

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIA - UNACET
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

GLAUCEA WARMELING DUARTE

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TRATAMENTO CORONA NO
DESEMPENHO DE ADITIVOS ANTI-UV UTILIZADOS EM
FILMES TERMOPLÁSTICOS**

Dissertação de Mestrado – DM
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade do Extremo
Sul Catarinense - UNESC, como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof^o. Dr. Alexandre
Gonçalves Dal Bó
Co-Orientador: Prof^o Dr. Luciano da
Silva

**CRICIÚMA
2014**

AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos por Deus, pois Ele colocou pessoas tão especiais em minha vida, sem as quais certamente não teria dado conta!

Aos meus pais, Luiz e Terezinha, meu infinito agradecimento. Sempre acreditaram em minha capacidade e me incentivaram a seguir meus sonhos. Obrigada pelo apoio e pelo amor incondicional!

Ao meu querido marido, Glauco, por ser tão importante em minha vida, por seu companheirismo, amizade, paciência, compreensão, apoio, alegria e amor.

Aos meus amigos que estiveram sempre presentes durante esses dois anos. Estes que sempre me apoiaram e acreditaram no meu potencial. Obrigada por sempre entenderem os momentos de ausência e pelo incentivo sempre que necessário.

Aos meus amigos de mestrado e laboratório que tornaram esses dois anos mais leves e divertidos.

Ao meu primeiro orientador, Márcio Antônio Fiori, por me ajudar na escolha do tema e também nos desenvolvimentos de partes essenciais do trabalho.

Ao atual orientador e co-orientador, Alexandre Gonçalves Dal Bó e Luciano da Silva, pela paciência e disponibilidade no final do desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do iParque, pela ajuda oferecida sempre que necessário.

À FAPESC pelo apoio financeiro. E finalmente, à UNESC, por abrir as portas para que eu pudesse realizar este sonho.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Diversos avanços ocorreram na indústria polimérica na última década, podendo-se citar, dentre eles, inovações no uso de aditivos que possibilitaram a utilização de polímeros nas mais diversas áreas. Porém, muito ainda deve ser estudado quanto ao comportamento desses aditivos quando expostos aos processos de transformação aos quais os polímeros são submetidos. Sendo assim, o presente trabalho tem o objetivo de avaliar as mudanças ocorridas nos aditivos estabilizantes, presentes em filmes poliméricos, quando sujeitos a exposição ao tratamento corona. Quatro diferentes aditivos estabilizantes de UV foram avaliados: benzofenona, benzotriazol, sebacato e triazina. Os filmes aditivados foram produzidos segundo um planejamento experimental de misturas pela técnica de *spin coating* e os mesmos foram submetidos a exposições a radiação ultravioleta e ao tratamento corona. Através da análise dos resultados percebeu-se que o único aditivo que resistiu às condições de tratamento impostas foi o benzotriazol, não deixando de absorver radiação ultravioleta após os tratamentos, continuando a proteger o polímero e evitando sua degradação. Os demais aditivos sofreram processos de degradação e a absorção de radiação ultravioleta apresentada anteriormente às exposições deixou de existir.

Palavras chave: Tratamento corona. Radiação UV. Aditivos. Estabilizantes. Filmes Poliméricos.

ABSTRACT

Several advances have occurred in the polymer industry in the last decade, among them, innovations in the use of additives, which enable the use of polymers in several areas. However, much remains to be studied regarding the behavior of these additives when exposed to transformation processes in which the polymers are normally subjected. Thus, this study aims to evaluate the structural modifications in stabilizing additives present in polymeric films, when subjected to corona treatment. Four different UV stabilizing additives were evaluated: benzophenone, benzotriazole, triazine and sebacate. The additives films were produced using an experimental design of mixtures by spin coating technique and they were subjected to ultraviolet radiation exposures and corona treatment. Analyzing the results obtained it was realized that the only additive that resisted to the treatment conditions imposed was benzotriazole, maintaining the absorption of ultraviolet radiation after treatment and continuing to protect the polymer from degradation. The other additives suffered degradation processes and the absorption of ultraviolet radiation presented earlier, ceased to exist.

Keywords: Corona treatment. UV radiation. Additives. Stabilizers. Polymeric films.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Visão esquemática de uma estação de tratamento corona. ...	32
Figura 2 - Reação de oxidação de poliolefinas por ozônio.....	33
Figura 3 - Mecanismo geral da fotooxidação.....	41
Figura 4 - Mecanismo proposto por Gugumus para a fotooxidação das poliolefinas.....	42
Figura 5 - Representação esquemática do efeito de estabilizantes na velocidade de oxidação, avaliada pelo consumo de oxigênio.....	44
Figura 6 - Estrutura do fenol impedido e alguns dos substituintes com os quais ele é produzido.....	46
Figura 7 - Atuação genérica de um antioxidante primário.....	46
Figura 8 - Estrutura química dos fosfitos mais usados como estabilizantes secundários.....	47
Figura 9 - Reações de decomposição de hidroperóxidos por antioxidantes secundários.....	47
Figura 10 - Estrutura química de um aditivo que associa a função de antioxidante primário e secundário.....	48
Figura 11 - Representação esquemática da estrutura das Hals.....	49
Figura 12 - Possível mecanismo de atuação dos Hals.....	49
Figura 13 - Dissipação de energia envolvendo 2-(2-hidrofenil)benzotriazola e 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina.....	51
Figura 14 - Estrutura química dos <i>quenchers</i> baseados em quelatos de níquel.....	52
Figura 15 - Ilustração da técnica de processamento via <i>spin coating</i>	55
Figura 16 - Câmara utilizada para exposição das amostras à radiação ultravioleta.....	59
Figura 17 - Estação de Tratamento Corona.....	60
Figura 18 – Espectro de FT-IR para o polietileno de baixa densidade..	63
Figura 19 – Espectro de FT-IR obtido para a molécula (2-Hidroxi-4-metoxifenil)-fenilmetanona.....	64
Figura 20 – Espectro de FT-IR obtido para a molécula 2-(2-H-benzotriazol-2-yl)4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol.....	65
Figura 21 – Espectro de FT-IR obtido para a molécula Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato.....	66
Figura 22 – Espectro de FT-IR para a molécula Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-dil]-[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil]imino]-hexametileno-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino].	67
Figura 23 – Espectro de UV-Visível para a Benzofenona.....	69
Figura 24 – Espectro de UV-Visível para o Benzotriazol.....	69
Figura 25 - Análise de UV-Visível para o Sebacato.....	70

Figura 26 - Análise de UV-Visível para a Triazina.....	70
Figura 27 - Análise de TG para todos os aditivos utilizados.....	71
Figura 28 – Espectro de FT-IR para o PEBD. (A) PEBD – Sem Exposição e (B) exposição à radiação UV por 7 dias.....	72
Figura 29 – Espectro de UV-Visível para o PEBD. Comparação entre a amostra sem exposição e com exposição à radiação UV por 7 dias.....	73
Figura 30 – Espectro de FT-IR para a benzofenona. Comparação entre a amostra sem exposição e a amostra exposta à radiação UV por 7 dias.	74
Figura 31 – Espectro de FT-IR para o benzotriazol. Comparação entre a amostra sem exposição e a amostra exposta à radiação UV por 7 dias.	74
Figura 32 – Espectros de FT-IR para o sebacato. Comparação entre a amostra sem exposição e a amostra exposta à radiação UV por 7 dias.	75
Figura 33 – Espectros de FT-IR para a triazina. Comparação entre a amostra sem exposição e a amostra exposta à radiação por 7 dias.....	75
Figura 34 - Análise de FT-IR para o PEBD. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.....	76
Figura 35 – Espectro de UV-Visível para o PEBD. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.....	77
Figura 36 – Espectro de FT-IR para a amostra 1 Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.....	78
Figura 37 – Espectro de UV-Visível para o amostra 1. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.....	79
Figura 38 – Espectros de FT-IR para a amostra 2. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.....	80
Figura 39 – Espectro de UV-Visível para a amostra 2. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.....	81
Figura 40 – Espectros de FT-IR para a amostra 3. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.....	82
Figura 41 – Espectro de UV-Visível para a amostra 3. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.....	83

Figura 42 - Análise de FT-IR para a amostra 4. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV..... 84

Figura 43 - Análise de UV-Visível para a amostra 4. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV..... 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sensibilidade espectral de alguns polímeros comerciais.....	39
Tabela 2 - Energia de dissociação de alguns tipos de ligações químicas	39
Tabela 3 - Planejamento Experimental para produção dos filmes aditivados.	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH	antioxidantes primários
ATG	análise termogravimétrica
DSC	calorimetria exploratória diferencial
FT-IR	infravermelho por transformada de Fourier
Hals	aminas estericamente bloqueadas
IDT	instituto de engenharia e tecnologia
IPARQUE	parque científico e tecnológico
KBr	brometo de potássio
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFA	microscopia de força atômica
PA	poliamida
PC	policarbonato
PE	polietileno
PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
PELBD	polietileno linear de baixa densidade
PET	polietileno tereftalato
PP	polipropileno
PPO	polióxido de fenileno
PS	poliestireno
PVC	policloreto de vinila
RMN	ressonância magnética nuclear
UV	ultravioleta
XPS	espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 <i>OBJETIVO GERAL</i>	25
2.2 <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 <i>MATERIAIS POLIMÉRICOS</i>	27
3.2 <i>FILMES POLIMÉRICOS</i>	29
3.3 <i>TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE</i>	29
3.3.1 Tratamento Corona.....	31
3.4 <i>ADITIVOS PARA POLÍMEROS</i>	34
3.5 <i>PROCESSOS DEGRADATIVOS</i>	36
3.5.1 Degradação Fotooxidativa.....	37
3.6 <i>ESTABILIZANTES</i>	42
3.6.1 Bloqueadores de UV	45
3.6.2 Antioxidantes	45
3.6.3 Aminas estericamente bloqueadas	48
3.6.4 Desativadores de metais	50
3.6.5 Absorvedores de UV	50
3.6.6 Desativadores de estados excitados (<i>quenchers</i>).....	51
3.6.7 Blendas de estabilizantes.....	52
3.7 <i>AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS ESTABILIZANTES</i>	53
3.8 <i>PROCESSAMENTO VIA SPIN COATING</i>	55
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
4.1 <i>OBTENÇÃO DOS FILMES DE PEBD PURO E ADITIVADOS</i> 57	
4.2 <i>PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA ANÁLISE DOS FILMES ADITIVADOS</i>	58
4.3 <i>EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV</i>	59
4.4 <i>EXPOSIÇÃO AO TRATAMENTO CORONA</i>	60

4.5	<i>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</i>	61
4.1.1	Espectrofotometria de UV-Visível.....	61
4.1.2	Espectrofotometria de infravermelho por Transformada de Fourier.....	62
4.1.3	Análise termogravimétrica.....	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1	<i>CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS MATERIAIS</i>	63
5.1.1	Análise de FT-IR.....	63
5.1.2	Análise de UV-Visível.....	67
5.1.3	Análise de TGA.....	71
5.2	<i>RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS ADITIVOS PUROS E PEBD EXPOSTOS À RADIAÇÃO UV</i>	72
5.3	<i>RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS FILMES ADITIVADOS EXPOSTOS À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E TRATAMENTO CORONA</i>	76
6	CONCLUSÕES	87
	REFERENCIAS	89
	ANEXO	95
	ANEXO A – Espectro de UV-Visível para as amostras contendo misturas de aditivos. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.	97

1 INTRODUÇÃO

A indústria de polímeros teve um desenvolvimento surpreendente a partir da Segunda Guerra Mundial, período no qual houve o desenvolvimento de novas aplicações e novas tecnologias. Os polímeros têm como principais características a capacidade de substituírem metais, cerâmicas e materiais naturais em diversas aplicações domésticas, industriais, comerciais e aeroespaciais (PITT, BOING et al. 2011).

Grande parte dos desenvolvimentos se deve a tecnologia dos aditivos, que são compostos que alteram e melhoram as propriedades dos polímeros (CALLISTER 2008). O uso dos aditivos vai desde a polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos materiais poliméricos. Com a escolha e dosagem adequada dos aditivos é possível obter produtos finais com propriedades específicas para as mais diversas aplicações.

Há basicamente duas razões para a incorporação de aditivos nos polímeros: alterar as propriedades finais ou proteger o mesmo de possíveis degradações (RABELLO 2007).

Um tipo muito comum de degradação sofrida pelos materiais poliméricos é a fotodegradação, causada pela exposição dos mesmos à radiação ultravioleta, que pode ser proveniente da radiação solar ou de outras fontes de radiação. Esse tipo de radiação provoca o rompimento das cadeias poliméricas e danifica suas propriedades finais.

Para proteger os polímeros da fotodegradação é comum o uso de aditivos estabilizantes que retardam o processo degradativo e aumentam a vida útil dos produtos plásticos. Um dos produtos poliméricos que normalmente recebem esse tipo de aditivo são as embalagens plásticas que, em muitos casos, são produzidas com a utilização de polímeros termoplásticos. Essas embalagens podem ser utilizadas nas mais diversas aplicações, como por exemplo, na indústria alimentícia, de implementos agrícolas, de brinquedos, de produtos eletrônicos e outros.

Em geral os filmes plásticos utilizados na fabricação dos variados tipos de embalagens oferecidas ao mercado consumidor apresentam superfícies com baixa tensão superficial e quimicamente inertes. Essas superfícies são frequentemente submetidas a diferentes tratamentos superficiais com o objetivo de aumentar sua tensão superficial, melhorando sua molhabilidade e permitindo a aderência de alguns substratos, como por exemplo, as tintas de impressão (ARAÚJO 2011).

Um dos tratamentos superficiais mais comuns utilizados na indústria de embalagens plásticas para este fim é o tratamento corona.

Esse tratamento consiste na aplicação de descargas elétricas sobre a superfície do filme. As descargas ionizam o oxigênio presente no ar, que causa mudanças estruturais no filme e aumenta a sua tensão superficial, deixando o filme mais hidrofílico, permitindo a adesão de certos substratos. Uma das mudanças ocorridas na superfície dos filmes termoplásticos é a oxidação da superfície pelo oxigênio ionizado.

Os filmes poliméricos utilizados na indústria de embalagens, em muitos casos, possuem aditivos estabilizantes, que tem a função de minimizar a degradação dos filmes pela radiação ultravioleta (UV). O processo utilizado na fabricação desses filmes emprega o tratamento corona diretamente na linha de produção, expondo não apenas os filmes, mas também os aditivos aos efeitos degradativos do ozônio gerado. Torna-se então fundamental avaliar o efeito desse tratamento na estrutura e função dos aditivos estabilizantes.

O presente trabalho será realizado com o principal objetivo de avaliar as possíveis interações ou reações decorrentes da exposição dos filmes estabilizados com aditivos anti-UV ao tratamento corona e também verificar a efetividade dos aditivos quando posteriormente expostos à radiação UV. As amostras serão produzidas segundo planejamento experimental e submetidas à caracterização por espectrofotometria de infravermelho por Transformada de Fourier FT-IR), espectrofotometria de UV-Visível (UV-Visível) e análise termogravimétrica (ATG). As caracterizações visam obter informações a respeito de mudanças estruturais, decorrentes do uso de tratamento corona, ocorridas no polímero e aditivos.

O planejamento principal terá como foco o estudo de diferentes tipos, concentrações e misturas de aditivo anti-UV com o intuito de avaliar variações na resistência à fotodegradação do filme aditivado após a exposição ao tratamento corona. A escolha dessa problemática foi motivada pela escassez de informações na literatura a respeito de efeitos gerados pelo tratamento corona nas propriedades dos aditivos anti-UV e também proporcionará *know-how* para os futuros desenvolvimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito do tratamento corona no desempenho e estrutura de aditivos anti-UV em filmes termoplásticos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral da proposta, são estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Definir e caracterizar todas as matérias-primas na sua forma pura (aditivos e polímero);
- Processar filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) com diferentes composições e percentuais de aditivos anti-UV, estabelecidas previamente a partir de planejamento experimental de misturas e caracterizá-las
- Submeter os aditivos anti-UV puros e os filmes à radiação UV e caracterizá-los;
- Submeter os aditivos anti-UV puros e os filmes à tratamento corona e caracterizá-los;
- Submeter os filmes que já passaram por tratamento corona à radiação UV para avaliar a manutenção das propriedades estabilizantes dos aditivos utilizados e caracterizá-los;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Um polímero é uma macromolécula composta de muitas unidades de repetição (*poli* – muitos e *mero* – unidades de repetição). Os meros são ligados entre si por fortes ligações covalentes. A matéria-prima utilizada na síntese de polímeros é o monômero, ou seja, uma molécula com um único mero (CANEVAROLO 2006).

Os polímeros são baseados nos átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, flúor, enxofre, silício e alguns outros elementos. A ligação química entre átomos da cadeia é covalente, enquanto a ligação entre as cadeias (intermolecular) é fraca, secundária, geralmente dipolar (PADILHA 1997).

As massas molares dos polímeros podem ser da ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica (PAOLI 2008).

Os polímeros podem ser classificados em função da sua origem, método de preparação, comportamento mecânico (CANEVAROLO 2006), estrutura molecular, aplicações, entre outras (PITT, BOING et al. 2011).

No caso da origem são divididos em polímeros naturais, quando derivados de plantas ou animais, e polímeros sintéticos, quando são obtidos a partir de reações de moléculas orgânicas (CALLISTER 2008). Quanto ao método de preparação são classificados em (a) polímeros de adição: são aqueles em que durante sua síntese não há perda de massa na forma de compostos de baixo massa molar; e de (b) condensação: são aqueles nos quais durante a síntese há a reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso (CANEVAROLO 2006).

Outra classificação bastante usual é feita quanto ao comportamento mecânico. Nesse quesito eles podem ser classificados como:

- Plásticos - material polimérico sólido em temperatura ambiente ou próximo dela. Nesse caso, ainda podem ser subdivididos em: (a) termoplásticos – podem ser moldados quando submetidos a um aumento de temperatura e pressão, e quando são retirados solidificam-se em formas definidas. Esse ciclo pode ser repetido, dando ao material a característica de reciclabilidade. (b) termofixos – sob ação de temperatura e pressão amolecem e fluem, reagindo quimicamente para formar ligações cruzadas entre cadeias e quando se solidificam tornam-

se um material rígido, insolúvel e infusível, não sendo possível sua reciclagem.

- Elastômeros – na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao seu comprimento original rapidamente com a interrupção do esforço.

- Fibras – são polímeros termoplásticos orientados, que satisfazem a condição geométrica de que o comprimento da fibra seja no mínimo 100 vezes maior que seu diâmetro (CANEVAROLO 2006).

Quanto à estrutura molecular dos polímeros, estes são classificados em função das suas macromoléculas e dependem dos grupos funcionais presentes. A literatura caracteriza os polímeros de acordo com a cadeia molecular assim descrita: a) lineares, b) ramificadas ou c) ligações cruzadas (PITT, BOING et al. 2011).

Tratando-se de aplicações, os polímeros são então classificados em (a) polímeros *commodities*: são de baixo custo, baixa exigência mecânica, alta produção, facilidade de processamento, etc. (CANEVAROLO 2006); (b) polímeros de engenharia: possuem propriedades diferenciadas, como elevada resistência ao impacto e temperatura de trabalho, por exemplo, que os habilitam a substituírem ligas metálicas em algumas aplicações industriais; (c) polímeros de alta performance: são caracterizados pela sua alta complexidade e elevado custo no seu desenvolvimento e suas principais aplicações são nas indústrias aeroespacial e bélica (PITT, BOING et al. 2011).

Os materiais poliméricos são geralmente leves, isolantes elétricos e térmicos, flexíveis e apresentam boa resistência à corrosão e baixa resistência ao calor. São facilmente produzidos a baixas temperaturas, de fácil processabilidade, baixo custo de produção, etc. (PADILHA 1997).

Os avanços tecnológicos e os novos hábitos da sociedade fizeram com que os polímeros fossem incorporados à vida cotidiana, substituindo os materiais tradicionalmente utilizados em várias aplicações (VICENTE 2009).

No entanto, esses materiais têm uma durabilidade limitada, que é definida pelos seus processos de degradação, muitas vezes mais curta ou mais longa do que o desejado (PAOLI 2008).

Os polímeros são amplamente utilizados nas indústrias de utensílios domésticos, eletrodomésticos, automotiva, de brinquedos, construção civil, produção de embalagens em geral e também em aplicações científico-tecnológicas e outras áreas da indústria (VICENTE 2009).

