

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO EM POLIPROPILENO SUBMETIDOS À
RADIAÇÃO UV-C**

Marcos Vinícius Basaglia

São Carlos-SP
2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO EM POLIPROPILENO SUBMETIDOS À
RADIAÇÃO UV-C**

Marcos Vinícius Basaglia

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof^a. Dr^a. Sílvia Helena Prado Bettini

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 161111/2021-1

São Carlos-SP
2023

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos (2020)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Marcos Vinicius Basaglia, realizada em 28/04/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli (UFSCar)

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus.

Aos meus pais José Luis Basaglia e Fátima Cristina Canhada Basaglia e ao meu irmão Thiago Henrique Basaglia pelo apoio incondicional em todos os momentos.

À toda a minha família.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Sílvia Helena Prado Bettini pela excelente orientação, ensinamentos, apoio e disposição durante este trabalho.

Igualmente ao meu coorientador Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa, por sua contribuição, ensinamentos e disposição.

Aos Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli e Prof. Dr. Juliano Marini pela contribuição durante a qualificação.

Ao Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem e à Prof^a. Dr^a. Sandra Andrea Cruz e seu grupo de pesquisa, especialmente à Jessica Gimenez pela contribuição no trabalho, construção da câmara e pelo acesso permitido ao laboratório de polímeros do Departamento de Química.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa: Ana Beatriz Suquisaqui, Laís Possari, Rafael Lazarini e Cibele Carneiro e especialmente à Livia Gonçalves por todo o tempo dedicado às análises.

Aos meus amigos Franklin e Felipe e a todos os outros que fiz durante esse período e que ajudaram de alguma forma no trabalho.

À banca examinadora, composta pelo Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli e pelo Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto pelas contribuições com o trabalho.

Ao PPGCEM, ao DEMa e aos professores do departamento, pelo suporte, infraestrutura e excelência.

Aos assistentes técnicos administrativos, Marcelo e Valéria, e aos técnicos de laboratório, Osvaldo Jr, Lourival, Fernando e Osvaldo, pelo auxílio durante o processamento e caracterização dos materiais.

Às empresas Braskem, pela doação do Polipropileno, e BASF, pela doação de todos os aditivos estabilizantes.

Ao CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - pelo apoio financeiro para realização deste trabalho com o fornecimento da bolsa de pesquisa (Processo: 161111/2021-1).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

A radiação UV-C (200 - 280 nm) é uma faixa do espectro eletromagnético com estudos crescentes e satisfatórios como método de desinfecção contra microorganismos, porém, pouco estudada em termos de degradação de materiais poliméricos. Esta faixa de radiação é mais energética comparada à radiação UV-A e UV-B, apresentando potencial para quebrar ligações químicas que seriam estáveis nestas duas faixas. Nesse sentido, foram analisados os efeitos degradativos causados ao polipropileno submetido à radiação UV-C por tempos de 24, 48 e 96 horas na presença de diferentes sistemas de estabilização contendo estabilizantes fenólico (Irganox 1010), hidroxilamina (Irgastab FS 042), fosfito (Irgafos 168) e absorvedor de UV (Tinuvin 1577). As formulações foram processadas em misturador interno e conformadas no formato de filmes com 180 µm de espessura. Os efeitos degradativos durante o processamento também foram analisados. Os níveis de degradação foram analisados em termos de reologia, massa molar, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), propriedades mecânicas, ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para processamento, o Irganox 1010 se mostrou mais eficiente em todas as condições de processo utilizadas, ao passo que o Irgastab FS 042 não foi capaz de conferir estabilidade em altas temperaturas (240 °C) e atmosfera oxidativa, esta, que foi melhorada utilizando menores temperaturas e atmosfera inerte. A utilização conjunta de aditivos fenólicos e hidroxilamina também foi capaz de promover estabilidade, com menor interferência na coloração em relação ao sistema fenólico isolado. Após irradiação UV-C, análises reológicas evidenciaram que a utilização da hidroxilamina é mais eficiente em tempos iniciais de exposição, enquanto a classe fenólica se mostra mais eficaz para maiores tempos. Após 96 horas, o polipropileno passa a exibir comportamento frágil, que pode ser evitado com utilização conjunta de absorvedor de UV e estabilizantes a base de fenóis ou hidroxilamina, sugerindo um efeito sinérgico entre os aditivos.

Palavras-chave: Degradação; Foto-oxidação; Radiação UV-C; Sistemas de estabilização; Hidroxilamina; Polipropileno.

ABSTRACT

STABILIZATION SYSTEMS IN POLYPROPYLENE EXPOSED TO UV-C RADIATION

UV-C radiation (200 - 280 nm) is a range of the electromagnetic spectrum with increasing and satisfactory studies as a method of disinfection against microorganisms. However, there have been few studies regarding the potential degradation of polymeric materials. This range of radiation is more energetic compared to UV-A and UV-B radiation, presenting potential to break chemical bonds that would be stable in these two ranges. In this study, the degradative effects caused to polypropylene subjected to UV-C radiation for periods of 24, 48, and 96 hours in the presence of different stabilization systems containing phenolic stabilizers (Irganox 1010), hydroxylamine (Irgastab FS 042), phosphite (Irgafos 168), and UV absorber (Tinuvin 1577) were analyzed. The formulations were processed in an internal mixer and shaped into films with a thickness of 180 μm . The degradative effects during processing were also analyzed. The degradation levels were analyzed in terms of rheology, molar mass, infrared spectroscopy (FTIR), mechanical properties, contact angle, and scanning electron microscopy (SEM). For processing, Irganox 1010 proved to be more efficient under all process conditions used, while Irgastab FS 042 was unable to provide stability at high temperatures (240 $^{\circ}\text{C}$) and oxidative atmosphere, which was improved using lower temperatures and inert atmosphere. The combined use of phenolic additives and hydroxylamine was also able to promote stability, with less interference in coloration compared to the isolated phenolic system. After UV-C irradiation, rheological analyses showed that the use of hydroxylamine is more efficient in initial exposure times, while the phenolic class is more effective for longer times. After 96 hours, polypropylene begins to exhibit brittle behavior, which can be avoided with the combined use of UV absorber and phenol or hydroxylamine-based stabilizers, suggesting a synergistic effect between the additives.

Keywords: Degradation; Photo-oxidation; UV-C Radiation; Stabilization systems; Hydroxylamine; Polypropylene.

PUBLICAÇÕES

BASAGLIA, M. V.; GIMENEZ, J. C. F.; CRUZ, S. A.; HOMEM, M. G. P.; STAFFA, L. H.; BETTINI, S. H. P. Effect of phenolic and hydroxylamine-based additives on the stabilization of polypropylene exposed to UV-C radiation. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Joinville – SC. Outubro, 2023

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	5
3.1.1 Radiação UV-C	7
3.1.1.1 Desinfecção e inativação de microorganismos por Radiação UV-C	8
3.2 POLIPROPILENO	12
3.3 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO	13
3.3.1 Degradação termo-oxidativa	14
3.3.2 Degradação foto-oxidativa	18
3.3.3 Fotodegradação por UV-C	21
3.4 PROCESSOS DE ESTABILIZAÇÃO	24
3.4.1 Antioxidantes primários	24
3.4.2 Antioxidantes secundários	25
3.4.3 Capturadores de radicais livres.....	26
3.4.4 Fotoestabilizantes	27
3.4.5 Amarelecimento causado por grupos fenólicos.....	30
3.4.6 Estabilizantes a base de hidroxilaminas	31
4 MATERIAIS	37
4.1 ADITIVOS	37
5 MÉTODOS.....	41

5.1	SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO PARA DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA	41
5.2	SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO PARA IRRADIAÇÃO UV-C	42
5.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	45
5.3.1	Reometria de placas paralelas.....	45
5.3.2	Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	45
5.3.3	Termogravimetria	46
5.3.4	Análise colorimétrica – sistema CIELab.....	46
5.3.5	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	47
5.3.6	Ângulo de contato	47
5.3.7	Ensaio mecânicos	48
5.3.8	Microscopia eletrônica de varredura	48
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
6.1	AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO DURANTE O PROCESSAMENTO (DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA).....	49
6.2	SISTEMAS DE ADITIVAÇÃO PARA IRRADIAÇÃO UV-C.....	59
7	CONCLUSÕES.....	81
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Energias de fótons para determinados comprimentos de onda [7]	6
Tabela 3.2 - Energia de ligação para algumas ligações típicas dos polímeros [7]	7
Tabela 3.3 - Processos fotoquímicos e tempo de vida das espécies reagentes [27].	20
Tabela 4.1 - Nome comercial (segundo a BASF), número CAS, abreviações utilizadas neste trabalho e estrutura química dos aditivos	38
Tabela 5.1 - Composição das formulações preparadas para avaliação dos níveis de degradação termo-oxidativa.	42
Tabela 5.2 - Composição das formulações preparadas para avaliação dos níveis de degradação foto-oxidativa	44
Tabela 6.1 - Valores calculados de massas molares, dispersividade e viscosidade em taxa de cisalhamento zero das formulações preparadas em 240 °C em atmosfera de Ar	50
Tabela 6.2 - Dados de massa molar numérica média e ponderal média e viscosidade em taxa de cisalhamento zero para todas as amostras.....	52
Tabela 6.3 - Índices de Δa , Δb e ΔL calculados pelo sistema CIELab	58
Tabela 6.4 - Valores de η_0 para amostras irradiadas	60
Tabela 6.5 - Valores de η_0 para amostras irradiadas na presença de absorvedor UV	63
Tabela 6.6 - Valores calculados de massas molares numérica média, ponderal média e dispersividade para algumas amostras antes e após serem irradiadas	65
Tabela 6.7 - Valores de alongamento na ruptura obtidos nos ensaios de tração	74
Tabela 6.8 - Valores de resistência à tração obtidos nos ensaios de tração....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Espectro Eletromagnético e efeitos moleculares em função do comprimento de onda [9].....	5
Figura 3.2 - Espectro da radiação de lâmpada de mercúrio de baixo vapor [12] 8	8
Figura 3.3 - Sistemas de desinfecção por radiação UV-C [4–6].....	11
Figura 3.4 - Estrutura química do PP [10]	12
Figura 3.5 - Ciclo auto-oxidativo de degradação polimérica [7].....	16
Figura 3.6 - Processos de transição eletrônica durante emissão e absorção de fótons (Adaptado de [28])	19
Figura 3.7 - Reações de Norrish (Adaptado de [27])	21
Figura 3.8 - Mecanismo de atuação dos antioxidantes secundários [11]	26
Figura 3.9 - Atuação dos estabilizantes no ciclo autocatalítico de degradação (Adaptado de [7]).....	27
Figura 3.10 - Mecanismo de atuação da 2-hidroxifeniltriazina [11]	28
Figura 3.11 - Mecanismo de atuação das HALS [11]	30
Figura 3.12 - Mecanismo de estabilização de antioxidantes fenólicos (Adaptado de [7])	30
Figura 3.13 - Estrutura do Irgastab FS 042	31
Figura 3.14 - Mecanismo de estabilização inicialmente proposto para aditivos a base de hidroxilamina (Adaptado de [42])	32
Figura 3.15 - Mecanismo de estabilização proposto alternativamente para aditivos a base de hidroxilamina (Adaptado de [43])	33
Figura 4.1 - Faixa de absorção do Tinuvin 1577	39
Figura 5.1 - Fluxograma das etapas de execução do projeto	41
Figura 5.2 - Fotos da câmara de radiação UV-C.....	43
Figura 5.3 - Esquemática da câmara de radiação UV-C	43
Figura 5.4 - Formato do corpo de prova segundo a norma ASTM D1708-18 [49]	45
Figura 6.1 - (a) Curvas de distribuição de massas molares e (b) curvas reológicas das formulações preparadas em 240 °C em atmosfera de Ar.....	49

Figura 6.2 - Influência da temperatura de processamento em atmosfera de ar para PP estabilizado com diferentes aditivos em (a) curvas reológicas e (b) curvas de distribuição de massas molares.....	51
Figura 6.3 - Influência da atmosfera para processamento em temperatura de 240 °C para PP estabilizado com diferentes aditivos em (a) curvas reológicas e (b) curvas de distribuição de massas molares.....	52
Figura 6.4 - Espectro de infravermelho para as amostras processadas em 200 °C na região das bandas de carbonila normalizados pela banda de 1170 cm ⁻¹	54
Figura 6.5 - Espectro de infravermelho para as amostras processadas em 240 °C na região das bandas de carbonila normalizados pela banda de 1170 cm ⁻¹	54
Figura 6.6 - Índice de carbonila calculado para todas as amostras.....	55
Figura 6.7 - Análise termogravimétrica para os aditivos em atmosfera de (a) oxigênio e (b) nitrogênio.....	56
Figura 6.8 - Valores de Δb calculados após o processamento.....	57
Figura 6.9 - (a) Curvas de distribuição de massa molar e (b) Curvas Reológicas para amostra de PP sem aditivos antes e após serem irradiadas.....	59
Figura 6.10 - Curvas reológicas para amostras submetidas à radiação por (a) 0 horas, (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.....	60
Figura 6.11 - Valores de η_0 relativos aos valores de η_0 das amostras não irradiadas na ausência de absorvedor UV	61
Figura 6.12 - Curvas reológicas para amostras submetidas à radiação na presença de absorvedor UV por (a) 0 horas, (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas	62
Figura 6.13 - Valores de η_0 relativos aos valores de η_0 das amostras não irradiadas em presença de absorvedor UV	63
Figura 6.14 - Valores calculados de massas molares numérica média e ponderal média para amostras antes e após serem irradiadas.....	65
Figura 6.15 - (a) Influência dos antioxidantes primários e capturadores de radicais livres em (a) ausência e (b) presença de absorvedor de UV	66
Figura 6.16 - Evolução do espectro de FTIR na região de absorção da carbonila com o tempo de irradiação para o PP não aditivado.....	67

Figura 6.17 - Possíveis reações durante a degradação foto-oxidativa (Adaptado de [11,27])	68
Figura 6.18 - Influência dos antioxidantes e capturadores de radicais no espectro de FTIR na região de absorção da carbonila no (a) estado inicial e após (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas de irradiação UV-C.....	70
Figura 6.19 - Influência dos antioxidantes e capturadores de radicais em conjunto com absorvedor de UV no espectro de FTIR na região de absorção da carbonila no (a) estado inicial e após (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas de irradiação UV-C	71
Figura 6.20 - Índices de Carbonila para amostras irradiadas (a) com e (b) sem absorvedor de UV	71
Figura 6.21 - Valores medidos de ângulo de contato com água após irradiação UV-C (a) sem absorvedor UV e (b) com absorvedor UV.....	73
Figura 6.22 - Evolução do alongamento na ruptura com o tempo de exposição	75
Figura 6.23 - Análises de MEV da superfície exposta do PP puro em diferentes magnificações (250 e 500 vezes) para tempos de exposição de (a,b) 0 horas, (c,d) 24 horas, (e,f) 48 horas e (g,h) 96 horas.....	77
Figura 6.24 - Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de FTIR, mecânicos, reológicos e ângulo de contato para (a) PP Puro, (b) PP + N1/P2, (c) PP + UV1 e (d) PP + N1/P2 + UV1	79

SÍMBOLOS E ABREVIações

a: Medida do croma no eixo vermelho-verde do sistema CIELab

A: Absorbância

AO: Antioxidante primário

Atm: atmosfera

ASTM: American Standard for Testing and Materials

A1: Irganox 1010

A₁₁₇₀: Absorbância correspondente à banda 1170 cm⁻¹

A_{c=O}: Absorbância correspondente à banda de carbonila

b: Medida do croma no eixo azul-amarelo do sistema CIELab

C: Concentração da substância no meio

D: Dose de exposição

Da: Dalton

E: Energia

E_t: Tempo de exposição

f: frequência da onda eletromagnética

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

h: Constante de Planck

HALS: Aminas estericamente impedidas

HO•: Radical hidroxil

hν: Fóton

IC: Índice de carbonila

IR: Irradiância

k: Constante de velocidade da reação

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

\overline{M}_n : Massa molar numérica média

\overline{M}_w : Massa molar ponderal média

MM: Massa molar

N_A: Número de Avogadro

NP: Não processado

N1: Irgastab FS 042

P: Radical macromolecular de cadeia polimérica

- P•**: Radical alquil presente na cadeia polimérica
- PO•**: Radical alcoxil presente na cadeia polimérica
- POO•**: Radical peroxil presente na cadeia polimérica
- PP**: Polipropileno
- ppm**: Partes por milhão
- P2**: Irgafos 168
- Q**: Quencher
- S_n**: Estado excitado singleto
- S₀**: Estado fundamental
- SEC**: Cromatografia por exclusão de tamanho
- T_n**: Estado excitado tripleto
- TGA**: Termogravimetria
- UV1**: Tinuvin 1577
- UV**: Ultravioleta
- UV-A**: Ultravioleta região A (320 - 400 nm)
- UV-B**: Ultravioleta região B (280 - 320 nm)
- UV-C**: Ultravioleta região C (200 - 280 nm)
- UVGI**: Radiação Ultravioleta germicida
- v**: Velocidade da onda eletromagnética
- α**: Absortividade molar
- β**: Próximo carbono da cadeia ligado ao carbono adjacente ao grupo funcional.
- λ**: Comprimento de onda
- γ**: Radiação de Alta energia
- Δ**: Liberação de energia na forma de calor
- Δa**: Variação de cor no eixo vermelho - verde do sistema CIELab
- Δb**: Variação de cor no eixo azul - amarelo do sistema CIELab
- ΔL**: Variação de cor no eixo preto - branco do sistema CIELab
- η₀**: Viscosidade em taxa de cisalhamento tendendo a zero (Viscosidade no platô newtoniano)
- Đ**: Dispersividade
- : Elétron desemparelhado

1 INTRODUÇÃO

Radiação UV-C, também chamada de radiação ultravioleta germicida (UVGI – do inglês – *ultraviolet germicidal irradiation*) é uma faixa do espectro eletromagnético com comprimentos de onda compreendidos entre 200 e 280 nm, com capacidade de inativar uma diversidade de microorganismos, incluindo vírus e bactérias. Em meio à disseminação do vírus e a pandemia tomando proporções inéditas nos séculos XX e XXI, surgiram estudos quanto a eficácia desse tipo de radiação contra o SARS-CoV-2, vírus causador da COVID-19, na tentativa de combate à transmissão indireta do vírus, e os resultados foram significativamente positivos [1–3].

Por ser uma técnica efetiva, de uso rápido e que não deixa subprodutos ou contaminantes comparada a outras técnicas de desinfecção e esterilização existentes, a radiação UV-C ganhou destaque, sendo utilizada em sistemas de desinfecção de água e ar e em robôs acoplados à lâmpadas de emissão UV-C para desinfecção de superfícies [4–6].

Porém, quando a radiação incide em um material, esta pode ser refletida, absorvida ou espalhada. Materiais metálicos, por exemplo, refletem grande parte da radiação UV-C incidente, não sofrendo danos em sua estrutura. No entanto, materiais poliméricos, absorvem parte dessa radiação, podendo resultar em degradação do material [3].

O polipropileno é um polímero amplamente utilizado em ambientes médicos e hospitalares, os quais estão mais sujeitos à exposição de radiação UV-C de fontes esterilizantes. Tal exposição, pode acarretar em degradação do material, e por consequência, eventuais alterações em suas propriedades e características pode resultar em diminuição da vida útil [7,8].

Há um grande número de estudos que avaliam a degradação em polímeros nos comprimentos de ondas na faixa do UV-A e UV-B, porém artigos que tratam do mesmo propósito para faixas do UV-C são escassos. A explicação para a limitada quantidade de informações relativas à radiação UV-C, pode estar associada ao fato de que a camada de ozônio absorve tal faixa de comprimento de onda emitida pela luz solar, permitindo a chegada apenas de comprimentos de onda na faixa de UV-A e UV-B à superfície da Terra.

Uma vez que os estudos envolvendo degradação causada por radiação UV-C são escassos, os efeitos de aditivos utilizados para estabilização são ainda mais. Quando as reações de degradação são iniciadas por um fator fotoquímico, qualquer espécie química presente no meio, desde que absorva energia referente ao comprimento de onda da radiação incidente, pode impactar na formação de radicais livres que induzem e aceleram o processo degradativo incluindo os próprios aditivos e seus subprodutos deixados durante o processo de estabilização.

A crescente demanda pelo uso da radiação UV-C como método de desinfecção, no qual os danos causados nos materiais ainda não são totalmente compreendidos, traz a necessidade da compreensão das consequências causadas aos materiais por esse tipo de radiação, e alternativas para minimizá-los.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho foi avaliar o desempenho de duas classes de aditivos antioxidantes, a base de fenol (Irganox 1010) e hidroxilamina (Irgastab FS 042) em relação à capacidade de estabilização do polipropileno quando exposto a diferentes doses de radiação UV-C, em presença e ausência de absorvedores UV.

O trabalho também teve como objetivo a avaliação dos níveis de degradação do polipropileno submetido à degradação termomecânica e termo-oxidativa na presença de tais aditivos, uma vez que os subprodutos gerados durante o processamento influenciam de maneira direta na absorção da radiação UV-C.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A radiação ultravioleta (UV) é a região do espectro eletromagnético que abrange os comprimentos de onda imediatamente abaixo da luz visível, entre 200 e 400 nm. Radiações com comprimentos de onda diferentes interagem de formas diferentes com os elétrons do material. A Figura 3.1 apresenta o espectro eletromagnético com alguns efeitos moleculares descritos [9].

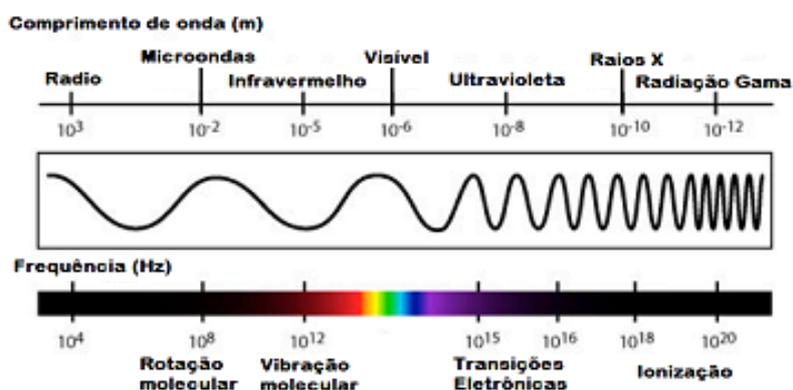


Figura 3.1 Espectro Eletromagnético e efeitos moleculares em função do comprimento de onda [9]

Max Planck, em 1900, elaborou uma teoria para relacionar a energia de um fóton com sua frequência, na qual diz que a energia do fóton é proporcional à frequência da radiação (Equação 3.1), mas que, também pode ser reescrita em função do comprimento de onda (Equação 3.2). Nas equações, E representa a energia do fóton, h a constante de Planck (cujo valor é de $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), f a frequência da onda eletromagnética, v é a velocidade de propagação da onda e λ o comprimento de onda. Para uma radiação monocromática de um dado comprimento de onda, multiplicando-se o valor da energia de um fóton pelo número de Avogadro (N_A), obtêm-se a energia na unidade de $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [9].

$$E = h \cdot f \quad (3.1)$$

$$E = \frac{h \cdot v}{\lambda} \quad (3.2)$$

Segundo a primeira lei da fotoquímica, de Grotthus-Draper, apenas a parte da radiação que é absorvida pelo material pode proporcionar interações. Para uma ligação química absorver a radiação, esta deve possuir uma energia de ligação igual à energia do fóton. As ligações químicas primárias presentes nos polímeros são de caráter covalente, têm suas energias bem definidas e influenciam na rigidez da cadeia assim como na estabilidade térmica, química e fotoquímica dos polímeros. Pode-se estabelecer então uma relação entre as energias das ligações mais comuns nos polímeros para saber quais faixas de comprimentos de ondas da radiação eles absorvem [10].

Na Tabela 3.1 são apresentados valores calculados para energias de fótons emitidos em determinados comprimentos de onda e, na Tabela 3.2 os valores de energias de para algumas ligações típicas dos polímeros. Os fótons emitidos por radiação UV-C, que será abordada no próximo tópico, transportam uma energia entre 427 e 598 KJ.mol^{-1} , ao passo que o comprimento de onda referente à 254 nm, comprimento de onda emitido pela lâmpada de mercúrio de baixa pressão usada neste trabalho, transporta uma energia equivalente a 471 KJ.mol^{-1} . Esta energia compreende a mesma faixa de energia das ligações C-H aromático, O-CO e O-H, podendo assim, resultar em quebra dessas ligações.

Tabela 3.1 Energias de fótons para determinados comprimentos de onda [7]

Faixa do Espectro Eletromagnético	Comprimento de Onda (nm)	Energia do Fóton (KJ.mol^{-1})
Ultravioleta	200	598
	250	478
	300	399
	350	342
	400	299
Visível	450	266
	500	239
	600	199
	700	171

Tabela 3.2 Energia de ligação para algumas ligações típicas dos polímeros [7]

Tipo de Ligação	Energia de Ligação (KJ.mol⁻¹)
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390
C-H aromático	460
C-C	348
C=C	612
C=O	750
O-O	138
O-CO	460
O-H	465

3.1.1 Radiação UV-C

A faixa referente à radiação ultravioleta, é subdividida em UV-A (320 – 400 nm), UV-B (280 – 320 nm) e UV-C (200 – 280 nm). Cada um desses comprimentos de onda têm uma energia associada, que pode ou não causar efeitos biológicos. A radiação UV-A é responsável por provocar alterações e danos na pele, causando assim seu envelhecimento. A radiação UV-B, também atua no envelhecimento da pele, porém de uma forma mais agressiva, podendo até causar algumas mutações genéticas que levam ao desenvolvimento do câncer de pele. Porém, a radiação UV-C é considerada a mais deletéria, podendo proporcionar uma inativação de forma rápida e eficaz de microorganismos mediante a um processo físico [3].

