

*Este exemplar corresponde à redação final da  
tese defendida por Anna Lúcia Mourad, e  
aprovada pela Comissão Julgadora.*

*Joekes*

*Campinas, 15 de outubro de 1993.*

*Instituto de Química*

**INFLUÊNCIA DE ALGUMAS FORMULAÇÕES DE  
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE NO  
AQUECIMENTO DE ESTUFAS AGRÍCOLAS**

**Tese de Mestrado**

**ANNA LÚCIA MOURAD 866**

**Orientadora: PROF<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> INÉS JOEKES**

*Aos meus pais pelo inesgotável apoio e  
carinho.*

*Ao Renato pela imensa alegria que me traz  
sua companhia.*

*Que a ciência possa ser semeada nesta nossa terra fecunda,  
germine, desenvolva-se e traga ao homem colheitas fartas para  
uma existência cada vez mais digna.*

*A consciência da alma é abrangente e grupal. Nessa dimensão, não somos indivíduos separados, mas seres autoconscientes do nosso serviço à humanidade e ao planeta. Estar consciente é responder à orientação que vem da Alma, sincronizados no tempo e no lugar certos. (S. C.)*

*Quanto mais simples se torna a nossa vida, mais nos voltamos para a luz interior que surge para orientar corretamente a nossa ação. Isso é clareza, uma espécie de conhecimento interno que nos conduz com facilidade e leveza ao que é correto. (S. C.)*

## AGRADECIMENTOS

- à Inés, pelo incentivo, pela confiança, pela estima e valiosa orientação.
- à Capes pelo apoio financeiro
- especialmente ao Júlio Kawato e ao Antonio Bliska que tanto incentivaram na realização deste trabalho
- à Poliolefinas, Ciba Geigy, Colorthene e Bayer pelo material fornecido
- ao Nivaldo e ao Roberto pelos equipamentos de extrusão e toda ajuda cedida
- ao Isaac pela utilização da máquina INSTRON
- ao Luis Roncaglione pelas importantes informações e apoio
- à prof. Irenilza e ao prof. Arquimedes da FEAGRI pela concessão do terreno para a montagem das estufas
- ao Trajano e todo o pessoal da marcenaria pela confecção das estufas
- à Carminha e ao Luis pela querida amizade e pelas valiosas discussões e sugestões
- ao Evandro pelo grande apoio e amizade.
- ao Toninho e a Rose pela simpatia e ajuda no levantamento da literatura
- ao Laurindo pela carinhosa afeição e pela montagem da tese
- aos companheiros de laboratório Maria Helena, Paulinho, Zuca, Ercília, Valéria, Elias, Flávio, Osvaldinho, Rose, Nádia, João, Carol, Ewellin, Marcelo, Zoega

# ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
	página
I - INTRODUÇÃO .....	1
I.1 - PLASTICULTURA .....	1
I.1.1 - PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES .....	2
I.1.1.1 - ESTUFAS E TÚNEIS DE CULTIVO FORÇADO .....	2
I.1.1.2 - MULCHING OU COBERTURA MORTA DE SOLOS .....	2
I.1.1.3 - CANAIS E RESERVATÓRIOS PARA IRRIGAÇÃO .....	2
I.1.1.4 - CONSTRUÇÃO DE SILOS PARA ARMAZENAMENTO .....	3
I.1.2 - A PLASTICULTURA NO BRASIL .....	3
I.1.3 - PROPRIEDADES DOS AGROPLÁSTICOS .....	4
I.1.4 - FILMES ESPECIAIS .....	5
I.1.5 - ESPECTRO SOLAR E BIOLOGIA DAS PLANTAS .....	7
I.2 - POLIETILENO .....	8
I.2.1 - PROPRIEDADES ÓTICAS DO POLIETILENO .....	8
I.3 - TRANSFERÊNCIA DE CALOR .....	9
I.3.1 - PRINCIPAL FONTE ENERGÉTICA - O SOL .....	10
I.3.2 - INTERAÇÕES RADIAÇÃO MATÉRIA .....	11
I.3.2.1 - ABSORÇÃO .....	11
I.3.2.2 - EMISSÃO .....	11
I.3.2.3 - REFLEXÃO .....	13
I.3.2.4 - REFRAÇÃO E DISPERSÃO .....	14
II - OBJETIVO .....	15
III - EXPERIMENTAL .....	16
III.1 - MATERIAIS .....	16
III.2 - EQUIPAMENTOS .....	18
III.3 - METODOLOGIA .....	18
III.3.1 - FORMULAÇÕES .....	18
III.3.2 - PRODUÇÃO DOS FILMES .....	19

III.3.2.1 - PREPARAÇÃO DO MASTERBATCH .....	19
III.3.2.2 - OBTENÇÃO DOS FILMES .....	20
III.3.3 - MEDIDA DO AQUECIMENTO DAS ESTUFAS .....	21
III.3.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	22
III.3.4.1 - PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	22
III.3.4.2 - ESPECTROSCOPIA ÓTICA .....	23
IV - RESULTADOS .....	24
IV.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	24
IV.1.1 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS .	24
IV.1.2 - ESPECTROSCOPIA ÓTICA .....	26
IV.1.2.1 - ULTRAVIOLETA .....	26
IV.1.2.2 - VISÍVEL/INFRAVERMELHO PRÓXIMO (VIS/NIR) ....	26
IV.1.2.3 - INFRAVERMELHO .....	30
IV.2 - MEDIDA DO AQUECIMENTO .....	33
IV.2.1 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....	35
V - DISCUSSÃO .....	37
V.1 - PROPRIEDADES ÓTICAS E AQUECIMENTO .....	37
V.2 - RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	38
V.3 - RADIAÇÃO DISPONÍVEL E BIOLOGIA DAS PLANTAS ..	39
V.4 - EFEITO DA ÁGUA NOS PROCESSOS DE AQUECIMENTO E TRANSMISSÃO DA LUZ SOLAR .....	40
V.5 - MODELO DE AQUECIMENTO PROPOSTO .....	40
VI - CONCLUSÃO .....	42
VII - BIBLIOGRAFIA .....	43
ANEXO .....	46

## INFLUÊNCIA DE ALGUMAS FORMULAÇÕES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE NO AQUECIMENTO DE ESTUFAS AGRÍCOLAS

Tese de Mestrado por : Anna Lúcia Mourad

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Inés Joekes

### RESUMO

Uma das aplicações mais interessantes dos filmes plásticos é em Plasticultura, que reúne técnicas largamente empregadas em diversos países. Dentre elas, a construção de estufas garante aumento de produtividade e qualidade dos produtos através do controle do clima. No Brasil estas estufas apresentam problemas de superaquecimento interno, chegando a atingir 60 a 70°C nos dias mais quentes. Neste trabalho, procurou-se identificar as características espectrais de filmes de PEBD usados para recobrir estas estruturas agrícolas que tem influência no processo de aquecimento.

Utilizando extrusora com saída para filme tubular foram produzidos 7 filmes plásticos (75  $\mu\text{m}$ ) contendo, além da formulação básica - PEBD e sistema estabilizante contra degradação foto-oxidativa (0.6% CHIMASSORB 944FL-uma amina estericamente bloqueada-, 0.3% de CHIMASSORB 81- um derivado da benzofenona- e 0.03% de IRGANOX 1076-um antioxidante fenólico estericamente bloqueado) - um dos seguintes modificadores das características espectrais do PEBD:  $\text{TiO}_2$ (1%),  $\text{ZnO}$ (1%),  $\text{MgO}$ (1%), Crisotila(1%),  $\text{BaTiO}_3$ (1%), Polietileno de baixa densidade linear, PEBD-L(40%) e Copolímero de etileno e acetato de vinila, EVA(50%). Com estes filmes foram recobertas miniestufas de bambú(30 x 50cm) que foram dispostas em solo gramado e tiveram sua temperatura interna monitorada no período diurno. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia ótica na região entre 190 e 25000 nm ( $400 \text{ cm}^{-1}$ ), cobrindo as faixas do UV, VIS/NIR e IV. O efeito dos aditivos na redução ou aumento do aquecimento interno foi pequeno atingindo os máximos de 1.4 e 3.1°C, respectivamente.

Entre todos os aditivos ensaiados, o  $\text{TiO}_2$  foi o único que apresentou aquecimento menor que o filme não aditivado ( $-1.4^\circ\text{C}$  com redução de 40% na transmitância entre 300 e 2500nm em relação à formulação básica) provavelmente em função de sua menor transparência em relação à energia solar (UV/VIS/NIR) que penetra na estufa. As formulações contendo Crisotila, PEBD-L e EVA aqueceram mais que o filme não aditivado as estruturas em 1.3, 2.0 e  $3.1 \pm 1.2^\circ\text{C}$  provavelmente por causa de sua maior opacidade relativa às radiações reemitidas pelo solo gramado na região do IV entre 2500 e  $400 \text{ cm}^{-1}$ . As demais formulações não foram discriminadas.

Com base nas características espectrais dos filmes estudados e nas variações de temperatura observadas é apresentado um modelo para o processo de aquecimento das estufas agrícolas de PEBD.

## THE INFLUENCE OF SOME LOW DENSITY POLYETHYLENE FORMULATIONS IN GREENHOUSE HEATING

By: Anna Lúcia Mourad  
Supervisor: Prof. Inés Joekes

### ABSTRACT

One of the most interesting applications of plastic films is in Plasticulture, a wordly employed technique. For instance, the greenhouse structures assure better productivity and quality for agricultural production through climate control. In Brazil, these structures have problems of superheating, and sometimes, in the summer, the temperature achieves 60 to 70°C. In this work, the spectral characteristics of low density polyethylene films were studied, with the aim to understand the heating process.

Seven tubular films (75 $\mu$ m) were obtained by blown extrusion. To a basic formulation - LDPE and stabilizant system against degradation (0.6% CHIMASSORB 944FL-a high molecular weight Hindered Amine Light Stabilizer, 0.3% CHIMASSORB 81-an ortho-hydroxy-benzophenone and 0.03% IRGANOX 1076-a hindered phenolic antioxidant) - one of the following optical modifiers were added: TiO<sub>2</sub>(1%), ZnO(1%), MgO(1%), Crisotile(1%), BaTiO<sub>3</sub>(1%), Linear LDPE(40%) and Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, EVA(50%). The films were used as cover in of small bamboo greenhouses (30 x 50cm) displayed in a grass covered area. The internal temperature was measured along days. Films were characterized mechanically and by optical spectroscopy from 190 to 2500 nm(400cm<sup>-1</sup>), through the UV, VIS/NIR and IR ranges. The net effect is small for reduction or increase of the internal temperature. Limits found are -1.4°C (TiO<sub>2</sub>) and + 3.1°C (EVA) respectively.

Among all the additives tested, only TiO<sub>2</sub> showed smaller heating than the non additivated film. Since nearly a 40% net reduction in transmittance between 300 and 2500 nm is observed in this formulation, the effect is probably due the lower transparence. Greenhouses covered with films containing crisotile, L-LDPE and EVA showed higher internal temperature than the non additived film, 1.3, 2.0, 3.1 $\pm$ 1.2°C respectively, probably due to their higher opacity to the reemited radiations from plants and soil in IR region (2500 to 400 cm<sup>-1</sup>). Other formulations could not be discriminated.

A model for the internal heating mechanism is proposed, based on the spectral characteristics and temperature differences observed.

## I - INTRODUÇÃO

### I.1 - PLASTICULTURA

A vasta extensão de terras propícias ao cultivo, contando com cerca de 500 milhões de hectares (=5 milhões Km<sup>2</sup>) e as boas condições climáticas tornam o Brasil um país potencialmente agrícola. Apesar dessas excelentes qualificações, as propriedades agrícolas ainda não são visualizadas como "empresas" produtoras de alimentos e por isso carecem de planejamento, racionalização de suas operações, utilização de tecnologia apropriada, etc, características básicas para o sucesso de qualquer organização produtiva. Nossa produção agrícola fica então susceptível às intempéries como falta ou excesso de chuva ou calor, pragas e conseqüentemente à sazonalidade de cada produto.

Dentre as modernas técnicas voltadas a este setor, a Plasticultura, ou seja, o uso de plástico na agricultura amplamente empregada em países como o Japão, EUA, China, Israel entre outros, tem possibilitado grande avanço no setor produtivo (Tabela I).

**TABELA I** - Consumo de Plásticos na Agricultura e Pecuária. - Fonte: Moyses Waxman, em "A importância do Plástico na Agropecuária Brasileira" (1989)<sup>4</sup>.

PAISES	TONELADAS
Japão	490.000
EUA	230.000
Reino Unido	160.000
Itália	150.000
Espanha	150.000
França	145.000
Hungria	85.000
Israel	80.000
Alemanha	80.000
Brasil	28.000
Outros	402.000

Até 1989, 95% dos 44.881 hectares das estufas agrícolas do Japão<sup>9</sup> eram de materiais plásticos e o restante de vidro. Deste total, 77% são usadas para o cultivo de vegetais.

Implementou-se recentemente na Índia<sup>8</sup>, um ambicioso projeto para promover o uso de plástico na agricultura constituindo-se como o Oitavo Plano de Desenvolvimento do País (1992-97).

### 1.1.1 PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES

Plasticultura é um termo genérico que refere-se às aplicações do plástico diretamente nos cultivos, com a finalidade de aumentar a produtividade, melhorar a qualidade dos produtos colhidos, bem como permitir o controle do clima (proteção contra geadas, chuva, frio) e obter colheitas fora de época. Destacam-se principalmente os plásticos para construção de estufas e túneis de cultivo forçado, mulching, canais e reservatórios para irrigação e silos para armazenamento.

#### 1.1.1.1 - ESTUFAS E TÚNEIS DE CULTIVO FORÇADO

Tem a finalidade de controlar o ambiente das plantas no que se refere à temperatura e umidade relativa do ar e protegê-la dos danos causados por intempéries. Suas principais vantagens são:

- obtenção de colheita fora de época
- maior qualidade dos produtos
- precocidade das colheitas
- melhor controle de doenças e pragas
- economia de insumos
- economia de água

#### 1.1.1.2 - MULCHING OU COBERTURA MORTA DE SOLOS

Desde épocas remotas a técnica de cobrir o solo com restos vegetais, tais como folha, palha, ramos, etc, e em alguns casos até mesmo com areia é bem conhecida. Entretanto, tal prática é inviável para utilização em larga escala. Com o desenvolvimento da agricultura, encontrou-se que o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) mostrou ser um substituto satisfatório. O uso de mulching<sup>3</sup> plástico preto traz como vantagens:

- manutenção da umidade e temperatura do solo
- eliminação das ervas daninhas que competem pela água e nutrientes
- economia em mão de obra (para limpeza periódica e irrigação)
- diminuição da erosão e lixiviamento
- proteção das frutas que se degradam quando em contato direto com o solo.

#### 1.1.1.3 - CANAIS E RESERVATÓRIOS PARA IRRIGAÇÃO

A impermeabilização de canais e reservatórios permite que terras áridas ou semi-áridas possam ser convenientemente irrigadas tornando-se cultiváveis. A impermeabilização com plástico além de barata evita problemas de infiltração.

#### 1.1.1.4 - CONTRUÇÃO DE SILOS PARA ARMAZENAMENTO

Subterrâneos ou não, silos<sup>3</sup> extremamente fáceis de montar tem permitido evitar perdas por degradação dos alimentos, ataque de pragas e comercialização de produtos na entressafra aumentando o lucro dos produtores. Além destas práticas mais disseminadas, verifica-se ainda a utilização do plástico para:

- Secagem de produtos em estufa solar
- Mantas para expurgo
- Biodigestores
- Quebra-ventos protetivos
- Cortina de aviários
- Armazenagem de frutas

#### 1.1.2 - A PLASTICULTURA NO BRASIL

A utilização dos plásticos na agricultura teve seu início nos anos quarenta nos Estados Unidos, depois no Japão, e em seguida na Alemanha, Itália, França, e outros países. Mundialmente produtos como o PVC (policloreto de vinila), o poliestireno, polietileno de baixa e alta densidade, polipropileno, copolímero de etileno vinil acetato (EVA) são largamente aplicados no setor agrícola cada qual com características próprias para este ou aquele fim, em função de suas propriedades físico químicas<sup>2</sup>.

No Brasil, o polietileno de baixa densidade é utilizado praticamente em todos os trabalhos de plasticultura desde que começou a ser pesquisado e difundido a partir de 1970 num trabalho conjunto entre iniciativa privada e órgãos oficiais de pesquisa agrícola e extensão rural. Pode-se dizer que, em parte, a versatilidade deste material e excelente qualidade dos produtos finais elaborados com o mesmo, aliadas ao seu baixo custo comparado aos demais, contribuíram para o seu largo emprego em nossa agricultura. Há de se destacar também o fato demasiado importante de que foi a Poliolefinas a primeira empresa a preocupar-se com o assunto criando um departamento de Plasticultura. A criação deste departamento, e a contratação de engenheiros agrônomos para integrá-lo representa o marco zero em nosso setor rural<sup>2,3</sup>.

Apesar de decorridos mais de 20 anos desde sua introdução a Plasticultura não está amplamente disseminada em nosso país, e tem enfrentado vários obstáculos. Nos países europeus, a evolução da plasticultura seguiu o caminho da Universidade/Estação Experimental para o produtor rural, passando nesta caminhada pela extensão rural. Os centros de pesquisa sempre foram os geradores de tecnologia, e os experimentadores, difusores de plasticultura. Em nosso país, tem sido inverso o caminho, de forma que iniciativas isoladas como o das empresas produtoras de matéria prima é que vem tentando suprir as necessidades de desenvolvimento da técnica. Entretanto, são muitas as dificuldades encontradas e a solução para as mesmas depende do esforço conjunto de todos os setores envolvidos.

Tecnicamente, os produtos hoje comercializados tem ainda alguns problemas. Os filmes encontrados no mercado estão muitas vezes adulterados, com nível de estabilizantes contra radiação UV e espessura abaixo dos padrões exigidos (normas NBR-9615/6/7/9 e NBR-9691/2/3) comprometendo a qualidade dos mesmos e oferecidos a preços menores. Estas dificuldades frustam muitas vezes as expectativas dos produtores que iniciam a técnica. Segundo os usuários, mesmo os filmes adquiridos das melhores empresas do mercado deixam a desejar quanto a resistência, excessivo aquecimento e durabilidade<sup>2</sup>. Visitas junto a usuários de estufas na região de Campinas, mostraram que sob túneis de cultivo forçado, a temperatura interna mantém-se na maior parte do tempo acima do necessário às plantas chegando a atingir no verão, em algumas ocasiões, 60 a 70°C, sendo que a maioria dos processos fisiológicos das plantas processa-se até 40°C. Este superaquecimento é precariamente contornado recobrando-se a superfície externa do túnel com látex branco ou cal e/ou abrindo janelas para ventilação.