3.2 FILMES POLIMÉRICOS

As poliolefinas são os polímeros sintéticos mais produzidos e consumidos no mundo todo (OJEDA, FREITAS et al. 2011), podendo ser utilizados para as mais diversas finalidades, sendo uma delas a produção de embalagens plásticas para os mais variados produtos. As embalagens plásticas atendem principalmente aos setores alimentício, de higiene e limpeza, cosméticos, farmacêutico e industrial e são divididas em flexíveis, rígidas e sacaria de rafia. Essas embalagens podem estar na forma de sacolas, garrafas, caixas e filmes (CRIPPA 2006).

No mundo globalizado, o mercado de embalagens está totalmente engajado ao crescimento da economia, sendo que, quanto maior a produção de bens de consumo e mercadorias, maior a necessidade de embalagens (FABRIS, FREIRE et al. 2006).

Uma embalagem, para atender de forma otimizada às suas atribuições, deve: ter a função de atrair o consumidor e, portanto ajudar na venda do produto; garantir e manter as características do produto durante o ciclo logístico e durante todo o seu ciclo de vida até o descarte pelo cliente final; conter todos os requisitos básicos e obedecer rigorosamente à legislação vigente de seu país ou dos países para os quais será exportada; etc.

Atualmente, mais de trinta diferentes tipos de polímeros estão sendo utilizados como materiais de embalagens plásticas, como por exemplo, o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinila (PVC), etc. (FABRIS, FREIRE et al. 2006). Dentre os polímeros mais utilizados na fabricação de filmes extrudados, encontram-se os mais diversos tipos de polietilenos (CRIPPA 2006).

É importante ressaltar que a indústria de embalagens investe seus esforços para a melhoria das propriedades dos materiais. Este fato pode ser comprovado pela disponibilidade de diferentes variedades de estruturas, que combinam as boas propriedades de diversos materiais para atender aos requisitos de proteção de uma grande quantidade de produtos (FABRIS, FREIRE et al. 2006).

3.3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

Poliolefinas como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) apresentam superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa

tensão superficial livre (0,031 e 0,032 N/m para PE e PP, respectivamente) (SELLI N 2002), devido ao seu caráter apolar. Na indústria de filmes, a tensão superficial do polímero é muito importante para determinar se um substrato pode ou não ser aderido ao polímero para certas aplicações (CACERES, MAZZOLA et al. 2012). Geralmente, o polímero deve apresentar tensão superficial de 0,010 a 0,020 N/m superior a do material com o qual irá interagir (SELLIN 2002).

Por esse motivo, materiais poliméricos são constantemente submetidos a diversas técnicas de tratamento com o intuito de alterar suas propriedades superficiais através de reações químicas ou mesmo alterando a morfologia da superfície (aumentando a rugosidade), aumentando sua tensão superficial e favorecendo a interação com outras substâncias como solventes, revestimentos, tintas, metais, outros polímeros, etc. (MATHIESON e BRADLEY 1996; SELLIN 2002; ARAUJO 2011).

As técnicas de modificação de superfícies mais aplicadas na indústria para melhorar a adesão de polímeros são:

- Processos mecânicos: Este tipo de modificação de superfície envolve técnicas simples como uso de misturas abrasivas, jateamento de areia, etc. Esses procedimentos são fáceis de aplicar, porém apresentam muitas desvantagens, como a dificuldade de controlar a quantidade de material removido, produção de irregularidades na superfície devido ao mau controle do processo, sedimentos do material abrasivo podem continuar depositados na superfície após o tratamento, etc. (SELLIN 2002).

- Tratamento com reagentes químicos: os polímeros são imersos em reagentes químicos durante um tempo e temperatura controlados. Assim, ocorre a oxidação superficial e o aumento da rugosidade. Podem ser utilizados diversos reagentes (ácidos, bases, solventes, etc.) ou soluções dos mesmos. Com o uso de solventes, não há oxidação ou formação de compostos reativos, apenas inchaço e amolecimento do polímero, fazendo com que este seja mais susceptível à colagem em outros materiais. Esse tratamento, apesar de eficaz, está sendo substituído por outros que causem menores danos ambientais (SELLIN 2002).

- Tratamento por chama: neste tratamento o polímero é exposto à chama de um queimador com uma mistura de ar/gás para obter uma chama oxidante estável. A aplicação dessa técnica em filmes de poliolefinas leva à formação de novos grupos (hidroxila, carbonilas e

carboxila) na superfície dos filmes, ocasionando um aumento na tensão superficial (ARAUJO 2011). Esse tipo de tratamento tem sido utilizado há muito tempo devido a sua facilidade e baixo custo (SELLIN 2002). Os gases mais utilizados nesse processo são: (I) metano, (II) propano, (III) butano puros ou (IV) a misturas destes (ARAUJO 2011).

- Tratamento por radiação de fótons ou ultravioleta: seu uso na modificação de superfícies poliméricas tem sido caracterizado por descargas silenciosas, simplicidade na montagem e manuseio, possibilidade de irradiar grandes áreas superficiais. A luz UV possui alta absorção pelos polímeros o que propicia a quebra de ligações e alterações das propriedades dos mesmos. Um grande emprego da luz UV para tratamentos de superfície em polímeros está no processo de fotocauterização, com aplicações em microeletrônica, óptica, técnicas de embalagens, etc. (SELLIN 2002).

- Tratamentos por feixe de íons: a interação entre um feixe de íon e um filme polimérico ocorre através de colisões elásticas e inelásticas entre os íons que são projetados e as moléculas da superfície polimérica. Essa interação provoca quebra das cadeias, evaporação, carbonização, ionização e produção de radicais livres (SELLIN 2002).

- Tratamento por plasma: O plasma é ionização elétrica de um gás (ARAUJO 2011). Nesse tratamento, o plasma utilizado é do tipo frio, com temperatura inferior a 100 °C. A modificação da superfície polimérica exposta ao plasma ocorre através do impacto das espécies fortemente reativas do plasma com as moléculas superficiais do polímero (SELLIN 2002).

- Tratamento por descarga corona: A descarga corona ocorre quando um gás que se encontra entre dois eletrodos é ionizado por um corrente elétrica e ao colidir com o polímero causa reações químicas que mudam a sua superfície (SELLIN 2002).

Dentre as técnicas citadas, o tratamento por descarga corona é amplamente utilizado devido à simplicidade, rapidez, baixa produção de resíduos e por permitir tratamento superficial sob condições ambientes (temperatura e pressão) (MEIJERS e GIJSMAN 2001; SELLIN 2002; CACERES, MAZZOLA et al. 2012).

3.3.1 Tratamento Corona

O tratamento corona é uma das técnicas mais aplicadas para mudar as características de adesão dos polímeros. Ele produz grupos funcionais na superfície do polímero. Essa ativação da superfície leva a

dois importantes processos químicos: (a) formação de ligação cruzada das cadeias dos polímeros e (b) degradação oxidativa das cadeias poliméricas. O nível de adesão pode aumentar ou diminuir, dependendo da área de ligação potencial e presença de vazios (OVERNEY, LUTHI et al. 1993).

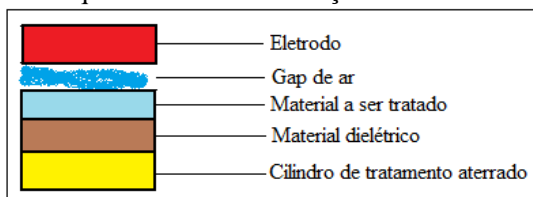
O tratamento corona consiste no uso de uma descarga de alta voltagem, cujo potencial excede o ponto de ruptura de isolação do ar (26×10^5 V/m) (ALMEIDA 2006).

A descarga corona, em ar atmosférico, consiste de íons carregados positivamente, elétrons e espécies excitadas ou metaestáveis de oxigênio e nitrogênio. As espécies metaestáveis de oxigênio reagem com moléculas na atmosfera para gerar ozônio, um poderoso agente oxidante. As energias das partículas (1-20 eV) são suficientes para quebrar ligações C-C e C-H (2,54 eV e 3,79 eV, respectivamente) e gerar radicais livres na superfície do polímero, os quais podem reagir com os átomos de oxigênio e formar grupos polares como, por exemplo, alcoóis (COH), cetonas (C=O), éteres (C-O), etc. (SELLIN 2002).

A descarga produz uma luz azul perto do eletrodo ativo, barulho, rádio interferência, vibração, ozônio e reações químicas. A geração de ozônio é influenciada pela polaridade da descarga elétrica, nível de umidade e composição gasosa inicial (CACERES, MAZZOLA et al. 2012).

O processo é obtido pela passagem do filme sobre um cilindro de metal aterrado, recoberto por um dielétrico para assegurar uniformidade da descarga elétrica e do tratamento (Figura 1). Uma estação de tratamento típica é composta de: um eletrodo ao qual é aplicada a alta voltagem; um espaço entre o eletrodo e o dielétrico (gap de ar), o qual será ionizado criando o efeito corona e gerando o ozônio; material dielétrico, o qual pode suportar altos níveis de voltagem sem romper-se; um plano aterrado, normalmente um cilindro de alumínio sobre o qual é passado o filme (ALMEIDA 2006).

Figura 1 - Visão esquemática de uma estação de tratamento corona.

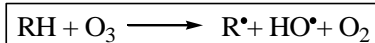


Fonte: (ALMEIDA 2006)

Durante o tratamento por descarga corona, espécies ativas, tais como íons, elétrons e moléculas excitadas de oxigênio, bem como outras formas de radiação são geradas (ARAUJO 2011) e introduzem grupos polares como, por exemplo, carbonilas na superfície dos filmes. A presença destes grupos funcionais aumenta a tensão superficial livre (OVERNEY, LUTHI et al. 1993) e altera a topografia da superfície (MATHIESON e BRADLEY 1996), ocasionando aumento da rugosidade ou aspereza superficial, que contribuem para facilitar a ancoragem de tintas e adesivos na superfície de polímeros (SELLIN 2002).

Um esquema sugerido para oxidação de poliolefinas saturadas por ozônio é a abstração de um átomo de hidrogênio pelo ozônio, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Reação de oxidação de poliolefinas por ozônio



Os radicais alquil formados reagem imediatamente com o oxigênio resultante, formando um radical peróxi, seguindo-se então com a auto-oxidação do material (MEIJERS e GIJSMAN 2001).

Há algumas configurações operacionais que podem ser usadas durante o tratamento corona (descarga positiva ou negativa, corrente alternada ou contínua) de acordo com a polaridade do eletrodo e a corrente da máquina. As modificações geradas no filme pelo tratamento corona podem variar de acordo com as condições utilizadas (CACERES, MAZZOLA et al. 2012). O tratamento corona é considerado positivo ou negativo quando se aplica uma tensão positiva ou negativa no eletrodo, respectivamente.

O plasma utilizado para introduzir elementos na superfície de materiais é a descarga luminosa visível, sendo que os demais estágios, ou não são eficientes em gerar as espécies necessárias e modificar a superfície ou podem danificar o material, por exemplo, causando ruptura (SELLIN 2002).

Usualmente o tratamento corona é feito em alta voltagem e o tempo de exposição é controlado. Em condições de operação contínua a voltagem é ajustada de acordo com a velocidade com que o filme passa pelo tratamento corona (CACERES, MAZZOLA et al. 2012).

Para dimensionar uma instalação de tratamento corona adequadamente, quatro fatores precisam ser analisados: substrato a ser

tratado, velocidade de produção, largura e espessura do material a ser tratado e o nível de tratamento desejável. Depois de dimensionada a potência necessária para a realização do tratamento corona, escolhe-se o revestimento do cilindro de tratamento. As aplicações determinarão qual material dielétrico será utilizado em cada trabalho.

Entre os materiais utilizados como dielétrico, o silicone é o mais usual, pois tem bom desempenho em todas as aplicações e é um material de baixo custo quando comparado às outras opções. A cerâmica é utilizada em situações onde são requeridos altos níveis de tratamento, pois possui uma resistência dielétrica maior que a do silicone, desta maneira a espessura da parede do revestimento é menor, aumentando assim a eficiência do tratamento (ARAUJO 2011).

O tratamento corona é frequentemente aplicado a filmes poliméricos que podem ser movidos rapidamente após o tratamento para outros processos numa produção. O tratamento fornece pontos de ancoramento físicos e químicos para tintas e também produz uma superfície estável por certo período de tempo. Devido à possibilidade de ligações voltarem a acontecer, mesmo fracamente; reações secundárias com espécies presentes no ar atmosférico, e contaminantes serem gradualmente adsorvidos, do ponto de vista prático, o tratamento corona é seguido imediatamente por outros processos, como impressão, por exemplo (SELLIN 2002).

Existem diversas técnicas para verificar a eficiência do tratamento corona na superfície dos polímeros, dentre as mais indicadas estão a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), etc. (SELLIN 2002).

3.4 ADITIVOS PARA POLÍMEROS

O mercado de aditivos cresceu enormemente nos últimos anos. Novos aditivos têm sido descobertos e têm entrado no mercado, sendo a demanda por materiais com maior estabilidade dimensional e de aparência um dos fatores principais para este crescimento (PAOLI 2008).

Os materiais poliméricos expostos a ambientes externos estão sujeitos à radiação solar, calor, umidade, contaminantes atmosféricos, oxigênio e outros. Esses fatores podem iniciar processos de degradação nos polímeros, causando diversas reações químicas e resultando na

deterioração das propriedades. Portanto, controlar ou restringir as reações fotodegradativas nos polímeros é uma maneira eficiente de aumentar sua vida útil (LIU, CHEN et al. 2013).

Os aditivos poliméricos são utilizados para modificar as propriedades de polímeros já existentes desde a etapa de polimerização até as propriedades finais destes materiais (RABELLO 2007).

Muitos tipos de aditivos são misturados com os polímeros comerciais para melhorar suas propriedades e torná-los apropriados para determinadas aplicações ou para aumentar sua vida útil (CHOI e JANG 2011)

Através da escolha e dosagem adequadas dos componentes, pode-se obter materiais poliméricos feitos sob medida para aplicações específicas.

Os aditivos podem ser líquidos, sólidos ou borrachosos, orgânicos ou inorgânicos, e são normalmente adicionados aos polímeros em pequenas quantidades e com as mais diversas finalidades. Os aditivos mais comumente utilizados são: plastificantes, estabilizantes, cargas, antiestáticos, nucleantes, lubrificantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama e modificadores de impacto.

Os tipos e quantidades dos aditivos adicionados dependem do polímero em si, do processo de transformação utilizado e da aplicação a que se destina o produto, sendo que, em muitos casos, para atender aos requisitos exigidos, é necessário à utilização de diversos tipos de aditivos em conjunto (RABELLO 2007).

De modo geral, os aditivos devem atender aos seguintes requisitos:

- Ser eficientes em sua função, para que a menor quantidade possível seja utilizada para conferir às propriedades exigidas ao produto;
- Ser estáveis nas condições de processamento;
- Ser de fácil dispersão;
- Ser estáveis nas condições de serviço;
- Ter alta compatibilidade com o polímero para estabilizar e prevenir sua migração para a superfície e subsequente eliminação; a durabilidade do efeito dos estabilizantes depende desse fator (GNANOU e FONTANILLE 2008), salvo em alguns casos em que está migração é benéfica;
- Ser atóxicos e não provocar gosto ou odor;
- Não devem afetar negativamente outras propriedades do polímero;
- Se possível, devem ser de baixo custo (RABELLO 2007).

3.5 PROCESSOS DEGRADATIVOS

Degradação pode ser caracterizada como qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, etc. (PAOLI 2008).

Assim, a degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas (PAOLI 2008), alterações na estrutura química (mudanças de cor, propriedades elétricas, químicas, mecânicas, etc.) e degradação ou eliminação dos aditivos presentes (RABELLO 2007). A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso (PAOLI 2008).

A degradação faz com que os polímeros sofram alterações nas propriedades reológicas, como diminuição de viscosidade, devido à diminuição de cadeias moleculares; perda de propriedades mecânicas; desenvolvimento de odor; alterações nos aspectos superficiais, como amarelamento, fissuramento, rachaduras, perda de brilho e perda de transparência (BORRELLY 2002).

Como consequência da degradação ocorre à formação de alcanos, alcenos, cetonas, aldeídos, alcoóis, ácidos carboxílicos, ésteres e a lactonas, diminuindo a hidrofobicidade dos polímeros e a sua massa molar, por consequência deixando o filme polimérico mais hidrofílico, aumentando assim a biodegradabilidade do polímero (OJEDA, FREITAS et al. 2011).

Em cadeias poliméricas, os átomos de carbono estão de um modo geral, ligados a outros dois átomos de carbono por ligações covalentes C-C, a não ser na extremidade das cadeias. Esses átomos de carbono são chamados de “carbonos secundários”. Quando o átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono ele é chamado de carbono terciário. A energia da ligação C-H varia na seguinte ordem: primário 425 kJ/mol, secundário 411 kJ/mol e terciário 404 kJ/mol, respectivamente. Portanto, a presença de átomos de carbono terciário implica na existência de ligações C-H que podem ser rompidas mais facilmente que as ligações C-H de carbonos primários ou secundários. A

cisão de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à energia da ligação (PAOLI 2008).

Em geral, a magnitude dos fenômenos de degradação depende da combinação de vários fatores: estrutura química e molecular do polímero; composição (aditivos e impurezas presentes); história de processamento – efeitos térmicos, mecânicos e estrutura física (orientação molecular, morfologia, grau de cristalinidade, etc.); condições de uso (temperatura, umidade, presença de fontes de radiação, poluentes, etc.) (RABELLO 2007).

De acordo com a causa, a degradação pode ser classificada como: térmica (oxidação), degradação por cisalhamento (degradação mecânica), oxigênio e ozônio, radiação eletromagnética (UV) e ultrassônica, umidade (hidrólise) e agentes químicos (FRIED 2003; RABELLO 2007).

Dos tipos de degradação citados, a oxidação é indiscutivelmente a mais importante e pode ser iniciada por vários meios, especialmente por altas temperaturas e por radiação ultravioleta (RABELLO 2007).

Porém, a degradação quase sempre ocorre por mais de um processo, como por exemplo, a combinação entre oxigênio e luz, conhecida por fotooxidação (FRIED 2003; RABELLO 2007).

3.5.1 Degradação Fotooxidativa

Reações fotoquímicas são aquelas que ocorrem com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado eletrônico excitado. Esses estados excitados podem ser gerados pela absorção de luz nas faixas de comprimento de onda que vão do ultravioleta (100 a 400 nm) ao visível (400 a 700 nm) ou pela energia liberada em reações químicas. Quando a molécula está no estado excitado, ela pode decair para o seu estado fundamental liberando energia, com ou sem emissão de luz, ou pode sofrer reações químicas. Para que ocorra então uma reação fotoquímica é preciso a geração de um estado excitado, que pode ocorrer por incidência de luz sobre o polímero (BALOGH, VELASCO et al. 2011).

A fonte de luz mais importante para nós é a luz solar (PAOLI 2008). O espectro solar fora da atmosfera terrestre emite radiação com comprimentos de onda que variam de 200 a aproximadamente 2500 nm, sendo que 39% corresponde a parte visível do espectro (400 a 700 nm), 56% é de radiação infravermelha (700 nm a 1 mm) e 5% ultravioleta

(100 a 400 nm) (GEUSKENS 1975). Parte da radiação solar é filtrada pela camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera, de modo que o comprimento de onda mínimo da radiação UV que atinge a superfície terrestre é de 290 nm (BALOGH, VELASCO et al. 2011).

A radiação UV é uma das principais fontes causadoras de degradação de polímeros, conhecida por fotodegradação (RABELLO 2007) que, como o próprio nome sugere, é iniciada pela ação de fótons no polímero (ZWEIFEL 1998). A radiação ultravioleta é assim chamada devido à frequência do seu espectro que consiste em ondas eletromagnéticas com frequências maiores do que é possível ser identificado pelos olhos humanos, no caso, a cor violeta. De acordo com a ISO 21348 (ISO padrão de irradiação solar), o espectro eletromagnético do UV pode ser subdividido em três outros grupos principais:

- UVA: correspondente a 99% do espectro ultravioleta total que atinge a superfície terrestre, com comprimentos de onda entre 320 e 400 nm. É responsável por algumas fotoreações e pode aumentar os efeitos nocivos da radiação UVB.

- UVB: é a radiação com comprimentos de onda entre 290 e 320 nm, correspondendo a 1% do espectro ultravioleta que chega a superfície terrestre. Essa radiação provoca muitas reações fotoquímicas de degradação.