Uma fonte bem conhecida de radiação eletromagnética que compreende a faixa do ultravioleta é a radiação solar. A radiação solar é constituída por um espectro contínuo de energia que varia em comprimentos de onda entre 0,7 e 3000 nm. Porém, ao passar pela atmosfera, parte dessa energia interage com a matéria presente nela, que absorve a energia de determinados comprimentos de onda. Comprimentos de onda abaixo de 175 nm são absorvidos pelo oxigênio da atmosfera a 100 km acima da superfície, enquanto comprimentos de onda

entre 175 e 290 nm são absorvidos pela camada de ozônio, cerca de 25 km acima da superfície. O restante chega a superfície terrestre [11].

Ainda que a parcela de radiação UV-C da luz solar não chegue à superfície terrestre, existem outras fontes artificiais que emitem radiação na região do UV-C. A mais conhecida e acessível são lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, que possuem espectro de emissão de acordo com o apresentado na Figura 3.2, com um pico estreito e de elevada emissão para comprimento de onda de 254 nm (ou mais especificamente em 253,7 nm), e apenas algumas frações discretas em outros comprimentos. Seu principal uso está relacionado a área médica na inativação de microorganismos [12].

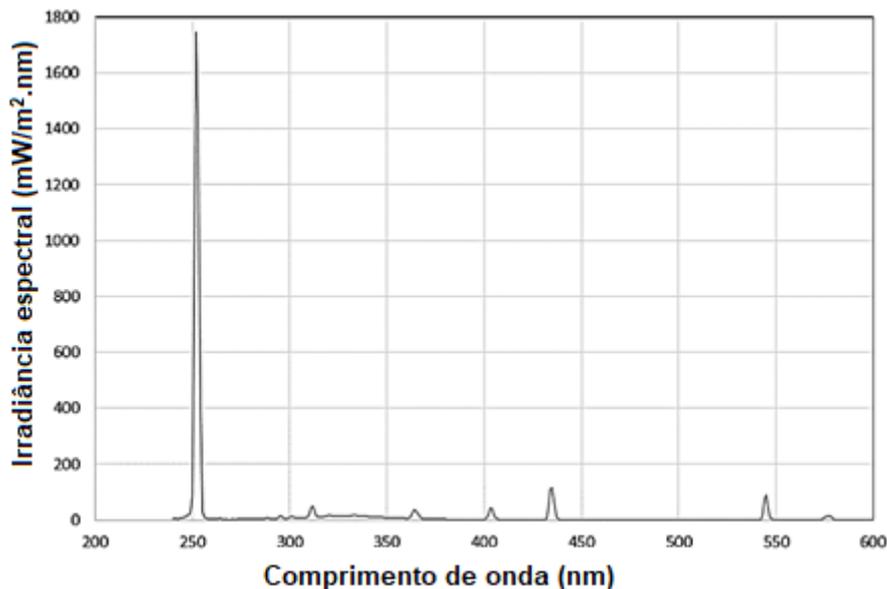


Figura 3.2 Espectro da radiação de lâmpada de mercúrio de baixo vapor [12]

3.1.1.1 Desinfecção e inativação de microorganismos por Radiação UV-C

A transmissão de um vírus pode ocorrer tanto de forma direta, ou seja, de uma pessoa para outra através de gotículas liberadas no ar através de tosse ou espirro, quanto de forma indireta, no qual o vírus permanece ativo fora do hospedeiro, em objetos ou em superfícies, oferecendo ainda o risco de infecção [3].

O processo de esterilização se consiste na destruição ou eliminação total dos organismos vivos presentes em um meio, ou de maneira convencional, até

que estes sejam reduzidos a 0,0001% da população inicial, e se faz essencial para a contenção da transmissão indireta de um vírus. Contudo, existe um número limitado de técnicas capazes de esterilizar um objeto, tais como óxido de etileno, calor seco, calor úmido e radiação de alta energia (γ) por exemplo. [13].

Enquanto isso, processos de desinfecção, também se consistem na inativação de microorganismos. Porém, neste processo, os microorganismos não são reduzidos a frações tão pequenas quanto nos processos de esterilização. Ainda assim, a desinfecção de objetos e superfícies se faz essencial e podem auxiliar na contenção da transmissão indireta de um vírus [13].

Nesse cenário, a utilização de lâmpadas UV-C, com comprimentos de onda de 254 nm, também chamadas de UVGI (radiação ultravioleta germicida), se apresenta como um método com capacidade de inativar microorganismos, apresentando vantagens de não utilizar agentes tóxicos, e não deixar vestígios físicos ou subprodutos no local de aplicação [1,14].

Durante o processo de desinfecção por radiação UV-C, os microorganismos são sujeitos a uma dose de exposição (D), que é uma função da Irradiância (IR) pelo tempo de exposição (E_t), como apresentado na Equação 3.3, em que a dose é dada em $J.m^{-2}$, o tempo de exposição em segundos e a Irradiância em $W.m^{-2}$.

$$D = E_t \cdot IR \quad (3.3)$$

Existem diferentes indicadores utilizados para a representação da taxa de desinfecção ou taxa de inativação dos microorganismos, sendo representados por D com um subíndice da porcentagem de microorganismos inativados ou também pelo sistema de representação log. Por exemplo, a representação D_{90} , é equivalente à $1\log$, e indica que 90% dos microorganismos foram inativados. A representação D_{99} , é equivalente à $2\log$, e indica que 99% dos microorganismos foram inativados, enquanto a representação $D_{99,9}$, é equivalente à $3\log$ e indica que 99,9% dos microorganismos foram inativados [3].

A seguir, serão apresentados alguns artigos encontrados na literatura, que reportam a inativação de diferentes tipos de microorganismos por radiação UV-C, assim como a utilização da radiação UV-C para desinfecção de objetos.

Coohill e colaboradores e Rose e O'Connell realizaram um levantamento de dados onde a radiação UV-C se mostra eficiente para a inativação de vários vírus e bacterias [15,16]. Numa abogadem na mesma área, Green e colaboradores utilizaram lâmpadas de radiação UV-C para redução de microorganismos *Escherichia coli* e *Listeria monocytogenes* em frutas e verduras e concluíram que esta técnica também pode substituir outros métodos de lavagem utilizados para desinfecção [17].

O SARS-CoV-2, vírus causador da Covid-19, também foi alvo da pesquisa de diversos estudos em relação à sua resistência à radiação UV-C. Gidari e colaboradores acompanharam o tempo de sobrevivência dos vírus SARS-CoV-2 em várias superfícies, assim como sua inativação por radiação UV-C e concluíram que doses de 25 mJ.cm^{-2} são capazes de inativar 99,99% do vírus. Ainda, os autores concluíram que doses mais elevadas podem ser necessárias para inativar o vírus em superfícies de aço ou plástico [2]. Com o mesmo foco, Sabino e colaboradores relataram que doses de 32 mJ.cm^{-2} têm a capacidade de inativar 99,99% do vírus e doses de 100 mJ.cm^{-2} e com tempo de exposição de 50 s podem fazer com que a eficácia chegue à 99,999% [18].

Coohill e colaboradores tratam como abrangentes o uso de radiação UV-C para a inativação de bacterias por fatores de disponibilidade da fonte de radiação e por esse comprimento de onda estar próximo ao pico de absorção do DNA. Em seu trabalho, os autores fizeram uma ressalva de que deve haver cuidado com os tempos de irradiação calculados nos estudos para a inativação dos microorganismos, uma vez que tais cálculos são obtidos em soluções diluídas, onde todos os microorganismos estão expostos à mesma quantidade de radiação, enquanto que podem haver casos em que a inativação necessite de um tempo maior pelo fato dos microorganismos se encontrarem em regiões de menor intensidade de radiação ou até mesmo por se apresentarem em aglomerados nos quais os microorganismos das camadas mais inferiores recebem uma menor dose de radiação [15].

A técnica de desinfecção por radiação UV-C é estudada e demonstra eficácia para aplicações concentradas principalmente na área médica, mas sua utilização em aplicações fora do ambiente hospitalar também pode ser considerada. Paralelamente, também surgiram equipamentos que visam a desinfecção de objetos ou até mesmo ambientes maiores como salas de hospitais ou ambulâncias, tais como ilustrado na Figura 3.3. Entretanto, os efeitos de degradação nos materiais poliméricos que estão sendo submetidos a esse tipo de radiação não foram completamente avaliados, e podem acarretar na falha imprevista desses materiais.



Figura 3.3 Sistemas de desinfecção por radiação UV-C [4–6]

Entre os materiais poliméricos com aplicação na área médica, existem alguns como polietileno, polipropileno e policarbonato, que são utilizados em uma ampla gama de produtos de aplicações gerais, e estariam mais propícios a serem esterilizados. Outros polímeros como o poli(ácido láctico) (PLA) e alguns polímeros de engenharia são utilizados em outras aplicações específicas [8]. Devido ao grande volume de produtos médicos fabricados, o polipropileno foi escolhido para ser investigado em relação à degradação e estabilização UV-C.

3.2 POLIPROPILENO

O Polipropileno (PP) é um polímero termoplástico obtido a partir da polimerização do monômero propeno. Sua estrutura química é composta por uma cadeia saturada de carbonos, no qual cada mero possui um carbono secundário e um carbono terciário, além de um grupo lateral metila, como indicado na Figura 3.4 [10].

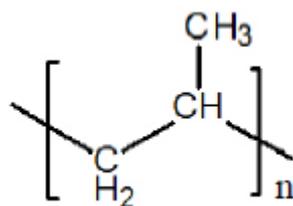


Figura 3.4 Estrutura química do PP [10]

A forma como os grupos laterais metila das unidades de repetição estão dispostos espacialmente, pode resultar em diferentes configurações do polipropileno, podendo ser: (i) isotática, no qual todos os grupos laterais estão dispostos para um mesmo lado, com referência ao plano formado pela cadeia principal; (ii) sindiotática, no qual dois grupos sequenciais estão dispostos em lados alternados, ou; (iii) atática, no qual não há nenhuma ordenação quanto à disposição dos grupos laterais [10].

A configuração isotática é predominante no PP comercial, pois é mais atrativa do ponto de vista de propriedades, possuindo cristalinidade de aproximadamente 60%, temperatura de transição vítrea normalmente entre -20 e 0°C e temperatura de fusão entre 160 e 166°C. Sua produção passou a ser comercialmente viável a partir do desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta, em 1950, que conferem estereorregularidade ao produto [19].

Do ponto de vista dos processos de polimerização, o processo spheripol é um dos mais utilizados atualmente para a polimerização do PP, sendo este realizado em fase líquida e apresentando vantagens de possibilidade de operação em altas concentrações de monômero e polímero, sem a necessidade

de uma etapa de recuperação de solvente, e operação em condições brandas de temperatura e pressão [19].

O polipropileno apresenta baixa densidade, resistência química, transparência (dependendo de sua espessura e presença de nucleantes) e, dentro das aplicações da área médica, o PP pode ser utilizado na fabricação de seringas, cateteres, frascos, dialisadores, malhas cirúrgicas, equipamentos de respiração, tubos de ensaios, pipetas e em alguns casos também é utilizado em botas, cortinas e envoltórios na forma de tecido não tecido [8,20,21].

Como processos de transformação ou mesmo de desinfecção e esterilização podem conduzir a processos degradativos do PP, os tópicos a seguir abordarão os principais aspectos relacionados aos tipos de degradação e estabilização.

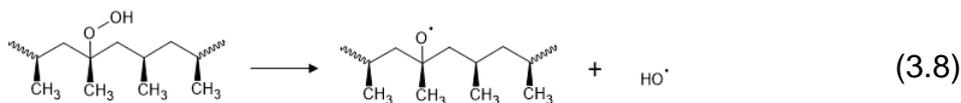
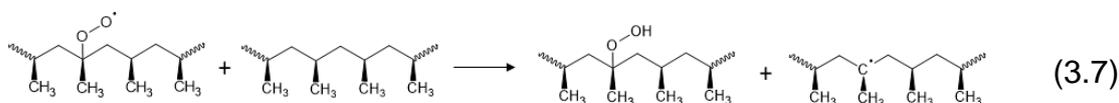
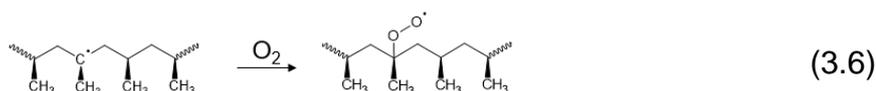
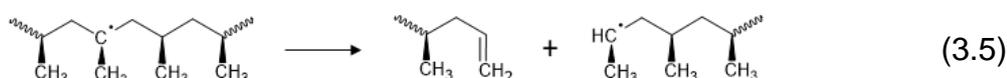
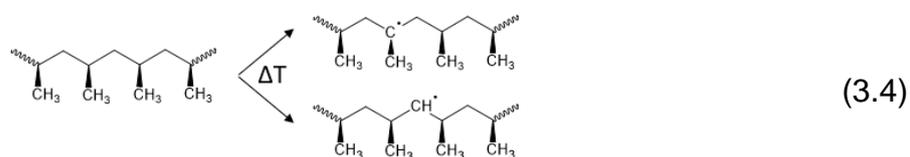
3.3 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO

A degradação de um material polimérico pode ser entendida como qualquer alteração na estrutura química que altere as propriedades, características ou qualidades de interesse do material, tais como resistência mecânica, flexibilidade, transparência, etc. A degradação é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares, como por exemplo despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas [7].

Em alguns casos, a degradação é um processo requerido, como por exemplo, no processo de biodegradação, que visa a transformação das longas cadeias poliméricas em CO₂, reduzindo assim os resíduos gerados após a vida útil dos polímeros. No entanto, quando a degradação ocorre durante o processamento ou uso do material, esta é indesejada, pois pode causar falhas ou inutilização do material, diminuindo seu tempo de vida útil. O início dessas reações pode ocorrer por iniciação térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou *stress-cracking*. Porém, a primeira etapa sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente [7].

3.3.1 Degradação termo-oxidativa

Durante o processamento, a exposição do material a altas temperaturas e forças cisalhantes favorecem o rompimento das ligações covalentes que, na maioria dos casos acontece de forma homolítica, gerando radicais livres de grupo alquil. O processo de degradação, porém, não acontece a partir de uma única reação, mas sim de uma sequência de reações em cadeia, que envolvem iniciação, propagação e terminação do processo. As equações de 3.4 a 3.11 apresentam um esquema de prováveis reações degradativas do material, em presença ou ausência de oxigênio.



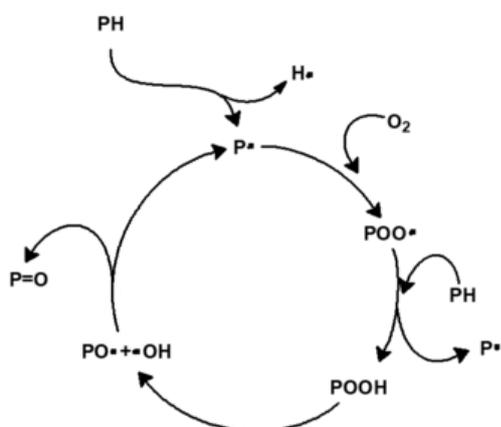


Figura 3.5 Ciclo auto-oxidativo de degradação polimérica [7]

Nessa etapa, radicais alquila ($P\cdot$) podem reagir com o oxigênio, formando radicais peróxido ($POO\cdot$) (Equação 3.6). Os radicais peróxido interagem então com outras cadeias poliméricas, abstraindo um hidrogênio delas, para que ocorra a estabilização do radical. Como resultado, têm-se a formação de macromoléculas com grupos hidroperóxido ($POOH$) e um novo radical livre em uma molécula polimérica (Equação 3.7) [11].

A ligação O-O dos hidroperóxidos tem baixa energia de ligação e é extremamente susceptível à quebra homolítica, mesmo à temperatura ambiente. Como consequência, são originados radicais alcoxila ($PO\cdot$) e radicais hidroxila ($OH\cdot$) (Equação 3.8) [11].

Radicais alcoxila terciários são instáveis e possuem tendência a sofrer cisão- β , com a formação de uma macromolécula com um grupo cetona e uma macromolécula com um radical livre (Equação 3.9), enquanto, radicais alcoxila primários e secundários são mais estáveis e também mais reativos e possuem tendência a extrair hidrogênios das cadeias poliméricas, novamente com a geração de novos radicais livres [11].

As abstrações de hidrogênios das cadeias poliméricas são dependentes da energia de ligação. Hidrogênios ligados à carbonos terciários são abstraídos com mais facilidade que hidrogênios ligados à carbonos secundários. Além disso, impurezas metálicas presentes no polímero também podem acelerar a reação de decomposição dos hidroperóxidos [7].

Por fim, a terminação ou interrupção das reações de degradação pode ocorrer a partir da recombinação de dois radicais livres de quaisquer espécies (Equações 3.10 e 3.11), em que a concentração de oxigênio presente no meio vai controlar a quantidade de cada espécie, e conseqüentemente os produtos da recombinação. Para baixas concentrações de oxigênio, a concentração de radicais peroxil é baixa e a terminação ocorre, predominantemente, pela recombinação dos outros radicais. Já para altas concentrações de oxigênio, a concentração de radicais alcoxil será alta e a terminação ocorre pela recombinação desses radicais, resultando na formação de carbonilas e hidroxilas nas cadeias poliméricas [11].

O polipropileno apresenta um carbono terciário em seu mero, e, como a ligação C-H de carbono terciário apresenta menor energia de ligação comparada à mesma ligação para carbonos primários e secundários, o H é o mais susceptível a ser abstraído. Conseqüentemente, este tende à formação de radicais peroxil e alcoxil terciários, que, como mencionados anteriormente são propícios à cisão- β , resultando em redução da massa molar do polímero [11].

Na literatura, há um amplo número de estudos envolvendo os mecanismos das reações de degradação para o polipropileno, assim como as propriedades e características resultantes do PP com a evolução do processo. A degradação do PP normalmente envolve redução de massa molar média e estreitamento de distribuição de massa molar, devido às reações de cisão- β envolvidas no processo. Além disso, a degradação do PP afeta propriedades sob pequena deformação (tensão de escoamento e módulo elástico), e de modo mais significativo a redução no alongamento a ruptura. Ainda são relatados formação de grupos carbonilas, mudança na coloração, diminuição da temperatura de fusão e mudanças de propriedades de superfície, essa última, relacionada principalmente a processos de degradação foto-oxidativa [22–26].

Dessa forma, diferentes métodos podem ser utilizados para acompanhar a degradação do polipropileno, tais como espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ensaios mecânicos, sistemas de medida colorimétricas, microscopia eletrônica de varredura, medidas reológicas por índice de fluidez ou reometria de placas paralelas e técnicas de medição de massa molar.

3.3.2 Degradação foto-oxidativa

O início das reações de degradação também pode ter origem fotoquímica. A priori, para que aconteça uma reação de degradação fotoquímica há a necessidade de um fóton incidir no material e que esse fóton seja absorvido por este [27].

Grupos que têm capacidade de absorver tais fótons são chamados de cromóforos. Se estes fizerem parte da estrutura polimérica, serão chamados de cromóforos intrínsecos, enquanto, se fizerem parte de uma variação da estrutura original do polímero ou da composição do material polimérico principal com aditivos, serão chamados de cromóforos extrínsecos [26].

Os cromóforos extrínsecos absorvem a energia e a transferem para determinadas ligações do polímero que podem ser rompidas, ou gerar radicais livres que atuam no processo de degradação, que, na presença de oxigênio, desencadeiam o processo autocatalítico conforme apresentado anteriormente pelas equações de 3.4 a 3.11. Como exemplos de grupos cromóforos extrínsecos, podem ser citados alguns aditivos, monômeros residuais, resíduos de catalisadores, compostos aromáticos, além de carbonilas, duplas ligações e hidroperóxidos que podem estar presentes no material, tanto intrinsecamente como devido a outros processos de degradação que o material já tenha sido submetido, como térmico ou termomecânico em presença de oxigênio. Concentrações mínimas de grupos cromóforos podem ser suficientes para disparar o ciclo de foto-oxidação [26].

A representação das transições eletrônicas ocorridas durante o processo de absorção e emissão do fóton é feita na Figura 3.6. Quando um fóton é absorvido, os elétrons da molécula que estavam inicialmente no estado fundamental (representada por S_0), são excitados para níveis de energia mais elevados ($S_1, S_2, S_3...S_n$), denominadas de estado singleto ou estado excitado. Nesses estados os elétrons ainda continuam emparelhados [28].

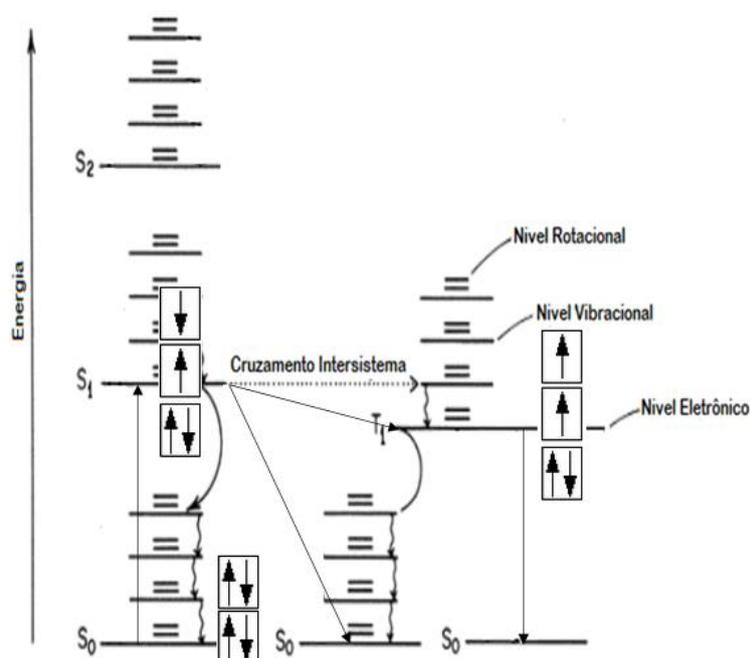


Figura 3.6 Processos de transição eletrônica durante emissão e absorção de fótons (Adaptado de [28])

Um elétron em um nível de estado excitado superior (S_2 por exemplo) pode, por conversão interna, passar a um nível excitado de menor energia (S_1 por exemplo). A taxa de conversão interna de estados excitados superiores para inferiores é muito alta, e dessa forma as próximas reações ocorrerão sempre a partir do estado excitado S_1 [11,27].

A partir do estado excitado S_1 então, duas rotas são possíveis. Em um primeiro caso, os elétrons do estado excitado S_1 podem voltar ao seu estado fundamental S_0 de forma radiativa, com a liberação de fótons (fluorescência), ou não radiativa, com liberação de energia na forma de calor. No outro caso, os elétrons do estado excitado S_1 podem decair por perda de energia pelo cruzamento intersistema e atingir o estado tripleto (representado por T_1). A transição direta do estado fundamental para o estado tripleto não pode ocorrer pelo princípio de exclusão de Pauli, e a formação de estados tripletos de níveis superiores ($T_2, T_3...T_n$) são possíveis apenas quando há a absorção de um novo fóton por uma molécula que já está no estado tripleto [27].

Por fim, estados tripletos podem voltar ao estado fundamental (S_0), através da liberação de fótons (fosforescência) ou por liberação de calor [27].

Processos radiativos e não radiativos tem tempos de vidas bem diferentes. O tempo de vida dos processos envolvidos estão apresentados na Tabela 3.3. O tempo de um estado singlete varia entre 10^{-6} e 10^{-15} s, enquanto o tempo de vida de um estado tripleto varia entre 10^{-3} e 10^2 s. Isso explica o fato de a emissão de luz no processo de fluorescência ser mais rápido comparado à fosforescência, no qual a emissão de luz continua mesmo depois da excitação ter sido interrompida.

Tabela 3.3 Processos fotoquímicos e tempo de vida das espécies reagentes [27].

Etapa	Processo	Tempo de vida (s)
Excitação	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	10^{-15}
Conversão Interna	$S_1 \rightarrow S_0 + \Delta$	$10^{-14} - 10^{-11}$
Emissão Fluorescente	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	$10^{-11} - 10^{-6}$
Cruzamento Intersistema	$S_1 \rightarrow T_1 + \Delta$	$10^{-11} - 10^{-8}$
Conversão Intersistema	$T_1 \rightarrow T_0 + \Delta$	$10^{-14} - 10^{-11}$
Emissão Fosforescente	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	$10^{-3} - 10^2$

Além disso, o estado tripleto é muito reativo, visto que é um estado com 2 elétrons desemparelhados de maior energia e com maior distância interatômica em relação ao estado fundamental. Isso favorece uma quebra de ligação homolítica, levando à formação de dois radicais livres. Combinados com outros fatores, esses radicais livres vão promover a degradação do polímero [7].

A profundidade da penetração da luz depende do comprimento de onda, mas é ordem de micrômetros para a faixa do ultravioleta. Quando se tem a formação de um radical livre, seja este formado por um cromóforo intrínseco ou extrínseco, têm-se o início das reações de degradação dos polímeros, havendo a formação de grupos cetonas, ácidos carboxílicos ou aldeídos [7].

Grupos carbonilas formados no processo de degradação do PP são cromóforos, e são uma das fontes principais de absorção de luz UV e responsáveis pelas reações de fotoiniciação. As reações de fotoiniciação a partir de grupos carbonilas (Figura 3.7) são chamadas Reações de Norrish. Elas podem ser do tipo I, na qual acontece cisão- α por clivagem homolítica da ligação

entre o grupo carbonila e o carbono adjacente (carbono α) ou do Tipo II, na qual acontece cisão- β por abstração do hidrogênio do terceiro carbono da cadeia principal (carbono γ). Também é possível que aconteça cisão devido à abstração de um hidrogênio do carbono β , resultando na formação de aldeídos.