Há deficiência também em relação às informações corretas quanto ao uso do produto tanto nos pontos de venda quanto nas livrarias especializadas. Há dificuldade em encontrar literatura, manuais, profissionais agrônomos que possam informar com precisão aos usuários quais os materiais e condições mais adequados para cada tipo de cultura e os cuidados básicos a serem tomados na implementação de qualquer técnica de Plasticultura. A intensificação da Plasticultura no Brasil, que grande avanço econômico trouxe a vários países, depende da intensificação das pesquisas nesta área juntamente com a aceleração do processo de transferência de informações e resultados.

### 1.1.3 - PROPRIEDADES DOS AGROPLÁSTICOS

Os termoplásticos são os principais materiais usados em Plasticultura na forma de filmes que são normalmente transparentes. Para a sua utilização na construção de estruturas agrícolas protetivas os mesmos devem possuir certas características de durabilidade, resistência, transparência dentre outras. A Tabela II dá um resumo destas principais propriedades.

No caso do polietileno, os vários graus são identificados pelo índice de fluidez (MFI-melting flow index) que é definido pelo peso em gramas do polímero extrudado a 190°C por uma aparelhagem padrão. Depois do polietileno que domina os campos da agricultura e horticultura, PVC é o material mais largamente utilizado, sendo o EVA o copolímero do etileno e vinilacetato usado para aumentar o efeito estufa.

*Módulo de Elasticidade* - Geralmente está entre 10 e 400 MPa para polímeros puros. Dependendo da natureza e quantidade das cargas, o módulo do polímero aproxima-se do das cargas.

*Tensão à Ruptura e Alongamento* - Recomenda-se que os valores antes e após a exposição ao sol sejam determinados tal como para o tempo de vida, i.e., o material é considerado estar satisfatório enquanto mantiver a elongação em até 50% do valor original.

*Resistência ao Impacto* - Pode ser determinada para filmes pela medida da resistência à ruptura sob pressão ou pela energia para ocorrer falhas, usando um batedor hemisférico preso a um cabo dentro do qual pesos variados podem ser fixados.

*Envelhecimento* - Tal processo tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores dado que o tempo de vida útil está diretamente ligado ao custo para o produtor.

Os fatores que afetam a degradação podem ser resumidos em *espessura; tipo e grau do polímero; tempo de exposição; radiação ultravioleta* entre 0,3 e 0,35  $\mu\text{m}$  (em bora represente apenas 5% da energia solar); *oxigênio* que participa na foto-oxidação causando mudanças de coloração e perda da resistência por fragmentação; *temperatura* que afeta as reações de degradação de acordo c/ a lei de Arrhenius: um aumento de temperatura de 10°C causa uma duplicação da velocidade de reação; *a umidade*, a qual afeta particularmente os poliésteres reforçados, pela erosão da superfície.

Maiores espessuras aumentam consideravelmente a durabilidade do polietileno aditivado para estufas e estruturas de proteção e recomenda-se usar filmes de 180-200  $\mu\text{m}$  de espessura. O ganho na durabilidade é maior que 20% quando comparado com filme comum.

*Isolantes Elétricos* - Plásticos são bons isolantes elétricos e são largamente usados para este propósito. Eles também acumulam cargas elétricas que são desenvolvidas pelo movimento em contato com outros materiais e estes podem alcançar tais níveis que chegam a produzir faíscas podendo gerar incêndio. Estas cargas eletrostáticas são responsáveis pela adesão de poeira trazida pelos ventos sobre a superfície externa das estufas e túneis, reduzindo a eficiência na transmissão de luz através do filme plástico<sup>1</sup>.

#### 1.1.4 - FILMES ESPECIAIS

Existem algumas modificações nas características dos polímeros introduzidas com a finalidade de conferir propriedades especiais.

*Estabilizado contra UV* - O filme corta a energia solar de comprimentos de onda menores que 0,3  $\mu\text{m}$  que são os mais destrutíveis uma vez que a energia diminui com o aumento do comprimento de onda.

*Anti-Gotejamento* - O filme permanece claro mesmo sob condensação por meio da ação de agente tenso ativo que faz com que as gotas de água coalesçam e escoem num filme contínuo evitando o gotejamento na planta que favorece o desenvolvimento de doenças.

*Térmicos* - Este tipo de filme é modificado de forma que o polietileno tenha sua absorção aumentada entre 6 - 13  $\mu\text{m}$  de forma a reter o calor, obtendo-se polietileno térmico que é comparável ao PVC.

*Fotodegradável* - A incidência do sol no plástico que contém um complexo iônico de ferro inicia o processo de fragmentação e lentamente o plástico é degradado para dióxido de carbono e água. É usado para cobertura morta de solo e tem tempo de vida pré-determinado, geralmente correspondente ao de uma safra.

TABELA II - Propriedades de alguns agroplásticos <sup>1</sup>

PROPRIEDADES	PEBD	POLIAMIDA Tipo 6/6	PP	PVC Flexível	EVA 15% VA
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0.910-0.935	1.09-1.115	0.90 - 0.91	1.16 - 1.35	0.92 - 0.95
Transmissão de Luz	translúcido a opaco	transparente a opaco	transparente a opaco	transparente a opaco	transparente
Absorção de água, 24 h, espessura 3.2 mm (%)	0.015	0.4 - 1.5	0.01	0.15 - 0.75	0.05 - 0.13
Permeabilidade a gás do filme 25µm, 23°C (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24h/1atm)					
Oxigênio	2700	30 - 110	1300	190 - 3100	7000
Nitrogênio	-	-	-	53 - 810	-
Dióxido de Carbono	7700	150 - 390	7700	430 - 19000	2000
Cristalinidade (%)	40-60	50	80	amorfo	amorfo
Mód. Elasticidade (kgf/mm <sup>2</sup> )	10	300	100	40	57
Tensão de Ruptura (kgf/mm <sup>2</sup> )	0.7 - 1.4	4.9 - 7.6	3 - 4	1.05 - 2.45	> 2
Alongamento na Ruptura (%)	200 - 575	90	250 - 700	200 - 450	550 - 900
Resist. impacto (kgf. cm/cm <sup>2</sup> )	86.4	5.4	3.2 - 13.5	variável	não fratura
Propagação de chama	baixa	auto extinção	baixa	baixa a auto extinção	-
Coef. linear expansão (in/in/°C)	16 - 18 x10 <sup>-5</sup>	11 - 14 x10 <sup>-5</sup>	11x10 <sup>-5</sup>	7 - 25x10 <sup>-5</sup>	16 - 20x10 <sup>-5</sup>
Calor específico (cal/°C/g)	0.55	0.4	0.46	0.3 - 0.5	0.55
Temperatura de deformação sob carga (°C)	40 - 49	149 - 182	99 - 110	-	35
Resist. à aquecim. contínuo(°C)	100*	132 - 159	135 - 160	66 - 79	70
Efeito da luz solar	torna-se quebradiço	descolore ligeiramente	escurece como carvão	variável	leve

\* A metodologia não está referenciada. A experiência entretanto tem demonstrado que até 65 - 70°C pode-se trabalhar com o PEBD sem que o mesmo altere suas características físicas.

### 1.1.5 - ESPECTRO SOLAR E BIOLOGIA DAS PLANTAS

Os seres vivos, especialmente as plantas, são diretamente e grandemente influenciados pela energia solar. Não só a qualidade espectral da energia solar (diferentes comprimentos de ondas), mas também a sua intensidade, desempenham papel fundamental no desenvolvimento das plantas.

A intensidade da luz afeta separadamente o desenvolvimento das células vegetais; uma planta que tem como seu habitat um ambiente sombrio experimenta queimaduras e perturbações, especialmente provocadas pelos raios ultravioletas quando exposta diretamente à radiação solar. A Comissão Holandesa de Irradiação Vegetal estabeleceu os efeitos específicos causados por determinado trecho do espectro, estabelecendo 8 faixas diversas com características próprias:

**1ª Faixa:** Radiações com comprimento de onda maior que um micron. Não causam danos à planta e são por ela absorvidas. São aproveitadas sob a forma de calor sem que haja interferência com os processos biológicos.

**2ª Faixa:** Radiação entre 1 e  $0.72 \mu\text{m}$ . Esta é a região que exerce efeito sobre o crescimento das plantas. O trecho mais próximo a  $1 \mu\text{m}$  é importante para o fotoperiodismo, germinação da semente, controle de floração e coloração do fruto.

**3ª Faixa:** Radiação entre  $0.72$  e  $0.61 \mu\text{m}$ . Esta região espectral é fortemente absorvida pela clorofila. Gera forte atividade fotossintética, apresentando em vários casos também forte atividade fotoperiódica.

**4ª Faixa:** Radiação entre  $0.61$  e  $0.51 \mu\text{m}$ . É uma região espectral de baixo efeito fotossintético e de fraca ação sobre a formação da planta. Corresponde à região verde do espectro.

**5ª Faixa:** Radiação entre  $0.51$  e  $0.40 \mu\text{m}$ . Esta é essencialmente a região mais fortemente absorvida pelos pigmentos amarelos e pela clorofila. Corresponde ao azul violeta do espectro e é também região de grande atividade fotossintética, exercendo ainda vigorosa ação na formação da planta.

**6ª Faixa:** Radiação entre  $0.40$  e  $0.315 \mu\text{m}$ . Esta faixa exerce efeitos de formação. As plantas tornam-se mais baixas e as folhas mais grossas.

**7ª Faixa:** Radiação entre  $0.315$  e  $0.28 \mu\text{m}$ . É prejudicial à maioria das plantas.

**8ª Faixa:** Radiação com um comprimento de onda mais curto que  $0.28 \mu\text{m}$ . Mata rapidamente as plantas<sup>19</sup>.

Se uma planta é irradiada com uma qualidade de luz que atenda suas necessidades é possível controlar seu crescimento e seu envelhecimento.

## 1.2 - POLIETILENO

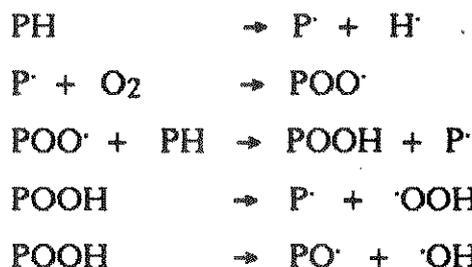
Em 1933 foi acidentalmente descoberto pelos laboratórios da ICI no Reino Unido que, etileno na presença de oxigênio, num sistema a alta pressão, poderia ser polimerizado a uma estrutura tipo polimetilênica ramificada. Esta descoberta foi a base do desenvolvimento de uma extensa gama de polietilenos de baixa densidade atualmente produzidos por polimerização via radicais livres a altas pressões (276 MPa ou 40000 psi)

PE é um sólido formado por quantidades relativas de fases cristalina e amorfa. A fase cristalina confere rigidez e alta temperatura de amolecimento, enquanto que a fase amorfa é responsável pela flexibilidade e alta resistência ao impacto. A cristalinidade do PEBD usualmente varia entre 55 e 70% e a densidade entre 0.916 e 0.935 g/cm<sup>3</sup>. Outras diferenças importantes na estrutura dos polietilenos são o peso molecular médio e a distribuição de peso molecular. Variações controladas nestes parâmetros estruturais resultam numa grande família de produtos com largas diferenças nas propriedades físicas. É um material ligeiramente translúcido com boa resistência à tensão, ao estiramento e ao impacto. Na forma de filme consiste em uma boa barreira para água e seu vapor mas é bastante permeável a gases. Tem excelente resistência química, particularmente a ácidos, álcalis e soluções inorgânicas. É entretanto sensível a hidrocarbonetos e a hidrocarbonetos halogenados e a óleos e graxas<sup>29</sup>. É utilizado para a produção de embalagens em geral, para recobrimento de papel, metal e vidros; usado na fabricação de utensílios domésticos, brinquedos, garrafas, containers, etc<sup>28</sup>.

### 1.2.1 - PROPRIEDADES ÓTICAS DO POLIETILENO

Teoricamente, poliolefinas como o polietileno puro, não contém grupos funcionais capazes de absorver radiações na região do ultravioleta. Entretanto, para a maioria dos materiais poliméricos a causa mais significativa na deterioração de suas propriedades é o ataque fotooxidativo, um efeito combinado do oxigênio atmosférico e da porção UV da radiação solar. A absorção desta radiação deve-se a presença de grupos cromóforos absorventes na estrutura do polímero, impurezas de processamento, catalisador residual, produtos de degradação térmica durante o processo, antioxidantes, corantes e aditivos especiais. Economicamente não é viável a retirada desses grupos cromóforos presentes na estrutura do polímero. O polietileno em particular apresenta um máximo de sensibilidade a 300-310 e 340nm. O ozônio, residente principalmente na estratosfera em concentrações da ordem de poucas partes por milhão (ppm) absorve quantidade significativa da radiação UV solar protegendo a biosfera da ação fotooxidativa danosa destas radiações. Os ciclos de temperatura e a umidade também influenciam fortemente a extensão da degradação<sup>23, 32</sup>.

Numerosos estudos tem indicado que a etapa de iniciação da degradação do polietileno (PH) ocorre devido a absorção de luz UV por cromóforos gerando estados fotoexcitados. Segue-se a formação de radicais livres de hidrocarbonetos e os radicais peróxi formados (POO<sup>·</sup>) propagam o processo de degradação por abstração do hidrogênio das cadeias de polímero adjacentes, formando hidroperóxidos (POOH) e mais radicais de polímero (P<sup>·</sup>) que alimentam o processo de degradação, como indicado abaixo:



Fotólises posteriores dos hidroperóxidos e das espécies carbonil resultantes produzem cisão da cadeia e perda das propriedades físicas.

O espectro no infravermelho do polietileno puro apresenta 5 regiões principais de absorção. Entre 2900 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  observa-se absorção intensa proveniente do estiramento axial simétrico e assimétrico dos grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$ . Em 1465  $\text{cm}^{-1}$  ocorre forte absorção devido à vibrações angulares assimétricas dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Em 1375  $\text{cm}^{-1}$  observa-se banda de intensidade média devido à vibrações angulares simétricas do grupo  $\text{CH}_3$ . Em 1320  $\text{cm}^{-1}$  ocorre absorção fraca devido à vibração (tipo wagging) da cadeia polimérica. Em 725-730  $\text{cm}^{-1}$  existe um dublete intenso e mais estreito que as demais bandas devido à vibração (tipo rocking) da cadeia do polímero<sup>33, 34, 35</sup>. Várias pesquisas utilizando técnicas de infravermelho tem mostrado que após exposição prolongada ao ambiente os espectros de polietileno revelam um substancial aumento dos grupos carbonil, vinil, alquenos e hidroxil. Em regiões de clima próximo ao equatorial, verifica-se que a velocidade de formação dos produtos de degradação é maior que nas demais<sup>23</sup>.

### I. 3 - TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Todos os processos de transmissão de calor envolvem a transferência e conversão de energia. A literatura reconhece 3 modos distintos de transmissão de calor: condução, convecção e radiação.

**Condução.** A condução é um processo pelo qual o calor flui de uma região de alta temperatura para outra de temperatura mais baixa dentro de um meio (sólido, líquido ou gasoso) ou, entre meios diferentes em contato físico direto. No fluxo de calor por condução a energia é transmitida por meio de comunicação molecular direta, sem apreciável deslocamento das moléculas. De acordo com a teoria cinética, a temperatura de um elemento de matéria é proporcional à energia cinética média de suas moléculas constituintes. Portanto, quanto mais rápido se movem as moléculas, maior será a temperatura e a energia interna do sistema. Quando as moléculas de uma região adquirem uma energia cinética média, maior do que aquela das moléculas da região adjacente, ocorre transferência de energia das primeiras para as de menor energia. Esta transferência pode ocorrer por impacto elástico (como nos fluidos) ou por difusão em elétrons de movimento rápido das regiões de alta para as de baixa temperatura (como nos metais). Independente do mecanismo exato, que de forma alguma é totalmente entendido, o efeito observável da condução de calor consiste na igualdade de temperatura. Entretanto, se as diferenças de temperatura são mantidas pela adição ou

remoção de calor em pontos diferentes, um fluxo contínuo de calor da região quente para a fria será estabelecido<sup>27</sup>.

**Convecção.** A convecção é um processo de transporte de energia pela ação combinada da condução de calor, armazenamento de energia e movimento de mistura. A convecção é mais importante como mecanismo de transferência de energia entre uma superfície sólida e um líquido ou um gás. Neste processo há movimentação de uma massa fluida (ar, água) provocada por uma diferença de densidade; a massa aquecida se afasta da fonte de calor. O ar que se encontra em contato com uma superfície se torna aquecido por condução, e à medida que se torna mais quente, expande-se e fica menos denso, sendo substituído por ar mais frio. A convecção é um dos principais meios de transferência de calor na atmosfera, sendo que a mesma impede que as camadas mais baixas se tornem extremamente quentes durante o dia, em virtude da difusão de calor que se efetua por convecção através dos 1500 a 3000 metros mais próximos do solo<sup>19,27</sup>.

**Radiação** - A radiação é um processo pelo qual o calor flui de um corpo a alta temperatura para um de mais baixa, quando os mesmos estão separados no espaço, ainda que exista vácuo entre eles. O termo "radiação" é geralmente aplicado a todas as espécies de fenômenos de ondas eletromagnéticas mas, na transmissão de calor, são de interesse apenas os fenômenos que resultam da diferença de temperatura e podem transportar energia radiante através do espaço. Todos os corpos emitem continuamente calor radiante. A intensidade das emissões depende da temperatura e da natureza da superfície. O movimento de energia radiante no espaço é semelhante ao das ondas eletromagnéticas e a mesma propaga-se com a velocidade da luz (300.000 km/s)<sup>19,27</sup>.

### 1.3.1 - PRINCIPAL FONTE ENERGÉTICA - O SOL

O sol é a fonte primária de toda a energia disponível aos processos naturais, ocorrentes na superfície da terra. Na parte mais alta da atmosfera em um plano perpendicular à direção da radiação, a intensidade da energia solar é de  $2 \text{ cal.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Seu espectro de emissão inicia-se com comprimentos de onda de  $0.2 \mu\text{m}$  e, até  $4 \mu\text{m}$ , encontra-se 99% do espectro total.