- UVC: radiação com comprimentos de onda entre 100 e 290 nm. É quase totalmente filtrada pela camada de ozônio (ASMATULU, MAHMUD et al. 2011).

A radiação solar interage com grupos específicos do polímero causando mudanças químicas irreversíveis (WILES e CARLSSON 1980). A absorção dessa radiação em presença de oxigênio causa um aumento na excitação eletrônica, podendo resultar em cisão molecular e tem-se então a fotooxidação (RABELLO 2007).

Os mecanismos das reações de degradação dependem da estrutura molecular do polímero em questão (GNANOU e FONTANILLE 2008). Em função de sua estrutura química, cada polímero apresenta uma sensibilidade espectral diferente (Tabela 1), ou seja, cada material absorve radiação ultravioleta com comprimento de onda específico. Dependendo da quantidade de energia absorvida, haverá cisão homolítica da cadeia polimérica em locais mais suscetíveis (Tabela 2) (RABELLO 2007).

Tabela 1 - Sensibilidade espectral de alguns polímeros comerciais

Polímero	Sensibilidade Espectral (nm)
PET	<315
PE	<250
PC	280-305; 330-360
PP	<250
PA aromática	<470
PPO	370

Fonte: (RABELLO 2007)

Tabela 2 - Energia de dissociação de alguns tipos de ligações químicas

Ligação	Energia (kJ/mol)
C-C	518
C-H	410
N-H	351
C-Cl	326
O-O	268
C-N	222

Fonte: (RABELLO 2007)

O grupo químico responsável pela absorção de luz é denominado de cromóforo. Considerando especificamente os polímeros, também temos que distinguir entre dois tipos diferentes de sistemas que absorvem luz, ou dois tipos de cromóforos: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são os cromóforos presentes na cadeia da macromolécula, ou seja, são intrínsecos ao polímero. Em outras palavras, o polímero possui em sua estrutura grupamentos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de onda abrangidas pelo espectro solar ou pelo espectro das lâmpadas usadas em iluminação artificial. O segundo tipo de cromóforos que absorvem luz (os extrínsecos), que são causadores dos processos de iniciação fotoquímica que ocorrerão em polímeros, são contaminações ou defeitos na cadeia que absorvem luz na região do espectro solar (PAOLI 2008).

Como mostrado na Tabela 1, alguns polímeros, como o PP e o PE não deveriam absorver a radiação solar, pois só absorvem fortemente a radiação UV com comprimentos de onda menores que 250 nm (SCOTT 1984; ZWEIFEL 1998), o que é bem inferior ao limite de comprimentos de onda que atinge a superfície terrestre (cerca de 290 nm). Apesar disso, esses materiais são fortemente suscetíveis à fotodegradação. A explicação mais aceita é que substâncias como hidroperóxidos e

carbonilas (gerados no processamento ou na síntese) atuam como iniciadores da fotodegradação (RABELLO 2007), ou seja, a absorção de luz é feita por grupos cromóforos extrínsecos.

Uma variedade de componentes fotoquimicamente formados na atmosfera ou em tratamentos superficiais também é capaz de abstrair hidrogênios dos polímeros. Entre esses componentes encontra-se o ozônio, que está presente em altas concentrações em algumas atmosferas industriais (SCOTT 1984).

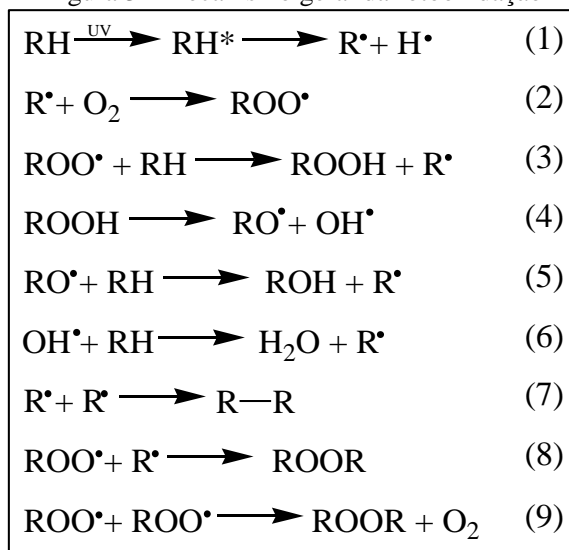
Dependendo da forma como a degradação se inicia, a cisão das ligações C-C pode ser homolítica ou heterolítica. A cisão homolítica corresponde à quebra da ligação covalente com um elétron permanecendo ligado a cada fragmento, formando dois radicais livres. Na cisão heterolítica o par de elétrons fica ligado a um dos fragmentos (este terá carga negativa por ter excesso de elétrons e será um ânion) e o outro fragmento ficará deficiente de elétrons (terá carga positiva e será um cátion). O mais comumente observado é a cisão homolítica, que gera macroradicais alquila. A cisão heterolítica ocorre em algumas situações onde o material polimérico está exposto a energias muito superiores à energia de ligação e se produzem íons (cátions e ânions) e íons radicais (PAILO 2008).

Uma vez que a cisão da cadeia polimérica devido à fotodegradação gera fragilização, é importante entender as reações que causam a ruptura (WILES e CARLSSON 1980). A auto-oxidação de polímeros é um processo auto-catalítico. Como outros processos autocatalíticos, ela ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação (PAOLI 2008). As reações básicas do processo fotooxidativo, são mostradas na Figura 3. A iniciação ocorre pela quebra homolítica de ligações covalentes na cadeia do polímero ou de impureza presente. O radical alquil (R^{\cdot}) obtido na Reação 1 é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi (ROO^{\cdot}), que reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido ($ROOH$) e outro radical alquil.

A energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa e os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente. O rompimento dessa ligação também é homolítico, formando dois radicais, um alcóxila e um hidroxila. O radical alcóxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila (PAOLI 2008) (Reações 4 a 6) dando prosseguimento as reações

oxidativas. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres (Reações 7 a 9). Os peróxidos obtidos nas Reações 8 e 9 também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos nas reações mostradas na Figura 2, apenas o ROH (Reação 5) e o R-R (Reação 7) são estáveis (RABELLO 2007).

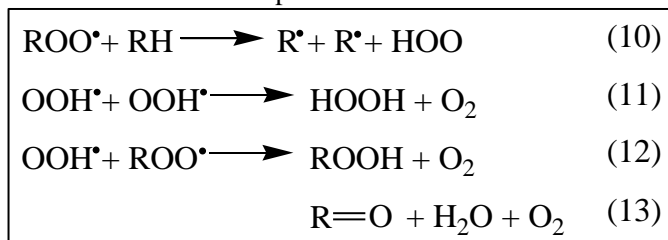
Figura 3 - Mecanismo geral da fotooxidação



Fonte: (AGNELLI e CHINELATTO 1992; RABELLO 2007)

Outro mecanismo, também muito importante nas etapas de autooxidação dos polímeros, está representado na Figura 4. Gugumus propôs, segundo alguns resultados de suas pesquisas, que a reação envolvendo o macrorradical peróxi e um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica leva a formação de dois macrorradicais alquil e um radical hidroperóxi (Reação 10). Nesse caso, a etapa de terminação também sofre modificações importantes. Além das Reações de 7 a 9 mostradas na Figura 3, dois novos tipos de reações de terminação podem ocorrer. A primeira terminação envolve a interação de dois radicais hidroperóxi (Reação 11). Já a segunda e mais importante reação de terminação, mostra o acoplamento de um radical hidroperóxi e um macrorradical peróxi. Nesse caso, a Reação 13 é a mais importante, pois mostra uma reação de terminação estável para o polímero (AGNELLI e CHINELATTO 1992).

Figura 4 - Mecanismo proposto por Gugumus para a fotooxidação das poliolefinas



Fonte: (AGNELLI e CHINELATTO 1992)

Pela crescente utilização dos materiais poliméricos em aplicações externas, o conhecimento da fotodegradação torna-se bastante importante. A velocidade de fotodegradação depende dos seguintes fatores:

- Condições ambientais – temperatura, intensidade e composição espectral da radiação solar UV, umidade, etc.;
- Estrutura química e física do polímero – sensibilidade espectral, difusão de oxigênio e outras espécies reativas, reatividade, etc.;
- Condições de síntese – resíduos de catalisadores e outros grupos cromóforos;
- Degradação oxidativa anterior;
- Composição – aditivos fotosensíveis ou inibidores da fotooxidação;
- Transmissão da radiação UV através de amostras espessas (RABELLO 2007).

Os efeitos da degradação podem ser minimizados através do conhecimento dos mecanismos envolvidos (GNANOU e FONTANILLE 2008) e pela utilização de vários tipos de aditivos estabilizantes que são adicionados à matriz polimérica para diminuir a taxa de degradação e prolongar a vida útil desses materiais (RANBY 1989).

3.6 ESTABILIZANTES

O termo estabilizante é usado para descrever uma ampla gama de compostos químicos que inibem processos degradativos em polímeros, causados por qualquer tipo de processo de iniciação. O processo de estabilização, causado pela adição de estabilizantes, deve estar presente

em todas as etapas da vida de um material polimérico, desde a armazenagem do monômero, produção da resina, processamento, produção do artefato final e até o seu uso final e reciclagem (PAOLI 2008).

O estabilizante a ser utilizado depende do uso específico do artefato feito com um material polimérico. Isso significa que para cada tipo de polímero e de aplicação é necessário adotar uma estratégia específica para inibir a degradação (PAOLI 2008).

O uso de plásticos que possuem susceptibilidade à fotodegradação em ambientes externos só é possível devido ao uso de aditivos estabilizadores de UV (WILES e CARLSSON 1980). Há na literatura diversos estudos sobre a efetividade de variados tipos desses estabilizantes utilizados nos polímeros comuns (FATEH-ALAVI, NÚÑES et al. 2002). Os estabilizantes são talvez os aditivos mais importantes para os polímeros, onde são incorporados quase que obrigatoriamente para a maioria dos polímeros comerciais (RABELLO 2007).

Eles são substâncias químicas que são adicionadas aos polímeros em pequenas quantidades (0,1 a 1%) e são capazes, no decorrer da autooxidação, de capturar os radicais livres ou produtos intermediários instáveis, como os hidroperóxidos, e transformá-los em produtos finais estáveis (ZWEIFEL 1998).

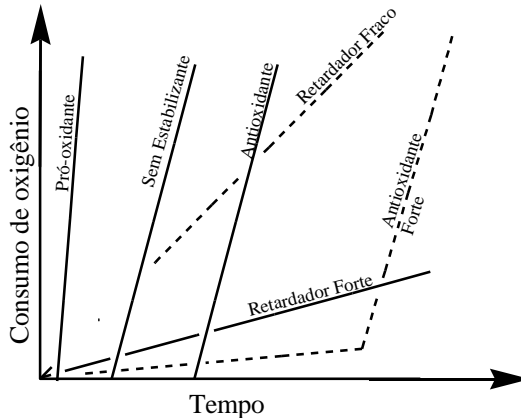
Procura-se classificar estes aditivos em função da reação que eles evitam ou retardam ou em função da etapa do processo onde eles atuam. (PAOLI 2008). As formas de atuação dos estabilizantes podem ser resumidas da seguinte forma:

- Prevenção – desativadores de metais, absorvedores de UV e antiozonantes;
- Redução da velocidade de iniciação – desativadores de estados excitados (*quenchers*);
- Reações com radicais livres – antioxidantes primários;
- Desativação de hidroperóxidos – antioxidantes secundários (RABELLO 2007; YOUSIF, SALIMON et al. 2012).

É bastante comum a combinação de dois ou mais tipos de estabilizantes a fim de se obter efeitos sinérgicos, como por exemplo, a utilização de antioxidantes primários e secundários, porém, em alguns casos observam-se efeitos antagônicos. A Figura 5 mostra esquematicamente o efeito de pró-oxidantes, antioxidantes e retardadores no processo de oxidação. Observa-se um período de indução durante o qual não há oxidação. Após este período de indução,

quando os aditivos já tenham sido consumidos, a oxidação ocorre com rapidez exceto quando se usa retardadores (RABELLO 2007).

Figura 5 - Representação esquemática do efeito de estabilizantes na velocidade de oxidação, avaliada pelo consumo de oxigênio



Fonte: (RABELLO 2007)

Os produtos gerados pelos estabilizantes durante a proteção dos polímeros devem ser identificados para se entender melhor os tipos de reações envolvidas. Se eles forem quantizados é possível determinar o grau de estabilização. Os estabilizantes também devem sofrer processos de degradação gerados por reações que não estão relacionadas à estabilização, o que diminui a concentração de estabilizantes intactos no polímero. O conhecimento sobre a formação dos produtos de degradação ajuda a identificar o que causa essa degradação e procurar mecanismos para evitá-la (REINGRUBER e BUCHBERGER 2010).

Os estabilizantes utilizados devem seguir alguns requisitos básicos para que seus efeitos sejam considerados significativos. Entre os principais requisitos estão: serem sem cor e contribuírem pouco para a descoloração do polímero; terem estabilidade térmica, para suportarem as etapas de processamento do polímero; resistirem à extração por água ou outros solventes; serem compatíveis com o polímero, apresentando pouca tendência à migração. Por outro lado, como a degradação é geralmente restrita à superfície do polímero, em alguns casos, é preciso que haja alguma migração do interior da peça para a superfície, a fim de repor os estabilizantes eventualmente consumidos pelas reações de

degradação; possuem baixa volatilidade, sendo que esta diminui com o aumento do massa molar dos estabilizantes (RABELLO 2007).

3.6.1 Bloqueadores de UV

A primeira classe de estabilizantes desenvolvida comercialmente era baseada no princípio de blindagem dos polímeros contra radiação UV (SCOTT 1984). Os bloqueadores de radiação UV atuam basicamente na superfície do material refletindo ou absorvendo a radiação UV e impedindo a transmissão para o interior da peça. A degradação, portanto, fica restrita às camadas superficiais e as consequências para o comportamento mecânico são menores. Os principais tipos desses aditivos são os pigmentos e as cargas minerais e a principal limitação dos mesmos é que eles deixam os produtos opacos ou com cores previamente definidas, e, no caso das cargas minerais, com efeitos indesejáveis em outras propriedades (RABELLO 2007).

3.6.2 Antioxidantes

Os aditivos antioxidantes são geralmente utilizados para diminuir a velocidade de degradação de poliolefinas. Podem ser divididos em dois grupos principais:

- Antioxidantes primários – interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais R^{\bullet} e ROO^{\bullet} , induzindo daí novas reações de terminação.

- Antioxidantes secundários – destroem os hidroperóxidos (RABELLO 2007; OJEDA, FREITAS et al. 2011).

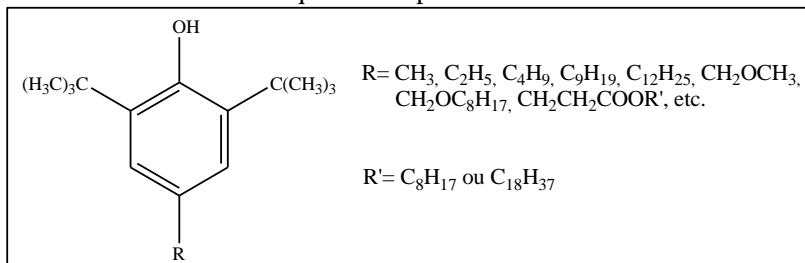
Os tipos mais conhecidos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais peróxi ou alcóxi do que os átomos de hidrogênio da cadeia do polímero.

Os estabilizantes primários derivados do fenol mais comuns são os que possuem substituintes nas posições 2 e 6 (**orto** em relação à hidroxila) e com diferentes substituintes na posição **para** do anel aromático (Figura 6). Esses estabilizantes são chamados comumente de “fenóis impedidos”. O objetivo de colocar substituintes de alta massa molar é reduzir o coeficiente de difusão do estabilizante na massa polimérica, mesmo em aplicações a alta temperatura (PAOLI 2008).

De forma genérica, a atuação dos antioxidantes primários (AH) está mostrada na Figura 7 e a reação compete com as Reações 3, 6 e 7

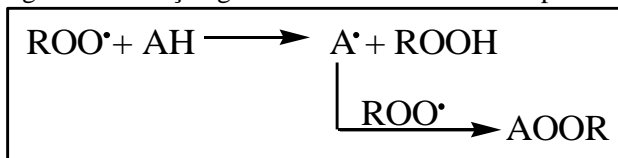
da Figura 3. O radical livre formado quando o antioxidante cede seu hidrogênio (A^{\bullet}) é um radical livre, estável e tem pouca tendência de reagir com o oxigênio ou retirar hidrogênio do polímero, não induzindo, portanto, novas reações oxidativas em cadeia.

Figura 6 - Estrutura do fenol impedido e alguns dos substituintes com os quais ele é produzido



Fonte: (PAOLI 2008)

Figura 7 - Atuação genérica de um antioxidante primário

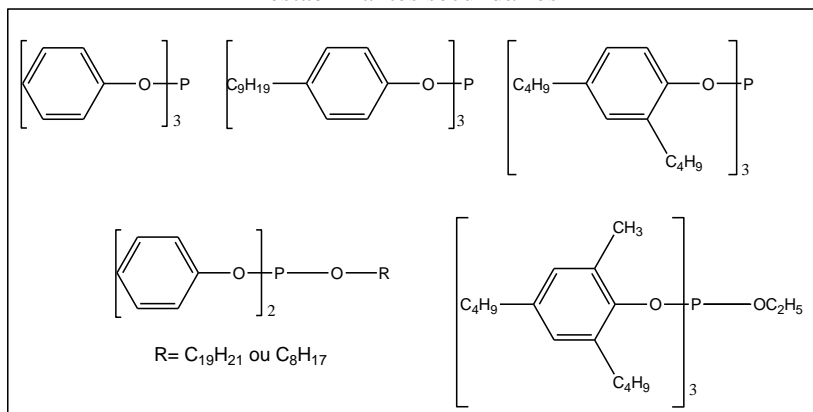


Fonte: (RABELLO 2007)

Nos mecanismos de desativação de radicais livres mostrados ocorre sempre à formação de grupos hidroperóxido ligados à cadeia polimérica, representados por ROOH. A energia da ligação O-O dos hidroperóxidos é muito baixa (138 kJ/mol) e poderá ocorrer a quebra homolítica da ligação O-O levando a formação de novos radicais livres que poderão causar cisão de cadeia ou reticulação. Para evitar isso, usa-se um “estabilizante secundário” que irá atuar nesta etapa transformando o hidroperóxido em produtos não radiculares, menos reativos e termicamente mais estáveis (PAOLI 2008).

Os compostos usados como estabilizantes secundários são: os compostos de fósforo trivalente, como os fosfitos ou fosfonitos, compostos orgânicos de enxofre, como os sulfetos, e os sais metálicos de dialquilditiocarbamatos e ditiofosfatos. Os mais comuns são os fosfitos, cujas estruturas são mostradas na Figura 8.

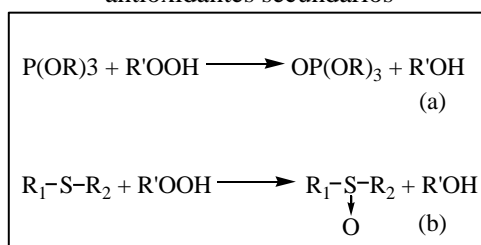
Figura 8 - Estrutura química dos fosfitos mais usados como estabilizantes secundários



Fonte: (PAOLI 2008)

A Figura 9 mostra as reações genéricas de decomposição de hidroperóxidos por antioxidantes secundários. O produto polimérico (R'OH) é estável e normalmente não inicia outras reações oxidativas. Os produtos de reação (a) e (b) também são antioxidantes secundários e desativam outras moléculas de hidroperóxidos.