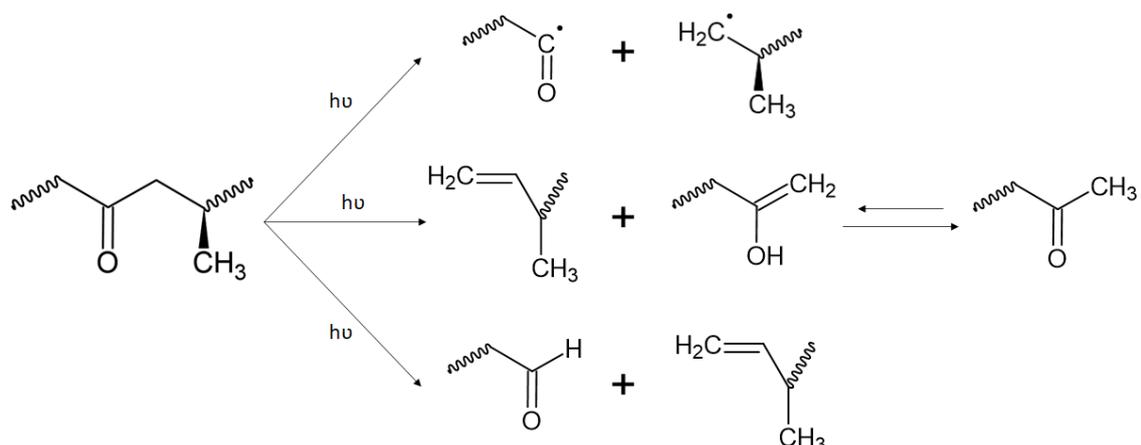


Figura 3.7 Reações de Norrish (Adaptado de [27])

Quaisquer outros grupos que estejam presentes no material, incluindo grupos gerados durante o próprio processo degradativo, podem acarretar no início ou aceleração do processo de fotodegradação. Dessa maneira, se faz essencial a utilização de um adequado sistema de estabilização, uma vez que estes também podem atuar como receptores de fótons se possuírem energia de ligação igual a energia associada ao comprimento de onda incidente.

3.3.3 Fotodegradação por UV-C

Quinze tipos diferentes de polímeros expostos à radiação UV-C foram analisados por Kauffman e Wolf, para os quais foram variados Irradiância (entre 1.000 e 11.000 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) e tempo de exposição. Os autores relataram que nos níveis iniciais de radiação são formadas fissuras na superfície das amostras e que, dosagens maiores, resultam na formação de buracos da ordem de micrômetros [29].

Foi constatado também que a taxa de formação dos buracos formados acontece de maneira linear com o tempo e que as mudanças são decorrentes apenas da energia total de radiação, independente se esta é conduzida em

menor irradiância e maior tempo, ou em maior irradiância e menor tempo. Por fim, os autores relataram que o Nylon foi o material que apresentou menor taxa de formação de crateras, enquanto polipropileno, polietileno de alta densidade e poliacetal foram os polímeros que apresentaram taxas mais elevadas de formação de buracos e, portanto, não são recomendados a serem expostos a esse tipo de radiação dependendo das condições de exposição (dosagem) [29].

O efeito da exposição de fibras de polipropileno à radiação UV-C também foi analisado por Aslanzadeh e Kish. Os autores citam que o material era estabilizado apenas com aditivos antioxidantes primários e livres de aditivos fotoestabilizantes. No estudo, foram utilizadas lâmpadas de 30 W de potência, e as amostras foram dispostas a uma distância de 35 cm das lâmpadas. Os tempos de ensaio variaram entre 0 e 642h [30].

As análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) evidenciam a formação de grupos carbonila e hidroxila. A taxa de formação de ambos os grupos acontece de maneira lenta nas primeiras horas de ensaio e após 115 h de exposição acontece de maneira mais acelerada. Os autores relatam que esse efeito está relacionado ao consumo dos estabilizantes fenólicos presentes no PP. Os autores também constatam por análises de difração de Raios X que não ocorrem mudanças de cristalinidade em longo alcance, mas que não têm informações sobre alterações em curto alcance, já que essa técnica não possui sensibilidade para isso [30].

Foram constatados também redução no alongamento de ruptura das fibras e o aparecimento de fissuras superficiais após 165 h de irradiação. Por fim, os autores indicam que as alterações químicas, físicas e morfológicas são semelhantes àquelas ocasionadas pelas radiações UV-A e UV-B, mas que, tais comprimentos onda maiores não possuem capacidade para quebra da ligação PO-H e POO-H, enquanto a radiação UV-C propicia a quebra dessas ligações, resultando em maior concentração de radicais livres, e, conseqüentemente em maiores níveis de degradação em menores tempos de exposição [30].

Kaczmarek e colaboradores utilizaram 10 horas de radiação UV-C (equivalente à dosagem total de $25,2 \text{ KJ.cm}^{-2}$) em compostos de polipropileno e celulose com a finalidade de aumentar a taxa de deterioração em solo do

material. Os autores relataram que não houve aumento significativo da taxa, porém a radiação ocasionou diminuição no alongamento na ruptura e análises de FTIR indicam o aparecimento de grupos carbonilas. Os autores também relataram que não houve alterações nas superfícies analisadas por MEV do PP e da celulose separadamente, porém para os compósitos foram formadas fissuras na superfície [31].

Alariqi e colaboradores estudaram o efeito de diferentes métodos de desinfecção e esterilização (radiação UV-C, radiação gama e autoclavagem), também em relação à biodegradabilidade pós-consumo de produtos submetidos a tais métodos, em condições de compostagem [32].

Em análises de FTIR, os autores relataram a formação de grupos γ -lactonas em 1785 cm^{-1} , ácidos carboxílicos em 1712 cm^{-1} , ésteres em 1740 cm^{-1} e perácidos em 1750 cm^{-1} . Além disso, a banda de 1685 cm^{-1} foi atribuída a cetonas insaturadas ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$). Outros resultados também evidenciaram a diminuição da viscosidade intrínseca, alongamento na ruptura e formação de fissuras na superfície. Os autores relataram que a radiação gama atuou de forma mais deletéria para as propriedades dos materiais. Contudo, amostras dos materiais submetidos à radiação UV-C apresentaram perdas de propriedades significativas [32].

Teska e colaboradores também avaliaram os efeitos causados em diferentes materiais expostos a radiação UV-C por 6,4 horas (equivalente a uma dosagem de $28,8\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) em relação à diferentes técnicas de superfície que podem ser utilizadas para medir os efeitos da degradação. Foram utilizadas técnicas de FTIR, ângulo de contato, colorimetria, rugosidade por escaneamento confocal a laser e dureza. Para o polipropileno, foram relatados diminuição de ângulo de contato e dureza e ligeiro aumento da rugosidade superficial. Além disso, não foram relatadas mudanças na coloração para o PP [33].

Também existem estudos em relação a outros tipos de materiais. Kowalonek e colaboradores avaliaram o efeito de 180 minutos de radiação UV-C na superfície de filmes de blendas de poli (ácido láctico) e poliácrlato. Foi verificado que os filmes submetidos a este tipo de radiação apresentaram aumento de rugosidade com a exposição [34].

Farhadinejad e colaboradores avaliaram o efeito da radiação UV-C por 65 dias em isoladores elétricos de borracha de silicone e verificaram que, após a exposição à radiação, estes apresentaram erosões na superfície, perda de hidrofobicidade, diminuição da temperatura de decomposição térmica e aumento da corrente de fuga (característica indesejada ao material) [35].

Lindsley e colaboradores investigaram a influência da dose de radiação em diferentes modelos de máscaras protetoras de polipropileno, com doses de até 2.360 J.cm^{-2} . Os resultados indicaram redução no alongamento na ruptura do material, mas pouca interferência em relação à resistência mecânica e penetração de partículas nas máscaras após a irradiação [36].

Pode-se perceber, que os artigos presentes na literatura que contemplam a radiação na região do UV-C, estão na área médica, voltados para inativação de microorganismos. Poucos são os artigos voltados para a área de materiais, principalmente quando comparados à quantidade de artigos que abordam fotodegradação por UV-A e UV-B. Isso pode ser do fato que a fonte de radiação principal para iniciação das reações de foto-oxidação é advinda da luz solar, e como mencionado anteriormente, os comprimentos de onda na faixa do UV-C são filtrados antes de chegar ao solo.

Ainda, os artigos que abordam uso de radiação UV-C na área de materiais, em maioria, abordam comparativamente diferentes materiais expostos a uma certa irradiância ou comparam a eficácia de diferentes técnicas quanto à identificação dos níveis de degradação. São mais raros ainda, artigos que tratam dos efeitos de estabilizantes para esse tipo de degradação.

3.4 PROCESSOS DE ESTABILIZAÇÃO

3.4.1 Antioxidantes primários

Antioxidantes primários, também chamados de estabilizantes primários, são aditivos que atuam de modo a desativar os radicais livres. Esses estabilizantes podem reagir com os radicais livres por adição, transferência de elétrons, ou, mais frequentemente, por transferência de hidrogênio [7].

Com a presença do estabilizante no sistema, a transferência de hidrogênios para o radical livre pode acontecer tanto a partir de uma molécula

polimérica (Equação 3.12(3.12), quanto a partir do antioxidante (Equação 3.13). Dessa maneira, a constante de reação K_2 deve ser maior que a constante de reação K_1 para que a estabilização aconteça de maneira eficiente. Após a doação do hidrogênio pelo estabilizante, ainda há a possibilidade de que o radical livre formado abstraia um hidrogênio de alguma molécula polimérica (Equação 3.14), o que resultaria em um efeito reverso de estabilização, portanto a constante K_2 deve ser muito maior que a constante K_3 , de modo a impedir a reação reversa.



Os estabilizantes mais comuns dessa categoria são fenóis estericamente impedidos, que possuem radicais nas posições *orto*, *orto'* e *para*. Os radicais na posição *orto* e *orto'* são geralmente grupos terc-butila e têm como função a proteção e estabilidade do radical fenoxil. Já os grupos substituintes da região *para*, controlam compatibilidade do estabilizante com o polímero, coeficiente de difusão e estabilidade do aditivo em altas temperaturas, permitindo aplicação em processamento. Aminas secundárias e hidroxilaminas também têm capacidade de exercer tal função [7].

3.4.2 Antioxidantes secundários

Antioxidantes secundários são tratados como decompositores de hidroperóxidos. A atuação deles não inibe a degradação, porém atuam de forma a evitar a propagação das reações, uma vez que hidroperóxidos são pouco estáveis e tendem a formar novos radicais livres. Os decompositores de hidroperóxidos mais comuns são a base de fosfitos [11].

O mecanismo de atuação desse tipo de antioxidante é apresentado na Figura 3.8, no qual fosfitos podem reagir com hidroperóxidos reduzindo-os a álcool que são menos reativos e termodinamicamente mais estáveis. Também é possível que ocorra a redução de radicais peroxil e alcoxil a radicais alcoxil e alquil respectivamente.

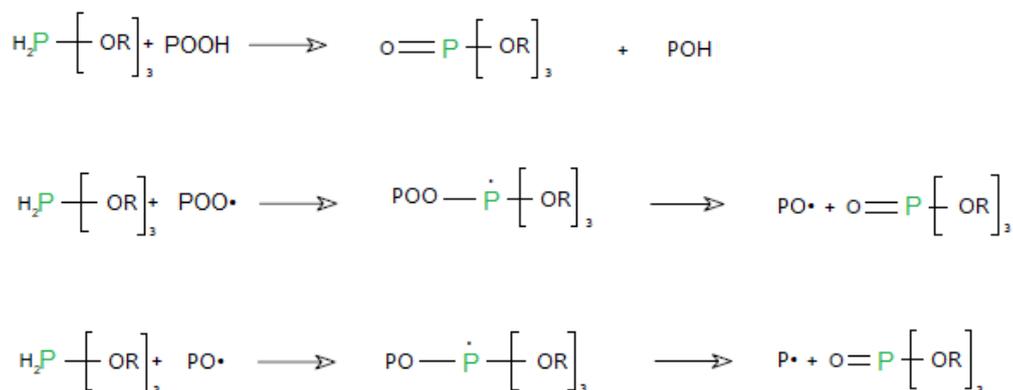


Figura 3.8 Mecanismo de atuação dos antioxidantes secundários [11]

3.4.3 Capturadores de radicais livres

Também é possível minimizar as reações de degradação através da captura dos radicais livres formados no meio. Os radicais capturados geralmente são os radicais oxigenados ($\text{PO}\cdot$ e $\text{POO}\cdot$), pois a cinética da reação de conversão de um radical alquil em um radical alcoxil é extremamente rápida em presença de oxigênio. Aminas estericamente impedidas e antioxidantes primários podem agir capturando radicais livres [11]. Por fim, A Figura 3.9 representa a atuação de cada um dos tipos de estabilizantes de forma a inibir o ciclo autocatalítico de degradação dos polímeros.

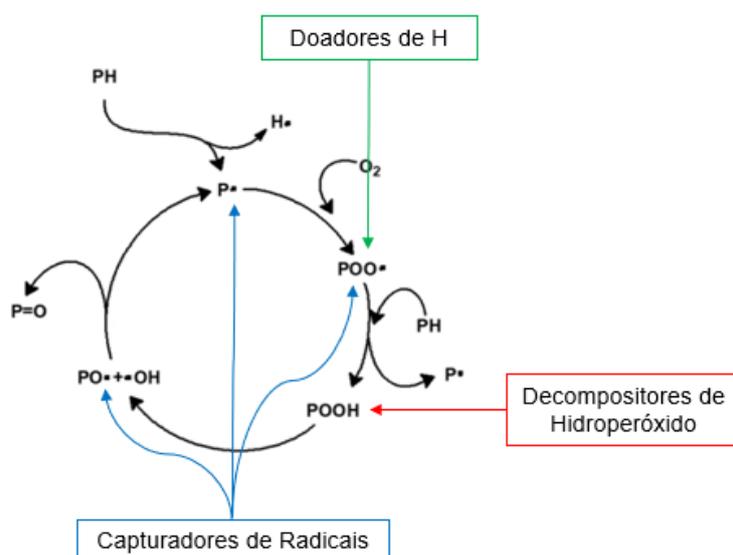


Figura 3.9 Atuação dos estabilizantes no ciclo autocatalítico de degradação (Adaptado de [7])

3.4.4 Fotoestabilizantes

Além dos estabilizantes já citados anteriormente que atuam de forma a inibir e retardar o ciclo auto-oxidativo de degradação, existem mais quatro alternativas voltadas para a estabilização da degradação de origem fotoquímica e são elas: absorvedores de UV, filtros ou agentes de ocultação, dissipadores de estado excitado e HALS.

Os Absorvedores de UV são aditivos que atuam absorvendo a energia da radiação incidente no material em determinada região do espectro, competindo com a absorção do material e grupos cromóforos presentes nele, porém, dissipando-a na forma de calor, sem a geração de radicais livres, e evitando que parte da radiação seja absorvida pelo polímero. Para isso, esse tipo de aditivo deve estar presente nas regiões em que a radiação é incidente no material, além de possuírem capacidade para absorver tais comprimentos de onda. Hidroxibenzofenonas, hidroxibenzotriazóis e hidroxifeniltriazinas são os principais tipos de absorvedores de UV. As mudanças de estruturas ocorridas durante o mecanismo de atuação para a classe de hidroxifeniltriazinas é apresentados na Figura 3.10 [7,11].

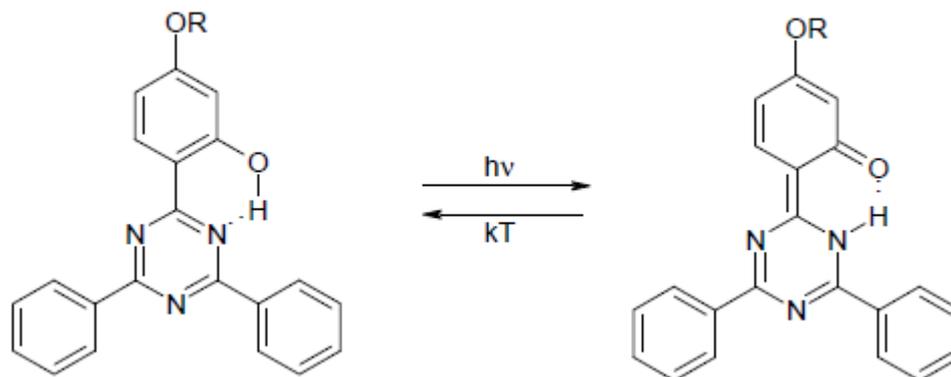


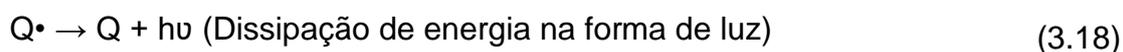
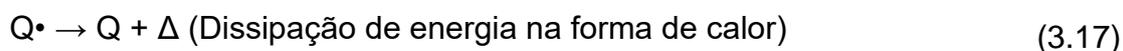
Figura 3.10 Mecanismo de atuação da 2-hidroxifeniltriazina [11]

Mudanças nas características químicas destes, como variações dos radicais representados por R são possíveis e podem ser utilizados para aumentar a massa molar e controlar a migração do aditivo através do produto, ou até mesmo alterar a faixa de absorção do espectro. Um fator essencial para se controlar a eficiência do absorvedor de UV é o tempo necessário para que este volte ao estado fundamental, uma vez que ele só é capaz de atuar como estabilizante enquanto estiver no seu estado fundamental. Sendo assim, além de absorverem a luz UV, os aditivos dessa classe também precisam ser estáveis, e devem apresentar um tempo de regeneração ao estado fundamental relativamente curto (ou seja, um elevado coeficiente de extinção). [11]

Os filtros são aditivos que possuem o objetivo de impedir que a radiação de determinados comprimentos de onda chegue às cadeias poliméricas, atuando de forma a absorver ou espalhar a radiação incidente no material, e evitando assim que se iniciem as reações fotoquímicas. Para isso, os filtros precisam possuir um índice de refração muito maior que o polímero. Contudo, deve-se ter cautela na escolha do filtro, pois se este possuir metais, que transitam em um número de oxidação, podem atuar pró-oxidantes que catalisam a decomposição de hidroperóxidos. Além do fato de que a luz refletida por estes pode se concentrar em determinado ponto do material. Dióxido de titânio na forma rutilo e negro de fumo são exemplos de materiais usados como filtros [7].

Dissipadores de estado excitado, também conhecidos como *quenchers* são moléculas que possuem estados excitados de mais baixa energia que os

estados excitados localizados nos polímeros. Dessa forma, ocorre a transferência de energia do estado excitado do polímero para o *quencher*, impedindo a formação de radicais livres. O mecanismo de atuação está representado nas equações de 3.15(3.15 a 3.18, no qual P representa a molécula polimérica, Q o *quencher*, e • representa o estado excitado das moléculas. Diferentemente dos absorvedores de UV, o mecanismo de estabilização não envolve reações químicas da molécula, sendo este então um processo fotofísico e não fotoquímico. O retorno dos *quenchers* do estado excitado para o estado fundamental pode ocorrer na forma de liberação de calor ou luz. Alguns tipos de absorvedores de UV também podem atuar como *quenchers* [7].



Por último, HALS (sigla para *Hindered Amine Light Stabilizer*) são, estabilizantes à luz a base de aminas estericamente impedidas. O mecanismo de atuação delas é parecido com o de captura de radicais dos antioxidantes primários, porém para se tornarem capazes de capturar os radicais livres, é necessário primeiro a ativação da molécula, que acontece na presença de luz e oxigênio. A combinação desses dois fatores proporciona a formação de um radical nitroxil, que tem a capacidade de capturar um radical de uma cadeia polimérica. Além disso, HALS possuem a capacidade de se regenerar a partir da interação com outro radical peroxila. A estrutura química base das HALS assim como o mecanismo proposto de atuação delas são apresentados na Figura 3.11 [11].

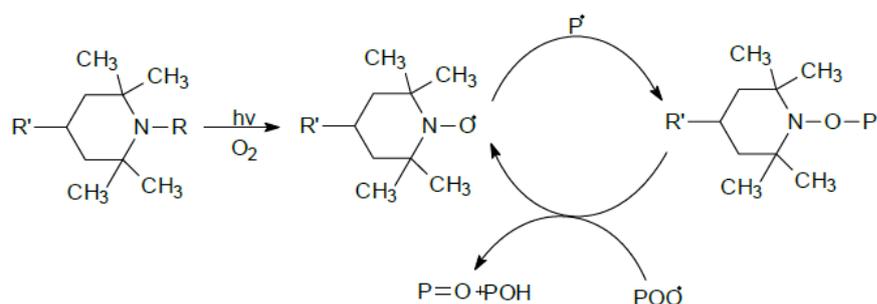


Figura 3.11 Mecanismo de atuação das HALS [11]

3.4.5 Amarelecimento causado por grupos fenólicos

A utilização de estabilizantes para minimizar os efeitos de degradação é uma solução conhecida e estudada desde o século passado, e estabilizantes fenólicos, em conjunto com decompositores de hidroperóxidos, são os mais utilizados comercialmente, pois apresentam boa compatibilidade com o polímero, baixa resistência à extração e capacidade de minimizar e retardar a degradação do material durante e depois de seu processamento [37,38].

Contudo, no processo de estabilização (apresentado na Figura 3.12) os estabilizantes fenólicos doam hidrogênios para os radicais livres formados, e, o elétron remanescente no estabilizante, se move para a posição *para* do anel, com a formação de uma quinona. Esse grupo absorve radiação na região do UV-Vis, resultando em um efeito de amarelecimento, e embora a manutenção das propriedades mecânicas seja importante, em muitas aplicações (principalmente em filmes) a alteração da coloração pode ser indesejável [39,40].

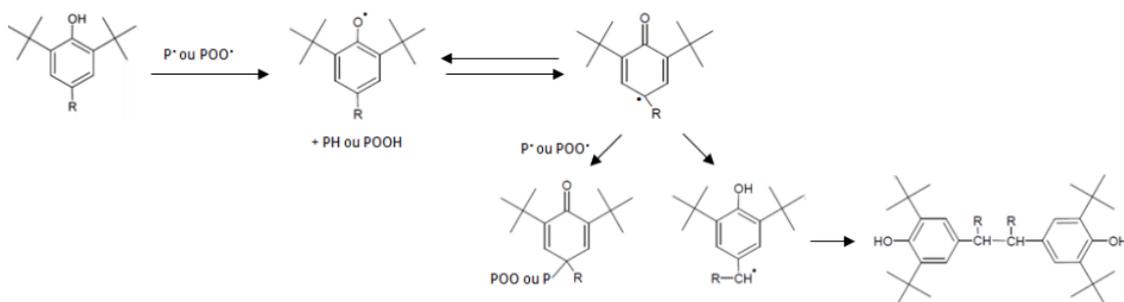


Figura 3.12 Mecanismo de estabilização de antioxidantes fenólicos (Adaptado de [7])

3.4.6 Estabilizantes a base de hidroxilaminas

Como alternativa de promover a estabilização sem alteração na coloração do polímero, algumas outras classes de aditivos livres de fenóis foram desenvolvidas. A classe de estabilizantes à base de hidroxilamina está entre estas, e o aditivo mais conhecido desta classe é a bis(octadecil) hidroxilamina, de nome comercial Irgastab FS 042. Sua estrutura química é composta por uma hidroxilamina ligada a duas cadeias alifáticas e lineares de 18 carbonos, como representado na Figura 3.13.

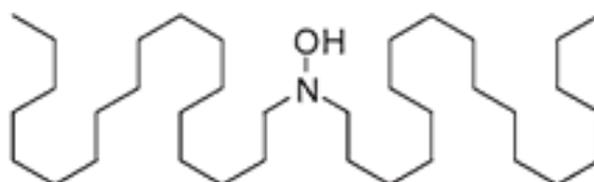


Figura 3.13 Estrutura do Irgastab FS 042

As hidroxilaminas, porém, são mencionadas na literatura como sendo aditivos com boa capacidade de estabilização de processamento em altas temperaturas e com baixa capacidade de estabilização de longo prazo, mas ainda não são completamente compreendidas, possuindo mais de uma hipótese para as reações de seu mecanismo de estabilização [41].

A primeira, e mais antiga, sugere que esse estabilizante pode atuar como doador de hidrogênios e capturador de radicais livres. Nesse mecanismo, representado na Figura 3.14 (a), ocorre a doação do hidrogênio lábil ligado ao oxigênio, transformando a hidroxilamina em um radical aminoxila. O aditivo teria capacidade ainda de doação de mais um hidrogênio, resultando na formação de um grupo nitrona em sua estrutura. Tal grupo, permite a captura de um radical livre presente no meio, que ficaria ligado em um dos carbonos adjacentes ao nitrogênio, resultando novamente na formação de um radical nitroxila. Desta maneira, o aditivo continuaria ativo, podendo atuar ainda capturando mais um radical, de forma que cada molécula teria capacidade para estabilizar de 4 a 7 radicais livres. Além disso, as hidroxilaminas ainda teriam atuação de

decompositor de hidroperóxidos, como representado na Figura 3.14 (b), transformando hidroperóxidos em água com a liberação de água [7,11,41,42].