A região do espectro que vai de  $0.22$  a  $0.38 \mu\text{m}$  corresponde ao ULTRAVIOLETA e representa em média 9% da energia que vem do sol. As radiações ultravioletas são absorvidas nas camadas superiores da atmosfera pelo oxigênio e principalmente pelo ozônio que funcionam como protetores naturais, já que estes raios são nocivos aos seres vivos. Esta é a porção que contém fótons de maior energia, suficiente para romper ligações covalentes constituintes das moléculas orgânicas ( $\sim 90$  a  $100 \text{ kcal/mol}$ )<sup>23</sup>. A faixa do VISÍVEL que se estende desde  $0.38$  até  $0.78 \mu\text{m}$  e corresponde à região que compreende os comprimentos de onda que impressionam a retina do olho humano conferindo a sensação de visibilidade representa aproximadamente 41% da energia solar. Completando o espectro, os comprimentos de onda situados entre  $0.78$  e  $4.0 \mu\text{m}$ , região denominada INFRAVERMELHO PRÓXIMO, correspondem a 50% da energia solar. Quando o céu se encontra fechado de

nuvens, o caráter do espectro muda completamente: o extremo infravermelho é em grande parte absorvido pelo vapor de água e o extremo ultravioleta também é dispersado<sup>19</sup>.

### 1.3.2 - INTERAÇÕES RADIAÇÃO MATÉRIA

A interação de ondas eletromagnéticas com a matéria é função das propriedades de onda e estrutura molecular da matéria. Dado o grande número de ondas eletromagnéticas que compõem o espectro e a complexidade de estruturas moleculares que constituem todo tipo de matéria, é grande a diversidade de interações que ocorrem<sup>18</sup>. Desta diversidade, basicamente, pode-se identificar os processos de interação que resultam em absorção, emissão, transmissão, reflexão e refração e dispersão.

#### 1.3.2.1 - ABSORÇÃO

A espectroscopia mede a interação de substâncias com a radiação eletromagnética. As frequências  $\nu$  de absorção ou emissão da radiação fornecem dados sobre os níveis de energia através da relação  $E=h\nu$ . Por meio de interpretações teóricas dos níveis de energia, geralmente baseadas na mecânica quântica, podem-se deduzir informações detalhadas a respeito das estruturas das moléculas que originam os espectros.

Numa molécula, a absorção ou emissão de energia pode ocorrer em transições entre níveis de energia diferentes dos elétrons. Além disso, uma molécula pode mudar seu nível de energia através de variações na energia vibracional e/ou rotacional. Estas energias internas são quantizadas de modo que a molécula só pode existir em certos níveis de energia vibracional e rotacional.

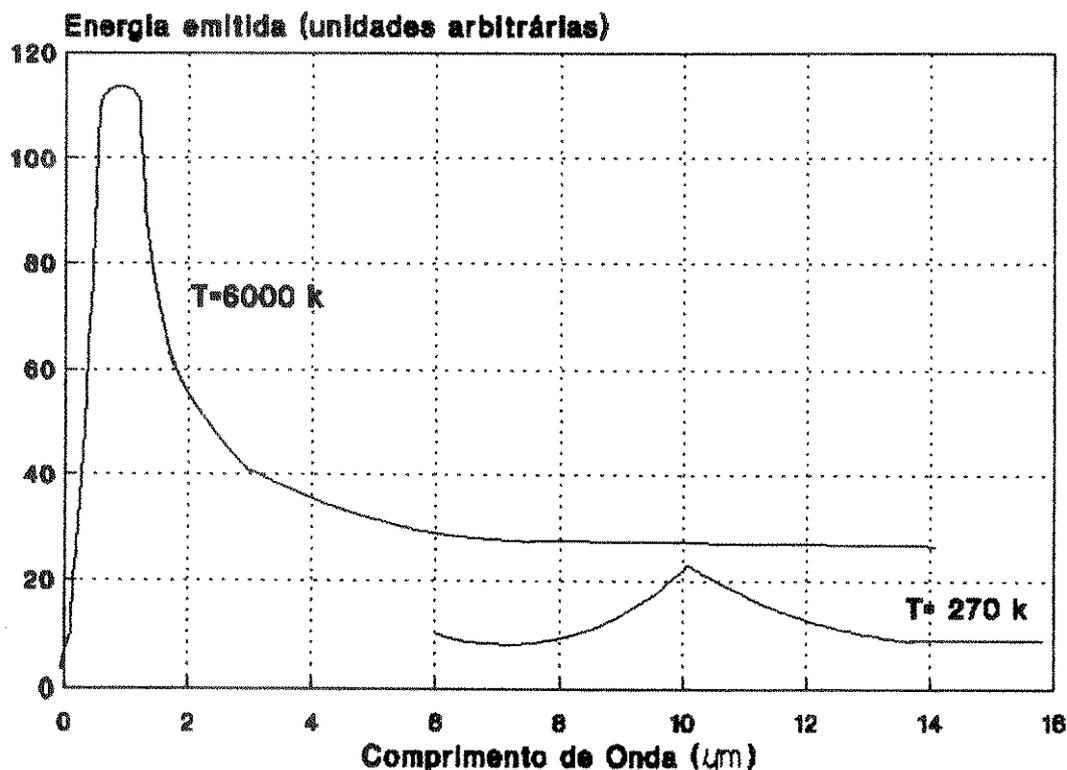
Transições entre diferentes níveis de energia eletrônicos dão origem aos espectros na região do visível ou ultravioleta, chamados espectros eletrônicos. Transições entre níveis vibracionais com o mesmo estado eletrônico são responsáveis pelos espectros na região do infravermelho próximo ( $0.8-2.5 \mu\text{m}$ ) e médio ( $2.5-20 \mu\text{m}$ ), chamados espectros vibracionais-rotacionais. Finalmente, são observados espectros no infravermelho longínquo ( $>20 \mu\text{m}$ ) que provêm de transições entre níveis rotacionais pertencentes ao mesmo nível vibracional; estes são chamados espectros puramente rotacionais<sup>25</sup>.

#### 1.3.2.2 - EMISSÃO

Todos os objetos estão absorvendo e emitindo radiações continuamente em decorrência dos mesmos fenômenos de movimentação molecular descritos no item 1.3.2.1. Suas propriedades como absorventes ou emissores podem ser muito diferentes. Assim, uma vidraça não absorve muito da luz visível, porém absorve a maioria da ultravioleta. Uma chapa de metal absorve tanto a visível como a violeta, porém pode ser razoavelmente transparente aos raios X.

Para um corpo estar em equilíbrio com o seu ambiente, a radiação por ele emitida deve ser equivalente (em comprimento de onda e energia) à radiação que absorve. É possível conceber objetos que sejam perfeitos absorventes de radiação, os chamados *corpos negros ideais*. Corpo negro é um material hipotético tomado como ponto de referência para efeito de estudo das características espectrais das substâncias. É um material que apresenta um espectro contínuo em todos os comprimentos de onda e é capaz de absorver, por outro lado, toda a energia radiante que incide sobre ele. Estas duas características (emitir radiação e absorver radiação) estão intimamente relacionadas, como mostram as leis da radiação. Nenhum material natural conhecido é capaz de se comportar como um perfeito corpo negro, embora alguns deles se aproximem dessa condição, e esta é a razão pela qual se idealizou um corpo negro com absorvidade e emissividade 1. As Leis da radiação, sintetizadas a seguir, mostram as principais relações envolvendo os processos de emissão<sup>19</sup>.

*Lei de Planck* - Segundo Planck, a energia emitida por um corpo negro é função da temperatura e do comprimento de onda em que a radiação se processa. A figura 1 mostra o comportamento da energia quando um corpo negro está a 6000 K e a 270 K. Observa-se que para temperaturas diferentes há um comportamento semelhante, mas não igual da variação da energia. Num e noutro caso a energia apresenta um ponto de máximo, associado, num e noutro caso, a um determinado comprimento de onda que depende da temperatura.



**Figura 1** - Representação esquemática do espectro de emissão do corpo negro como função do comprimento de onda, para temperaturas de 6000 e 270 K.

*Lei de Wien* - Segundo a Lei de Wien, existe uma razão inversamente proporcional entre a temperatura do corpo negro e o comprimento de onda do ponto de emissão máxima de energia, isto é, o produto das duas grandezas é uma constante cujo valor depende das unidades de temperatura e comprimento de onda usados<sup>1,19</sup>.

$$T \times \lambda = C$$

Isto pode ser visualizado na Figura 1, onde para  $T = 270^\circ\text{K}$  se tem  $\lambda_{\text{max}} = 10\mu\text{m}$  e para  $T = 6000^\circ\text{K}$  tem-se um  $\lambda_{\text{max}} = 0.5\mu\text{m}$  aproximadamente.

*Lei de Stefan-Boltzmann* - Esta lei estabelece que a quantidade total de energia emitida por um corpo negro em todos os comprimentos de onda é proporcional à quarta potência de sua temperatura absoluta. Seu valor é:  $\sigma = 0.817 \times 10^{-10} \text{ cal. cm}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ T}^4$ . Como corolário desta lei, um corpo se aquece ou se resfria numa razão proporcional à diferença de sua própria temperatura e a quarta potência do ambiente que o rodeia.

*Lei de Kirchhoff* - Segundo a Lei de Kirchhoff a absorvidade de um material é igual a sua emissividade para um mesmo comprimento de onda e uma mesma temperatura<sup>19</sup>.

#### Radiação Emitida pelo Solo

Utilizando as leis descritas acima, pode-se calcular aproximadamente a faixa de emissão de radiação pelo solo. O solo emite radiação de comprimento de onda  $\lambda_t$  após ter absorvido radiação solar de comprimento de onda  $\lambda_s$

$$\lambda_s \times T_s = \lambda_t \times T_t = \text{constante}$$

onde T é a temperatura absoluta do corpo emitente. A radiação de comprimento de onda de  $0.22\mu\text{m}$  que é enviada pelo sol a  $6000 \text{ K}$  é então emitida pelo solo e plantas a um comprimento de onda de  $4\mu\text{m}$  no infravermelho, assumindo que sua temperatura é de  $25^\circ\text{C}$ . De forma similar, o outro extremo do espectro solar de comprimento de onda de  $4.0\mu\text{m}$  será absorvido e reemitido pelas plantas e terra a  $80\mu\text{m}$ <sup>1</sup>.

#### 1.3.2.3 - REFLEXÃO

A luz que penetra nos olhos pode vir diretamente de uma fonte emissora ou, de modo mais comum, por reflexão ou dispersão em algum corpo. Esta página de papel dispersa ou reflete difusamente a luz que nela incide e uma parte dela penetra nos olhos. Por outro lado, espelhos, metais polidos ou uma superfície lisa de vidro revestida de prata, reflete a luz de maneira definida, chamada usualmente reflexão angular ou especular. Uma superfície que é refletora é lisa, isto é, suas irregularidades são pequenas, comparadas com o comprimento de onda da luz visível da ordem de  $10^{-5} \text{ cm}$ .

Quando ondas de quaisquer tipos atingem uma barreira plana, geram-se novas ondas que se afastam da barreira. Encontra-se experimentalmente que os raios correspondentes às ondas incidente e refletida fazem ângulos iguais com a normal à barreira e que o raio refletido está no mesmo plano formado pelo raio incidente e a normal. Esta lei de reflexão pode ser

enunciada dizendo-se que quando um raio luminoso incide sobre uma superfície refletora, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão<sup>36</sup>.

#### 1.3.2.4 - REFRAÇÃO E DISPERSÃO

A refração pode ser observada quando um raio de luz passa obliquamente para a água, do ar para o vidro, etc., pois o mesmo muda de direção na superfície de separação<sup>27</sup>. A refração é consequência de que a velocidade da luz é diferente em meios materiais distintos. O espalhamento ou dispersão ocorre quando a luz que incide no meio refrator é constituída de vários comprimentos de onda. A luz branca incidente num prisma, por exemplo, é refratada e dispersa ou decomposta em várias cores. Outro exemplo clássico é a formação do arco-íris no céu onde a luz solar é decomposta.

Quando a luz, ou qualquer outra onda, incide sobre uma fronteira que separa dois meios, parte da energia é refletida e parte transmitida. O ângulo entre o raio transmitido e a normal à superfície,  $\theta_2$ , denominado ângulo de refração, está relacionado ao ângulo de incidência  $\theta_1$  por  $n_1 \text{ sen}\theta_1 = n_2 \text{ sen}\theta_2$ , que é a lei de Snell<sup>36</sup>.

## II- OBJETIVO

Dada a importância da Plasticultura que traz consigo grandes benefícios à economia agrícola, este trabalho tem a intenção de participar, entre as diversas pesquisas atualmente realizadas na área, do esforço para a melhoria da Plasticultura brasileira.

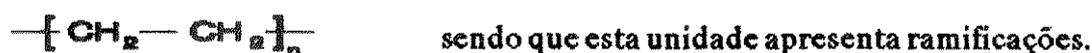
Uma das dificuldades encontradas para a utilização da técnica tem sido o superaquecimento detectado em estruturas de pequeno e médio porte como os túneis baixos de cultivo forçado. Nas épocas mais quentes chegam a atingir 60 a 70°C, faixa de temperatura acima dos níveis suportáveis para a maioria das plantas.

Este trabalho tem a finalidade de entender o mecanismo de aquecimento das estufas que está relacionado às propriedades espectrais de absorção/transmissão do filme de polietileno de baixa densidade, usado para cobrir estas estruturas.

### III- EXPERIMENTAL

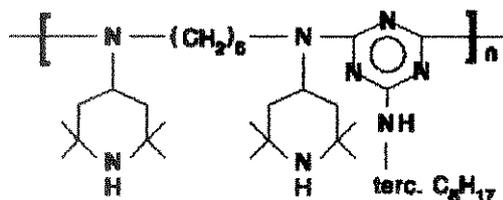
#### III.1- MATERIAIS

**PEBD:** o polietileno de baixa densidade, da Poliolefinas (tipo PB 606) tem como características, segundo o fabricante: Densidade (ASTM D 1505) =  $0.922 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ ; Índice de Fluidéz (ASTM D 1238 E) =  $0.38 \pm 0.05 \text{ g/10 min}$ ; Tensão de Ruptura (ASTM D 638) = 15 MPa; Alongamento na Ruptura (ASTM D 638) = 620%; e para o mesmo na forma de filme: Tensão de Ruptura DM/DT\* (ASTM D 882) = 24/19 MPa; Alongamento na Ruptura DM (ASTM D 882) = 260 - 520%. Sua unidade repetitiva é:



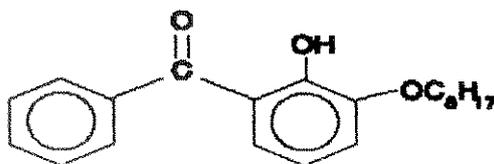
\* DM - na direção da máquina de extrusão DT - na direção transversal à extrusão

**CHIMASSORB 944 FL**, fabricado pela CIBA GEIGY, é um estabilizante à luz, oligomérico, pertencente à classe das aminas estericamente bloqueadas, com estrutura química:



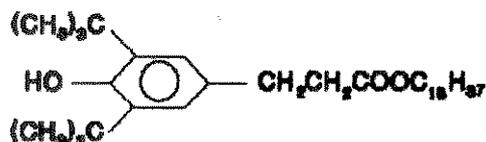
Poli - {[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)-imino] -1,3,5-triazina-2,4-diil] [2-(2,2,6,6-tetrametil piperidil)-imino] - hexametileno - [4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-imino]}. Tem peso molecular médio de aproximadamente 3000 e tem ponto de amolecimento na faixa entre 100 - 135 °C.

**CHIMASSORB 81:** fabricado pela CIBA GEIGY é um absorvedor de radiação ultravioleta. Sua estrutura química é:



2-hidroxi-4n-octiloxibenzofenona. Seu Ponto de fusão é de 48 °C.

**IRGANOX 1076:** é o nome comercial do antioxidante fenólico estericamente bloqueado, produzido pela CIBA GEIGY com a seguinte estrutura química:



Octadecil-3-(3,5-ditertbutil-4-hidroxifenil)-propionato é utilizado para proteção contra degradação termo-oxidativa de plásticos, fibras sintéticas, elastômeros, óleos e gorduras.

**TiO<sub>2</sub> RKB-2:** é um pigmento rutilo micronizado, de núcleo cristalino estabilizado, pós tratado com compostos de alumínio e silício e orgânicos. Tem índice de refração igual a 2,75 e retenção em peneira 325 mesh de 0.1% (diâmetro das partículas menor que 0.043 mm).

**ZnO:** óxido de zinco da Brasóxidos com 99% de pureza, branco.

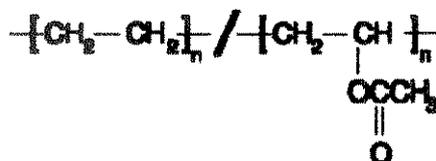
**CRISOTILA** é um argilo mineral com fórmula mínima idealizada Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Foi previamente lavada para remover o ferro na forma de hidróxido.

**MgO:** óxido de magnésio da VETEC com 97% de pureza.

**BaTiO<sub>3</sub>:** o titanato de bário da CERTRONIC CERÂMICA E ELETRÔNICA, vem com 98.5% de pureza. Branco, com retenção em peneira 325 mesh de 0.1%, tem altas constantes dielétricas: 1500 e 6000 a 25 e 120 °C respectivamente, segundo o fabricante.

**PEBD-L:** O polietileno de baixa densidade linear, da Poliolefinas (LF 118) é um copolímero de etileno(primário) e buteno(secundário). Tem menor número de ramificações que o PEBD e portanto maior cristalinidade que o mesmo, o que lhe confere propriedades óticas diferentes das do PEBD. Segundo o fabricante, tem como características: Densidade (ASTM D 1505) = 0,918 g/cm<sup>3</sup>; Índice de Fluidez (2.16 Kg ASTM D 1238) = 1.0 g/10 min. Na forma de filme: Tensão de Ruptura DM/DT (ASTM D882) = 40/32 MPa e Alongamento na Ruptura DM/DT (ASTM D 882) = 600/760 %.

**EVA:** é o copolímero de etileno e acetato de vinila, da Poliolefinas, tipo AV 637/03 e na forma de grânulos tem como propriedades, segundo o fabricante: Densidade (ASTM D 1505) = 0.927 g/cm<sup>3</sup>; Índice de Fluidez (ASTM D 1238) = 3.0 g/10min; Teor de Acetato de Vinila ( Mét. Poliolefinas) = 9%; Tensão de Ruptura (ASTM D 638) = 140 kgf/cm<sup>2</sup>; Alongamento na Ruptura (ASTM D 638) = 790%. Para filmes: Tensão de Ruptura (ASTM D 882) = 195 kgf/cm<sup>2</sup> DM e = 185 kgf/cm<sup>2</sup> DT; Alongamento na Ruptura DM (ASTM D 882) = 390 % .