Figura 9 - Reações de decomposição de hidroperóxidos por antioxidantes secundários

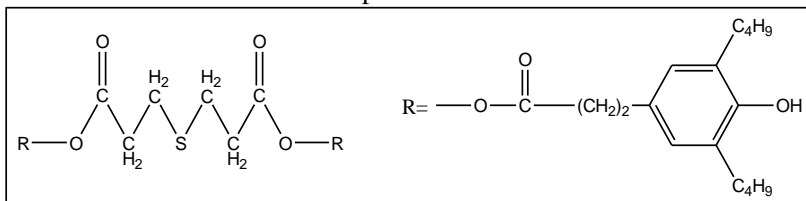


Fonte: (RABELLO 2007)

A aplicação conjunta de antioxidantes primários e secundários tem efeito sinérgico, reduzindo a velocidade de propagação (RABELLO 2007), por isso, de um modo geral, os antioxidantes existentes no mercado possuem uma combinação de um estabilizante primário e um secundário. Com essa associação tem-se a desativação dos radicais livres e dos hidroperóxidos. Também há estabilizantes no mercado que

associam os dois efeitos, primário e secundário, em uma única molécula, Figura 10, porém possuem a ligação éster, sendo um ponto fraco nessas moléculas, pois pode sofrer hidrólise em meio levemente ácido (PAOLI 2008).

Figura 10 - Estrutura química de um aditivo que associa a função de antioxidante primário e secundário



Fonte: (PAOLI 2008)

A degradação dos polímeros aditivados com antioxidantes só se torna significativa depois do consumo dos aditivos, resultando na quebra das moléculas de polímero em segmentos menores e a incorporação de grupamentos oxigenados (OJEDA, FREITAS et al. 2011).

3.6.3 Aminas estericamente bloqueadas

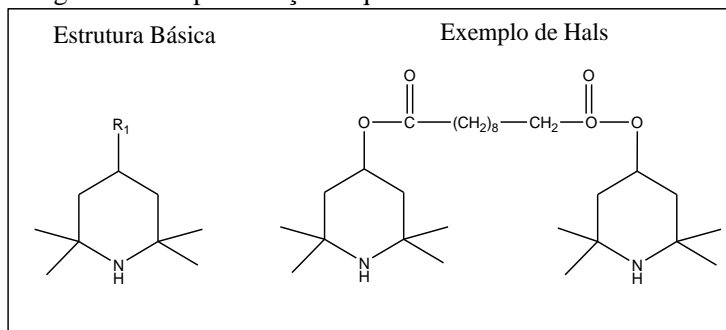
Dentre os fotoestabilizantes, a classe mais importante é a dos bloqueadores de radicais livres (LIU, PAN et al. 1999), representados pelas aminas estericamente impedidas (Hals – Hindered Amine Light Stabilizers) (Figura 11), uma vez que são aditivos altamente eficientes e atuam por mais de um mecanismo (RABELLO 2007).

Esses estabilizantes de polímeros são baseados em 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e têm sido assunto de muitos estudos desde que foram descobertos e comercializados em 1970 (FAIRGRIEVE e MACCALLUM 1984; ROKOSZ, GERLOCK et al. 2000).

A estabilização de polímeros por Hals é atribuída principalmente aos seus produtos de oxidação. Os grupos de amina secundária presentes nas Hals podem ser facilmente oxidados ao radical nitroxil correspondendo por inúmeros oxidantes (GUGUMUS 1993). O mecanismo de atuação dos Hals ainda não está completamente entendido, mas acredita-se que as reações mostradas na Figura 12 possam ocorrer. Os grupos nitróxi (NO[•]) são mais reativos com os radicais livres poliméricos e são formados diretamente por radiações

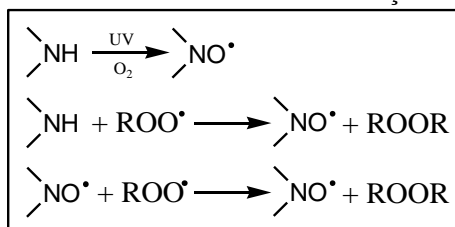
fotooxidativas ou por reação com os radicais peróxi. O grupo nitróxi é regenerado através de vários tipos de reações (RABELLO 2007).

Figura 11 - Representação esquemática da estrutura das Hals



Fonte: (RABELLO 2007)

Figura 12 - Possível mecanismo de atuação dos Hals



Fonte: (AGNELLI e CHINELATTO 1992; RABELLO 2007)

Os mecanismos de estabilização das Hals envolvem muitos produtos de oxidação, porém não se atém aos fatores mais importantes experimentalmente. Alguns estudos demonstram que a performance das Hals depende da sua concentração. Outro fator importante é a diminuição da concentração das Hals com a exposição à radiação UV (GUGUMUS 1993). Evidências indicam que as Hals têm sua eficiência diminuída com o tempo de exposição devido a reações químicas, como por exemplo, abertura do anel de piperidina e formação de outros produtos. Os produtos de oxidação das Hals podem reagir com o polímero, formando ligações covalentes entre eles (ROKOSZ, GERLOCK et al. 2000).

3.6.4 Desativadores de metais

Os desativadores de metais são importantes estabilizantes, pois os íons metálicos presentes atuam como agentes cromóforos e catalisam as reações de degradação. O principal uso de desativadores de metais é em formulações de polímeros utilizados no revestimento de fios e cabos, onde o metal (cobre, alumínio) do substrato catalisa a degradação durante e após a aplicação do revestimento. Esses estabilizantes também são utilizados em formulações contendo cargas minerais, onde existe frequentemente uma concentração elevada de íons metálicos (RABELLO 2007).

3.6.5 Absorvedores de UV

Absorvedores de UV são compostos caracterizados pelos altos coeficientes de extinção no range espectral de 300-400 nm (ZWEIFEL 1998). Esses aditivos atuam absorvendo preferencialmente a radiação na faixa ultravioleta, não permitindo que o polímero ou suas impurezas o façam. Esses compostos são então utilizados como filtros que absorvem os fótons e dissipam a energia (RABELLO 2007; GNANOU e FONTANILLE 2008).

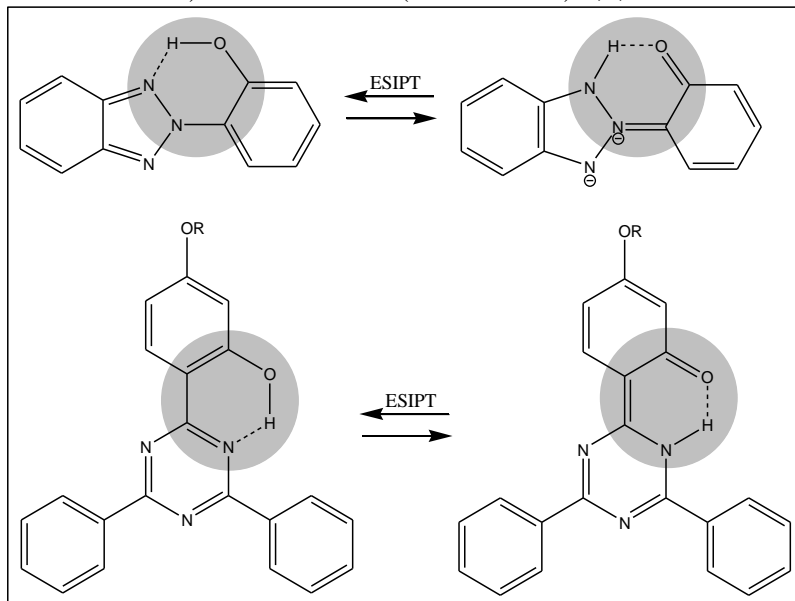
Outra característica importante, especialmente quando utilizados em aplicações que requerem transparência, é que sejam incolores e não espalhem a luz. Para serem ativos, os absorvedores necessitam ser fotoestáveis (DIEPENS e GIJSMAN 2010). Pela absorção da luz, os absorvedores de UV são transformados para um estado excitado, o qual, por processos intramoleculares rápidos, são desativados e retornam ao seu estado original. Consequentemente, a energia imposta a matriz polimérica não inicia sua degradação (ZWEIFEL 1998).

As principais classes dos absorvedores de UV são as benzofenonas, benzotriazolas (RABELLO 2007; GNANOU e FONTANILLE 2008), cianoacrilatos e as mais recentemente comercializadas triazinas (ZWEIFEL 1998; DIEPENS e GIJSMAN 2010).

Um mecanismo para dissipação de energia e funcionamento das benzotriazolas e triazinas está mostrado na Figura 13. No caso das benzotriazolas, a transferência de prótons no estado singlete excitado e seguido por um processo rápido de desativação sem emissão radioativa, que é causado por vibrações e rotações internas na molécula. De acordo com esses mecanismos, a energia absorvida é liberada como energia

térmica, que não é prejudicial ao meio ambiente. O absorvedor de UV se mantém intacto enquanto a transferência de prótons acontecer (ZWEIFEL 1998).

Figura 13 - Dissipação de energia envolvendo 2-(2-hidroxifenil)benzotriazola e 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina



Fonte: (ZWEIFEL 1998)

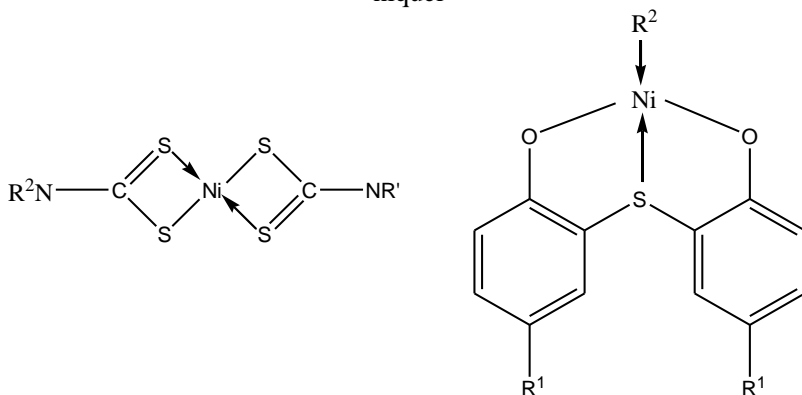
Já é sabido que muitos absorvedores de UV provavelmente protegem as poliolefinas por mais de um mecanismo (WILES e CARLSSON 1980).

3.6.6 Desativadores de estados excitados (*quenchers*)

Atenção considerável tem sido dada à fotoestabilização de polímeros por meio de aditivos que aceitam energia de excitação eletrônica por um mecanismo de transferência (ou extinção) antes de a cisão ocorrer (WILES e CARLSSON 1980). O grupo mais importante e estudado desse tipo de estabilizantes são os quelantes de níquel (Figura 14). Esses estabilizantes também contribuem para decomposição dos hidroperóxidos (ZWEIFEL 1998).

Mostrou-se na Figura 3 (página 41) que na iniciação da fotodegradação a molécula absorve a radiação UV e atinge um estado excitado antes de haver a quebra de ligações químicas. Em presença de um *quencher* o estado excitado do grupo cromóforo é desativado e a molécula volta ao seu estado fundamental (ZWEIFEL 1998). Nesse processo a energia absorvida é liberada na forma de calor ou outro tipo de radiação (fluorescente) e as moléculas do estabilizante não são consumidas (RABELLO 2007).

Figura 14 - Estrutura química dos *quenchers* baseados em quelatos de níquel



Fonte: (ZWEIFEL 1998)

3.6.7 Blendas de estabilizantes

É comum a utilização de combinações de estabilizantes a fim de se ter um aditivo com uma faixa mais abrangente da aplicação e uma complementação nos mecanismos de proteção, ou seja, uma sinergia entre as propriedades dos aditivos isolados utilizados (SCOTT 1984; BAUER, HABICHER et al. 1997; RABELLO 2007).

Porém, ambos os efeitos de sinergia e antagonismo podem resultar como consequência dessas misturas. Portanto, é importante avaliar os efeitos e as possíveis interações entre os diferentes estabilizantes utilizados, levando assim a uma otimização do desempenho destes aditivos e ao entendimento dos efeitos das misturas, bem como da possibilidade de fabricação de *masterbatches* específicos para determinadas aplicações (BAUER, HABICHER et al. 1997).

A combinação de estabilizantes com vários espectros de absorção permite uma cobertura de um range maior do espectro de emissão solar (ZWEIFEL 1998).

A combinação de Hals com absorvedores de UV têm sido extensivamente utilizada para melhorar a fotoestabilidade de diversos polímeros, como por exemplo, PEAD, PELBD e PEBD. Porém, como dito anteriormente, estas combinações nem sempre são positivas e os resultados algumas vezes são contraditórios. A concentração de cada aditivo influencia na eficiência da fotoestabilização, ou seja, dependendo da razão entre Hals / Absorvedor de UV, a mistura poderá mostrar resultados sinérgicos ou antagônicos.

Mais recentemente, alguns estabilizantes com estruturas de Halls e benzofenonas, benzotriazolas ou triazinas, ou ambas a estruturas foram sintetizados, possuindo assim efeitos mistos (JIA, WANG et al. 2007).

3.7 AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS ESTABILIZANTES

Cada tipo de material polimérico poderá sofrer diferentes reações de degradação, dependendo da sua estrutura química, do seu modo de processamento e da sua forma de uso. Portanto, antes de se iniciar a produção de um artefato polimérico é necessário saber (ou simular) o seu comportamento, do ponto de vista da estabilidade, nas condições em que será usado. Para poder avaliar essa estabilidade, ou mesmo avaliar a eficiência de determinados componentes de uma formulação, é necessário submeter o material a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Esses ensaios podem ser feitos em estações de exposição ambiental (envelhecimento ambiental) ou em laboratório (envelhecimento acelerado). Também são feitos ensaios para verificar o efeito das diversas etapas de processamento na estabilidade de polímeros.

Para o envelhecimento ambiental, expõe-se o material ao intemperismo em estações ambientais localizadas em regiões geográficas com diferentes condições climáticas. No entanto, um teste deste tipo normalmente é muito demorado e, como consequência, de alto custo. Para evitar esse tipo de problema, costuma-se fazer ensaios de envelhecimento acelerado em equipamentos que simulam o intemperismo, o uso ou o processamento. É claro que os resultados dão apenas uma ideia relativa da estabilidade, mas são extremamente úteis para se ganhar tempo antes de programar um envelhecimento natural.

Tanto nos ensaios de envelhecimento ambiental como nos de envelhecimento acelerado, é necessário dispor de uma metodologia para acompanhar e avaliar as mudanças químicas que ocorrem no polímero em função do tempo de exposição às condições de envelhecimento. A metodologia escolhida vai depender somente do tipo de efeito que se quer acompanhar, portanto pode ir desde a simples observação visual até o uso das técnicas de laboratório mais sofisticadas (PAOLI 2008).

Como é sabido, os estabilizantes tem que proteger o substrato efetivamente durante seu processamento e também no decorrer da sua vida útil. Por essa razão, testes do produto em condições de seu uso final é a melhor maneira para avaliar e escolher o melhor estabilizante. Em alguns casos, dependendo da aplicação, é necessário que os produtos finais sejam expostos por vários anos em condições naturais de degradação, tornando este tipo de avaliação inviável.

Para superar esse tipo de problema uma simulação do processo de produção com pequenas quantidades de substrato e estabilizantes também é possível. Nesse caso, a preparação dos corpos de prova é de extrema importância e deve ser feita com cautela para que as condições sejam as mais próximas possíveis do uso real (ZWEIFEL 1998).

Os principais efeitos a serem considerados para a escolha da composição ideal de estabilizantes são a eficiência, o custo e a compatibilidade com o polímero (RABELLO 2007).

A eficiência dos estabilizantes pode ser avaliada através da comparação dos efeitos da degradação em sistemas sem e com estabilizantes. Esses efeitos podem ser divididos em 3 grupos de caracterização:

- Quantificação da degradação química: determinação dos pesos moleculares; determinação da composição química; medição da absorção de oxigênio;

- Avaliação das propriedades físicas: comportamento mecânico – alongação, resistência tênsil e ao impacto; aparência superficial – transparência, brilho, amarelamento, fissuramento, etc.; outras propriedades a depender da aplicação – por exemplo, propriedades elétricas;

- Métodos térmicos: análise termogravimétrica; DSC; índice de fluidez (RABELLO 2007).

- Avaliação superficial: MEV, AFM, microscopia ótica, etc.

A escolha de determinado método de avaliação é ditada pela aplicação do produto final, disponibilidade de instrumentação e tipo de polímero.

O envelhecimento artificial é realizado por meio de fontes de radiação UV (lâmpadas fluorescentes, arcos de xenônio, lâmpadas de vapor de mercúrio, etc.) ou em câmaras de intemperismo (*Xenotest* e *Weather-o-Meter*), que simulam as condições ambientais como umidade, chuvas, poluentes, descargas elétricas, variações dia/noite, etc. As vantagens da exposição artificial são a rapidez e a reprodutibilidade (RABELLO 2007).

3.8 PROCESSAMENTO VIA *SPIN COATING*

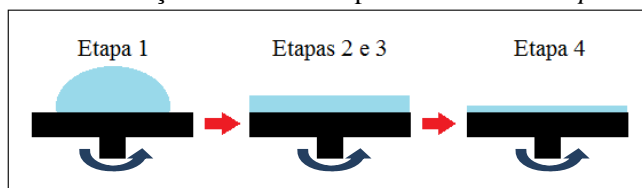
O processamento via *spin coating* é uma técnica simples e comum utilizada para uma variedade de aplicações comerciais que requerem o recobrimento de algum substrato, normalmente plano, por uma fina camada polimérica da ordem de micrometros e nanometros. Alguns exemplos incluem a fabricação de camadas dielétricas em microcircuitos, recobrimentos antireflexo (CUI, Li et al. 2006) e produção de células solares (MUNCH, PLEASE et al. 2011).

O processo é normalmente dividido em quatro etapas (Figura 15): (1) deposição da solução no substrato, (2) rotação até a taxa desejada, (3) estabilização do filme e (4) secagem (CUI, Li et al. 2006).

Na segunda etapa forças centrífugas impulsionam o líquido radialmente para a parte externa do substrato. Forças viscosas e a tensão de superfície permitem que uma fina camada residual fique retida no substrato. O filme então diminui a sua espessura pelo fluxo do fluido para as extremidades (SAHU, PARIJA et al. 2009).

Na terceira etapa, as forças derivadas da viscosidade da solução são maiores do que a força necessária para o fluido se movimentar para as extremidades e diminuir ainda mais a espessura do filme. Nessa etapa o afinamento do filme polimérico ocorre gradualmente pela evaporação do solvente (SAHU, PARIJA et al. 2009).

Figura 15 - Ilustração da técnica de processamento via *spin coating*



Fonte: O autor, 2014

Normalmente, a espessura final do filme é determinada por alguns parâmetros do processamento, como por exemplo, volume inicial depositado, velocidade de rotação, viscosidade da solução, tempo de rotação, etc. (SAHU, PARIJA et al. 2009). Adicionalmente, massa molar, polidispersividade do polímero e o solvente utilizado também têm influência significativa na espessura e uniformidade do filme (CUI, LI et al. 2006). O filme continua a diminuir a espessura até atingir um ponto de equilíbrio ou até que ele se torne sólido pelo aumento da viscosidade devido à evaporação do solvente (HALL, UNDERHILL et al. 1998).

Por se tratar de uma técnica de processamento já bastante conhecida, o *spin coating* possui muitas vantagens nas operações de recobrimento. Uma das maiores vantagens se trata da facilidade de controle da espessura final do filme pela simples mudança da velocidade de rotação. Outra vantagem é a uniformidade dos filmes obtidos, o baixo custo e a rapidez de processamento.

Há também algumas desvantagens relativas à técnica. A principal é o grande desperdício de material, sendo que, normalmente, o processo utiliza aproximadamente 2-5% de todo o material depositado para a formação do filme. O restante do material é perdido durante a rotação do substrato (SAHU, PARIJA et al. 2009).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 OBTENÇÃO DOS FILMES DE PEBD PURO E ADITIVADOS

Os filmes puros e aditivados foram produzidos com PEBD, marca Braskem, código TN7006, que não possui nenhum tipo de aditivo em sua formulação. Esse polímero foi escolhido justamente por sua pureza, que impede que quaisquer outros aditivos presentes interfiram ou mascarem os resultados obtidos pelas análises e tratamento efetuados.

Os aditivos utilizados foram o (2-Hidroxi-4-metoxifenil)-fenilmetanona, o 2-(2-H-benzotriazol-2-yl)4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, o Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato e o Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-dil]-[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil]imino]-hexametileno-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]. Todos os aditivos foram comprados pela empresa Sigma Aldrich.

Os filmes foram obtidos pelo método de *spin coating*, técnica de deposição que permite a produção de filmes finos e uniformes a partir de uma aceleração centrífuga induzida pela aplicação de movimento rotacional em um substrato. Nessa técnica, uma grossa camada de uma solução contendo o componente ativo é aplicada em um suporte. Durante a rotação, a solução flui para fora, diminuindo a camada de solução e facilitando a evaporação do solvente. Com a evaporação, há um aumento da viscosidade da solução e no final forma-se um filme fino (FIERRO e COMNINELLIS 2010).

