do Teste Tukey para o alongamento na ruptura.....	98
TAB. 8.5: Resultados individuais das propriedades dos corpos de prova ensaiados em impacto, energia absorvida referentes ao poliestireno, antes e após irradiação.	99
TAB. 8.6: Resultados individuais das propriedades dos corpos de prova ensaiados em impacto, resistência ao impacto referentes ao poliestireno, antes e após irradiação.	99
TAB. 8.7: Resultados da análise da variância (ANOVA) e do Teste Tukey para a resistência ao impacto.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

°C	–	Graus Celsius
Cm ⁻¹	–	Centímetro elevado a menos 1
CP	–	Corpo de prova
DSC	–	Calorimetria diferencial de varredura
DMA	–	Análise dinâmico-mecânica
DMTA	–	Análise termodinâmico-mecânica
E	–	Módulo de elasticidade longitudinal
FIG.	–	Figura
FTIR	–	Espectroscopia com transformada de Fourier
g	–	Grama
G	–	Módulo de elasticidade transversal
g/cm	–	Gramas por centímetro
g/cm ³	–	Gramas por centímetro cúbico
GR	–	Grau de reticulação
g/mol	–	Gramas por mol
GPa	–	Giga Pascal
IR	–	Infravermelho
J	–	Joule
J/m ²	–	Joule por metro quadrado
Kg	–	Quilograma
KV	–	Quilovolts
MEV	–	Microscópio eletrônico de varredura

mg	–	Miligrama
MHz	–	Mega-hertz
Min	–	Minuto
mL	–	Mililitro
mm	–	Milímetro
m/s	–	Metros por segundo
M_i	–	Massa molecular do tipo i
M_w	–	Massa molecular ponderal médio
M_n	–	Massa molecular numérico médio
M_v	–	Massa molecular viscosimétrico
MPa	–	MegaPascal
nm	–	Nanômetro
PS	–	Poliestireno
MM	–	Massa molecular
ppm	–	Parte por milhão
RJ	–	Rio de Janeiro
s^{-1}	–	Segundo elevado a menos 1
t	–	Tempo
TA	–	Temperatura ambiente
TG	–	Temperatura de transição vítrea
TGA	–	Análise termogravimétrica
UV	–	Ultravioleta
X_c	–	Grau de cristalinidade
λ	–	Comprimento de onda
Θ	–	Ângulo de varredura
ε	–	Deformação

- $\varepsilon_{\text{máx}}$ – Deformação máxima
- ε' – Taxa de deformação inicial na amostra
- ρ – Densidade
- σ – Tensão ou amplitude de onda

SÍMBOLOS

%	–	Porcentagem
<	–	Menor
>	–	Maior
C	–	Carbono
CH	–	Grupamento metino
CH ₃	–	Grupamento metila
C=O	–	Grupamento carbonato
CO	–	Monóxido de carbono
CO ₂	–	Dióxido de carbono
H ₂ O	–	Água
NaCl	–	Cloreto de sódio
O	–	Oxigênio
OH	–	Grupamento hidroxila
R	–	Radical
T _g	–	Temperatura de transição vítrea
T _m	–	Temperatura de fusão

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CTex	Centro Tecnológico do Exército
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
IME	Instituto Militar de Engenharia

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento mecânico sob fadiga de um poliestireno (PS) comercial após exposição à radiação ultravioleta em tempos de 168, 336 e 575 horas. As modificações produzidas nas propriedades do PS pela radiação ultravioleta foram avaliadas através de ensaios físico-químicos (determinação do grau de reticulação, determinação da massa molecular, espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X (DRX) e por ensaios mecânicos (dureza, tração, impacto e fadiga) e por microscopia eletrônica de varredura (SEM) das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração e impacto. Os resultados das propriedades físico-químicas do material irradiado mostraram que a exposição à radiação ultravioleta do PS não produziu reticulação. Verificou-se um aumento no grau de cristalinidade do material degradado e uma redução da massa molecular destes materiais, devido a ocorrência de cisão na cadeia, em função do tempo de exposição. Adicionalmente foi observado uma redução na temperatura de fusão cristalina, porém, tanto a estabilidade térmica quanto a temperatura de transição vítrea do PS não foram alteradas com a degradação. Os ensaios mecânicos mostraram que a irradiação ultravioleta influencia as propriedades mecânicas do PS irradiado, apresentando um ligeiro aumento na tensão máxima e uma redução substancial do alongamento na ruptura. A dureza superficial do material irradiado teve um aumento substancial após degradação, demonstrando saturação da degradação. Foi observada também, uma redução na tenacidade do material irradiado medida pela energia absorvida por impacto no ensaio Charpy. Esta variação nas propriedades está associada, provavelmente, à redução da massa molecular, ao aumento do grau de cristalinidade e a degradação oxidativa. A avaliação do comportamento do material irradiado sob fadiga mostrou que o polímero sofreu influência sob radiação ultravioleta. A vida útil do material irradiado foi reduzida após a degradação, porém não acompanhando a tendência do comportamento apresentado nos outros ensaios mecânicos. Esta diferença no comportamento possivelmente está relacionada às condições superficiais do corpo de prova e da espessura de degradação no mesmo, variável esta não estudada neste trabalho.

ABSTRACT

In this work the mechanical behavior under fatigue of a polystyrene (PS) Commercial upon exposure to ultraviolet radiation in times 168, 336 to 575 hours. The changes produced in the properties of PS by ultraviolet radiation was evaluated by physical-chemical tests (determination of the degree of crosslinking, determination of molecular weight, infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) and mechanical tests (hardness, impact and fatigue) and scanning electron microscopy (SEM) of fracture surfaces of the specimens tensile and impact. The results of physicochemical properties of the irradiated material showed that exposure to ultraviolet radiation PS did not produce crosslinking. There was an increase in the degree of crystallinity of the degraded material and a reduction in molecular weight of these materials due to the occurrence of chain scission, as a function of exposure time. Additionally, a reduction in crystalline melt temperature was observed, but both the thermal stability and the glass transition temperature of PS were not changed to degradation. Mechanical tests have shown that ultraviolet radiation influences the mechanical properties of irradiated PS which showed a slight increase in maximum stress, but a substantial reduction in elongation at break. The surface hardness of the irradiated material was dramatically increased after degradation to apparently its limit, demonstrating saturation degradation. It was also observed a reduction in tenacity of the material irradiated as the energy absorbed by the Charpy impact test. This variation in properties is associated, probably reducing the molecular weight, the higher the degree of crystallinity and oxidative degradation. The evaluation of the irradiated materials under fatigue behavior showed that the polymer was influenced under ultraviolet radiation. The life of the irradiated material was reduced after degradation, but not following the trend of the behavior exhibited in other mechanical tests. This difference in behavior is possibly related to the surface conditions of the specimen thickness and degradation in the same, this variable not studied in this work.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A sociedade, frente aos avanços tecnológicos, tem cada vez mais demandado materiais com propriedades diferenciadas como é o caso do Poliestireno (PS).

O PS é um material polimérico termoplástico, obtido a partir da polimerização do estireno realizado por um mecanismo *via* radicais livres. Apresenta excelentes propriedades elétricas e boa resistência química. Seu ponto de amolecimento é em torno de 100°C, o que o torna facilmente moldável (FERREIRA, 2004; MONTENEGRO, 2004).

Por apresentar boas propriedades mecânicas possui uma vasta aplicação na indústria alimentícia, na indústria de móveis, na indústria de eletrodomésticos e eletroeletrônicos, brinquedos, utensílios domésticos, indústria de refrigeração, calçados, onde em algumas destas aplicações o fenômeno fadiga é considerado. Entretanto apresenta uma baixa resistência a intempéries inviabilizando seu uso em áreas externas quando na ausência de aditivos que protejam contra radiação ultravioleta (UV) (VICK, 2013).

A radiação ultravioleta pode ocasionar mudanças estruturais nos materiais poliméricos, alterando suas propriedades físicas, mecânicas e químicas. Estas mudanças são causadas pela cisão das ligações covalentes que podem ocasionar diminuição da massa molecular e/ou reticulação, em função do tempo de exposição à radiação.

Em consequência, o estudo da influência do envelhecimento por radiação ultravioleta no comportamento mecânico sob fadiga, juntamente com a carência de informações sobre este material, torna-se de primordial importância para seu emprego.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar o comportamento mecânico sob fadiga de placas de poliestireno (PS), como recebida e degradada em diferentes tempos de exposição à radiação ultravioleta (UV). O comportamento após radiação será analisado por meio de ensaios físico-químicos e mecânicos, buscando relacionar o desempenho mecânico do material com as alterações macromoleculares induzidas pelo processo de degradação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BREVE HISTÓRICO

Futuramente poderemos considerar os séculos XIX e XX como a Idade dos Polímeros, pois se trata de uma época em que grandes avanços científicos e tecnológicos ocorreram e revolucionaram os setores automobilísticos, eletroeletrônicos, têxteis, de embalagens, etc.

O surgimento dos materiais poliméricos na história se deu em 1832 pelo químico J. Berzelius ao tentar estabelecer um termo que distinguisse moléculas orgânicas que apresentavam o mesmo elemento químico, mas não as mesmas propriedades, definindo-as como moléculas isoméricas. O conceito de macromolécula só seria instituído por Hermann Staudinger durante o século XX. Em 1866, P. E. M. Berthelot converteu acetileno em benzeno e estireno através do aquecimento, corroborando com o mesmo contexto de Berzelius.

Em 1922 o conceito de polímero passou a ser empregado como se utiliza atualmente. As primeiras pesquisas foram realizadas em polímeros naturais como a borracha natural, proteínas, celulose e amidos.

A borracha natural foi a que mais despertou interesse, mesmo sendo menos disponível comparado aos demais polímeros. Em 1854, na França, Chales Goodyear descobriu o processo de vulcanização da borracha, o que aprimorou suas aplicações. Na Inglaterra, Thomas Hancock patenteou um processo semelhante. No intervalo de 1830 a 1860, o consumo que era em torno de 25 toneladas aumentou 240 vezes, crescendo ainda mais, a partir de 1912, com a fabricação de pneus.

Com o intuito de transformar a celulose em um material de engenharia, os irmãos Hyatt patentaram em 1870 o processo de plastificação do nitrato de celulose, que passou a ser chamado de celluloid, com uma vasta gama de aplicação tal como dentaduras, pentes, bolas de bilhar etc. A transformação da mesma em fibras têxteis

através de um processo de regeneração se deu em meados no século XX e ficou conhecido como processo viscoso.

Em 1907 Baekeland sintetizou o primeiro polímero, conhecido como resina fenólica.

Mesmo com os avanços ocorridos o conhecimento sobre a ciência e tecnologia de polímeros ainda era muito limitado, não se sabia ao certo como era a estrutura macromolecular de um polímero. Em 1920, Hermann Staudinger professor de química orgânica em Zurique dedicou-se a compreender o comportamento dos compostos orgânicos, prevendo a cristalização neste material.

Outras contribuições só foram possíveis após o desenvolvimento de novas técnicas de caracterização, permitindo inferir de forma mais comprobatória os aspectos dos polímeros e o domínio das técnicas de polimerização, alavancando o surgimento de novos polímeros que pudessem desempenhar aplicações mais nobres.

A partir deste momento, Carothers se dedicou ao estudo da policondensação, enquanto Staudinger ao estudo da poliadição.

Em 1934, Karl Ziegler polimerizou o butadieno utilizando um catalisador lítio butílico o que desencadeou o desenvolvimento de catalisadores estéreo-específicos na síntese de poliolefinas. Em 1954, G. Natta empregou o mesmo catalisador que Ziegler para polimerizar o polipropileno, o que os levou em 1963 a dividirem o prêmio Nobel de química pela contribuição no desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta.

A história dos materiais poliméricos é bastante recente frente à dos demais materiais. Novas pesquisas na área estão em andamento com a finalidade de aperfeiçoar as propriedades de maneira que suas aplicações sejam ampliadas a diversos campos de atuação (HAGE JR, 1995). A TAB. 2.1 apresenta, em ordem cronológica a evolução dos materiais poliméricos, destacando-se os avanços obtidos a partir do ano de 2000, quando passaram a ser empregados, com maior frequência, em substituição aos materiais tradicionais e em áreas tais como a nanotecnologia, na produção de energia, na medicina e para proteção balística.

TAB. 2.1: Evolução histórica dos materiais poliméricos.

ANO	EVOLUÇÃO
1909 a 1919	<p>(1909) Invenção da Baquelite usada para fabricar bola de bilhar. Foi a primeira resina termofixa a substituir materiais tradicionais como madeira, marfim e ebonite.</p> <p>(1909) Iniciada a fabricação de copos descartáveis para atender a lei americana que proibia o uso de xícaras comunitárias em trens, restringindo a disseminação de doenças.</p> <p>(1916) Rolls Royce ® inicia a utilização de fenol-formaldeído no interior de seus carros.</p>
1920 a 1939	<p>(1921) Início do rápido crescimento dos moldados fenólicos especialmente para isolamento elétrica.</p> <p>(1929) Bakelite Ltd ® recebe sua maior encomenda para fabricar carcaças de telefone da Siemens em resina fenólica.</p> <p>(1930) Fita "Scotch®", a primeira fita adesiva transparente inventada nos EUA pela 3M.</p> <p>(1938) Primeira escova de dentes com cerdas em nylon.</p>
1940 a 1959	<p>(1940) Polietileno usado como isolamento de cabos.</p> <p>(1945) Produção de "squeeze" em polietileno de baixa densidade - PEBD, pela Monsanto causa rápida expansão da indústria com a produção de frascos para xampus e sabonetes líquidos.</p> <p>(1948) Introdução dos discos feitos em poli cloreto de vinila - PVC.</p> <p>(1949) Potes da Tupperware ® feitos em polietileno de baixa densidade - PEBD são lançados nos EUA.</p> <p>(1950) Sacos em polietileno aparecem pela primeira vez.</p> <p>(1956) Lançamento da Cadeira "tulipa" da Eero Saarinen ® feita em plástico reforçado com fibra de vidro.</p> <p>(1956) Reliant Regal 111 - primeiro sucesso comercial de carro com carcaça em plástico reforçado.</p> <p>(1958) Lego ® patenteia seus sistemas de acoplamento em blocos e produz brinquedos, inicialmente, em acetato de celulose e, mais tarde, em ABS.</p> <p>(1959) Lançamento da Boneca Barbie® pela Mattel na American International Toy Fair (Feira Americana Internacional de Brinquedos)</p>
1960 a 1979	<p>(1962) Implantes mamários de silicone têm sucesso.</p> <p>(1965) Fibra "Kevlar®" é desenvolvida pela Dupont e usada em pneus.</p> <p>(1966) Fabricação de tanques para combustíveis moldados por extrusão sopra.</p> <p>(1973) Martin Cooper pesquisador e executivo da Motorola, desenha o primeiro telefone móvel.</p> <p>(1976) Os materiais plásticos na sua grande variedade de formas tornam-se os materiais mais usados no mundo.</p>
1980 a 1999	<p>(1982) Primeiro coração artificial feito em poliuretano é implantado em um humano.</p> <p>(1983) Relógio da Swatch ® feito com 51 componentes, principalmente materiais plásticos.</p> <p>(1988) Introdução dos símbolos triangulares de reciclagem dos materiais plásticos.</p> <p>(1994) Lançamento do carro "Smart®" com painéis coloridos e feitos em policarbonato - PC.</p>
2000 a 2012	<p>(2000) Nanotecnologia aplicada aos polímeros e compósitos.</p> <p>(2001) Ipod® idealizado por Tony Fadell é desenvolvido pela Apple.</p> <p>(2005) NASA explora as vantagens do RFX1, material baseado no polietileno, para fabricar a nave espacial que enviará o homem para Marte.2008) Airbus® 380 construído em plástico reforçado com 22% de fibra de carbono.</p> <p>(2009) Boeing 787® entra em serviço com sua carcaça feita 100% de compostos plásticos; presença de 50% de materiais plásticos no avião.</p> <p>(2010) Polímero a prova de balas, Cientistas da Rice University, Texas, desenvolveram um novo super polímero que pode parar uma bala de 9 mm selando o orifício deixado por ele.</p> <p>(2010) Sangue plástico desenvolvido pela University of Sheffield que imita a hemoglobina, sendo usado em situações de traumas quando o sangue é necessário com urgência.</p> <p>(2010) Célula solar polimérica que pode produzir eletricidade através da luz solar pelo efeito fotovoltaico, uma alternativa leve, descartável e barata aos painéis solares tradicionais.</p> <p>(2012) Partes do corpo impressas em 3D, usando materiais plásticos como o PMMA, autopeças podem ser impressas em casa e médicos podem produzir réplicas de fígado ou rins para transplantes em pacientes.</p> <p>(2012) Telas plásticas flexíveis, diodos orgânicos emissores de luz são colocados em uma folha plástica criando aparelhos eletrônicos com displays flexíveis.</p> <p>(2012) Voo movido a energia solar, avião da Solar Impulse® feito com aproximadamente 90% de compósitos poliméricos fez seu primeiro voo intercontinental somente com energia solar.</p> <p>(2012) Implantes poliméricos, biomateriais grau médico e implantáveis tais como o poli(éter éter cetona) – PEEK serão usados em aplicações neurológicas para auxiliar no controle da epilepsia, do mal de Parkinson e traumatismos cranianos.</p>
FUTURO	<p>Carros sem condutores, no futuro todos os veículos sem condutores serão quase que inteiramente construídos em peças plásticas.</p> <p>Voos espaciais comerciais, compósitos leves de carbono serão importantíssimos para a realização de voos espaciais turísticos.</p>

Fonte: ABIPLAST, 2014.

2.2. CONCEITOS BÁSICOS SOBRE POLÍMEROS

Etimologicamente a palavra polímero significa “muitas partes”. O termo é empregado a macromoléculas que apresentam unidades repetidas (meros), obtidas a partir de pequenas moléculas (monômeros), ligadas covalentemente e que possuam massa molecular na ordem de 10^3 a 10^6 g/mol, como observado na FIG.2.1 (MANO e MENDES, 2004; CALLISTER, 2013).

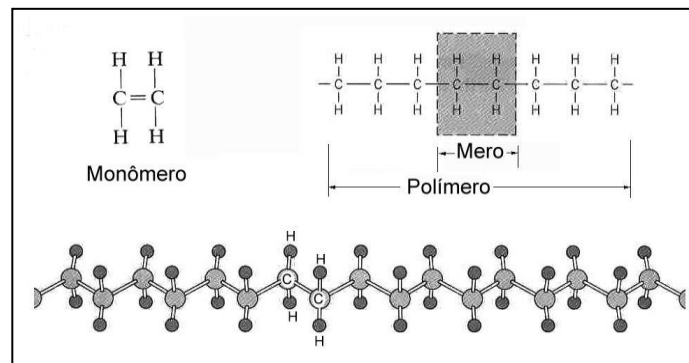


FIG. 2.1: Representação esquemática de monômero e polímero. Adaptado (CANEVAROLO, 2006).

Os polímeros possuem inúmeras cadeias de comprimentos diferentes. Essa dispersão é intrínseca ao processo de polimerização que resulta em uma distribuição de massas molares, sendo a mesma determinada através de um valor médio. Logo, cadeias longas conferem ao polímero massas molares elevadas.

Quando se avalia a distribuição de massa molar de uma amostra polimérica, seus valores devem ser estatísticos. Algumas massas molares são apresentadas a seguir:

Massa molar numérica média (\bar{M}_n) expressa como,

$$\bar{M}_n = \sum X_i M_i \quad \text{EQ.(1)}$$

M_i equivale à massa molar média da faixa de tamanhos i e X_i trata-se da fração do número total de cadeias nesta faixa de tamanhos específica.

Massa molar ponderal média, \bar{M}_w , considera a massa da cadeia polimérica, ou seja, cada fração contribui de maneira ponderal, sendo expressa de acordo com a relação,

$$\bar{M}_w = \sum W_i M_i \quad \text{EQ.(2)}$$

W_i representa a fração em peso das moléculas neste intervalo de tamanho. Neste caso o resultado será influenciado por maiores massas molares.

Massa molar viscosimétrica média, trata a viscosidade de soluções poliméricas diluídas como sendo diretamente proporcional a massa molar do polímero,

$$\bar{M}_v = \frac{\sum N_i M_i^{\frac{1}{a}}}{\sum N_i M_i} \quad \text{EQ.(3)}$$

N_i corresponde ao número total de moléculas no sistema e a trata-se de uma constante experimental que depende do polímero, do solvente e da temperatura. Uma outra maneira de associar a viscosidade atribuída a uma solução polimérica e a massa molar foi deduzida por Mark-Houwink, através da seguinte equação:

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a \quad \text{EQ.(4)}$$

Sendo η a viscosidade intrínseca e K outra constante experimental dependente dos mesmos fatores citados anteriormente.

Massa molar Z média (\bar{M}_z), quando se deseja considerar com maior peso estatístico a massa molar de cada fração,

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad \text{EQ.(5)}$$

De acordo com as definições estabelecidas para cada massa molar, conclui-se que a distribuição ponderal das mesmas é contínua. Como pode ser observado na FIG. 2.2, todos os valores médios contidos na curva seguem o seguinte critério: $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < M_z$.

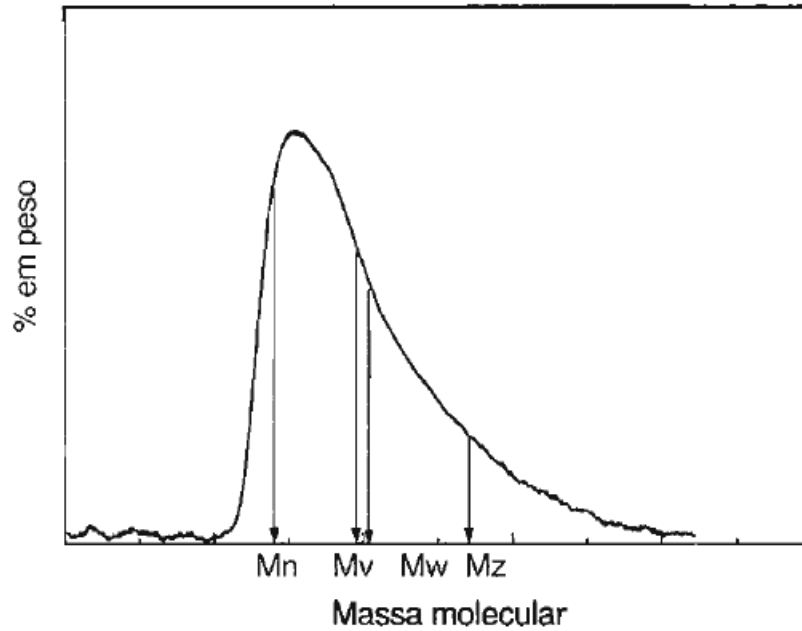


FIG. 2.2: Curva esquemática de distribuição de massa molar.

A polidispersividade ou distribuição da massa molecular é definida como a razão entre a massa molar ponderal média e a massa molar média numérica ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) do polímero em questão. Essa distribuição de massa molecular é de primordial importância no momento de definir para quais aplicações o material será destinado. O comportamento mecânico dos materiais poliméricos, especialmente daqueles empregados na engenharia depende da massa molar e de sua distribuição que afeta a repetibilidade do comportamento mecânico. Desta forma, o controle da massa molar e da distribuição desta massa molecular durante a polimerização é fundamental para o controle das propriedades mecânicas deste material.

A FIG. 2.3 ilustra os tipos de distribuição de massa molar

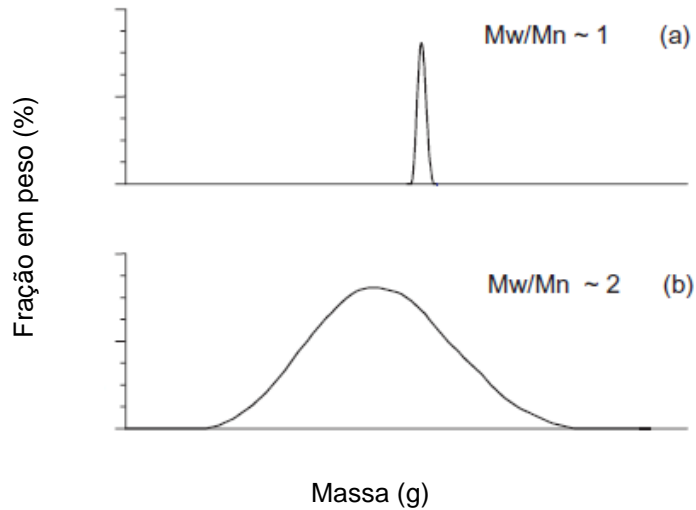


FIG. 2.3: Tipos de distribuição de massa molar: (a) estreita; (b) larga (MONTAUDO, 2001).

As propriedades físicas e mecânicas dos polímeros são influenciadas pelo tamanho das cadeias poliméricas (MOREIRA, 2003; DE PAOLI, 2008, CANEVAROLO, 2006). Pode-se verificar, pela observação da FIG. 2.4, que a variação da massa molar em polímeros de baixa massa molar produz grandes alterações nas suas propriedades quando comparadas aos de altas massas molares, demonstrando assim a influência da massa molar nas propriedades dos polímeros.

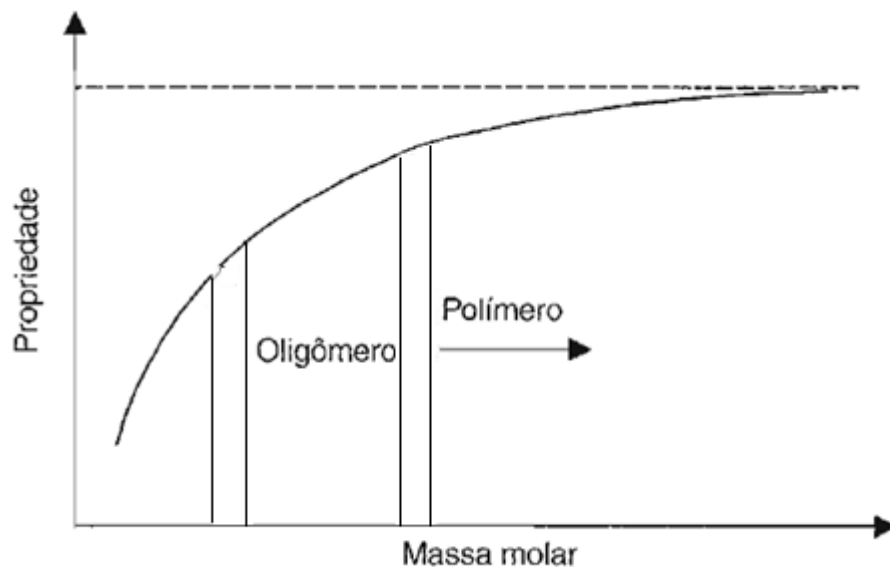


FIG. 2.4: Influência da massa molecular em função de uma dada propriedade (CANEVAROLO, 2006).

A estrutura molecular influencia nas propriedades desse material, sendo desta forma importante a sua determinação. (SOUZA, 2011).

A TAB.2.2 apresenta a classificação de um polímero segundo sua estrutura química, tipo de polimerização, comportamento mecânico e desempenho mecânico.

TAB. 2.2: Quadro classificatório dos polímeros.

Classificação dos Polímeros		
Estrutura química	Cadeia carbônica	Ex: Poliolefinas, polímeros de dienos, polímeros estirênicos, polímeros clorados, polímeros fluorados, polímeros acrílicos, poli vinil ésteres, poli (fenol-formaldeído).
	Cadeia heterogênea	Ex: Poli éteres, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos, amino plásticos, derivados da celulose, siliconas.
Método de preparação	Polímeros de adição	Ex: Polietileno (PE), polipropileno (PP), poli metacrilato de metila (PMMA), etc.
	Polímeros de condensação	Ex: Náilon 6,6; etc.
Comportamento mecânico	Plásticos	Ex: Termoplásticos ou termofixos.
	Elastômeros	Ex: Borracha vulcanizada, etc.
	Fibras	Ex: Fibras de poliacrilonitrila (PAN), náilons, o poliéster (PET), etc.
Desempenho mecânico	Termoplásticos convencionais	Ex: As poliolefinas (PE, PP), o poliestireno (PS) e o poli cloreto de vinila (PVC).
	Termoplásticos especiais	Ex: copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA) e estireno-acrilonitrila (SAN) e os homopolímeros de politetrafluoro-etileno (PTFE) e PMMA.
	Termoplásticos de engenharia	Ex: Poliamidas (náilons em geral), os poliésteres termoplásticos (polietileno-tereftalato PET e polibutileno-tereftalato PBT), policarbonato (PC), copolímero de estirenobutadieno-acrilonitrila (ABS) e polioxi-fenileno (PPO).
	Termoplásticos de engenharia especiais	Ex: (polisulfonas, polisulfeto de fenileno PPS), poliimidias (poliunida-poliamida), alguns poliuretanos, poliéter-etercetona (PEEK) e polímeros de cristal líquido polimérico.

Fonte: Adaptado de CANEVAROLO, 2006.

A classificação em função dos grupos funcionais presentes no material considera a estrutura química do mero que compõe o polímero em questão, sendo subdividida em polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea (PITT, 2011).

O tipo de polimerização empregado é a maneira sugerida por CANEVAROLO, (2006) em classificar os polímeros quanto o método de preparo escolhido, podendo ser através da polimerização por adição ou polimerização por policondensação.

A classificação segundo o comportamento mecânico considera as características mecânicas do polímero. Um elastômero é infusível, mas apresenta alta elasticidade e ligações cruzadas, tal que quando estirado rapidamente, após a liberação do esforço, o mesmo retoma seu tamanho inicial. Já os plásticos são fusíveis e recicláveis, podendo ser moldados por aquecimento ou pressão. As fibras são consideradas como tal quando atendem a uma relação geométrica entre comprimento e espessura da ordem de 100 (PITT, 2011).

Quanto ao desempenho mecânico, o grupo de termoplásticos convencionais é o mais empregado devido ao baixo custo, facilidade de processamento e aplicações que não exigem um alto desempenho, diferente dos termoplásticos especiais que são destinados a aplicações específicas que elevam o custo do mesmo. Já os termoplásticos de engenharia e os termoplásticos de engenharia especiais possuem propriedades importantes que garantem seu uso, como por exemplo: alta rigidez, tenacidade, estabilidade dimensional etc. (DALFRÉ, 2007).

A conformação da macromolécula possibilita ao polímero assumir uma estrutura amorfa e/ou semicristalina. Em polímeros amorfos as cadeias estão enroladas em um emaranhado sem ordenamento, ao contrário do que ocorre em uma estrutura cristalina, onde as cadeias se encontram agrupadas ordenadamente, entretanto, ambas as estruturas devem coexistir. A FIG. 2.5 apresenta as possíveis estruturas moleculares de polímeros (MANO, 2004).

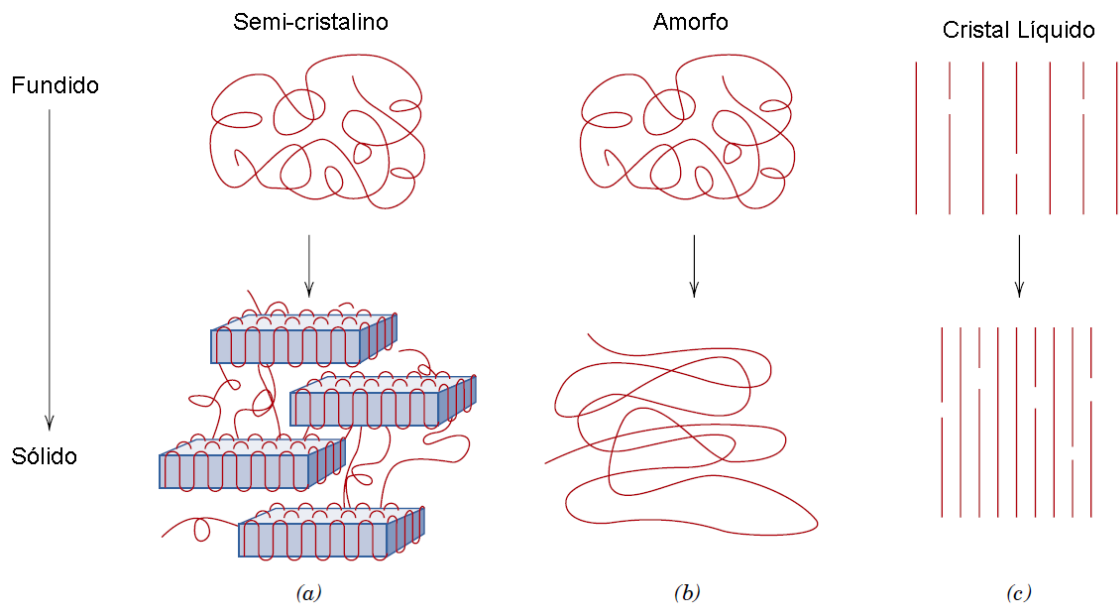


FIG. 2.5: Representações esquemáticas das estruturas moleculares em ambos os estados sólido e fundido; (a) semicristalino, (b) amorfo, e (c) cristais líquidos (CALLISTER, 2013).

Para polímeros semicristalinos os modelos teóricos propostos para o domínio cristalino são miscela franjada e cadeia dobrada, que tentam explicar a morfologia do mesmo (FREITAS, 2014; CALLISTER, 2013).

Um dos métodos possíveis de se quantificar a cristalinidade de um material polimérico é através da calorimetria diferencial de varredura (DSC). Conforme exemplificado na FIG. 2.6, o calor de fusão (ΔH_m) ou de cristalização (ΔH_c) correspondente à área delimitada por uma linha de base na curva é associado ao valor de ΔH_m do mesmo polímero, mas 100% cristalino através de cálculos matemáticos. Obtendo desta maneira um valor percentual aproximado.

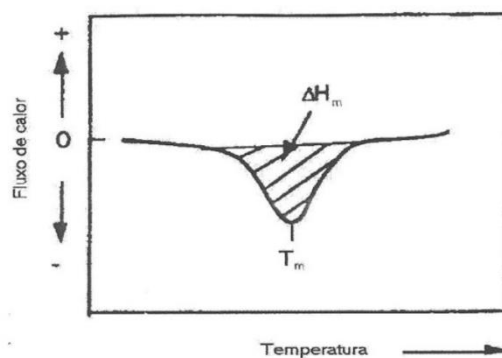


FIG. 2.6: Determinação do calor de fusão por DSC (MIGUEZ, 2013).

2.3. POLIESTIRENO

As propriedades agregadas ao poliestireno, como sua resistência química, sua relativa resistência à degradação térmica, sua alta rigidez e tenacidade média, possibilitam uma diversidade de aplicações nos setores de eletroeletrônicos, de brinquedos e de embalagens. Além disso, apresenta baixo custo e é facilmente sintetizado, moldado e reciclado, entretanto, em temperatura ambiente, ele apresenta comportamento frágil (BALTÁ-CALLEJA, 2004).

2.3.1. BREVE HISTÓRICO

Segundo BISHOP (1971) a descoberta acidental do poliestireno se deu em 1930 na Alemanha por Eduard Simon quando realizava a destilação de uma resina extraída de uma árvore. Esse material obtido por meio de aquecimento ao ar apresentava certo ordenamento e foi denominado óxido de estírol.

Em 1985, ingleses desenvolveram um sólido chamado metaestireno sob aquecimento e sem contato com o ar. Mais tarde em 1902, Kroinsten produziu peças a partir do estireno. E em 1911, Matthews patenteou um método semelhante de polimerizar o estireno fazendo uso de processos térmicos e de catalisadores. O produto gerado substituiu artefatos produzidos anteriormente por madeira, vidro ou borracha.

Toda via, a alta reatividade do estireno dificultava sua manipulação e conseqüentemente retardou sua inserção no mercado, tornando-se viável em 1922, quando Moureau e Dufraisse desenvolveram aminas aromáticas e fenóis que se comportavam como estabilizantes da polimerização.

O aperfeiçoamento da técnica foi realizado com o passar dos anos devido à resistência mecânica obtida das peças não atender as condições desejadas. Somente em 1937 a Dow Chemicals Company otimizou o processo de pirólise catalítica e

produziu um material de uso doméstico identificado como styron. Sua formação atual pode ser observada na FIG. 2.7.

No início da 2ª Guerra Mundial, quando empregado com modificadores de impacto, o poliestireno obteve potencial industrial. Atualmente é um dos maiores termoplásticos consumidos em volume. É um polímero versátil cujas principais características são a transparência, a facilidade de coloração e transformação, e seu baixo custo (apud FERNANDES, 2009).

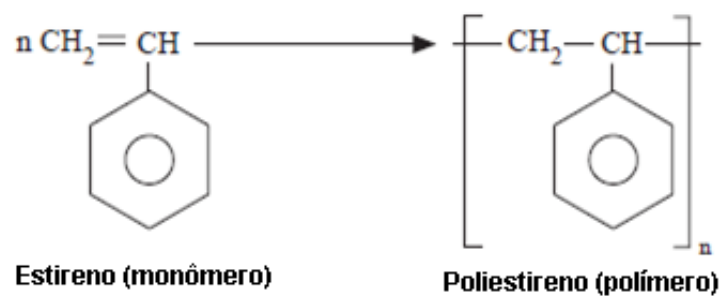


FIG. 2.7: Formação do poliestireno (Adaptado de EBEWELE, 1996).