### III.2- EQUIPAMENTOS:

- Misturador tipo Henschel com velocidade máxima de 2500 rpm.
- Extrusora monorosca de 25 mm com saída para fio e balão, Gerst.
- Miniestufas de Bambu.
- Termômetro na faixa de -10 a 52 °C com divisões de 0.2 °C, Incoterm.
- Micrômetro 0.01 a 10 mm, Mitutoyo.
- Espectrofotômetro HP 8452 Diode Array, feixe simples, com lâmpada de tungstênio, 190 a 850 nm.
- Espectrofotômetro Lambda 9-Perkin Elmer, duplo feixe e duplo monocromador, com lâmpada de deutério pré-alinhado para a região do UV e lâmpada de tungstênio-halogênio para a região do VIS/NIR. Medidas de reflectância com esfera integradora recoberta com sulfato de bário. Região de trabalho entre 300 e 2500 nm.
- Espectrofotômetro 16PC FT-IR, Perkin Elmer com laser de neon acoplado com microscópio. Dados gerenciados pelo software IRDM- Infrared Data Manager.
- Máquina Universal de Ensaios - INSTRON 4301 gerenciada pelo software Series IX Automated Materials Testing Systems - Version 5.24 - INSTRON Corporation.

### III.3- METODOLOGIA

#### III.3.1- FORMULAÇÕES

Basicamente as formulações consistem de polietileno de baixa densidade aditivado contra degradação (com Chimassorb 944 FL/81 e Irganox 1076) e modificadores de suas propriedades óticas e térmicas.

TABELA III - Formulações produzidas

FORMULAÇÕES	A	B	C	D	E	F	G	H	I
PEBD	100.0	99.07	98.07	98.07	98.07	98.07	98.07	59.44	49.54
CHIMASSORB 944 FL	-	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
CHIMASSORB 81	-	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
IRGANOX 1076	-	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
TiO <sub>2</sub>	-	-	1.00	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	1.00	-	-	-	-	-
CRISOTILA	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	1.00	-	-	-
BaTiO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-
PEBD-L	-	-	-	-	-	-	-	39.63	-
EVA	-	-	-	-	-	-	-	-	49.53

### III.3.2 - PRODUÇÃO DOS FILMES

A preparação dos filmes é dividida em duas etapas:

- Preparação do Masterbatch
- Obtenção dos Filmes

#### III.3.2.1- PREPARAÇÃO DO MASTERBATCH

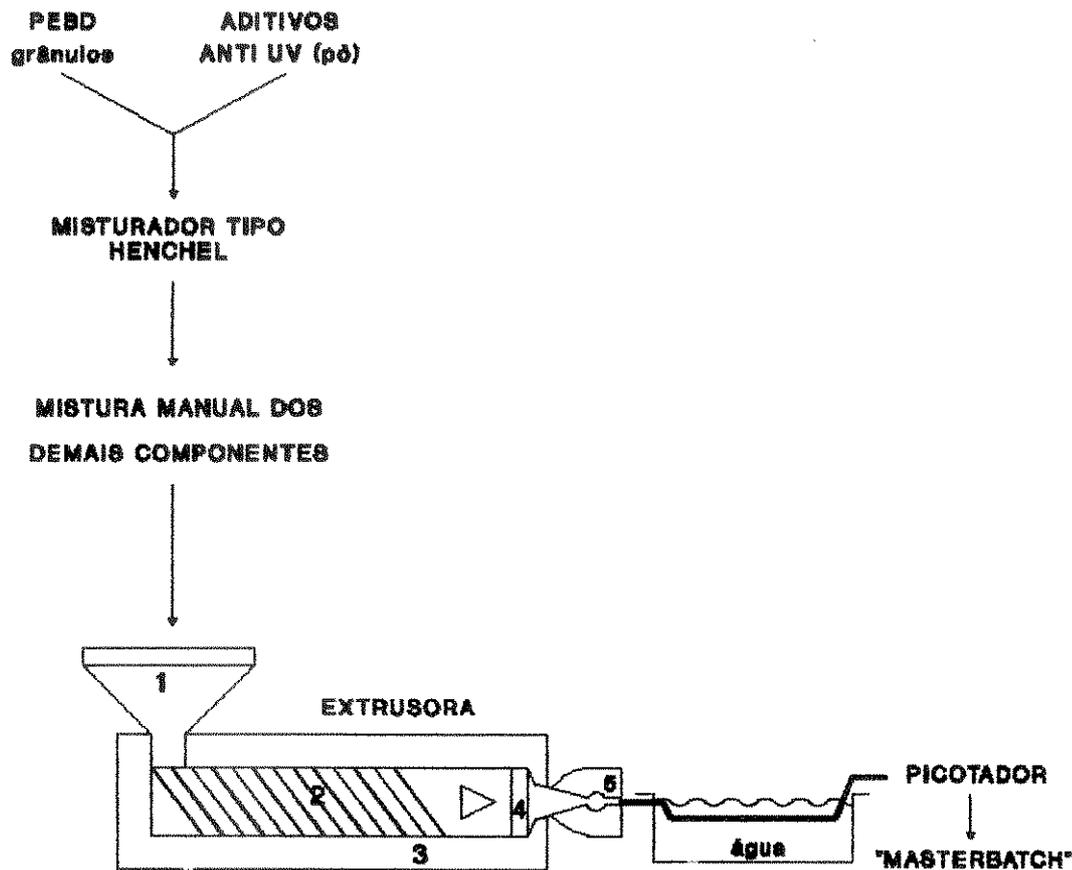
Neste processo, inicialmente os aditivos anti UV que estão na forma de pó são aderidos, agregados à superfície dos "grãos ou pellets" de polímero num misturador tipo Henschel - câmara fechada com pás giratórias a uma velocidade aproximada de 2000 rpm.

Em seguida, os aditivos inorgânicos são incorporados aos grãos ainda quentes do polímero num processo manual.

O aglomerado resultante vai para a extrusora aquecida a 150 °C com saída para fio. Esta etapa propicia uma mistura bastante eficiente dos diversos ingredientes.

O fio extrudado é resfriado em banho de água (25°C) e então picotado, obtendo-se desta forma, o masterbatch. (Figura 2).

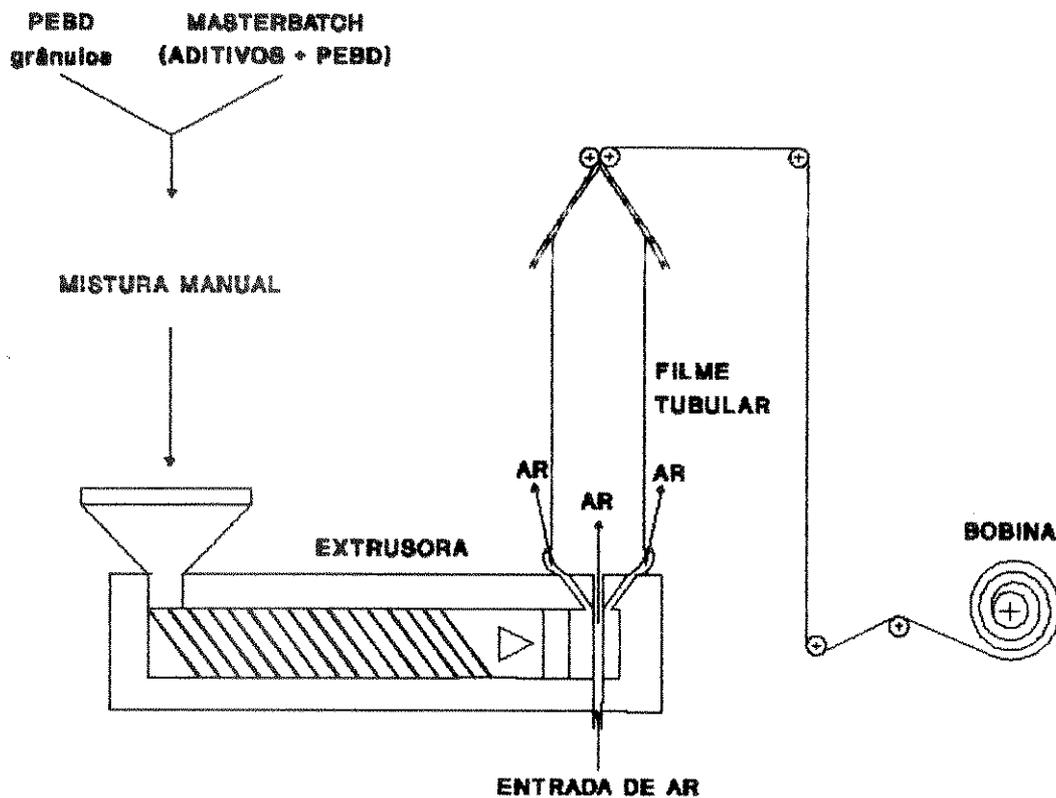
"Masterbatch" é o nome comercial que se dá ao "concentrado" de aditivo.



**Figura 2** - Produção do Masterbatch. (1)Funil de alimentação (2)Rosca de 25 mm (3)Camisa de aquecimento (4)Tela para retenção de grumos (5)Matriz com orifício de 5 mm.

### III.3.2.2 - OBTENÇÃO DOS FILMES

O masterbatch anteriormente preparado é "diluído" no restante de polímero e a mistura resultante é passada novamente pela mesma extrusora a 175 - 190 °C, mas com saída para balão. A massa fundida de polímero sae entre dois anéis metálicos separados por uma pequena distância. Une-se as extremidades da massa emergente que recebe correntes de ar internas e externas formando um balão. O tubo de filme plástico é dobrado ao passar entre dois cilindros sendo em seguida bobinado (Figura 3).



**Figura 3** - Esquema do processo de extrusão de filme tubular.

### III.3.3 - MEDIDA DO AQUECIMENTO DAS ESTUFAS

O filmes plásticos obtidos foram utilizados para recobrir estruturas de bambu construídas nos moldes dos túneis de cultivo forçado mas em proporções menores como mostra a Figura 4.

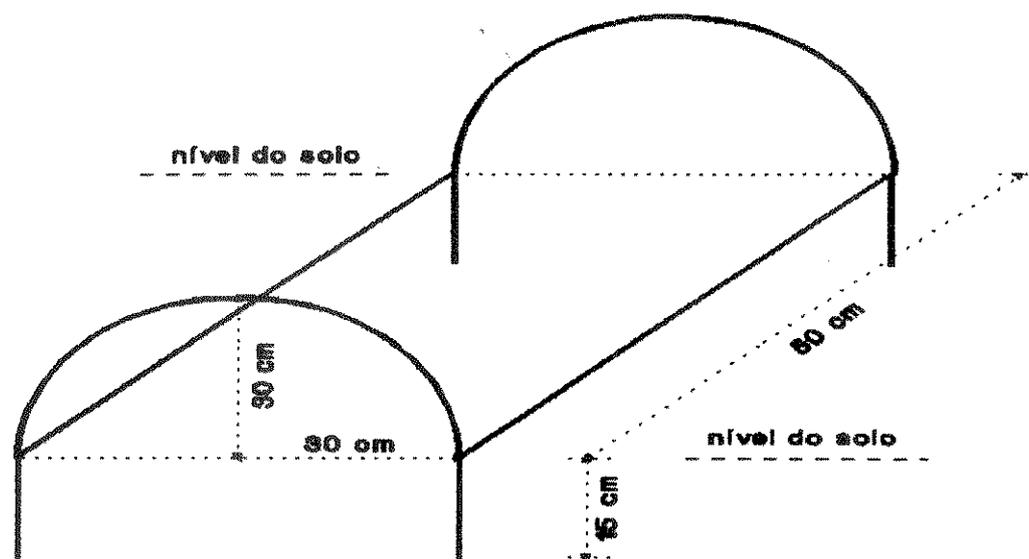


Figura 4 - Croqui das miniestufas de bambu.

As miniestufas foram dispostas em terreno plano com pequeno declive e grama cortada rente ao solo; paralelas umas às outras, de maneira a receberem a radiação solar da mesma forma. A coleta de dados consistiu em medir a temperatura dentro das estufas paralelamente ao registro da temperatura externa, usando dois termômetros com divisões de 0,2 °C. Os termômetros presos a um suporte universal foram fixos a 20 cm do solo. O termômetro interno foi inserido dentro da estufa por um pequeno orifício feito na cobertura plástica. As leituras de temperatura foram realizadas após um tempo de estabilização de 5 a 10 minutos, no período entre as 10 e 18 horas.

### III.3.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A caracterização dos filmes plásticos foi feita através da determinação das propriedades mecânicas e por espectroscopia ótica.

#### III.3.4.1 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os filmes foram caracterizados quanto às suas propriedades de Alongamento e Tensão à Ruptura segundo a norma ASTM D 882. Os plásticos foram cortados em tiras de dimensões 12,7x130,0 mm e suas propriedades determinadas na máquina universal de ensaios, INSTRON 4301. Utilizou-se extensômetro de 20 mm, carga de 100 Kg, velocidade de deslocamento das garras de 500mm/min. Estes testes foram realizados para os filmes antes e depois de 5 meses de exposição às condições climáticas entre fevereiro e julho de 1993.

### III.3.4.2 - ESPECTROSCOPIA ÓTICA

Com a finalidade de avaliar a maior parte possível do espectro referente à faixa de radiação solar (200 a 4000 nm ou 50.000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ ) e de emissão das plantas (4000 a 80.000 nm ou 2500 a 125  $\text{cm}^{-1}$ ), foram medidos os espectros desde o ultravioleta (190 nm) até o infravermelho convencional (25.000 nm ou 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Os espectros na região do ultravioleta foram medidos no espectrofotômetro HP 8452A, de feixe único, com lâmpada de tungstênio na região entre 190 e 400 nm. Na região do visível e infravermelho próximo mediu-se os espectros num espectrofotômetro Lambda 9 da Perkin Elmer na faixa entre 300 e 2500 nm. O aparelho trabalha com duplo feixe e duplo monocromador, com lâmpada de deutério pré-alinhado para a região do UV e lâmpada de tungstênio-halogênio para as regiões do VIS/NIR. Para as medidas de reflectância foi utilizada esfera integradora recoberta com sulfato de bário. Os espectros de transmitância no infravermelho foram medidos na faixa entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  num espectrofotômetro com transformada de Fourier modelo 16 PC da Perkin Elmer e os dados foram tratados com o software IRDM (Infra Red Data Manager). No IV foram medidos os espectros dos plásticos antes e depois de 5 meses de exposição a céu aberto entre fevereiro e julho de 1993.

## IV - RESULTADOS:

O aquecimento das estufas deve estar relacionado com as propriedades óticas de absorção/reflexão/transmissão dos filmes plásticos<sup>1, 2, 10, 16</sup> e com a condutividade térmica. Para modificar estas propriedades foram introduzidos diversos aditivos. Desta forma obteve-se um conjunto de filmes com propriedades diferentes. A partir destes, o trabalho foi dividido em duas etapas:

- 1) Caracterização das diferentes propriedades dos filmes e
- 2) Correlação do aquecimento das estufas com estas propriedades.

### IV.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A caracterização dos filmes é necessária para verificação das alterações causadas pelos aditivos tanto nas propriedades de resistência mecânica quanto nas propriedades óticas dos filmes.

#### IV.1.1 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os filmes utilizados na construção de estufas ficam sujeitos à ação das intempéries como o sol, a chuva e os ventos. Estes fatores induzem a processos de degradação que fragmentam as cadeias poliméricas tornando os filmes frágeis e quebradiços. Assim, a manutenção da capacidade de alongação de um filme está diretamente relacionada à sua durabilidade.

A Figura 5 mostra o percentual de alongamento dos filmes inicialmente e depois de 5 meses de exposição às variações climáticas naturais. Inicialmente, os filmes não diferem muito entre si e o alongamento situa-se entre 400 e 500%. Após a exposição, o filme A que é o PEBD sem qualquer aditivo, perde praticamente toda sua capacidade de estiramento e torna-se muito quebradiço. O padrão B degrada significativamente menos que o A, como esperado. Nenhum dentre os outros filmes apresentam comportamento inferior ao do padrão B.

A tensão de ruptura está relacionada à força máxima suportada pelo filme no processo de estiramento até antes de romper. Como pode ser verificado na Figura 6, inicialmente o ZnO e o PEBD-L suportam tensões semelhantes ao padrão, sendo que os filmes A(PEBD), C(TiO<sub>2</sub>), G(BaTiO<sub>3</sub>) e I(EVA), apresentam tensões de ruptura menor que esta. Entretanto, após a exposição, embora os dados estejam dispersos, verifica-se que em nenhum dos filmes a tensão máxima pode ser considerada inferior à do padrão B.

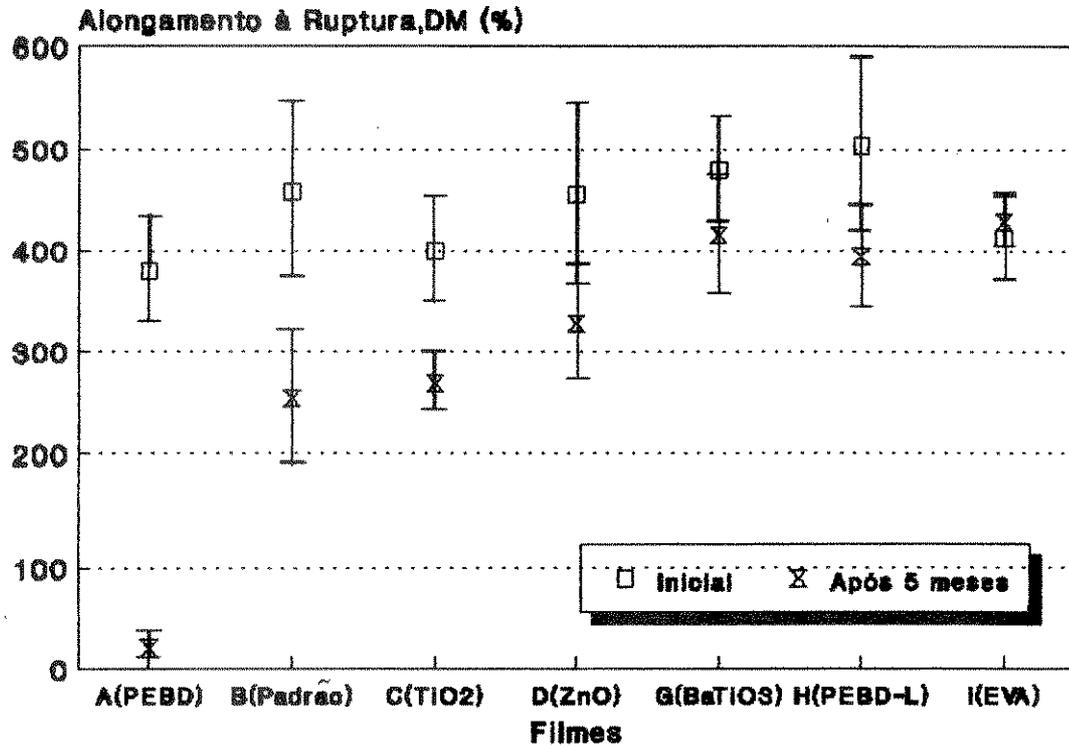


Figura 5: Capacidade de alongação dos filmes antes e após 5 meses de exposição às variações climáticas na região de Campinas (fev/jul 93). Dados obtidos na máquina universal de ensaios mecânicos, INSTRON 4301.