Tal técnica de produção foi escolhida pela facilidade de produzir filmes de materiais orgânicos e outros substratos (ZHANG e WEEKS 2013) e também pela uniformidade e facilidade de controle da espessura do filme (JUNG, KANG et al. 2010). Normalmente a técnica de *spin coating* não utiliza aquecimento externo para formação dos filmes, porém, por se tratar de polímero insolúvel a temperatura ambiente, houve a necessidade de aquecer a solução (polímero + solvente) a uma temperatura de aproximadamente 100°C para que o mesmo fosse solubilizado.

Os filmes foram obtidos por uma solução contendo 4,95 gramas de polímero, aproximadamente 50 ml de solvente e 0,05 g do aditivo ou mistura de aditivos. O processo de *spin coating* foi efetuado em 4 etapas com as seguintes rotações: 100 rpm, 150 rpm, 500 rpm e 800 rpm. Todas as rotações foram mantidas por 5 segundos. Posteriormente deixaram-se os filmes secar sob condições normais de temperatura e

pressão e então, foram encaminhados para os tratamentos e análises necessários.

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA ANÁLISE DOS FILMES ADITIVADOS

Os filmes aditivados a serem analisados neste trabalho foram produzidos segundo um planejamento experimental de misturas, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Planejamento Experimental para produção dos filmes aditivados.

Experim nto	Benzofenona (%)	Benzotriazol (%)	Sebacato (%)	Triazina (%)
1	100	0	0	0
2	0	100	0	0
3	0	0	100	0
4	0	0	0	100
5	50	50	0	0
6	50	0	50	0
7	50	0	0	50
8	0	50	50	0
9	0	50	0	50
10	0	0	50	50
11	62,5	12,5	12,5	12,5
12	12,5	62,5	12,5	12,5
13	12,5	12,5	62,5	12,5
14	12,5	12,5	12,5	62,5
15	25	25	25	25

Fonte: O autor

O planejamento de misturas é utilizado para avaliar as mudanças causadas pela variação da composição de uma mistura nas propriedades finais de um material. Uma das principais características de um planejamento de misturas é que a soma de todos os componentes é sempre igual a 100% (ERIKSSON, JOHANSSON et al. 1998). No caso do planejamento da Tabela 3, utilizou-se 99% de PEBD e 1% do aditivo puro ou da mistura de aditivos. Portanto, o 100% mostrado no planejamento, refere-se a um total de 1% na mistura final.

Para o desenvolvimento de um planejamento de misturas, algumas etapas precisam ser seguidas: definição dos fatores, definição do objetivo dos experimentos, definição do número máximo de experimentos. Após definidas as etapas mencionadas, a matriz de planejamento pode ser gerada com o auxílio de um *software* ou manualmente pela combinação de todos os fatores.

No caso do planejamento mostrado na Tabela 3, foram escolhidos quatro fatores, que neste caso são os aditivos avaliados e fizeram-se as combinações entre os mesmos utilizando o *software Statistica*.

4.3 EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV

As amostras de aditivos puros, filme de PEBD puro e também os filmes poliméricos aditivados foram expostos à radiação UV-C, com comprimento de onda de maior incidência em 253,7 nm, por um período de 7 dias. A câmara utilizada para expor as amostras à radiação ultravioleta é apresentada na Figura 16.

Esta etapa visa avaliar o comportamento dos aditivos puros e do filme de PEBD puro quando expostos à radiação ultravioleta e comparar estes resultados com os obtidos pela exposição dos filmes aditivados à radiação de mesmo comprimento de onda e intensidade. Sendo assim, pode-se avaliar a possível interação dos aditivos com o polímero sob efeito da radiação. As amostras foram então submetidas às técnicas de caracterização mencionadas na sequência.

Figura 16 - Câmara utilizada para exposição das amostras à radiação ultravioleta



Fonte: O autor, 2014.

4.4 EXPOSIÇÃO AO TRATAMENTO CORONA

As amostras de aditivos puros, filme de PEBD puro e também os filmes poliméricos aditivados foram expostas ao tratamento corona, Figura 17. Inicialmente os filmes possuíam tensão superficial inferior a 36 dinas/cm.

Figura 17 - Estação de Tratamento Corona



Fonte: O autor, 2014.

Como o processo industrial de tratamento corona em embalagens para impressão requer que o filme possua entre 36 e 38 dinas/cm, os filmes analisados foram tratados até obtenção deste valor de tensão superficial. Em um processo industrial, esse processo leva apenas alguns segundos para se obter o valor desejado. Neste caso, por se tratar de um equipamento de menor porte e menor eficiência, os filmes tiveram que passar pelo tratamento por mais tempo para se obter o mesmo valor de tensão superficial.

A tensão obtida no tratamento foi controlada com o uso de canetas específicas, mostradas na Figura 18, que foram fornecidas pela empresa que produziu o equipamento. Cada caneta possui uma tensão superficial específica, no caso, 36 e 38 dinas/cm.

Figura 18 - Canetas utilizadas para medir a tensão superficial dos filmes



Fonte: O autor, 2014

Após exposição ao tratamento corona as amostras foram submetidas às técnicas de caracterização.

Elas foram submetidas novamente à radiação ultravioleta para verificação do efeito do tratamento corona na habilidade de estabilização dos aditivos. Fez-se então a caracterização das amostras.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Espectrofotometria de UV-Visível

As análises de UV-Visível foram obtidas em um espectrofotômetro marca Shimadzu UV-1800, com resolução de 1 nm, faixa de comprimento de onda entre 200 e 400 nm, com lâmpada de deutério. O modelo de UV-Visível utilizado trabalha com fonte de feixe simples (SHIMADZU 2012).

Primeiramente os aditivos puros foram submetidos à análise por UV-Visível para obtenção das curvas de absorção características de cada um individualmente. Para isso, foram preparadas diversas soluções de concentrações conhecidas dos mesmos, utilizando como solvente o diclorometano. A análise foi efetuada com uma cubeta de quartzo contendo a amostra da solução de aditivo desejada na posição da amostra a ser analisada e uma cubeta contendo o solvente utilizado para preparação das amostras na cubeta de referência. Esse procedimento foi adotado a fim de se subtrair a absorção do solvente da análise.

No caso dos filmes, a análise foi feita de maneira diferente. Sendo assim, uma amostra de filme foi cuidadosamente posicionada no lado interior frontal da cubeta de amostra, ficando a cubeta de referência vazia. Desta forma o feixe de radiação passa pela amostra, obtendo-se o resultado desejado.

4.1.2 Espectrofotometria de infravermelho por Transformada de Fourier

As análises de FT-IR foram obtidas em um espectrofotômetro de infravermelho da marca Shimadzu, modelo IR-Prestige 21. A técnica utilizada analisa o percentual de transmitância variando o número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

As amostras utilizadas nos estudos preliminares foram obtidas com os pós dos aditivos puros, prensados juntamente com brometo de potássio (KBr) em uma proporção de 1:10.

Para a análise do filme polimérico, utilizou-se o modo de reflectância com o auxílio de um acessório do próprio equipamento.

4.1.3 Análise termogravimétrica

As análises de ATG foram obtidas com um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. Foi utilizado para todas as amostras um fluxo de nitrogênio com vazão de 10 mL/min, com temperatura variando de aproximadamente 25 a 700 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

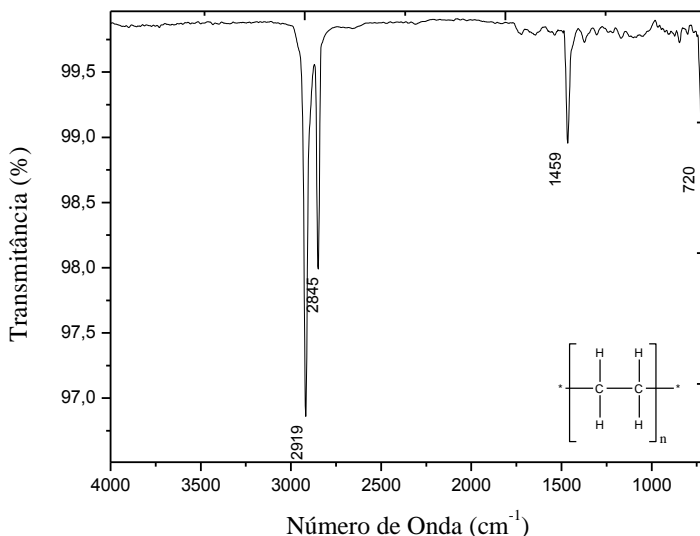
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS MATERIAIS

5.1.1 Análise de FT-IR

A Figura 19 mostra o espectro de FT-IR obtido para o polietileno de baixa densidade. Os picos identificados em 2919 cm^{-1} , 2845 cm^{-1} , 1459 cm^{-1} e 720 cm^{-1} são referentes aos diferentes modos vibracionais das ligações do tipo C-H. O PEBD também possui ligações do tipo C-C, que produzem bandas de vibração na região de 1000 e 1250 cm^{-1} . Nesse caso, não há presença dessas bandas no espectro de FT-IR devido à simetria da cadeia da molécula de polietileno. As bandas características das ligações C-C são observadas apenas nos espectros de FT-IR obtidos com polímeros que possuam assimetria de cadeia, como o PP e PS, ou em casos de polímeros com estrutura simétrica, mas com grupos orgânicos pesados, como o PTFE (TORRES, D'ALMEIDA et al. 2010).

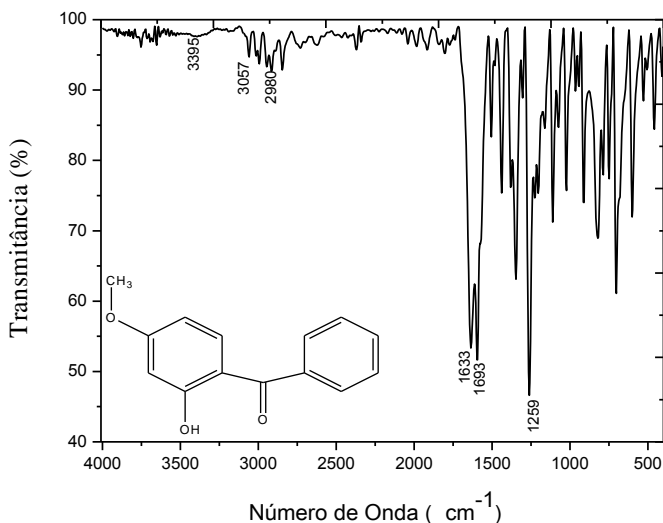
Figura 19 – Espectro de FT-IR para o PEBD.



Fonte: O autor, 2014.

A Figura 20 mostra o espectro de FT-IR obtido para a molécula (2-Hidroxi-4-metoxifenil)-fenilmetanona (Benzofenona). Em 3395 cm^{-1} o espectro apresenta banda característica das ligações O-H de fenóis, em 3057 cm^{-1} , a banda referente às ligações C-H de carbono aromático, em 2980 cm^{-1} , o pico relativo à ligação de hidrogênio com carbonos alifáticos (C-C), em 1633 e 1693 cm^{-1} , os picos relativos à ligação C=O de cetonas e em 1259 cm^{-1} , o pico relativo à ligação C-O-C.

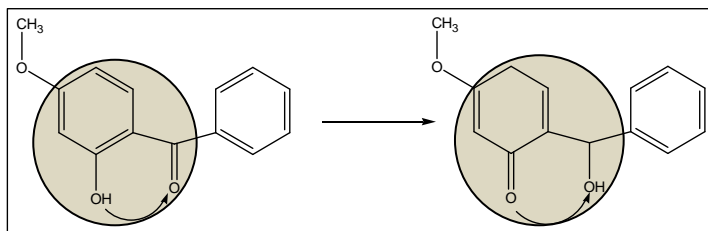
Figura 20 – Espectro de FT-IR obtido para a molécula (2-Hidroxi-4-metoxifenil)-fenilmetanona.



Fonte: O autor, 2014.

O pico referente a ligação O-H em fenóis não fica muito evidente no espectro de FT-IR devido a planaridade e o tautomerismo cetona-enólico existente entre as ligações O-H e C=O existentes, fazendo com que haja uma alternância entre estas ligações. Esse tautomerismo também explica a existência de dois picos referentes à ligação C=O no espectro em 1633 e 1693 cm^{-1} , que ocorre devido a diferença entre as ligações C=O formadas, a primeira, presente entre os anéis aromáticos, e a segunda, formada no primeiro anel aromático. O tautomerismo que ocorre na molécula de benzofenona está esquematizado na Figura 21.

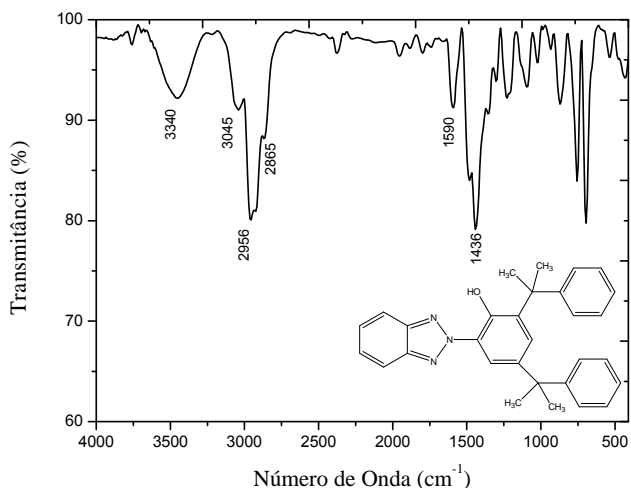
Figura 21 - Tautomerismo existente na molécula de benzofenona



Fonte: O autor, 2014.

A Figura 22 mostra o espectro de FT-IR para a molécula 2-(2-H-benzotriazol-2-yl)4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol (Benzotriazol). As bandas características da molécula estão em 3440 cm^{-1} , referente à ligação O-H de grupos fenólicos, em 3045 cm^{-1} , referente às ligações C-H de compostos aromáticos, entre 2956 e 2865 cm^{-1} , referentes às ligações C-H de grupos alifáticos, em 1590 cm^{-1} , referente às ligações C=N e em 1436 cm^{-1} o pico relativo a ligação C-O.

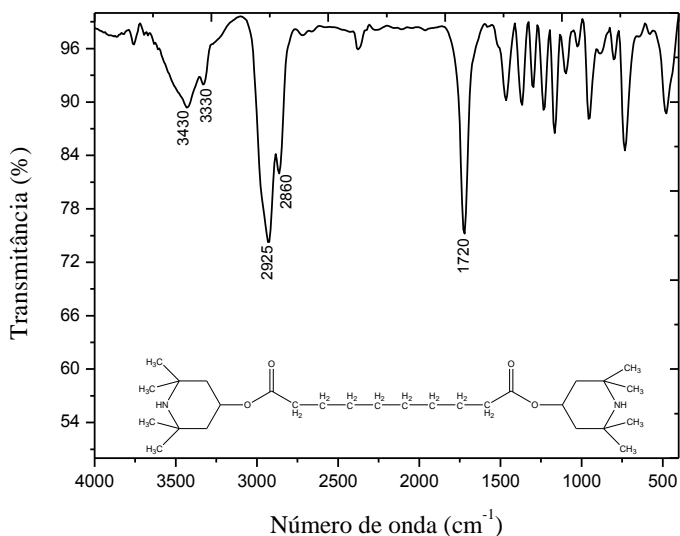
Figura 22 – Espectro de FT-IR obtido para a molécula 2-(2-H-benzotriazol-2-yl)4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol.



Fonte: Autor, 2014.

A Figura 23 mostra o espectro de FT-IR para a molécula Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato (Sebacato). As bandas características da molécula estão representados em 3430 cm^{-1} e 3330 cm^{-1} , referentes aos modos de vibração da ligação C-N de aminas, 2925 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} para a ligação C-H de grupamentos alifáticos e 1720 cm^{-1} para a ligação C=O.

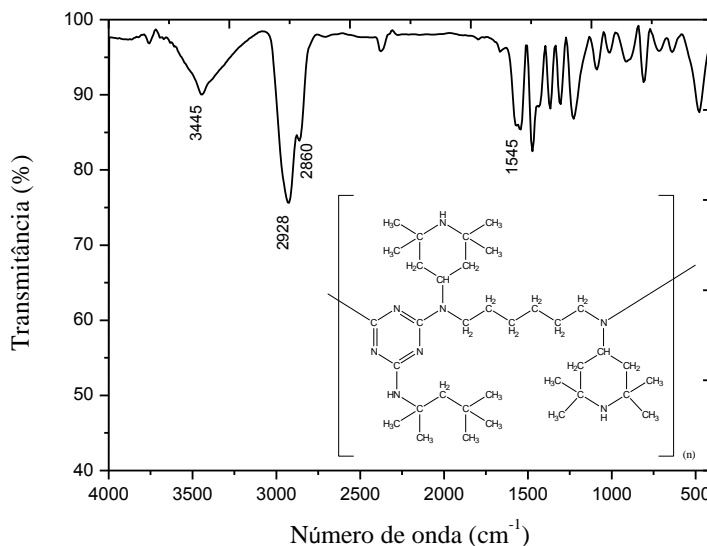
Figura 23 – Espectro de FT-IR obtido para a molécula Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato.



Fonte: Autor, 2014.

A Figura 24 mostra o espectro de FT-IR para a molécula Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-dil]-[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil]imino]-hexametileno-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino] (Triazina). A banda relativa aos modos vibracionais da ligação N-H de aminas apresenta-se em 3445 cm^{-1} , em 2928 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} apresentam-se as bandas relativas aos modos de vibração das ligações do tipo C-H de grupamentos alifáticos e em 1545 cm^{-1} apresenta-se a banda referente aos modos vibracionais das ligações C=N.

Figura 24 – Espectro de FT-IR para a molécula Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-dil]-[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametileno-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino].



Fonte: Autor, 2014

Os resultados de FT-IR obtidos para o polietileno e para as moléculas de interesse serão utilizados como espectros de FT-IR padrões para as análises a respeito de possíveis mudanças estruturais nas moléculas após a exposição ao tratamento corona.

5.1.2 Análise de UV-Visível

Dois tipos de análises de UV-Visível são interessantes para este trabalho. Uma análise é qualitativa, a partir da qual é possível avaliar a presença de substâncias em determinada amostra. Outra análise de interesse é quantitativa e permite determinar, a partir do espectro de absorvância em função da concentração, a concentração de uma determinada molécula absorvedora de UV-Visível em uma solução.

Segundo a Lei de Beer-Lambert, (Equação 1) existe uma relação linear entre a concentração de um determinado agente absorvedor e a intensidade de radiação absorvida por ela, associada diretamente com o

valor da absorbância no espectro (A). Quando essa relação deixa de ser linear há indícios de que alguma reação tenha ocorrido entre o solvente e o material analisado, ocorrendo um desvio da lei de Beer-Lambert. Assim, em condições de linearidade entre a intensidade da banda de absorção e a concentração da espécie absorvente é possível determinar ou avaliar a quantidade das espécies absorventes numa solução de interesse.

$$A = \epsilon cl \quad \text{Equação 1}$$

Onde, A é a absorbância da amostra, ϵ é a absortividade molar, c é a concentração do absorvedor e l é a espessura da amostra através da qual a radiação passa (SILVERSTEIN, BASSLER et al. 1994; VINADE e VINADE 2005). Em todas as análises tomou-se o cuidado de sempre trabalhar na faixa de linearidade com as formulações para evitar interações indesejáveis. A partir dos espectros de UV-Visível é possível determinar a região em comprimento de onda de absorção de um determinado material. Regiões consideradas largas são interessantes para os materiais com aplicação de absorvedores de radiação.

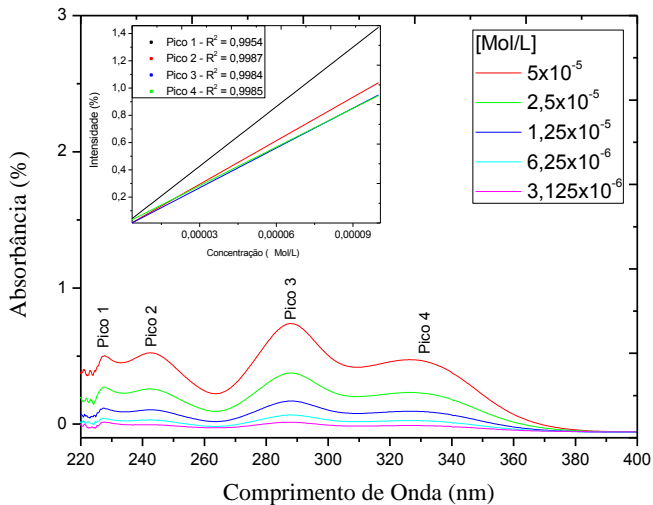
As Figuras 25, 26, 27 e 28 mostram espectros de UV-Visível para as moléculas absorvedoras de interesse e a relação de linearidade entre a absorbância e a concentração das respectivas moléculas solubilizadas em diclorometano. Esta condição de linearidade garante que em todos os experimentos é válida a lei de Beer-Lambert, no intervalo de concentrações estudado.