2.3.2. PRODUÇÃO DO POLIESTIRENO

O vinil benzeno, conhecido popularmente como estireno é o monômero empregado na polimerização do poliestireno. O mesmo deve apresentar um grau de pureza superior a 99,6%, pois contaminantes ou impurezas durante a síntese afetam a massa molecular do produto final (MONTENEGRO, 2004).

A produção comercial deste homopolímero de estireno ($\text{C}_6\text{H}_5 \text{ C}_2\text{H}_3$) é feita por um mecanismo de reação *via* radical livre e os processos utilizados são os de polimerização em massa (que é o mais atual) e a polimerização em suspensão (MONTENEGRO, 2004).

A polimerização contínua em massa resulta em um produto com alta pureza, baixa carga de efluentes e fornece altas vazões. Sendo o mais moderno e o mais aplicado pelos grandes produtores (MONTENEGRO, 2004).

A polimerização em suspensão é aplicada em pequena escala, excepcionalmente para a fabricação de isopor® - Empresa Basf (poliestireno expandido), mesmo sendo um método antiquado (MONTENEGRO, 2004; COWIE, 2007; ABRAPEX, 2016).

Além do processo de polimerização via radical livre, o poliestireno também pode ser obtido através de iniciadores ou catalisadores complexos. Entretanto, a polimerização *via* radicais livre é a única de interesse comercial para fabricação de homopolímeros. Obtendo um polímero amorfo e atático. Na década de 80, chineses desenvolveram um poliestireno sindiotático utilizando uma polimerização *via* catálise metalocênica. A representação estrutural do poliestireno atático e sindiotático é apresentada na FIG. 2.8 (FERREIRA, 2004).

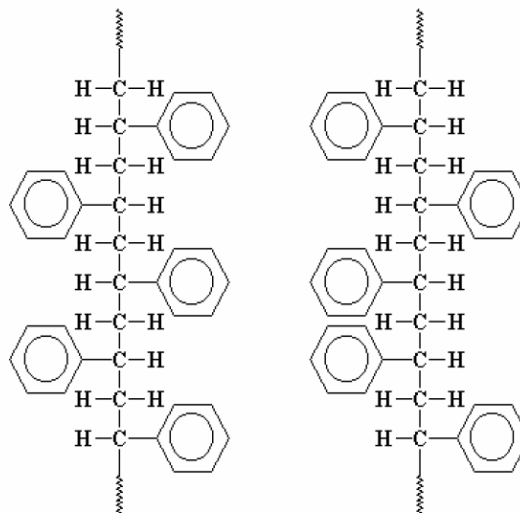


FIG. 2.8: Representação esquemática poliestireno sindiotático (esquerda) e poliestireno atático (FERREIRA, 2004).

2.3.3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO POLIESTIRENO

As propriedades que mais se destacam no poliestireno são o baixo custo e a boa resistência química. A combinação delas e sua acessibilidade viabilizam seu uso para aplicações nas indústrias automotivas, eletrônicas, e de embalagens gerais. No Brasil é o um dos polímeros mais consumidos, com produção aproximada de 366 mil toneladas em 2014 (SIMPESC, 2015; BRANDUP, 2003; ALBRIGHT, 1975).

A principal vantagem está na facilidade de processamento, podendo ser realizada *via* extrusão, moldagem por injeção e moldagem por termoformação (*Vacumm Forming*). Além disso, ele apresenta uma baixa absorção da umidade e fácil coloração (FERREIRA, 2004).

Ao apresentar uma estrutura química relativamente rígida, devido à presença de anéis benzênicos que impedem a mobilidade dos segmentos de cadeia, o poliestireno apresenta baixa absorção de energia sob impacto e baixa resistência a flexão; uma vez que sua transição vítrea fica na faixa de 90 e 100°C, temperatura na qual a dissipação da energia ocorre pela movimentação molecular. Essas propriedades limitam seu emprego para algumas aplicações (GRASSI, 2001).

Considerado o material polimérico mais utilizado, ele apresenta estabilidade dimensional, baixas densidade e condutividade elétrica e alto índice de refração. É aplicado como utensílio doméstico transparente ou colorido e de uso geral. Na indústria compõe peças de máquinas e veículos, caixas e peças de eletroeletrônicos e eletrodomésticos, refrigeradores, exaustores, grades de ar-condicionado, motores elétricos, assentos, peças sanitárias, saltos e solas de sapatos, canetas, artigos de papelaria e descartáveis, etc. Por ser isolante termo acústico aplica-se a embalagens de equipamentos e de alimentos, entre outras aplicações (CORAZZA, 1995).

A versatilidade do poliestireno possibilita que ele seja empregado em uma vasta gama de aplicações, sendo o mesmo comercializado de três formas distintas: Cristal, Expandido e com Modificadores de Impacto.

- CRISTAL ou STANDART

Sua principal característica é a transparência, alto brilho, podendo ser produzido em diferentes cores. É aplicado na indústria de embalagens, alimentícia e eletrônica (MONTENEGRO, 2004).

- EXPANDIDO

É a forma de maior aplicação, pois se trata de 5% de PS e 95% de ar, obtida pela expansão da resina. O agente de expansão, geralmente, são hidrocarbonetos criogênicos (ex: gás carbônico). Sua aplicação envolve os setores de embalagem e de isolamento térmico (MONTENEGRO, 2004; FERREIRA, 2004).

- MODIFICADORES DE IMPACTO

Pode ser obtido através de mistura física ou copolimerização. Neste caso, incorpora-se uma fração em peso de elastômero na matriz de poliestireno que pode variar de 4-9%. Sua principal característica é a resistência ao impacto, que o habilita a ser empregado como um polímero de engenharia (MONTENEGRO, 2004).

2.4. DEGRADAÇÃO EM POLÍMEROS

O processo intitulado degradação envolve reações químicas e agentes físicos, que de maneira isolada ou concomitante, modificam as propriedades de interesse do material. Em todos os materiais poliméricos há uma tendência de degradação ao interagirem com o meio ambiente (DE PAOLI, 2008; MARK, 1999).

Nos polímeros semicristalinos o efeito desse processo de degradação pode causar perda de ductilidade, reações de reticulação, mudanças nas propriedades elétricas e químicas, além de decomposição ou eliminação de aditivos que compõem o material (BORRELLY, 2002).

Uma das maneiras de abordar a degradação em polímeros é pelo processo de iniciação das reações que ocorrem no interior do material. Podendo ser de natureza térmica, química, fotoquímica, radiação de alta energia ou microfissuramento.

2.4.1. DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A degradação térmica está relacionada ao fornecimento de energia necessária ao rompimento de uma ou mais ligações químicas. Podendo ocorrer em atmosfera inerte ou, de maneira acelerada, na presença de oxigênio. Tratando-se da degradação mais habitual em polímeros e com isso é a mais frequentemente investigada nos últimos anos (MONTAUDO, 2001; RODOLFO, 2007).

Os polímeros orgânicos apresentam uma faixa de temperatura de utilização entre 100 e 200 °C. Esta sua sensibilidade térmica é resultado das ligações covalentes que o compõem, cujas energias estão na faixa de 300 - 850 kJ.mol⁻¹. Alguns exemplos de faixas de energia de ligações podem ser vistos na TAB. 2.3 (DE PAOLI, 2008).

TAB. 2.3: Exemplos de Energia de Ligações Químicas. Adaptado (DE PAOLI, 2008).

LIGAÇÃO	ENERGIA / kJ.mol ⁻¹
C-C	347
C=C	612
C≡C	838
C-Cl	340
C-F	486
C-H*	431
C-O	358
O-CO	460
C=O	745

(* para C primário)

A condutividade térmica, a mobilidade das moléculas (considerando as transições de primeira e segunda ordem), o grau de cristalinidade e grau de entrelaçamento das cadeias são fatores que afetam intrinsecamente a temperatura de degradação térmica de um polímero.

2.4.2. DEGRADAÇÃO QUÍMICA E FOTOQUÍMICA

A degradação química é subdividida em agentes químicos externos e internos ao polímero.

Quando submetidos ao intemperismo, sob a ação combinada da radiação solar (UV) e do oxigênio existente na atmosfera, os polímeros apresentam redução nas propriedades mecânicas, mudança de coloração e formação de microfissuras em virtude da ruptura das ligações químicas primárias (FERNANDES, 2012). Esse efeito degradativo pode ser acelerado pela elevação ou variação da temperatura e através da presença de tensões internas e/ou externas (WHITE, 1994).

Com o intuito de proteger a superfície dos polímeros foram criados, a partir da década de 90, agentes estabilizantes que preservam as propriedades e o comportamento desses materiais das agressões ambientais (ANDRADY, 1998). Todavia, quando utilizados em excesso podem comprometer o tempo de vida útil aumentando seu impacto ambiental.

2.4.3. DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA

O processo de iniciação sob ataque de agentes externos pode ser superficial ou volumétrico dependendo do agente externo.

A iniciação através de radiações de alta energia, do tipo eletromagnéticas com energias quânticas ou cinéticas apreciáveis, não são evidentes no nosso cotidiano. Os principais tipos são a radiação- γ (gama) e os raios-X que são geradas por reações nucleares rápidas. Aplicada na esterilização de equipamentos médicos e embalagens alimentícias e na vulcanização de borrachas (DE PAOLI, 2008).

Quando impostos a esse tipo de radiação os materiais poliméricos, ou as impurezas contidas no mesmo, absorvem essas radiações comprometendo as propriedades do material.

2.5. DEGRADAÇÃO DO POLIESTIRENO POR EXPOSIÇÃO ÀS RADIAÇÕES

Na degradação térmica de poliestireno ocorre cisão da cadeia através da quebra de ligações fracas na cadeia do polímero, resultando em uma mistura complexa de produtos de degradação de baixa massa molecular. Em alguns casos, o radical de cadeia longa sofre despolimerização resultando na redução da massa molecular e na formação de monômeros (EBEWELE, 1996). Algumas estruturas produzidas durante a fotodegradação são apresentadas na FIG. 2.9.

A degradação por radiação gama resulta em mudanças volumétricas das propriedades químicas, físicas e térmicas. Essas mudanças são específicas para cada tipo de material. Para o poliestireno irradiado na ausência de oxigênio, isto é, irradiado de maneira controlada, a reticulação é a principal causa da variação das propriedades citadas anteriormente devido ao rearranjo dos radicais que resultam em maiores valores de massa molecular (SOUSA, 2006).

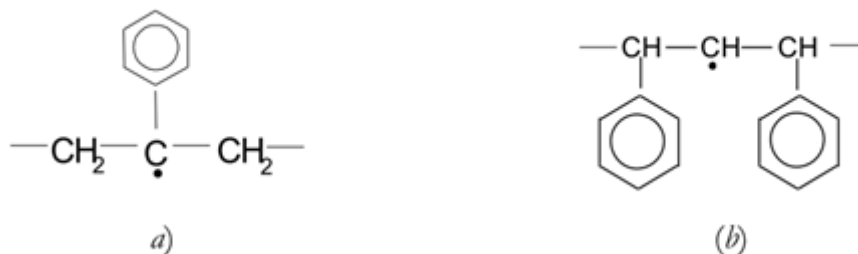


FIG. 2.9: Representação das estruturas produzidas a partir da fotodegradação do poliestireno - (a) Poliestiril e (b) Difetilpropano (GARDETTE, 1995).

2.6. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Quando se avalia o comportamento mecânico de um material macroscopicamente, a resposta aos esforços mecânicos em que o mesmo foi submetido definem suas propriedades mecânicas. Dependendo da aplicação a que

se destina, o mesmo deve resistir ao esforço aplicado sem que haja deformação plástica ou fratura (FREITAS, 2014).

A FIG. 2.10 representa uma curva obtida por esforço de tração de um polímero semicristalino. Este comportamento correspondente ao estiramento da região amorfa e a elevada orientação das cadeias poliméricas que deslizam sobre si mesmas até se alinharem com a direção do esforço, e os blocos cristalinos romperem resultando na fratura.

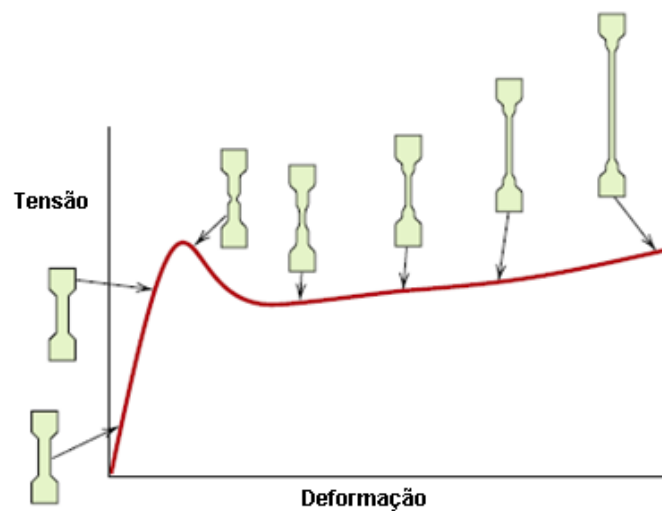


FIG. 2.10: Representação esquemática de uma curva de tensão v.s. deformação obtida a partir de um ensaio de tração para polímero semicristalino (CALLISTER, 2013).

O comportamento mecânico de um material depende do tipo de solicitação, da temperatura de ensaio, da taxa de deformação aplicada durante o ensaio e a natureza química do ambiente.

Considerando apenas a temperatura de ensaio para um polímero termoplástico, podemos observar que em situações em que a temperatura de ensaio é superior a temperatura de transição vítrea (T_g) o polímero pode se comportar da mesma maneira que um elastômero, alcançando elevadas deformações. O mesmo polímero, quando ensaio em uma temperatura inferior a T_g , pode apresentar alto módulo de elasticidade e baixas deformações. Entretanto, um comportamento intermediário pode ser observado na faixa da transição vítrea, apresentando uma determinada quantidade de energia dissipada durante a deformação (WEBER, 2010).

2.7. ENSAIO DE FADIGA

A falha sob fadiga trata-se de um fenômeno ocasionado pela aplicação de um esforço dinâmico, repetido ou flutuante que pode levar à fratura ou falha em serviço em uma tensão inferior àquela estabelecida como limite de resistência sob esforços estáticos. Geralmente ocorre em estruturas que são submetidas a tensões cíclicas ou dinâmicas como, por exemplo, pontes e componentes de máquinas (MELLO, 2005; SOUZA, 2004).

Danos por fadiga são classificados desde a nucleação até a fratura catastrófica, nos seguintes estágios (SOUZA, 2011).

- 1) Mudanças intrínsecas que resultam na nucleação de danos irreversíveis.
- 2) Geração de microfissuras.
- 3) Eclosão e coalescência de micro defeitos para formar trincas macroscópicas, que podem ocasionalmente induzir a uma falha catastrófica.
- 4) Difusão estável da fissura
- 5) Instabilidade ou Fratura completa

Concentradores de tensão como bolhas de gás ou riscos superficiais são considerados defeitos do material que quando submetido ao um carregamento repetitivo, podem se propagar e eventualmente causar a falha por fadiga. A superfície de fratura, normalmente, é perpendicular à direção desse carregamento (SOUZA, 2011; MELLO, 2005).

No caso dos mecanismos de degradação química, as reações ou processos físicos que induzirem a reticulação e/ou ruptura das ligações, com diminuição da massa molecular, podem modificar o polímero, contribuindo para a falha em serviço (SOUZA, 2011).

Os principais parâmetros que devem ser considerados neste ensaio são: tipo de solicitação (deformação ou carga controlada), tensão e deformação média, frequência com que são aplicados os carregamentos, formato da onda cíclica (senoidal, quadrada

e etc.), temperatura ambiente, temperatura e geometria do corpo de prova (SANTOS, 2014).

Na FIG. 2.11 são apresentados dois modelos de geometrias empregadas para os estudos de fadiga. O modelo com formato de gravata é empregado nos ensaios de tração segundo norma ASTM D638 e o modelo de formato cônico usado em ensaios de flexão segundo a norma ASTM D671. O afilamento de ambas as geometrias produz distribuição de tensão constante ao longo do comprimento útil (SOUZA, 2011).

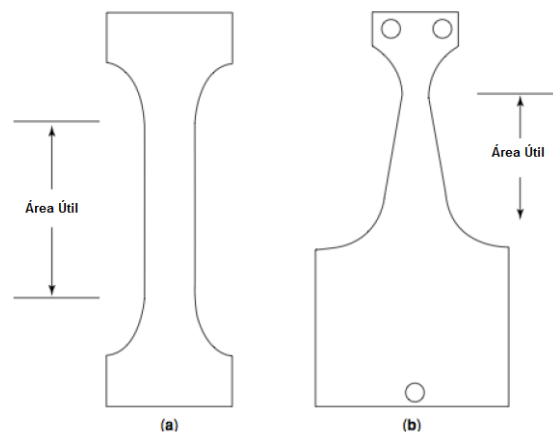


FIG. 2.11: Corpos de prova para o ensaio de fadiga. (A) Tração, (B) Flexão (Adaptado de MARK, 2004)

A carga uniaxial impõe uma tensão uniforme normal na seção transversal da peça, na condição de deformação plana no centro do corpo de prova (CP). Já as tensões normais empregadas em flexão são uniformemente distribuídas, com valores máximos ocorrendo na superfície do corpo de prova e nula no centro do CP. Portanto os ensaios de fadiga à flexão são influenciados por falhas de superfície, enquanto os ensaios uniaxiais são provocados por falhas no interior da amostra (SOUZA, 2011).

A falha sob fadiga em polímeros pode ocorrer por uma ou duas maneiras:

- 1) Falha Térmica: Elevados valores de tensão e frequência ocasionando o aquecimento por histerese, resultado da baixa condutividade térmica e do elevado amortecimento interno do polímero.
- 2) Falha Mecânica: Baixos valores de tensão e frequência. Envolve geração e crescimento de trincas. Comumente conhecido por regime de altos ciclos, resulta em maior vida em fadiga (CRUZ, 2006).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados nesta Dissertação estão abordados nos itens subsequentes.

3.1. EQUIPAMENTOS

Além de aparelhagem e vidraria comuns aos laboratórios de pesquisa, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Analisador térmico marca NETZSCH, modelo TG 209F1 Libra, controlado por computador ⁽²⁾.
- Analisador térmico marca NETZSCH, modelo DSC 404 F1 Pegasus, controlado por computador ⁽¹⁾.
- Balança digital marca Bel Engineering, modelo Mark M214A, precisão de 0,0001 g ⁽¹⁾.
- Câmara Comexim modelo C-UV – Sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos – Ultravioleta “B” ⁽¹⁾.
- Difratômetro de raios-X marca PANalytical, modelo XPert-Pro ⁽¹⁾.
- Espectrômetro no infravermelho marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 ⁽³⁾.
- Gravadora de mesa marca Roland, modelo EGX-350⁽¹⁾.
- Lâmpadas Fluorescentes marca Philips, intensidade de 290 nm a 315 nm ⁽¹⁾.
- Máquina de ensaios universal marca MTS, modelo 810, controlada por computador ⁽²⁾.
- Máquina de ensaios universal marca Instron, modelo 8874, controlada por computador ⁽¹⁾.

- Máquina de ensaios universal marca Instron, modelo 5969, controlada por computador ⁽²⁾.
- Extrator tipo Soxhlet, com 45mm de diâmetro e 130mm de altura ⁽¹⁾.
- Manta aquecedora
- Máquina de impacto, marca Pantech, modelo charpy/izod 25J ⁽¹⁾.
- Microdurômetro marca Shimadzu, com penetrador piramidal com base quadrada de diamante ⁽²⁾.
- Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM 5800LV ⁽¹⁾.
- Cromatógrafo líquido, marca Shimadzu modelo RID 20A ⁽³⁾.
- Termômetro digital infravermelho com mira laser (-50° a 420°C) ⁽¹⁾.

(1) Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro, RJ.

(2) Centro Tecnológico do Exército – CTEEx, Rio de Janeiro, RJ.

(3) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, Rio de Janeiro, RJ.

3.2. MATERIAL

Nesta Dissertação de mestrado foi estudada uma amostra comercial de Poliestireno (PS) adquirida no comércio do Rio de Janeiro, RJ. Recebido na forma de chapas com dimensões de 30mmx30mm e espessura de 6 mm, fabricada por extrusão. As características desse material estão listadas na TAB. 3.1.

TAB. 3.1: Especificações comerciais (UNIGEL, 2013).

Propriedades	Norma	Unidade	Valor
Índice de Fluidez ⁽¹⁾	ASTM D1238	g/10min	3
Modulo de elasticidade (tração)	ASTM D638	Mpa	2.800
Resistência à tração (Ruptura)	ASTM D638	Mpa	46
Elongação (Ruptura)	ASTM D638	%	2
Resistência ao impacto IZOD – 23°C ⁽²⁾	ASTM D256/A	J/m	19
Ponto de amolecimento VICAT – (B/50) ⁽³⁾	ASTM D1525	°C	96
Densidade	ASTM D792	g/cm ³	1,04
Absorção de água	ASTM D570	%	0,03

1. Ensaio sob a condição: 200°C / 5 kg.

2. Corpo de prova moldado por injeção de 63/12,6/3,5 mm (C/L/E); Raio de entalhe de 0,25R +/- 0,05; Profundidade 2,54 mm.

3. Teste efetuado com peso de 5kg e aquecimento 50°C /h.

Os corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos, fabricados por usinagem (FIG.3.1) a partir da chapa “como recebida”, foram previamente aprovados por inspeção visual segundo as normas utilizadas. Uma parte desse material foi destinada a exposição à radiação ultravioleta, de acordo com seu grupo de avaliação.



FIG. 3.1: Gravadora de mesa EGX-350 (Catalogo de produtos Roland)

A radiação ultravioleta foi realizada ao ar, em temperatura ambiente, em uma câmara da marca Comexim modelo C-UV – Sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos – Ultravioleta “B” (FIG.3.2), com controle automático da temperatura, de acordo com a norma ASTM G154 - 12. Cada face das amostras foi exposta à radiação UV por 168 horas, 336 horas e 575 horas, sem simulação de chuva e/ou neblina. Lâmpadas fluorescentes, marca comercial Phillips FS-40 com intensidade de 40 W, foram usadas como fonte de radiação UV, na faixa de 290 nm ~ 315 nm.



FIG. 3.2: Sistema de envelhecimento acelerado para não metálicos; ultravioleta / condensação (Catalogo de produtos da Comexim).

A FIG. 3.3 exemplifica a colocação das amostras no equipamento de radiação UV.



FIG. 3.3: Disposição das amostras no equipamento de UV.

3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

O poliestireno (PS), antes e após exposição à radiação UV, foi caracterizado por meio de ensaios físico-químicos, ensaios mecânicos e análise microscópica da fratura.

Os corpos de prova foram separados em 04 (quatro) grupos de avaliação, designados por números romanos, de acordo com a condição do material, “como recebido” ou irradiado, conforme apresentado na TAB. 3.2.

TAB. 3.2: Grupos de avaliação.

Grupo de Avaliação	Tempo de Radiação UV/Condição
I	“Como recebido”
II	Exposto por 168 horas
III	Exposto por 336 horas
IV	Exposto por 575 horas

3.3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

O poliestireno, como recebido e irradiado, foi caracterizado por meio das seguintes análises: determinação da massa molecular, determinação do grau de reticulação, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA/DTG), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X. As amostras para os ensaios físico-químicos foram retiradas por raspagem, para todos os grupos de avaliação, com exceção para o ensaio de difração de raios-X que foram obtidas por usinagem mecânica da chapa “como recebida”. A finalidade da caracterização físico química foi avaliar a ocorrência de modificações macromoleculares decorrentes da exposição à radiação ultravioleta. Estas alterações estruturais foram relacionadas com os resultados dos ensaios mecânicos.

3.3.1.1. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR

A cromatografia de permeação em gel foi empregada para determinar as massas molares médias do material como recebido e irradiado segundo os grupos de avaliação de I a IV. Empregou-se um sistema cromatográfico marca Shimadzu modelo RID 20A, sob temperatura de 30°C, utilizando clorofórmio grau PA, como solvente e como fase móvel, a uma vazão de 1 mL/min.

Fazendo-se uso de uma calibração constituída a partir de padrões monodispersos de poliestireno e utilizando o software do equipamento, foi possível calcular a massa molecular numérica média (\overline{M}_N) e a massa molecular ponderal média (\overline{M}_W). Através dessas duas massas pode se determinar a polidispersão calculada pela $\overline{M}_W / \overline{M}_N$ das amostras.

3.3.1.2. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

Para os grupos de avaliação de I à IV, foi calculado o percentual de gel, considerado como medida do grau de reticulação do poliestireno. O teor de gel foi determinado após extração dos componentes não reticulados em um extrator tipo Soxhlet de 45 mm de diâmetro e 130 mm de altura. Empregando-se a norma ASTM D2765 com adaptações, tendo sido utilizado decahidronaftaleno (decalina) grau PA como solvente, por 6 horas sob refluxo (189 -192 °C), na vazão de 40 gotas por minuto (FIG.3.4). A secagem do gel insolúvel foi feita em estufa à temperatura de 110°C durante 12 horas até massa constante. A massa inicial das amostras variou de 0,25 e 0,35g.

O cálculo da fração insolúvel do material foi realizado segundo a EQ. 7, abaixo:

$$\text{Teor de Gel} = \frac{W_s}{W_i} \times 100 \quad \text{EQ.(6)}$$

- W_s = massa da amostra não solúvel, após secagem, em gramas;
- W_i = massa inicial da amostra (antes da extração) em gramas;

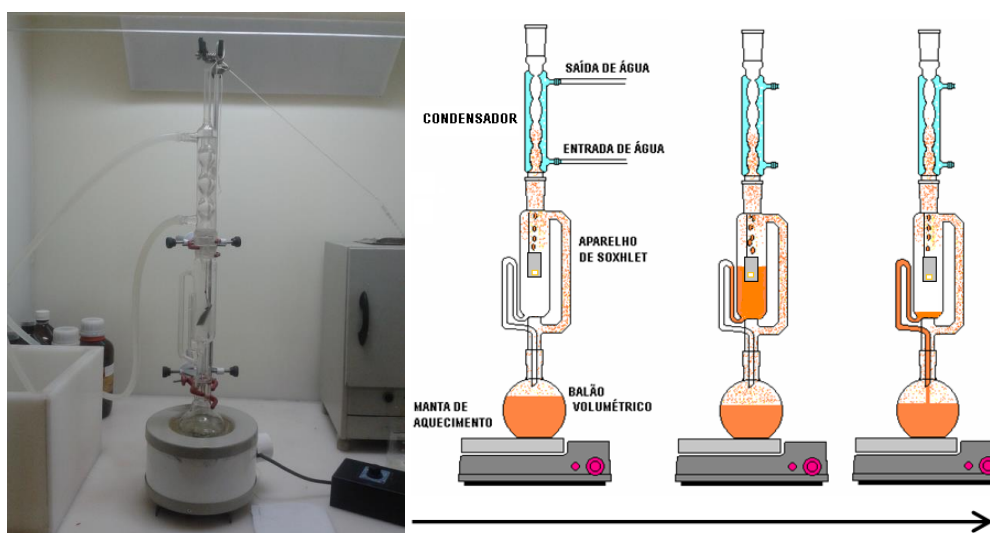


FIG. 3.4: Vidraria empregada na determinação do teor de gel (Adaptado de DOLINOWSKI,2011).

3.3.1.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada empregando-se a técnica de refletância total atenuada (ATR) em um espectrômetro Thermo Scientific Smart ITR is50 FT-IR, modelo Nicolet, com controlador de temperatura para FTIR médio. O espectro foi obtido na região entre 4000-600 cm^{-1} , com resolução de 4,0 cm^{-1} e, no mínimo, 64 varreduras por ensaio para obter uma boa razão sinal/ruído. A análise foi realizada diretamente sob a superfície exposta a radiação e, após raspagem, no centro de cada grupo de avaliação.

Os espectros obtidos foram processados no programa de análise Origin com o objetivo de identificar as ligações macromoleculares através dos “picos” característicos do material e verificar as possíveis modificações estruturais ocorridas devido a degradação do material procurando-se relacionar o comportamento do mesmo após a exposição à radiação ultravioleta com o material “como recebido”.

A possível degradação causada pela radiação ultravioleta foi avaliada pela variação dos grupos oxigenados, calculada pelo índice de oxidação (IO). A EQ. 8 foi utilizada para calcular o índice de oxidação (IO) empregando-se a razão entre a área da banda do grupamento da carbonila em 1720 cm^{-1} e a área da banda de referência em 1600 cm^{-1} (referente ao estiramento do C-H), considerada como banda inalterada após irradiação (VILAPLANA, *et al.*, 2006; WALDMAN & DE PAOLI, 2008; OJEDA, *et al.*, 2009).

$$IO = \frac{I_{1720}}{I_{1600}} \quad \text{EQ.(7)}$$

3.3.1.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) do poliestireno, antes e após a irradiação (grupos de I a IV) foi realizada em um analisador térmico NETZSCH, modelo TG 209F1 Libra, dispondo de um sistema computadorizado de análise. As amostras foram raspadas, da superfície e do centro de um corpo de prova específico, em cada condição, pesando entre 8,5 mg a 11 mg, foram submetidas a um fluxo de nitrogênio de 30 mL/min, sob um ciclo de aquecimento variando de 30°C a 800°C, na velocidade de 10°C/min. A temperatura de início da decomposição foi determinada para cada condição (grupos de I a IV) na curva de TGA através do “onset” extrapolado.

3.3.1.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC), de acordo com a norma ASTM D3417, foi realizada em um equipamento da marca NETZSCH, modelo DSC 404 F1 Pegasus, calibrado com índio e acoplado a um sistema computadorizado de análise. Foram retiradas amostras de cada grupo de avaliação da camada superficial, com massa variando entre 0,9 e 11 mg, que, colocadas em cadinhos de alumínio foram aquecidas e resfriadas na taxa de 10°C/min. em uma faixa de temperatura que variou de -100°C à 300°C, sob fluxo de 20 mL/min de nitrogênio. O ensaio de DSC foi realizado com duas varreduras, com o objetivo de eliminar a influência da história térmica do polímero, segundo a norma.

A análise térmica permitiu determinar o calor de fusão (entalpia - ΔH_m), a temperatura de transição vítrea (T_g) “mid” e a temperatura de fusão cristalina (T_m) “onset”, através da extrapolação da curva, e a percentagem de cristalinidade (X_c) para cada grupo de avaliação.

O grau de cristalinidade (X_c) de cada grupo foi determinado em função do calor de fusão total, obtido pela EQ. 9 (CANEVAROLO JR., 2006; LUCAS, et al 2001).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m'} \times 100 \quad \text{EQ.(8)}$$

Onde:

ΔH_m = calor de fusão de cada amostra;

$\Delta H_m'$ = calor de fusão para o poliestireno 100% cristalino, considerado igual a 86 J/g (NATESAN, *et al* 2003; BRANDUP, 2003).

3.3.1.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X do poliestireno “como recebido” e dos irradiados foram obtidos em um difratômetro de raios-X da marca PANalytical, modelo XPert-Pro, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 45 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,02 ($2\theta/2$ s) para o intervalo angular de 5° a 80° (TAVARES, 2013). Empregando-se a técnica de difração de raios-X em altos ângulos (WAXD), com geometria parafocal Bragg-Bretano (rotação θ - 2θ acoplados).

A determinação da cristalinidade, para todos os grupos de avaliação, foi obtida a partir da análise dos difratogramas resultantes, utilizando-se da EQ.10, onde a área das reflexões cristalinas é dividida pelas áreas correspondentes a integração dos picos de difração para o espalhamento amorfo e cristalino. A deconvolução dos picos dos difratogramas foi realizada por software utilizando-se funções gaussianas.

$$W(\%) = \frac{\text{área dos picos cristalinos}}{\text{área de todo o espectro}} \quad \text{EQ.(9)}$$

3.3.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica foi realizada em todos os grupos de avaliação através de ensaios de microdureza Vickers, tração, impacto e fadiga empregando a microscopia eletrônica de varredura com a finalidade de avaliar as superfícies de fratura das amostras obtidas nos ensaios mecânicos de tração e impacto, além das alterações produzidas em função da exposição à radiação UV.

3.3.2.1. MICROINDENTAÇÃO VICKERS

O ensaio de microdureza foi realizado em um Microdurômetro marca Shimadzu com penetrador piramidal de base quadrada de diamante com ângulo de 136° , nos corpos de prova de cada condição para avaliar a dureza superficial, segundo a norma ASTM E384-11. Utilizou-se uma carga de 0,05 Kgf durante 30 segundos. A FIG. 3.5 apresenta o formato do micro endentador e de sua impressão.

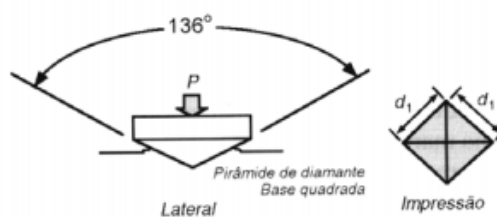


FIG. 3.5: Formato do penetrador vickers, mostrando ângulo de 136° entre as faces opostas, e a impressão residual da endentação, com suas diagonais (GARCIA, 2000).

Foram realizadas 5 impressões na superfície dos corpos de prova, cada um segundo seu grupo de avaliação, calculando-se um valor médio de microdureza para cada grupo.

3.3.2.2. ENSAIO DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas foram determinadas a temperatura ambiente em uma máquina de ensaios universal marca Instron, modelo 5969. Os corpos de prova retirados longitudinalmente a direção de extrusão, do tipo I, foram obtidos por usinagem mecânica e ensaiados segundo a norma ASTM D638-14. A velocidade de ensaio foi de 5 mm/min e foi calculado a média de cinco corpos de prova para cada condição. Determinando-se, para cada corpo de prova, o limite de resistência e o alongamento na ruptura. As curvas tensão-deformação foram produzidas com o auxílio do software do equipamento utilizado.

3.3.2.3. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

Foi avaliado o comportamento sob impacto charpy do poliestireno antes e após a radiação, na temperatura ambiente, em uma máquina de ensaios de impacto marca Pantech, modelo charpy/izod 25J, capacidade de 7,5J, segundo a norma ASTM D6110. Foram utilizados 5 (cinco) corpos de prova sem entalhe com dimensões de 127x12x6 mm, obtidos a partir de usinagem mecânica, para cada condição.

A energia específica (J/m^2), considerada igual a energia absorvida no impacto foi determinada, para os corpos de prova sem o entalhe através de sua divisão pela seção transversal dos mesmos.

3.3.2.4. ENSAIO DE FADIGA

As amostras de poliestireno na condição de como recebida e irradiadas, foram submetidas, a temperatura ambiente, a ensaios de fadiga do tipo tração-tração. A carga inicial empregada para execução deste ensaio foi baseada no limite de escoamento do poliestireno como recebido utilizando o valor de carga médio de 0,8kN correspondente a aproximadamente 50% da força do limite de escoamento.

Este método de ensaio foi realizado à temperatura ambiente, utilizando uma frequência de 5 Hz, amplitude entre as forças de $\pm 0,3$ kN; em um equipamento de ensaios universal INSTRON, modelo 8874 e a geometria dos corpos-de-prova foi a mesma empregada nos ensaios de tração adotando-se a norma ASTM D3479.

3.3.3. MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Com a finalidade de comparar os resultados obtidos por microdureza, tração e impacto, a ferramenta de análise de variância (ANOVA) foi aplicada. A mesma permite a investigação de diferenças significativas entre os grupos avaliados com 95% de confiança.

Complementando o estudo de ANOVA, o teste de comparação de médias Tukey também foi empregado. Ele avalia a magnitude das diferenças significativas dos tratamentos obtidos por ANOVA.

3.3.4. CARACTERIZAÇÃO VISUAL E MICROSCÓPICA

A caracterização visual e microscópica do poliestireno foi realizada, com o objetivo de determinar os mecanismos de fratura que atuaram nos ensaios mecânicos. Em ambas, o PS foi caracterizado antes e após a irradiação UV.

3.3.4.1. EXAME VISUAL

O exame visual do PS foi realizado a olho nu, com o intuito de identificar, através da observação da superfície do material, a ocorrência de possíveis mudanças nos aspectos macroscópicos e na coloração do PS resultantes de alterações causadas pela sua exposição à radiação UV.