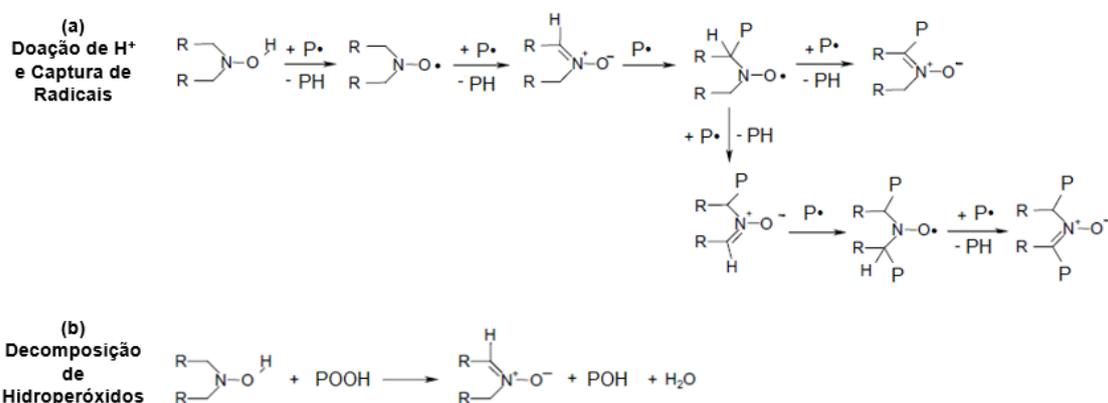


Figura 3.14 Mecanismo de estabilização inicialmente proposto para aditivos a base de hidroxilamina (Adaptado de [42])

A segunda proposição feita para esse tipo de aditivo, mostrado na Figura 3.15, sugere o mesmo tipo de atuação, como doador de hidrogênios e capturador de radicais livres, e da mesma forma até a formação do radical aminoxil. Porém, nesta etapa, ao invés da captura de um radical, é sugerido uma quebra da ligação C-N, após a qual a molécula continuaria ativa, tendo capacidade para doar mais um hidrogênio e capturar um radical livre. Dessa maneira, cada molécula de aditivo teria capacidade para estabilizar 3 radicais livres. Os autores desse trabalho utilizaram análises de espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (ESR) para caracterização das moléculas, e peróxido de dicumila como fonte de radicais livres. Os autores ainda relataram que o primeiro mecanismo proposto tinha a capacidade de captura de radicais teórica muito acima que a determinada na prática [43].

de hidroxilamina (Irgastab FS 042) foi sempre utilizado em conjunto com aminas estericamente impedidas (Chimassorb 944 LD) [45].

Os autores relataram que as amostras processadas na presença do Irgastab FS 042 apresentaram maior índice de fluidez. Os índices de amarelecimento foram medidos após as múltiplas extrusões e envelhecimento das amostras atmosfera de óxidos de nitrogênio (NO_x). Novamente as formulações aditivadas com hidroxilamina apresentaram melhor retenção de cor comparado com aditivos fenólicos [45].

Ensaio de tempo de oxidação induzida também foram realizados, porém, para este ensaio as hidroxilaminas não apresentaram bom desempenho, com um tempo de indução oxidativo de apenas 8 minutos contra 44 minutos da formulação contendo aditivos a base de fenóis e fosfito. Por fim, nesse trabalho também foram realizadas medidas de módulo elasticidade em filmes, porém, não houve diferença significativa no resultado considerando o desvio padrão [45].

Naskar e colaboradores avaliaram a influência de diferentes tipos de aditivos em relação ao efeito destes quanto a desativação de radicais livres formados em elastômeros termoplásticos durante o processo de vulcanização assim como a estabilização promovida por eles após o envelhecimento de PP/EPDM em temperatura de 140 °C. O Irgastab FS 042 foi um dos aditivos avaliados, utilizado sempre em conjunto com uma amina estericamente impedida (Chimassorb 944 LD) [46].

Análises de reômetro de torque e propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza) foram utilizadas para avaliar a interação dos aditivos com o iniciador. Os autores relataram que as formulações que continham os aditivos a base de hidroxilamina apresentaram boas propriedades mecânicas antes do envelhecimento e pouca interferência dos aditivos em relação à desativação dos iniciadores, com valores de torque próximo ao sistema sem estabilizantes [46].

Além disso, para as formulações contendo estabilizantes a base de hidroxilamina, o envelhecimento resultou na diminuição de resistência à tração e alongamento na ruptura respectivamente de 40 e 65% em relação aos valores medidos antes do envelhecimento, apresentando-se como segundo melhor

sistema de estabilização. Neste trabalho também foram avaliados a coloração dos materiais após o envelhecimento e as formulações a base de Irgastab FS 042 e Chimassorb 944 LD apresentaram a menor modificação de coloração [46].

Ainda existem relatos do uso de Irgastab FS 042 em polímeros além de poliolefinas, nos quais Tocháčěk e colaboradores testaram várias classes de aditivos para estabilização de poli(hidroxibutirato) (PHB) em múltiplas extrusões, porém todas as classes utilizadas, incluindo as que continham estabilizante a base de hidroxilamina, atuaram como pró-degradantes [47].

Por fim, existem dados comparativos do uso de aditivos a base de hidroxilaminas em patentes. A patente de código WO 2015/191195 A1 - *Polypropylene polymers having improved stability and methods for producing the same* - traz medidas de índice de fluidez para amostras submetidas a até 5 processos de peletização e medidas de colorimetria para amostras submetidas à atmosfera de óxidos de nitrogênio (NO_x). Os dados de índice de fluidez não são apresentados para todas as formulações contendo as hidroxilaminas, mas 500 ppm de Irgastab FS 042 se mostrou eficiente na estabilização de até 3 ciclos de granulação, enquanto que 1000 ppm de Irgastab FS 042 se mostrou eficiente até o 5º ciclo. Em relação as medidas colorimétricas, às formulações contendo estabilizantes a base de hidroxilamina apresentaram melhor retenção de cor comparadas as formulações com estabilizantes fenólicos [48].

Nesse sentido, pode-se perceber que o principal foco do Irgastab FS 042 é em relação a manutenção de cor do material, de modo a evitar a coloração amarelada proporcionada pelos produtos gerados no mecanismo de estabilização de antioxidantes fenólicos.

A partir das lacunas observadas na literatura em relação à estudos que contemplam a degradação por radiação UV-C, o presente trabalho tem como objetivo estudar e quantificar os níveis de degradação causados ao polipropileno a partir de uma fonte de radiação UV-C de lâmpada de mercúrio de baixa pressão, com comprimento de onda específico em 254 nm - comprimento de onda mais utilizado para desinfecção - em diferentes tempos de exposição.

Ainda, visa-se analisar a influência de dois sistemas de estabilização distintos (a base de fenóis e de hidroxilaminas), em relação à efetividade e

estabilidade destes, uma vez que aditivos fenólicos e seus subprodutos após ação como antioxidante podem apresentar grupos sujeitos a absorver radiação neste determinado comprimento de onda. Não foram encontrados registros na literatura que avaliassem o efeito desses antioxidantes em relação à fotodegradação na região do UV-C.

Para isso, primeiramente se fez necessário analisar e compreender a influência dos aditivos à base de hidroxilamina em relação ao processamento, pois mesmo existindo produtos comerciais, há uma falta de informações na literatura sobre este estabilizante. Além disso, sua utilização em conjunto com outros estabilizantes de processo também foi estudada, de modo que, pudessem ser minimizadas a formação de grupos cromóforos durante o processamento.

4 MATERIAIS

O polímero utilizado foi um polipropileno homopolímero de código DP 5000 SCPV, sem quaisquer aditivos, produzido pelo processo Spheripol e gentilmente cedido pela Braskem. Durante todas as etapas do projeto o material virgem e todas as formulações preparadas foram mantidos em freezer em temperatura de -20 °C para evitar degradação.

4.1 ADITIVOS

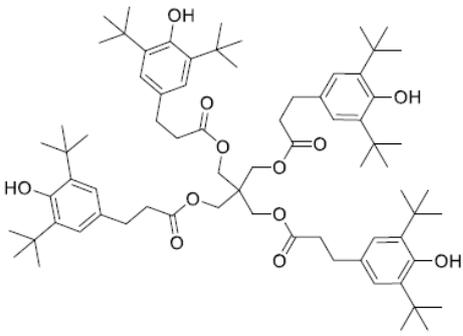
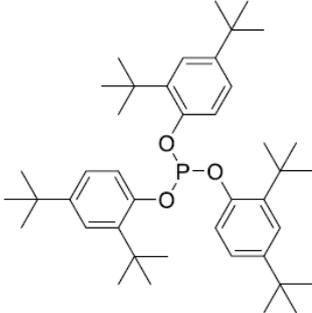
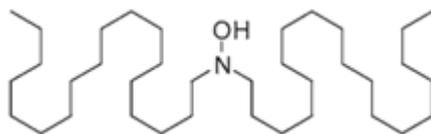
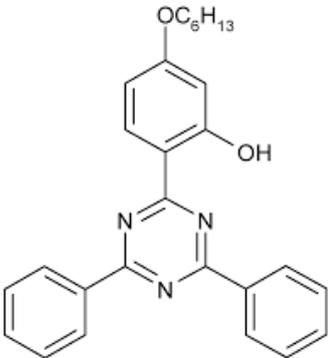
Para a estabilização do polipropileno foram utilizados quatro tipos de estabilizantes de classes distintas que são descritos na sequência. A Tabela 4.1 contém informações adicionais quanto a abreviação utilizada no trabalho e estrutura química. Todos os aditivos foram gentilmente cedidos pela BASF.

- Irganox 1010 (Pentaeritritol tetraquis [3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato]) – Antioxidante primário a base de fenol estericamente impedido.
- Irgafos 168 (Tris (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito) – Antioxidante secundário a base de fosfito.
- Irgastab FS 301 FF – Blenda na proporção 1:1 de Irgafos 168 e Irgastab FS 042 (bis(octadecil)hidroxilamina) – Doador de hidrogênio e capturador de radicais.
- Tinuvin 1577 (2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]-fenol) – Absorvedor de UV.

O Irgastab FS 301 FF foi utilizado devido à indisponibilidade comercial do Irgastab FS 042. A presença do antioxidante secundário na blenda foi levada em consideração no preparo das formulações.

O absorvedor de UV (Tinuvin 1577) foi escolhido para ser utilizado no estudo, pois sua faixa de absorção de radiação (Apresentado na Figura 4.1) contempla de maneira satisfatória os comprimentos de onda utilizados no trabalho, apesar de seu uso ser recomendado principalmente para poliéster para estabilização à radiação UV-A.

Tabela 4.1 Nome comercial (segundo a BASF), número CAS, abreviações utilizadas neste trabalho e estrutura química dos aditivos

Nome Comercial e Número CAS	Abreviação	Estrutura Química
Irganox 1010 (6683-19-8)	A1	
Irgafos 168 (31570-04-4)	P2	
Irgastab FS 042 (143925-92-2)	N1	
Tinuvin 1577 (147315-50-2)	UV1	

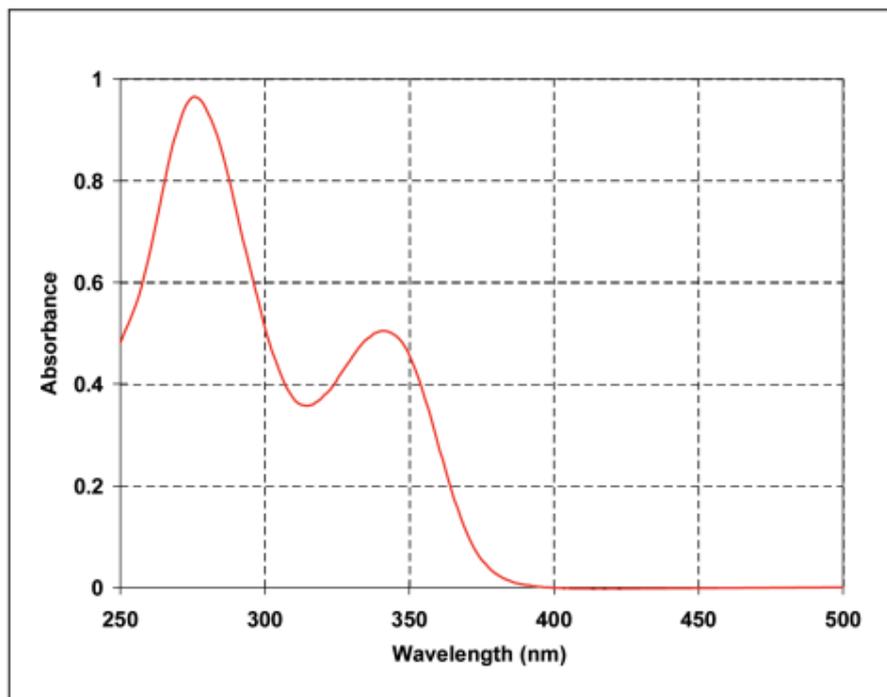


Figura 4.1 Faixa de absorção do Tinuvin 1577

5 MÉTODOS

O trabalho consistiu-se em duas etapas. A primeira etapa consistiu em avaliar sistemas de aditivação para processamento. Para tal, tanto a temperatura (200 e 240 °C) quanto a atmosfera (Ar e nitrogênio) foram variados.

A segunda etapa teve como objetivo avaliar os sistemas de aditivação para irradiação UV-C, com avaliação do desempenho dos aditivos e a influência destes quanto à degradação foto-oxidativa causada por radiação na faixa do UV-C. Um fluxograma representativo das variáveis investigadas, métodos e análises realizados são apresentados na Figura 5.1.

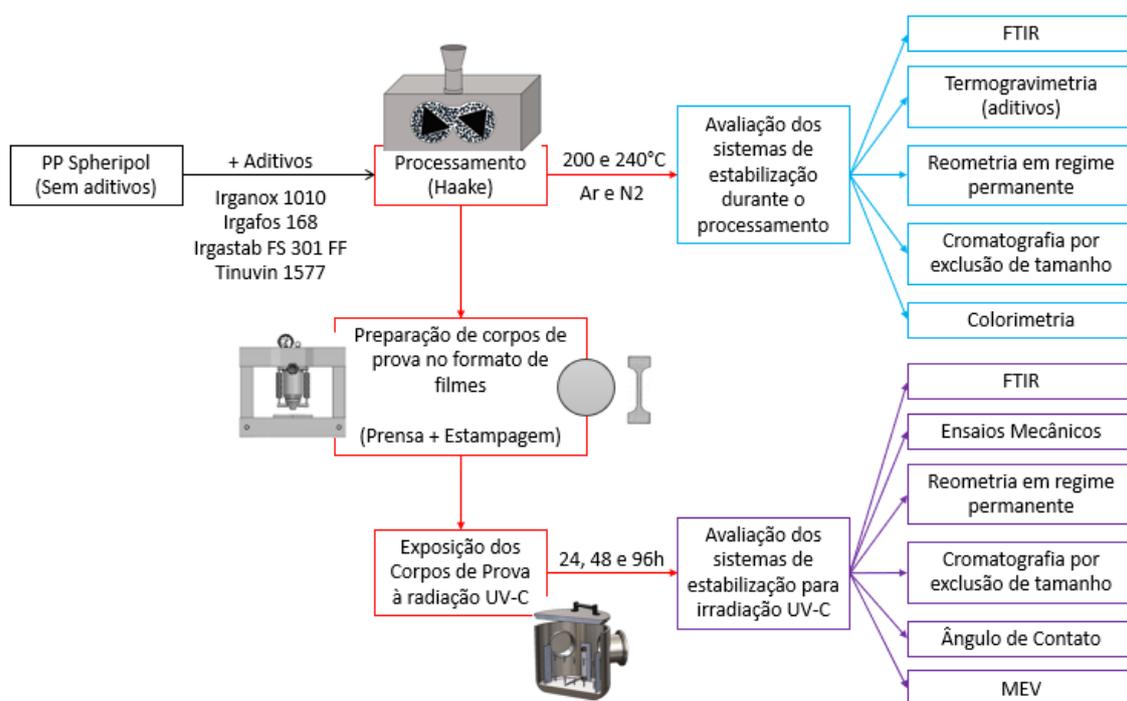


Figura 5.1 Fluxograma das etapas de execução do projeto

5.1 SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO PARA DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA

Para esta etapa, as formulações foram preparadas em reômetro de torque Haake Rheomix 600, com rotores do tipo *roller*, contra rotativos, com câmara preenchida em 70% do volume. A velocidade de rotação dos rotores foi fixada em 100 rpm e o tempo de residência em 10 minutos, enquanto a temperatura foi

variada em dois níveis: 200 e 240 °C. Além disso, para a temperatura de 240 °C, a atmosfera foi variada entre ar e nitrogênio. A temperatura de 240°C foi escolhida com base em estudos anteriores do grupo, nos quais os efeitos degradativos foram evidenciados de maneira mais pronunciada. A incorporação dos aditivos foi feita de maneira externa, após 30 segundos de mistura, com o polímero já no estado fundido.

As composições das formulações preparadas são apresentadas na Tabela 5.1. Estas são compostas por PP puro, PP aditivado apenas com antioxidante secundário (P2), PP aditivado com o sistema convencional de estabilização (A1/P2), PP aditivado com hidroxilamina em sistema livre de fenóis (N1/P2), e PP aditivado com os três tipos de estabilizantes (A1/N1/P2).

Tabela 5.1 Composição das formulações preparadas para avaliação dos níveis de degradação termo-oxidativa.

Formulação	Irganox 1010 A1 (ppm)	Irgastab FS 402 N1 (ppm)	Irgafos 168 P2 (ppm)
PP Puro	0	0	0
PP + P2	0	0	1000
PP + A1/P2	500	0	1000
PP + N1/P2	0	500	1000
PP + A1/N1/P2	250	250	1000

Para a caracterização dos níveis da degradação termo-oxidativa foram utilizadas as técnicas de reometria de placas paralelas em regime permanente, cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e colorimetria. Além disso, também foi realizada termogravimetria para avaliação da decomposição dos aditivos.

5.2 SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO PARA IRRADIAÇÃO UV-C

Para esta etapa, fez-se primeiramente necessário a construção de um sistema de irradiação, como apresentado nas Figura 5.2 e Figura 5.3. Tal sistema foi construído em uma câmara com duas lâmpadas de mercúrio de baixa

pressão da marca Philips com as seguintes especificações: potência de 4 W; tipo T5/G5; comprimento 15 cm; e diâmetro 1,6 cm, com irradiância nominal fornecida pelo fabricante de $9 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a distância de um metro. A temperatura da sala durante a exposição foi mantida em 23°C .



Figura 5.2 Fotos da câmara de radiação UV-C

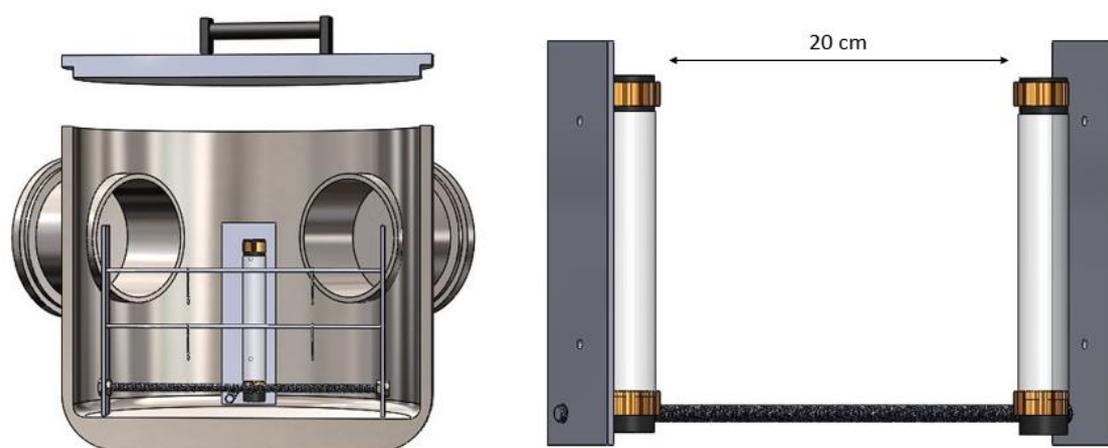


Figura 5.3 Esquematização da câmara de radiação UV-C

Na câmara, ainda foi instalado um sistema de ventilação para retirada do ozônio e um suporte para disposição das amostras, que ficaram localizadas a uma distância de 10 cm das lâmpadas. O sistema de retirada de ozônio visa impedir que outra molécula presente no ar absorva parte da radiação que deveria estar incidindo nos corpos de prova e, eliminar a contribuição de radicais livres

que poderiam ser gerados por este na superfície do polímero que influenciariam no processo degradativo.

Para esta etapa, as formulações foram preparadas em reômetro de torque Haake como descrito no processo anterior. Contudo, a partir dos resultados de termooxidação, verificou-se a necessidade processamento em temperatura de 200°C e, para minimizar ainda mais possíveis reações de degradação, os tempos foram reduzidos de 10 para 2 minutos.

As composições das formulações preparadas para esta etapa são apresentadas na Tabela 5.2. Além das formulações utilizadas na primeira etapa, também foram avaliadas as mesmas com adição de absorvedor de UV.

Tabela 5.2 Composição das formulações preparadas para avaliação dos níveis de degradação foto-oxidativa

Formulação	A-1 (ppm)	N-1 (ppm)	P-2 (ppm)	UV-1 (ppm)
PP Puro	0	0	0	0
PP + A1/P2	500	0	1000	0
PP + N1/P2	0	500	1000	0
PP + A1/N1/P2	250	250	1000	0
PP Puro + UV1	0	0	0	2000
PP + A1/P2 + UV1	500	0	1000	2000
PP + N1/P2 + UV1	0	500	1000	2000
PP + A1/N1/P2 + UV1	250	250	1000	2000

Os corpos de provas utilizados para exposição à radiação UV-C foram preparados em prensa hidráulica em temperatura de 190 °C e pressão de 1 kg.cm⁻², resultando em filmes com aproximadamente 180 µm de espessura. Para as amostras utilizadas nos ensaios mecânicos, foram preparados corpos de prova estampados em formato de gravata Figura 5.4 segundo a norma D1708-18.

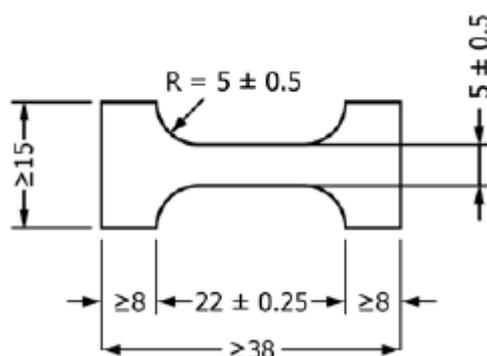


Figura 5.4 Formato do corpo de prova segundo a norma ASTM D1708-18 [49]

As amostras foram expostas à radiação UV-C por tempos de 24, 48 e 96h, resultando em doses de, aproximadamente, 155 J.cm^{-2} , 310 J.cm^{-2} e 620 J.cm^{-2} para os respectivos tempos.

Para a caracterização dos níveis de degradação foto-oxidativa foram utilizadas as técnicas de reometria de placas paralelas em regime permanente, cromatografia por exclusão de tamanho, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, medida de ângulo de contato e ensaios mecânicos de tração.

5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.3.1 Reometria de placas paralelas

A reometria de placas paralelas foi conduzida em um reômetro rotacional da TA Instruments, modelo AR-G2, de tensão controlada, com distância entre placas de 1 mm para caracterização após o processamento e de 0,5 mm para caracterização após a exposição à radiação UV-C. Os ensaios foram realizados em regime permanente para obtenção das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em temperatura de 180°C , atmosfera de N_2 com fluxo de 10 L.min^{-1} e variação da taxa de cisalhamento entre $0,01 \text{ s}^{-1}$ e 10 s^{-1} .

5.3.2 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As análises de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) foram conduzidas em um cromatógrafo por exclusão de tamanho de alta temperatura Viscotek, modelo GPC5351US - Viscotek Automated Conventional HT-GPC

System, com detector de índice de refração (IR). O equipamento opera com 3 colunas (HT-806M, General mixed HT-GPC column 300 x 8 mm) e uma pré-coluna (HT-GPC guard column 50 x 8 mm), com sensibilidade para detectar massas molares entre 1.000 e 20.000.000 Da. As amostras foram solubilizadas em 1,2,4 triclorobenzeno (TCB) grau HPLC estabilizado com 1% de 2,6-di-tert, butil-4-metilfenol (BHT). A temperatura do ensaio foi mantida em 150°C com fluxo de 1 mL.min⁻¹ nas bombas principal e auxiliar. A curva de calibração do equipamento foi obtida com padrões monodispersos de poliestireno com massas molares entre 1.050 e 3.800.000 Da.

5.3.3 Termogravimetria

A termogravimetria foi realizada para verificação da estabilidade térmica dos aditivos, e foi conduzida em um equipamento modelo Q50 da TA Instruments com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em intervalo de temperatura entre 40 e 600°C. Foram utilizadas duas condições de atmosfera (oxigênio e nitrogênio) com fluxo de gás mantido em 60 mL.min⁻¹.

5.3.4 Análise colorimétrica – sistema CIELab

As análises colorimétricas foram realizadas em um Colorímetro Spectro-Guide 6834 da marca BYK-Gardner GmbH nas condições de iluminância D65/10°, seguindo especificações das normas ASTM D 2244 e ASTM E 380.

O sistema é constituído de três eixos de coordenadas numéricas que são perpendiculares entre si, de parâmetros L*, a* e b*. L* é referente à luminosidade, podendo variar do preto (L = 0) ao branco (L = 100). a* é a medida do croma no eixo vermelho-verde (valores negativos de a representam cores com tonalidade verde, e positivo tonalidade vermelha) e b* é a medida do croma no eixo azul-amarelo (valores de b negativo representam cores com tonalidade azul, e positivo tonalidade amarela). Os valores serão sempre comparativos com uma amostra padrão.

As amostras submetidas ao ensaio foram filmes prensados com aproximadamente 400 µm de espessura, para os quais foram utilizados pressão de 0,5 kgf.cm⁻². Os parâmetros obtidos no ensaio foram subtraídos de uma

mesma referência, sendo esta relativa aos parâmetros do material não processado em Haake. Sendo assim, foram obtidos valores de Δa , Δb e ΔL .

5.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi realizada em equipamento da marca Nicolet, modelo 6700 em modo transmissão. As análises foram conduzidas nas seguintes condições: 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .

Para caracterização das amostras da primeira etapa do trabalho, os filmes submetidos ao ensaio foram preparados em prensa hidráulica com temperatura de 190°C e pressão de $1,0\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, nos quais a espessura variou entre 150 e $200\text{ }\mu\text{m}$. Para eliminar o efeito de variação da espessura, as curvas foram normalizadas em relação à banda de 1167 cm^{-1} , referente à deformação axial C-C, que não apresenta variação com a degradação do material.