A Benzofenona e o Benzotriazol apresentam espectros de absorção semelhantes. Ambas as moléculas absorvem em regiões de baixo, médio e alto valor de comprimento de onda da radiação ultravioleta. Por sua vez as moléculas de sebacato e de triazina apresentam espectros semelhantes, com absorção significativa em regiões de baixo comprimento de onda da radiação ultravioleta.

A partir da Equação 1 e dos resultados obtidos dos espectros de UV-Visível foi possível determinar a absortividade molar para cada molécula.

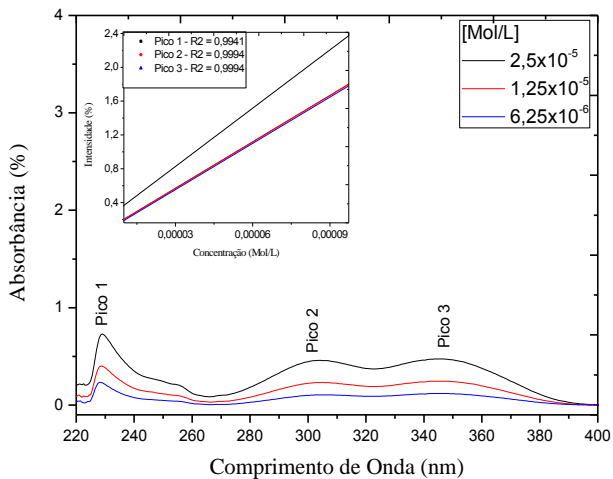
- Benzofenona: $1,52 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ com pico em 288 nm.
- Benzotriazol: $8,12 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ com pico em 230 nm.
- Sebacato: $4,4 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ com pico em 229 nm.
- Triazina: $2,12 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ com pico em 233 nm.

Figura 25 – Espectro de UV-Visível para a Benzofenona



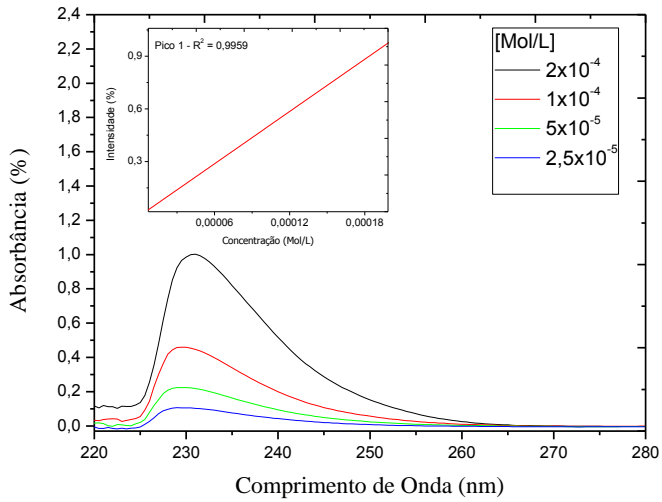
Fonte: O autor, 2014.

Figura 26 – Espectro de UV-Visível para o Benzotriazol



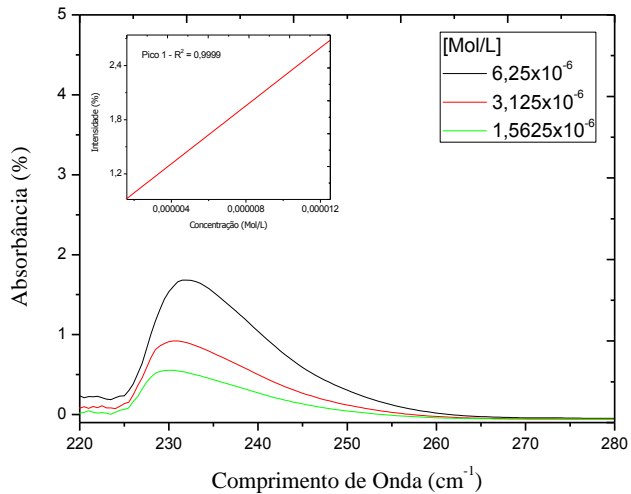
Fonte: O autor, 2014.

Figura 27 - Análise de UV-Visível para o Sebacato



Fonte: O autor, 2014.

Figura 28 - Análise de UV-Visível para a Triazina



Fonte: O autor, 2014.

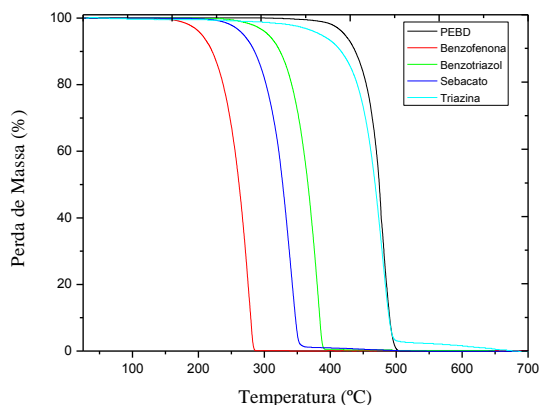
Os resultados indicam que o sebacato apresenta o menor valor para a absorvidade molar, seguido pela benzofenona, benzotriazol e pela triazina. Portanto, conclui-se que a triazina é o aditivo que pode ser utilizado em menor quantidade, quando comparado aos demais, como aditivo absorvedor de radiação ultravioleta.

A partir da análise dos espectros de UV-Visível verifica-se que a benzofenona e o benzotriazol são moléculas que possuem a capacidade de absorver a radiação ultravioleta em todo o espectro do ultravioleta (UV-A, UV-B e UV-C). Porém, a absorvidade do benzotriazol é maior que da benzofenona. Já o sebacato e a triazina possuem absorção apenas na faixa do UV-C. Dentre eles, pode-se observar que a triazina é o aditivo que possui o efeito de absorção de UV mais forte.

5.1.3 Análise de TGA

A Figura 29 mostra os termogramas para as moléculas absorvedoras estudadas e para o PEBD. Os resultados indicam o início da degradação térmica para todas as moléculas e para o PEBD superiores a 170 °C. Todas as soluções utilizadas para o crescimento dos filmes de PEBD contendo percentuais das moléculas absorvedoras foram submetidas ao aquecimento de 100°C para aplicação do *spin coating*. Assim, é possível concluir que o processo de aquecimento não proporcionou a degradação térmica dos componentes das soluções.

Figura 29 - Análise de TG para todos os aditivos utilizados

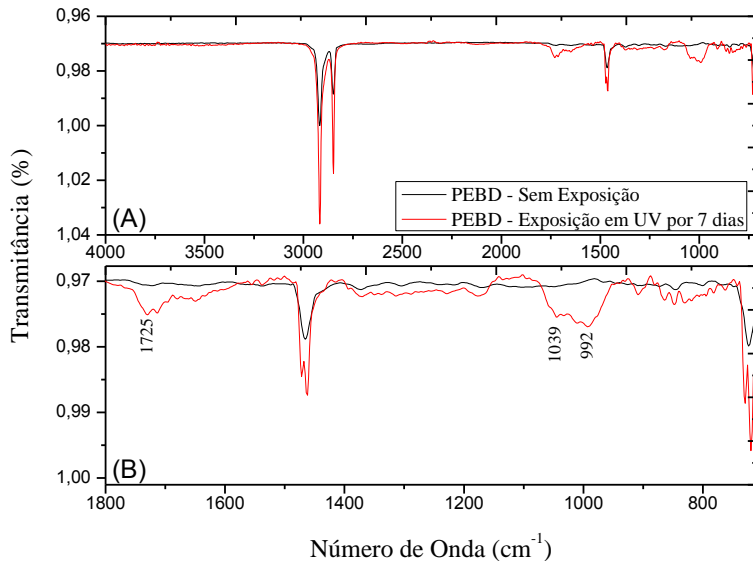


Dentre as moléculas analisadas, a mais estável termicamente é a triazina, que inicia sua degradação térmica, com a perda de massa, a partir de temperaturas próximas a 310.0 °C. Por sua vez, o benzotriazol inicia seu processo de degradação térmica a partir de 270.0 °C; o Sebacato e a benzofenona, iniciam seu processo de degradação térmica a partir de 230.0 e 170.0 °C, respectivamente.

5.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS ADITIVOS PUROS E PEBD EXPOSTOS À RADIAÇÃO UV

As Figuras 30 e 31 mostram os espectros de FT-IR e UV-Visível, respectivamente, para o PEBD sem a exposição e após a sua exposição à radiação ultravioleta. Os espectros do PEBD puro foram normalizados de acordo com o valor da intensidade do pico em 2919 cm^{-1} .

Figura 30 – Espectro de FT-IR para o PEBD. (A) PEBD – Sem Exposição e (B) exposição à radiação UV por 7 dias.

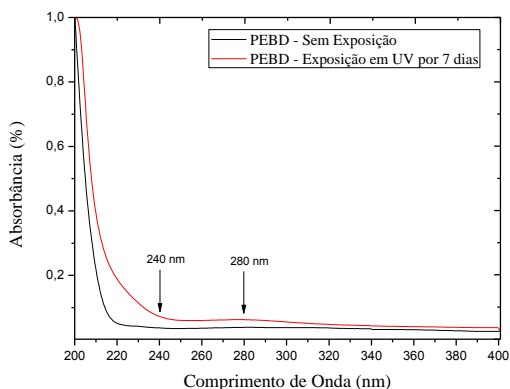


Fonte: O Autor, 2014.

A partir da análise dos espectros de FT-IR é possível concluir que a exposição à radiação ultravioleta proporciona o aumento da magnitude da banda característica das ligações de carbonila C=O (1725 cm^{-1}) e C-O (1039 e 992 cm^{-1}) (SILVERSTEIN, BASSLER et al. 1994). Indicando assim, o início de processos degradativos no polímero.

Os espectros de UV-Visível evidenciam o aumento da absorvância na região de comprimentos de onda de 200 a 240 nm e a presença de uma banda de absorção próxima a 280 nm para as amostras submetidas à exposição a radiação ultravioleta e também um aumento da absorvância a partir de 240 nm. Os aumentos da magnitude da absorvância e das bandas citadas nos espectros de FT-IR indicam a formação de ligações provenientes de reações fotodegradativas no polímero, induzidas durante um período de 7 dias.

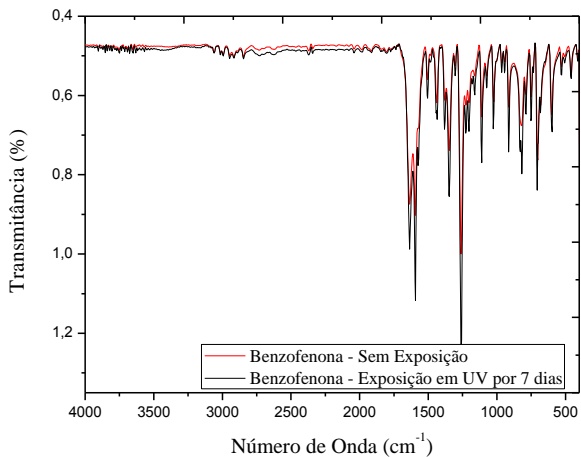
Figura 31 – Espectro de UV-Visível para o PEBD. Comparação entre a amostra sem exposição e com exposição à radiação UV por 7 dias.



Fonte: O Autor, 2014.

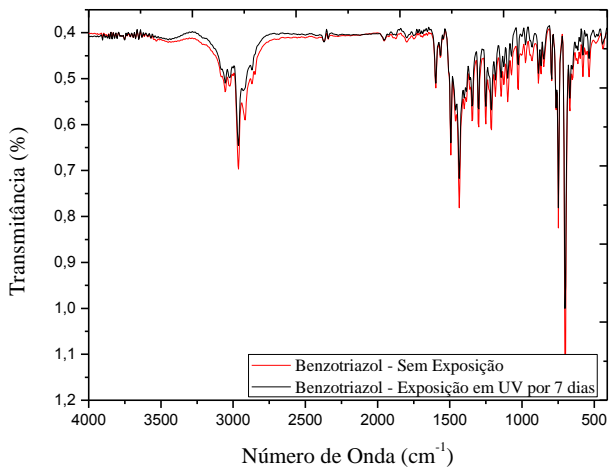
As Figuras 32, 33, 34 e 35 mostram o comparativo dos espectros de FT-IR para as moléculas absorventes sem a exposição e após a exposição à radiação ultravioleta por 7 dias. As normalizações dos aditivos puros foram feitas de acordo com o maior pico presente em cada espectro. Para a benzofenona o pico utilizado foi o de 1253 cm^{-1} , para o benzotriazol utilizou-se o pico em 702 cm^{-1} , e para a triazina e o sebacato, 1529 e 1720 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 32 – Espectro de FT-IR para a benzofenona. Comparação entre a amostra sem exposição e a amostra exposta à radiação UV por 7 dias.



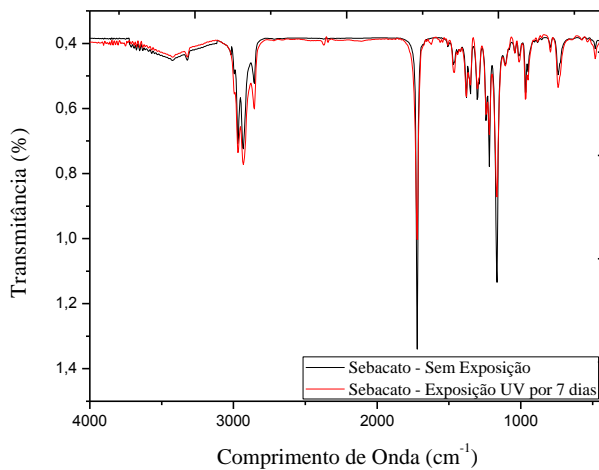
Fonte: O Autor, 2014.

Figura 33 – Espectro de FT-IR para o benzotriazol. Comparação entre a amostra sem exposição e a amostra exposta à radiação UV por 7 dias.



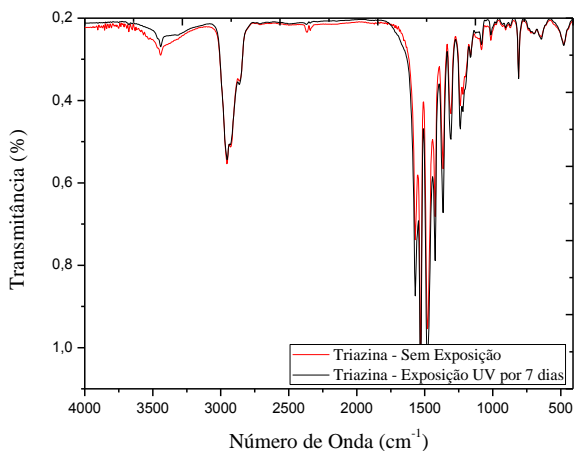
Fonte: Autor, 2014.

Figura 34 – Espectros de FT-IR para o sebacato. Comparação entre a amostra sem exposição e a amostra exposta à radiação UV por 7 dias.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 35 – Espectros de FT-IR para a triazina. Comparação entre a amostra sem exposição e a amostra exposta à radiação por 7 dias.



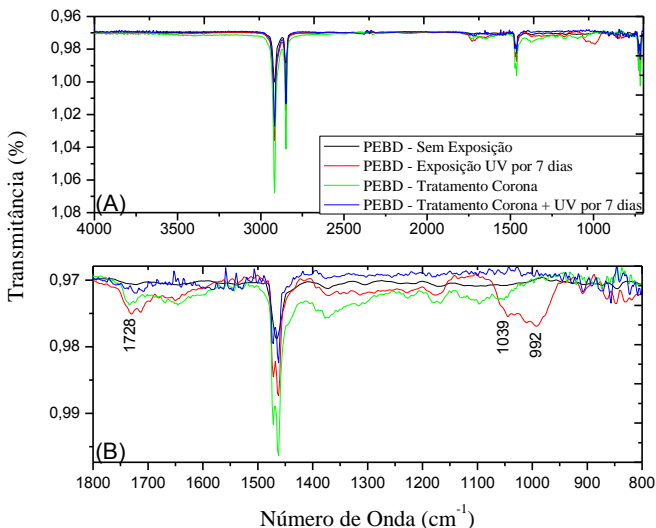
Fonte: Autor, 2014.

Analisando os FT-IRs mostrados nas figuras não se observa formação de novos picos, referentes a novas ligações, e nem mesmo alterações nas faixas de número de onda dos picos já existentes, o que indica que não houve processos de degradação ou outros tipos de reações nos compostos.

5.3 RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS FILMES ADITIVADOS EXPOSTOS À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E TRATAMENTO CORONA

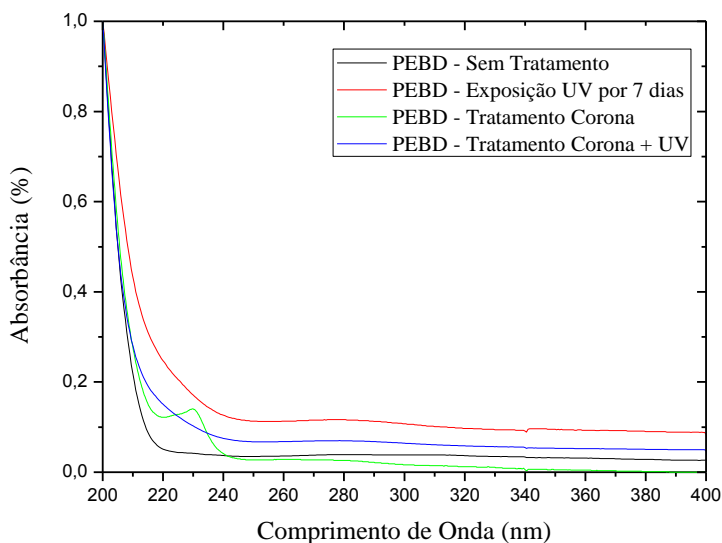
As Figuras 36 e 37 mostram os espectros de FT-IR e UV-Visível para o PEBD com tratamentos em radiação ultravioleta e corona. Percebe-se que há diferenças nas ligações formadas quando as amostras são tratadas com exposição à radiação UV e as expostas ao tratamento corona. Em ambas ocorre a formação de ligação C=O, em aproximadamente 1728 cm^{-1} . Porém, na amostra tratada com radiação ultravioleta, há formação de pico referente à ligação C-O em 1039 e 992 cm^{-1} , o que não ocorre com a amostra submetida a tratamento corona.

Figura 36 - Análise de FT-IR para o PEBD. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.



A análise de UV-Visível mostra que com o tratamento corona ocorre a formação de um pico de absorção próximo a 230 nm, comprovando a formação de ligações do tipo C=O, que não existe nas amostras sem o tratamento. Já nas amostras tratadas com radiação ultravioleta, antes ou após tratamento, não há evidências da formação de novos picos de absorção. Esse comportamento é um indicativo de que o efeito da radiação ultravioleta não proporciona quebras de ligações na molécula. Devido ao aumento na absorbância da molécula em toda a região de comprimentos de onda entre 200 e 400 nm, suprimindo assim, o pico que deveria existir em 230 nm, devido a oxidação do polímero pela exposição em radiação UV.

Figura 37 – Espectro de UV-Visível para o PEBD. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.