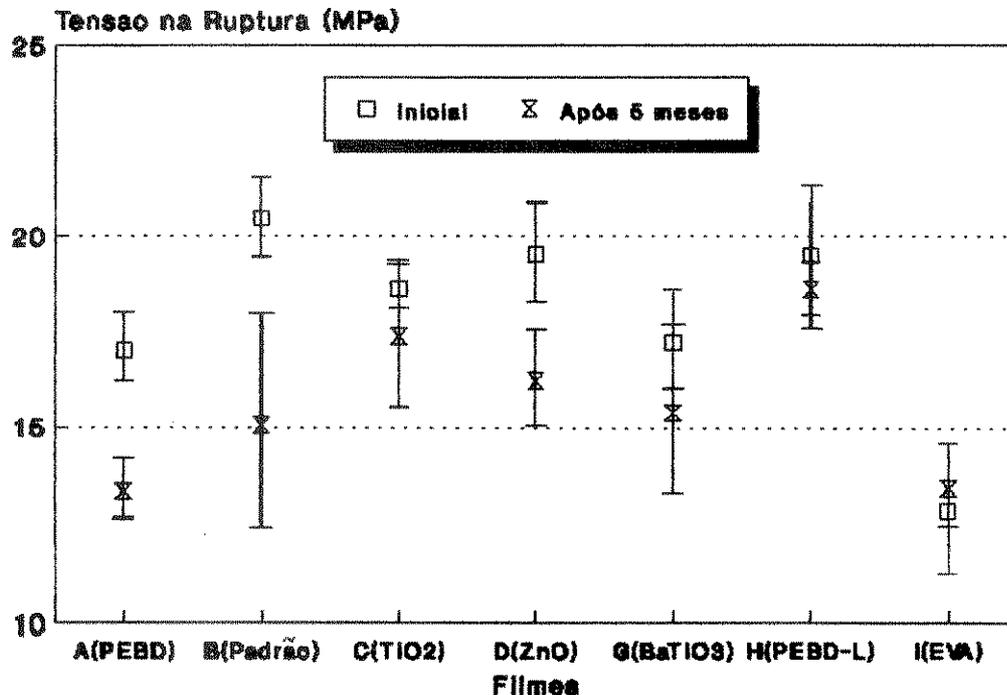


Figura 6: Tensão de alongação (DM) dos filmes antes e após 5 meses de exposição às variações climáticas na região de Campinas (fev/jul 93). Dados obtidos na máquina universal de ensaios mecânicos, INSTRON 4301.

#### IV.1.2 - ESPECTROSCOPIA ÓTICA

A caracterização ótica dos filmes utilizados é necessária à compreensão do mecanismo de aquecimento das estufas. Esta caracterização foi feita através de espectroscopia na região do ultravioleta, visível, infravermelho próximo e médio. Como não foi possível obter filmes exatamente com a mesma espessura planejada de  $75\mu\text{m}$ , pré-requisito necessário para comparação entre formulações, obteve-se os espectros para 03 diferentes espessuras e interpolou-se os valores para obtenção dos espectros de  $75\mu\text{m}$ . O filme contendo crisotila não foi analisado espectralmente pois estava bastante heterogêneo.

##### IV.1.2.1 - ULTRAVIOLETA

A degradação do PE pela radiação solar é fato bem conhecido e objeto de estudo de grande parte dos trabalhos na área de Plasticultura. Embora não seja o enfoque deste estudo, teve-se a preocupação de escolher o sistema estabilizante melhor recomendado, resultado de recentes avanços de pesquisas<sup>16, 17</sup> nas proporções necessárias para conferir durabilidade aproximada de 18 meses a um filme de  $75\mu\text{m}$  submetido a condições climáticas semelhantes à cidade de Piracicaba, interior do estado de São Paulo<sup>16</sup>. O sistema estabilizante contra a degradação de poliolefinas utilizado, constituído pela amina estericamente impedida, o Chimassorb 944 FL e o derivado da benzofenona, o Chimassorb 81, cortam toda radiação abaixo de 220 nm e absorvem consideravelmente até 350 nm.

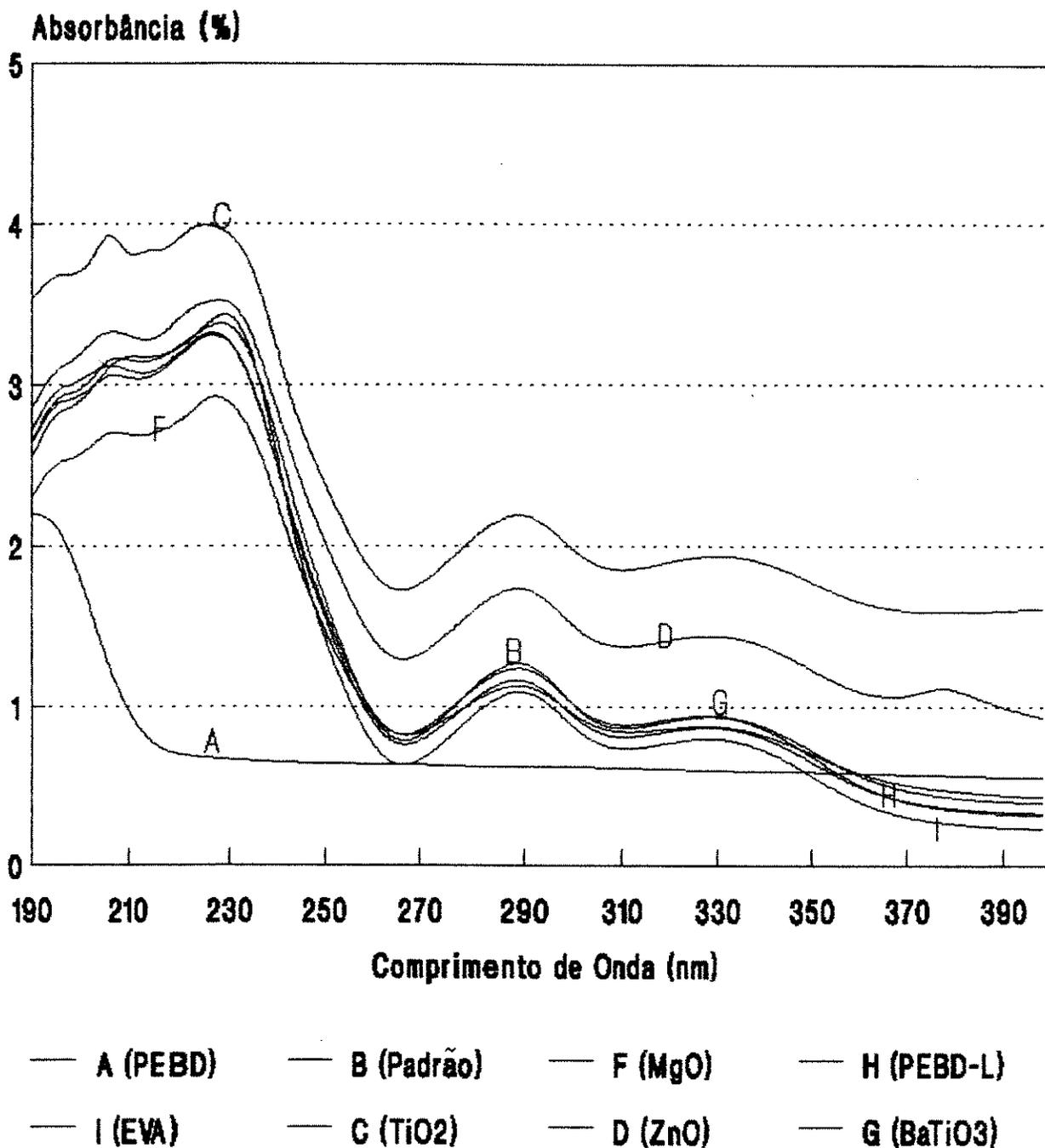
A Figura 7 apresenta os espectros no UV dos filmes usados. Como pode ser visto a presença de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  reduz ainda mais a transmissão dos filmes nas referidas faixas e na região entre 350 e 400 nm. O filme contendo  $\text{MgO}$  tem absorção um pouco menor que os demais abaixo de 250 nm. As formulações contendo EVA, PEBD-L e  $\text{BaTiO}_3$  tem absorção muito semelhante ao padrão B (PEBD + aditivos anti UV).

##### IV.1.2.2 - VISÍVEL/INFRAVERMELHO PRÓXIMO (VIS/NIR)

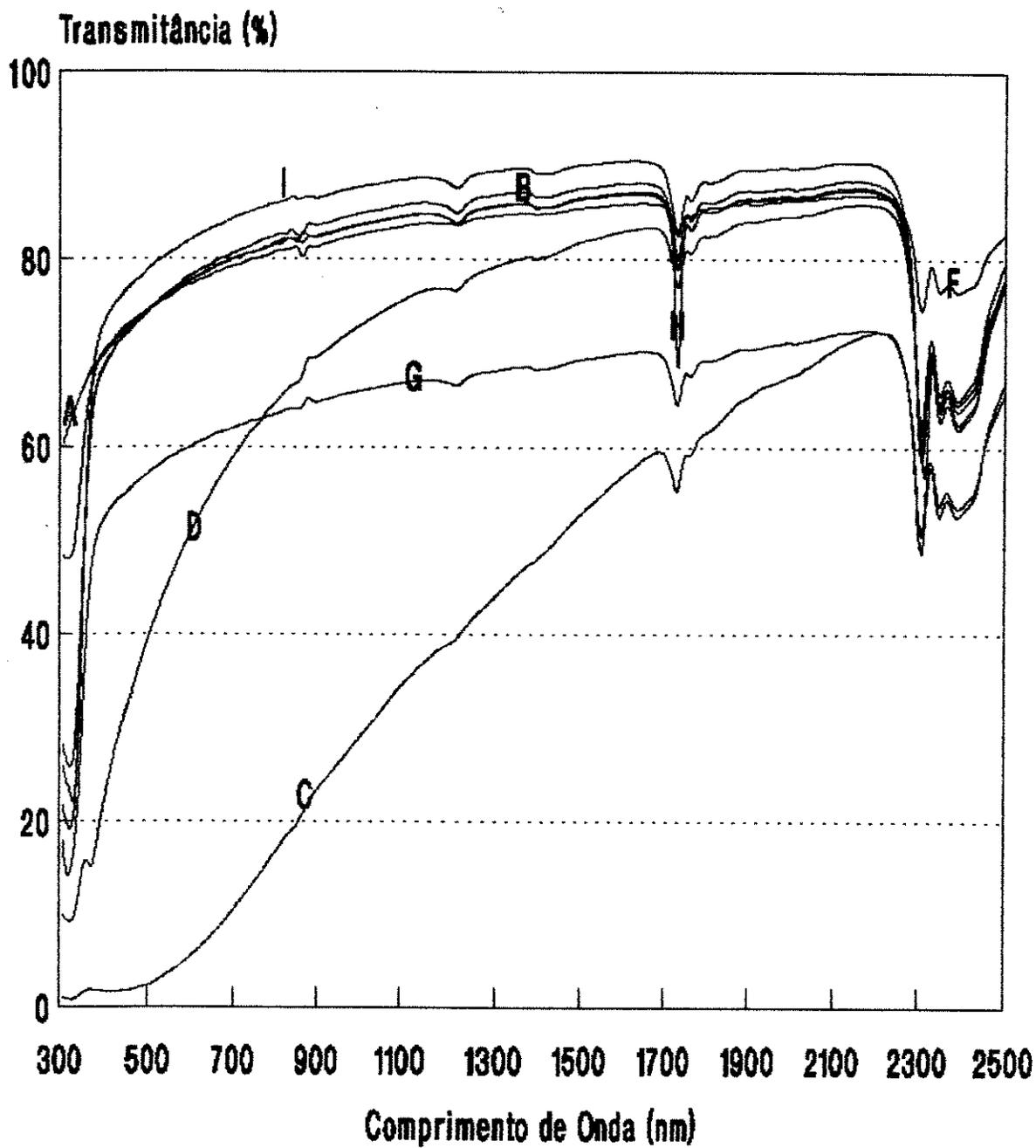
A determinação das características óticas dos filmes no visível (VIS - 380 a 780 nm) é necessária pois é a região espectral de maior importância para o crescimento e desenvolvimento das plantas. A maior parte da radiação solar situa-se na faixa do VIS/NIR e por isso os espectros foram medidos de 300 a 2500 nm. Os pigmentos brancos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  foram adicionados com a intenção de reduzir a intensidade de luz que penetra para dentro da estufa em função de suas características reflexivas, nesta faixa.

Como pode ser verificado nas Figuras 8 e 9, a formulação contendo  $\text{TiO}_2$  transmite pouquíssima radiação na região do VIS/NIR, aproximadamente a metade que o padrão B e reflete tres vezes mais que o mesmo. O  $\text{ZnO}$  atua de forma semelhante mas seu efeito é menos intenso que o do  $\text{TiO}_2$ . O  $\text{ZnO}$  altera principalmente a região do VIS e não se estende em toda faixa do VIS/NIR. O  $\text{BaTiO}_3$  também confere pequena redução na radiação transmitida e

aumenta a refletividade do filme para os mesmos patamares que o óxido de zinco. As formulações contendo somente PEBD, PEBD+ aditivos anti UV e PEBD-L não se diferenciam entre si e refletem ao redor de 8% no VIS/NIR. As formulações contendo MgO e EVA são semelhantes, transmitindo cerca de 80% e refletindo 14% no VIS/NIR.

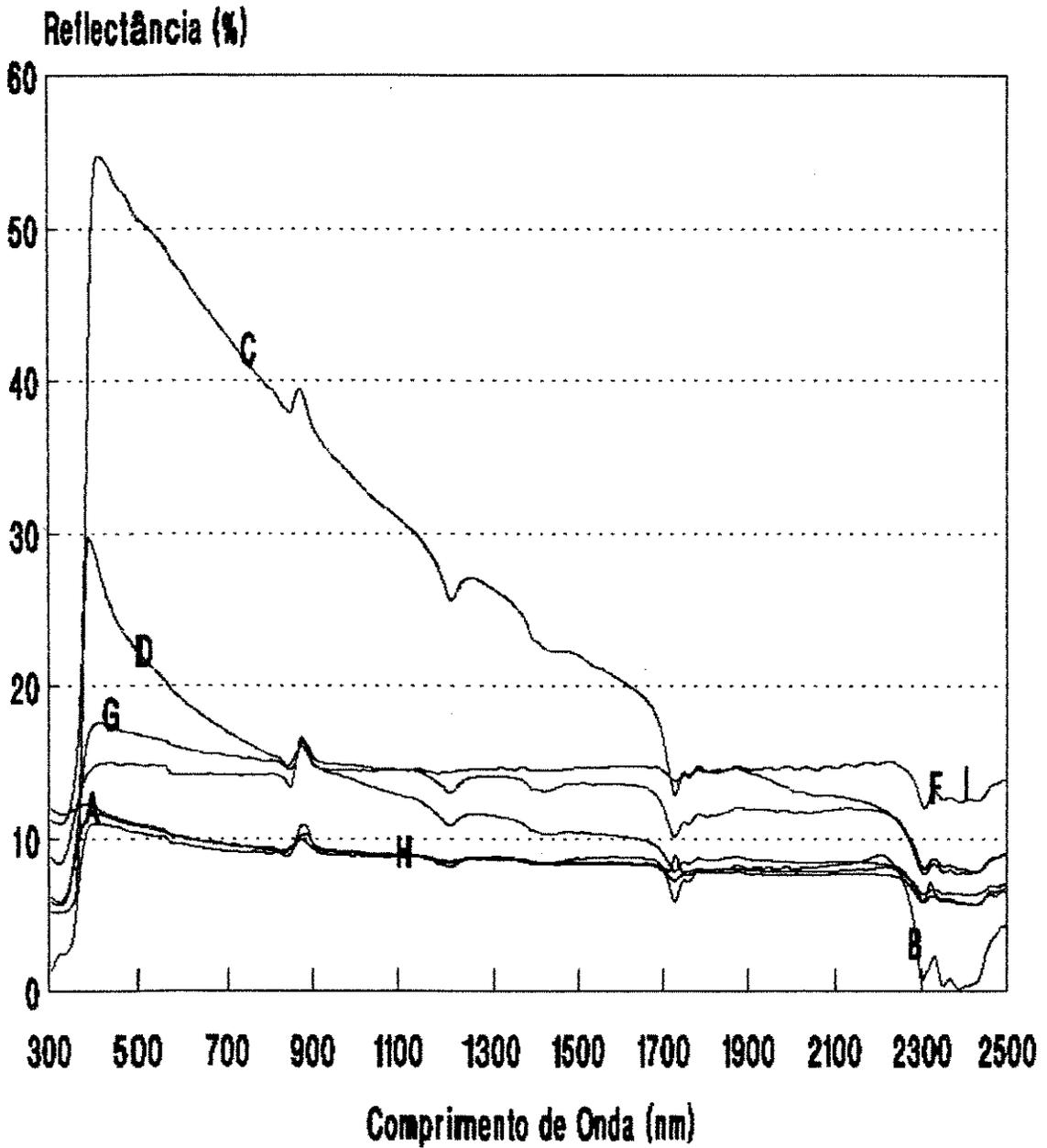


**Figura 7:** Espectros de absorção no UV dos filmes plásticos usados. Interpolação para 75 $\mu$ m.



- A(PEBD)      — B(Padrão)      — C(TiO<sub>2</sub>)      — D(ZnO)
- F(MgO)      — G(BaTiO<sub>3</sub>)      — H(PEBD-L)      — I(EVA)

**Figura 8:** Espectros de transmissão no visível e infravermelho próximo dos filmes plásticos usados. Interpolação para 75 $\mu$ m.