A partir das curvas, também foram calculados índices de carbonila, de acordo com a Equação 5.1. O índice de carbonila é uma relação entre a absorbância de grupamentos carbonila, pronunciados entre 1660 e 1800 cm^{-1} pela deformação axial da ligação C=O e um grupo de referência, e o cálculo foi realizado a partir da altura máxima da banda.

$$\text{IC} = \frac{A_{\text{C=O}}}{A_{1167}} \quad (5.1)$$

Para a caracterização das amostras na segunda etapa do trabalho, vale ressaltar que os corpos de prova já estavam no formato de filme com aproximadamente $180\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e as análises foram realizadas imediatamente após as amostras serem retiradas da câmara

5.3.6 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas pelo método de gota séssil com água deionizada, e com a utilização de um goniômetro Ramé-hart 260-F4 Series-DROPimage Advanced v2.7 para medição do ângulo.

5.3.7 Ensaios mecânicos

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios modelo Instron 5569, para as amostras submetidas à radiação UV-C. Os testes foram realizados seguindo a norma ASTM D1708:18. A velocidade de ensaio utilizada foi de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, com distância entre garras de 14,5 mm com uma célula de carga de 500 N. Foram testados 5 corpos de prova para cada formulação.

5.3.8 Microscopia eletrônica de varredura

A análise superficial dos filmes expostos e não-expostos ao UV-C foi realizada em um FEI Magellan 400 L com feixe primário de 2 keV após recobrimento com uma fina camada de ouro. Todas as imagens apresentadas foram obtidas em detector TLD (*through-lens detector*) de elétrons secundários.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO DURANTE O PROCESSAMENTO (DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA)

Os produtos gerados durante a degradação termo-oxidativa podem atuar como cromóforos quando expostos à radiação UV-C. Desta forma, essa etapa teve por objetivo entender a atuação de cada estabilizante durante o processamento para que os corpos de prova, posteriormente expostos à radiação UV-C, apresentassem níveis de estabilização semelhantes com o mesmo teor de aditivo.

Na Figura 6.1 são apresentadas (a) as curvas de distribuição de massas molares e (b) curvas obtidas em reometria de placas paralelas em regime permanente. Na Tabela 6.1 são apresentados os valores calculados de massa molar numérica média (\overline{M}_n) e ponderal média (\overline{M}_w), dispersividade (\mathcal{D}) e viscosidade em taxa de cisalhamento tendendo a zero (η_0) para as amostras processadas em temperatura de 240 °C em atmosfera de Ar.

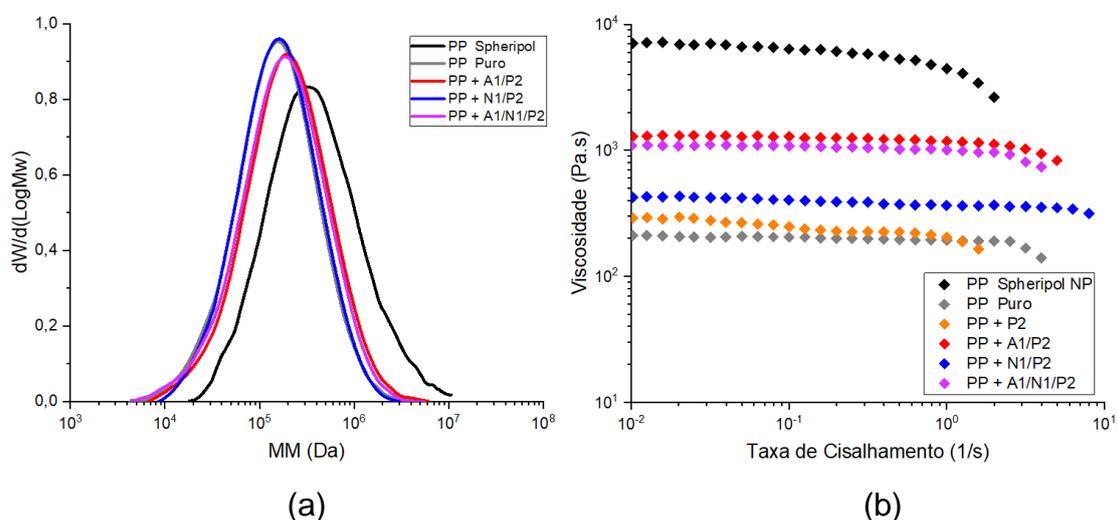


Figura 6.1 (a) Curvas de distribuição de massas molares e (b) curvas reológicas das formulações preparadas em 240 °C em atmosfera de Ar

Tabela 6.1 Valores calculados de massas molares, dispersividade e viscosidade em taxa de cisalhamento zero das formulações preparadas em 240 °C em atmosfera de Ar

Formulação	\overline{M}_n (Da)	\overline{M}_w (Da)	$\mathfrak{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	η_0 (Pa.s)
PP Spheripol NP	213.000	695.000	3,26	6.400
PP Puro	90.000	240.000	2,66	185
PP + P2	-	-	-	290
PP + A1/P2	112.000	318.000	2,83	1.250
PP + N1/P2	95.000	242.000	2,52	420
PP + A1/N1/P2	102.000	283.000	2,77	1.050

Observa-se que o PP não processado (PP Spheripol NP) foi aquele que apresentou maiores valores de \overline{M}_n e \overline{M}_w , que refletem em um maior valor de η_0 . Além disso, sua dispersividade também é maior, resultando platô newtoniano menor. Como o processo de degradação termo-oxidativa do PP envolve cisão- β , é esperado que o processamento resulte em diminuição de massa molar, principalmente das cadeias mais longas, e, conseqüentemente, diminuição da viscosidade do material, para uma mesma taxa de cisalhamento. Também se espera o alargamento do platô newtoniano devido ao estreitamento da distribuição de massas molares, observado pela dispersividade.

As quatro formulações processadas na presença de estabilizantes, apresentaram valores intermediários de viscosidade em taxa de cisalhamento tendendo a zero e massa molar comparados com o PP Spheripol NP, e o PP Puro, indicando que houve ação dos aditivos. Contudo, a presença apenas de P2 resultou em valores de η_0 próximos aos do PP Puro, indicando que, nessas condições, o uso apenas do antioxidante secundário não é suficiente para estabilizar o material.

Em relação às outras três formulações que continham antioxidantes primários e capturadores de radicais livres, os resultados mostram que a adição de 500 ppm de Irganox 1010 (A1) foi mais efetiva em termos de estabilização. A utilização conjunta de 250 ppm de A1 e 250 ppm de hidroxilamina (N1) também

se mostrou efetiva, com valores de \overline{M}_n , \overline{M}_w e η_0 menores comparados com obtidos apenas com adição de A1, porém, ainda muito acima dos valores obtidos para o PP não estabilizado.

Entretanto, era esperado que, a utilização de 500 ppm de N1, resultasse em maior retenção das propriedades após o processamento, com valores de \overline{M}_n , \overline{M}_w e η_0 próximos aos das outras formulações que continham antioxidantes primários tipo fenólico (A1). Contudo, os valores obtidos se apresentaram próximos aos do PP não estabilizado, indicando uma estabilização pouco efetiva para o sistema livre de fenóis.

Foram propostas então duas alterações no processo para avaliação da atuação dos estabilizantes. A temperatura de processamento foi avaliada em dois níveis, 200 e 240 °C, e a atmosfera foi variada entre ar ou nitrogênio. O efeito da temperatura é apresentado na Figura 6.2 e o efeito da atmosfera é apresentado na Figura 6.3. A

Tabela 6.2 contém os dados de \overline{M}_n , \overline{M}_w e η_0 para todas as formulações.

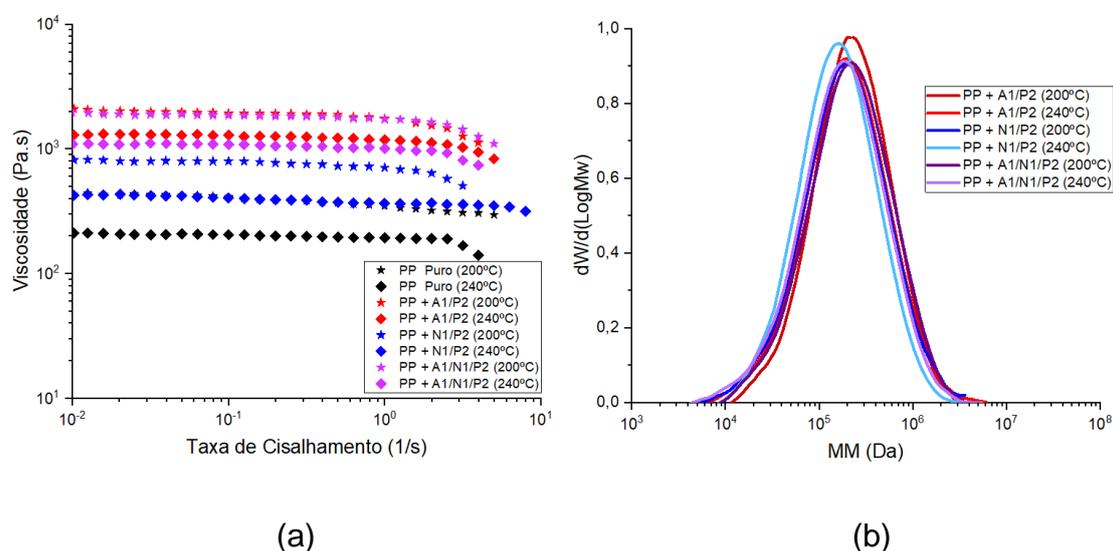


Figura 6.2 Influência da temperatura de processamento em atmosfera de ar para PP estabilizado com diferentes aditivos em (a) curvas reológicas e (b) curvas de distribuição de massas molares

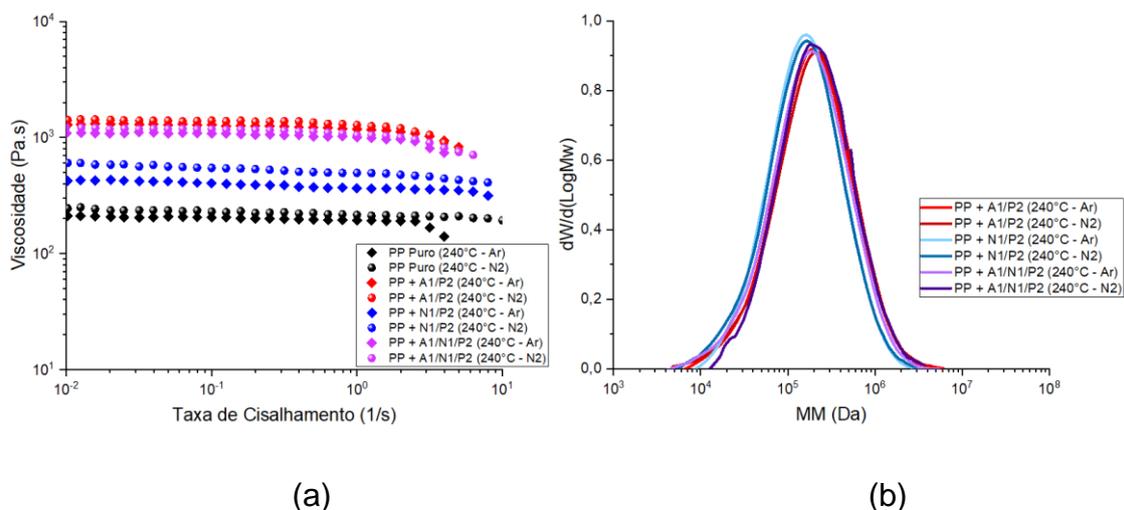


Figura 6.3 Influência da atmosfera para processamento em temperatura de 240 °C para PP estabilizado com diferentes aditivos em (a) curvas reológicas e (b) curvas de distribuição de massas molares

Tabela 6.2 Dados de massa molar numérica média e ponderal média e viscosidade em taxa de cisalhamento zero para todas as amostras

Formulação	Temperatura (°C)	Atmosfera	\overline{M}_n (Da)	\overline{M}_w (Da)	η_0 (Pa.s)
PP Spheripol NP	-	-	213.000	695.000	6.400
PP Puro	200	Ar	94.000	235.000	380
PP Puro	240	Ar	90.000	240.000	185
PP Puro	240	Nitrogênio	91.000	240.000	225
PP + A1/P2	200	Ar	138.000	330.000	1.915
PP + A1/P2	240	Ar	112.000	318.000	1.250
PP + A1/P2	240	Nitrogênio	118.000	323.000	1.370
PP + N1/P2	200	Ar	106.000	291.000	830
PP + N1/P2	240	Ar	95.000	240.000	420
PP + N1/P2	240	Nitrogênio	97.000	245.000	580
PP + A1/N1/P2	200	Ar	126.000	326.000	1.870
PP + A1/N1/P2	240	Ar	102.000	283.000	1.060
PP + A1/N1/P2	240	Nitrogênio	116.000	316.000	1.150

Pode-se notar que a mudança de atmosfera de ar para nitrogênio durante o processamento tem um efeito positivo em relação à estabilização, com menor redução nos valores de viscosidade e menor deslocamento da curva de distribuição no sentido de menores valores de massas molares comparado ao PP não processado. Estudos que analisaram a influência da atmosfera no processo degradativo do PP relatam que a presença de oxigênio no sistema propicia uma maior probabilidade de reações de cisão- β , pois radicais alcooxil possuem maior tendência para abstrair hidrogênios de carbonos terciários, reduzindo os valores de massa molar em maior proporção em comparação com o sistema em atmosfera inerte [50].

Em termos percentuais, essas mudanças foram mais significativas para o grupo de amostras que continham estabilizantes a base de hidroxilaminas, indicando que a presença de oxigênio pode ser um fator crítico para esse sistema de estabilização.

Com a diminuição da temperatura, também houve diminuição dos efeitos degradativos. As curvas reológicas e de distribuição de massa molar corroboram entre si e mostram que esse efeito acontece de forma mais pronunciada do que a mudança de atmosfera.

As formulações contendo apenas estabilizante livre de fenóis continuaram com desempenho abaixo das formulações que continham estabilizantes fenólicos. Entretanto, para o processamento em temperatura de 240 °C, a formulação PP + N1/P2 apresentava valores de \overline{M}_n , \overline{M}_w e η_0 próximos ao PP Puro, e a mudança de temperatura para 200 °C resultou em melhor desempenho, indicando que o Irgastab FS 042 possui maior capacidade de estabilização em menores temperaturas. A comparação dos resultados obtidos para as formulações PP + A1/P2 e PP A1/N1/P2 nas duas temperaturas também contribuem para confirmar tal hipótese.

Outra forma de analisar os efeitos degradativos para o polipropileno é pela obtenção do índice de carbonila (IC) em análises de FTIR. Por esta técnica também é possível analisar os grupos químicos gerados durante o processo, que podem influenciar nas etapas subsequentes na qual as amostras seriam expostas à fotodegradação UV-C.

As Figura 6.4 e Figura 6.5 apresentam os espectros de infravermelho na região da banda de carbonila para as amostras processadas em 200 e 240 °C, respectivamente, e a Figura 6.6 apresenta o índice de carbonila calculado para todas as amostras.

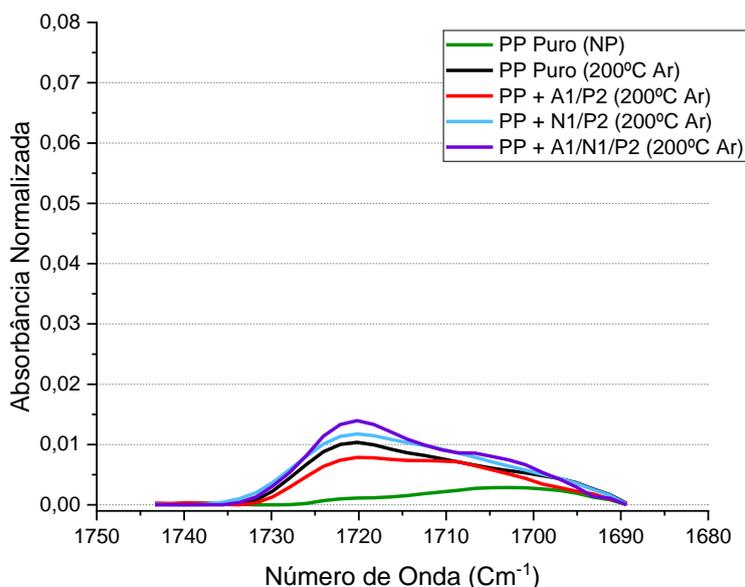


Figura 6.4 Espectro de infravermelho para as amostras processadas em 200 °C na região das bandas de carbonila normalizados pela banda de 1170 cm⁻¹

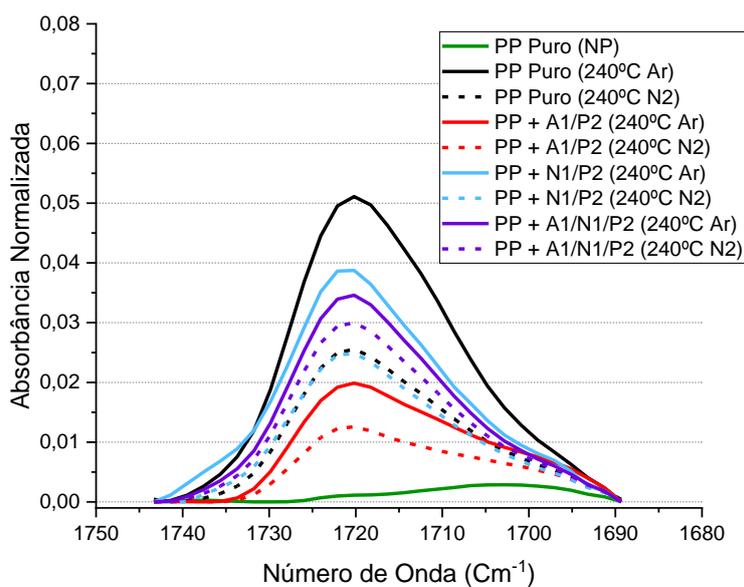


Figura 6.5 Espectro de infravermelho para as amostras processadas em 240 °C na região das bandas de carbonila normalizados pela banda de 1170 cm⁻¹

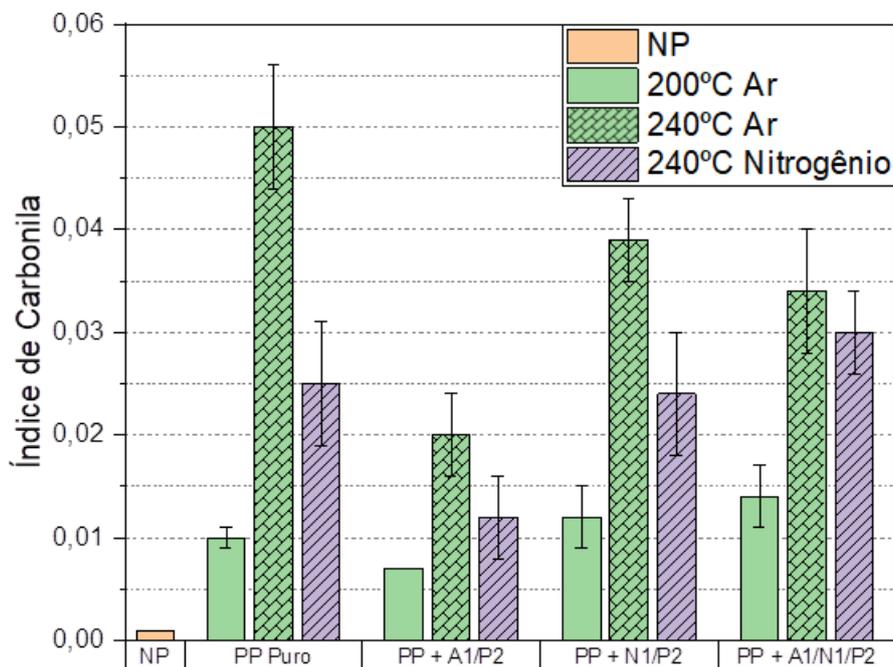


Figura 6.6 Índice de carbonila calculado para todas as amostras

Pode-se perceber que o material não processado não apresenta absorção nessa região do espectro, já que essas espécies não estão presentes na estrutura intrínseca do polímero. Enquanto isso, analisando um grupo de amostras que contém o mesmo sistema de estabilizantes, as formulações que foram processadas em 200 °C, no qual o processo degradativo foi menos intenso, as bandas de carbonila são mais discretas, enquanto que as formulações que foram processadas em 240 °C, as bandas são mais intensas. Além disso, pode-se perceber que os índices de carbonila também foram menores para as amostras processadas em atmosfera de nitrogênio, devido a menor disponibilidade de oxigênio no meio.

Para avaliar a influência da temperatura na baixa capacidade de estabilização dos aditivos a base de hidroxilamina, foram realizadas análises termogravimétricas (Figura 6.7) para os três tipos de aditivos utilizados nesta etapa, tanto em atmosfera de oxigênio (a), quanto para atmosfera de nitrogênio (b).

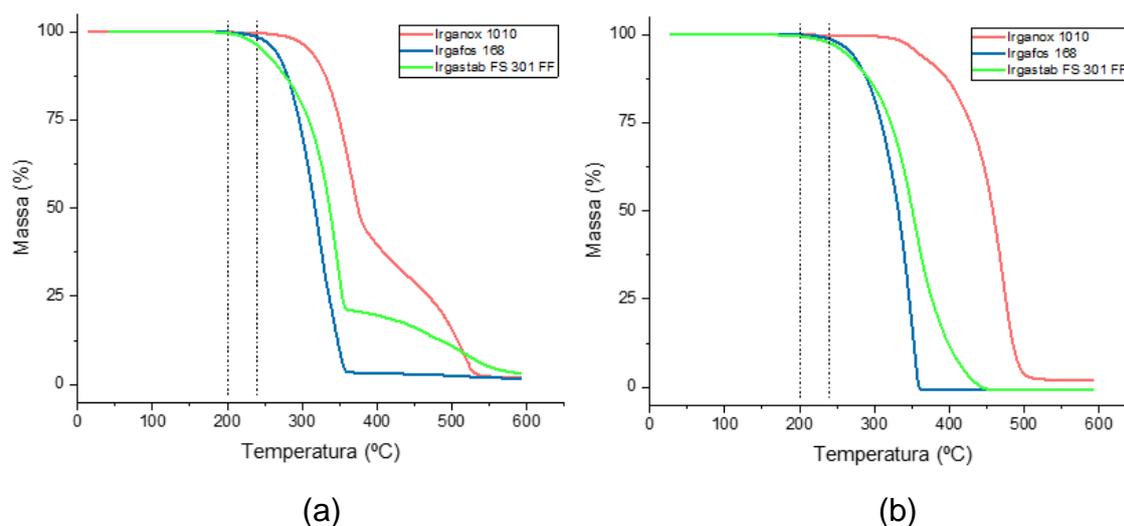


Figura 6.7 Análise termogravimétrica para os aditivos em atmosfera de (a) oxigênio e (b) nitrogênio

Pode-se observar que, para o Irganox 1010, os eventos de perda de massa em atmosfera de nitrogênio e oxigênio começam respectivamente em temperaturas de 310 °C e 250 °C, ou seja, superiores às duas temperaturas utilizadas durante o processamento, indicando que não houve decomposição do aditivo que pudesse prejudicar sua atuação.

Já para o Irgafos 168, também não há indícios de decomposição em temperaturas inferiores a 200 °C, porém, este apresenta o início do primeiro evento de perda de massa próximo de 240 °C, com um percentual de perda de 1,5% para esta temperatura.

Enquanto isso, o Irgastab FS 301 FF apresenta o início de seu primeiro evento de massa em temperaturas inferiores a 200 °C, este que, chegou ainda a apresentar 4% de sua massa perdida em 240 °C em atmosfera de oxigênio. Com isso, pode-se perceber que na temperatura de 240 °C, o aditivo já está em processo de decomposição e pode não contribuir de maneira efetiva para a estabilização do material.

Além disso, pode-se perceber que, em atmosfera de oxigênio, há outro evento de perda de massa, com início em aproximadamente 360 °C, que não se faz presente nos ensaios do Irgafos 168 nem para o Irgastab FS 301 FF em atmosfera de nitrogênio. Há ainda, um teor de massa residual de 3% após o ensaio, o que indica a formação de um composto mais estável durante as

análises. Esse evento pode ter relação com o maior índice de carbonila apresentado pelas formulações que continham esse aditivo.

Também foram realizadas análises colorimétricas. Para esta análise foi necessário a preparação de filmes com maior espessura (400 μm), para evidenciar melhor os efeitos de alteração da coloração. Os valores de Δb calculados são apresentados na Figura 6.8. É possível observar que, em todos os casos, o efeito do processamento proporciona um deslocamento do índice no sentido positivo do eixo, indicando que este resulta em amarelecimento do material.

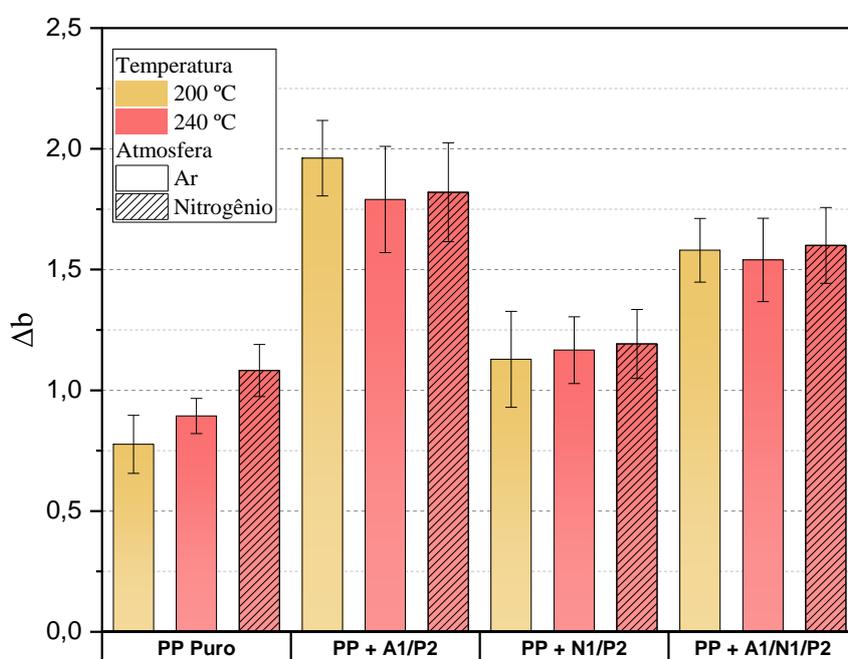


Figura 6.8 Valores de Δb calculados após o processamento

Pode-se notar que a mudança de coloração também está atrelada à presença de estabilizantes, uma vez que as formulações processadas sem estabilizantes são as que apresentam o menor índice de Δb , apesar de apresentarem maiores níveis de degradação.