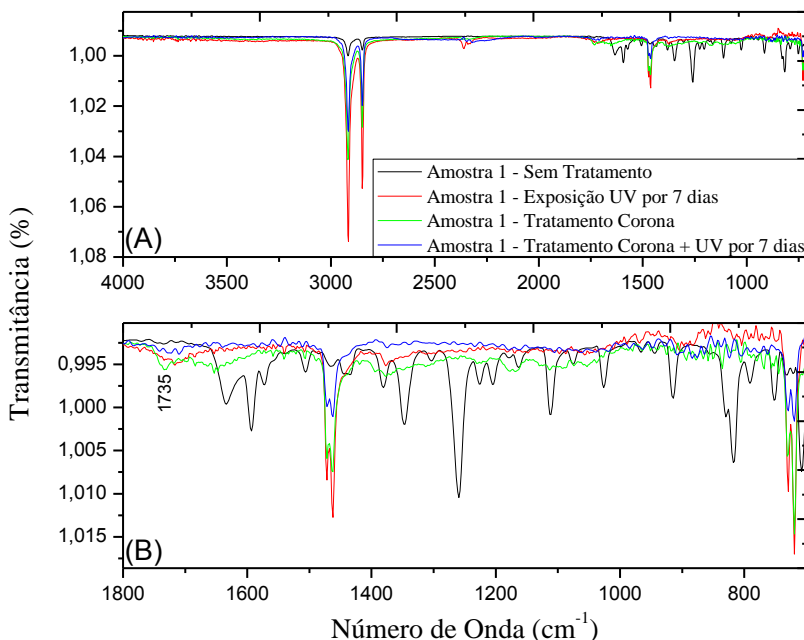


Fonte: O autor, 2014.

As Figuras 38 e 39 mostram os espectros de FT-IR e UV-Visível para a amostra 1 do planejamento experimental, que contém 100% de benzofenona. Pela análise de FT-IR pode-se observar que não há

modificação na estrutura química do aditivo ou do polímero nas ligações com modo de vibração na região do espectro acima de 1800 cm^{-1} (Figura 38(A)), porém há a diminuição da intensidade dos picos na região do espectro abaixo de 1800 cm^{-1} , Figura 38(B). Em 1735 cm^{-1} há formação de ligações do tipo C=O em todas as amostras que foram submetidas aos tratamentos superficiais. Isso indica a degradação do aditivo, sendo mais acentuada para os tratamentos no qual ocorre a exposição em radiação ultravioleta.

Figura 38 – Espectro de FT-IR para a amostra 1 Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.

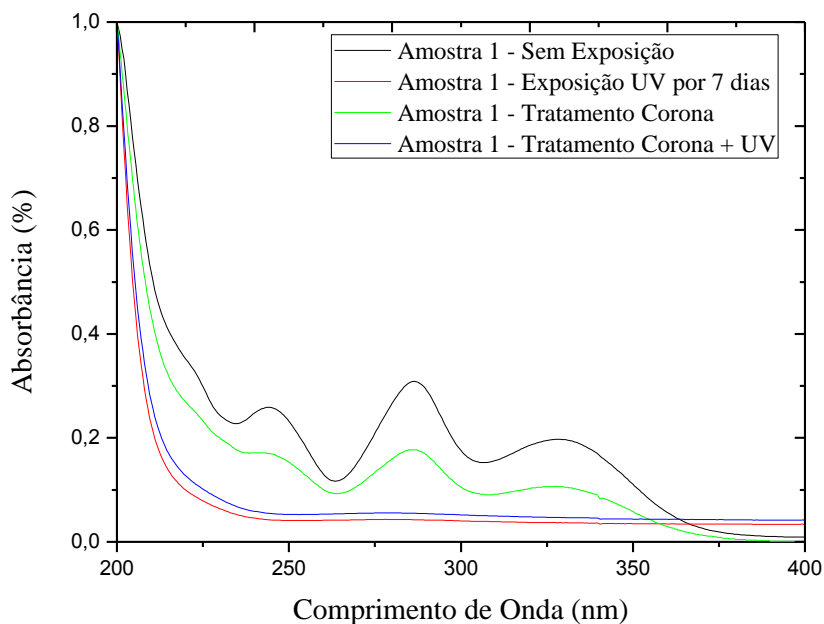


Fonte: O autor, 2014.

A partir dos espectros de UV-Visível percebe-se que o tratamento corona proporciona a diminuição na absorbância da amostra, o que corrobora com o resultado mostrado no FT-IR. Já para as amostras expostas à radiação ultravioleta, observa-se a ausência de picos de absorbância, indicando a degradação ou consumo total do aditivo.

É importante ressaltar que o pico referente à formação de ligações C=O, decorrentes das reações fotodegradativas do polímero, não aparece nas curvas de UV, pois podem estar sendo suprimidos pela banda de absorção já existentes em 230 nm.

Figura 39 – Espectro de UV-Visível para o amostra 1. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.

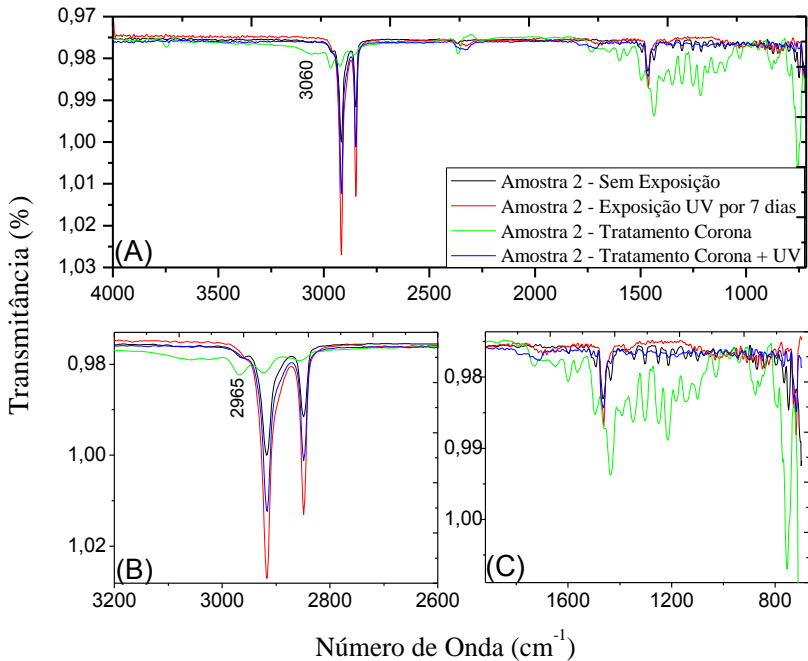


Fonte: O autor, 2014.

As Figuras 40 e 41 mostram os espectros de FT-IR e UV-Visível para a amostra 2, que contém 100% de benzotriazol. Pelas análises dos FT-IRs percebe-se que a amostra submetida ao tratamento corona sofreu maiores mudanças em sua estrutura. Comparando os espectros das Figuras 40(B) e 40(C), percebe-se que houve a diminuição da razão entre as áreas dos picos referentes às ligações C-H do polímero (2918 e 2850 cm^{-1}) e das ligações com bandas de absorção inferiores a 1800 cm^{-1} .

¹. Percebe-se a formação de uma nova banda em 2965 cm^{-1} , referente a modificações nos tipos de ligação C-H saturadas na amostra avaliada. Houve ainda o surgimento de uma banda característica de ligação C-H em compostos insaturados em 3060 cm^{-1} .

Figura 40 – Espectros de FT-IR para a amostra 2. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.



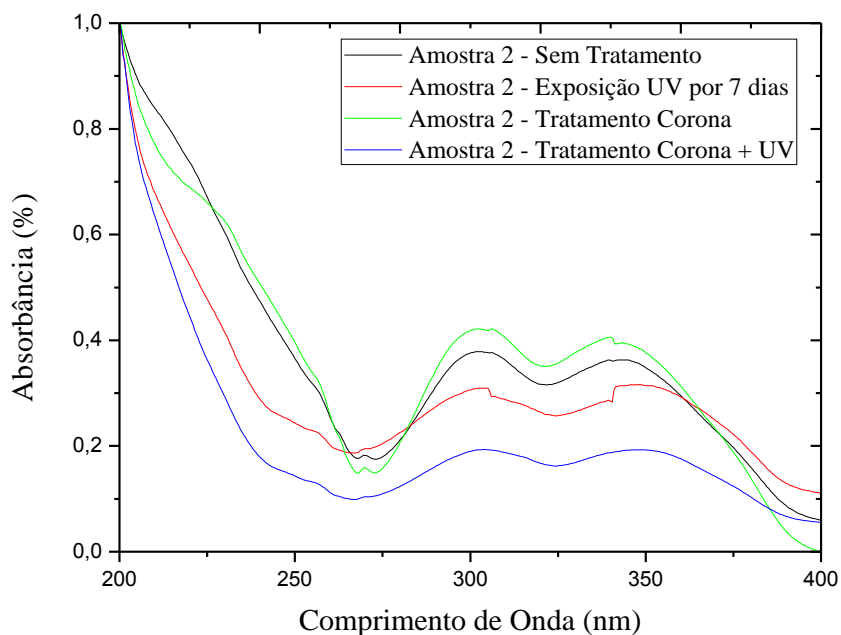
Fonte: O autor, 2014.

Os gráficos de UV-Visível sugerem que há aumento na absorbância na região de 300 a 340 nm, Esse aumento pode ser ocasionado pela formação de grupos cromóforos que absorvem na mesma região do que os grupos pré-existentes, somando-se assim aos resultados.

Porém, com a exposição à radiação ultravioleta, há o decréscimo da magnitude dessas bandas, que pode ser ocasionado

pelo início da degradação da molécula, concordando com o resultado obtido no espectro de FT-IR, onde há diminuição significativa dos picos referentes a molécula.

Figura 41 – Espectro de UV-Visível para a amostra 2. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.



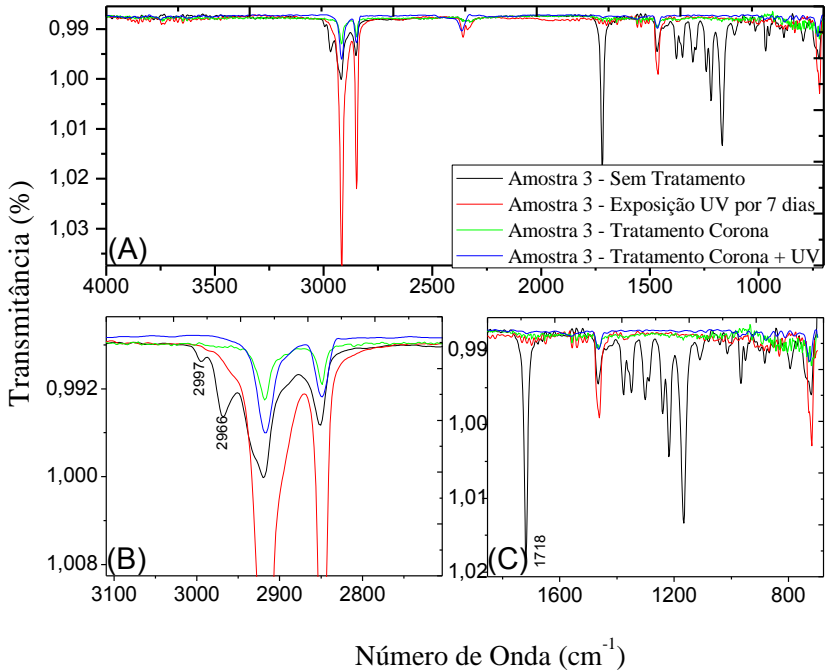
Fonte: O autor, 2014.

As Figuras 42 e 43 mostram os espectros de FT-IR e UV-Visível para a amostra 3, contendo apenas moléculas de sebacato. Pela análise dos FT-IR's percebe-se que os tratamentos superficiais efetuados causaram a degradação da molécula, deixando de existir os picos característicos que estão marcados na Figura 42(B) e 42(C).

Partindo somente do espectro de FT-IR é difícil avaliar a formação de ligação C=O referente à fotodegradação do polímero, pois

a concentração de C=O na molécula analisada é muito superior à quantidade formada pela degradação.

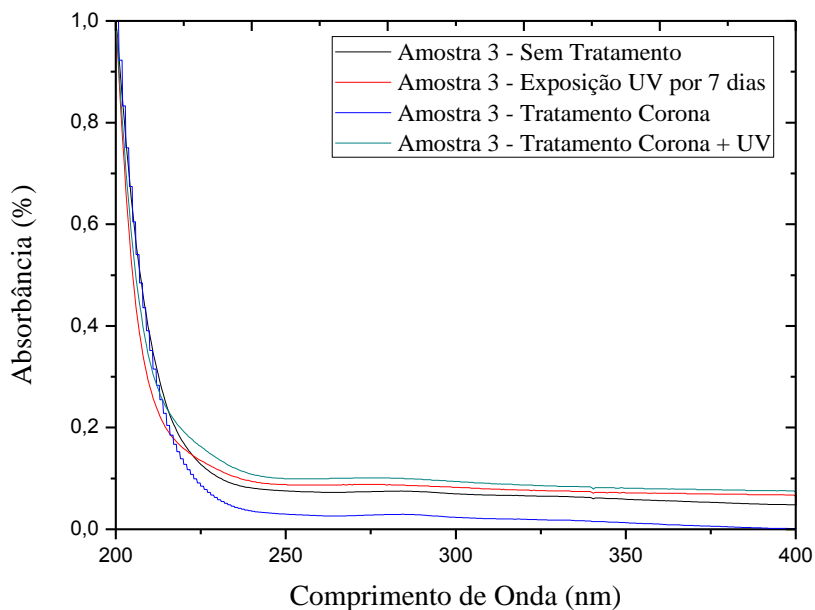
Figura 42 – Espectros de FT-IR para a amostra 3. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.



Fonte: O autor, 2014.

Os espectros de UV-Visível indicam alterações na absorvância das amostras em toda a região de comprimento de onda avaliada. Porém, percebe-se que mesmo na amostra sem tratamento a quantidade de sebacato utilizada na composição (1% em PEBD) não foi suficiente para formação do pico de absorvância característico do sebacato, que ocorre em 240 nm. Sendo assim, o polímero fica mais susceptível a reações de degradação que ocorrerem com os tratamentos efetuados.

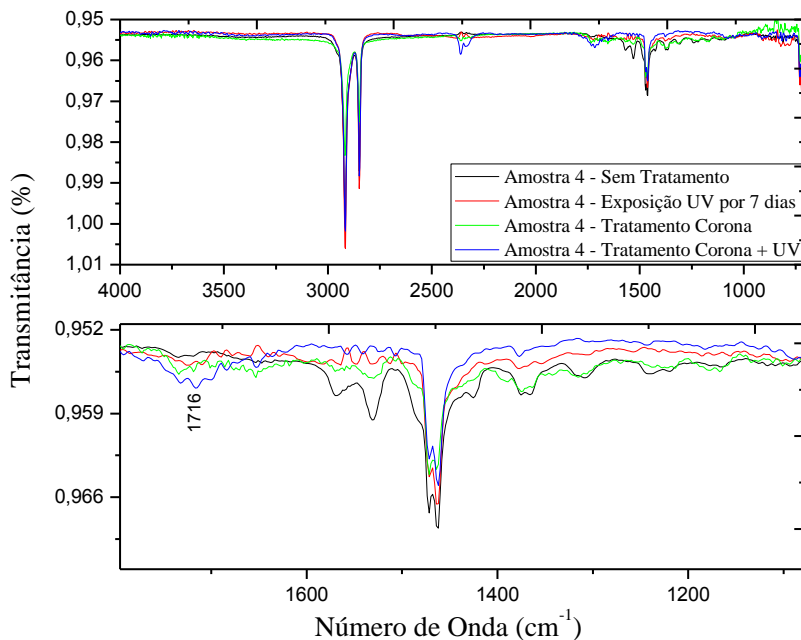
Figura 43 – Espectro de UV-Visível para a amostra 3. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.



Fonte: O autor, 2014.

As Figura 44 e 45 mostram o espectro de FT-IR e de UV-Visível para a amostra 4, que contém apenas moléculas de triazina. Pelos espectros de FT-IR percebe-se que a amostra tratada apenas com tratamento corona não sofreu mudanças significativas na sua estrutura; enquanto para as amostras que passaram por exposição à radiação ultravioleta apresentaram decréscimo na intensidade dos picos de FT-IR inferiores a 1600 cm^{-1} . A amostra tratada com tratamento corona e posterior exposição a ultravioleta apresentou a formação de um pico e 1716 cm^{-1} , relativo à ligação $\text{C}=\text{O}$, o que indica que, após ambos os tratamentos, ocorre o início da degradação das amostras.

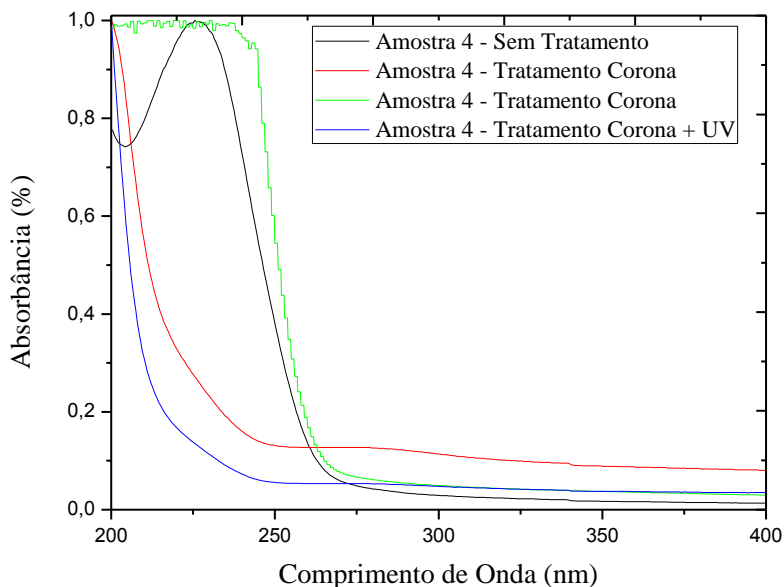
Figura 44 - Análise de FT-IR para a amostra 4. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.



Fonte: O autor, 2014.

Pela análise do UV-Visível percebe-se que a amostra que passa por tratamento corona continua com o pico de absorção localizado em aproximadamente 230 nm, porém com intensidade maior. Isto evidencia a formação de grupamentos que absorvem radiação ultravioleta na mesma faixa do que os grupos pré-existent, somando-se assim ambos os efeitos. Já nas amostras tratadas com exposição à radiação ultravioleta ocorreu a supressão do pico, indicando consumo e/ou degradação do aditivo.

Figura 45 - Análise de UV-Visível para a amostra 4. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.



Fonte: O autor, 2014.

Os resultados apresentados pelas amostras 1 a 4 indicam que o melhor aditivo a ser utilizado em condições de exposição a tratamento corona e posterior exposição à radiação ultravioleta é o benzotriazol. O mesmo apresenta absorvidade molar inferior a triazina, porém é o aditivo de maior resistência a exposição em condições degradantes durante o período analisado. Os aditivos benzofenona, sebacato e triazina são consumidos ou degradados neste período.

É importante salientar que nas análises feitas com o aditivo UV puro, ou seja, sem a incorporação do mesmo no polímero, não houve degradação em nenhuma das moléculas. Isso nos permite concluir que as moléculas analisadas estão cumprindo seu papel de proteger o polímero dos processos de degradação, sendo que as mesmas sofrem os processos de degradação e não o polímero.

As análises obtidas com o restante dos experimentos previstos no planejamento experimental levam a conclusão de que qualquer composição que utilize um dos três aditivos (benzofenona, sebacato e triazina) em composição com o benzotriazol conduz à diminuição na resistência a degradação do mesmo. Essas análises estão mostradas no Anexo A.

Não foi possível efetuar a análise estatística dos experimentos por se tratar de materiais com características diferentes e que, portanto, não respondem da mesma maneira aos tratamentos efetuados.

É importante ressaltar que os resultados obtidos com a exposição dos aditivos à radiação ultravioleta não são condizentes com condições reais de exposição. Eles apresentam resultados de degradação acelerados. Pelo grande número de variáveis existente nos processos de degradação, também não é possível estimar a quanto tempo de exposição real a condição utilizada se refere. Sendo assim, os resultados obtidos são meramente comparativos e qualitativos.

6 CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos pode-se concluir que a triazina é o composto que possui a maior absorvidade molar; seguido pelo benzotriazol, benzofenona e, por último, sebacato.

Os compostos benzofenona e benzotriazol, apesar de possuir absorvidade molar menor, são os compostos que absorvem radiação ultravioleta em uma maior faixa do espectro, garantindo assim uma maior proteção do polímero.

Com a exposição de todos os compostos puros a radiação ultravioleta percebeu-se que, em nenhum deles, houve uma degradação estrutural causada pela formação de novos grupos funcionais. Já com a exposição dos filmes poliméricos aditivados à radiação ultravioleta, houve um decréscimo na característica de absorção de radiação ultravioleta para todos os compostos avaliados. Porém, dentre, todos os compostos avaliados, a benzofenona foi o único que, apesar de ter diminuído a intensidade de absorção de UV, não deixou de proteger o polímero da degradação.