- A(PEBD)      — B(Padrao)      — C(TiO2)      — D(ZnO)
- F(MgO)      — G(BaTiO3)      — H(PEBD-L)      — I(EVA)

Figura 9 : Espectros de reflexão no visível e infravermelho próximo dos filmes plásticos. Interpolação para 75  $\mu$ m.

O efeito dos aditivos pode ser quantificado. A Tabela IV apresenta os resultados da integração das áreas dos espectros de transmitância e reflexão no VIS/NIR.

**TABELA IV:** - Integração da área sob as curvas de transmitância e reflectância para as diversas formulações na faixa de comprimento de onda especificado, tomando-se a intensidade da fonte do espectrofotômetro como 100% de transmitância e a reflectância da esfera integradora recoberta com BaSO<sub>4</sub> como 100% de reflectância

FORMULA	ÁREA INTEGRADA TRANSMITÂNCIA(%)		ÁREA INTEGRADA REFLECTÂNCIA(%)	
	VISÍVEL (380 a 780 nm)	VISÍVEL/NIR (300 a 2500 nm)	VISÍVEL (380 a 780 nm)	VISÍVEL/NIR (300 a 2500 nm)
A - PEBD	77	81	10	9
B - PEBD + AUV	77	81	10	8
C - TiO <sub>2</sub>	6	41	46	25
D - ZnO	47	70	20	12
F - MgO	76	81	14	14
G - BaTiO <sub>3</sub>	59	64	16	13
H - PEBD - L	76	80	10	9
I - EVA	81	83	15	14

#### IV.1.2.3 - INEIRAVERMELHO

A absorção na região do infravermelho (4000 a 400 cm<sup>-1</sup>) está intimamente ligada aos processos de aquecimento de grande parte das substâncias existentes. Esta região é de interesse também pois é nesta faixa que se situam as radiações emitidas pelo solo e plantas. Com a finalidade de avaliar o efeito de modificações das propriedades do PE nesta região, introduziu-se o óxido de magnésio, a crisotila e o EVA.

A Figura 10 e a Tabela V apresentam os dados obtidos. Vê-se que, apesar de ser o MgO reflexivo no IV, no nível de concentração usado este efeito não foi observado. Observa-se um pequeno aumento da absorção na região abaixo de 700 cm<sup>-1</sup> dos filmes contendo TiO<sub>2</sub>, ZnO e MgO em função da presença dos óxidos. Dentre eles, a absorção do TiO<sub>2</sub> é mais significativa chegando a alterar a transmissão total da área integrada entre 2500 e 400 cm<sup>-1</sup>. O filme contendo EVA é o único que apresenta alteração significativa no IV, reduzida em 8% com relação ao padrão B.

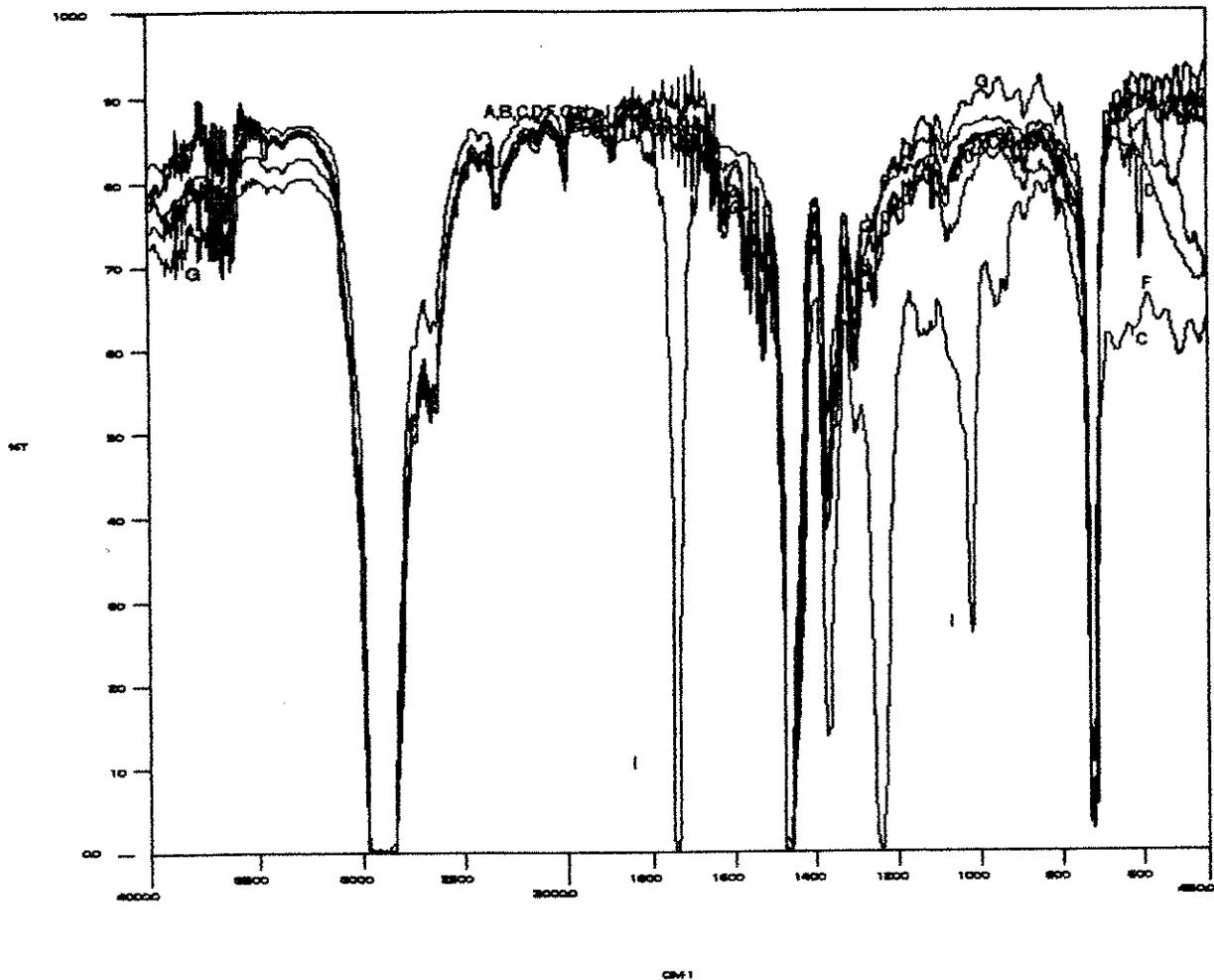
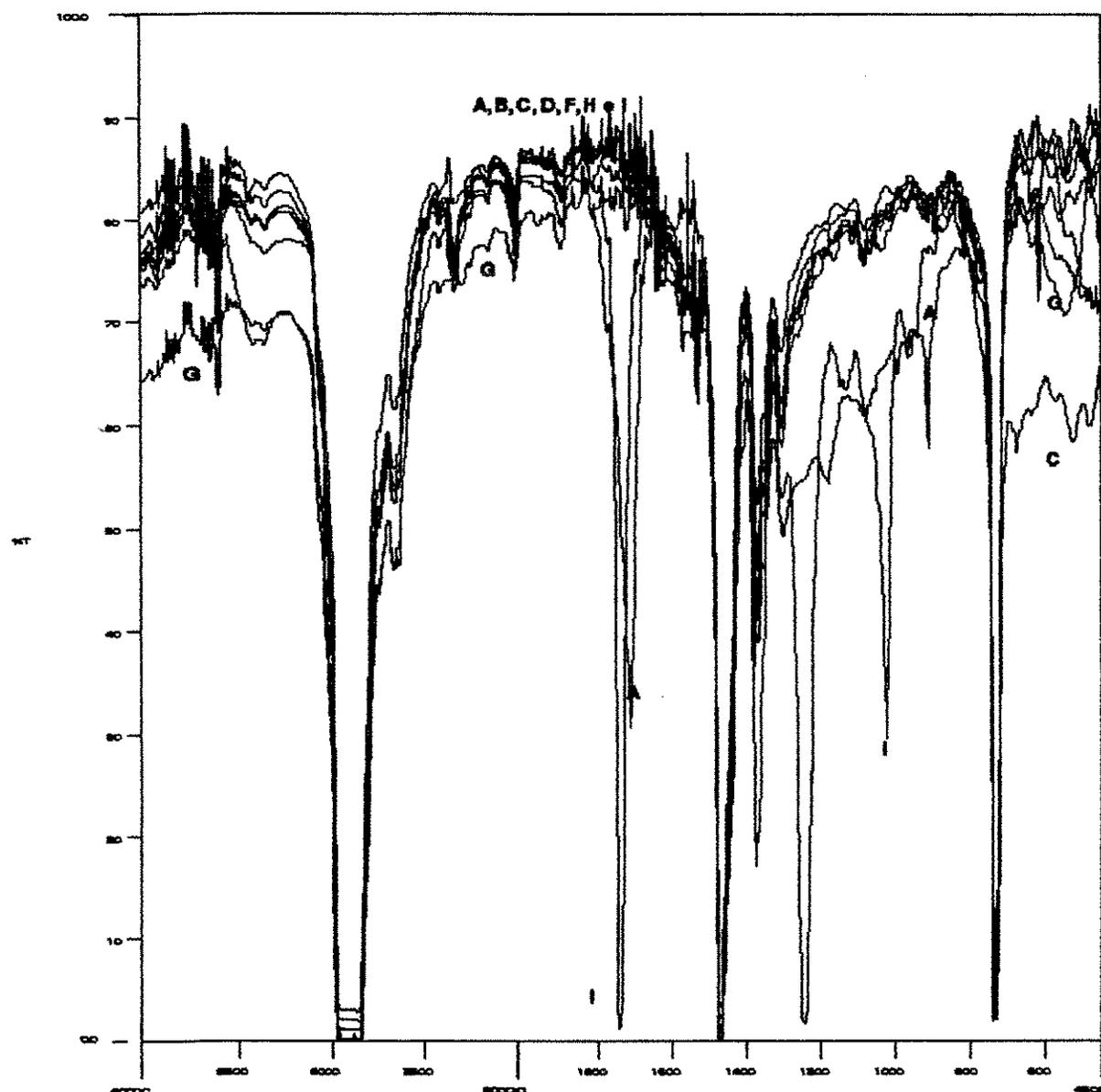


Figura 10: Espectros de transmissão dos filmes no IV. Interpolação para 75  $\mu\text{m}$ . -A(PEBD), -B(Padrão), -C( $\text{TiO}_2$ ), -D( $\text{ZnO}$ ), -F( $\text{MgO}$ ), -G( $\text{BaTiO}_3$ ), -H(PEBD-L), -I(EVA).

TABELA V - Integração da área dos espectros de transmitância no infravermelho entre 2500 e 400  $\text{cm}^{-1}$  dos filmes A(PEBD), B(Padrão), C( $\text{TiO}_2$ ), D( $\text{ZnO}$ ), F( $\text{MgO}$ ), G( $\text{BaTiO}_3$ ), H(PEBD-L) e I(EVA) tomando-se como 100% a fonte do aparelho.

FORMULAÇÕES	A	B	C	D	F	G	H	I
TRANSMITÂNCIA INTEGRADA (%)	80	78	74	78	80	80	80	70

A Figura 11 mostra os espectros dos filmes após 5 meses de exposição. Nitidamente, o espectro do polietileno sem aditivo diferencia-se do inicial pelo aparecimento de uma banda intensa de carbonila na região de  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Os demais plásticos não apresentam alterações significativas em relação ao filme novo, sem exposição.



**Figura 11:** Espectros no infravermelho dos plásticos que ficaram expostos à variação climática na região de Campinas durante 5 meses (fev/jul 93) -A(PEBD), -B(Padrão), -C(TiO<sub>2</sub>), -D(ZnO), -F(MgO), -G(BaTiO<sub>3</sub>), -H(PEBD-L), -I(EVA).

IV.2 - MEDIDA DO AQUECIMENTO

A medida do aquecimento das miniestufas recobertas com os diferentes plásticos foi feita diretamente com o termômetro inserido no interior das mesmas como descrito no item III.3.3. A evolução da temperatura interna em relação à externa pode ser visualizada nas Figuras 12 e 13.

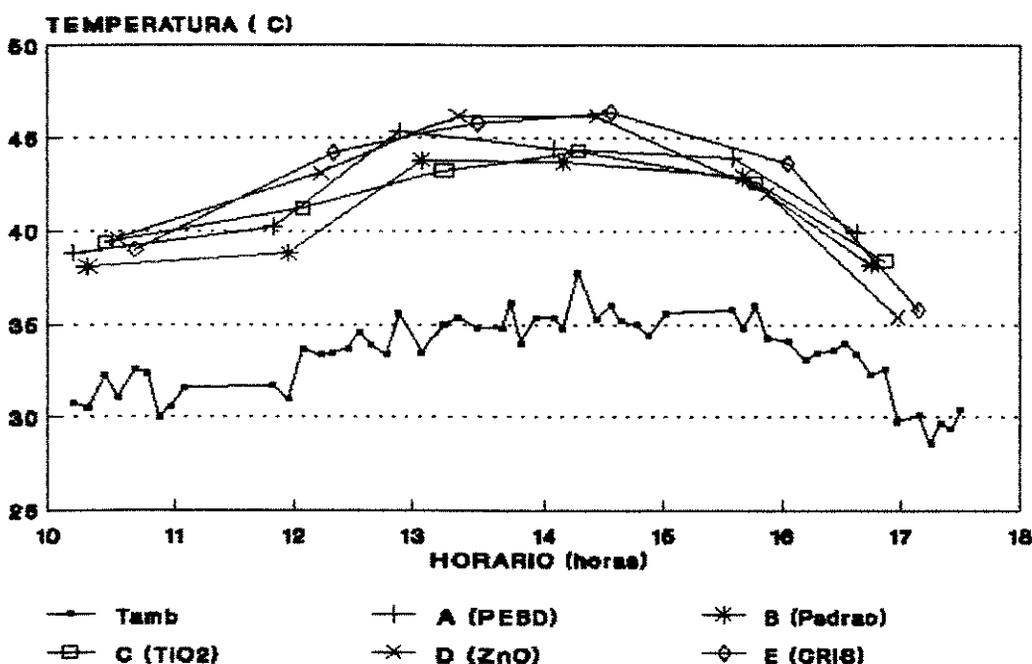


Figura 12: Variação da temperatura interna das estufas ao longo do dia 17/03/93 em Campinas, construídas com as formulações A(PEBD), B(com aditivos anti UV), C(TiO2), D(ZnO), E(crisotila).

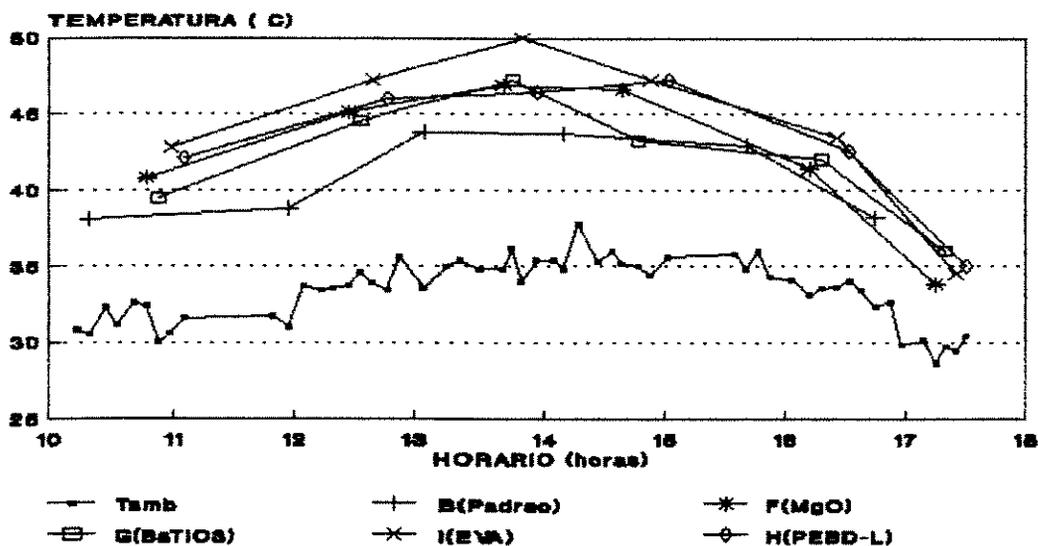


Figura 13: Variação da temperatura interna das estufas ao longo do dia 17/03/93 em Campinas, construídas com as formulações B(com aditivos anti UV), F(MgO), G(BaTiO3), H(PEBD-L), I(EVA).

Como a temperatura externa é diferente no momento da medida para as diversas formulações, graficou-se a diferença entre as temperaturas interna e externa ao longo do dia (Figuras 14 e 15).

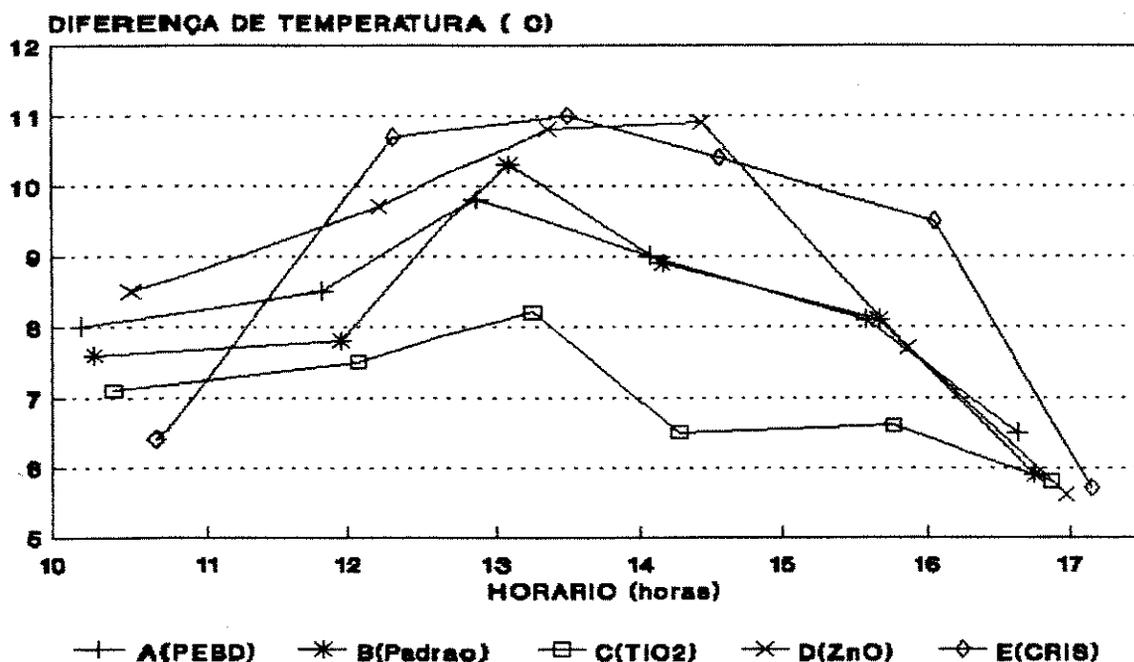


Figura 14: Diferença entre a temperatura interna e externa das estufas ao longo do dia 17/03/93 em Campinas, construídas com as formulações A(PEBD), B(com aditivos anti UV), C(TiO<sub>2</sub>), D(ZnO), E(crisotila), F(MgO), G(BaTiO<sub>3</sub>), H(PEBD-L), I(EVA).