3.3.4.2. EXAME FRATOGRÁFICO

O exame fratoográfico foi executado em um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM 5800LV, utilizando-se energia do feixe de elétrons de 15 e 30 kV, observando-se a topografia das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração e impacto, antes e após irradiação. As amostras foram previamente recobertas com platina, em uma câmara de vácuo, sem nenhuma preparação adicional. O exame teve por finalidade verificar a ocorrência ou não de mudanças no comportamento mecânico, em virtude de sua exposição à radiação UV. Como estudo preliminar, a correlacionando dos resultados dos ensaios mecânicos com a morfologia de fratura do material foi realizada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. AVALIAÇÃO QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

4.1.1. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR

São apresentadas individualmente no APÊNDICE 1 os cromatogramas (curvas de retenção) do poliestireno de amostras retiradas da superfície e da região central das placas como recebida e irradiadas de uma única amostra para cada grupo de avaliação.

A massa molecular ponderal média (\overline{M}_w) e a polidispersão ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$), calculados a partir das curvas GPC das amostras do poliestireno, da região central e superfície da placa, antes e após irradiação ultravioleta, estão apresentados na TAB.4.1. E 4.2, respectivamente.

TAB. 4.1: Massa molecular médio e polidispersão do centro do poliestireno, antes e após irradiação UV.

Grupo de Avaliação	Massa molecular média ponderal (\overline{M}_w) (10³ g/mol)	Polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)
G1	270	1,71
G2	289	1,61
G3	254	1,78
G4	248	2,02

TAB. 4.2: Massa molecular média e polidispersão da superfície do poliestireno, antes e após irradiação UV.

Grupo de Avaliação	Massa molecular média ponderal (\overline{M}_w) (10^3 g/mol)	Polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)
G1	284	1,75
G2	271	1,87
G3	268	1,84
G4	248	1,69

Estes valores podem ser observados na FIG.4.1 e FIG. 4.2, respectivamente.

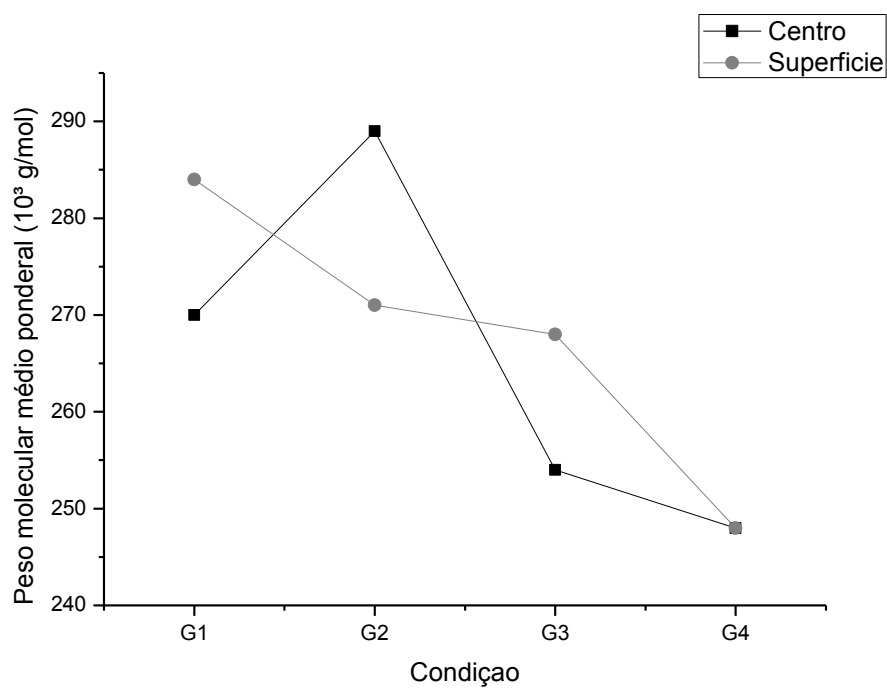


FIG. 4.1: Massa molecular média numérica e ponderal do poliestireno, antes e após irradiação ultravioleta do centro das amostras.

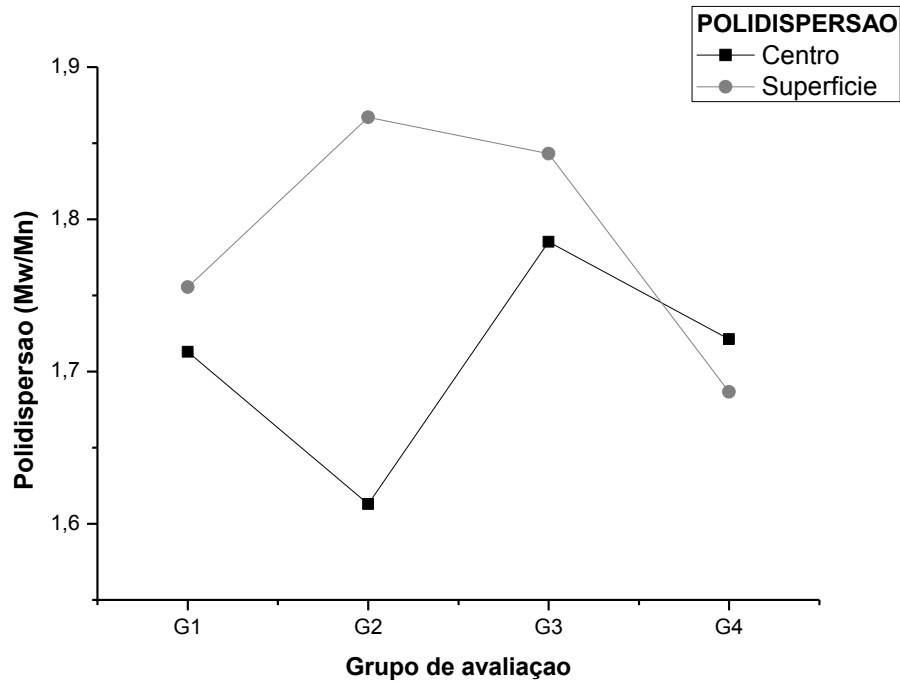


FIG. 4.2: Polidispersão do poliestireno, antes e após irradiação ultravioleta da superfície e do centro das amostras.

Observa-se que a radiação ultravioleta, nos tempos de exposição estudados, produz na superfície do poliestireno uma redução da massa molecular, respectivamente, de 5%, 6% e 13%, com o aumento do tempo de exposição. Este comportamento também foi verificado por outros pesquisadores (REMILI, 2009).

Comportamento similar é observado na região central das placas, exceto para o tempo de exposição de 168 horas onde o material apresentou um aumento de 7% na massa molecular ponderal média e uma redução de 6% da polidispersão. Este comportamento possivelmente está relacionado ao efeito de difusão do oxigênio e atenuação da radiação ultravioleta sobre a superfície polimérica, resultando em uma degradação heterogênea (GIROIS, 1995; BABAGHAYOU, 2016).

Ambas as curvas não apresentam tendência de estabilidade, sugerindo que tempos maiores de exposição acarretariam em menores massas moleculares.

Adicionalmente, verifica-se que a polidispersão na superfície das placas em tempos de exposição de 168 e 336 horas, bem como na região central das mesmas

em 366 e 575 horas é maior no material irradiado demonstrando que está radiação produz um material com menor uniformidade. Observa-se desta forma que este comportamento não apresenta uma tendência clara quanto à uniformidade da massa molecular nestes tempos de exposição estudados.

Verifica-se desta forma que a radiação ultravioleta produz redução na massa molecular nos tempos de exposição estudados.

4.1.2. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

A variação do grau de reticulação do material estudado, expresso como percentual de gel, em função do tempo de exposição do poliestireno à radiação ultravioleta está apresentada na TAB. 4.3. Verifica-se que o grau de reticulação, nos tempos de exposição estudados, não apontou mudanças significativas, tendo em vista que a variação dos valores ocorre abaixo de 0,5% (SOUSA, 2006).

TAB. 4.3: Grau de reticulação do poliestireno, antes e após irradiação.

GRUPO DE AVALIAÇÃO	TEOR DE GEL (%)
G1	0,26 ± 0,14
G2	0,13 ± 0,12
G3	0,37 ± 0,08
G4	0,42 ± 0,12

Pelo apresentado, pode se verificar que o material como recebido possui um baixo grau de reticulação bem como a radiação ultravioleta não afeta de maneira significativa o grau de reticulação no poliestireno nos tempos de exposição estudados.

4.1.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A FIG 4.3 apresenta os espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho das amostras de poliestireno retiradas da região central das placas antes e após radiação ultravioleta. Observa-se bandas de absorção na região de 3100-2800 cm^{-1} características da deformação axial do grupo C–H, bandas de deformação axial do grupo C=C em 1507 e 1496 cm^{-1} , bem como bandas que caracterizam a deformação angular do grupo CH₂ em 1452 e 1375 cm^{-1} , além das bandas que caracterizam, em 760 e 698 cm^{-1} , a deformação angular do grupo CH no anel aromático. A banda referente à deformação axial também do grupo CH no anel aromático se apresenta em 539 cm^{-1} (BOTAN, *et al*; 2011). O APÊNDICE 2 apresenta os espectros, de todos os grupos de avaliação.

As similaridades dos espectros e as bandas identificadas sugerem que não ocorreram mudanças na estrutura molecular no interior das amostras.

A FIG.4.4 apresenta os espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho das amostras de poliestireno retiradas da região superficial das placas antes e após radiação ultravioleta.

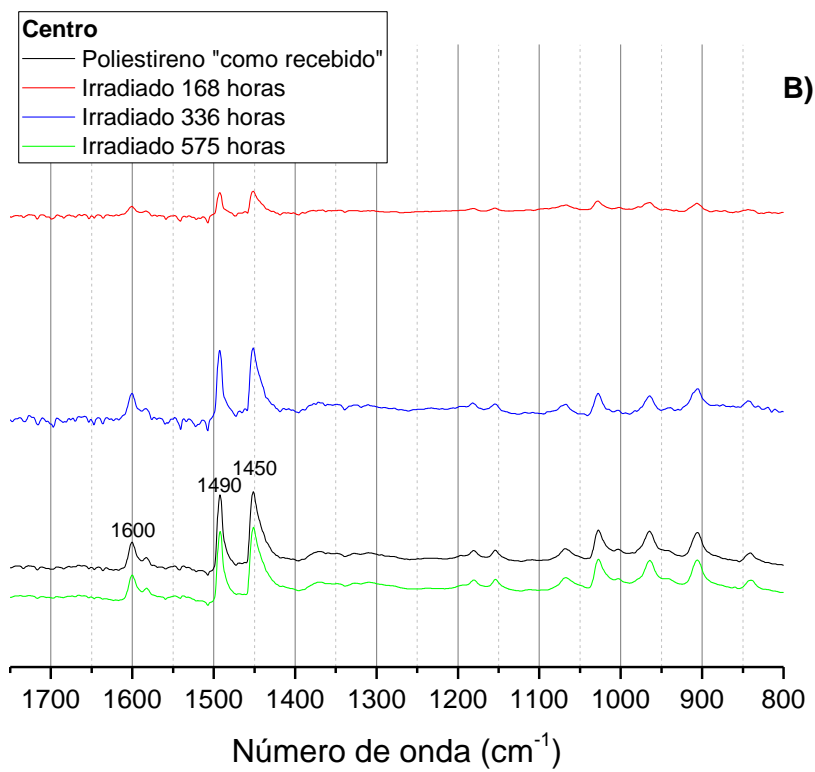
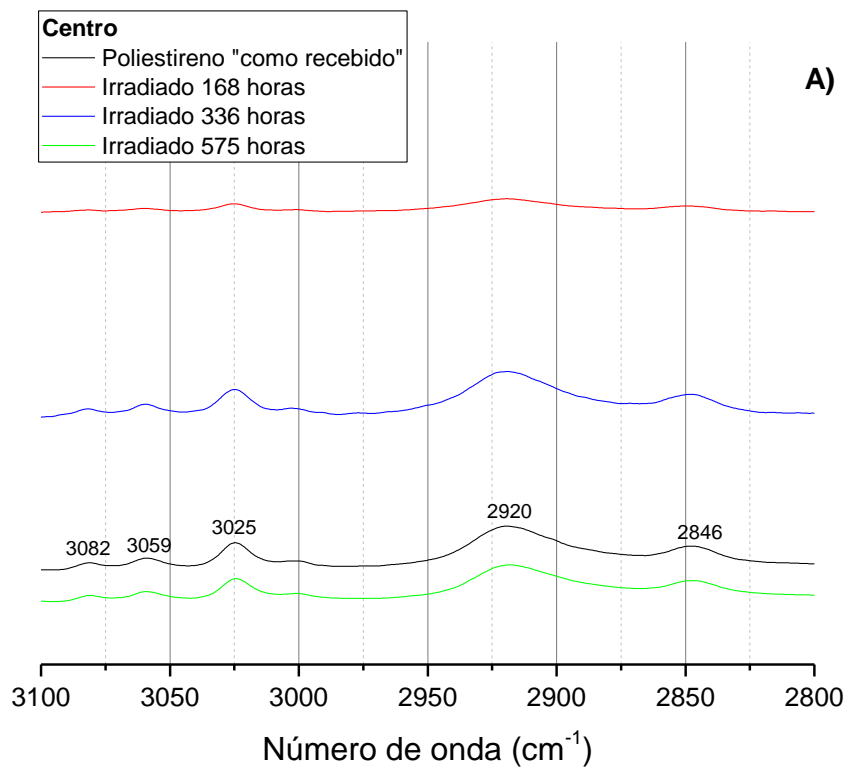


FIG. 4.3: Espectros na região do infravermelho da região central das amostras como recebidas e irradiadas: A) 3100 – 2800 cm^{-1} e B) 1700 – 800 cm^{-1} .

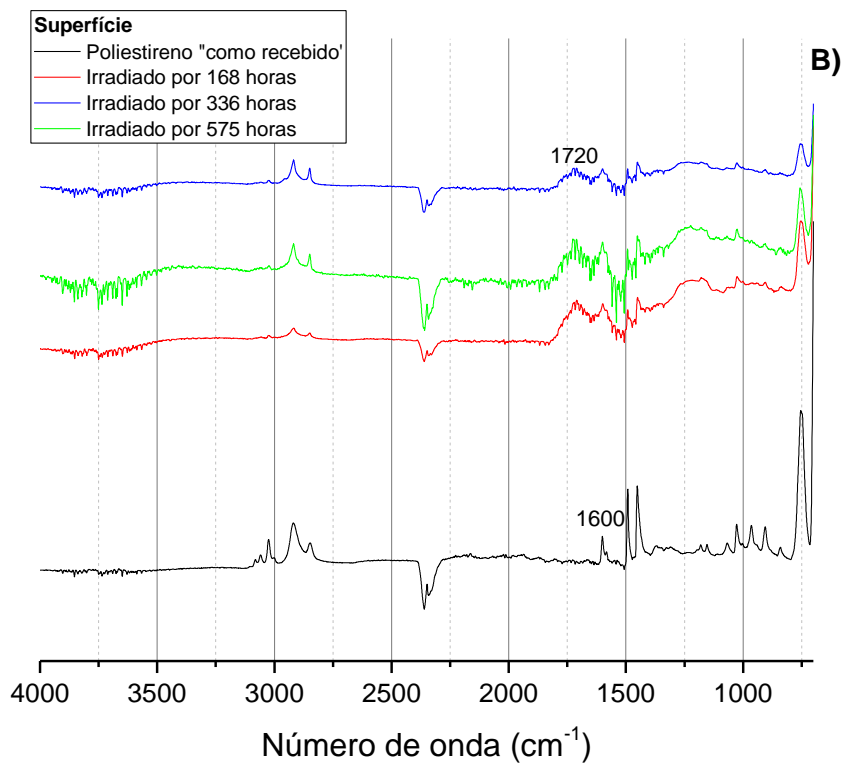
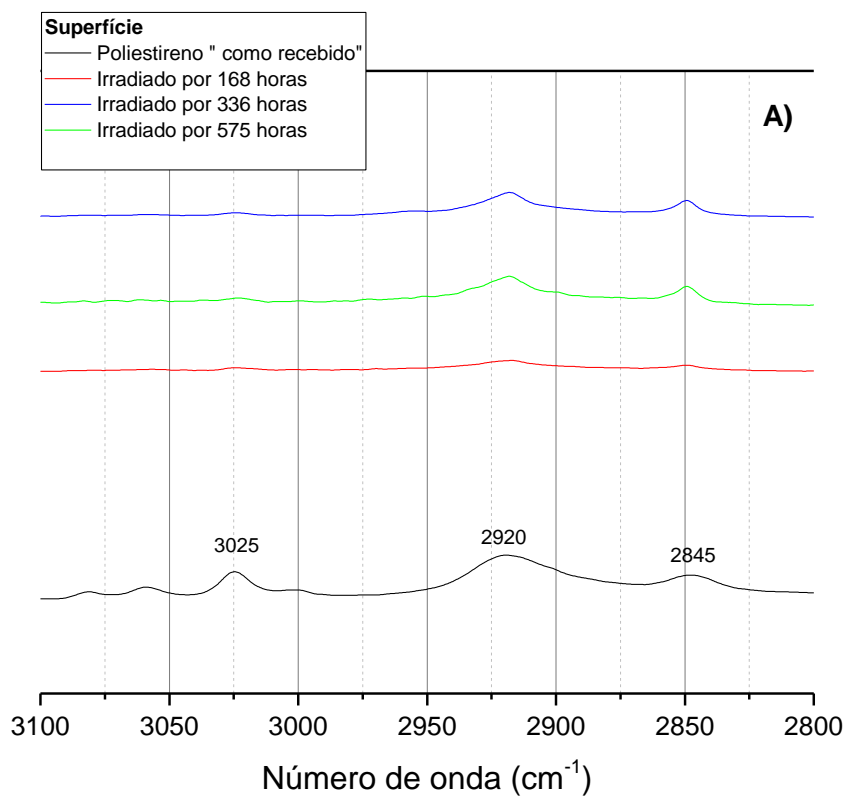


FIG. 4.4: Espectros na região do infravermelho da superfície dos grupos de avaliação de I à IV: A) 3100 – 2800 cm^{-1} e B) 4000 – 500 cm^{-1} .

Observa-se nesta figura o aparecimento da banda característica da carbonila (1720 cm^{-1}) nos espectros dos materiais irradiados.

A degradação oxidativa do poliestireno, antes e após irradiação, foi avaliada por meio do índice de oxidação (IO). A TAB. 4.4 apresenta o índice de oxidação para o material antes e após irradiação.

TAB. 4.4: Índice de oxidação, antes e após irradiação.

Condição	1720 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	Índice de Oxidação
“Como recebido”	0,09	0,14	0,64
Irradiado por 168 horas	0,59	0,59	1,00
Irradiado por 336 horas	0,85	0,85	1,00
Irradiado por 575 horas	0,71	0,71	1,00

Observa-se um acréscimo de aproximadamente 56% no índice de oxidação das amostras irradiadas, sugerindo a modificação da estrutura do polímero como recebido, com o surgimento de possíveis compostos carbonilados (cetonas e aldeídos) (MYLLARI, et al 2015; REMILI, et al 2009; CELINA, et al 1997).

4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Através da análise termogravimétrica procurou-se avaliar a estabilidade térmica do poliestireno, em função dos tempos de exposição à radiação ultravioleta. A FIG. 4.5 apresenta uma curva termogravimétrica característica do poliestireno na condição de como recebido. No APÊNDICE 3 são apresentadas as curvas termogravimétricas dos grupos de avaliação irradiados.

A TAB. 4.5 apresenta a temperatura de início da decomposição (“onset”) do poliestireno determinada através das curvas termogravimétricas, para cada condição do PS.

TAB. 4.5: Temperatura de início da decomposição dos grupos de avaliação, do centro e da superfície.

Grupo de avaliação	Temperatura de início da degradação (°C)	
	Centro	Superfície
G1	350	350
G2	345	353
G3	353	350
G4	355	350

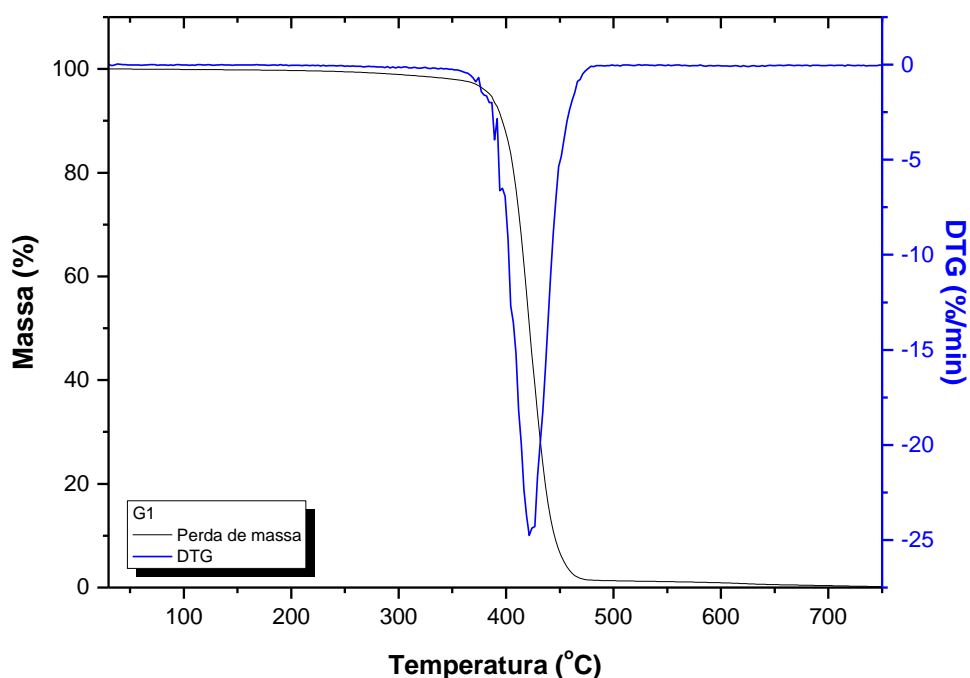


FIG. 4.5: Curva termogravimétrica do poliestireno “como recebido” (G1).

Observa-se que a temperatura de início de decomposição não apresenta variações expressivas com a exposição do poliestireno à radiação ultravioleta, indicando que a irradiação não comprometeu a estabilidade térmica do polímero (RAMANI, 2000).

4.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

O efeito no comportamento térmico do poliestireno exposto a radiação ultravioleta foi avaliado através da temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e grau de cristalinidade do material antes e após irradiação. As curvas calorimétricas dos grupos de avaliação estão apresentadas no APÊNDICE 4, onde observa-se que a forma e a posição das endotermas de fusão são modificadas pela irradiação como apresentado na FIG 4.6. A TAB. 4.6 apresenta as propriedades térmicas do poliestireno, antes e após irradiação, na região superficial das placas.

TAB. 4.6: Propriedades térmicas do poliestireno, antes e após irradiação da superfície.

Grupo de avaliação	ΔH_m (J/g)	T_m (°C) Onset	T_g (°C) Mid	X_c (%)
G1	4,44	191,4	101,7	5,17
G2	28,93	170,2	102,6	33,64
G3	16,31	169,4	102,4	18,97
G4	19,7	208,2	101,7	22,91

Como observado na FIG. 4.6 as endotermas apresentam uma tendência de alargamento com o aumento do tempo de exposição. Este comportamento sugere um aumento na distribuição do tamanho dos cristalitos.

Observa-se que as temperaturas de fusão cristalina (T_m) (condição G2 e G3) diminuíram após a degradação, provavelmente devido às cisões moleculares ocorridas, diminuindo a massa molecular, como observado no ensaio de determinação de massa molecular (FERNANDES, et al 2012). Entretanto para o tempo de exposição de 575 horas a T_m ultrapassou o valor do material como recebido, provavelmente devido ao processo de fotodegradação, originando cristais maiores e conseqüentemente maior T_m (OLIVEIRA, et al 2013; RATHI, et al 2008).

Observa-se ainda que o grau de cristalinidade do material irradiado aumentou, como esperado (FERNADES, 2009).

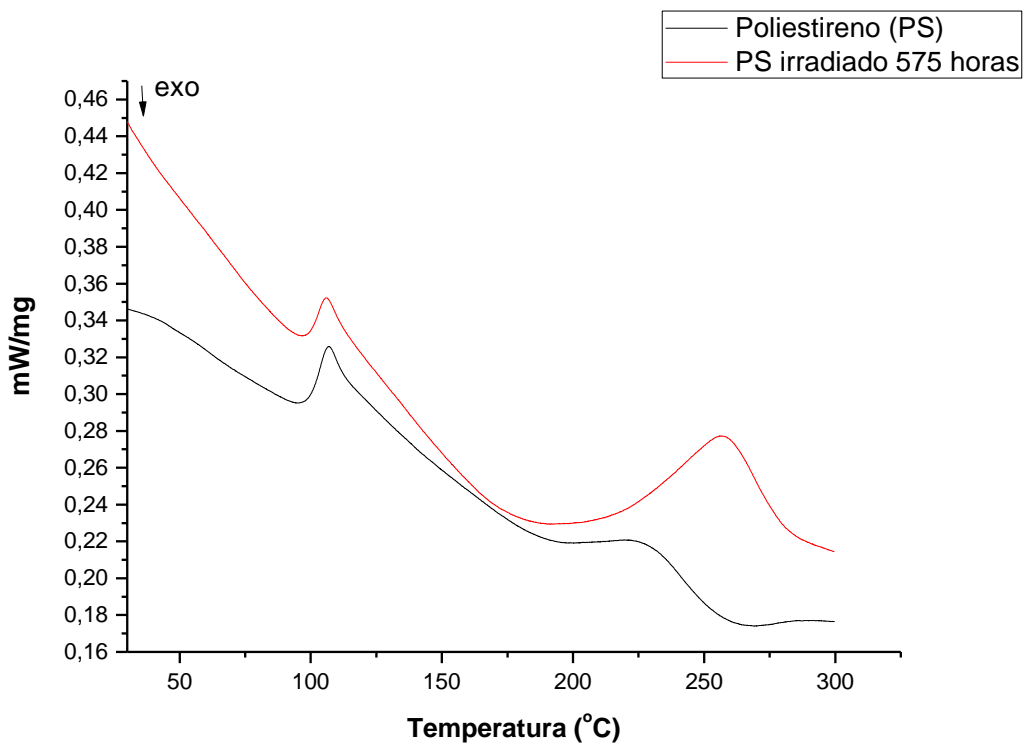


FIG. 4.6: Curvas de DSC características do poliestireno como recebido e irradiado por 575 horas.

A temperatura de transição vítrea não apresentou mudança significativa após a degradação. Esperava-se que a diminuição da massa molecular reduzisse o valor da temperatura de transição vítrea, entretanto este efeito não foi observado. Este comportamento pode estar relacionado aos grupos polares (aldeídos/cetonas) que surgiram da oxidação nos pontos de cisão das cadeias, conforme verificado no FTIR, sugerindo um aumento nas forças intermoleculares da região amorfa e conseqüentemente dificultando a mobilidade desta região o que provavelmente anulou o efeito da diminuição na massa molecular (CANEVAROLO, 2006).

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas do poliestireno, antes e após irradiação ultravioleta, estão apresentados no APÊNDICE 5.

A FIG. 4.7 apresenta o difratograma do poliestireno, na condição de “como recebido”. Verifica-se a ocorrência de 2 halos amorfos correspondentes ao poliestireno, conforme observado na literatura (BOTAN, *et al* 2011). E a ocorrência de picos em 27,5; 36,1; 41,3 e 54,4° de uma célula unitária tetragonal, com reflexões correspondentes aos planos cristalinos (110), (101), (111) e (211), respectivamente, característicos do dióxido de titânio (rutilo), indicando que o material foi aditivado. (ALVES, *et al* 2000; LU, *et al* 2013; CANO, *et al* 2013).

A FIG 4.8 apresenta os difratogramas obtidos através da caracterização por raios-X dos grupos de avaliação. Apesar da semelhança dos difratogramas, observa-se que houve ligeiras mudanças na posição (reflexão) dos picos e alteração nas intensidades dos mesmos, sugerindo que a estrutura do poliestireno foi influenciada pela radiação ultravioleta.

A TAB 4.7 apresenta o grau de cristalização, calculado a partir destes difratogramas, do material como recebido e irradiado.

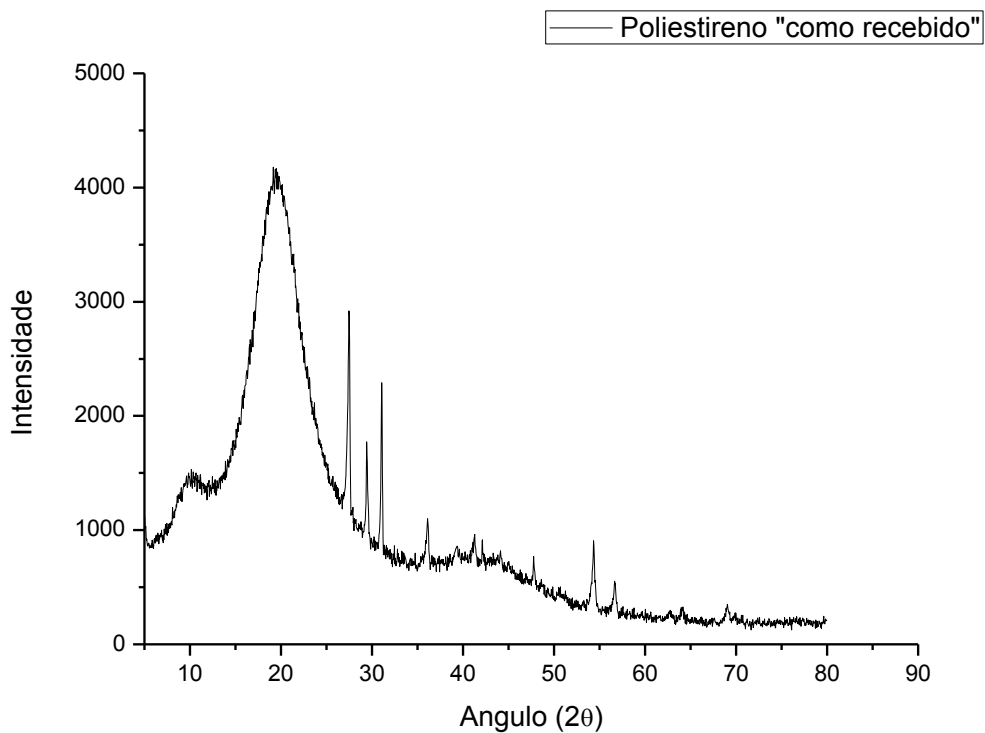


FIG. 4.7: Difratogramas de raios-X do poliestireno na condição “como recebido”.

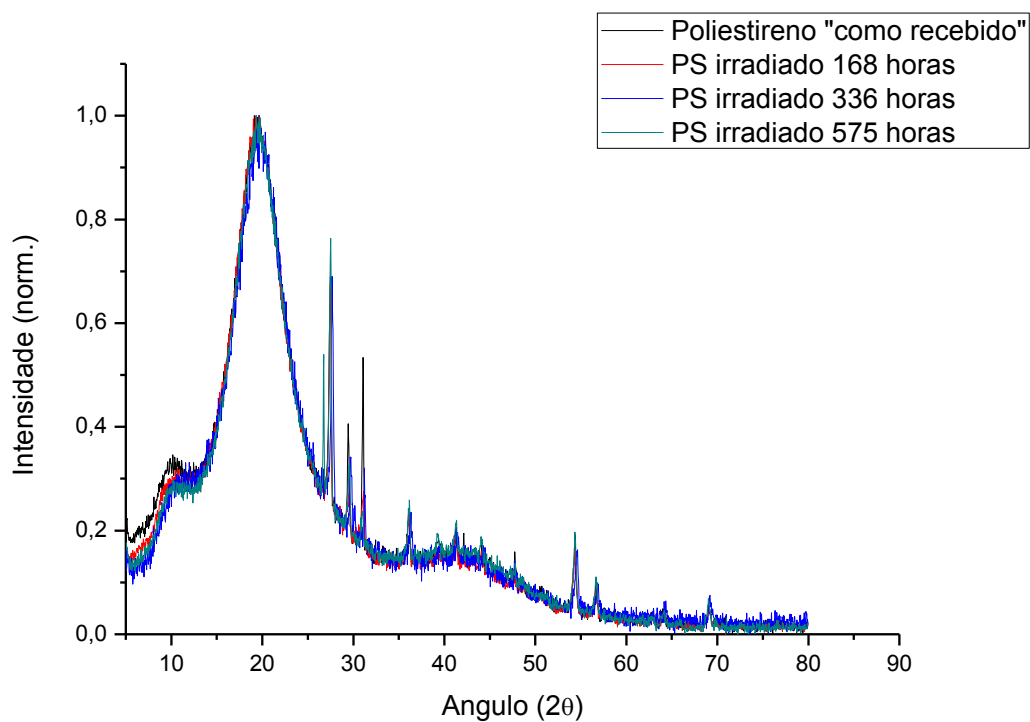


FIG. 4.8: Superposição dos difratogramas de raios-X (DR-X) do poliestireno, antes e após exposição à radiação UV.

TAB. 4.7: Grau de cristalinidade por DRX e DSC do poliestireno, antes e após irradiação UV.

CONDIÇÃO	GRAU DE CRISTALINIDADE (%)	
	DRX	DSC (Superfície)
Poliestireno “como recebido”	29,89	5,17
Irradiado por 168 horas	35,52	33,64
Irradiado por 336 horas	39,16	18,97
Irradiado por 575 horas	33,86	22,91

Observa-se que o grau de cristalinidade do material irradiado aumenta com relação ao material como recebido, confirmando o resultado obtido no ensaio de DSC (ZHANG, et al 2003; JANG, 2005).

4.5. AVALIAÇÃO QUANTO AO COMPORTAMENTO MECÂNICO

O comportamento mecânico foi avaliado por meio de ensaios de microdureza Vickers, tração, impacto charpy e fadiga, complementados pela análise das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.5.1. ENSAIO DE DUREZA POR MICRODUREZA VICKERS

Foram realizadas cinco endentações, sequenciais, na superfície de cada corpo de prova, totalizando 25 microendentações.

A TAB. 4.8 e a FIG. 4.9 apresentam os valores médios de dureza Vickers da superfície dos CP's, para cada condição. Os resultados individuais de microdureza

vickers, de cada corpo de prova ensaiado, antes e após irradiação, estão apresentados no APÊNDICE 6.

TAB. 4.8: Valor médio de dureza vickers, para cada grupo de avaliação e suas respectivas propriedades físico-químicas.

CONDIÇÃO	MICRODUREZA SUPERFÍCIE (HV)
G1	9,90±0,93
G2	22,70±1,00
G3	22,86±0,53
G4	23,36±0,38

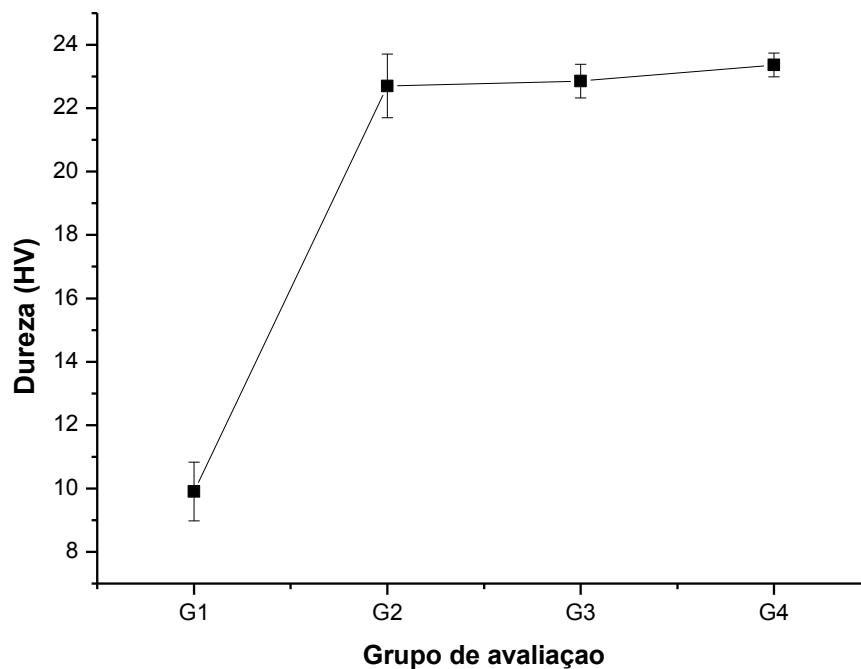


FIG. 4.9: Resultados de dureza, nas configurações ensaiadas, na superfície da placa, em função do tempo de exposição.

Observa-se um aumento de aproximadamente 130% na dureza superficial dos materiais irradiados comparados ao material como recebido, quando degradados pelos tempos expostos neste trabalho.

Os ensaios de microdureza mostraram que os dados amostrais tiveram uma distribuição normal e homogênea ao longo da superfície dos corpos de prova, o que possibilitou a utilização da Análise de Variância (APÊNDICE 6). Os resultados dessa análise mostraram haver diferença estatisticamente significativa para as condições avaliadas.

O resultado do teste de Tukey para os grupos de avaliação no ensaio de microdureza vickers apontou que a média de dureza para os grupos de avaliação foi maior com diferença estatística significativa para o material em todas as condições irradiadas quando comparados a condição de “como recebido”. Entretanto, os grupos irradiados, G2, G3 e G4 apresentaram valores, estatisticamente, similares entre si, sugerindo uma saturação da degradação superficial deste material.