Com o tratamento corona, houve a formação de grupos funcionais na superfície de todos os filmes aditivados avaliados pelo planejamento. No entanto, essa modificação estrutural não surtiu efeito negativo na propriedade de absorvedores de UV dos compostos.

Com a análise de todos os resultados apresentados conclui-se que, apesar de ter maior custo em relação à benzofenona e menor absorvidade molar em relação à triazina, o benzotriazol é o aditivo que melhor suportou as condições de tratamento impostas, sendo que o mesmo manteve suas propriedades de absorção de radiação ultravioleta mesmo após exposição à tratamento corona e posterior exposição à radiação UV por um período de 7 dias.

Os outros aditivos analisados sofreram processos de degradação e/ou foram consumidos durante os tratamentos, sendo então inaptos à utilização, como absorvedores de UV, pelo período de tempo analisado e nas condições de tratamento testadas.

REFERENCIAS

- Agnelli, J. A. M. e M. A. Cinelatto (1992) "Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização." *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2.
- Almeida, E. d. C. (2006). O tratamento corona em filmes e peças plásticas.
- Araújo, V. F. (2011). Tratamento superficial de filmes co-extrudados de PE por descarga corona para adesão de tintas de impressão flexografica. Curso de Tecnologia em Produção de Plásticos. São Paulo, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste. Tecnólogo: 63.
- Asmatulu, R., G. A. Mahmud, et al. (2011). "Effects of UV degradation on surface hydrophobicity, crack, and thickness of MWCNT-based nanocomposite coatings." *Progress in Organic Coatings* 72(3): 553-561.
- Balogh, T. S., M. V. R. Velasco, et al. (2011). "Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção." *Anais Brasileiros de Dermatologia* 86: 732-742.
- Bauer, I., W. D. Habicher, et al. (1997). "Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers: effects during photooxidation of polypropylene—II." *Polymer Degradation and Stability* 55(2): 217-224.
- Borrelly, D. F. (2002). Estudo comparativo da degradação de poliestireno e poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial. Mestrado em Engenharia. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Mestrado: 108.
- Cáceres, C. A., N. Mazzola, et al. (2012). "Controlling in-line the energy level applied during the corona treatment." *Polymer Testing* 31(4): 505-511.
- Callister, W. D. J. (2008). *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro, LTC.
- Canevarolo, S. V. J. (2006). *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Carlos - SP, Artliber.
- Choi, S.-S. e J.-H. Jang (2011). "Analysis of UV absorbers and stabilizers in polypropylene by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry." *Polymer Testing* 30(6): 673-677.
- Crippa, A. (2006). Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas. Pós Graduação em Engenharia de

- Ciência dos Materiais. Paraná, Universidade Federal do Paraná: 151.
- Cui, L., X. Li, et al. (2006). "Polymer concentration, shear and stretch field effects on the surface morphology evolution during the spin-coating." *Applied Surface Science* 252(23): 8156-8162.
- Diepens, M. e P. Gijsman (2010). "Photodegradation of bisphenol A polycarbonate with different types of stabilizers." *Polymer Degradation and Stability* 95(5): 811-817.
- Eriksson, L., E. Johansson, et al. (1998). "Mixture design—design generation, PLS analysis, and model usage." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 43(1–2): 1-24.
- Fabris, S., M. T. d. A. Freire, et al. (2006). "Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação." *Revista Brasileira de Toxicologia* 19: 12.
- Fairgrieve, S. P. e J. R. MacCallum (1984). "Hindered Amine Light Stabilizers: A proposed photo-stabilization mechanism." *Polymer Degradation and Stability* 8(2): 107-121.
- Fateh-Alavi, K., M. E. Núñez, et al. (2002). "The effect of stabilizer concentration on the air-plasma-induced surface oxidation of crosslinked polydimethylsiloxane." *Polymer Degradation and Stability* 78(1): 17-25.
- Fierro, S. e C. Comminellis (2010). "Kinetic study of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes prepared using the spin coating deposition technique." *Electrochimica Acta* 55(23): 7067-7073.
- Fried, J. R. (2003). *Polymer Science and Technology*. New Jersey, Prentice Hall.
- Geuskens, G. (1975). Chapter 3 Photodegradation of Polymers. *Comprehensive Chemical Kinetics*. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier. Volume 14: 333-424.
- Gnanou, Y. e M. Fontanille (2008). *Organic and physical chemistry of polymers*. New Jersey, Wiley-Interscience.
- Gugumus, F. (1993). "Current trends in mode of action of Hindered Amine Light Stabilizers." *Polymer Degradation and Stability* 40(2): 167-215.
- Hall, D. B., P. Underhill, et al. (1998). "Spin coating of thin and ultrathin polymer films." *Polymer Engineering & Science* 38(12): 2039-2045.
- Jia, H., H. Wang, et al. (2007). "The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the radiation

- resistance of polypropylene." *Radiation Physics and Chemistry* 76(7): 1179-1188.
- Jung, J.-Y., Y. T. Kang, et al. (2010). "Development of a new simulation model of spin coating process and its application to optimize the 450mm wafer coating process." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53(9-10): 1712-1717.
- Kalapat, N. e T. Amornsakchai (2012). "Surface modification of biaxially oriented polypropylene (BOPP) film using acrylic acid-corona treatment: Part I. Properties and characterization of treated films." *Surface and Coatings Technology* 207(0): 594-601.
- Liu, N., J.-Q. Pan, et al. (1999). "Preparations and properties of new monomeric light stabilizers." *Polymer Degradation and Stability* 63(1): 71-77.
- Liu, Z., S. Chen, et al. (2013). "Effect of UV absorbers and hindered amine light stabilizers on the photodegradation of ethylene-octene copolymer." *Journal of Applied Polymer Science* 127(2): 1135-1147.
- Mathieson, I. e R. H. Bradley (1996). "Improved adhesion to polymers by UV/ozone surface oxidation." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16(1): 29-31.
- Meijers, G. e P. Gijssman (2001). "Influence of environmental concentrations of ozone on thermo-oxidative degradation of PP." *Polymer Degradation and Stability* 74(2): 387-391.
- Münch, A., C. P. Please, et al. (2011). "Spin coating of an evaporating polymer solution." *Physics of Fluids* 23(102101): 13.
- Ojeda, T., A. Freitas, et al. (2011). "Degradability of linear polyolefins under natural weathering." *Polymer Degradation and Stability* 96(4): 703-707.
- Overney, R. M., R. Lüthi, et al. (1993). "An atomic force microscopy study of corona-treated polypropylene films." *Applied Surface Science* 64(3): 197-203.
- Padilha, A. F. (1997). *Engenharia de Materiais: Microestrutura e Propriedades*. São Paulo, Hemus.
- Paoli, M. A. d. (2008). *Degradação e Estabilização de Polímeros*. J. C. d. Andrade, Chemkeys.
- Pitt, F. D., D. Boing, et al. (2011) "Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis." *Revista da Unifebe* 9, 18.
- Rabello, M. (2007). *Aditivção de Polímeros*. São Carlos - SP, Artliber.

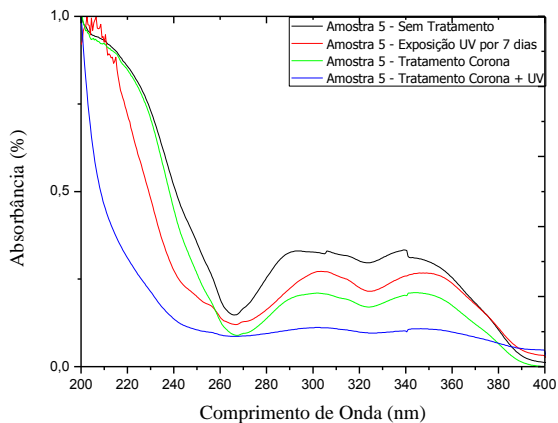
- Rånby, B. (1989). "Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 15(0): 237-247.
- Reingruber, E. e W. Buchberger (2010). "Analysis of polyolefin stabilizers and their degradation products." *Journal of Separation Science* 33(22): 3463-3475.
- Rokosz, M. J., J. L. Gerlock, et al. (2000). "15N CP/MAS solid-state NMR spectroscopy of a 15N-enriched hindered amine light stabilizer photolyzed in acrylic/melamine and acrylic/urethane coatings." *Polymer Degradation and Stability* 70(1): 81-88.
- Sahu, N., B. Parija, et al. (2009). "Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review." *Indian Journal of Physics* 83(4): 493-592.
- Scott, G. (1984). "Photodegradation and photostabilization of polymers." *Journal of Photochemistry* 25(1): 83-90.
- Sellin, N. (2002). *Análise da superfície de polímeros pós tratamento corona. Ciência e Tecnologia de Materiais. Campinas, Universidade Estadual de Campinas. Doutorado: 125.*
- Shimadzu. (2012). "UV-VIS Espectrophotometer UV-1800." Retrieved 19 de abril, 2013, from <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/spectro/uv/catalogos/uv-1800.pdf>.
- Silverstein, R. M., G. C. Bassler, et al. (1994). *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro, LTC.*
- Torres, A. A. U., J. R. M. d'Almeida, et al. (2010). "Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade." *Polímeros* 20: 331-338.
- Vicente, J. A. (2009). *Materiais plásticos de engenharia e suas aplicações. Produção de Plásticos. São Paulo, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste. Tecnólogo em processos de produção: 46.*
- Vinadé, M. E. d. C. e E. R. d. C. Vinadé (2005). *Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa. Rio Grande do Sul, UFSM - Universidade Federal de Santa Maria.*
- Wiles, D. M. e D. J. Carlsson (1980). "Photostabilisation mechanisms in polymers: A review." *Polymer Degradation and Stability* 3(1): 61-72.
- Yousif, E., J. Salimon, et al. (2012). "New stabilizers for polystyrene based on 2-N-salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole

- compounds." *Journal of Saudi Chemical Society* 16(3): 299-306.
- Zhang, X. e B. L. Weeks (2013). "Effects on the surface structure of organic energetic materials using spin coating." *Thin Solid Films*(0).
- Zweifel, H. (1998). *Stabilization of polymeric materials*. New York, USA, Springer.

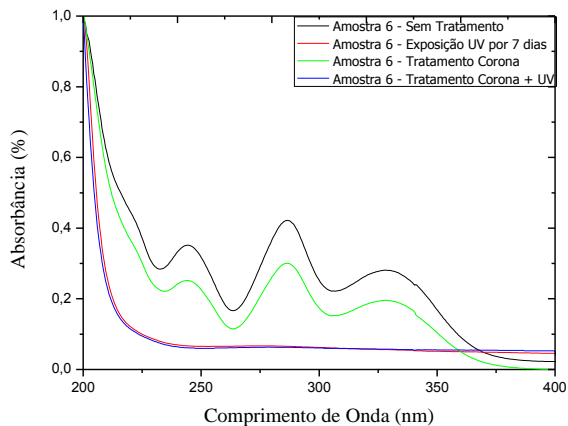
ANEXO

ANEXO A – Espectro de UV-Visível para as amostras contendo misturas de aditivos. Comparação entre as amostras sem exposição, exposta a radiação UV por 7 dias, exposta à tratamento corona e exposta à tratamento corona e posterior UV.

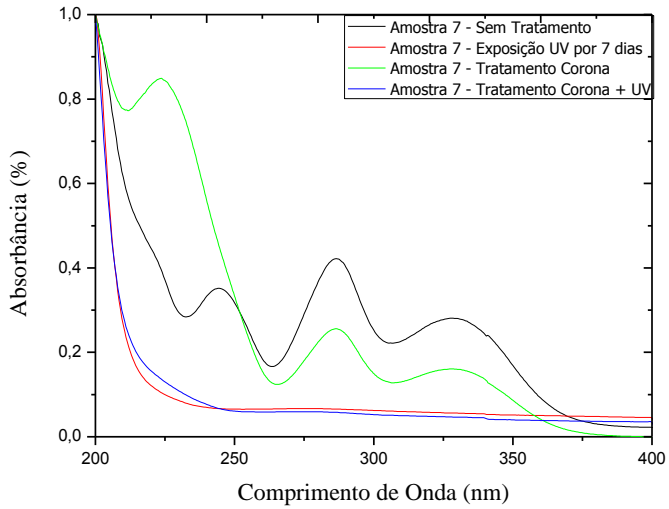
Amostra 5



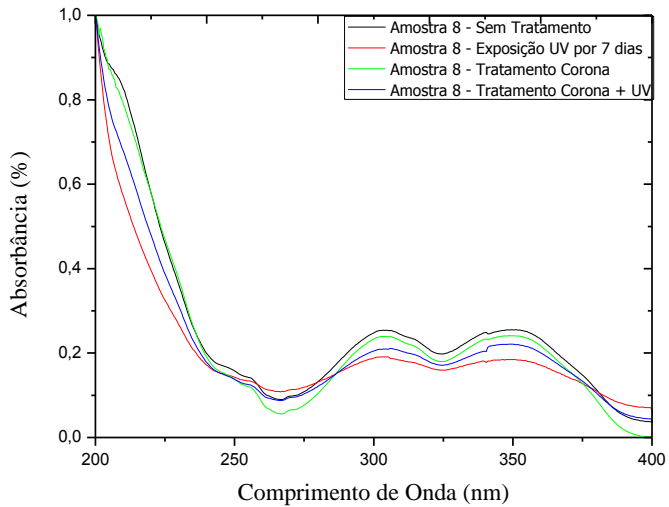
Amostra 6



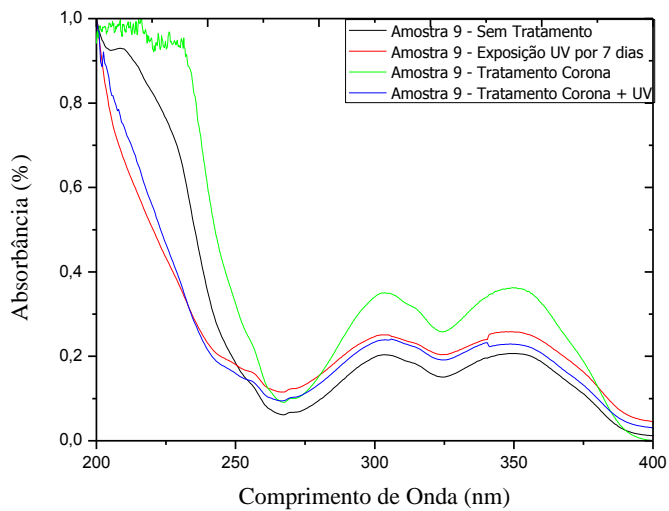
Amostra 7



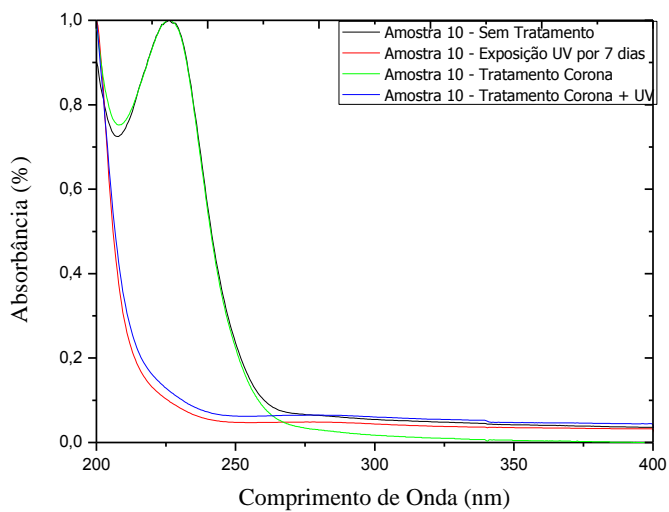
Amostra 8



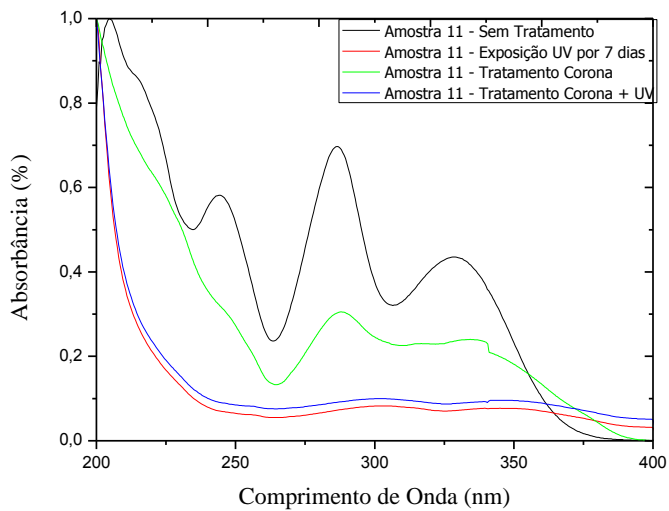
Amostra 9



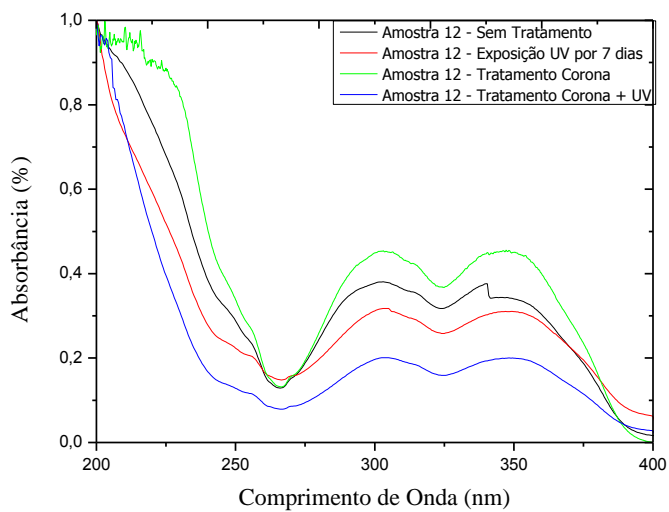
Amostra 10



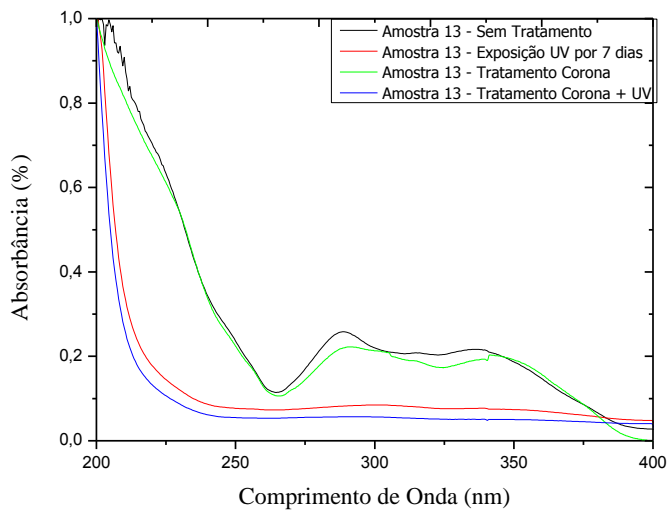
Amostra 11



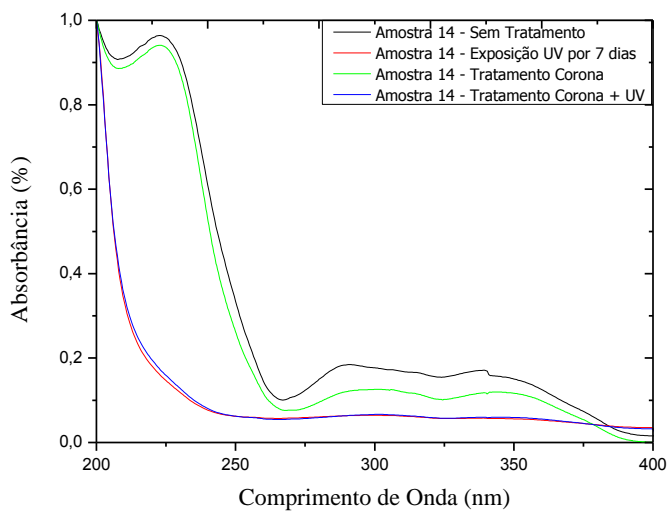
Amostra 12



Amostra 13



Amostra 14



Amostra 15