As formulações contendo PP + A1/P2 foram as que apresentaram os maiores índices de Δb , variando entre 1,74 e 1,96 dependendo das condições de processamento. Pode-se perceber que a presença de antioxidantes fenólicos no sistema influencia no índice de amarelecimento de maneira tão significativa

quando a própria degradação do material. Esse efeito pode ser atribuído à presença de grupos fenólicos que estão intrinsecamente presente nos aditivos, e quinonas, que são geradas a partir do mecanismo de captura de radicais dos antioxidantes fenólicos, evidenciada em outros estudos [39,40].

Dentre as formulações estabilizadas, as que continham apenas estabilizantes livre de fenóis foram as que apresentaram os menores índices de Δb . Mesmo para a temperatura de processamento de 240 °C, na qual a hidroxilamina não propiciou a estabilização esperada, a mudança de cor foi pouco significativa. Enquanto isso, as amostras estabilizadas com uma combinação de estabilizantes fenólicos e não fenólicos apresentaram índices de Δb intermediários. Esse resultado mostra que a combinação de estabilizantes fenólicos e não fenólicos em diferentes proporções pode minimizar o efeito de amarelecimento do material após o processamento.

Por fim, os valores de todos os índices obtidos pelo sistema colorimétrico utilizado são apresentados na Tabela 6.3. Os índices Δa apresentam leve tendência de deslocamento dos valores para sentidos positivos do eixo para as formulações que sofreram maiores efeitos da degradação, enquanto que os valores de ΔL não permitem uma diferenciação estatística entre estes.

Tabela 6.3 Índices de Δa , Δb e ΔL calculados pelo sistema CIELab

Formulação	T (°C)	atm	Δa	Δb	ΔL
PP Spheripol NP	-	-	0	0	0
PP Puro	200	Ar	- 0,14 ± 0,10	0,78 ± 0,12	- 0,24 ± 0,81
PP Puro	240	Ar	0,01 ± 0,04	0,89 ± 0,07	- 0,11 ± 0,20
PP Puro	240	Nitrogênio	- 0,01 ± 0,07	1,08 ± 0,11	- 0,47 ± 1,00
PP + A1/P2	200	Ar	- 0,25 ± 0,03	1,96 ± 0,16	- 0,14 ± 0,14
PP + A1/P2	240	Ar	- 0,20 ± 0,06	1,79 ± 0,22	- 0,67 ± 0,97
PP + A1/P2	240	Nitrogênio	- 0,13 ± 0,08	1,82 ± 0,20	- 0,43 ± 0,90
PP + N1/P2	200	Ar	- 0,04 ± 0,07	1,13 ± 0,20	0,16 ± 0,43
PP + N1/P2	240	Ar	- 0,09 ± 0,05	1,17 ± 0,14	- 0,04 ± 0,80
PP + N1/P2	240	Nitrogênio	- 0,05 ± 0,07	1,19 ± 0,14	- 0,26 ± 0,29
PP + A1/N1/P2	200	Ar	- 0,14 ± 0,02	1,58 ± 0,13	- 0,05 ± 0,45
PP + A1/N1/P2	240	Ar	- 0,10 ± 0,06	1,54 ± 0,17	- 0,44 ± 0,77
PP + A1/N1/P2	240	Nitrogênio	- 0,15 ± 0,04	1,60 ± 0,16	- 0,24 ± 0,66

6.2 SISTEMAS DE ADITIVAÇÃO PARA IRRADIAÇÃO UV-C

Para analisar a influência de cada aditivo em relação à capacidade de estabilização na exposição à radiação UV-C, faz-se necessário primeiramente analisar o comportamento do material não estabilizado. Na Figura 6.9 são apresentadas as curvas de (a) distribuição de massa molar e (b) ensaios reológicos para o PP sem aditivos, expostos à radiação UV-C por diferentes tempos de exposição. Vale ressaltar que o material foi submetido às mesmas condições de processamento, antes de ser exposto à radiação.

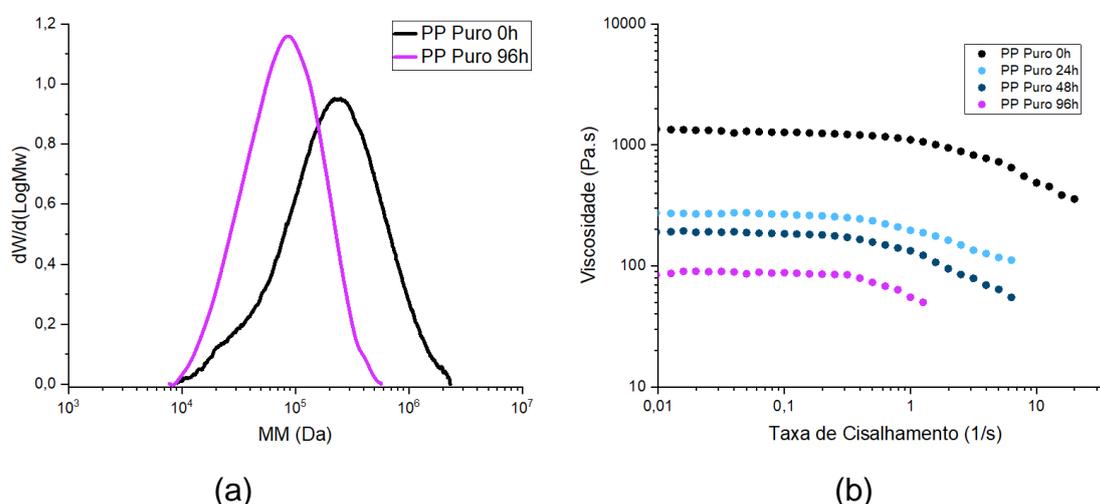


Figura 6.9 (a) Curvas de distribuição de massa molar e (b) Curvas Reológicas para amostra de PP sem aditivos antes e após serem irradiadas

Nota-se que existe reduções de viscosidades no platô newtoniano para as amostras de PP Puro com o aumento do tempo de exposição à radiação UV-C, uma vez que o mecanismo de degradação foto-oxidativa predominante para o polipropileno também envolve ligações de cisão- β . Tal redução de viscosidade acontece de maneira acentuada logo nas primeiras 24 h de exposição, o que pode estar relacionado primeiramente à quebra de cadeias mais longas, que exercem maior influência na viscosidade do polímero. Após 96 h de exposição os valores de η_0 chegam a números inferiores a 100 Pa.s.

Em termos de massas molares, os resultados são condizentes com os ensaios reológicos, para os quais pode-se perceber que há um deslocamento da

curva para menores valores de massas molares com estreitamento da curva para as amostras irradiadas.

Em continuidade ao trabalho, foram analisadas as amostras estabilizadas com antioxidantes e capturadores de radicais livres. As curvas reológicas para as amostras irradiadas são apresentadas na Figura 6.10, e os valores de η_0 são apresentados na Tabela 6.4.

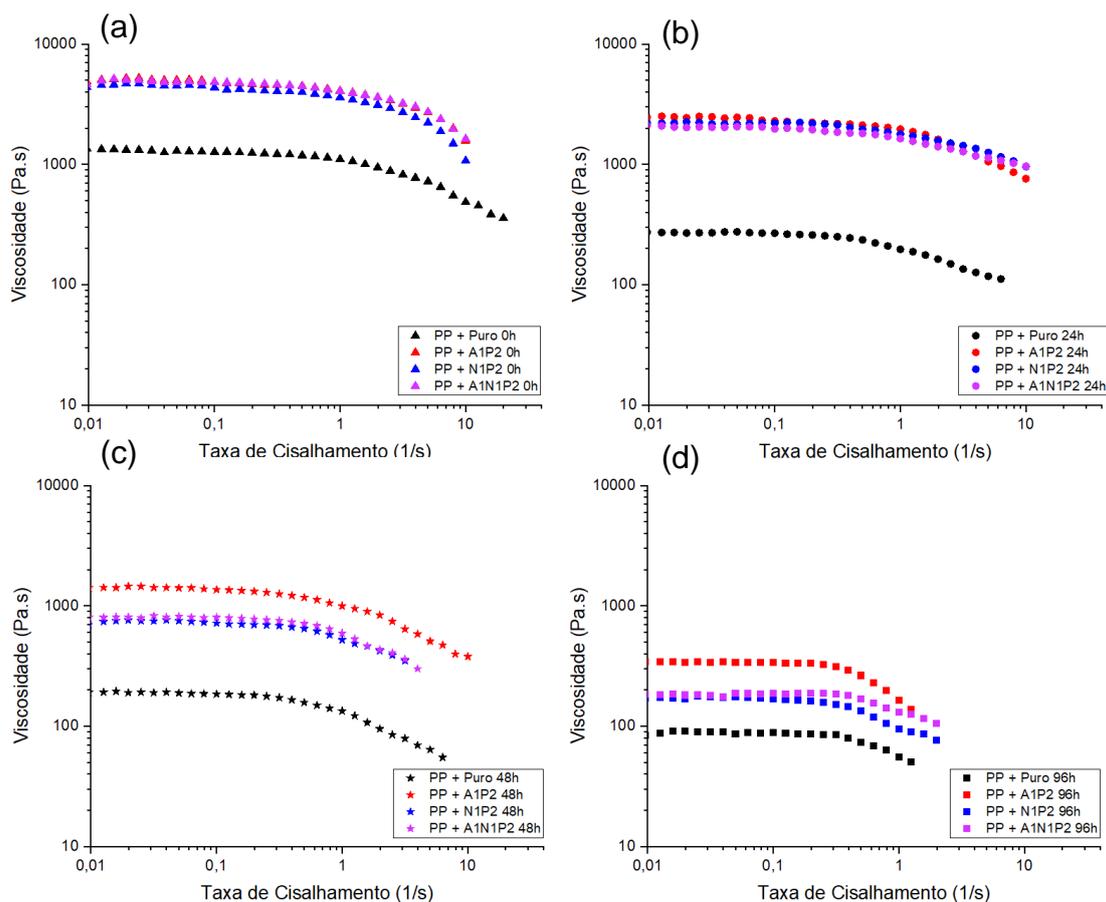


Figura 6.10 Curvas reológicas para amostras submetidas à radiação por (a) 0 horas, (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas

Tabela 6.4 Valores de η_0 para amostras irradiadas

Formulação	η_0 (Pa.s)			
	0 h	24 h	48 h	96 h
PP Puro	1.300	280	200	90
PP + A1/P2	5.200	2.300	1.400	340
PP + N1/P2	4.500	2.200	700	170
PP + A1/N1/P2	5.000	2.100	800	200

Em termos de valores absolutos, pode-se perceber que todas as formulações que foram aditivadas apresentam valores de η_0 superiores aos do PP Puro. Percebe-se também que, entre as formulações que foram estabilizadas, as amostras contendo PP + A1/P2 resultaram em valores de η_0 superiores aos de outras formulações com tempos de exposição equivalentes.

A mesma análise pode ser feita em termos de valores relativos, ou seja, a relação de η_0 medido antes e após a exposição (Figura 6.11), uma vez que as amostras de 0 h não apresentam o mesmo valor de η_0 . Desse ponto de vista, percebe-se que a formulação PP + N1/P2 propicia maior retenção de propriedades reológicas para tempos de exposição de até 24 h. Entretanto, para tempos superiores a 48 h, a retenção dos valores de η_0 é maior para as amostras na presença de A1.

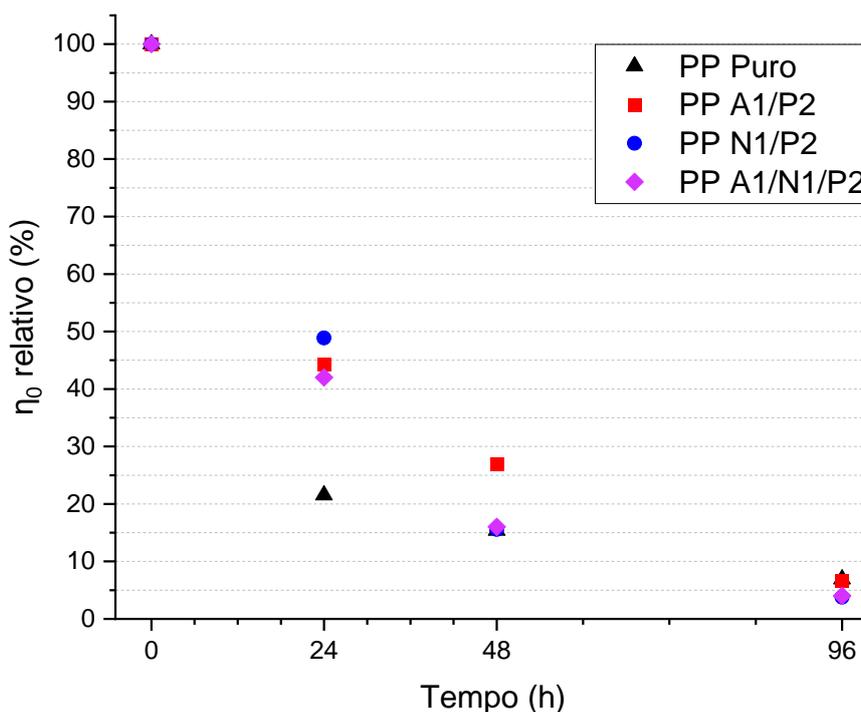


Figura 6.11 Valores de η_0 relativos aos valores de η_0 das amostras não irradiadas na ausência de absorvedor UV

Ainda pode-se perceber que, a diminuição dos valores de η_0 nas primeiras 24 h de irradiação é bastante significativa e que, para 96 h de irradiação, a retenção dos valores de η_0 são próximas aos do PP não estabilizado. A hipótese levantada é que, a radiação incidida, nesse comprimento de onda, gera um

número tão grande de radicais livres que dificulta a ação dos aditivos doadores de hidrogênio e capturadores de radicais livres, resultando em baixa retenção de propriedades.

Foram adicionados então absorvedores de UV às formulações, para que estes pudessem absorver parte da radiação incidente, gerando uma menor quantidade de radicais livres e assim facilitando a ação de captura dos radicais dos estabilizantes. As formulações foram caracterizadas e as curvas reológicas são apresentadas na Figura 6.12. Os valores de η_0 são apresentados na Tabela 6.5 e os valores relativos de η_0 em relação às amostras não irradiadas apresentados na Figura 6.13.

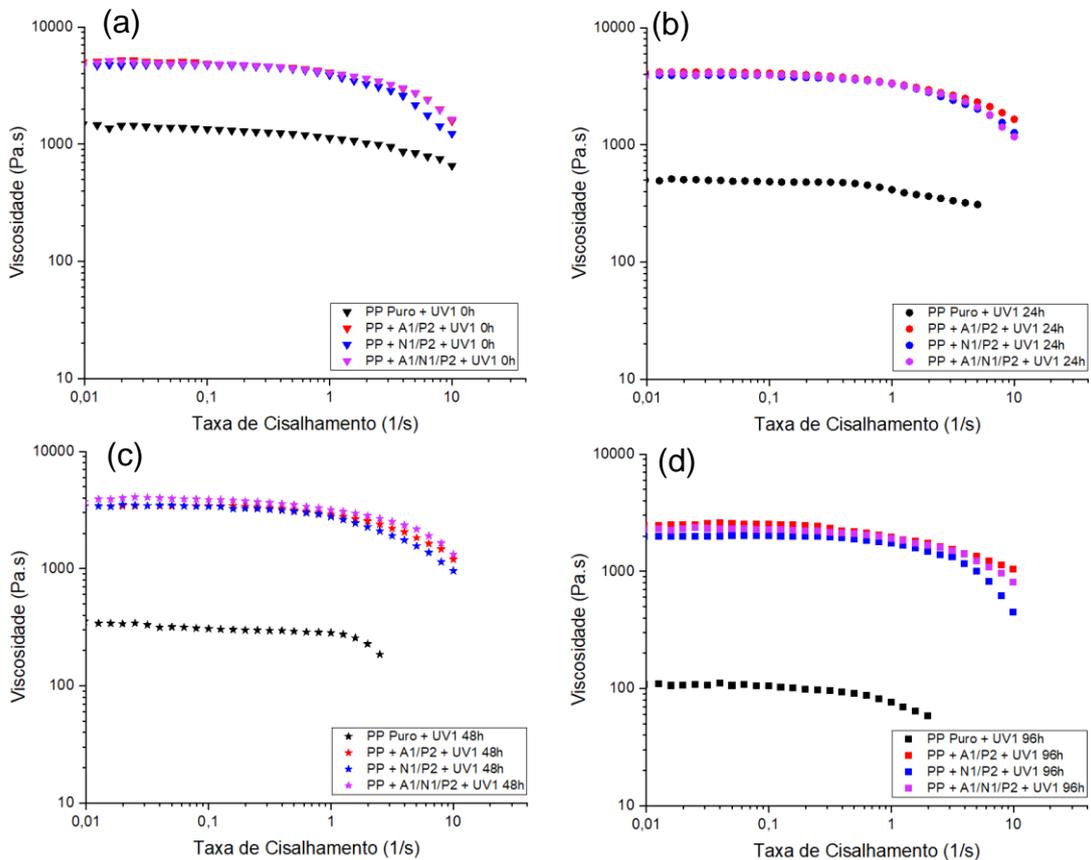


Figura 6.12 Curvas reológicas para amostras submetidas à radiação na presença de absorvedor UV por (a) 0 horas, (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas

Tabela 6.5 Valores de η_0 para amostras irradiadas na presença de absorvedor UV

Formulação	η_0 (Pa.s)			
	0 h	24 h	48 h	96 h
PP Puro + UV1	1.450	500	330	100
PP + A1/P2 + UV1	5.200	4.100	3.400	2.500
PP + N1/P2 + UV1	4.700	3.900	3.400	2.000
PP + A1/N1/P2 + UV1	5.000	4.000	3.500	2.200

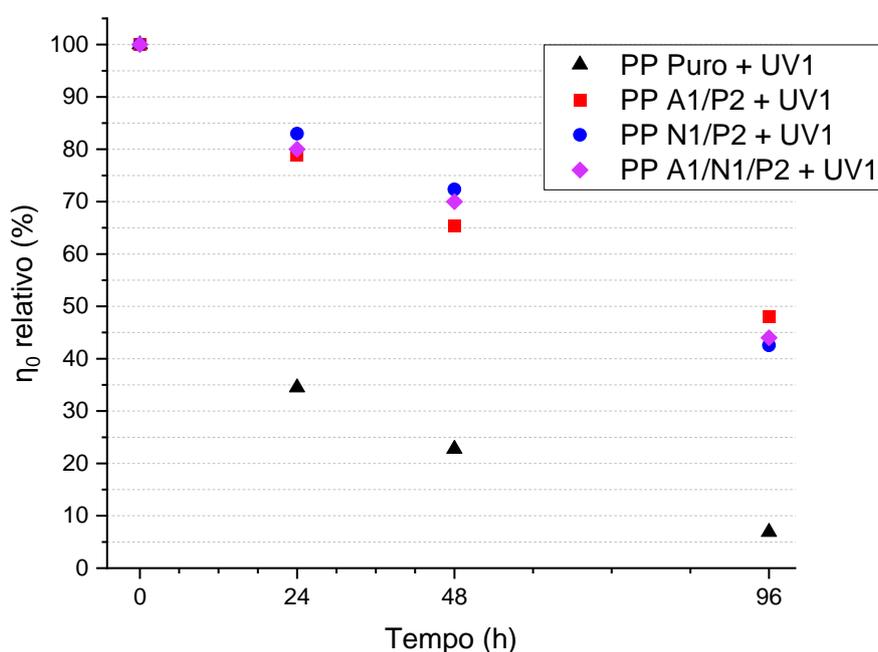


Figura 6.13 Valores de η_0 relativos aos valores de η_0 das amostras não irradiadas em presença de absorvedor UV

A adição de absorvedor de UV ao PP não estabilizado, promoveu apenas pequenas mudanças em relação à retenção de η_0 , porém quando utilizados em conjunto com os outros estabilizantes do sistema, percebe-se que a retenção nas propriedades reológicas foi mais significativa, para as quais os valores de viscosidade no platô newtoniano após 96 h de exposição, são equivalentes à exposição de apenas 24 h na ausência do absorvedor.

Analisando ainda os valores de η_0 relativos, percebe-se que a formulação PP + N1/P2 apresentou maior retenção para tempos de 24 e 48 h, enquanto que,

para 96 h de irradiação a formulação PP + A1/P2 foi a que apresentou melhor resultado. A formulação PP + A1/N1/P2 que continha uma combinação de aditivos fenólicos e a base de hidroxilamina apresentou retenção de propriedades intermediárias para todos os tempos de exposição avaliados.

Dessa maneira, pode-se sugerir um efeito sinérgico entre os aditivos, uma vez que a adição ou de absorvedor de UV ou de antioxidantes de forma isolada resulta em efeito positivo das propriedades, porém a utilização dos dois em conjunto resulta um efeito positivo e mais pronunciado, de modo que a estabilização por parte dos antioxidantes na captura de radicais se torna mais eficiente na presença do absorvedor de UV.

Além disso, os estabilizantes a base de hidroxilamina apresentam uma maior capacidade de estabilização em condições de fotodegradação para tempos iniciais, enquanto que os aditivos fenólicos desempenham melhor a função em níveis mais críticos de degradação. Esse fato pode ser atribuído a duas hipóteses: (i) o Irgastab FS 042 ataca de forma mais rápida os radicais livres formados, porém o total de radicais estabilizados não parece ser tão grande como o sugerido pelos mecanismos de reações propostos em outros estudos [7,11,41,42], sendo menor em comparação ao Irganox 1010 ou; (ii) as estruturas geradas após a capturas dos radicais livres pelo Irgastab FS 042 não são estáveis à radiação fazendo com que o mesmo perca eficiência.

Algumas das formulações sugeridas no trabalho com níveis de degradação mais críticos, ou seja, as expostas por 96 h de radiação UV-C, foram selecionadas para análise de cromatografia por exclusão de tamanho. Entre essas formulações estavam o polipropileno não aditivado, PP aditivado apenas com um tipo de antioxidante primário (a base de hidroxilamina ou a base de fenol) e as mesmas formulações contendo o absorvedor de UV. Para efeito de comparação, as formulações escolhidas e não expostas à radiação também foram analisadas. A Figura 6.14 e a Tabela 6.6 trazem os valores de \overline{M}_n e \overline{M}_w calculados enquanto que, as Figura 6.15 apresenta a influência dos antioxidantes e capturadores de radicais para as amostra irradiadas por 96 h em (a) ausência e (b) presença de absorvedor de UV.