O aumento da dureza dos materiais irradiados está relacionado a diminuição da massa molecular bem como o aumento do grau de cristalinidade, como observado nos ensaios de determinação da massa molecular e do grau de cristalinidade (DSC e DRX) (RAMANI,2000).

4.5.2. ENSAIO DE TRAÇÃO

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados em tração, limite de resistência e alongamento na ruptura, referentes ao poliestireno antes e após irradiação, estão apresentados na TAB. 4.9 e no APÊNDICE 7. A FIG. 4.10 apresenta as curvas tensão-deformação para cada grupo de avaliação.

TAB. 4.9: Limite de resistência, alongamento do poliestireno e propriedades físico-químicas, antes e após a irradiação.

Grupo de avaliação	Limite de resistência (Mpa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)	Microdureza Superfície (HV)
G1	24,23±0,61	0,22 ± 0,06	9,90±0,93
G2	25,33±0,21	0,08 ± 0,03	22,70±1,00
G3	25,72±0,56	0,07 ± 0,03	22,86±0,53
G4	25,72±0,23	0,06± 0,01	23,36±0,38

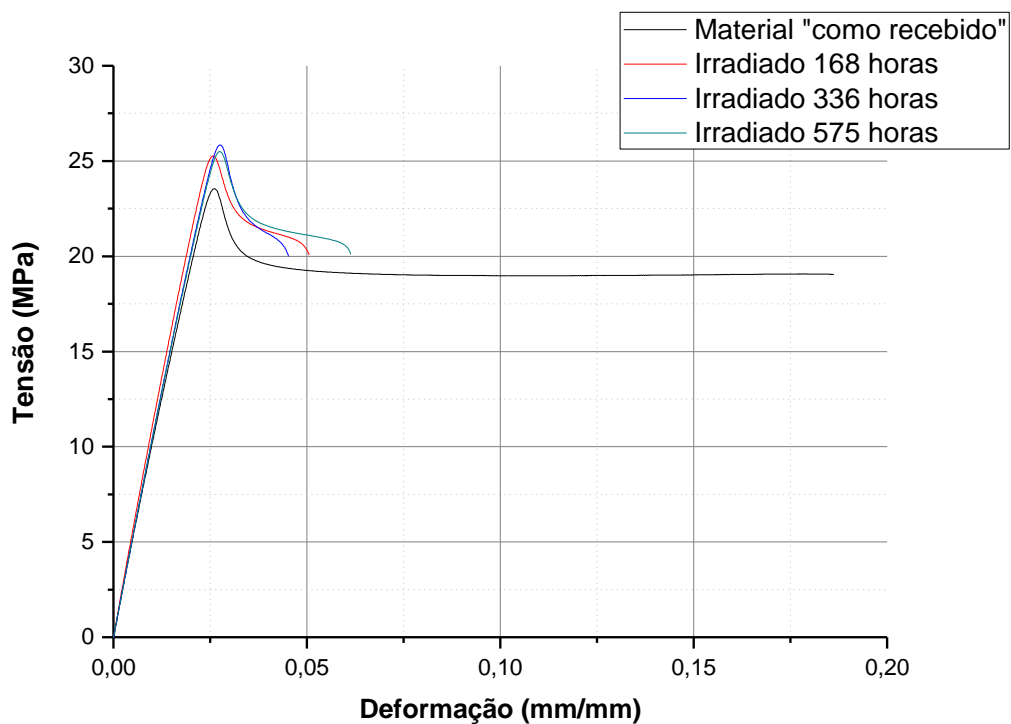


FIG. 4.10: Curvas tensão-deformação em tração dos grupos de avaliação.

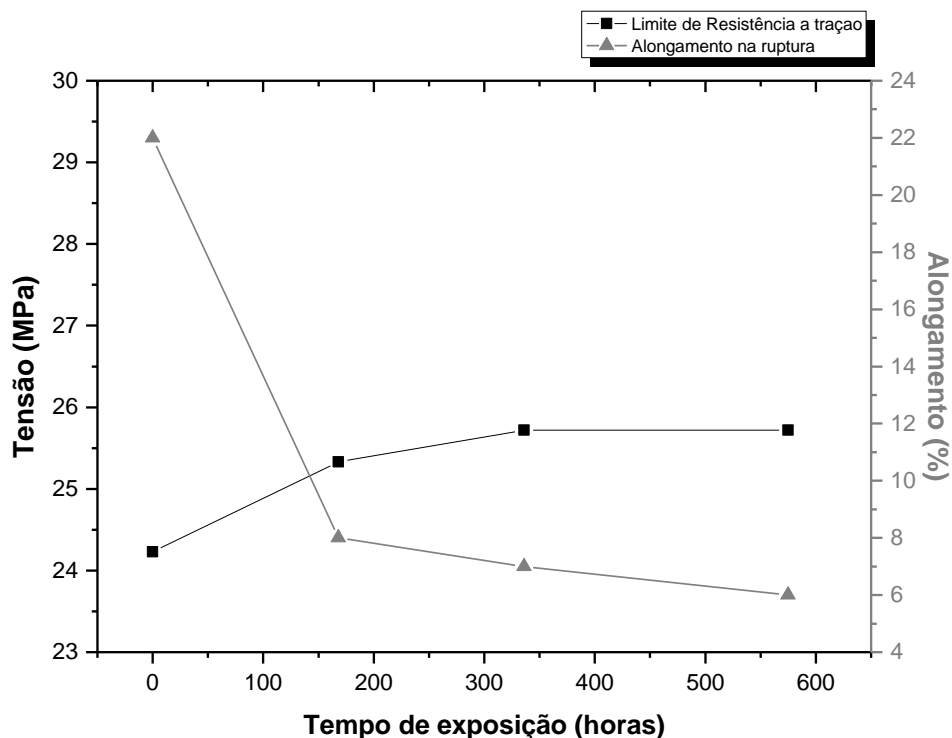


FIG. 4.11: Propriedades em tração, limite de resistência e alongamento na ruptura, em função do tempo de exposição.

Observa-se que o material irradiado apresentou um pequeno aumento no limite de resistência de aproximadamente 4% (G2) e 6% (G3 e G4), porém uma acentuada diminuição no alongamento na fratura de cerca de 64% (G2), 68% (G3) e 73% (G4). Este comportamento de fragilização do material irradiado está em acordo com a diminuição da massa molecular e com o aumento do grau de cristalinidade apresentada pelos materiais irradiados, bem como com o comportamento de dureza superficial apresentado pelos mesmos (FERNANDES, et al 2012; JANG, et al 2005; OLIANI, et al 2009).

O resultado do teste de Tukey para o alongamento na ruptura e para o limite de resistência a tração apontou que a média para os grupos de avaliação foi menor, para o alongamento e maior para o LRT com diferença estatística significativa para o material em todas as condições irradiadas quando comparados a condição de “como recebido”. Entretanto, os grupos irradiados, G2, G3 e G4 apresentaram valores, estatisticamente, similares entre si.

4.5.3. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

O APÊNDICE 8 apresenta os resultados individuais do ensaio de impacto, energia absorvida e resistência ao impacto, referentes ao poliestireno, antes e após irradiação. As médias da resistência ao impacto, determinadas para cada grupo de avaliação, estão apresentadas na TAB 4.10 e na FIG.4.12.

TAB. 4.10: Resistência ao impacto do poliestireno, para cada grupo de avaliação

Grupo de avaliação	Resistência ao Impacto (kJ/m ²)	Microdureza Superfície (HV)
G1	30,48±2,21	9,90±0,93
G2	11,08±1,48	22,70±1,00
G3	11,04±1,18	22,86±0,53
G4	11,19±0,39	23,36±0,38

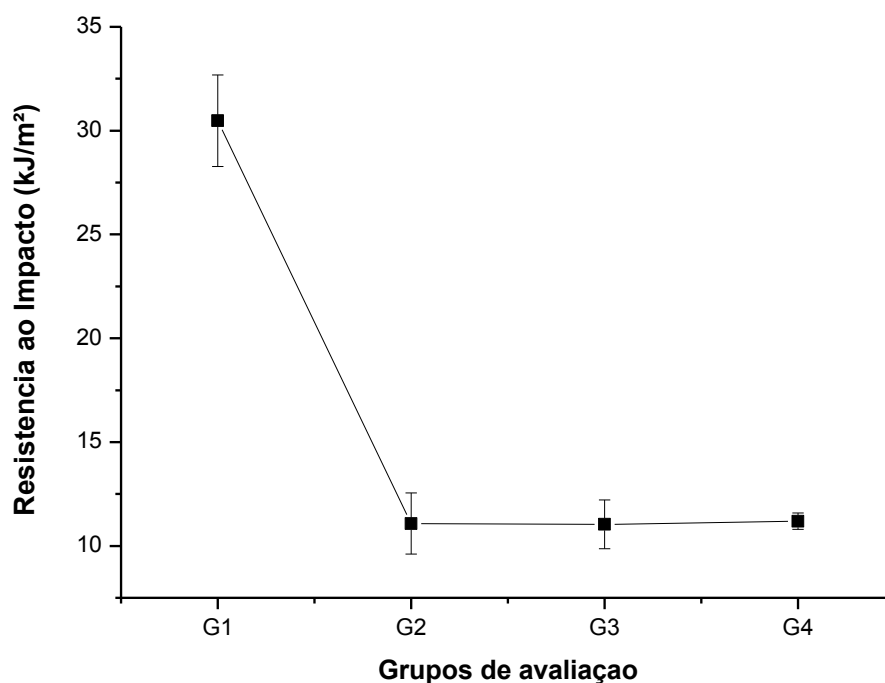


FIG. 4.12: Resultados da resistência ao impacto em função do tempo de exposição.

O comportamento sob impacto do material irradiado foi modificado em relação ao material como recebido. Os materiais irradiados apresentaram redução da energia específica em torno de 64%.

Este comportamento indica que, para todas as condições, o mecanismo de cisão das cadeias macromoleculares, seguido da redução da massa molecular e aumento do grau de cristalinidade do polímero, reduz a tenacidade do mesmo, como já observado pelo comportamento frágil do material no ensaio de tração, bem como o aumento da dureza dos materiais irradiados (Li, 2012).

O resultado do teste de Tukey para os grupos de avaliação no ensaio de resistência ao impacto apontou que a média de resistência para os grupos de avaliação foi menor com diferença estatística significativa para o material em todas as condições irradiadas quando comparados a condição de “como recebido”. Entretanto, os grupos irradiados, G2, G3 e G4 apresentaram valores, estatisticamente, similares entre si.

4.5.4. ENSAIO DE FADIGA

A TAB. 4.11 apresenta, para cada condição do poliestireno irradiado e como recebido, a média dos ciclos de fadiga até a ruptura. As curvas de Tensão x Número de ciclos dos corpos de prova ensaiados sob fadiga estão apresentadas no APÊNDICE 9 e seus respectivos corpos de prova fraturados no APÊNDICE 10. A FIG. 4.14 e 4.15 apresenta a curva característica do ensaio de fadiga, na condição como recebido, para variação de tensão e deformação.

TAB. 4.11: Valores médios de números de ciclos até a ruptura do poliestireno, antes e após a irradiação.

Condição	G1	G2	G3	G4
Nº de ciclos	39333±5620	4815±360	17578±1725	29488±7390

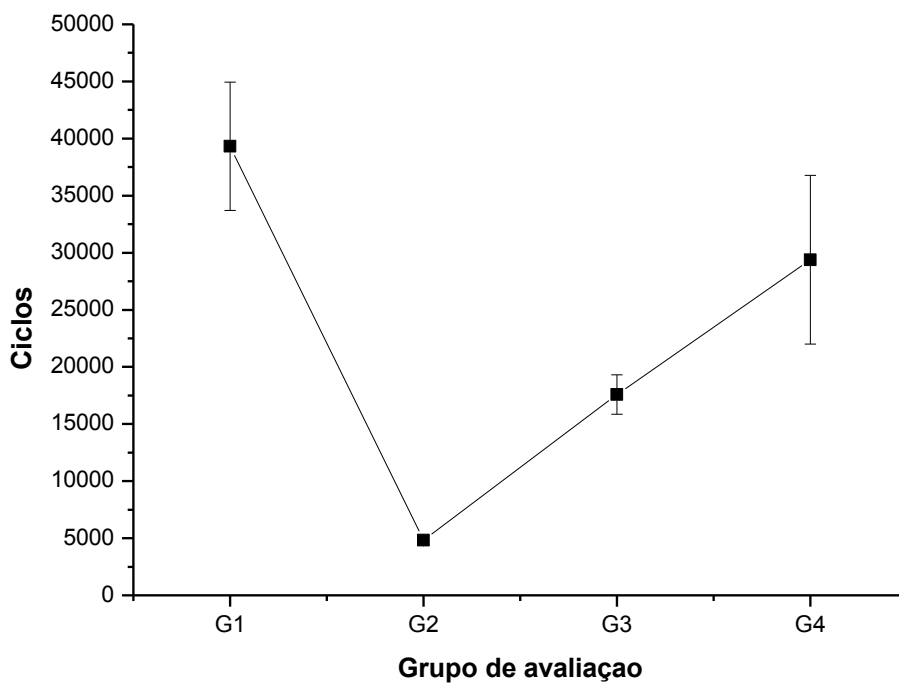


FIG. 4.13: Resultados dos ciclos em função do grupo de avaliação.

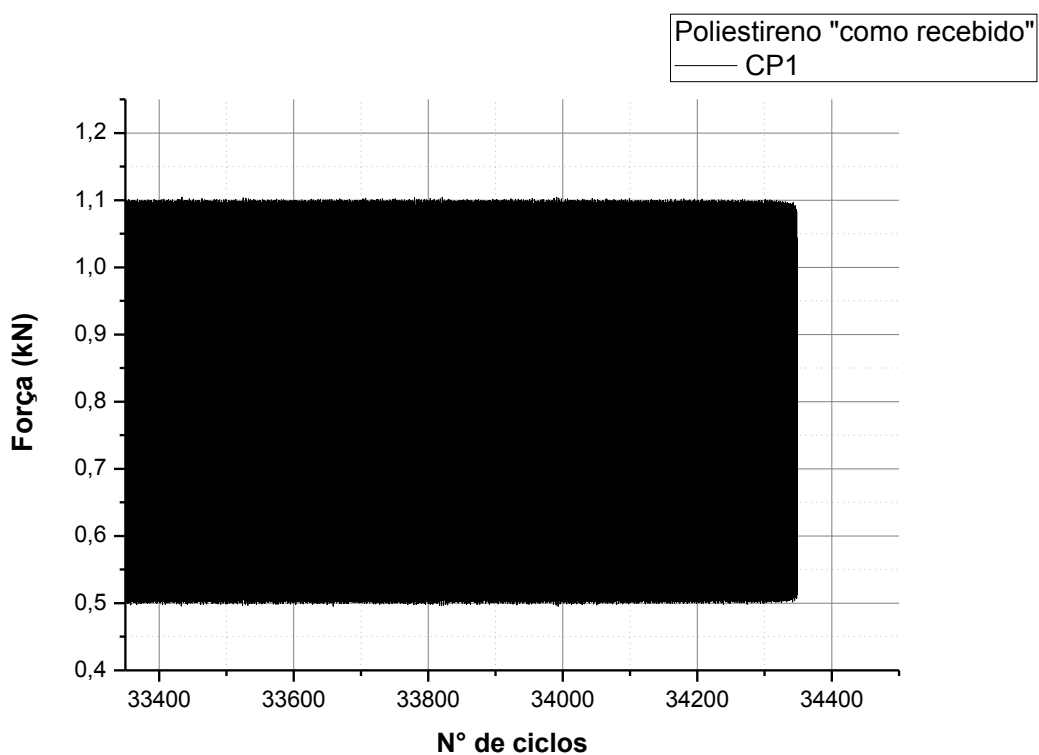


FIG. 4.14: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno CP 1.

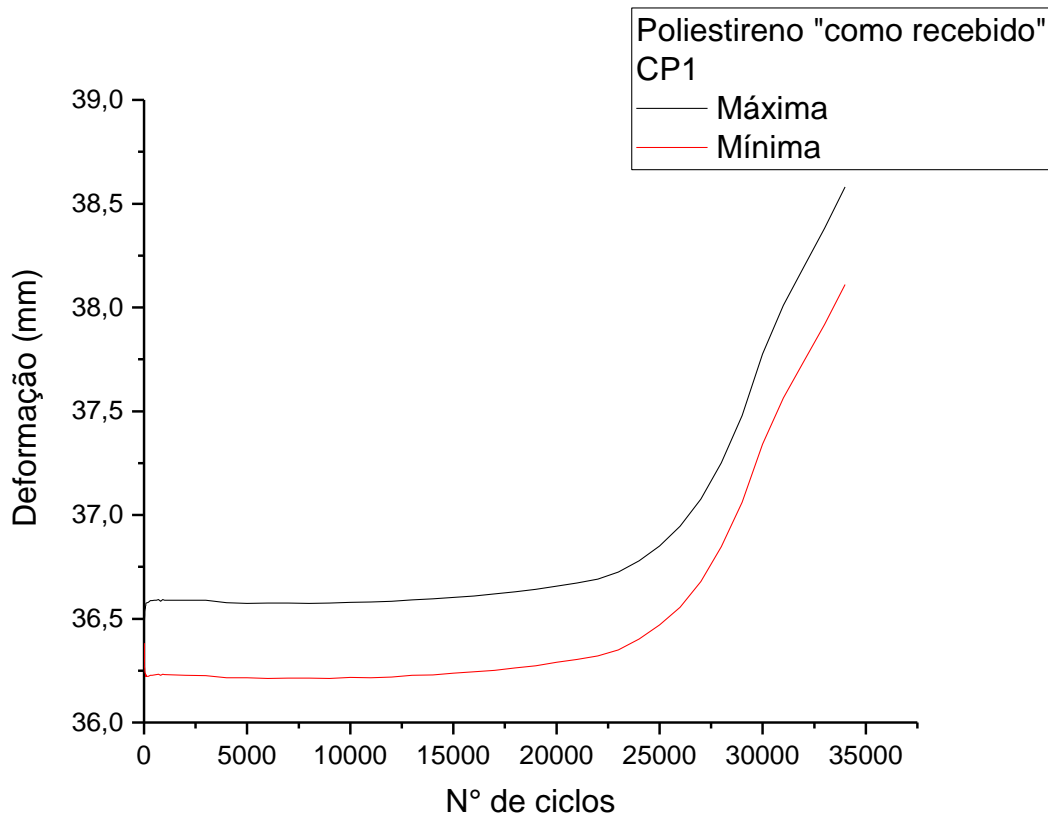


FIG. 4.15: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno CP 1.

Verifica-se que após 25000 ciclos o material inicia um processo de amolecimento, possivelmente devido a um aquecimento localizado, resultante da frequência utilizada e da baixa condutividade do material ensaiado. Entretanto não foi observada a variação da temperatura durante o ensaio, possivelmente devido à falta de sensibilidade do equipamento utilizado.

Observa-se que o tempo de vida útil dos materiais irradiados foram menores que o tempo de vida útil do material como recebido, 85% menor para G2, 55% menor para G3 e 25% menor para G4, concordando com a tendência de fragilização do material irradiado, como apresentado anteriormente (WARTY, et al 1978).

Observa-se também que a medida que o tempo de exposição à radiação ultravioleta aumenta, o tempo de vida útil também aumenta, apesar de menor do que o do material como recebido, possivelmente devido ao fato do comportamento sob fadiga estar muito intimamente relacionado as condições superficiais do corpo de

prova e da espessura de degradação no mesmo, variável está não medida neste trabalho.

Não foi possível aplicar o teste de Tukey para os grupos de avaliação no ensaio de fadiga, pois na avaliação do grupo G4 somente 2 corpos de prova foram considerados válidos, os demais romperam fora da seção útil e foram desconsiderados para o cálculo estatístico conforme estabelecido por norma.

4.6. ANÁLISE FRATOGRÁFICA

Os mecanismos de falha atuantes em cada ensaio, sob esforço mecânico, foram observados através da análise fratográfica das superfícies de fratura, fornecendo informações importantes para sua compreensão. A interpretação dos estágios de nucleação e propagação da fratura exige uma atenção aos aspectos topográficos.

Os mecanismos de fratura do poliestireno foram avaliados através de análise fratográfica de CP's ensaiados em tração e impacto, através de um exame visual e microscópico.

A FIG. 4.16 apresenta o aspecto macroscópico de corpos de prova do poliestireno mostrando, claramente, que a irradiação promoveu mudanças de coloração, demonstrando o efeito da radiação ultravioleta nos grupos cromóforos deste material.

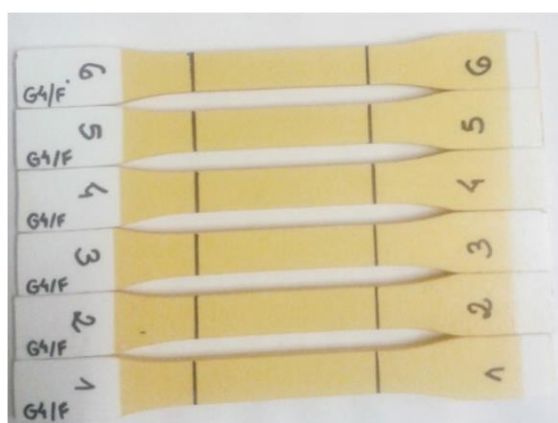


FIG. 4.16: Fotografias de corpos de prova de poliestireno irradiado por 575 horas.

Os corpos de prova, ensaiados em tração, do material “como recebido” apresentaram fratura normal, com as superfícies da seção transversal, geralmente, planas e com cantos retos. Os irradiados, em relação ao como recebido, apresentaram menor alongamento na ruptura quanto maior o tempo de exposição, corroborando com os resultados obtidos no ensaio de tração.

As FIG. 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 apresentam as micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados sob tração, do poliestireno, para cada grupo de avaliação. Verifica-se que em todos os corpos de prova apresenta-se uma morfologia típica de fratura. Há similaridades entre as superfícies avaliadas, pois observa-se que a origem da fratura se deu na superfície, como indicado pelas setas.

O poliestireno como recebido, apresenta topografia de um material com alguma ductilidade, indicado pela rugosidade superficial que se desenvolve na direção de propagação da trinca. Para os grupos de avaliação expostos a radiação ultravioleta, observa-se uma modificação na topografia, indicada pela superfície de fratura mais plana com pouca presença de rasgamento, característico de um material com comportamento de fratura frágil.

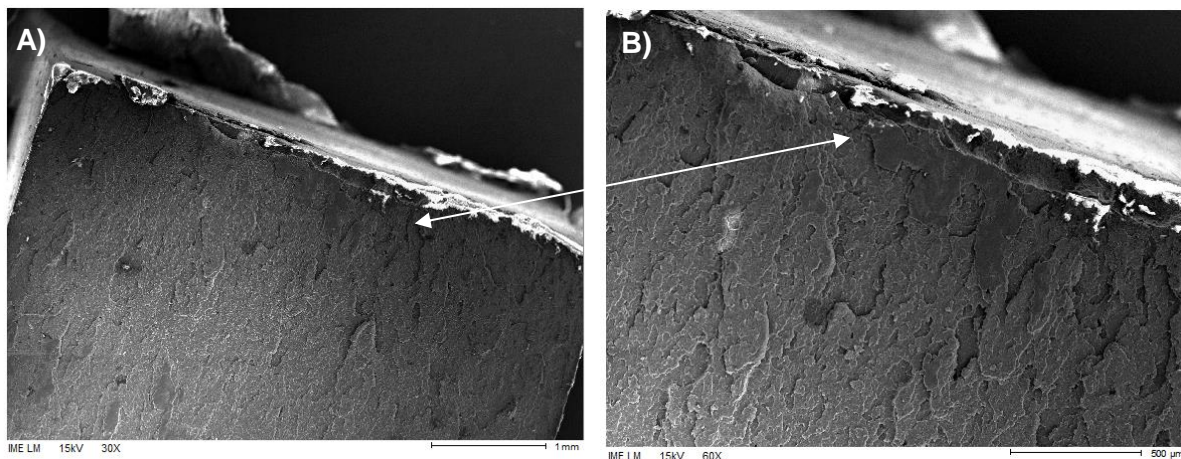


FIG. 4.17: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em tração para a condição de como recebido. Sob aumento de 30 e 60x, respectivamente.

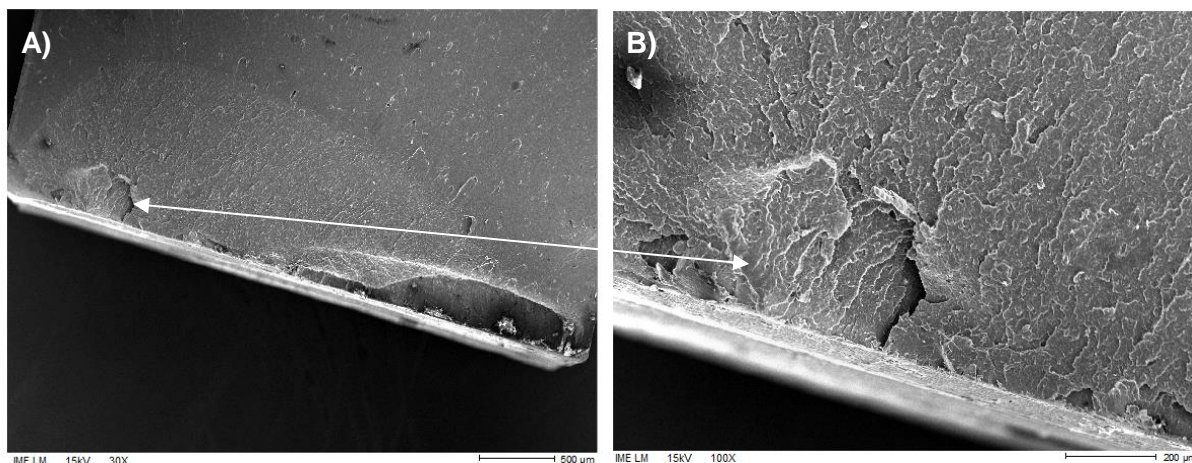


FIG. 4.18: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em tração para a condição de irradiado por 168 horas. Sob aumento de 30 e 100x, respectivamente.

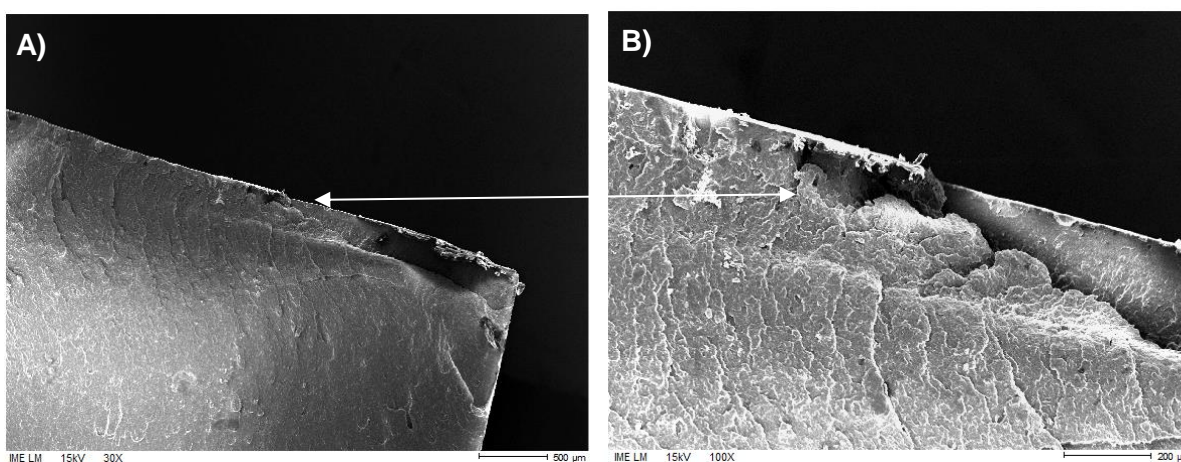


FIG. 4.19: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em tração para a condição de irradiado por 336 horas. Sob aumento de 30 e 100x, respectivamente.

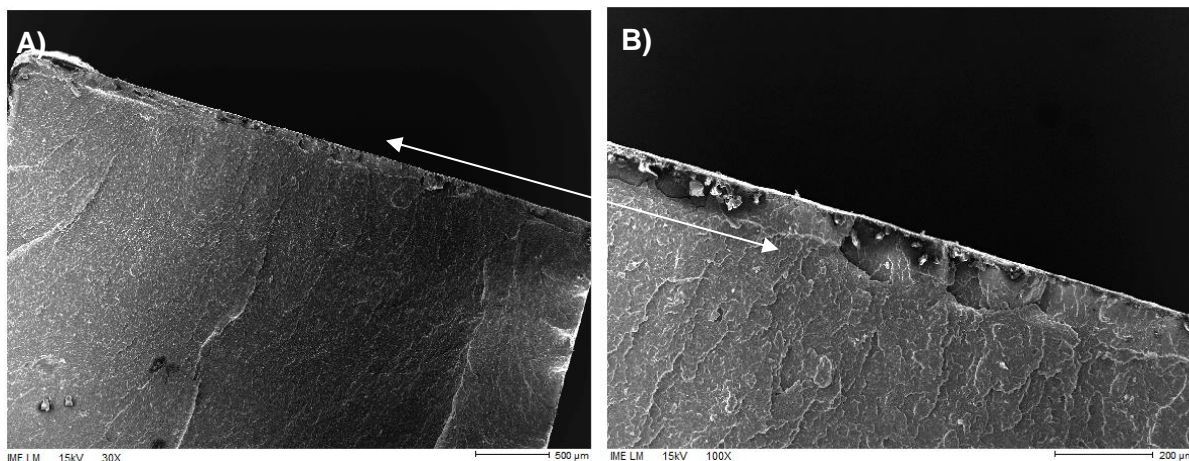
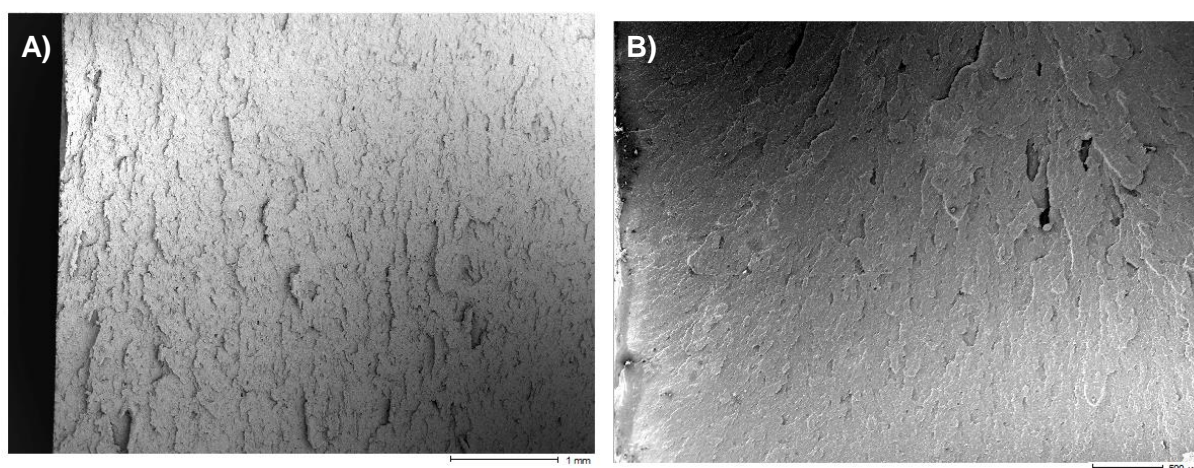


FIG. 4.20: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em tração para a condição de irradiado por 575 horas. Sob aumento de 30 e 100x, respectivamente.

O mesmo comportamento observado nas superfícies de fratura avaliadas sob tração é observado para as superfícies de fratura sob impacto. O material “como recebido” (FIG.4.21A) apresenta uma superfície de fratura com alguma deformação dúctil, enquanto os grupos irradiados (FIG.4.21B) apresentam um comportamento mais frágil. Esse comportamento está em concordância com os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto, onde o material na condição de irradiado absorve aproximadamente 64% menos energia (kJ/m^2) do que o material na condição de “como recebido”.



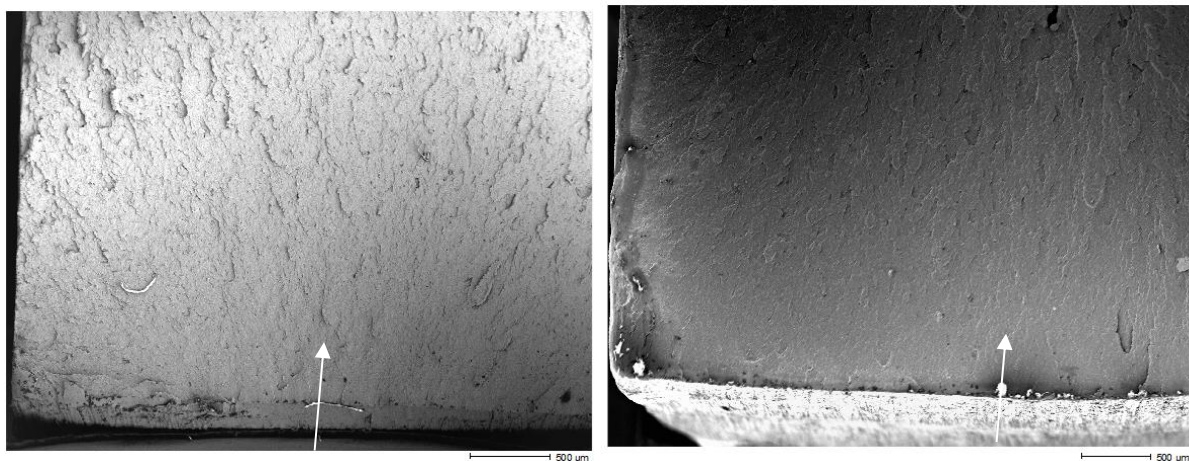


FIG. 4.21: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura do poliestireno ensaiado em impacto para a condição de (a) como recebido e (b) irradiado por 575 horas. Sob aumento de 33X. As setas indicam a direção de impacto.

5. CONCLUSÃO

A análise dos resultados experimentais obtidos nesta dissertação associada às informações presentes na literatura permite inferir que:

- A exposição à radiação ultravioleta nos tempos de exposição estudados, não produz reticulação, porém tem um efeito significativo sobre a massa molecular do poliestireno, reduzindo o seu valor em função do tempo de exposição na região superficial, devido a cisão da cadeia, mas apresenta descontinuidade para os grupos correspondentes ao centro da placa devido a degradação heterogênea. O material degradado não apresentou homogeneidade na massa molecular.
- A degradação oxidativa foi confirmada pelo aumento do índice de oxidação, resultando na formação de grupos carbonila, aldeídos etc.
- A exposição à radiação ultravioleta, nos tempos adotados neste estudo, não foi suficiente para alterar a temperatura de decomposição do poliestireno, permanecendo a mesma praticamente inalterada. Assim como, a temperatura de transição vítrea que se manteve estável provavelmente devido a compensação das cisões moleculares e da formação de grupos polares.
- O comportamento térmico, quanto a temperatura de fusão cristalina e o grau de cristalinidade, apresentaram redução do valor para os grupos irradiados quando comparados ao material na condição de “como recebido”.
- O poliestireno apresentou comportamento frágil após ser irradiado. Como observado pelo aumento da dureza superficial, diminuição do alongamento na fratura do ensaio de tração bem como pela diminuição da energia de fratura apresentada no ensaio de impacto.
- A análise fractográfica caracterizou, com sucesso, os modos de fratura atuantes no poliestireno, confirmando os resultados numéricos obtidos nos ensaios de tração e impacto.
- O comportamento mecânico sob fadiga do poliestireno estudado foi influenciado pela radiação ultravioleta nos tempos de exposição utilizados neste trabalho. Observou-se que a medida que o tempo de exposição à radiação ultravioleta aumenta, o tempo de vida útil também aumenta, apesar

deste tempo ser menor do que o do material como recebido. Este comportamento possivelmente está relacionado as condições superficiais do corpo de prova e da espessura de degradação no mesmo, variável esta não estudada neste trabalho.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões desta dissertação de Mestrado são feitas as seguintes sugestões:

- Avaliar o comportamento mecânico sob fadiga em tensões diferentes do estudo, com o objetivo de determinar o limite de fadiga do material como recebido e irradiado.
- Estudar o comportamento sob fadiga do poliestireno em maiores tempos de exposição para confirmar a tendência do material se tornar mais frágil.
- Avaliar a profundidade de degradação do material irradiado em diferentes tempos de exposição.
- Avaliar nas diferentes profundidades de degradação o comportamento físico químico do material, com o objetivo de estudar a saturação destas camadas em função do tempo de exposição.
- Estudar um modelo qualitativo (fenomenológico) de degradação para este material em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta.
- Estudar a superfície de fratura para avaliar os mecanismos de deformação do poliestireno como recebido e irradiado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST- Associação Brasileira da Indústria do Plástico, Perfil 2014.