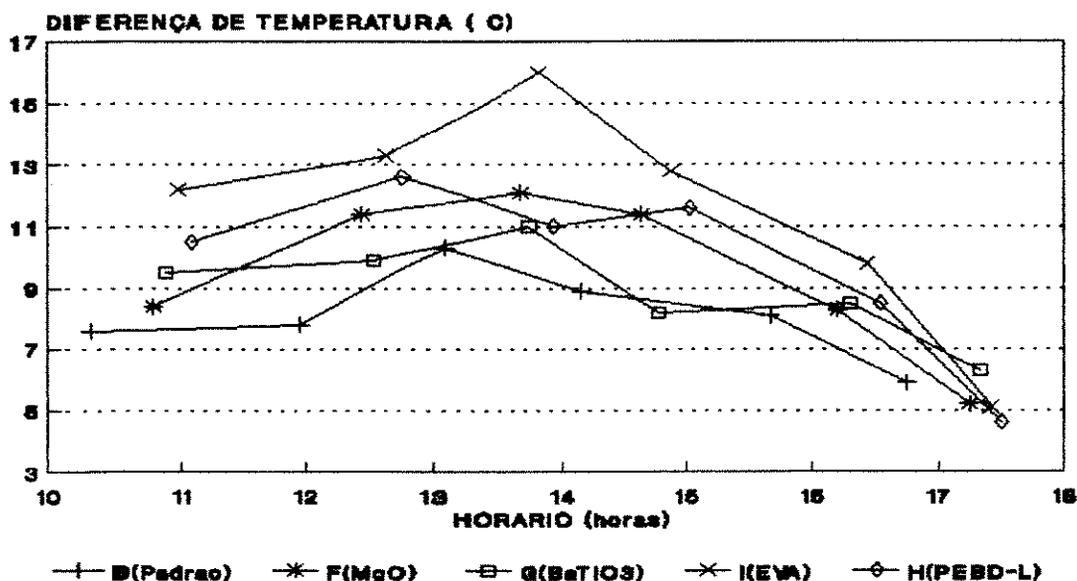


Figura 15: Diferença entre a temperatura interna e externa das estufas ao longo do dia 17/03/93 em Campinas, construídas com as formulações B(com aditivos anti UV), F(MgO), G(BaTiO<sub>3</sub>), H(PEBD-L), I(EVA).

Tais curvas mostram que é pequena a discriminação entre os diversos filmes. Em função dessa "semelhança" no comportamento, fez-se necessária a avaliação estatística de dados coletados em diferentes dias.

#### IV.2.1 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Aplicou-se a Análise de Variância<sup>22</sup> como metodologia estatística aos dados coletados no período de maior aquecimento, entre 12h e 30 min e 16h e 30 min, que estão reunidos na Tabela VI. O desenvolvimento estatístico encontra-se no Anexo 1.

**TABELA VI:** Diferença de temperatura entre o interior e o exterior das estufas no intervalo de pico (12h e 30 min a 16h e 30 min)

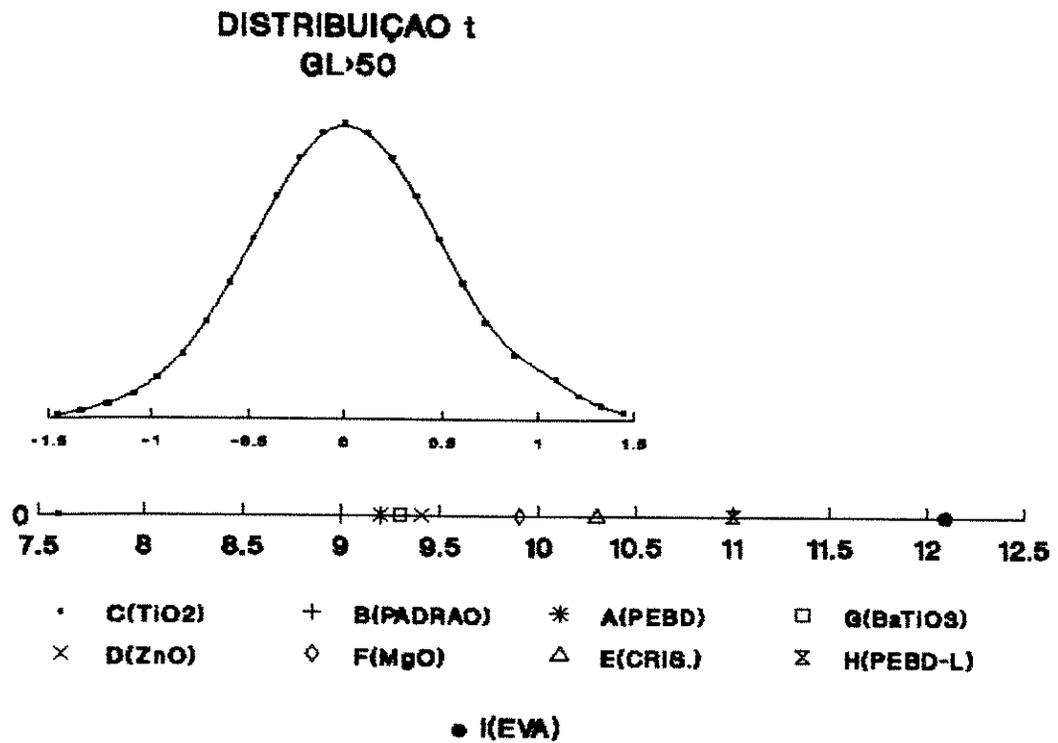
DATA	A	B	C	D	E	F	G	H	I
11/03	11.0	8.4	10.7	11.7	11.7	10.8	10.4	12.6	13.4
	9.6	9.8	9.8	10.6	10.7	10.0	9.2	13.2	10.2
	8.2	6.7	6.4	7.0	8.6	8.4	7.8	10.8	8.1
12/03	8.4	10.2	7.2	8.6	11.0	11.3	10.6	11.5	12.6
	10.7	10.2	6.6	8.7	10.8	9.8	9.4	8.6	12.4
	8.0	8.0	6.0	8.6	9.0	7.0	7.0	7.1	10.2
17/03	9.8	10.3	8.2	10.8	11.0	12.1	9.9	12.6	13.3
	9.0	8.9	6.5	10.9	10.4	11.4	11.0	11.0	16.0
	8.1	8.1	6.6	7.7	9.5	8.3	8.2	11.6	12.8
média	9.2	9.0	7.6	9.4	10.3	9.9	9.3	11.0	12.1
desvio padrão	1.1	1.2	1.6	1.5	1.0	1.6	1.3	1.9	2.2
variância	1.1	1.4	2.5	2.4	1.0	2.6	1.7	3.5	4.7

Para a variância entre as formulações obteve-se o valor  $V_f=13.6$ , e para a variância entre as médias das medidas, o valor  $V_m=2.1$ . Assim, sendo  $V_f \gg V_m$ , há diferença entre as formulações.

A discriminação entre as formulações é melhor visualizada através de uma curva de Gauss (construída com o desvio padrão e n° de graus de liberdade da metodologia) que

imagina-se "deslizar" ao longo do eixo contendo as médias das diferenças de temperatura para cada formulação (Figura 16).

Analizando-se esta curva na exata posição onde se encontra, pode-se afirmar que para uma distribuição t, com média 9 (padrão B) as formulações A(PEBD), G(BaTiO<sub>3</sub>) e D(ZnO) tem grandes probabilidades de pertencerem à mesma distribuição. Afirma-se ainda que a probabilidade de C(TiO<sub>2</sub>) e E(crisotila) de pertencerem a esta distribuição é quase nula. Verifica-se também que as formulações H(PEBD-L) e I(EVA) certamente são diferentes do padrão B(PEBD + aditivos anti UV).



**Figura 16:** Aplicação da distribuição t às médias das diferenças de temperatura para verificação da diferenciação entre as diversas formulações.

## V - DISCUSSÃO

Como anteriormente colocado, a razão da adição dos diferentes aditivos foi tentar alterar as propriedades óticas e térmicas dos filmes, visando sempre reduzir o aquecimento interno. Desde que não se encontrou na literatura um modelo que pudesse explicar este aquecimento, diversos aditivos foram escolhidos:

1) O  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{ZnO}$ , o  $\text{MgO}$  e o  $\text{BaTiO}_3$  atendem ao mesmo tempo dois pré-requisitos que no início desta investigação eram considerados básicos: a) são todos brancos podendo dispersar parte da energia solar incidente sem absorver na região do VIS, necessária às plantas; b) são reflexivos no IV<sup>24</sup>, pois supunha-se inicialmente que a porção da energia solar nesta faixa, embora energeticamente baixa, pudesse ser responsável pelo aquecimento.

2) O  $\text{BaTiO}_3$  tem a propriedade adicional de aumentar a condutividade elétrica o que poderia aumentar a condutividade térmica do PEBD.

3) Sabendo-se que o aumento da absorção no IV aumenta o efeito estufa<sup>1,17</sup>, introduziu-se a crisotila e o EVA visando-se quantificar o efeito.

4) O PEBD-L foi avaliado em paralelo pois futuramente deve substituir o PEBD devido às suas superiores propriedades mecânicas.

### V.1 - PROPRIEDADES ÓTICAS E AQUECIMENTO

A caracterização ótica dos filmes na região do UV mostra que os aditivos para estabilização da poliolefina, o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  absorvem bastante nesta região, reduzindo a energia solar transmitida nesta faixa para o interior da estufa. Na região do VIS/NIR, o  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{BaTiO}_3$  e o  $\text{ZnO}$  reduzem em 40, 17 e 11% respectivamente a radiação transmitida por efeito basicamente de suas características reflexivas (vide Tabela II).

Sendo que o espectro solar está praticamente todo contido no UV/VIS/NIR, esperava-se que a diminuição da energia radiante total que penetra nas estufas, causada pelos aditivos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{ZnO}$ , provocasse redução na temperatura interna. O que efetivamente se observa ao medir temperatura nas estufas é que as alterações causadas pelos aditivos foram muito pequenas, sendo discriminadas apenas com o tratamento estatístico. Neste sentido, poderia-se, para investigações posteriores, tentar melhorar a precisão da metodologia. Poderia-se por exemplo, aumentar o tamanho das miniestufas (30x50cm) usadas de modo a aproxima-las dos túneis para cultivo forçado (de 1x5 a 5x50 m) de tamanho normal. Assim, o aquecimento seria menos intenso e talvez a discriminação entre as formulações fosse mais evidente, além de diminuir a sensibilidade do sistema a variações externas como o vento. A utilização de registradores contínuos de temperatura também poderia melhorar a precisão dos dados. Outra forma de aumentar a sensibilidade do método seria realizar maior número de medidas. Tal procedimento não foi adotado neste trabalho pois os dados coletados foram suficientes para atender o objetivo desta avaliação que se trata de um levantamento dos efeitos principais.

A curva de Gauss na reta das médias das diferenças de temperatura (Figura 12), permitiu discriminar os efeitos de maior magnitude como os promovidos pela adição de  $\text{TiO}_2$ , crisotila, PEBD-L e EVA.

Dentre eles, somente o  $\text{TiO}_2$  reduz a temperatura interna das estufas. Como este aditivo é o melhor espalhador no VIS/NIR, este resultado é consistente com suas propriedades óticas. Entretanto, o filme com  $\text{TiO}_2$  absorve bastante em frequência menor que  $700 \text{ cm}^{-1}$ .

Os aditivos  $\text{TiBaO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{MgO}$  não alteraram o comportamento térmico do PEBD dentro da resolução da metodologia. Desta forma, nem a redução no conteúdo energético total na faixa do VIS/NIR de 17,11 e 0% em relação ao padrão (Tabela II) e nem mesmo a inalteração no IV (Tabela III) foram suficientes para causar qualquer modificação mensurável. Embora não aumentem a absorção no IV, parece que somente uma alteração no VIS, de magnitude próxima à causada pelo  $\text{TiO}_2$  (redução de 40% em relação ao padrão), seria significativa. A suposição de que o  $\text{TiBaO}_3$  pudesse aumentar a condutividade térmica do filme, favorecendo a dissipação do calor, também não foi validada, ao menos na concentração de 1% usada.

Por outro lado, a crisotila, o PEBD-L e o EVA favoreceram a elevação da temperatura interna. Embora não tenham sido medidos os espectros da crisotila em função da má dispersão da mesma no filme, seu mecanismo de atuação é semelhante ao EVA. Para ambos, tal efeito já era esperado. A presença do EVA, provoca absorções na região de  $1740$  e  $1050 \text{ cm}^{-1}$  e intensifica a absorção do PE em  $1230 \text{ cm}^{-1}$ . Estas absorções diminuem a transparência dos filmes em relação às radiações que são reemitidas pelo solo e plantas (Tabela III). O que se observa é que a presença de 1% de crisotila e de 4.5% de acetato de vinila foram capazes de elevar a temperatura interna em  $1.3$  e  $3.1^\circ\text{C}$  em relação ao padrão.

O PEBD-L embora funcionalmente idêntico ao PEBD, tem propriedades óticas diferentes do mesmo. O PEBD-L tem menor número de ramificações de cadeia o que possibilita um arranjo mais ordenado no empacotamento das moléculas. Medindo-se o índice de refração à radiação infravermelha na região entre  $700$  e  $450 \text{ cm}^{-1}$  através das franjas de interferência<sup>31</sup> obteve-se para o filme B (PEBD + aditivos anti UV)  $\eta = 1.47$  e para o filme H (60:40 PEBD/PEBD-L + aditivos anti UV)  $\eta = 1.68$ . Este maior índice de refração pode ter contribuído para a retenção das radiações térmicas emitidas pelo solo e plantas, aumentando o aquecimento interno. Na literatura encontra-se  $\eta = 1.51$  para o PEBD puro com densidade  $0.925 \text{ g/cm}^3$ .

## V.2 - RESISTÊNCIA MECÂNICA

A estabilidade mecânica dos plásticos é de grande importância pois os mesmos são as próprias coberturas de proteção das estufas e devem resistir à ação do sol, das chuvas e dos ventos.

A razão principal da determinação destas propriedades neste trabalho era averiguar se as formulações testadas alteravam estas características em relação ao padrão B. Embora o monitoramento deva se estender durante o período de 18 meses estimado para sua durabilidade, os dados obtidos até o momento não indicam que os aditivos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , PEBD-L e EVA tenham acelerado a perda da capacidade de alongação. Entretanto, os valores de alongamento e tensão à ruptura tanto iniciais quanto após exposição estão abaixo do que se esperaria dos mesmos. Inicialmente, o fato pode ser justificado em função do menor grau de orientação das moléculas conseguido na extrusora de laboratório usada comparada ao processo industrial. Durante a exposição, a degradação acentuada pode ter sido causado pelo fato de que nas estruturas baixas e pequenas, o efeito da temperatura e umidade são mais intensos.

A deterioração acentuada do filme A (PEBD) sem qualquer aditivação protetiva já era esperada. Após a exposição de 5 meses a céu aberto, o filme perdeu quase totalmente sua resistência mecânica. O surgimento da banda intensa na região de  $1730\text{ cm}^{-1}$  na Figura 11 e a alteração do espectro original entre  $1400$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  confirmam a existência dos produtos de degradação fotooxidativa. Numerosos pesquisadores<sup>23</sup> tem detectado a presença de grupos carbonila, vinila, alqueno e hidroxila resultantes da degradação natural do PEBD.

### V.3 - RADIAÇÃO DISPONÍVEL E BIOLOGIA DAS PLANTAS

A redução do aquecimento pela diminuição da quantidade de radiação que chega ao interior da estufa pelo menos na região do VIS não é interessante pois coincide com a faixa espectral necessária às plantas.

A região do visível, de  $380$  a  $780\text{ nm}$  é de importância fundamental para as atividades fotossintéticas das plantas. Para um plástico ser utilizado em todos os processos de desenvolvimento das plantas, desde germinação, crescimento até maturação ele deve permitir a passagem de todos os comprimentos de onda nesta faixa espectral. Existem por outro lado plásticos que filtram determinada faixa e favorecem somente algumas das atividades fotossintéticas como o crescimento na vertical, ou a maturação, por exemplo. São os filmes fotosseletivos. No presente estudo a proposta é trabalhar com o filme de uso genérico e portanto o mesmo deve permitir a passagem de todas as radiações na região do visível. Os dados da Tabela III mostram que o filme contendo  $\text{TiO}_2$  reduz drasticamente grande parte da energia incidente do VIS, mas não elimina nenhuma faixa em particular. Sabendo-se que a céu aberto, em geral a folha verde reflete em torno de  $10\%$  da energia incidente, transmite em torno de  $10\%$  e absorve ao redor de  $80\%$ <sup>18</sup>, a redução pelo  $\text{TiO}_2$  da energia disponível provavelmente altera o desenvolvimento da planta. Portanto é necessário avaliar se a aceleração dos ciclos de produção, uma das maiores vantagens das estufas, ainda se mantém a níveis interessantes mesmo com a redução da energia total.

#### V.4 - EFEITO DA ÁGUA NOS PROCESSOS DE AQUECIMENTO E TRANSMISSÃO DA LUZ SOLAR

No período do dia onde as temperaturas são mais elevadas observa-se um intenso gotejamento no interior das estufas e, quando as mesmas são abertas o ambiente encontra-se bastante úmido. No interior destas estruturas a água encontra condições muito favoráveis para o estabelecimento do ciclo permanente de evaporação - condensação - precipitação. O PE tem fortes bandas de absorção na região de  $1500$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente (Figura 10) assim como a água entre  $1850$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Tal coincidência faz com que as radiações emitidas pelo solo e plantas no infravermelho, região onde ocorrem absorções decorrentes dos movimentos de rotação e vibração das moléculas, movimentos que geram calor, acumulem-se dentro da estufa pois o PE dificulta a saída das mesmas.