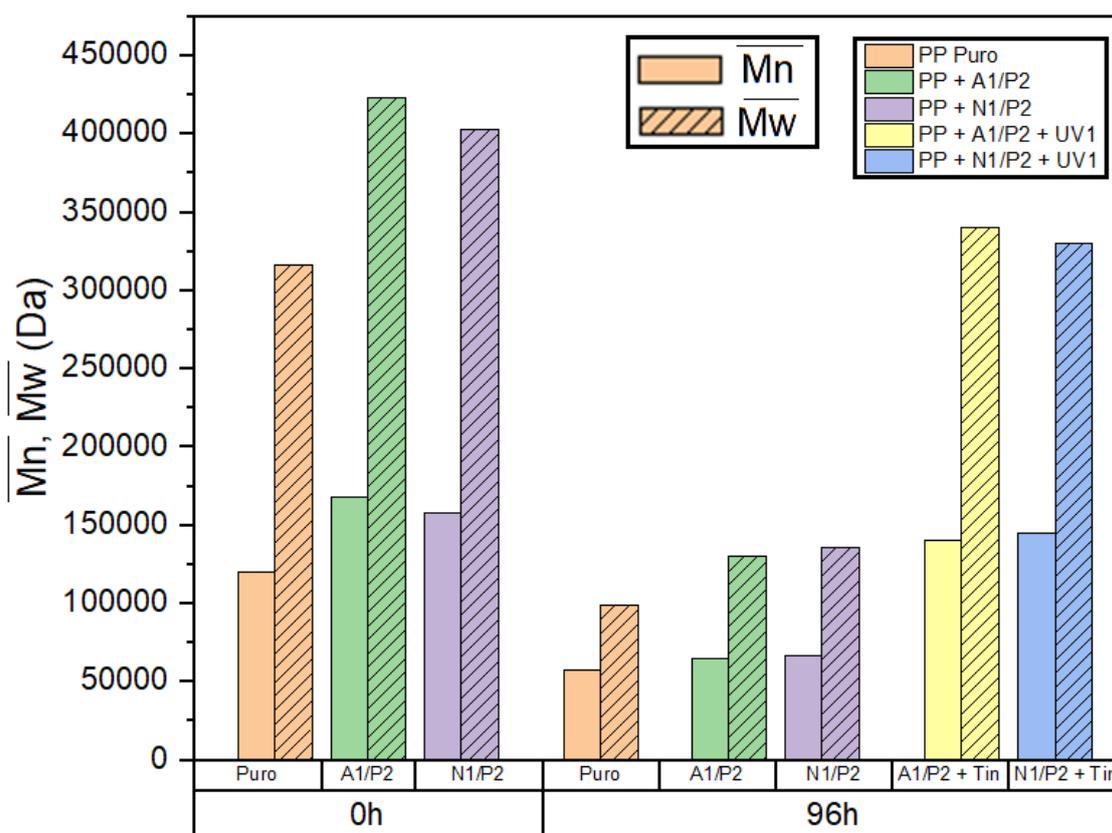


Figura 6.14 Valores calculados de massas molares numérica média e ponderal média para amostras antes e após serem irradiadas

Tabela 6.6 Valores calculados de massas molares numérica média, ponderal média e dispersividade para algumas amostras antes e após serem irradiadas

Formulação	Tempo	\overline{M}_n (Da)	\overline{M}_w (Da)	$\mathfrak{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	$\frac{\overline{M}_w_{96h}}{\overline{M}_w_{0h}}$ (%)
PP Puro	0 h	120.000	316.000	2,63	-
PP Puro	96 h	57.000	99.000	1,73	31,3 %
PP + A1/P2	0 h	168.000	423.000	2,51	-
PP + A1/P2	96 h	65.000	130.000	2,00	30,7 %
PP + N1/P2	0 h	158.000	403.000	2,55	-
PP + N1/P2	96 h	66.000	136.000	2,06	33,7 %
PP + A1/P2 + UV1	96 h	140.000	340.000	2,43	80,3 %
PP + N1/P2 + UV1	96 h	145.000	330.000	2,27	81,8 %

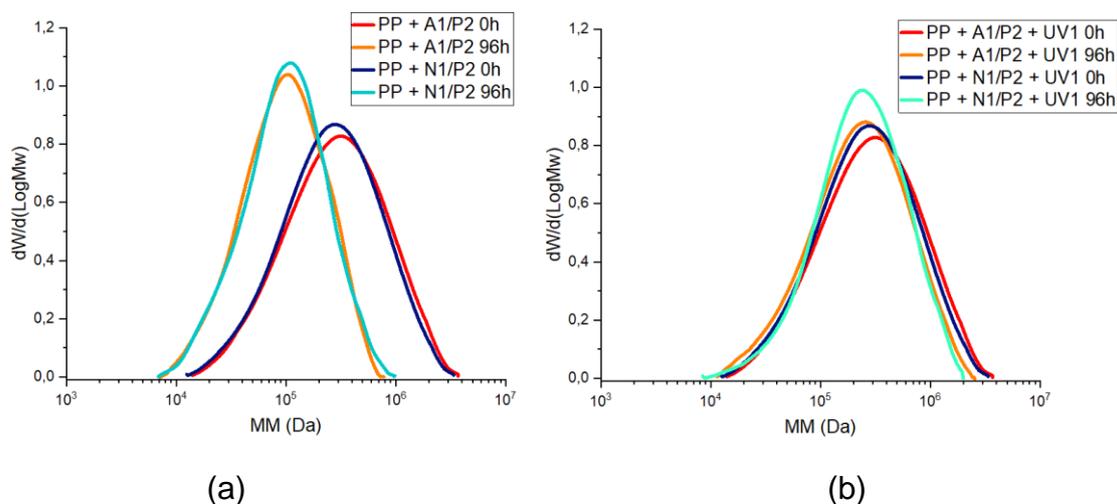


Figura 6.15 (a) Influência dos antioxidantes primários e capturadores de radicais livres em (a) ausência e (b) presença de absorvedor de UV

Os resultados obtidos por SEC são corroborativos com os resultados obtidos por reologia. Para 96 h de irradiação, a presença de fenóis ou hidroxilaminas no sistema resulta em valores de massas molares superiores às do PP não estabilizado, porém, em termos de relativos, a presença ou não do estabilizante resulta no mesmo percentual de diminuição de \overline{M}_w .

A adição de absorvedor de UV em conjunto com os outros estabilizantes, promoveu uma retenção mais significativa nos valores \overline{M}_w , chegando em valores superiores a 80%, fortalecendo a hipótese de efeito sinérgico observado pelos ensaios reológicos.

Além disso, o fato de que não há uma fração de massa que se manteve inalterada após a irradiação, sugere que a radiação incidente não se restringe apenas a alguma camada superficial do material, e que houve degradação em todo o volume das amostras.

Foram então, realizadas análises de FTIR para entender o mecanismo e detectar as espécies formadas durante o processo de foto-oxidação. A Figura 6.16 representa a evolução do espectro de FTIR na região de absorção das carbonilas com o tempo de exposição para o PP puro.

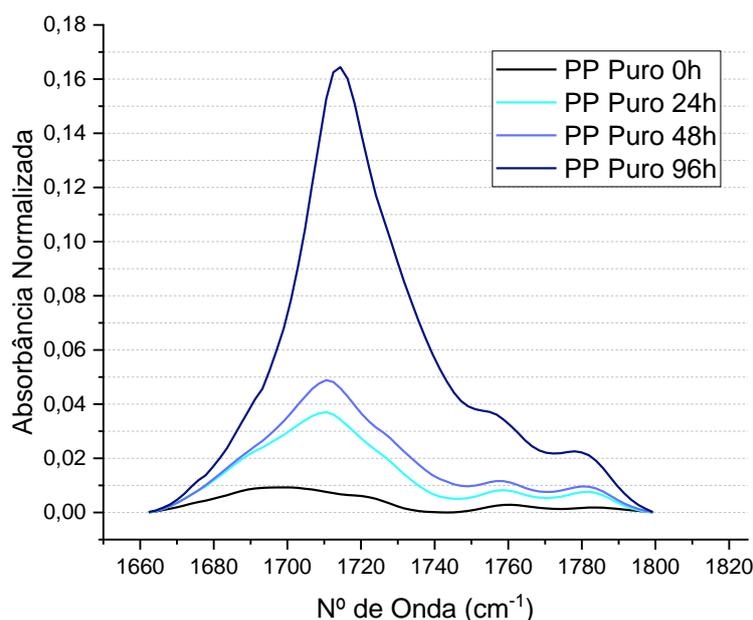


Figura 6.16 Evolução do espectro de FTIR na região de absorção da carbonila com o tempo de irradiação para o PP não aditivado

As curvas de FTIR obtidas na primeira etapa do trabalho, possuíam para esta faixa do espectro, máxima absorção em números de onda de 1720 cm^{-1} , indicando a presença de carbonilas predominantemente de grupamentos cetonas. Contudo, as curvas obtidas nesta etapa, possuem a máxima absorção deslocadas para menores números de onda.

Além disso, pode-se perceber que com o aumento do tempo de exposição, há um leve deslocamento do pico de 1710 para 1714 cm^{-1} . Ou seja, a exposição ao UV-C gera uma formação mais heterogênea de grupamentos funcionais oxigenados em relação à degradação termomecânica.

Entre a região de 1660 e 1800 cm^{-1} estão presentes vários grupos distintos que apresentam ligação $\text{C}=\text{O}$, entre os quais estão ácidos carboxílicos (1710 cm^{-1}), cetonas (1720 cm^{-1}), aldeídos (1730 cm^{-1}), ésteres (1739 cm^{-1}) e lactonas (1780 cm^{-1}) que podem ser relacionados aos produtos da degradação do polipropileno. Ainda são relatados a presença de grupos perácidos e ácidos carboxílicos isolados (1755 cm^{-1}), cetonas α - β insaturadas (1690 cm^{-1}) e grupos cetonas conjugadas a outros grupos oxigenados (1702 cm^{-1}) durante o processo

mecanismo acontece como descrito nas reações de Norrish (descritos em II) com cisão da cadeia principal. Para o caso de cisão- α , ou seja, da clivagem homolítica da ligação entre o grupo carbonila e o carbono adjacente, os radicais gerados podem reagir com oxigênio ou outros radicais alcoílicos e peroxílicos, resultando na formação de ácidos carboxílicos, ésteres e perésteres. O ácido carboxílico pode ainda, na presença de um grupo álcool, formar lactonas [11,27]. Vale ressaltar que a maioria das reações envolvidas no processo acaba gerando maiores concentrações de radicais livres que também podem participar de novas reações.

Quando a concentração de peróxidos e cetonas é elevada no meio, ainda pode haver reação entre esses dois grupos, que também resulta na formação de ácido carboxílico, como descrito em (III) [11,27].

As análises de FTIR foram realizadas para as demais amostras e na Figura 6.18 são apresentadas as curvas de FTIR para a região de absorção das carbonilas para as formulações contendo antioxidantes e capturadores de radicais para tempos de exposição de (a) 0 h, (b) 24h, (c) 48 h e (d) 96 h. Na Figura 6.19 são apresentadas as curvas nas mesmas condições para as amostras contendo absorvedor de UV na formulação. Para efeito de comparação e melhor visualização dos resultados, também foram calculados os índices de carbonila, que estão apresentados na Figura 6.20. Os índices foram calculados a partir da altura máxima de absorção da banda de carbonila.

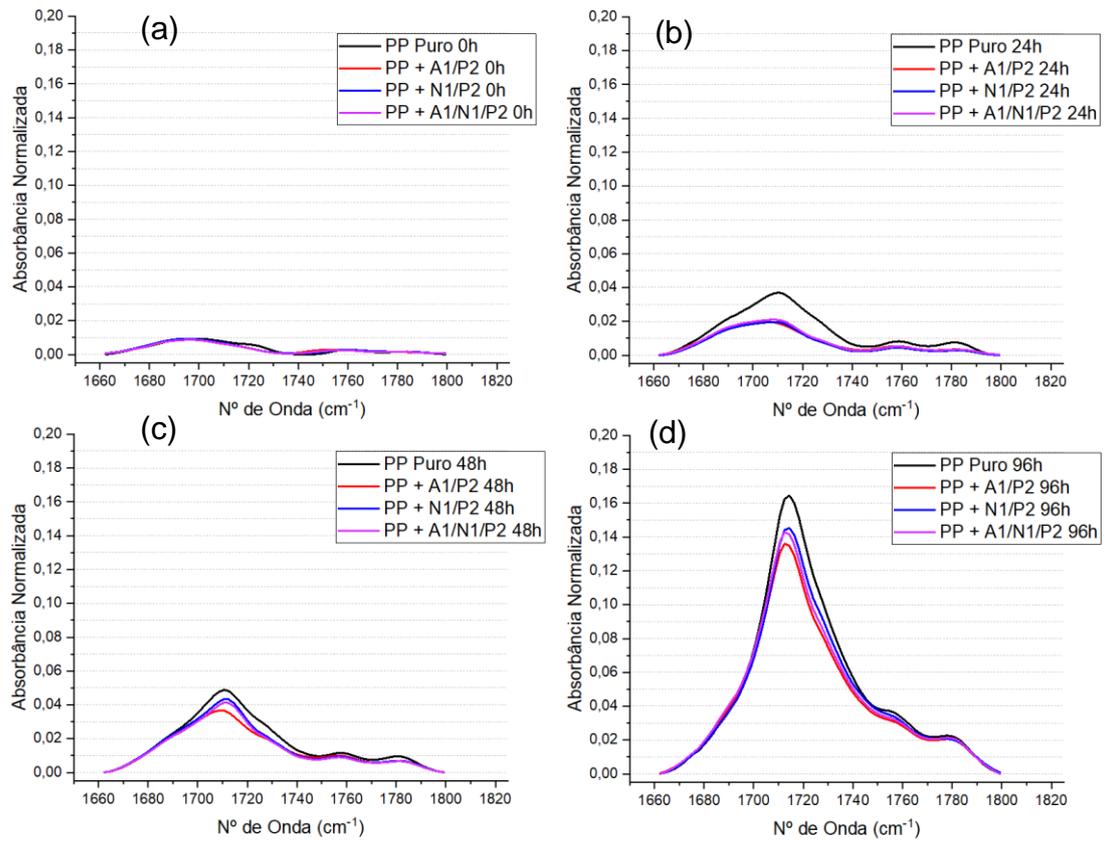


Figura 6.18 Influência dos antioxidantes e capturadores de radicais no espectro de FTIR na região de absorção da carbonila no (a) estado inicial e após (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas de irradiação UV-C

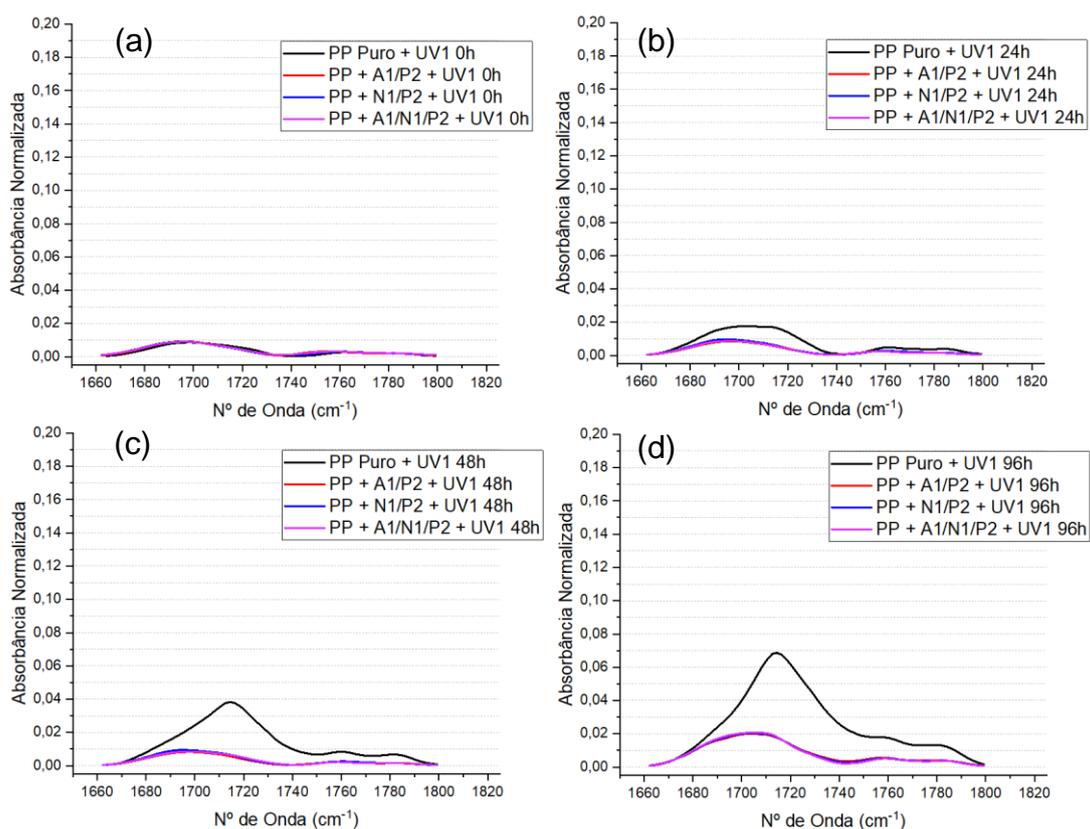


Figura 6.19 Influência dos antioxidantes e capturadores de radicais em conjunto com absorvedor de UV no espectro de FTIR na região de absorção da carbonila no (a) estado inicial e após (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas de irradiação UV-C

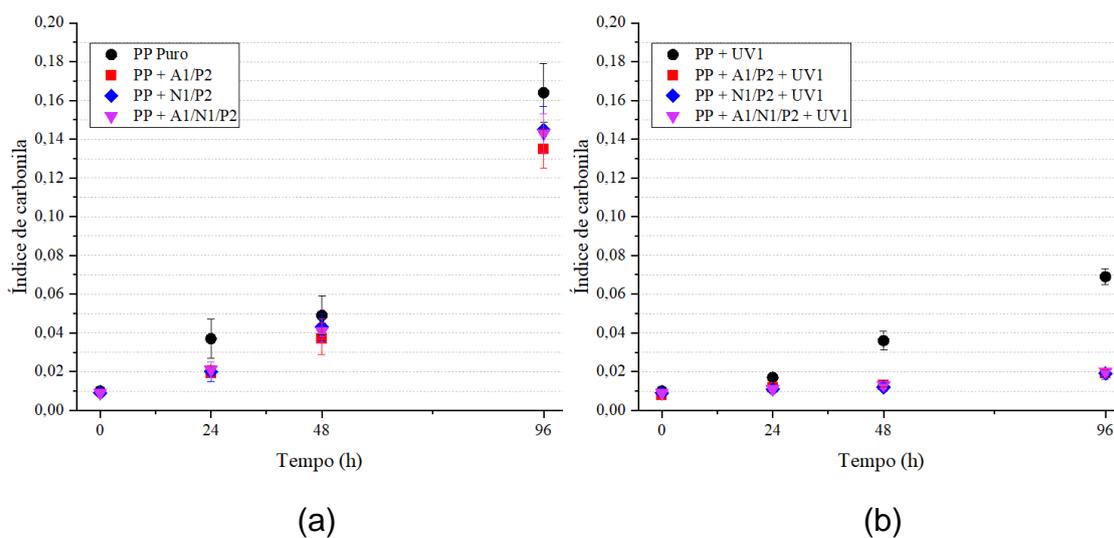


Figura 6.20 Índices de Carbonila para amostras irradiadas (a) com e (b) sem absorvedor de UV

Para as amostras aditivadas na ausência de absorvedores de UV, pode-se perceber uma variação na região de absorção da carbonila logo nas primeiras 24 horas de exposição. Tal variação acontece em menor intensidade para as amostras contendo estabilizantes. Observa-se também que a variação de IC acontece de maneira não linear com o tempo, indicando que as reações de propagação da degradação acontecem de maneira mais rápida para maiores concentrações de grupos carbonila presentes no meio. Este fato é condizente com as reações apresentadas, já que os grupos formados são cromóforos e podem atuar como iniciadores das reações de foto-oxidação.

Para tempos de exposição de até 48 h os valores de IC calculados para as amostras estabilizadas com fenóis e hidroxilaminas não apresentam variação significativas quando comparadas entre si, porém, para exposição de 96 h, a formulação PP + A1/P2 apresenta menor IC entre estas.

Em relação às formulações contendo absorvedores UV na composição, percebe-se a variação nos valores de IC acontece de maneira bem discreta para tempos de exposição de até 48 h, variando de maneira mais significativa apenas para 96 horas de exposição.

Também foram realizadas a caracterização a partir de medidas de ângulos de contados em água utilizando o método de gota séssil. Os resultados são apresentados na Figura 6.21.

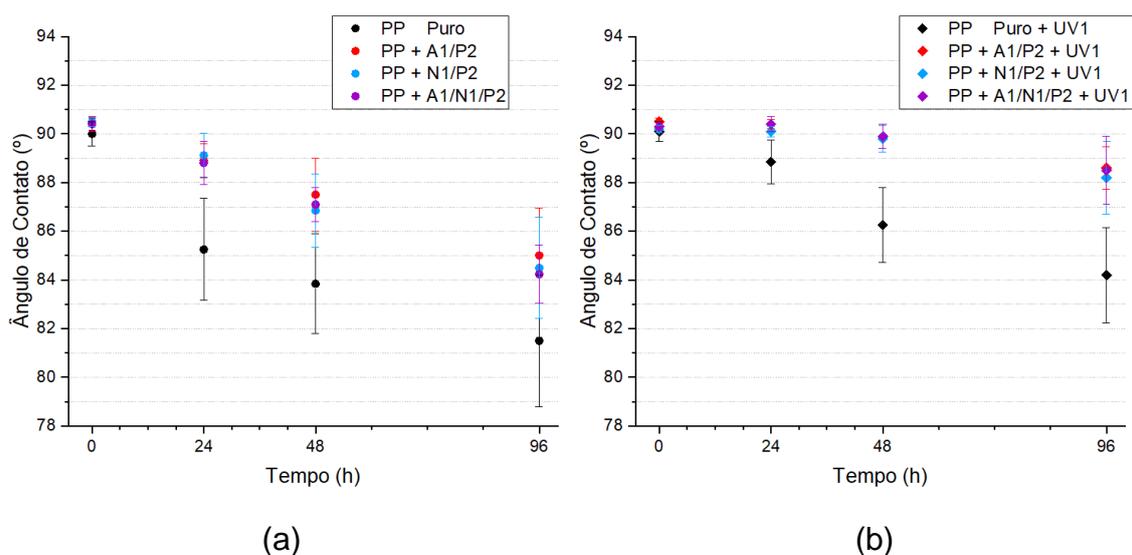


Figura 6.21 Valores medidos de ângulo de contato com água após irradiação UV-C (a) sem absorvedor UV e (b) com absorvedor UV

Para todos os casos, pode-se perceber uma redução nos valores de ângulo de contato com a exposição do material à radiação UV-C. Tais variações podem estar relacionados ao aumento da rugosidade e/ou ao aumento da hidrofiliabilidade da superfície do material, sendo esta, associada à formação de grupos carbonilas e hidroxilas durante o processo de foto-oxidação, que possuem caráter mais polar comparado às cadeias poliméricas do polipropileno.

Para as amostras irradiadas na ausência de absorvedores UV em suas formulações, é possível perceber uma redução nos valores de ângulos medidos para os tempos mais curtos de exposição e que, continuam a reduzir de forma progressiva com o aumento do tempo. A presença de aditivos antioxidantes e capturadores de radicais no material faz com que o aumento da hidrofiliabilidade aconteça de forma menos intensa comparada ao PP puro.

Em relação às amostras irradiadas na presença de absorvedor de UV, percebe-se que a utilização deste de forma individual apresenta melhor resultado em comparação ao PP Puro, porém com resultados pouco satisfatórios. Já a utilização deste em conjunto com os outros aditivos, resulta em manutenção dos valores de ângulo de contato para até 48 h de irradiação, que começam a reduzir apenas após 96 h de exposição. Novamente a classe dos estabilizantes não resulta em diferença significativa nos valores de ângulo de contato medidos. Por

fim, ainda pode-se perceber que os valores medidos para as formulações contendo absorvedor de UV e antioxidantes com 96h de irradiação são equivalentes aos valores medidos para 24h de irradiação das amostras contendo apenas antioxidantes.

Em geral, os resultados apresentam boa correlação com resultados obtidos por FTIR. Isso reforça a contribuição dos grupos oxigenados em relação ao aumento da hidrofiliabilidade do material.

Em termos de propriedades mecânicas, também foram realizados ensaios de tração uniaxial. Os resultados de alongamento na ruptura são apresentados na Tabela 6.7 e a evolução do alongamento na ruptura com o tempo na Figura 6.22.

Tabela 6.7 Valores de alongamento na ruptura obtidos nos ensaios de tração

Formulação	Alongamento na Ruptura (%)			
	0 h	24 h	48 h	96 h
PP Puro	>300	>300	65,2 ± 29	8,0 ± 7
PP + A1/P2	>300	>300	80,2 ± 13	13,5 ± 6,7
PP + N1/P2	>300	>300	87,5 ± 20	11,2 ± 5,5
PP + A1/N1/P2	>300	>300	84,9 ± 22	12,0 ± 8,2
PP Puro + UV1	>300	>300	200 ± 42	15,1 ± 4,1
PP + A1/P2 + UV1	>300	>300	>300	>300
PP + N1/P2 + UV1	>300	>300	>300	>300
PP + A1/N1/P2 + UV1	>300	>300	>300	>300

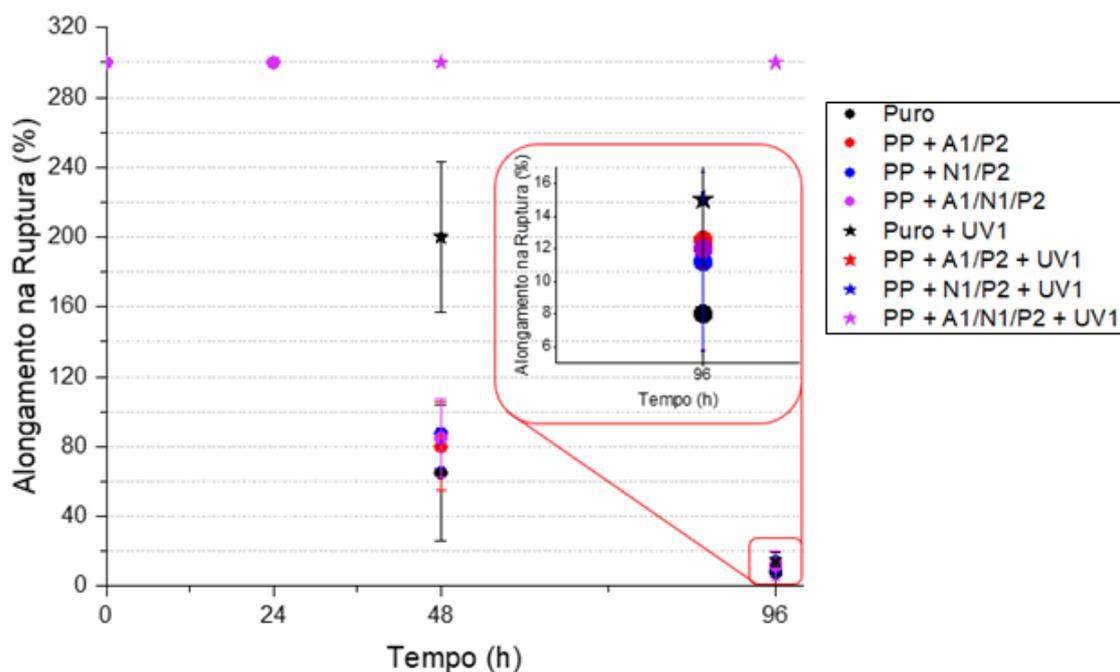


Figura 6.22 Evolução do alongamento na ruptura com o tempo de exposição

A exposição à 24 h de radiação UV-C não provocou alterações nos valores de alongamento na ruptura dentro das condições estabelecidas para os ensaios, enquanto que para as amostras expostas por 48 h, houve decréscimo nos valores de alongamento na ruptura, dependendo da presença ou não de aditivos. O PP não aditivado fraturou após 65% de deformação durante o ensaio. A utilização de antioxidantes no sistema de estabilização possibilitou com que os corpos de provas fossem submetidos à 80% de deformação antes de sofrerem fratura. Contudo, os desvios padrões não permitem uma diferenciação entre tais amostras. Já para as formulações contendo antioxidantes em conjunto com absorvedor de UV, os corpos de prova ultrapassaram 300% de deformação sem fraturar.