ABREU, F. G. - Análise de polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico. 2012, Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais); UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Norma E-384 - **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D3418-15, Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, Standard Test Methods for. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D638-14, Tensile Properties of Plastics, Standard Test Methods for. 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D7791-12, Uniaxial Fatigue Properties of Plastics, Standard Test Methods for. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM G154-12A, Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials, Standard Test Methods for. 2012.

ABRAPEX – Associação Brasileira do Poliestireno Expandido. Disponível em: <http://www.abrapex.com.br/01OqueeEPS.html>. Acessado em: 20/11/2016.

ANDRADY, A.L. et al. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, nº 46,p. 96–103, 1998.

BABAGHAYOU, M. I. et al. Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. **Materials and Design**, n. 111, p.279–290, 2016.

- BALTA´-CALLEJA F.J. et al. Relating microhardness to morphology in styrene/butadiene block copolymer/polystyrene blends. **Polymer**, nº45, p.247–254, 2004.
- BILLMEYER, F.W., Jr., Textbook of Polymer Science, 3rd ed., Interscience, New York, 1984.
- BORRELLY, D. F. Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo.
- BOTAN, R. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos esfoliados de poliestireno: Hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 34-38, 2011.
- BRANDUP, J. et al. **Polymer Handbook**, 4ªEdição. Volume 2, 2003.
- CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 8º ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed. São Paulo: Artlieber, 2006.
- CELINA, M. D. K. O. et al. FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability*, n. 58, p.15-31, 1997.
- CORAZZA FILHO, E. C. - **“Poliestireno: O material e sua transformação”**, 2a ed., São Paulo: Plásticos em Revista, 1995.
- COWIE, J. M. G., et al. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, Flórida, 2007.
- CRUZ, M. C. A. Correlações entre propriedades dinâmico-mecânicas e durabilidade sob fadiga mecânica em compósitos de polipropileno/polipropileno maleificado/fibra de vidro. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.

- DALFRÉ G. M. Cruzetas de polímeros reciclados: Caracterização dos materiais, análise numérica e ensaios de modelos reduzidos. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) - Escola de engenharia São Carlos.
- EBEWELE, E.O. Polymer Science and technology. Nigeria: CRC press LLc, 1996.
- FERNANDES, G. A. Desenvolvimento de espumas semi-rígidas de poliestireno com propriedades oxi-biodegradáveis. 2009. Tese (Doutorado em engenharia química) – UFSC.
- FERNANDES, L. L. et al. - Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto; **Polímeros**, vol. 22, n. 1, p. 61-68, 2012.
- FERREIRA, J. C. C. G. Estudo da degradabilidade de poliestireno modificado quimicamente. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Minho – Braga – Portugal.
- FREITAS, R. L. M. Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos. Universidade federal do rio de Janeiro, 2014.
- GARDETTE, J.B.M. et al. Photooxidation mechanisms of styrenic polymers. Volume 48, Issue 3, p.457-470, 1995.
- GIROIS, S. L. A. et al. Molecular weight changes during the photooxidation of isotactic polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, N. 51, P. 125-132, 1996.
- Grassi, V. G. et al. – Aspectos morfológicos e relação estrutura – propriedades do poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 3, p. 158-168, 200.
- HAGE JR., E - Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros**, vol. 8, n. 2, pp: 6-9, 1995.
- JANG, B. N. et al. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. **Polymer**, v. 46, p. 2933–2942, 2005.

- LI Z.H., CHEN T. Mechanical behavior of polystyrene-grafted carbon nanotubes on carbon fiber/polystyrene composite. *Mechanics of composite Materials*, vol 48, issue 2, 2012.
- LUCAS, E.F. et al. *Caracterização de polímeros - Determinação de peso molecular e análise térmica*. Editora E-papers, 2001.
- MARK, H.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 6, *Fatigue Behavior of Polymers*, pp. 197-199, 3rded, New York, USA, Wiley- Interscience Publication, 2004. MANO, E. B., **Introdução a Polímeros**, 1^a Edição, Editora: Edgard Blucher, 1994.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2^a edição ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- MARK, J.E. *Polymer data handbook*. Oxford University Press, Inc., 1999.
- MELLO, A. L. N. - *Análise Experimental da Vida em Fadiga de Trincas Propagadas em Placas de Alumínio Reparadas com Material Compósito*; Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- MIGUEZ, C. Q. *Influência da exposição às radiações no desempenho de um compósito de poli(cloreto de vinila) (PVC) – aplicação em estabelecimentos de saúde*. 2013. Tese (Doutorado em Ciência dos materiais) - Instituto Militar de Engenharia.
- MILLARY, V. T. R. et al. A comparison of rheology and FTIR in the study of polypropylene and polystyrene photodegradation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015.
- MONTAUDO, G. **Mass spectrometry of polymers**. Crc press. Flórida, 2001.
- MONTENEGRO, R.S.P.; SERFATY, M.E. Aspectos do poliestireno. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 16, p. 123-136, set. 2002.
- MOREIRA, J. C. et al. Influência da temperatura e massa molar na tensão superficial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 45-53, 2003.

- NATESAN, B. Molecular relaxation of isotactic polypropylene: real-time Dielectric Spectroscopy and X-ray Scattering Studies. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, 777–789, 2003.
- OJEDA, T. et al. Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable foamed polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 94, Issue 12, p.2128–2133, 2009.
- OLIANI, W.L. et al. Effects of thermal ageing on hms-pp crystallinity. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2009.
- OLIVEIRA, C. F. P. et al. Fotodegradação de compósitos de poliestireno/argila montmorilonita: efeito do tipo de argila e presença de sal. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 13-21, 2012.
- OLIVEIRA, R. V. B. et al. Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros. *Polímeros*, vol. 23, n. 1, p. 91-96, 2013.
- PAOLI, M. DE. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª versão online. Ed. chemkeys, 2008.
- PITT, F. D. et al. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. **Revista da Unifebe**, nº 9, 2011.
- RABELLO, M. C. The properties and crystallization behavior of photo-degraded polypropylene. Tese de doutorado. University of Newcastle, 1996.
- RAMANI, R. et al. Degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate by UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 69, p. 347–354, 2000.
- RATHI, P. et al. Crystalline–Amorphous Interaction in Relation to the Phase Diagrams of Binary Polymer Blends Containing a Crystalline Constituent. *J. Phys. Chem. B*, n. 112 (20), p. 6460–6466, 2008.
- REMILI, C. M. K., et al. Photo-oxidation of Polystyrene/Clay Nanocomposites Under Accelerated UV Exposure: Effect on the Structure and Molecular Weight. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, 2868–2875, 2009.

- RODOLFO JR., A.; Mei, L. H. I. - Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 3, p. 263-275, 2007.
- SANTOS, J. E. S. - Influência da Espessura de Corpo de Prova do Poli(Fluoreto de Vinilideno) em Ensaios de Fadiga Uniaxial; Dissertação de mestrado; UFRJ/ Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2014.
- SIMPESC – Sindicato da Indústria de Material Plástico no Estado de Santa Catarina. Disponível em: <http://www.simpesc.org.br/2015/03/poliestireno-atencao-aos-numeros/>. Acessado em: 20/11/2016.
- SOUSA A.R. et al. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, nº 91, p.1504-1512, 2006.
- SOUZA, E. E. - análise do comportamento em fadiga do poli (fluoreto de vinilideno) (pvdf), UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- SOUZA, J. M. – Estudo do ensaio de determinação da tenacidade à fratura em deformação plana (K_{ic}) em PMMA e análise das tensões desenvolvidas por fotoelasticidade; Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2011.
- SOUZA, S. A. – **Ensaio mecânicos de materiais metálicos – Fundamentos teóricos e práticos**. 5ª Ed, Editora Blucher, *São Paulo*, 2004.
- UNIGEL. Poliestireno cristal – Ficha técnica, 2013.
- VICK. Poliestireno – PS/PSAI – Datasheet. 2013.
- VILAPLANA, F.; KARLSSONA, S.; GREUS, A. R. - Changes in the microstructure and morphology of high-impact polystyrene subjected to multiple processing and thermo-oxidative degradation; **European Polymer Journal**; Volume 43, Issue 10, 2007, p. 4371–4381.
- WALDMAN, et al. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**. V 93, Issue 10, P. 1770–1775, 2008.
- WARTY, S. et al. effects of radiation and chain ends on fatigue behavior of polystyrene. **European polymer journal**, v. 15 p. 445-452, 1978.

WEBER, R. P. - Influência do envelhecimento no comportamento dinâmico do policarbonato; Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009.

WHITE, J.R. et al. Review Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. **Journal of materials science**, nº 29, p.584-613, 1994.

8. APÊNDICES

8.1. APÊNDICE 1: CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO DE GEL (GPC)

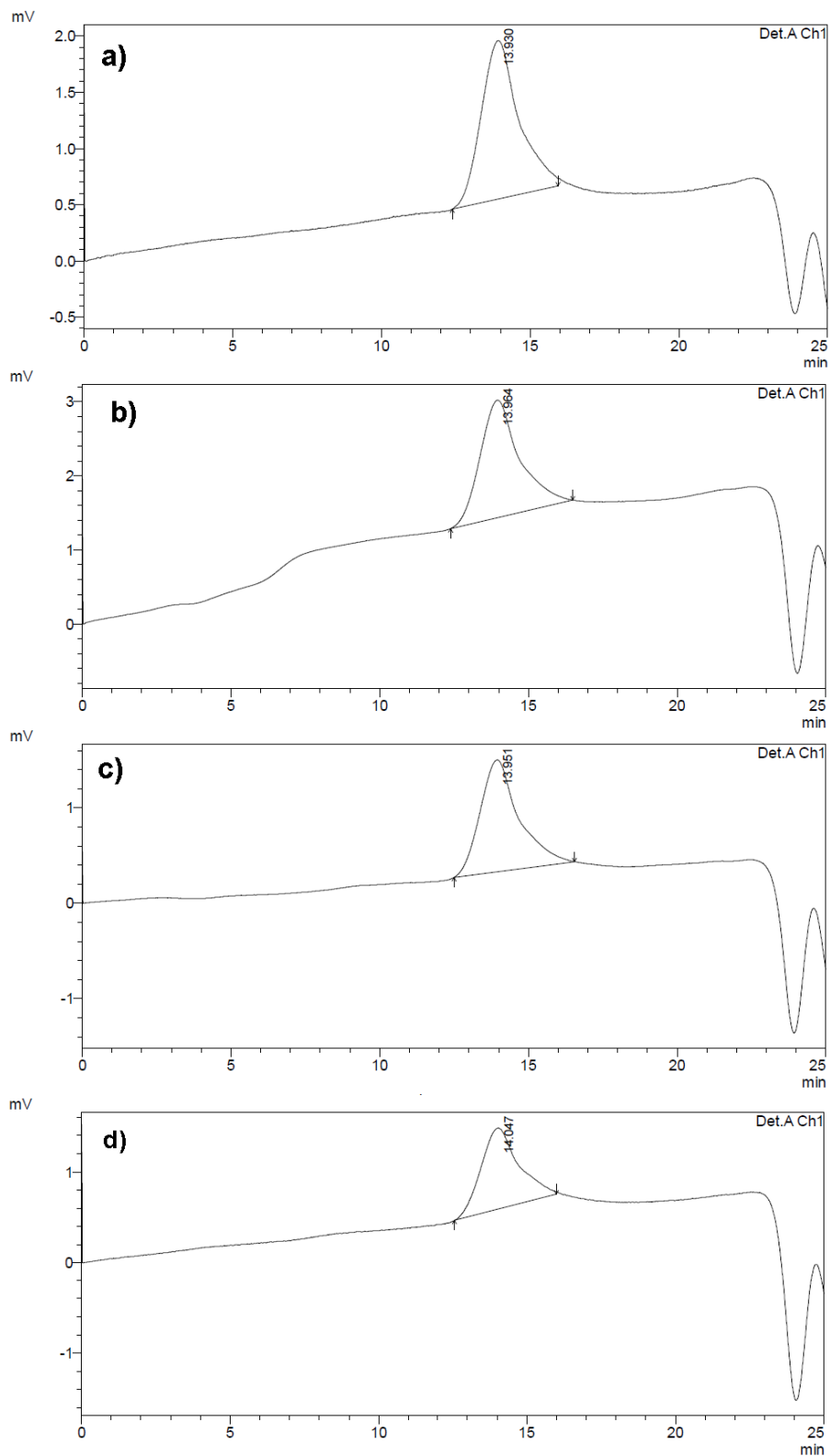


FIG. 8.1: Cromatogramas GPC do poliestireno: sendo de (a) até (d) correspondente a superfície dos grupos G1, G2, G3 e G4, respectivamente.

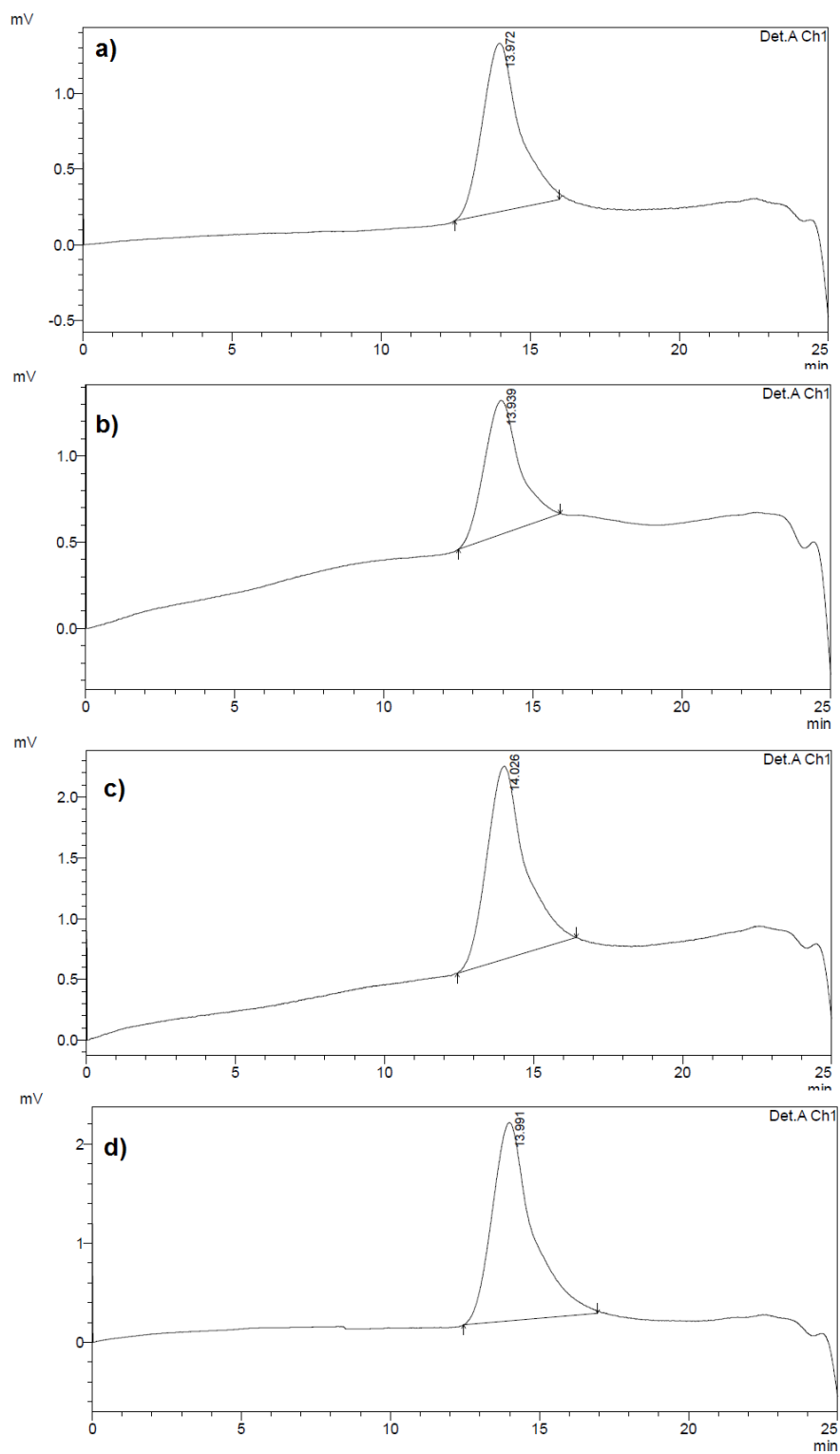


FIG. 8.2: Cromatogramas GPC do poliestireno: sendo de (a) até (d) correspondente ao centro dos grupos G1, G2, G3 e G4, respectivamente.

8.2. APÊNDICE 2: INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

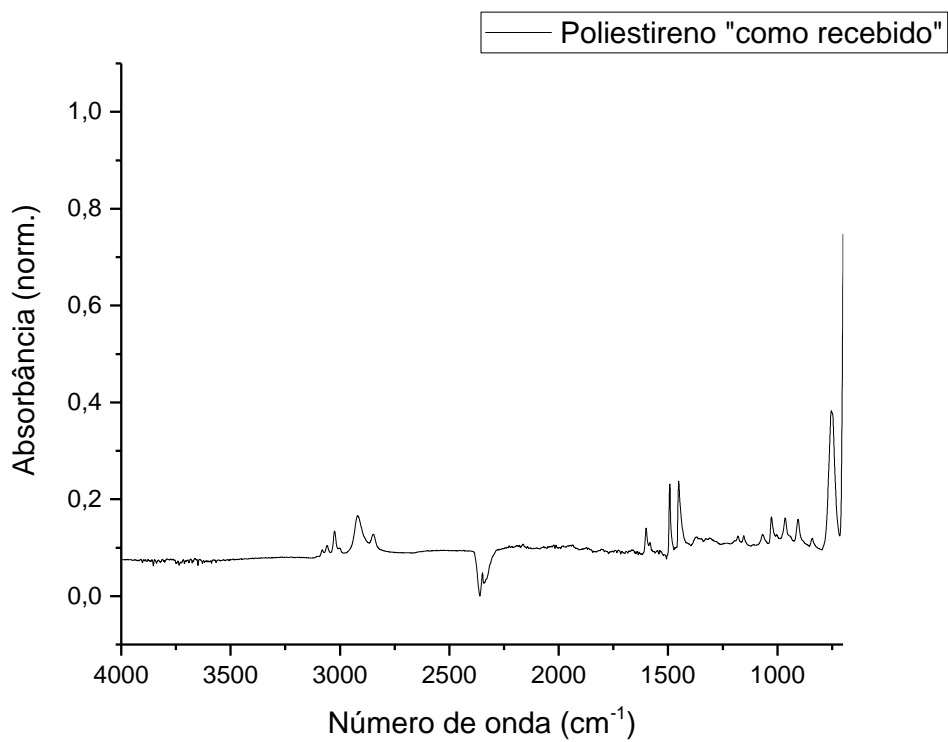


FIG. 8.3: Espectro na região do infravermelho do poliestireno "como recebido" (G1).

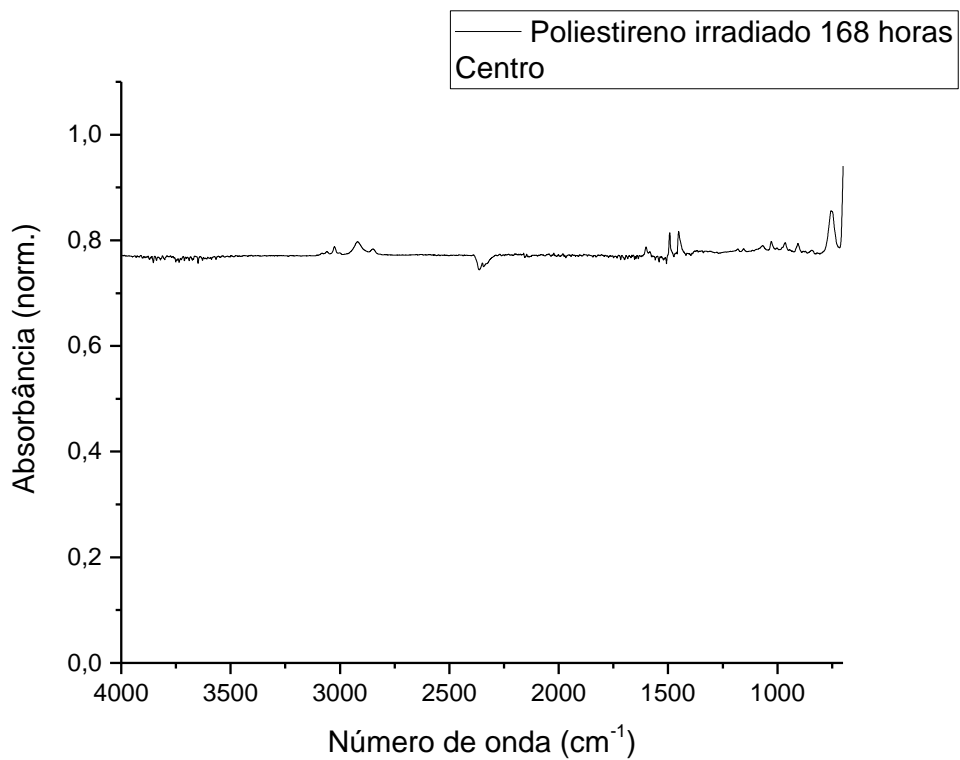


FIG. 8.4: Espectro na região do infravermelho do centro do poliestireno irradiado por 168 horas (G2).

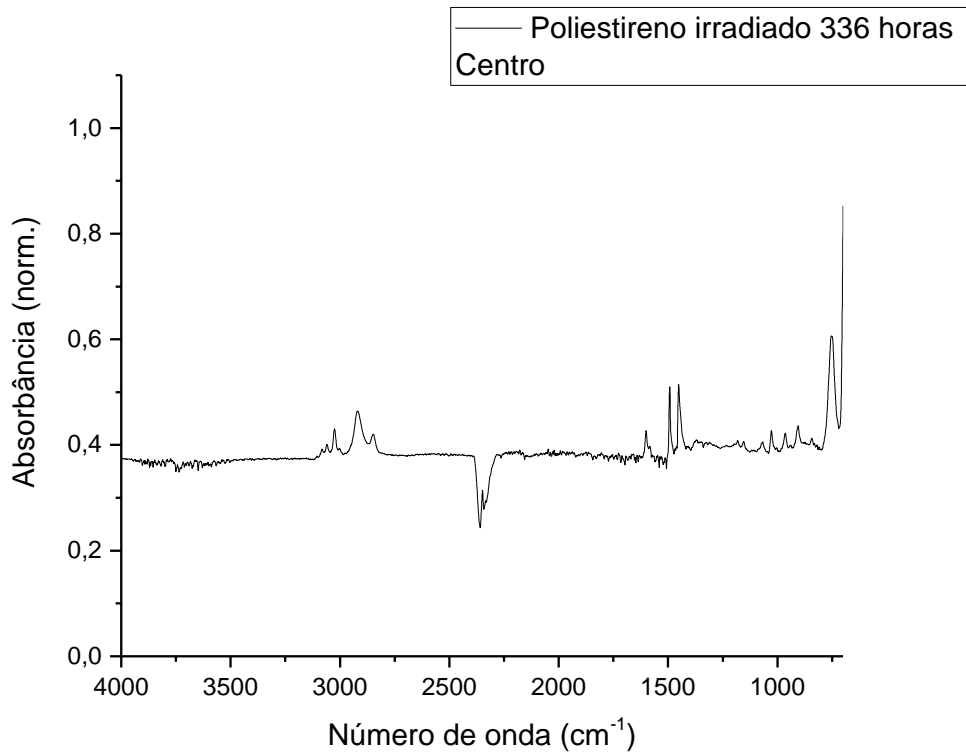


FIG. 8.5: Espectro na região do infravermelho do centro do poliestireno irradiado por 336 horas (G3).

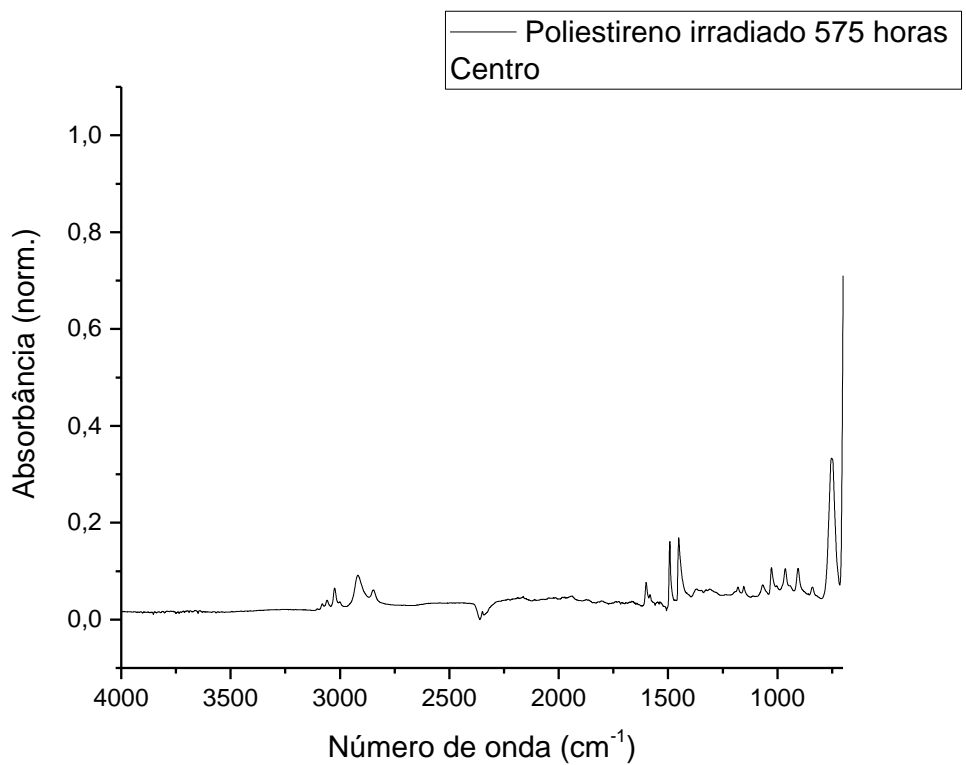


FIG. 8.6: Espectro na região do infravermelho do centro do poliestireno irradiado por 575 horas (G4).

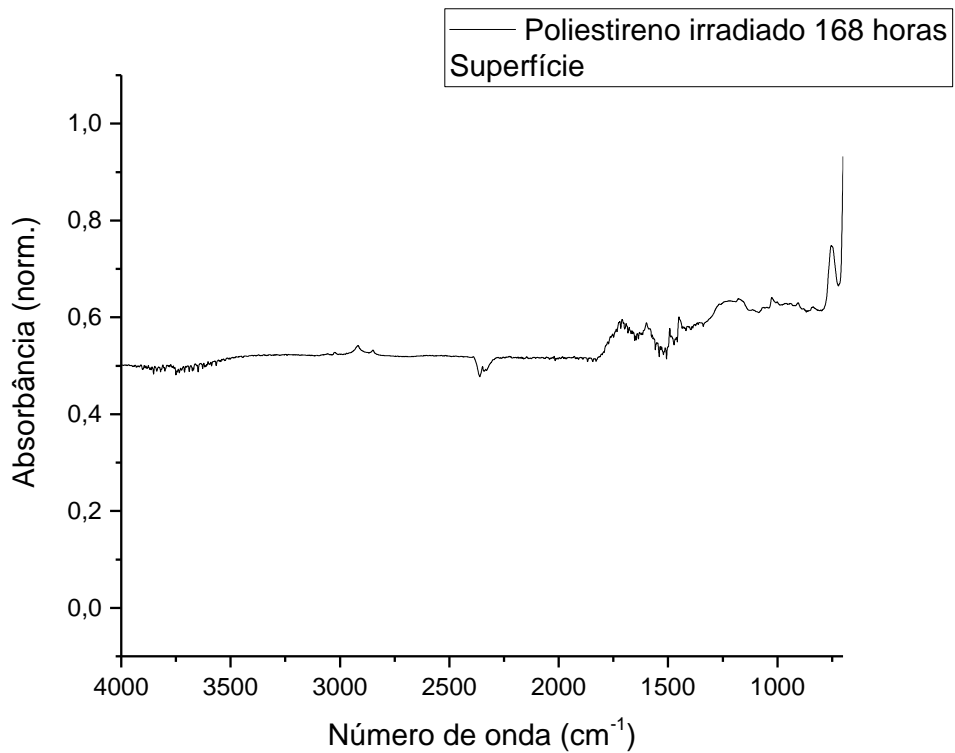


FIG. 8.7: Espectro na região do infravermelho da superfície do poliestireno irradiado por 168 horas (G2).

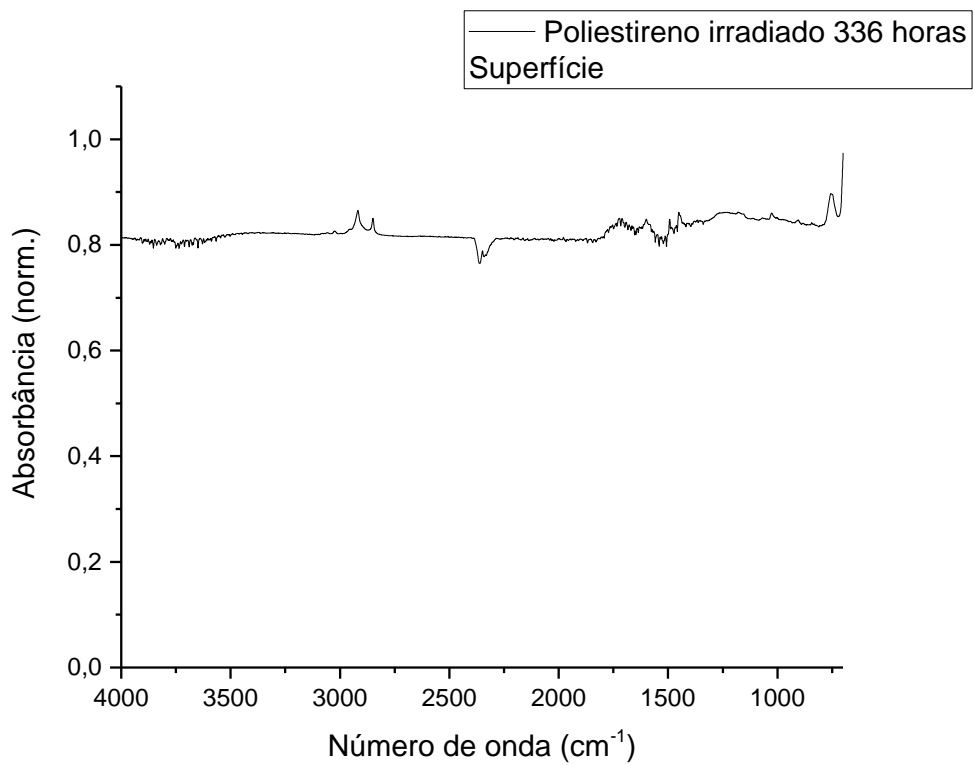


FIG. 8.8: Espectro na região do infravermelho da superfície do poliestireno irradiado por 336 horas (G3).

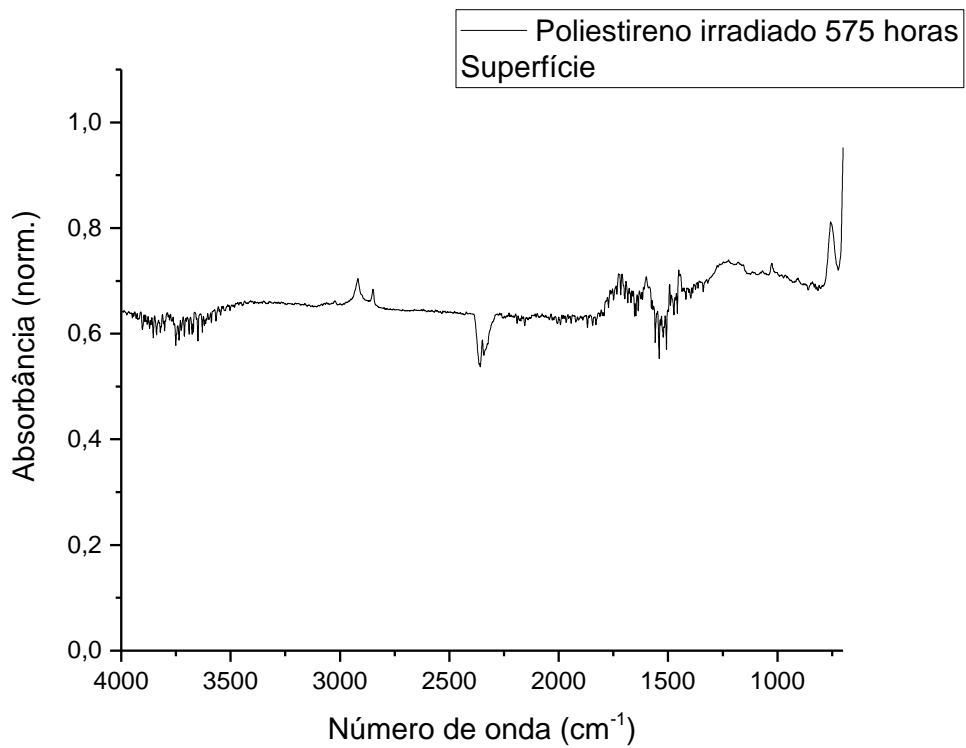


FIG. 8.9: Espectro na região do infravermelho da superfície do poliestireno irradiado por 575 horas (G4).

8.3. APÊNDICE 3: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

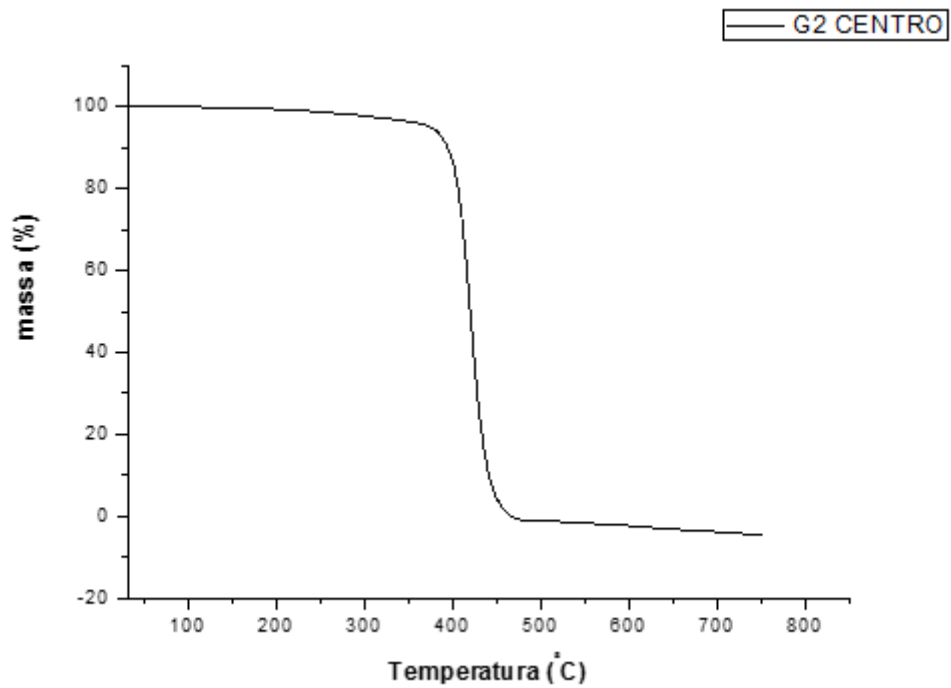


FIG. 8.10: Curva termogravimétrica do centro do poliestireno irradiado por 168 horas (G2).

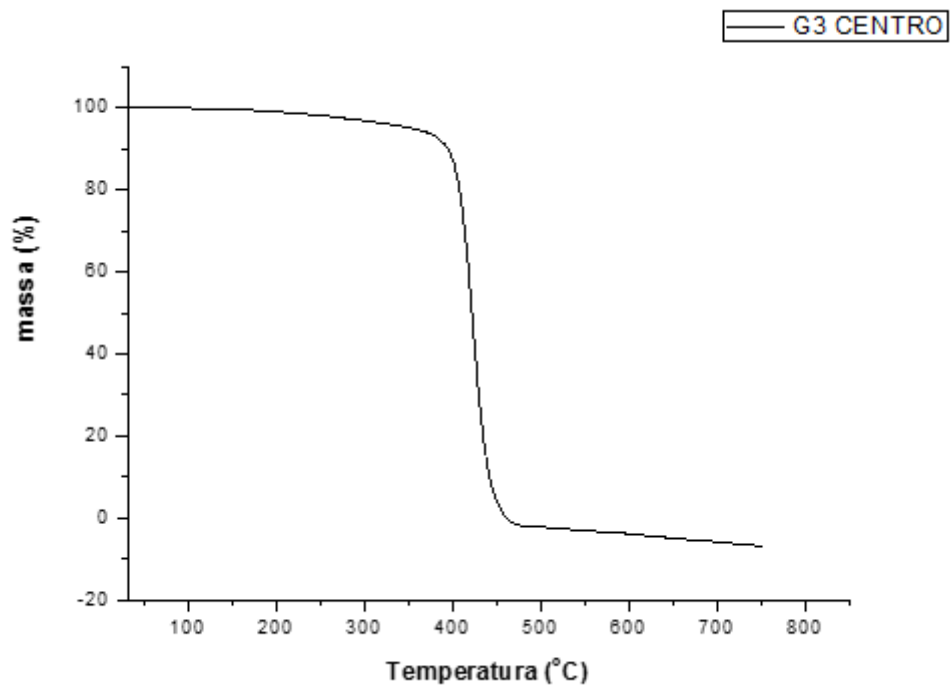


FIG. 8.11: Curva termogravimétrica do centro do poliestireno irradiado por 336 horas (G3).