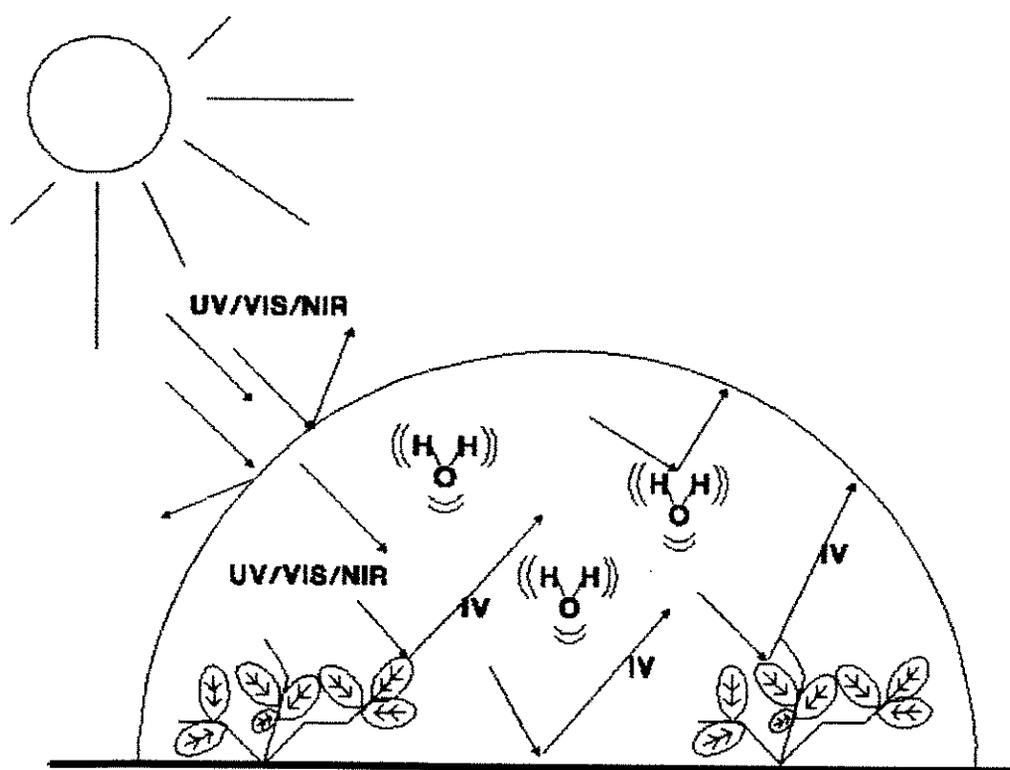
Outro aspecto importante a ser considerado é que as gotas condensadas na superfície interna das estufas interceptam parte da luz que é difratada através do plástico. Pieters<sup>13</sup> desenvolveu recentemente um modelo matemático que, a partir do perfil de uma gota pendente sob o plástico em estudo, calcula a redução na transmissão de luz. Tanto o modelo quanto os resultados obtidos através de dados experimentais, mostraram que, para o PE na forma de túnel, a redução não ultrapassa 7% em relação ao polímero seco. O modelo demonstra que quanto maior é o ângulo da luz incidente, menor é a transmissão de luz, tanto para o polímero seco quanto para aquele com a gota. Entretanto, a maior redução na luz transmitida se dá a pequenos ângulos de incidência onde ocorrem reflexões adicionais e absorção devido a presença da gota. Desta forma, na interpretação dos valores de transmitância da Tabela II, deve-se considerar uma pequena redução, não maior que 7% na luz total transmitida. Tais considerações são importantes na escolha do formato das estufas.

#### V.5 - MODELO DE AQUECIMENTO PROPOSTO

No início deste trabalho, acreditava-se que o aquecimento poderia ser favorecido nas seguintes situações espectrais: 1) elevada transparência no VIS/NIR; 2) pequena transparência no IV e 3) elevada reflectância no IV. Com os resultados obtidos observou-se que as duas primeiras suposições estavam corretas. Embora não tenha sido possível quantificar o efeito que causaria a terceira alternativa, mas, reavaliando-se o papel que exerceria um aditivo que fosse reflexivo no IV, esperaria-se um resultado exatamente contrário à idéia inicial proposta. Tal aditivo seria um reforçador do efeito estufa. Um filme reflexivo no IV dificultaria a saída das radiações reemitidas pelo solo e plantas, uma vez que o fluxo no sentido interior  $\Rightarrow$  exterior destes comprimentos de onda é maior que no sentido inverso, atmosfera  $\Rightarrow$  interior, pois é ínfima a contribuição dada pelo sol. Além disso, a difração de qualquer onda depende da rugosidade da superfície na qual incide e, se a intenção fosse refletir qualquer faixa em especial a granulometria do aditivo e portanto, a maneira como seria introduzido na matriz polimérica deveria ser cuidadosamente realizada.

Finalizando e correlacionando-se as modificações espectrais causadas pelos aditivos com o aquecimento das estufas medido, propõe-se o seguinte mecanismo de aquecimento esquematizado na Figura 17:

"A fonte de energia do sistema, o sol, emite radiações na faixa do UV/VIS/NIR (conhecido como espectro de ondas curtas) que são em sua maior parte transmitidas pelo filme plástico. Após absorção pelo solo e plantas de uma pequena parcela desta energia, a mesma é reemitida na região do IV (chamado de espectro de ondas longas). Parte destas radiações ficam retidas no interior da estufa em função da opacidade do PEBD e da absorção da água. Estas radiações favorecem o permanente ciclo de evaporação - condensação - precipitação da água".



**Figura 17**- Modelo de aquecimento proposto

Embora não tenha sido avaliada a influência da característica de isolante térmico do PEBD no aquecimento, acredita-se que este fator auxilie na retenção do calor dentro da estrutura.

## VI - CONCLUSÃO

Este trabalho procurou estabelecer os princípios básicos envolvidos no aquecimento interno de estufas de PEBD. Através dos dados obtidos pode-se afirmar que o aquecimento é proporcional à:

- Energia solar que penetra nas estufas (200 a 4000 nm)

- Energia reemitida pelo solo e plantas que fica retida nas estufas (4000 a 80000 nm).

Este é o fator de maior efeito sobre o aquecimento pois nesta faixa situam-se as radiações térmicas. Este maior efeito pode ser verificado comparando-se os resultados obtidos para o  $TiO_2$  e para o EVA. O  $TiO_2$  reduz em 40% a radiação transmitida em relação ao padrão B na faixa da radiação que penetra e também reduz em 4% a radiação transmitida na faixa de energia reemitida (efeitos contrários sobre o aquecimento) obtendo-se um efeito líquido de diminuição de  $1.4^\circ C$  na temperatura interna da estufa, enquanto que, o EVA, reduzindo em 8% a radiação transmitida na faixa de energia reemitida pelo solo e plantas favorece um aumento de  $3.1^\circ C$ . A retenção das radiações reemitidas pelo solo e plantas no interior das estufas pode também ser favorecida por um alto índice de refração do filme nesta faixa espectral, fator que acredita-se justificar o aquecimento em  $2.0^\circ C$  do filme com PEBD-L.

Portanto, para reduzir o aquecimento, IDEALMENTE UM FILME deveria ter:

1) Boa transparência no VIS/NIR entre 315 e 1000 nm, faixa de utilização espectral para os processos fisiológicos de crescimento e desenvolvimento das plantas.

2) Menor transparência possível no NIR entre 1000 e 4000 nm, faixa da radiação solar incidente que não interfere nos processos biológicos das plantas.

3) Maior transparência possível no IV entre 4000 e 80000 nm região de reemissão da energia excedente inicialmente absorvida.

Estas considerações mostram que a redução no aquecimento das estufas através da modificação das características espectrais do Polietileno de baixa densidade é possível, mas limitada em função de sua própria estrutura química, que absorve nas regiões onde o aquecimento é favorecido. A alteração das propriedades espectrais de materiais para a obtenção de qualquer efeito particular é uma possibilidade atraente em função principalmente de sua praticidade de execução e utilização. Entretanto, para posteriores otimizações, além do caráter espectral, deve-se avaliar a existência de outros mecanismos de dissipação de energia, como por exemplo, a perda de calor através do aumento da condutividade térmica do filme.

É importante notar que todas as alternativas propostas consideram a utilização do polietileno para a construção de pequenas estruturas e que existe uma preocupação em não aumentar em demasia o custo geral da instalação, o que tornaria a técnica inviável. Obviamente o aquecimento em estruturas maiores como as estufas de 5m de altura, não é tão pronunciado e existem outros meios como o uso de ventiladores, por exemplo, que reduzem o problema em questão, mas fogem do objetivo deste trabalho.

## VII - BIBLIOGRAFIA

- 1) DUBOIS, P.; *Plastics in Agriculture*. London, Applied Science Publishers Ltd, 1978.
- 2) ARAUJO, J.A.C. e CASTELLANE, P.D.; *Plasticultura*. Anais do 1º Simpósio Nacional Sobre Plasticultura, Jaboticabal, 1989.
- 3) SALVETTI, M.G.; *O Polietileno na Agropecuária Brasileira*. São Paulo, Edit. Poliolefinas, 3ª edição, 1985.
- 4) De SINO, M.A.; *Polietileno Irregular Limita a Plasticultura*. Plástico Moderno 215: 8-18, 1991.
- 5) DAVIS, A. e SIMS, D.; *Weathering Polymers*. London, Applied Science Publishers, 1983.
- 6) MARK, H.F.; BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G.; MENEZES, G. e KROSCWITZ, J.I.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York, John Wiley & Sons, Vol. 9, 1985.
- 7) SGANZERLA, E.; *A arte de Cultivar com os Plásticos*. Porto Alegre, Edit. Pallotti, 1ª edição, 1987.
- 8) GILL, M.S.; *Estado Actual de La Plasticultura en India*. XII Congreso Internacional de Plásticos en Agricultura, Granada, Paper A-51, 1992.
- 9) NISHI, S.; *The Use of Plastic Film for Agriculture in Japan*. XII Congreso Internacional de Plásticos en Agricultura, Granada, Paper A-65, 1992..
- 10) SAIZ, A.G. e VICENTE, L.M.; *Filmes Plásticos Termoseletivos de Aplicacion en Agricultura*. XII Congreso Internacional de Plásticos en Agricultura, Granada, Paper C-85, 1992.
- 11) ZARKA, Y.; *Películas Fotoseletivas y Fluorescentes en Plasticultura*. XII Congreso Internacional de Plásticos en Agricultura, Granada, Paper C-112, 1992.
- 12) DA PONTE, T.; *Metodo Cuantitativo para Comprobar la Deposicion de Polvo en Las Películas Plásticas de Invernaderos*. XII Congreso Internacional de Plásticos en Agricultura, Granada, Paper H-33, 1992.
- 13) PIETERS, J. e BALEMANS, L.; *Interceptacion de Luz por la Condensacion de Gotas en Plásticos: Avances Teóricos*. XII Congreso Internacional de Plásticos en Agricultura, Granada, Paper B-132, 1992.

- 14) RAMIREZ V, M.C.R.R.; SANCHEZ V.,M.C.S.; ORONA V., L.C.Q.F.; *Películas Fotoseletivas para Uso Agrícola a Base de Mezclas de Polietilenos. Estudio del Efecto de Pigmentos sobre el Envejecimiento*. XII Congreso Internacional de Plásticos en Agricultura, Granada, Paper C-45, 1992.
- 15) BUALEK, S.; NAVACHINDA, S. e SUCHIVA,K ; *Estudio de Películas para Cubierta de Invernadero en Polietileno con Seletividade de Longitude de Onda*. XII Congreso Internacional de Plásticos en Agricultura, Granada, Paper C-78, 1992.
- 16) HENNINGER, F. e RONCAGLIONE, L.C.; *Evaluation of Greenhouse Films Exposed in Brazil*. XII Congreso Internacional de Plásticos en Agricultura, Granada, Paper C-3, 1992.
- 17) HENNINGER, F. and PEDRAZZETTI, E.; *Aspects of Greenhouse Film Stabilization*. 10<sup>th</sup> International Congress on Plastics in Agriculture, Budapest, 1-12, 1987.
- 18) OMETTO, J.C.; *Bioclimatologia Vegetal*. São Paulo, Editora Agrônômico Ceres Ltda, 1981.
- 19) MOTA, F. DA; *Metereologia Agrícola*. São Paulo, Livraria Nobel S.A, 1974.
- 20) WEAST, R.C. e LIDE, D.R.; *Handbook of Chemistry and Physics*. Florida, CRC Press Inc, 70<sup>th</sup> edition, 1989.
- 21) GERHART, W.; *Ullmans Encyclopédia of Industrial Chemistry*. Edit. VHC, Vol A6, 81-84, 1986.
- 22) BOX, G. E.P.; HUNTER, W.G. e HUNTER, J.S.; *Statistics for Experimenters*. New York, John Wiley & Sons, 165-193 , 1978.
- 23) HAMID,S.H.; AMIN,M.B e MAADHAH,A.G.; *Hanbook of Polymer Degradation*, New York, Marcel Dekker Inc., 1991.
- 24) HUMMEL e SCHOLL; *Atlas of Polymer and Plastics Analysis - Additives and Processing Aids* , Munich, 2<sup>th</sup> edition, Vol. 3, 1978.
- 25) MOORE, J.; *Físico Química*. São Paulo, Edit. Edgard Blücher Ltda, Vol. 2, 1976.
- 26) GOLDENBERG, J.; *Curso de Física- Ondas, Som e Luz*. São Paulo, Edit. Edgard Blücher Ltda, 1976.
- 27) YAMANE, E.; PERA,H. e AMORELLI, M.; *Princípios de Transmissão de Calor*. São Paulo, Edit. Edgard Blücher Ltda, 1973.

- 28) MARK, H.F.; BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G.; MENEZES, G. e KROSCSWITZ, J.I.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York, John Wiley & Sons, Vol. 6, 1986.
- 29) BRISTON, J.H.; *Plastic Films*. Hong Kong, Longman Scientific & Technical, 1983.
- 30) MANIFACIER, J.C.; GASLOT, J. e MILLARD, J.P.; *A Simple Method for the Determination of the Optical Constants  $\eta$ ,  $k$  and the Thickness of a Weakly Absorbing Thin Film*. *J. Phys. E-Scientif. Instrum.* **9**:1002-1004, 1976.
- 31) BRANDRUP, J. e IMMERGUT, E.H.; *Polymer Handbook*, New York, John Wiley & Sons, 2<sup>th</sup> edition, V-13, 1975.
- 32) HAMID, S.H.; *Stratospheric Ozone Depletion and Polymer Degradation*. 20<sup>th</sup> Ann. Intern. Conf. on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, Luzern, 131-142, 1990.
- 33) SILVERSTEIN, R.M.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro, Edit. Guanabara, 1979.
- 34) BELLAMY, L.J.; *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. New York, John Wiley & Sons, 1954.
- 35) BRAME Jr, E.G.; *Applications of Polymer Spectroscopy*. New York, Academic Press, 161-167, 1978.
- 36) TIPLER, P.A.; *Physics*. New York, Worth Publishers Inc., 1982.
- 37) HAMID, S.H. e PRICHARD, W.H.; *Mathematical Modeling of Weather-Induced Degradation of Polymers Properties*. *J. Appl. Polym. Sc.* **43**: 651-678, 1991.
- 38) FANTON, E.; GAZEL, A. e LEMAIRE, J.; *Fiabilité du Film Photodégradable Agricole*. *Rev. Gen. Caoutch. Plast.* **64**: 75-79, 1984.
- 39) DAVIS, A.; TURNER, N. e YARRO, A.; *Tropical Assessment and Study of Polymeric Materials*. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **58**: 60-64, 1988.
- 40) AMIN, M.B.; HAMID, S.H.; MAADHAH, A.G. e AL-JARALLAH, A.M.; *A Study on Weather-Induced Degradation of LLDPE in a Tropical Climate*. *Diss. Abstr. Int. B.* **49**: 5477-5478, 1989.
- 41) HAMID, S.H.; AMIN, M.B.; KHAN, J.H.; MAADHAH, A.G. e AL-JARALLAH, A.M.; *Lifetime of Agricultural Plastics in Harsh Climate*. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **64**: 165-166, 1991.

## ANEXO 1

## ANÁLISE DE VARIÂNCIA COMO METODOLOGIA ESTATÍSTICA PARA VERIFICAÇÃO DA DIFERENCIAÇÃO ENTRE AS FORMULAÇÕES

Princípio: Se as formulações não diferem entre si, a variância relativa à média geral das formulações calculada a partir de todos os dados coletados é da mesma ordem de grandeza da variância das medidas decorrentes da metodologia utilizada.

## MÉDIA E VARIÂNCIA GERAL DAS FORMULAÇÕES (MF e VF)

$$MF = M_a + M_b + M_c + M_d + M_e + M_f + M_g + M_h + M_i / K$$

$$VF = \sum_{t=a}^i n_t (M_t - MF)^2 / k - 1$$

onde:

- t — identificação da formulação
- n — n° de observações para a t formulação
- M<sub>t</sub> — média das observações para a formulação t
- k — n° total de observações
- VF — variância entre as formulações

## VARIÂNCIA DA METODOLOGIA

$$VM = \sum_{t=a}^i v_t v_t / \sum_{t=a}^i v_t$$

onde:

- VM — variância da metodologia
- v<sub>t</sub> — n° de medidas com a formulação t - 1
- v<sub>t</sub> — variância da formulação t

Aplicando estas equações aos valores da Tabela IV tem-se:

$$MF = 9.2 + 9.0 + 7.6 + 9.4 + 10.3 + 9.9 + 9.3 + 11.0 + 12.1 / 81 = 9.7$$

$$VF = 9 \{ (9.2 - 9.7)^2 + (9.0 - 9.7)^2 + \dots + (12.1 - 9.7)^2 \} / 81 - 1 = 13.6$$

$$VM = 8 \{ 1.1 + 1.4 + 2.5 + 2.4 + 1.0 + 2.6 + 1.7 + 3.5 + 4.7 \} / 64 = 2.1$$

Como a variância entre as formulações VF=13.6 é muito maior que a variância da metodologia VM=2.1 ⇒ há diferenciação entre as formulações.