Após 96 h de exposição à radiação UV-C, o mecanismo de fratura mudou, e o material que antes apresentava comportamento dúctil passou a apresentar fratura frágil, chegando a valores de alongamento na ruptura próximos a 10 % para as amostras irradiadas na ausência de absorvedores UV.

A presença de absorvedores UV em conjunto com os outros estabilizantes no sistema permitiu com que os corpos de prova não apresentassem falhas durante o ensaio, mesmo para a condição de exposição mais crítica. Efeitos

sinérgicos entre aditivos de diferentes classes após exposição ao intemperismo natural, arco xenônio e UV-B já foram apresentados na literatura, e principalmente relacionam sistemas com absorvedores de UV e HALS [53,54]. Aqui é demonstrado um efeito similar em UV-C, no entanto envolvendo absorvedores de UV, antioxidantes primários, secundários e capturadores de radicais livres.

Os valores de limite de resistência à tração são apresentados na Tabela 6.8. O limite de resistência à tração foi registrado no escoamento do material para aqueles que ultrapassaram este limite, e na fratura para os corpos de prova que romperam antes de alcançarem o limite. Em geral, o limite de resistência à tração não foi afetado para todo o conjunto de amostras, exceto para as amostras submetidas à radiação UV-C por 96 horas, que apresentaram comportamento frágil.

Tabela 6.8 Valores de resistência à tração obtidos nos ensaios de tração

Formulação	Resistência à Tração (MPa)			
	0 h	24 h	48 h	96 h
PP Puro	14,3 ± 1,0	14,5 ± 0,7	14,7 ± 1,2	12,8 ± 2,4
PP + A1/P2	15,5 ± 0,5	15,0 ± 1,2	15,5 ± 1,4	13,2 ± 3,6
PP + N1/P2	15,2 ± 0,8	15,5 ± 0,1	15,7 ± 0,5	13,8 ± 1,1
PP + A1/N1/P2	15,1 ± 0,8	15,0 ± 0,4	15,5 ± 0,5	14,3 ± 1,0
PP Puro + UV1	14,7 ± 1,0	15,0 ± 0,9	15,0 ± 0,8	13,9 ± 1,2
PP + A1/P2 + UV1	15,4 ± 0,2	15,1 ± 0,7	15,5 ± 0,9	15,2 ± 0,6
PP + N1/P2 + UV1	15,2 ± 0,6	15,2 ± 0,8	15,6 ± 0,8	15,1 ± 0,9
PP + A1/N1/P2 + UV1	15,3 ± 0,4	15,2 ± 0,7	15,2 ± 0,4	15,1 ± 0,8

Para se compreender os níveis de degradação observados pelas análises anteriores afetariam a superfície das amostras, formando trincas ou outros tipos de defeitos, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa avaliação podendo também auxiliar na elucidação dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 6.23.

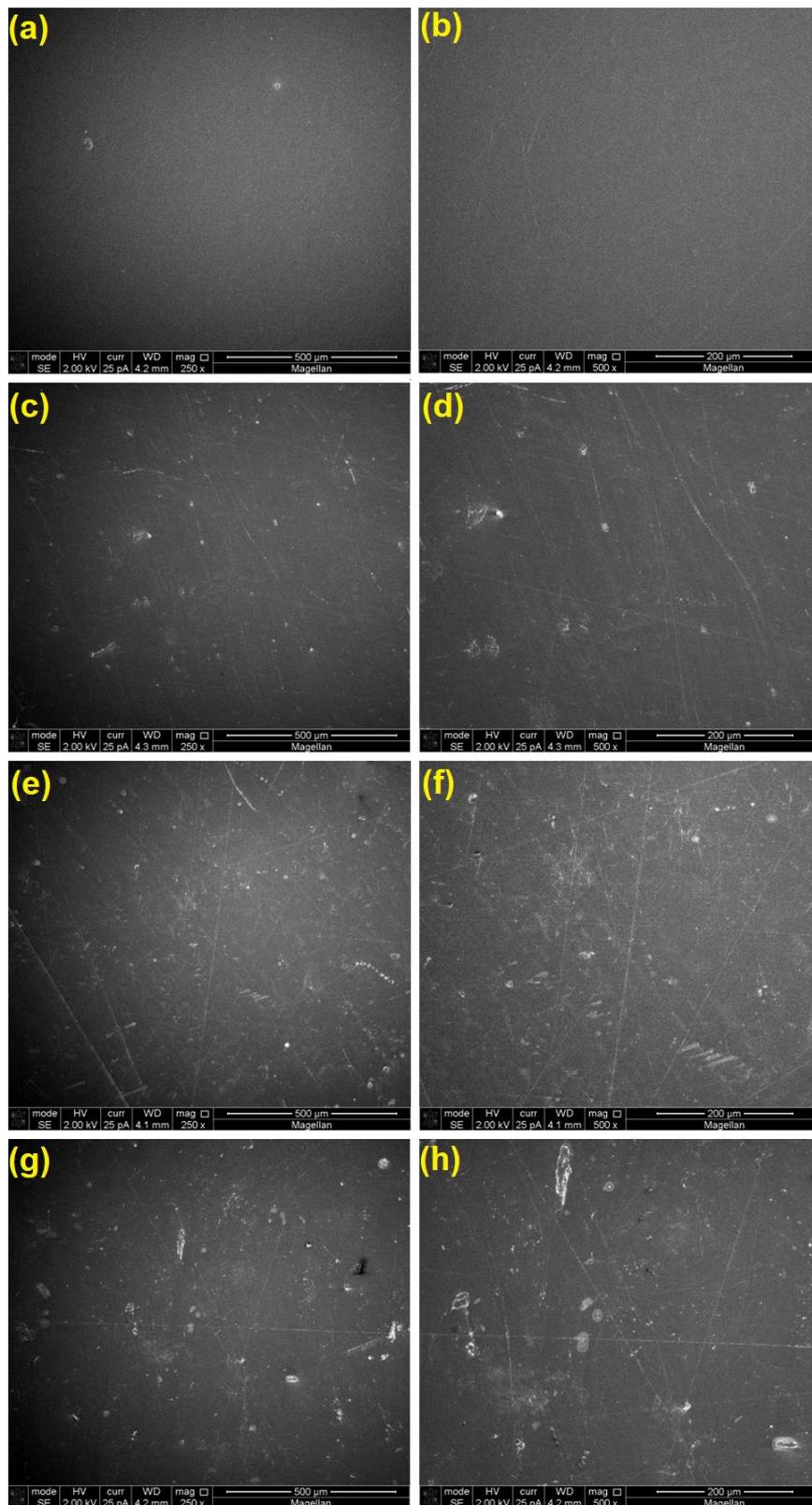


Figura 6.23 Análises de MEV da superfície exposta do PP puro em diferentes magnificações (250 e 500 vezes) para tempos de exposição de (a,b) 0 horas, (c,d) 24 horas, (e,f) 48 horas e (g,h) 96 horas.

Pode-se observar a presença de alguns riscos e ranhuras na superfície com a evolução do tempo para o PP puro, porém aparecem de forma aleatória, e sem padrão, podendo ser resultantes da conformação dos filmes. Em outros estudos que avaliaram a superfície de materiais submetidos à radiação, é relatado a formação de microfissuras que evoluem com o tempo devido ao processo de chemi-cristalização e aparecem de forma bem evidente [25]. Nesse processo, alguns segmentos das macromoléculas se rearranjam à estrutura cristalina já existente, de forma a manter a mesma orientação [55]. Acredita-se, porém, que, como a radiação está atuando em todo o volume do corpo de prova, a mudança de cristalinidade acontece igualmente para toda a espessura, de forma que não há contrações diferenciais ao longo da amostra que levariam a formação das fissuras.

É possível também fazer uma comparação entre as técnicas utilizadas nesse trabalho, que são apresentadas na Figura 6.24 para algumas das formulações.

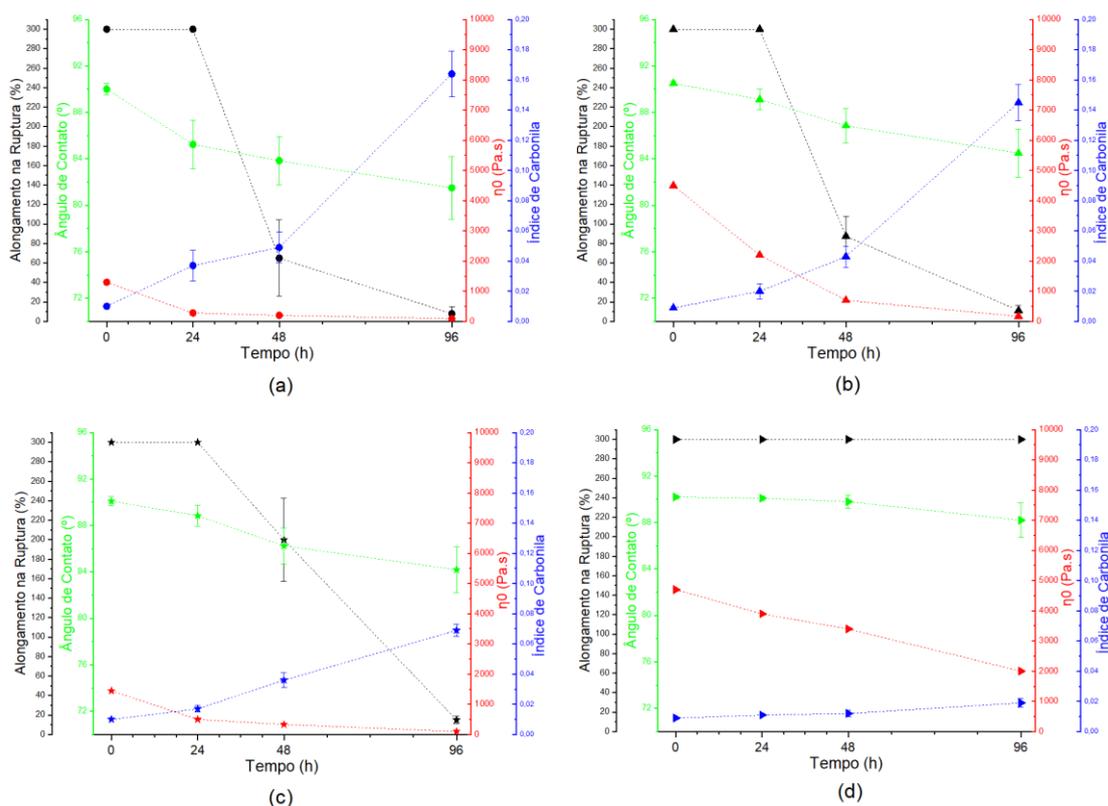


Figura 6.24 Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de FTIR, mecânicos, reológicos e ângulo de contato para (a) PP Puro, (b) PP + N1/P2, (c) PP + UV1 e (d) PP + N1/P2 + UV1

Pode-se observar que, entre as técnicas utilizadas no trabalho, a reometria foi a técnica capaz de monitorar níveis de degradação mesmo que estes tivessem ainda em níveis iniciais.

As medidas de índice de carboníla e ângulo de contato também apresentam boa correlação entre si, de forma que, em todos os casos, o aumento no índice de carboníla sempre é acompanhado de redução nos valores de ângulo de contato.

Por fim, a propriedade que apresenta maior tempo de indução para ser alterada com a exposição do material à radiação UV-C é o alongamento na ruptura. Os valores de alongamento na ruptura só apresentam um decréscimo quando os valores de viscosidade já estão muito baixos. Além disso, a faixa de tempo em que ocorre a diminuição do alongamento na ruptura está situada na mesma faixa em que os valores de IC apresentam maior taxa de crescimento.

7 CONCLUSÕES

Níveis de degradação do polipropileno submetido à radiação UV-C foram avaliados utilizando dois sistemas de estabilização distintos (a base de fenóis e de hidroxilaminas) na presença e ausência de absorvedores de UV do tipo hidroxifenil triazina.

Como primeira etapa do trabalho, foi avaliado a eficiência destes sistemas de estabilização frente ao processamento termomecânico em um misturador interno. Em relação aos resultados obtidos durante esta etapa, pode-se concluir que:

A utilização de um sistema livre de fenóis a base de hidroxilamina (Irgastab FS 042) para estabilização do polipropileno durante o processamento não se mostrou eficiente para temperaturas elevadas (240°C) e em atmosfera de ar, resultando em valores de massas molares próximos ao do PP não estabilizado. A mudança de temperatura de 240 °C para 200 °C e de atmosfera de ar para nitrogênio resulta em um efeito positivo em relação à estabilização do material, indicando que menores temperaturas e ausência de oxigênio no sistema colaboram para a estabilização do polipropileno pelo Irgastab FS 042, ou seja, a hidroxilamina possui maior capacidade de estabilização em menores temperaturas e em atmosferas inertes.

Para processamento em 200°C, a substituição de 250 ppm do antioxidante fenólico (Irganox 1010) pelo mesmo teor de hidroxilamina, pode conferir capacidade de estabilização similar ao sistema contendo apenas Irganox em termos de retenção de propriedades reológicas e massa molar, porém afetando a coloração do material de maneira menos significativa.

Durante o processamento, uma maior quantidade de grupos carbonilas foi gerado para as formulações contendo a hidroxilamina, porém sem relação direta com a redução de massas molares. Análises de TGA em atmosfera de ar evidenciam a formação de algum novo componente durante os ensaios, que podem ou não ter relação com os grupamentos carbonilas observados. Dessa maneira, a ocorrência de tais grupos funcionais durante o processamento ainda precisa ser melhor investigada.

Após a primeira etapa, foi realizada a exposição do material à radiação UV-C, e os seguintes resultados foram encontrados:

A degradação foto-oxidativa afetou todo o volume do material, nas condições de irradiação experimentais utilizadas e para filmes de aproximadamente 180 μm . Além disso, a degradação foto-oxidativa gera maior diversidade de grupamentos carbonilas quando comparados à degradação termo-oxidativa.

Todos os sistemas de estabilização apresentaram efeito positivo em relação ao PP não estabilizado, porém a utilização de antioxidantes na ausência de absorvedor UV não foi suficiente para inibir o comportamento frágil do material quando submetido a solicitações mecânicas, que pode ser atribuído à redução de massas molares.

A utilização de hidroxilamina resulta em maior retenção de propriedades para tempos iniciais de degradação, indicando que esta possui um mecanismo mais eficiente de captura de radicais. Contudo, para tempos mais prolongados de exposição, o estabilizante fenólico apresenta melhor efetividade. Isso pode indicar que a hidroxilamina é consumida de maneira mais rápida, ou não continua estável após estabilizar os radicais, necessitando ainda melhor investigação sobre os motivos.

A utilização de um sistema apenas com absorvedor de UV não se mostra eficiente. Por outro lado, quando este é adicionado em conjunto com outros estabilizantes, sugere-se um efeito sinérgico de proteção frente à radiação UV-C, com capacidade de manutenção do alongamento na ruptura para valores superiores a 300%. Também se percebe maior retenção de massas molares e formação de grupos carbonilas em menor taxa quando estes estabilizantes são utilizados em conjunto em relação destes separados.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar os subprodutos formados pelo Irgastab FS 301 FF em altas temperaturas na presença de oxigênio;
- Analisar possíveis efeitos de degradação no material posteriores à etapa de irradiação.
- Investigar o comportamento e eficácia dos aditivos para tempos de exposição inferiores a 24 horas.
- Analisar a influência da radiação em corpos de prova com maior espessura em relação à possível formação de fissuras e profundidade de penetração da radiação UV-C.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Criscuolo, E. et al. Fast inactivation of SARS-CoV-2 by UV-C and ozone exposure on different materials. **Emerging Microbes & Infections**, v. 10, n. 1, p. 206-209, 1 jan. 2021. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/22221751.2021.1872354>.
- [2] Gidari A, Sabbatini S, Bastianelli S, Pierucci S, Busti C, Bartolini D, et al. Sars-cov-2 survival on surfaces and the effect of uv-c light. *Viruses* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/v13030408>.
- [3] Kowalski, W. **Ultraviolet Germicidal Irradiation Handbook**. Springer Berlin Heidelberg, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-01999-9>.
- [4] UVD - Robot Model C. <https://uvd.blue-ocean-robotics.com/robot-model-c> (Acesso em 30 de Março de 2022).
- [5] Centro de Vigilância Sanitária. http://www.cvs.saude.sp.gov.br/ler.asp?nt_codigo=4144&nt_tipo=0&te_codigo=17 (Acesso em 30 de Março de 2022).
- [6] Desinfecção por UV-C | iluminação Philips. <https://www.lighting.philips.com.br/produtos/uv-c> (Acesso em 30 de Março de 2022).
- [7] Paoli, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Editora Artliber, 2008.
- [8] McKeen LW. Plastics Used in Medical Devices. **Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices**, Elsevier Inc.; 2014, p. 21–53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-22805-3.00003-7>.
- [9] Gorrec, F. **Innovative screening conditions for the crystallization of macromolecules: application to solve protein structures by X-ray diffraction**. 2014. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Estrutura Biológica, Universidade de Rennes I, Rennes, 2015. Disponível em: <https://syntheses.univ-rennes1.fr/search-theses/notice.html?id=rennes1-ori-wf-1-7059&>. (Acesso em 15 de Abril de 2022)
- [10] Canevarolo Jr., S.V.; **Ciência dos Polímeros**. Editora Artliber, 2002.
- [11] Zweifel, M.; Maier, H.; Schiller, R.D. **Plastics Additives Handbook**. Munich: 6th, 2008.

- [12] Schmid J, Hönes K, Vatter P, Hessling M. UV-C inactivation of *Legionella rubrilucens* (UV-C-Inaktivierung von *Legionella rubrilucens*) **GMS Hygiene and Infection Control**. 2017. 1-6. <https://doi.org/10.3205/dgkh00029>.
- [13] BRASIL. Ministério da Saúde (MS). Orientações gerais para central de esterilização. Brasília; 2001.
- [14] Rogers WJ. Sterilisation techniques for polymers. **Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices** 2012:151–211. <https://doi.org/10.1533/9780857096265.151>.
- [15] Coohill TP, Sagripanti J-L. Invited Review Overview of the Inactivation by 254 nm Ultraviolet Radiation of Bacteria with Particular Relevance to Biodefense n.d. <https://doi.org/10.1111>.
- [16] Rose LJ, O'connell H. UV light inactivation of bacterial biothreat agents. **Applied and Environmental Microbiology** 2009;75:2987–90. <https://doi.org/10.1128/AEM.02180-08>.
- [17] Green A, Popović V, Warriner K, Koutchma T. The efficacy of UVC LEDs and low pressure mercury lamps for the reduction of *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes* on produce. **Innovative Food Science and Emerging Technologies** 2020;64. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102410>.
- [18] Araujo D.B. et al. SARS-CoV-2 isolation from the first reported patients in Brazil and establishment of a coordinated task network. *Memórias Do Instituto Oswaldo Cruz* 2020;115:1–8. <https://doi.org/10.1590/0074-02760200342>.
- [19] MALPASS, Dennis B.; BAND, Elliot. **Introduction to industrial polypropylene: properties, catalysts processes**. John Wiley & Sons, 2012.
- [20] Gunatillake PA, Adhikari R. Nondegradable synthetic polymers for medical devices and implants. **Biosynthetic Polymers for Medical Applications**, Elsevier Inc.; 2016, p. 33–62. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-105-4.00002-X>.
- [21] Maitz MF. Applications of synthetic polymers in clinical medicine. **Biosurface and Biotribology** 2015;1:161–76. <https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.08.002>.
- [22] da Costa HM, Ramos VD, de Oliveira MG. Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and

- analysis of variance. **Polym Test** 2007;26:676–84. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.04.003>.
- [23] White JR, Turnbull A. Review Weathering of polymers: **mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling**. vol. 29. 1994.
- [24] Mena RL, Cacuro TA, Freitas ASM, Rangel EC, Waldman WR. Polymer photodegradation followed by infrared: A tutorial. **Revista Virtual de Quimica** 2020;12:959–68. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200077>.
- [25] Rosa DS, Angelini JMG, Agnelli JAM, Mei LHI. The use of optical microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing. **Polym Test** 2005;24:1022–6. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.07.009>.
- [26] Agnelli, J.A.M; Chinelatto, M.A. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços em sua Estabilização, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.2, n3, p.27-31, 1992.
- [27] Rabek JanF. Polymer Photodegradation. Springer Netherlands; 1995. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1>.
- [28] Krull UJ, Thompson M. Analytical Chemistry. 2001.
- [29] KAUFFMAN, Robert E.; WOLF, J. Douglas. Study of the Degradation of Typical HVAC Materials, Filters and Components Irradiated by UVC Energy--Part II: Polymers. **ASHRAE Transactions**, v. 118, n. 2, 2012.
- [30] ASLANZADEH, S. *et al.* Photo-oxidation of polypropylene fibers exposed to short wavelength UV radiations. **Fibers And Polymers**, v. 11, n. 5, p. 710-718, ago. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-010-0710-8>.
- [31] Kaczmarek H, Ołdak D, Malanowski P, Chaberska H. Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/ cellulose compositions. **Polymer Degradation and Stability** 2005;88:189–98. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.017>.
- [32] AS Alariqi S, A Mutair A. Effect of Different Sterilization Methods on Biodegradation of Biomedical Polypropylene. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology** 2016;06. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000373>.

- [33] Teska P, Dayton R, Li X, Lamb J, Strader P. Damage to Common Healthcare Polymer Surfaces from UV Exposure. **Nano Life** 2020;10:2050001. <https://doi.org/10.1142/s1793984420500014>.
- [34] Kowalonek J, Vuković-Kwiatkowska I, Moszyński D, Kaczmarek H. Surface properties of poly(lactic acid)/polyacrylate semi-interpenetrating networks – Effect of UVC radiation. **Polymer Degradation and Stability** 2016;131:71–81. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.008>.
- [35] Farhadinejad Z, Ehsani M, Ahmadi-Joneidi I, Shayegani A, Mohseni H. Effects of UVC radiation on thermal, electrical and morphological behavior of silicone rubber insulators. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2012;19:1740–9. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2012.6311523>.
- [36] Lindsley WG, Martin SB, Thewlis RE, Sarkisian K, Nwoko JO, Mead KR, et al. Effects of Ultraviolet Germicidal Irradiation (UVGI) on N95 Respirator Filtration Performance and Structural Integrity. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene** 2015;12:509–17. <https://doi.org/10.1080/15459624.2015.1018518>.
- [37] GIJSMAN, Pieter. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service. **e-Polymers**, v. 8, n. 1, 2008.
- [38] GENSLER, R. et al. Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 2, p. 195-208, 2000.
- [39] Allen NS, Edge M, Hussain S. Perspectives on yellowing in the degradation of polymer materials: inter-relationship of structure, mechanisms and modes of stabilisation. **Polym Degrad Stab** 2022;201. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109977>.
- [40] POSPÍŠIL, J. et al. Discoloration of polymers by phenolic antioxidants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, n. 3, p. 531-538, 2002.
- [41] GIJSMAN, Pieter. Polymer stabilization. In: **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. William Andrew Publishing, 2018. p. 369-395.
- [42] VOIGT, Wolfgang; TODESCO, Roberto. New approaches to the melt stabilization of polyolefins. **Polymer degradation and stability**, v. 77, n. 3, p. 397-402, 2002.

- [43] Ohkatsu, Y.; Baba, R.; Watanabe, K. Radical Scavenging Mechanism of Distearyl Hydroxylamine Antioxidant. **Journal Of The Japan Petroleum Institute**, [S.L.], v. 54, n. 1, p. 15-21, 2011. Japan Petroleum Institute. <http://dx.doi.org/10.1627/jpi.54.15>.
- [44] KING III, R. E.; STADLER, Urs. Impact of stabilization additives on the controlled degradation of poly (propylene). **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 261, n. 1, p. 189-204, 1998.
- [45] KING III, R. E. Discoloration resistant polyolefin films. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 18, n. 3, p. 179-211, 2002.
- [46] Naskar K, Kokot D, Noordermeer JWM. Influence of various stabilizers on ageing of dicumyl peroxide-cured polypropylene/ethylene-propylene-diene thermoplastic vulcanizates. **Polym Degrad Stab** 2004;85:831–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.016>.
- [47] Tocháček J, Přikryl R, Menčík P, Melčová V, Figalla S. The chances of thermooxidation stabilization of poly(3-hydroxybutyrate) during processing—A critical evaluation. **J Appl Polym Sci** 2021;138. <https://doi.org/10.1002/app.50647>.
- [48] ROLLIN, Paul E.; DHARMARAJAN, Narayanaswami Raja. **Propylene-based polymers having improved stability and methods for producing the same**. Titular: Exxonmobil Chemical Patents Inc.. WO2015191195A1. Depósito: 17 dez. 2015. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US10106676B2/en>. Acesso em: 20 nov. 2022.
- [49] ASTM D1708-18, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics by Use of Microtensile Specimens <https://doi.org/10.1520/D1708-18>.
- [50] Bertin D, Leblanc M, Marque SRA, Siri D. Polypropylene degradation: Theoretical and experimental investigations. **Polym Degrad Stab** 2010;95:782–91. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.006>.
- [51] Fernando SS, Christensen PA, Egerton TA, White JR. Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene. **Polym Degrad Stab** 2007;92:2163–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.032>.

[52] PHILIPPART, Jean-Louis et al. Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, n. 2, p. 213-225, 1999.

[53] Staffa LH, Agnelli JAM, de Souza ML, Bettini SHP. Evaluation of interactions between compatibilizers and photostabilizers in coir fiber reinforced polypropylene composites. *Polym Eng Sci* 2017;57:1179–85. <https://doi.org/10.1002/pen.24495>.

[54] Muasher M, Sain M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polym Degrad Stab* 2006;91:1156–65. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.024>.

[55] RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene—I. Chemi-crystallization. **Polymer**, v. 38, n. 26, p. 6379-6387, 1997.