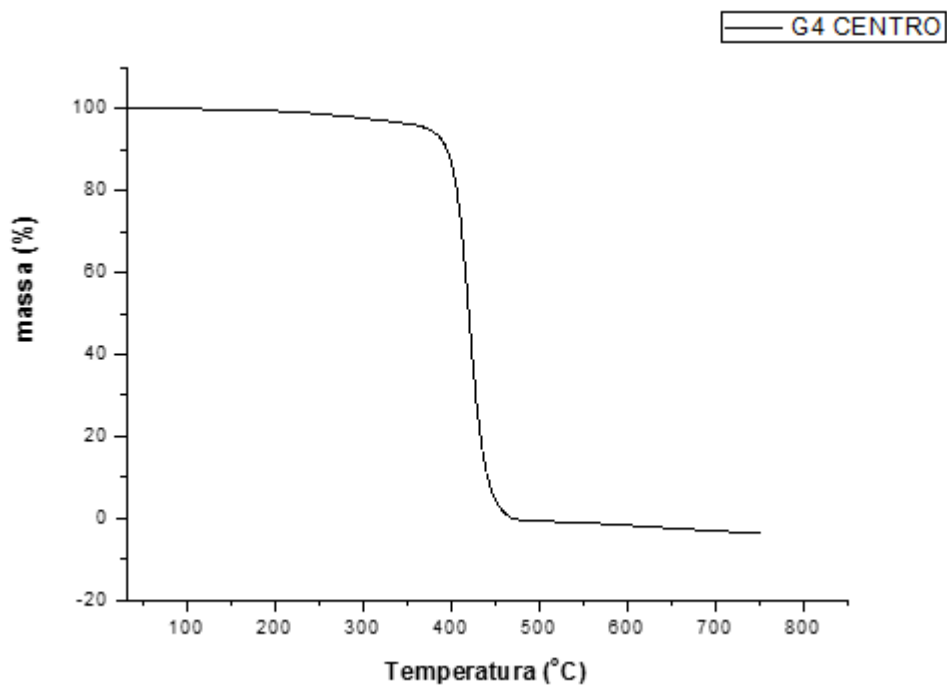


FIG. 8.12: Curva termogravimétrica do centro do poliestireno irradiado por 575 horas (G4).

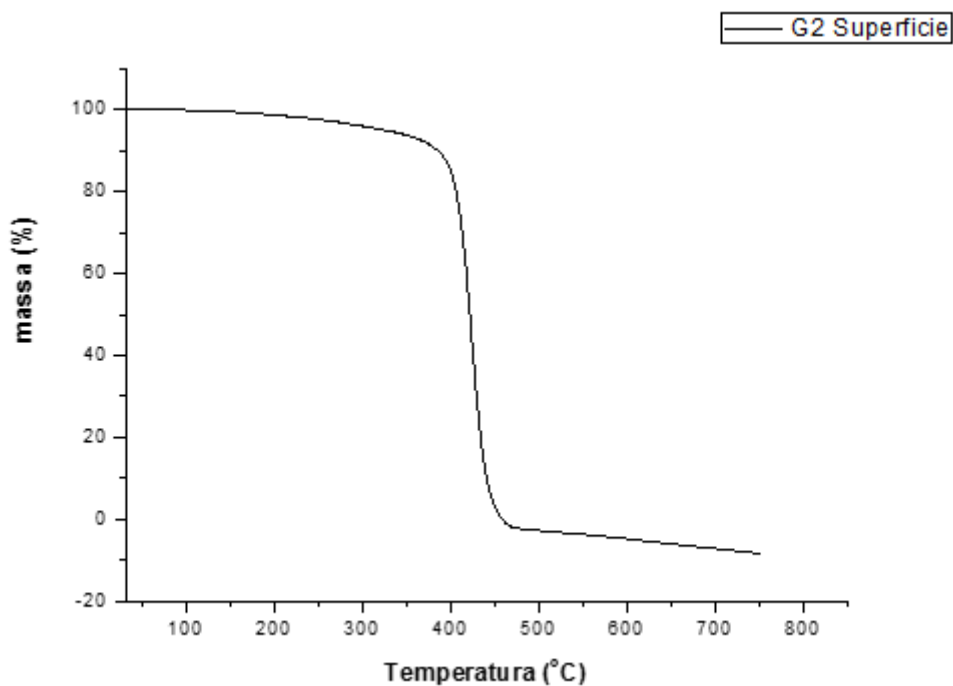


FIG. 8.13: Curva termogravimétrica da superfície do poliestireno irradiado por 168 horas (G2).

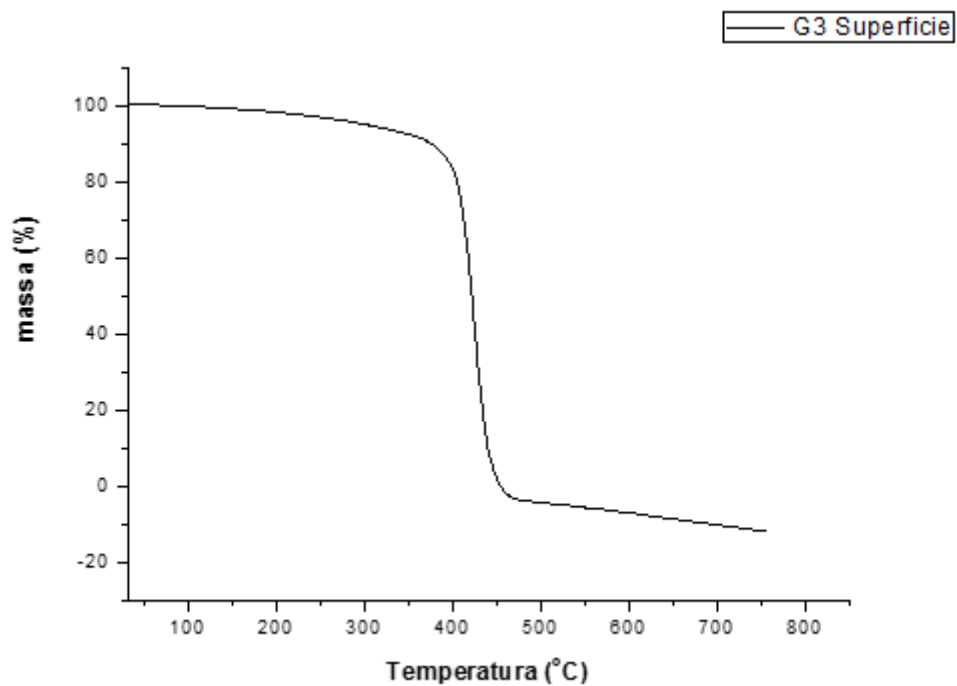


FIG. 8.14: Curva termogravimétrica da superfície do poliestireno irradiado por 336 horas (G3).

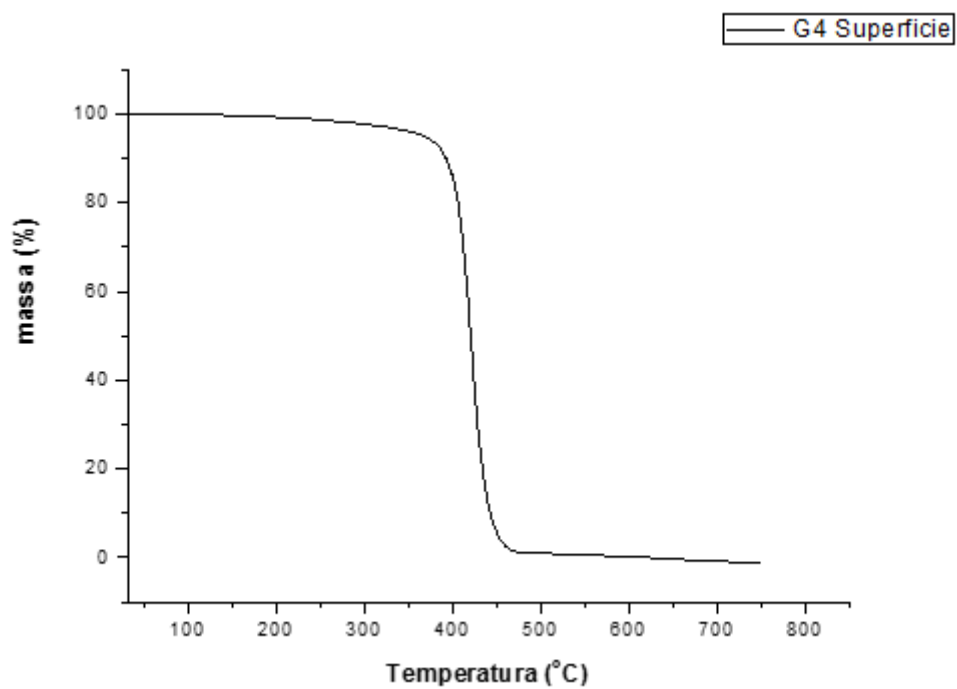


FIG. 8.15: Curva termogravimétrica da superfície do poliestireno irradiado por 575 horas (G4).

8.4. APÊNDICE 4: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

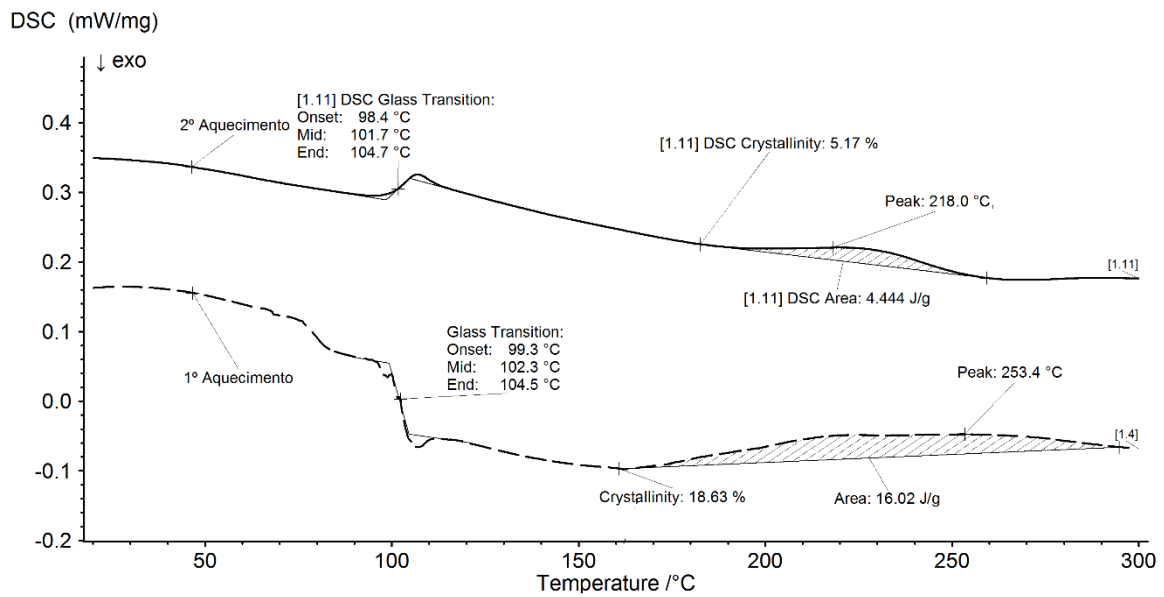


FIG. 8.16: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, do Poliestireno.

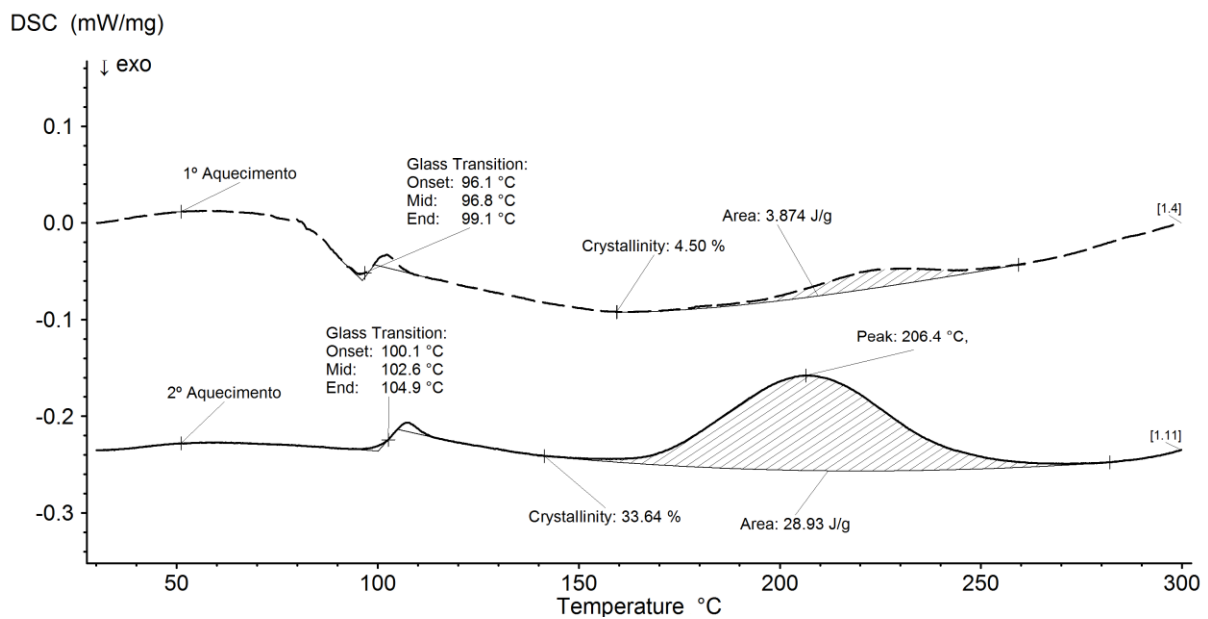


FIG. 8.17: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, da superfície do Poliestireno irradiado por 168 horas.

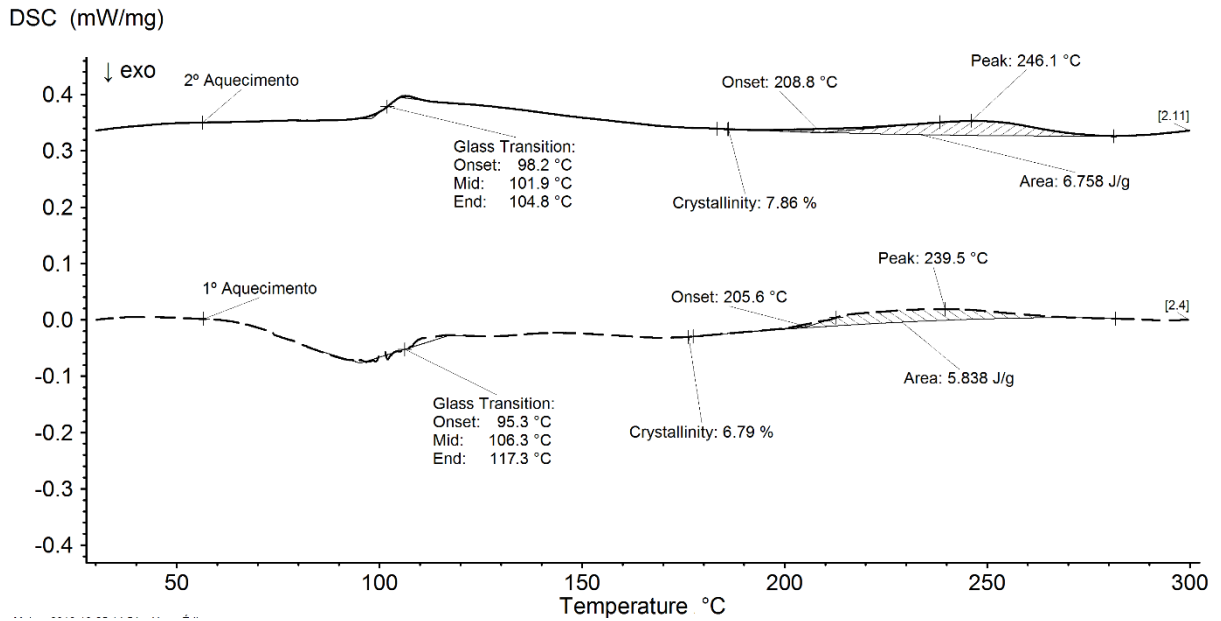


FIG. 8.18: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, do centro do Poliestireno irradiado por 168 horas

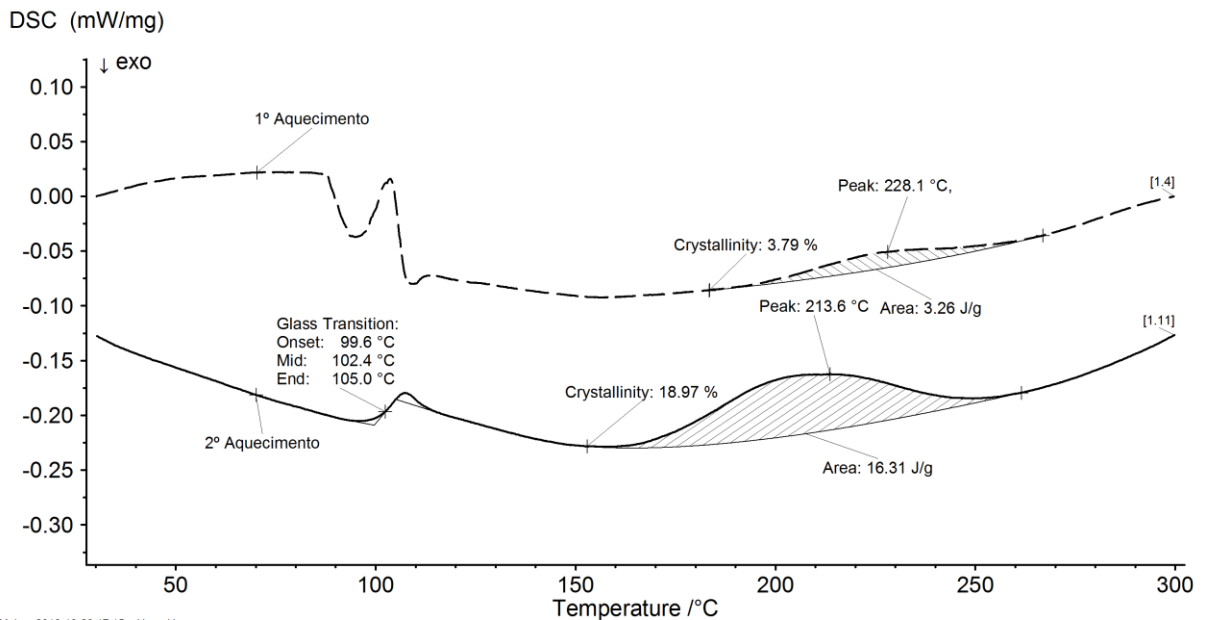


FIG. 8.19: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, da superfície do Poliestireno irradiado por 336 horas.

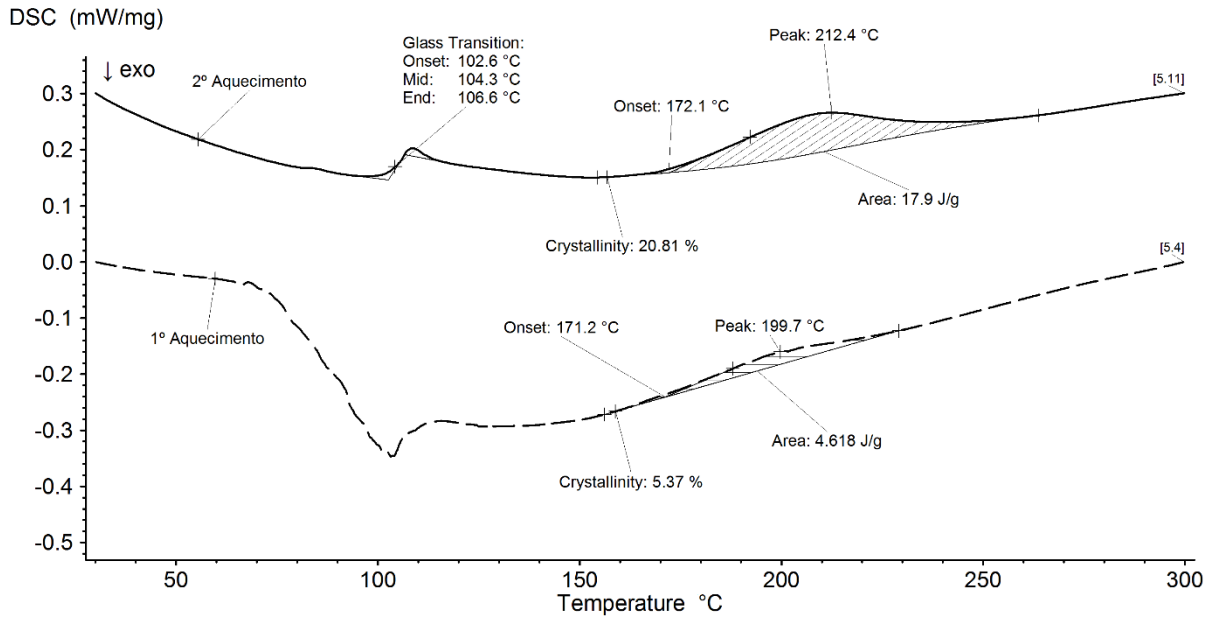


FIG. 8.20: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, do centro do Poliestireno irradiado por 336 horas.

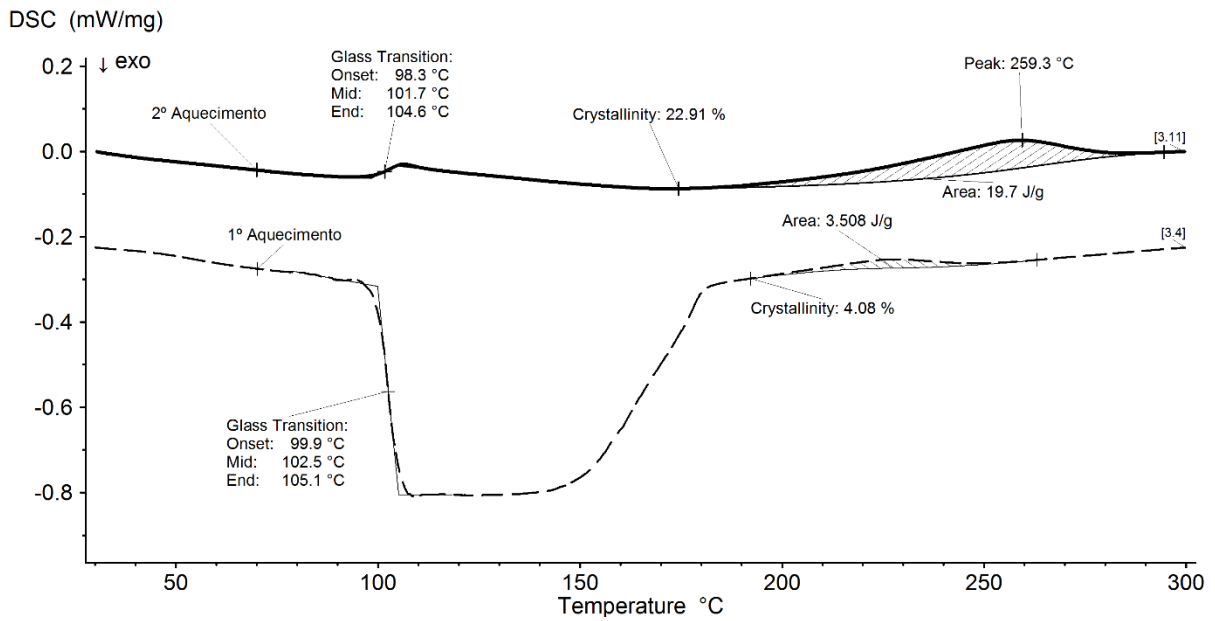


FIG. 8.21: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, da superfície do Poliestireno irradiado por 575 horas.

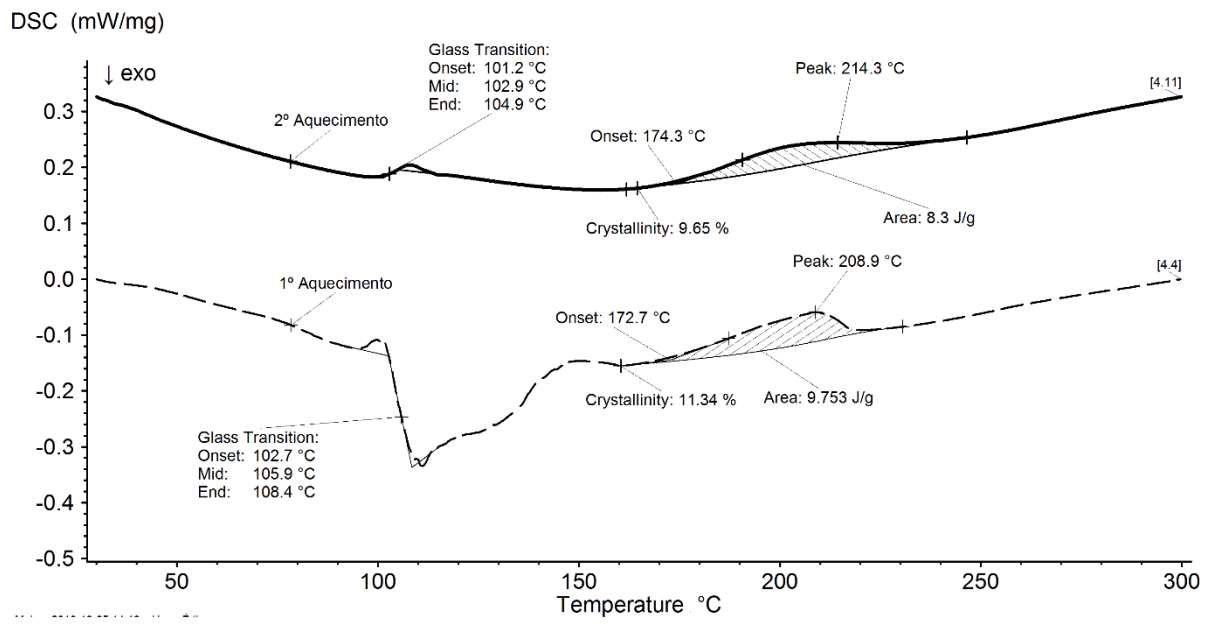


FIG. 8.22: Curvas de DSC, 1° e 2° aquecimento, do centro do Poliestireno irradiado por 575 horas.

8.5. APÊNDICE 5: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

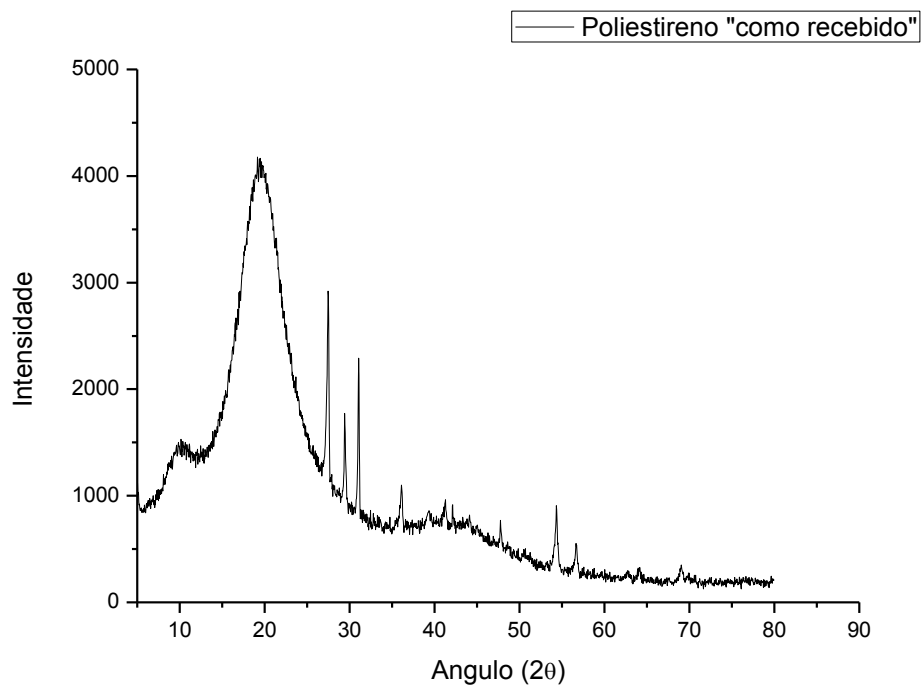


FIG. 8.23: Difratoograma de raios-X do Poliestireno na situação “como recebido”.

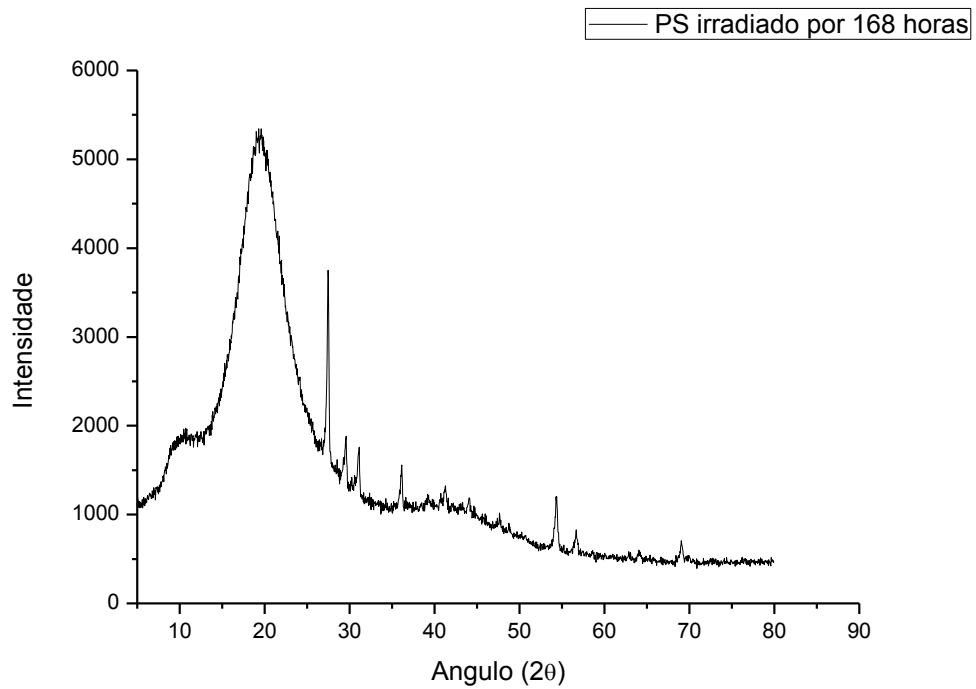


FIG. 8.24: Difratoograma de raios-X do Poliestireno na situação de irradiado por 168 horas.

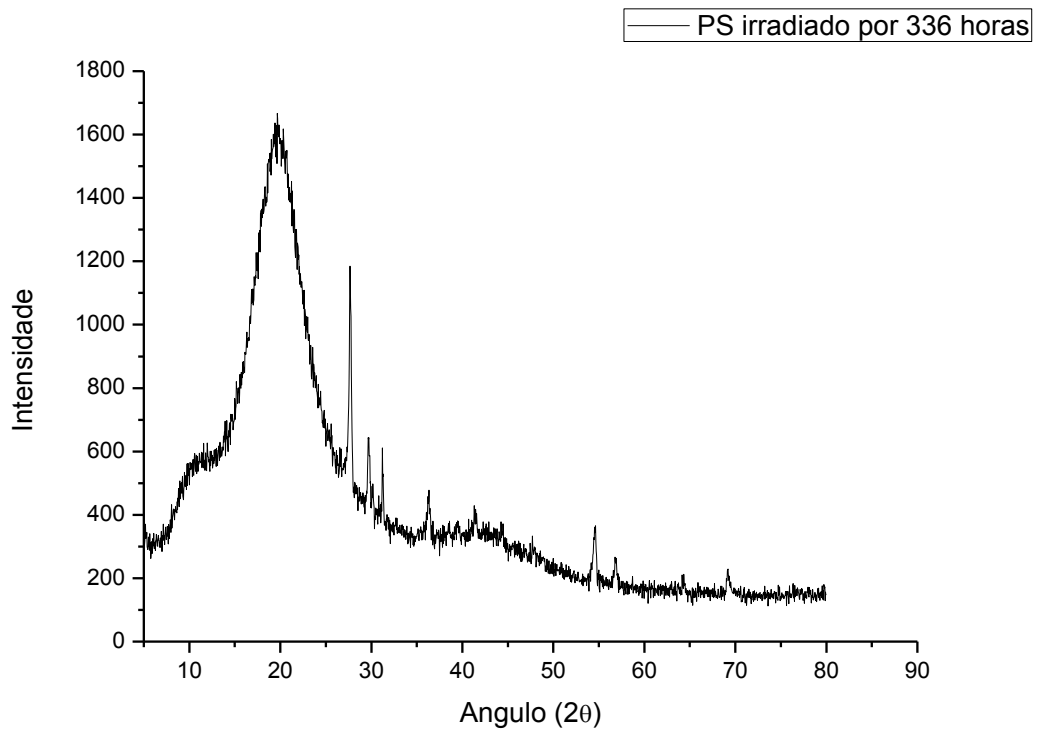


FIG. 8.25: Difratoograma de raios-X do Poliestireno na situação de irradiado por 336 horas.

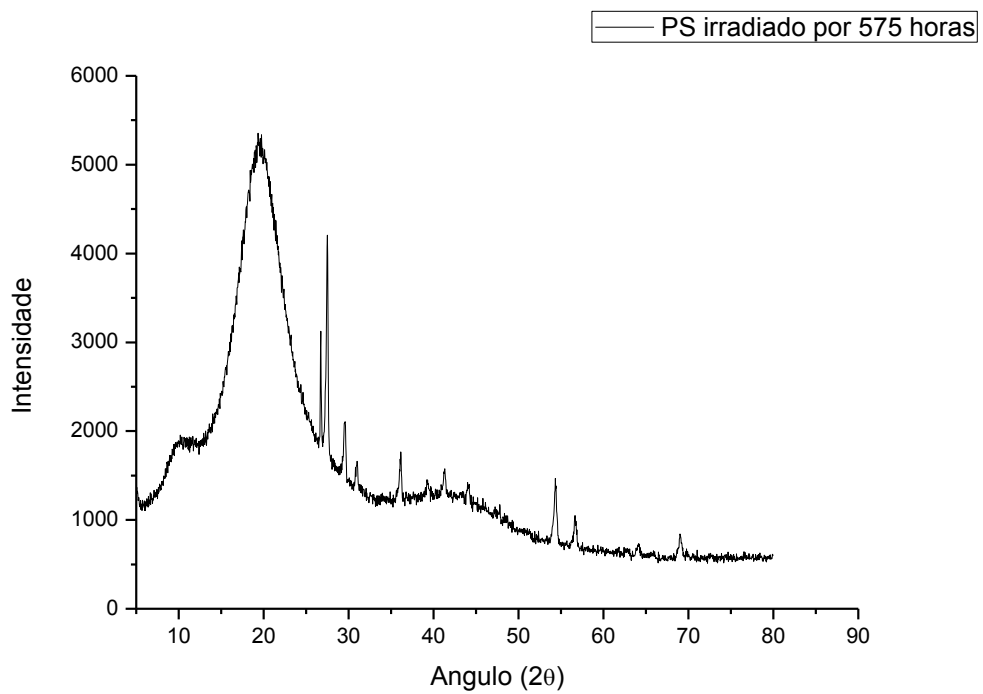


FIG. 8.26: Difratoograma de raios-X do Poliestireno na situação de irradiado por 575 horas.

8.6. APÊNDICE 6: MICRODUREZA VICKERS (HV)

TAB. 8.1: Resultados do ensaio de dureza vickers da superfície dos grupos de avaliação.

CONDIÇÃO	MEDIDAS (HV)				
	01	02	03	04	05
Poliestireno “como recebido”	9,272	10,38	9,272	11,32	9,272
PS irradiado 168 horas	22,99	24,51	22,29	22,64	21,61
PS irradiado por 336 horas	22,99	21,95	23,36	22,99	22,99
PS irradiado por 575 horas	23,74	22,99	22,99	23,36	23,74

TAB. 8.2: Resultados da análise da variância (ANOVA) e do Teste Tukey para a superfície.

<i>Tabela da Anova</i>					
	<i>G.L.</i>	<i>Soma.de.Quadrados</i>	<i>Quadrado.Médio</i>	<i>Estat..F</i>	<i>P.valor</i>
Fator	3	645,0894144	215,0298048	351,6855667	8,22441E-15
Resíduos	16	9,7828208	0,6114263		

<i>Comparações Múltiplas</i>				
<i>Níveis</i>	<i>Centro</i>	<i>Limite Inferior</i>	<i>Limite Superior</i>	<i>P-valor</i>
2-1	12,9048	11,48990921	14,31969079	1,10023E-13
3-1	12,9528	11,53790921	14,36769079	1,03806E-13
4-1	13,4608	12,04590921	14,87569079	6,00631E-14
3-2	0,048	-1,366890793	1,462890793	0,999657903
4-2	0,556	-0,858890793	1,970890793	0,68040227
4-3	0,508	-0,906890793	1,922890793	0,736351577

<i>Agrupamento</i>		
<i>Fator</i>	<i>Médias</i>	<i>Grupos</i>
4	23,364	a
3	22,856	a
2	22,808	a
1	9,9032	b

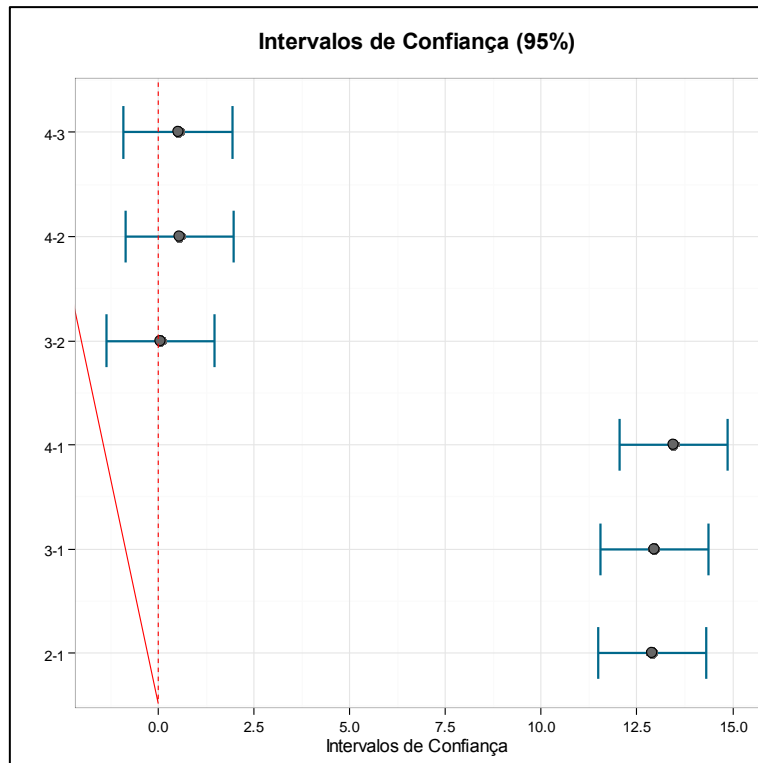


FIG. 8.27: Intervalos de confiança da superfície dos grupos de avaliação.

8.7. APÊNDICE 7: TRAÇÃO.

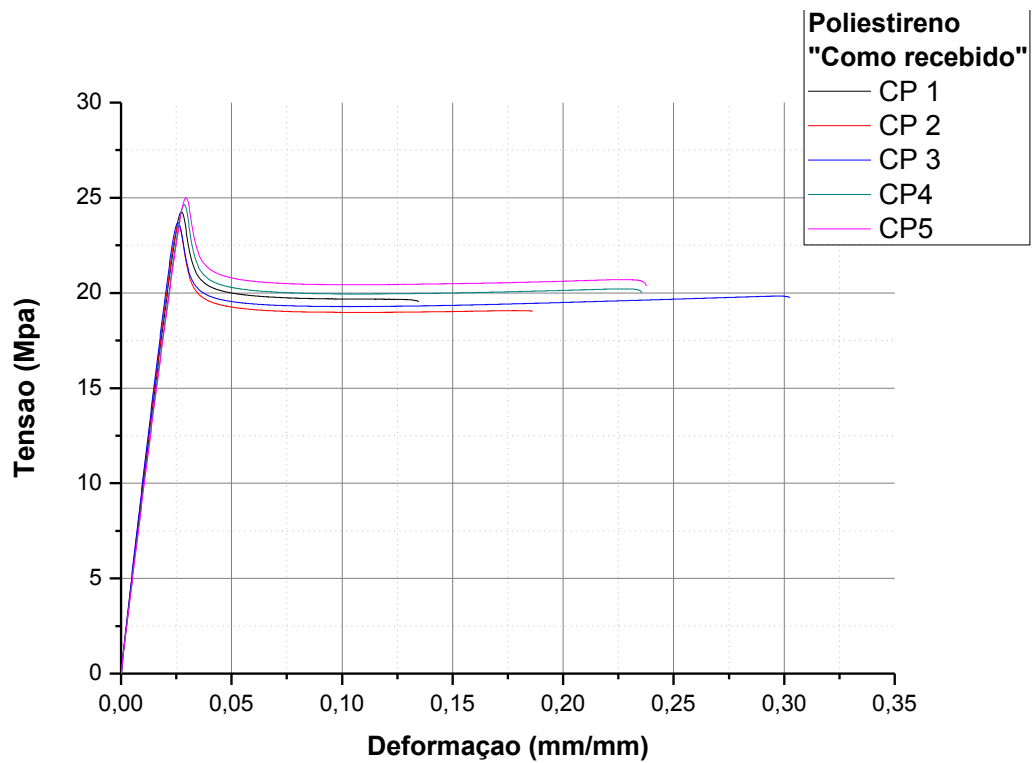


FIG. 8.28: Curva tensão - deformação em tração dos corpos de prova do poliestireno "como recebido.

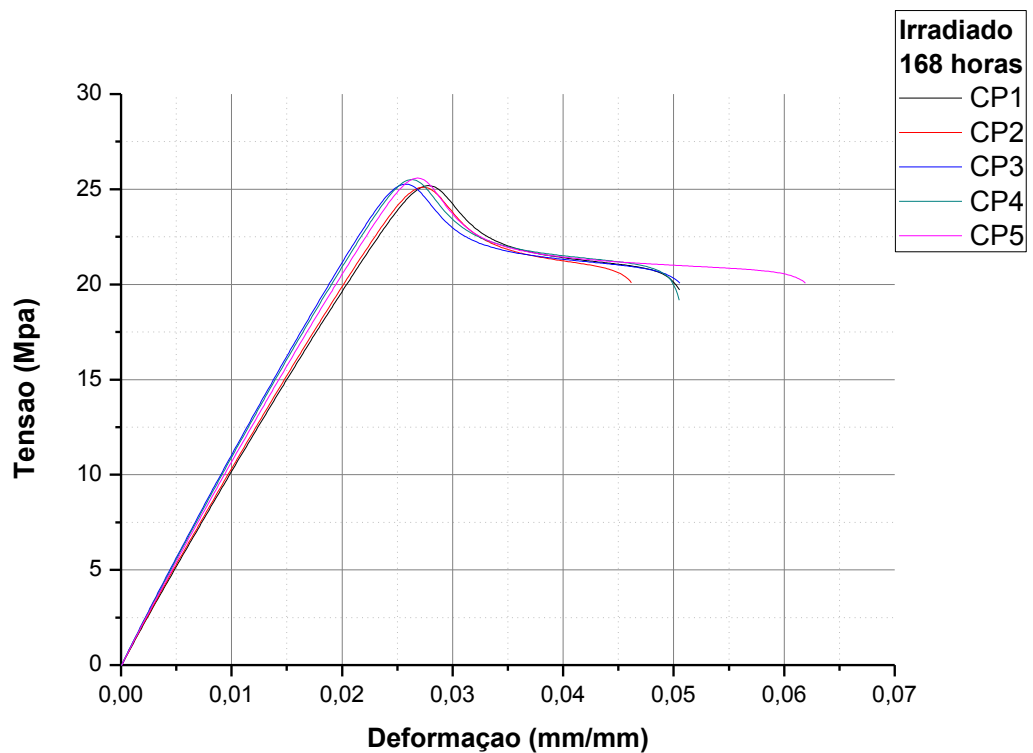


FIG. 8.29: Curva tensão - deformação em tração dos corpos de prova do grupo G2.

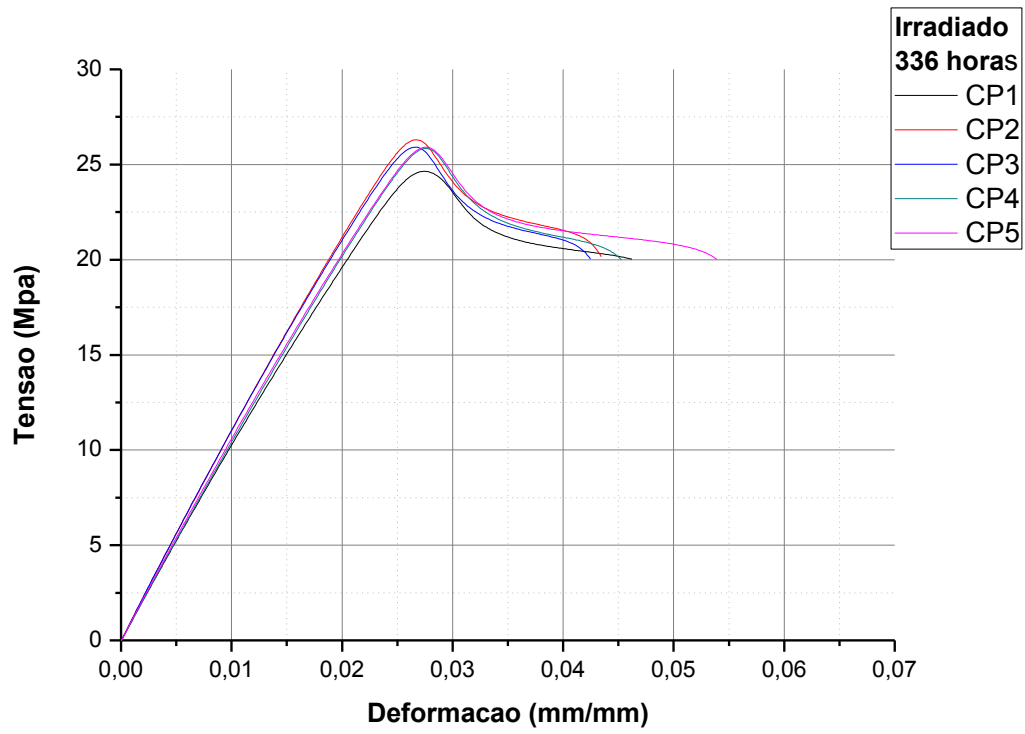


FIG. 8.30: Curva tensão - deformação em tração dos corpos de prova do grupo G3.

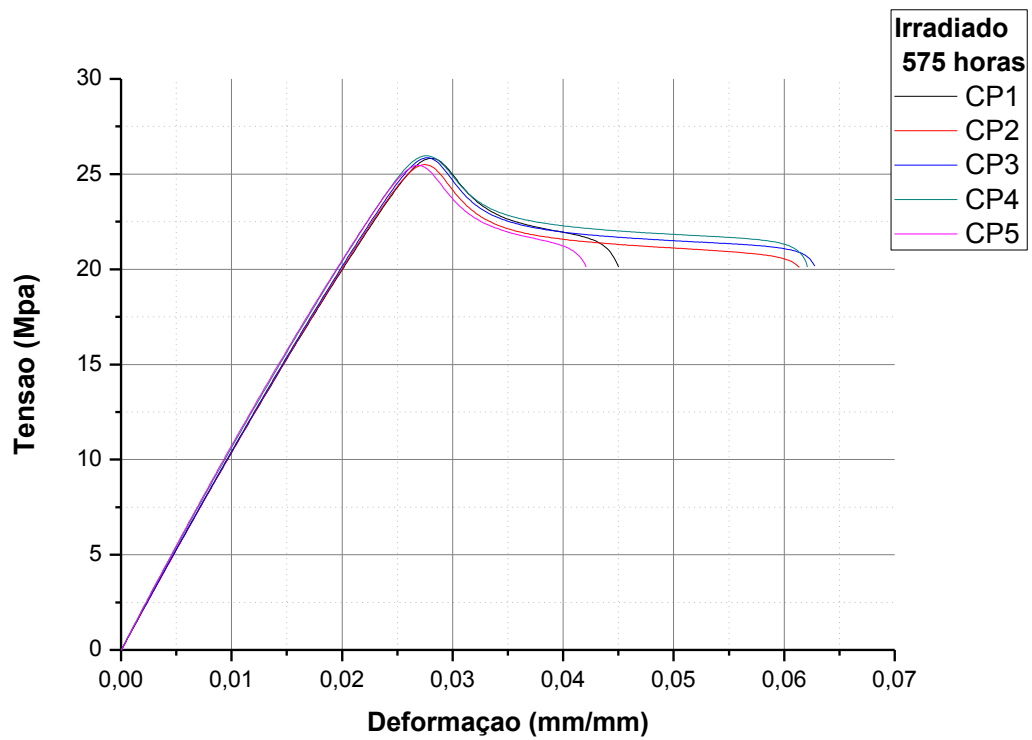


FIG. 8.31: Curva tensão - deformação em tração dos corpos de prova do grupo G4.

TAB. 8.3: Resultados da análise da variância (ANOVA) e do Teste Tukey para o limite de resistência.

Tabela da Anova					
	G.L.	Soma.de.Quadrados	Quadrado.Médio	Estat..F	P.valor
Fator	3	7,51402	2,504673333	11,56625875	0,000278571
Resíduos	16	3,4648	0,21655		

Comparações Múltiplas				
Níveis	Centro	Limite Inferior	Limite Superior	P-valor
2-1	1,106	0,263965363	1,948034637	0,008385621
3-1	1,502	0,659965363	2,344034637	0,000555632
4-1	1,492	0,649965363	2,334034637	0,000594177
3-2	0,396	-0,446034637	1,238034637	0,549063977
4-2	0,386	-0,456034637	1,228034637	0,569155383
4-3	-0,01	-0,852034637	0,832034637	0,99998527

Agrupamento		
Fator	Médias	Grupos
3	25,724	a
4	25,714	a
2	25,328	a
1	24,222	b

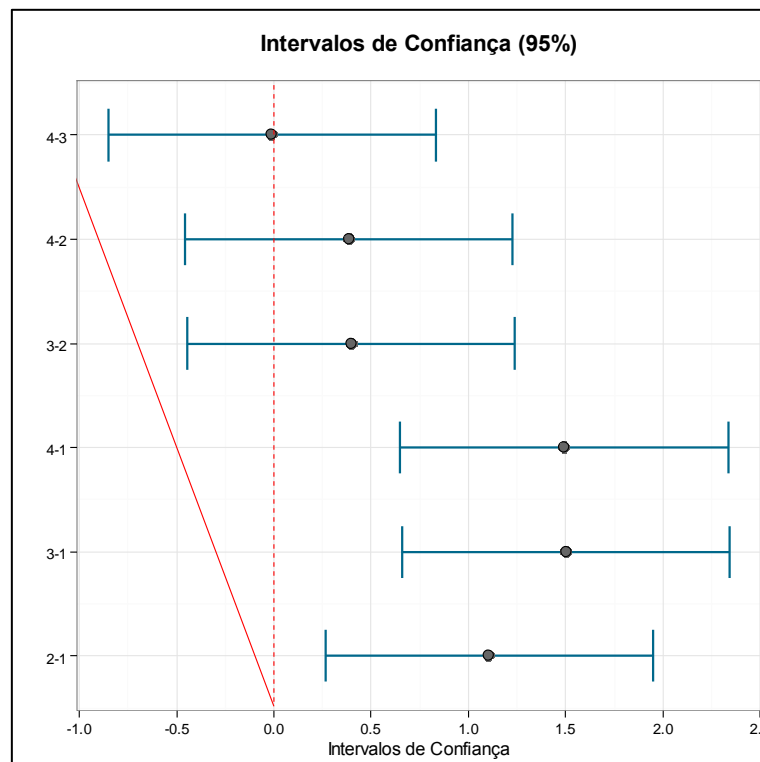


FIG. 8.32: Intervalos de confiança do LRT dos grupos de avaliação.

TAB. 8.4: Resultados da análise da variância (ANOVA) e do Teste Tukey para o alongamento na ruptura.

<i>Tabela da Anova</i>					
	<i>G.L.</i>	<i>Soma.de.Quadrados</i>	<i>Quadrado.Médio</i>	<i>Estat..F</i>	<i>P.valor</i>
Fator	3	0,090221305	0,030073768	20,78904612	9,11836E-06
Resíduos	16	0,023145857	0,001446616		

<i>Comparações Múltiplas</i>				
<i>Níveis</i>	<i>Centro</i>	<i>Limite Inferior</i>	<i>Limite Superior</i>	<i>P-valor</i>
2-1	-0,141066	-0,209888035	-0,072243965	0,000127844
3-1	-0,153974	-0,222796035	-0,085151965	4,72971E-05
4-1	-0,166198	-0,235020035	-0,097375965	1,90857E-05
3-2	-0,012908	-0,081730035	0,055914035	0,948794006
4-2	-0,025132	-0,093954035	0,043690035	0,726411913
4-3	-0,012224	-0,081046035	0,056598035	0,95595497

<i>Agrupamento</i>		
<i>Fator</i>	<i>Médias</i>	<i>Grupos</i>
1	0,222	a
2	0,080934	b
3	0,068026	b
4	0,055802	b

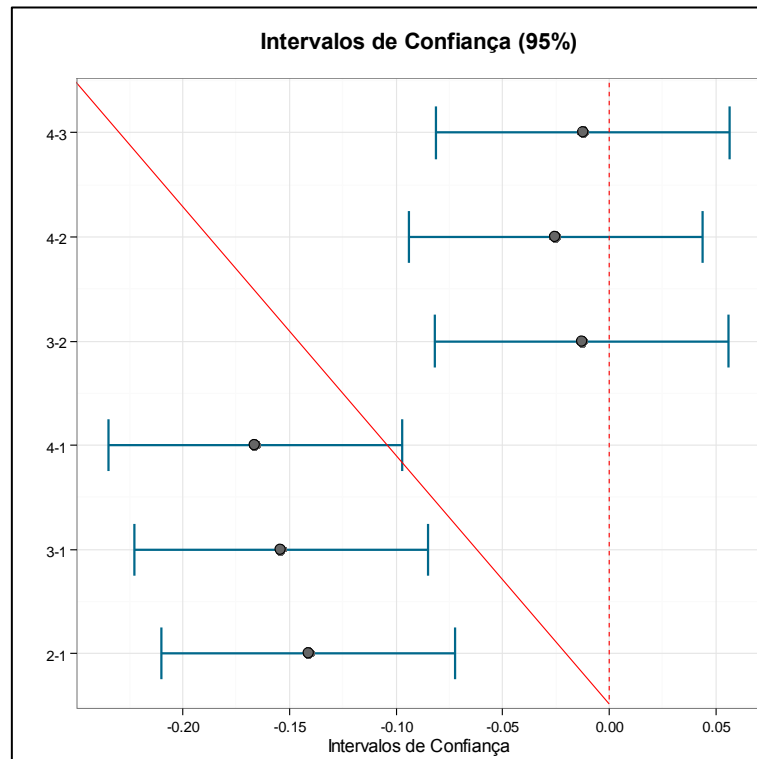


FIG. 8.33: Intervalos de confiança do alongamento na ruptura dos grupos de avaliação.

8.8. APÊNDICE 8: IMPACTO

TAB. 8.5: Resultados individuais das propriedades dos corpos de prova ensaiados em impacto, energia absorvida referentes ao poliestireno, antes e após irradiação.

CORPO DE PROVA	ENERGIA ABSORVIDA (J)			
	G1	G2	G3	G4
CP1	-	0,71	0,98	0,83
CP2	2,33	0,68	0,83	0,83
CP3	2,33	0,75	0,71	0,75
CP4	2,25	0,98	0,71	0,83
CP5	1,88	0,94	0,75	0,83
MÉDIA (\bar{x})	2,19	0,81	0,80	0,81
DESVIO PADRÃO	0,16	0,12	0,08	0,02

TAB. 8.6: Resultados individuais das propriedades dos corpos de prova ensaiados em impacto, resistência ao impacto referentes ao poliestireno, antes e após irradiação.

CORPOS DE PROVA	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (KJ/M ²)			
	G1	G2	G3	G4
CP1	-	9,89	13,72	11,42
CP2	32,22	9,33	11,30	11,53
CP3	32,38	10,32	9,93	10,21
CP4	31,26	13,28	9,88	11,39
CP5	26,05	12,57	10,35	11,04
MÉDIA (\bar{x})	30,48	11,08	11,04	11,19
DESVIO PADRÃO	2,21	1,48	1,18	0,39

TAB. 8.7: Resultados da análise da variância (ANOVA) e do Teste Tukey para a resistência ao impacto.

Tabela da Anova					
	G.L.	Soma.de.Quadrados	Quadrado.Médio	Estat..F	P.valor
Fator	3	1188,624184	396,2080613	117,7056193	1,19845E-10
Resíduos	15	50,491395	3,366093		

Comparações Múltiplas				
Níveis	Centro	Limite Inferior	Limite Superior	P-valor
2-1	-19,4015	-22,94870012	-15,85429988	5,15283E-10
3-1	-19,4415	-22,98870012	-15,89429988	5,00053E-10
4-1	-19,3595	-22,90670012	-15,81229988	5,3181E-10
3-2	-0,04	-3,384332341	3,304332341	0,999984573
4-2	0,042	-3,302332341	3,386332341	0,999982143
4-3	0,082	-3,262332341	3,426332341	0,999867325

Agrupamento		
Fator	Médias	Grupos
1	30,4775	a
4	11,118	b
2	11,076	b
3	11,036	b

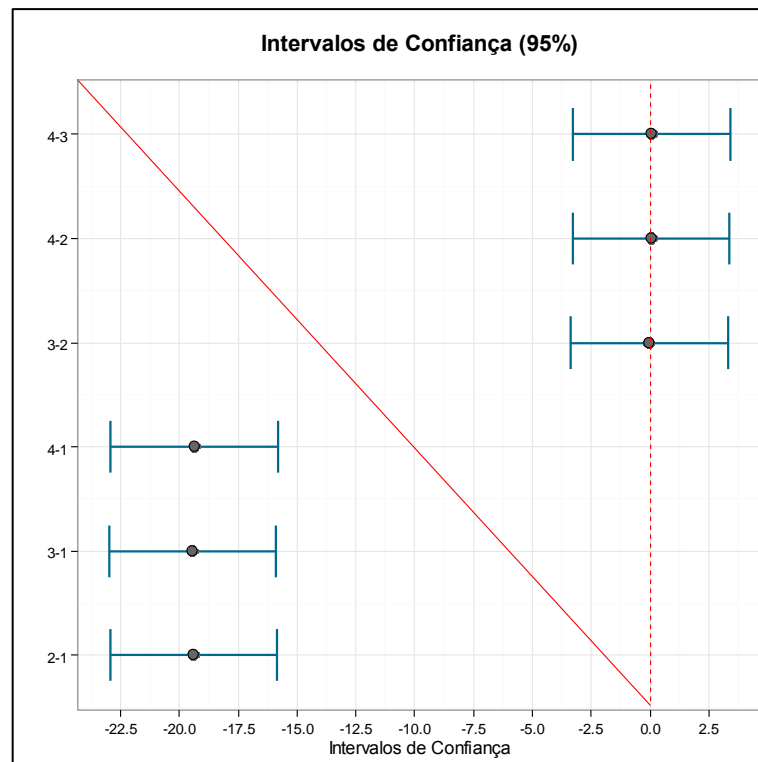


FIG. 8.34: Intervalos de confiança de resistência ao impacto dos grupos de avaliação.

8.9. APÊNDICE 9: FADIGA

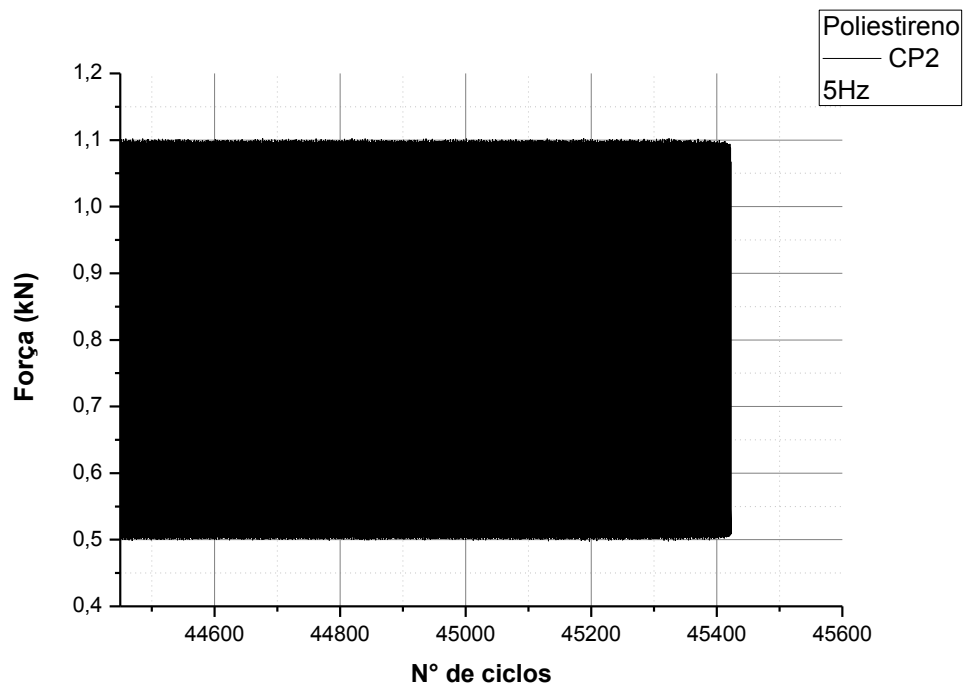


FIG. 8.35: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno CP 2.

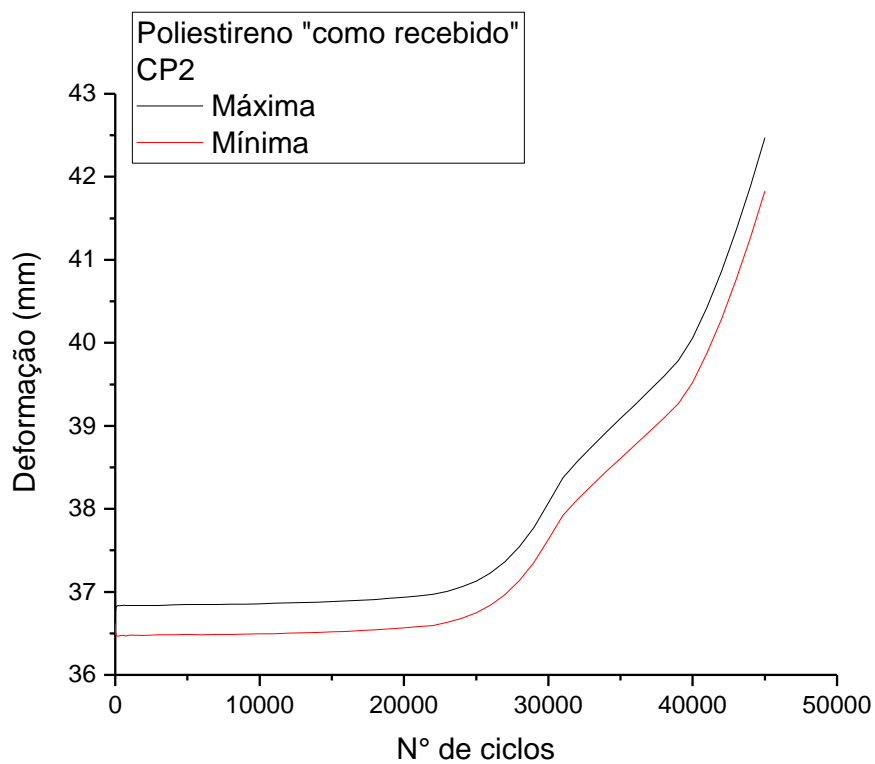


FIG. 8.36: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno CP 2.

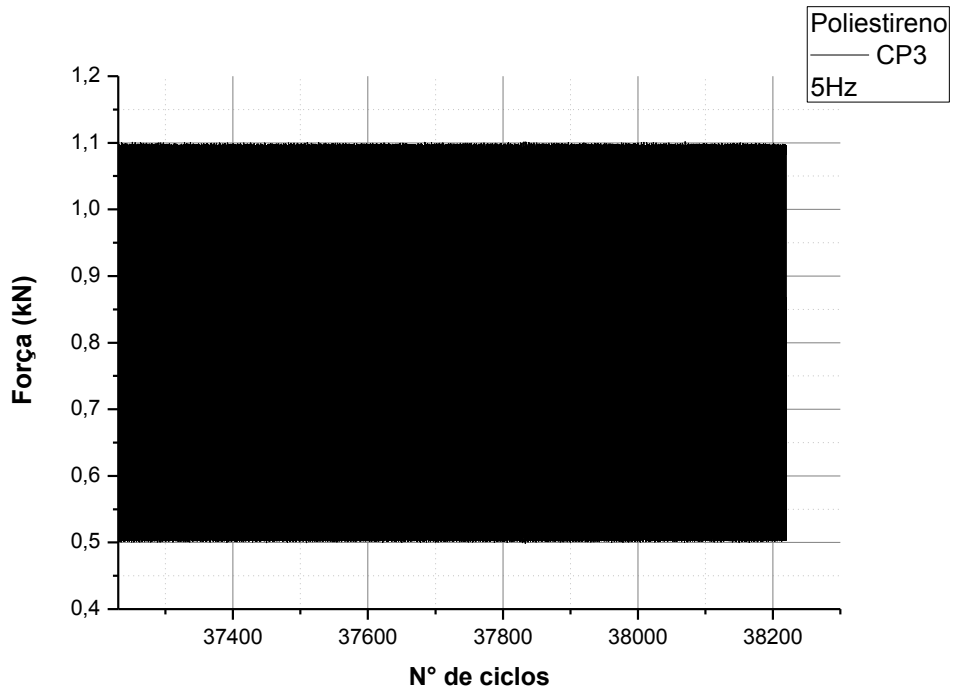


FIG. 8.37: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno CP 3.

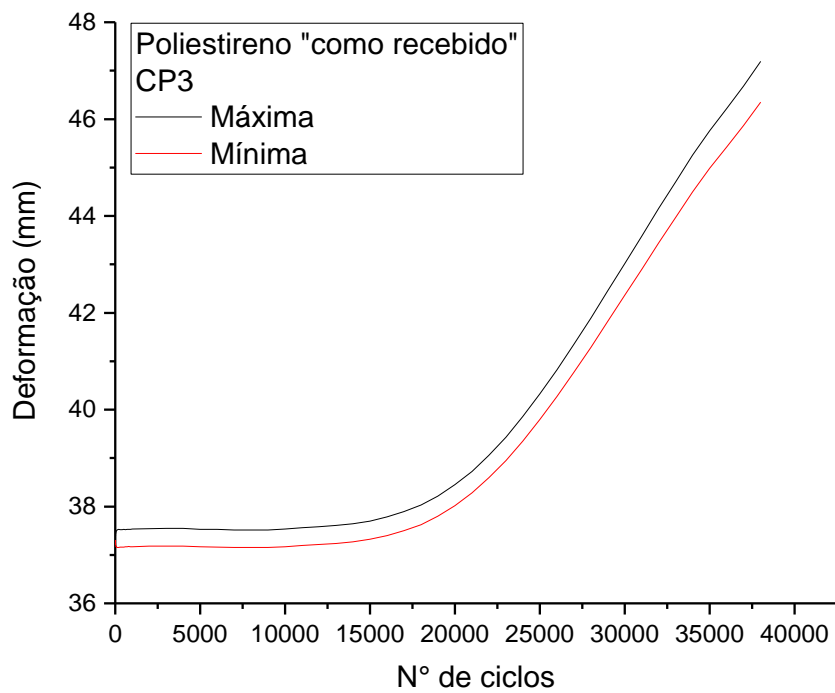


FIG. 8.38: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno CP 3.

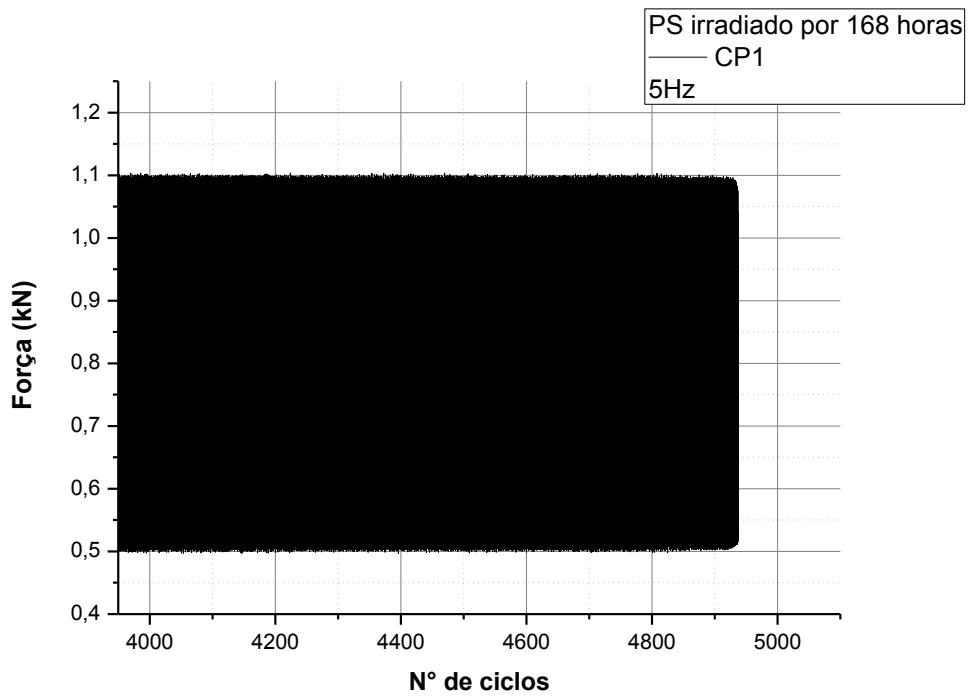


FIG. 8.39: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 1.

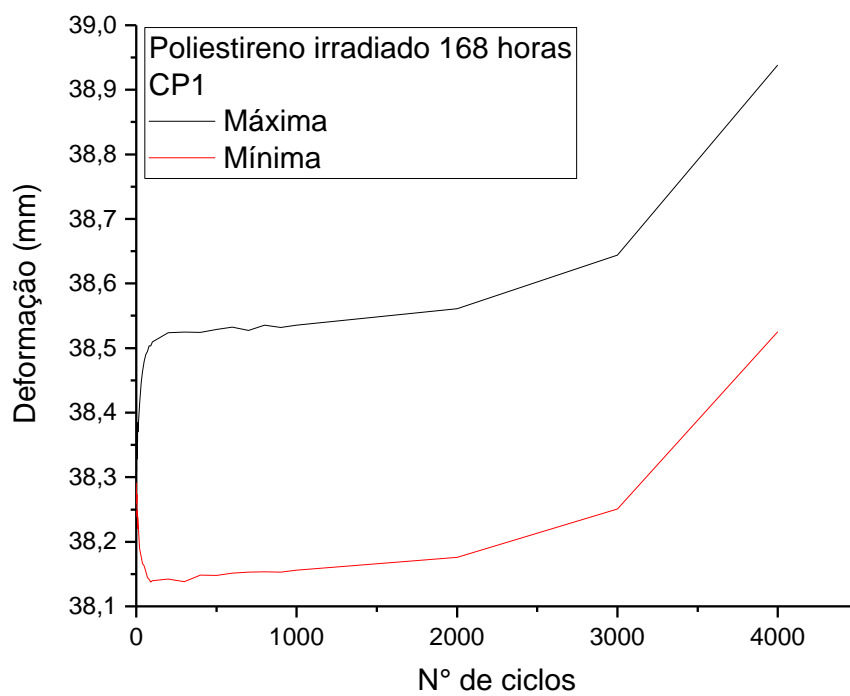


FIG. 8.40: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 1.

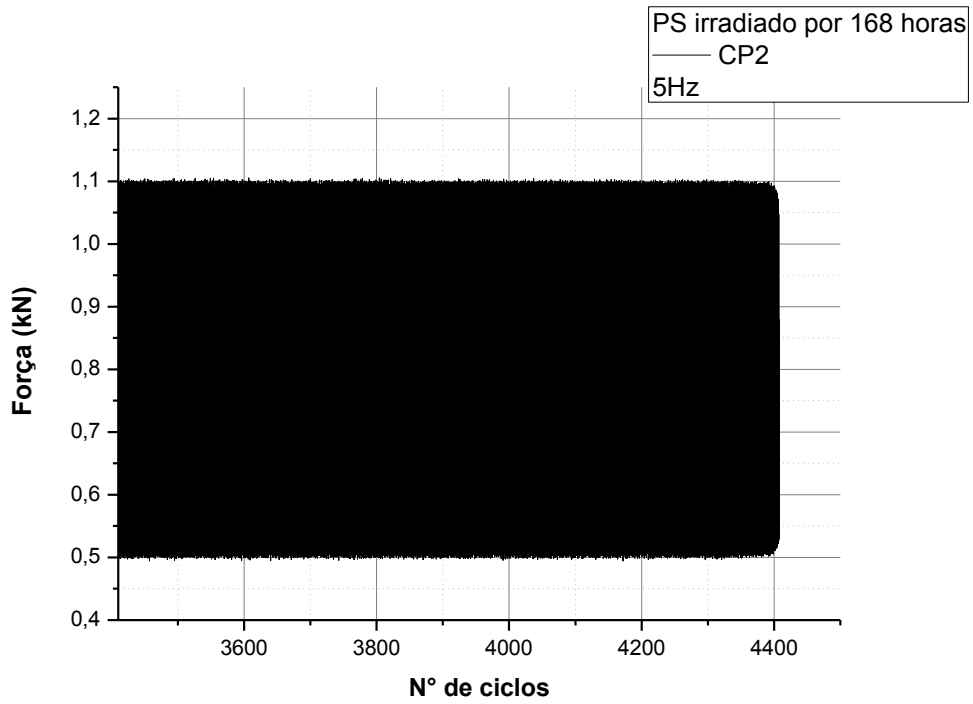


FIG. 8.41: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 2.

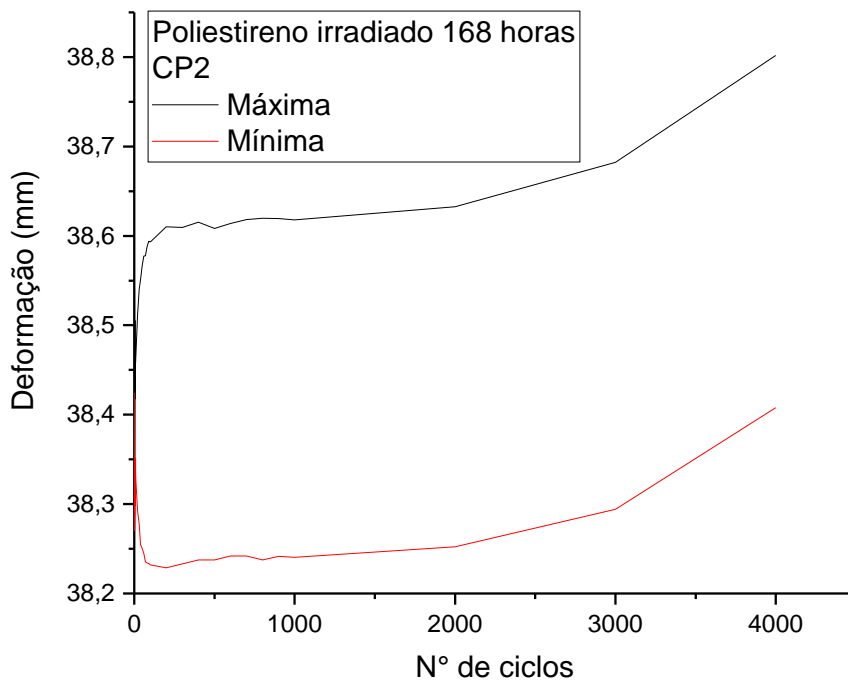


FIG. 8.42: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 2.

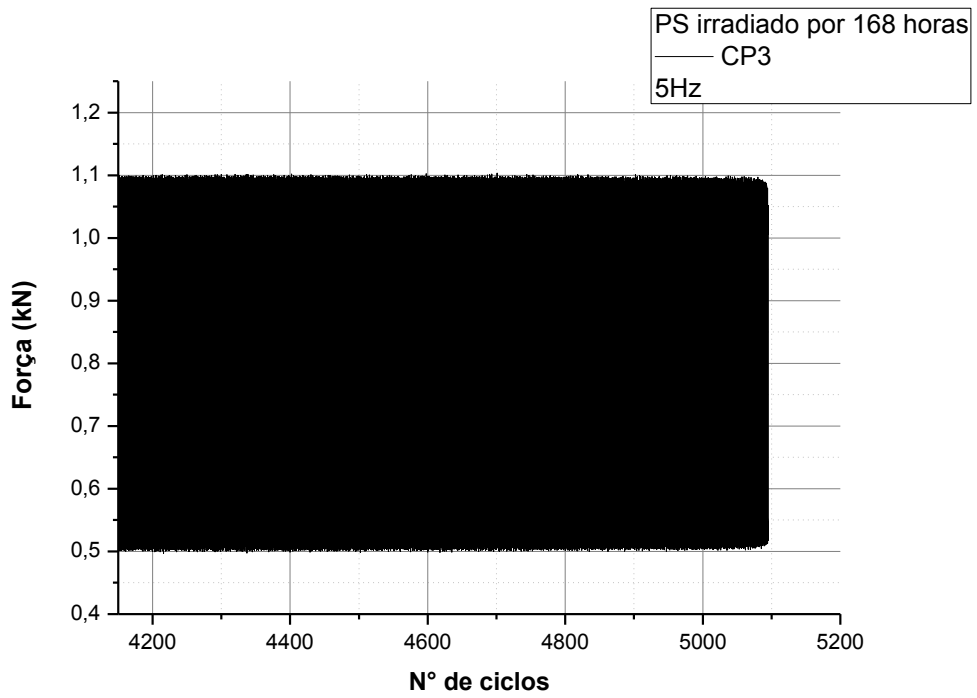


FIG. 8.43: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 3.

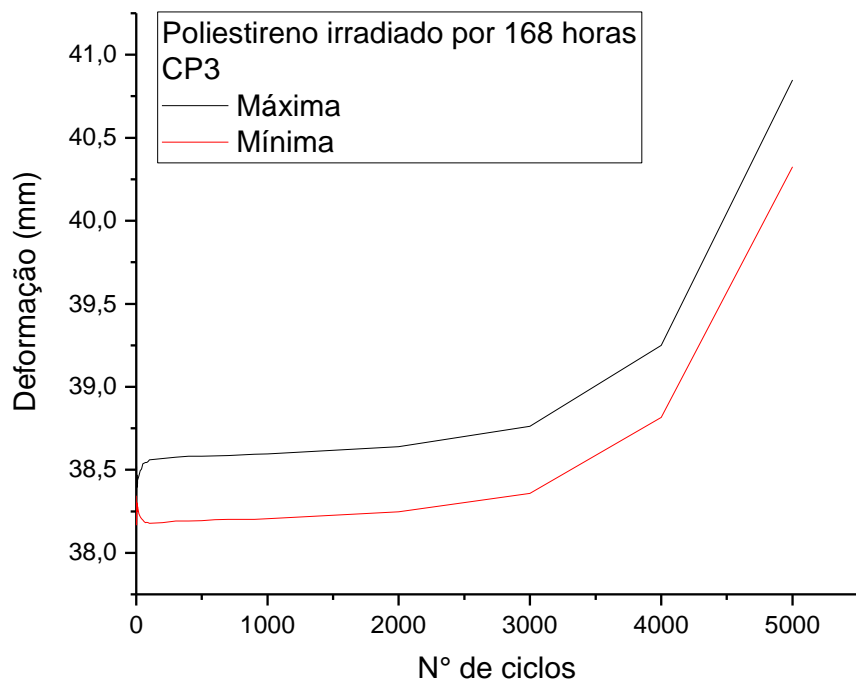


FIG. 8.44: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 168 horas CP 3.

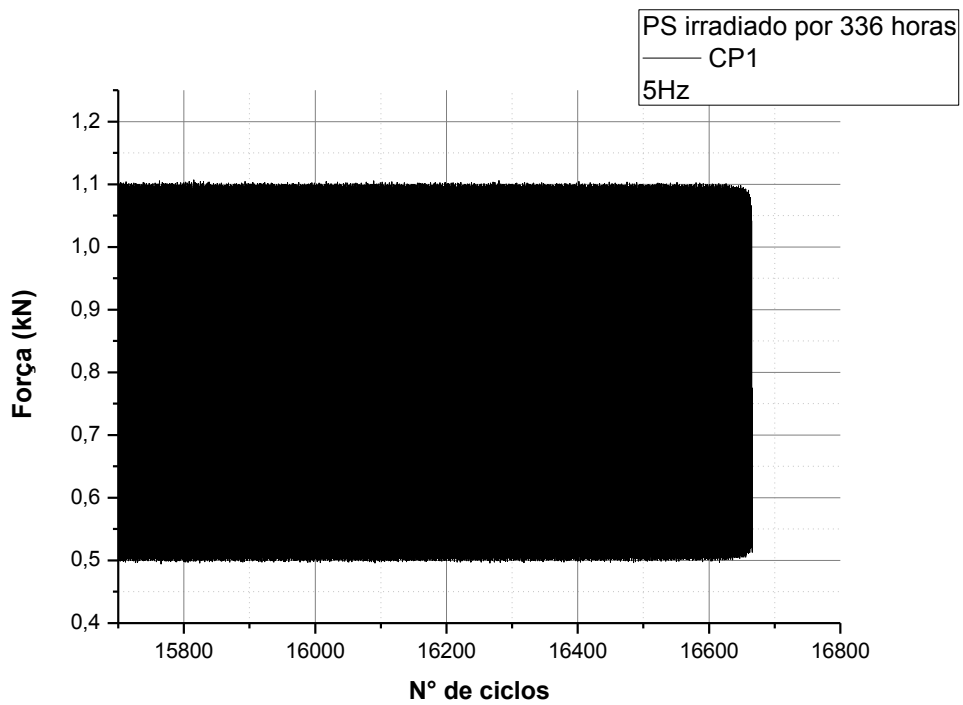


FIG. 8.45: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 1.

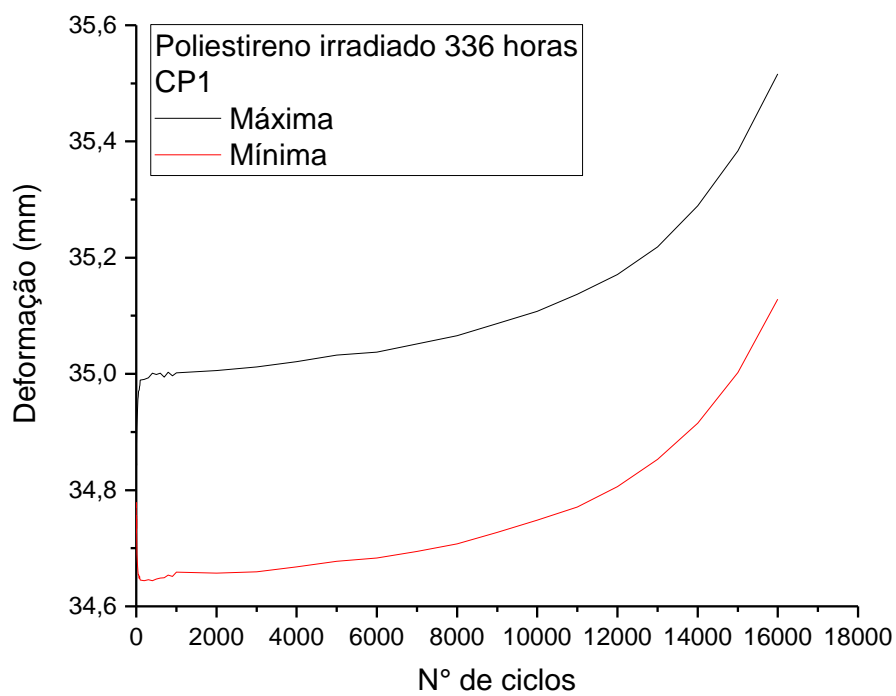


FIG. 8.46: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 1.

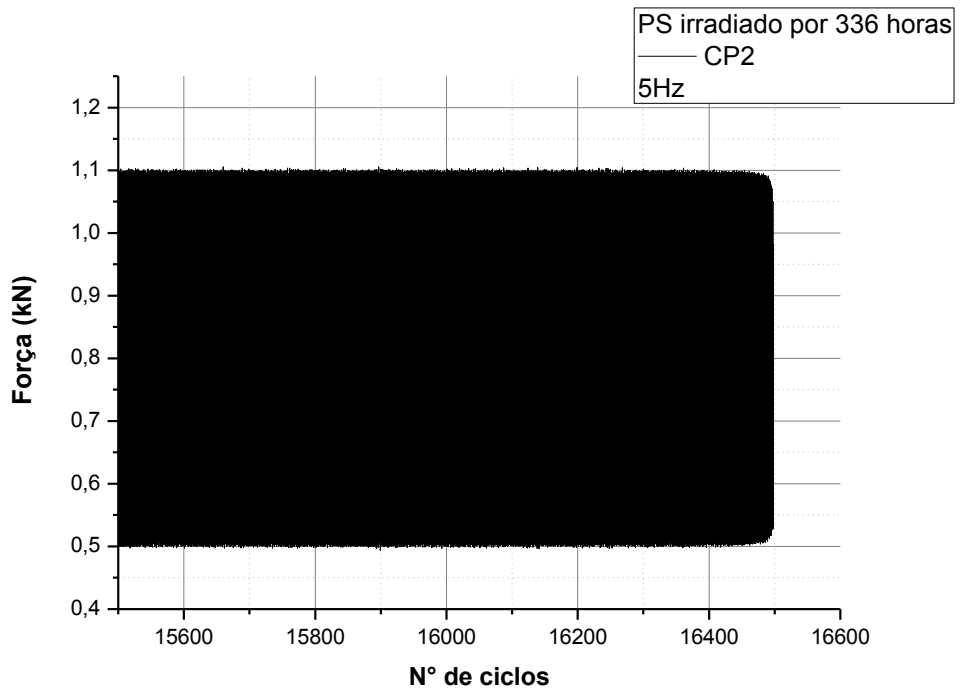


FIG. 8.47: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 2.

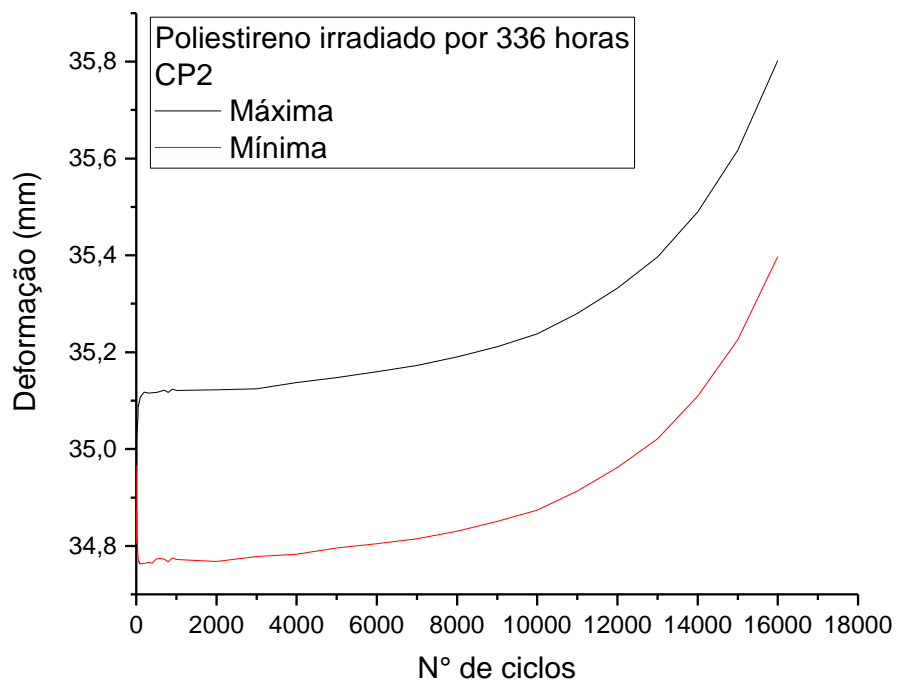


FIG. 8.48: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 2.

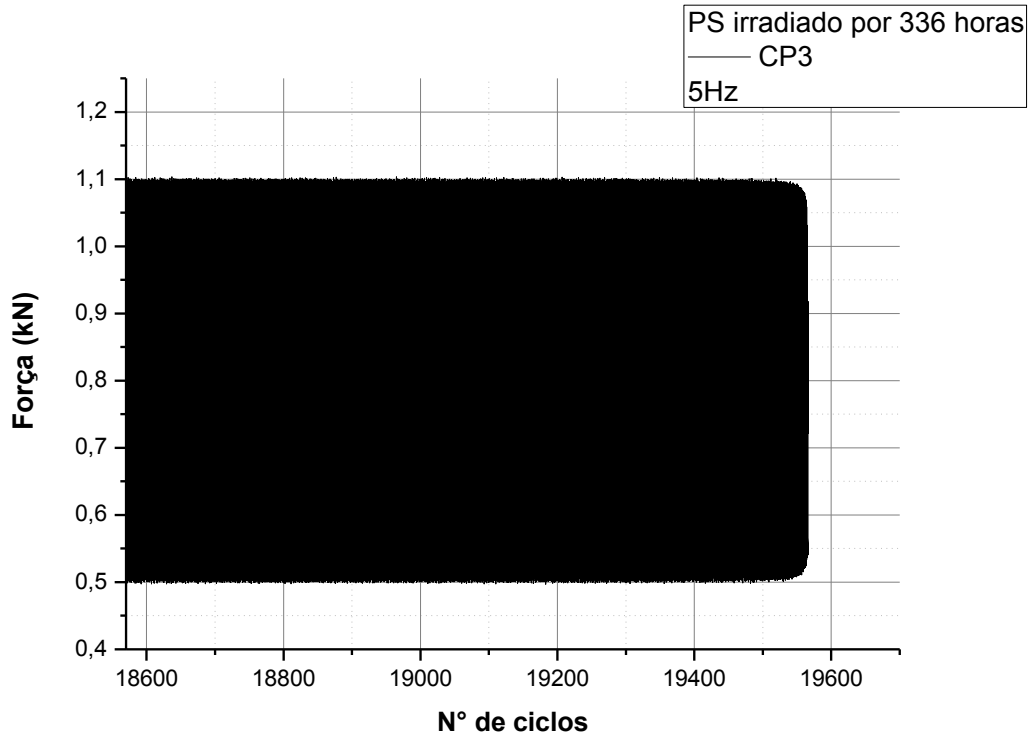


FIG. 8.49: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 3.

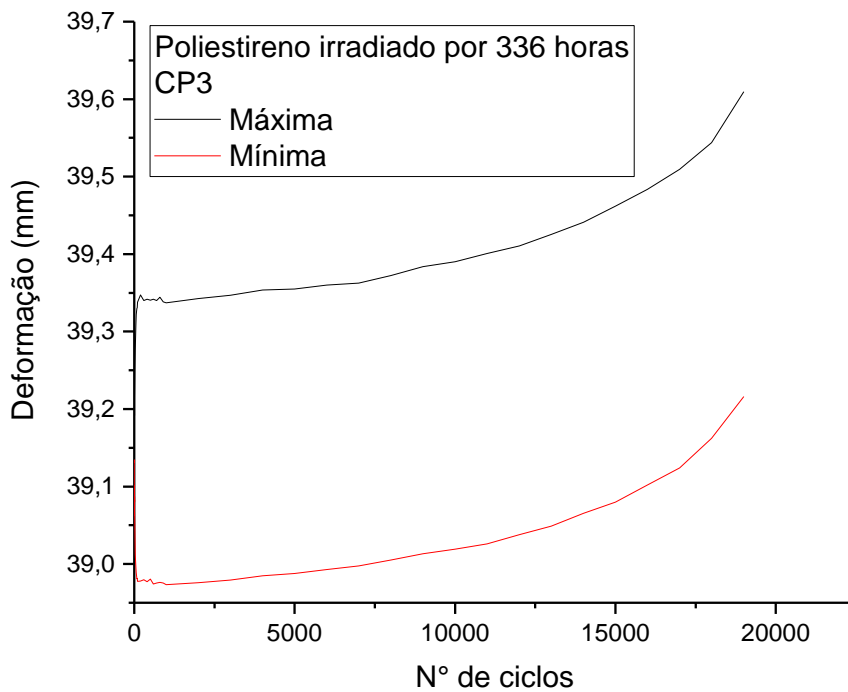


FIG. 8.50: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 336 horas CP 3.

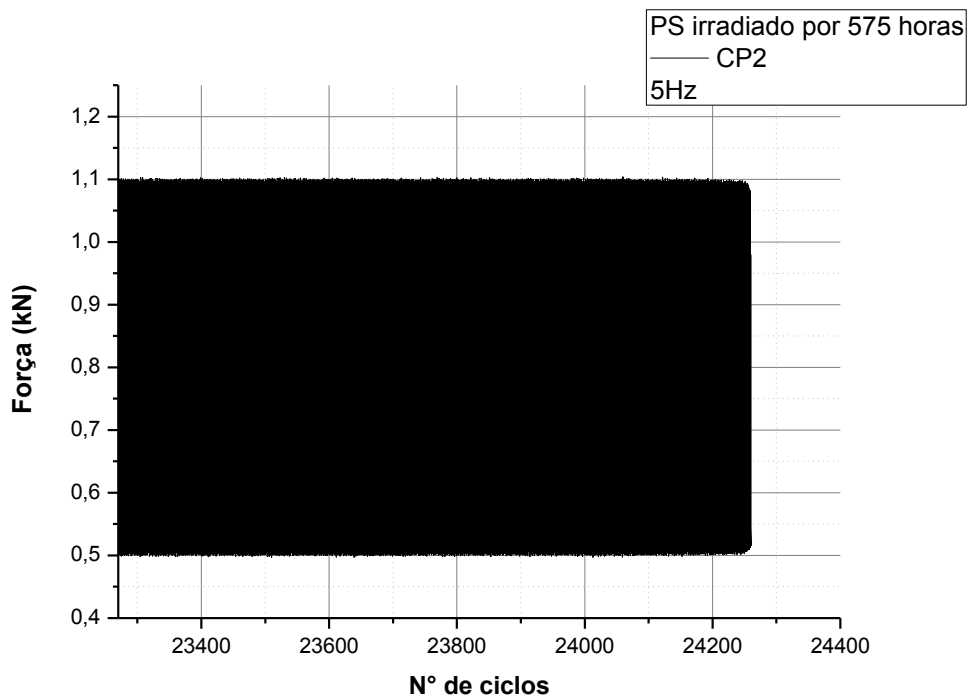


FIG. 8.51: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 575 horas CP 2.

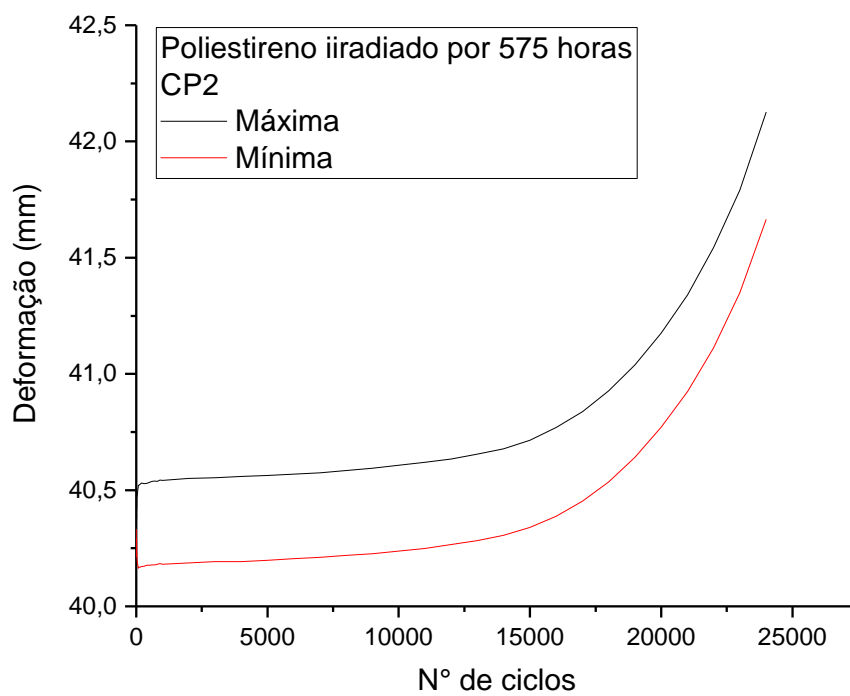


FIG. 8.52: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 575 horas CP 2.

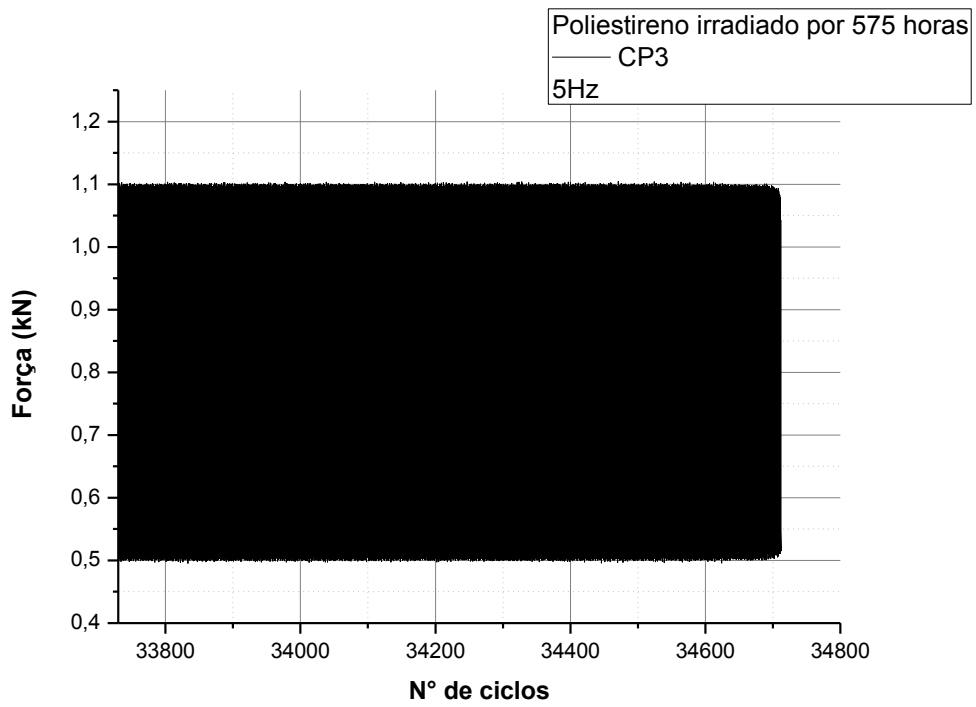


FIG. 8.53: Gráfico de tensão x número de ciclos do poliestireno irradiado por 575 horas CP 3.

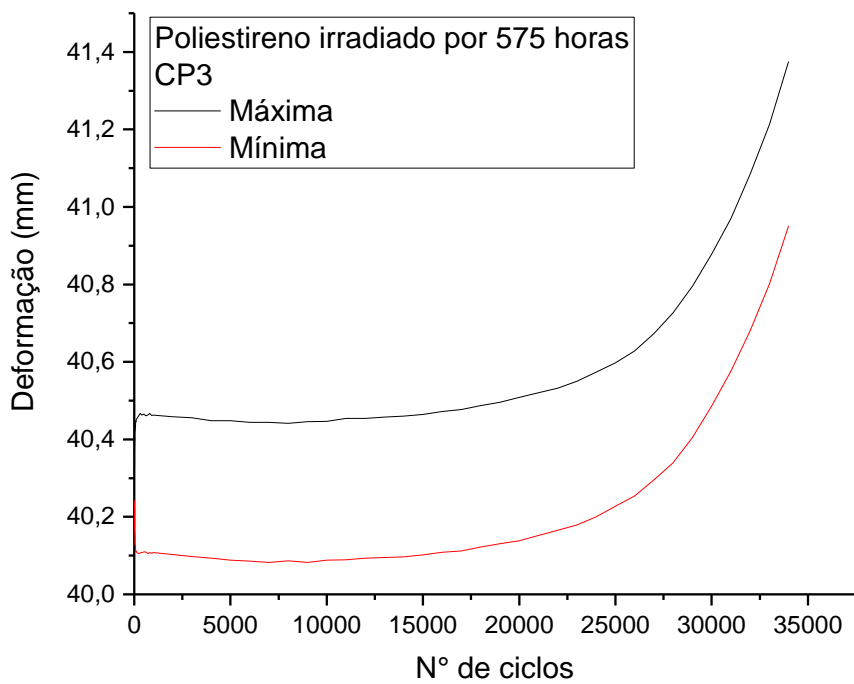


FIG. 8.54: Gráfico de deformação x número de ciclos do poliestireno irradiado por 575 horas CP 3.

8.10. APÊNDICE 10: CORPOS DE PROVA FRATURADOS

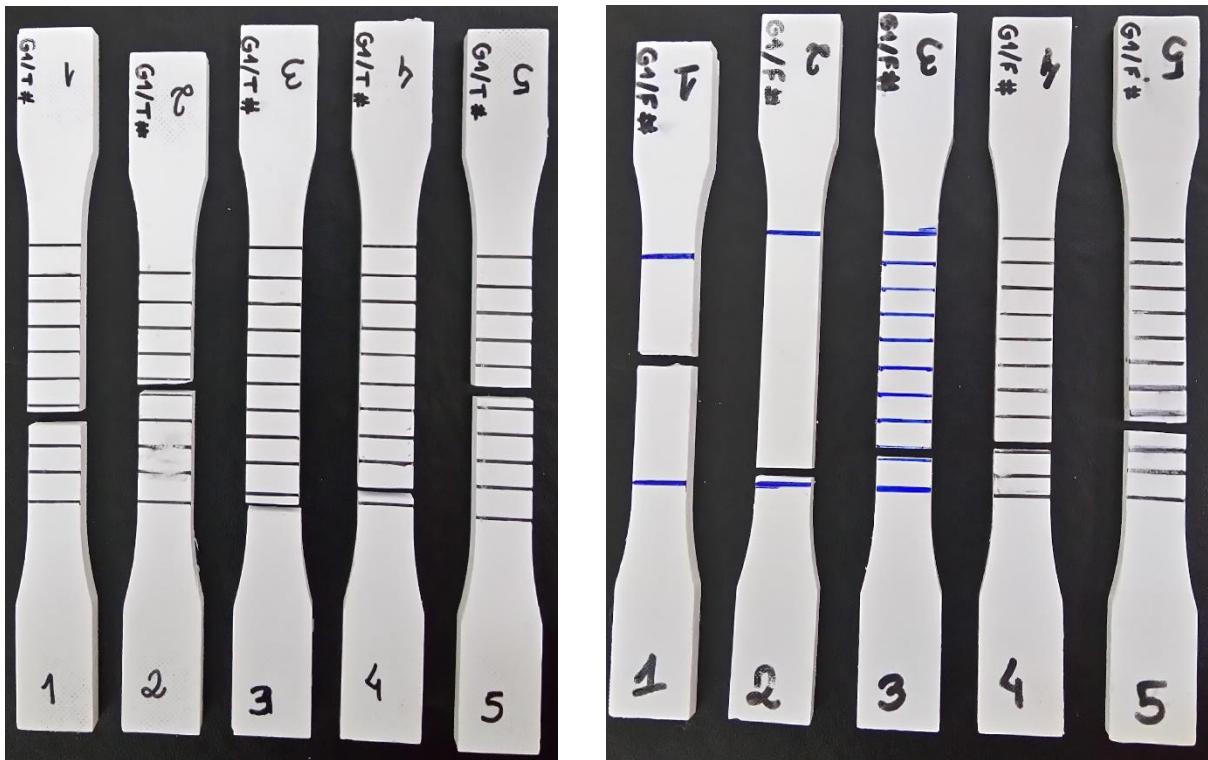


FIG. 8.55: Corpos de prova fraturados do poliestireno “como recebido” em tração e fadiga, respectivamente.

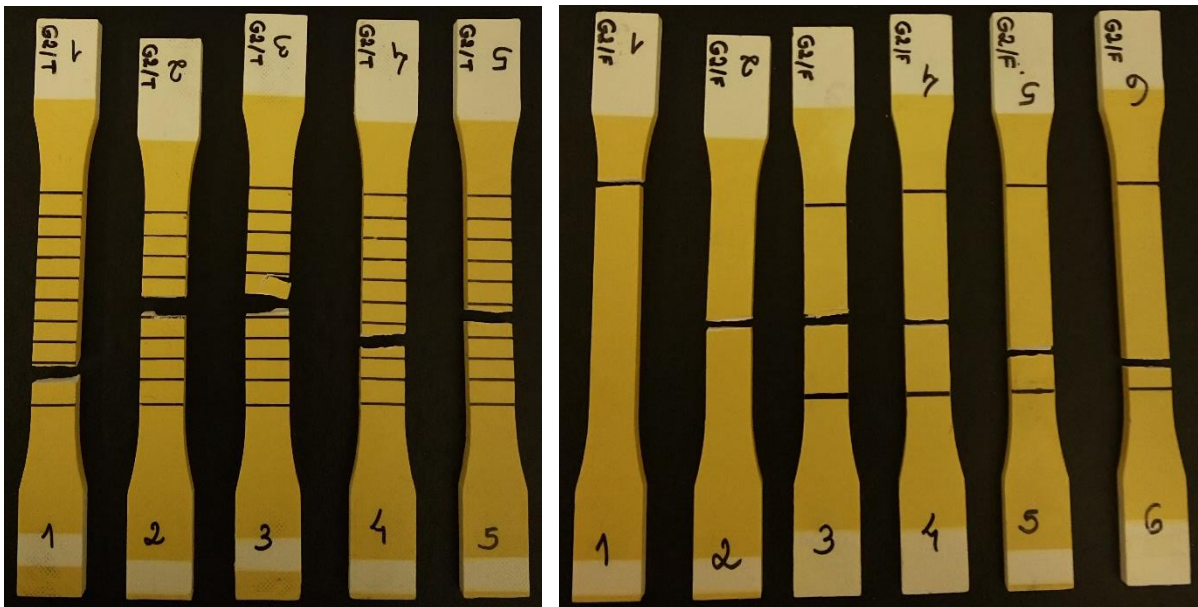


FIG. 8.56: Corpos de prova fraturados do poliestireno irradiado por 168 horas em tração e fadiga, respectivamente.

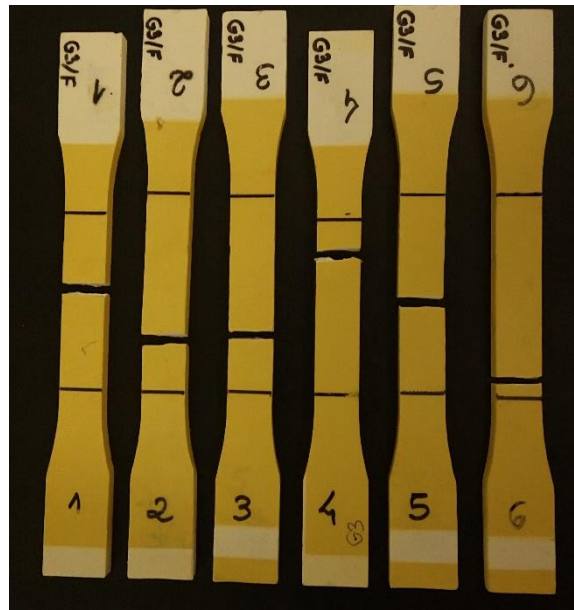


FIG. 8.57: Corpos de prova fraturados do poliestireno irradiado por 336 horas em tração e fadiga, respectivamente.

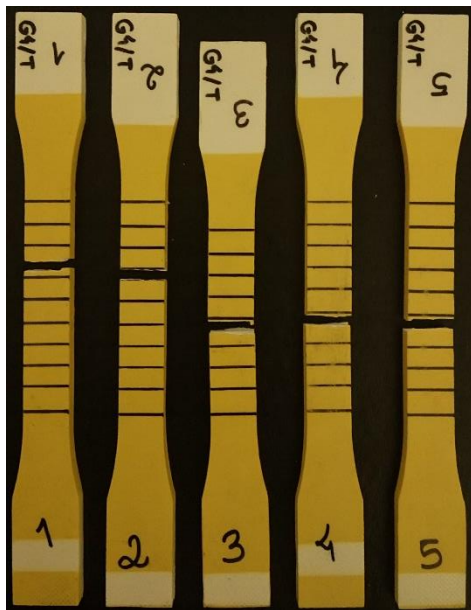


FIG. 8.58: Corpos de prova fraturados do poliestireno irradiado por 575 horas em tração e fadiga, respectivamente.