



JENER DE OLIVEIRA

**“ESTUDO DE ADITIVAÇÃO EM MASSA OU POR
RECOBRIMENTO DE FILME DE BOPP COM COMPOSTOS
ORGÂNICOS E NANOPARTÍCULAS ANTI UV.”**

CAMPINAS
2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

JENER DE OLIVEIRA

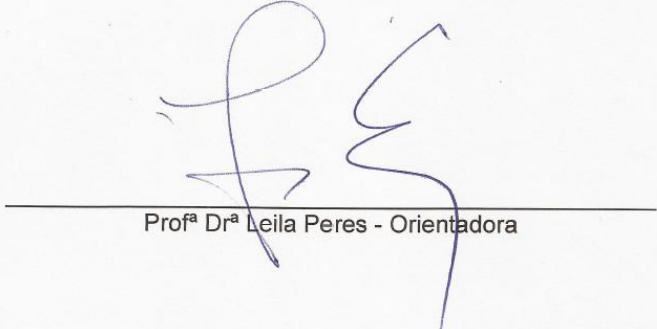
“Estudo de Aditivação em Massa ou por Recobrimento de Filme de BOPP com Compostos Orgânicos e Nanopartículas Anti UV.”

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Leila Peres

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de Ciência e Tecnologia de Materiais.

Master Dissertation submitted to the College of Chemical Engineering as part of the requirements for obtaining a Master's Degree in Chemical Engineering, in the area of Materials Science and Tecnology.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO JENER DE OLIVEIRA É ORIENTADO PELA PROF^a DR^a. LEILA PERES.



Profª Drª Leila Peres - Orientadora

CAMPINAS
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

OL4e Oliveira, Jener de
Estudo de aditivação em massa ou por recobrimento
de filme de BOPP com compostos orgânicos e
nanopartículas anti UV / Jener de Oliveira. --Campinas,
SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Leila Peres.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polipropileno. 2. Absorvedores. 3. Raios
ultravioleta. 4. Materiais nanocompósitos. 5. Filmes
finos - Efeito da radiação. I. Peres, Leila, 1957-. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of BOPP films with UV organic or nanoparticles
absorbers added by coating or inside its matrix

Palavras-chave em Inglês: Polypropylene, Absorber, Ultraviolet, Nanocomposite,
Thin films - Effect of radiation

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Ana Rita Morales, Vicelma Luiz Cardoso

Data da defesa: 27-09-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

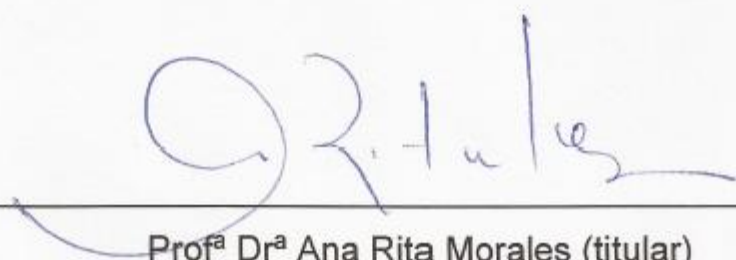
Dissertação de Mestrado defendida por Jener de Oliveira e aprovada em 27 de setembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profª Drª Leila Peres - Orientadora



Profª Drª Vicelma Luiz Cardoso (titular)



Profª Drª Ana Rita Morales (titular)

A Deus, primeiramente, pela direção do meu caminho, à minha esposa Fabiana e filha Esther pelo amor e compreensão, aos meus pais, Edison e Renildes.

Agradecimentos

A Professora Leila Peres, pela excelente orientação, discussões e paciência.

A 3M do Brasil, pelo suporte na realização dos experimentos e matérias primas.

A minha esposa Fabiana, pelo incentivo, amor e paciência,

A minha filha Esther, pela inspiração,

Aos meus pais Edison e Renildes, pelo incentivo

A Dra. Simone U. Redondo e Adriano Ropeli, pela ajuda com algumas análises,

Aos amigos da Braskem, pela extrusão dos filmes de BOPP.

Aos amigos da BASF por fornecer amostras de aditivos

Aos amigos da 3M do Brasil: Anatoli Ivanov, Tatiane Faria, Fernanda Martins, Ana Claudia Barboza, Marcelo Tambascia, Ubirajara Araujo, Vivian Patrão, Marco Iozzi, pelo suporte e pela ajuda e incentivo em diversos momentos.

Àos componentes da Banca Ana Rita, Vicelma e Patricia Campos, pelas sugestões de melhoria no trabalho.

Resumo.

Filmes poliméricos são amplamente utilizados no setor alimentício e médico hospitalar e as principais aplicações são como embalagens, substratos para fitas e curativos. A escolha do melhor material está intrinsecamente ligada às suas propriedades e também ao custo de cada polímero.

Por isso é extremamente relevante a preocupação com o processo de degradação, que influencia diretamente as propriedades dos polímeros e é o resultado do ataque físico e/ou químico proporcionado pelo ambiente (temperatura, umidade, radiações ionizantes), tempo de exposição e condições de processamento e de serviço.

Neste trabalho buscou-se analisar a prevenção destes processos degradativos em filmes de polipropileno bi-orientado - BOPP, polímero comercialmente atraente pela sua versatilidade, por meio do uso de aditivos antioxidantes e de absorvedores de radiação UV comerciais, estes últimos na forma de compostos orgânicos e de nanopartículas inorgânicas, aplicados no filme em massa ou em recobrimentos especialmente formulados para este fim.

O uso do recobrimento teria ainda como vantagem adicional, a possibilidade de aplicação durante o processo de impressão, protegendo não só o filme como também as cores da impressão, permitindo, além disso, a partir de um filme *commodity* e formulações de recobrimento feitas sob medida para cada cliente, inclusive de pequeno porte, a obtenção de filmes especiais a um menor custo.

Amostras de filmes preparados foram envelhecidas artificialmente e naturalmente e suas propriedades foram monitoradas em ensaios de resistência à tração (tensão na ruptura e alongamento), medida do índice de carbonila por espectroscopia de infravermelho, medida da absorção de radiação ultravioleta por meio de espectrofotometria de UV/visível e análise térmica (temperatura de transição vítrea e de fusão).

O trabalho gerou resultados promissores, conclusão obtida pela análise dos ensaios mecânicos, sendo que a tensão de ruptura de um dos filmes aditivados no recobrimento, submetido ao intemperismo por 24 semanas, foi de 1,5 kg/cm versus 1

kg/cm no filme virgem (sem aditivos) submetido a 11 semanas. Houve redução na taxa de degradação medida nos ensaios de absorção de infravermelho, sendo o índice de carbonila mantido a patamares de 0,01 para filmes aditivados versus 0,7 para filmes não aditivados, quando sujeitos a degradação acelerada em equipamento QUV. Houve aumento da absorção de radiação ultravioleta em até 75% comparativamente ao filme virgem, resultado obtido pela adição de absorvedores orgânicos ou também de nanopartículas de óxido metálico.

Palavras chave: absorvedor, polipropileno, ultravioleta, nanocompósitos, degradação.

Abstract

Polymeric films are very used on products for food and hospital markets, mainly for packaging, adhesive tapes backing and dressings. The material's choice for both markets are done based on polymer properties and cost.

Due this reason, it is too relevant to worry with degradation of material that influences the polymer properties. The degradation process comes from chemical and physical attack. An example is the environmental conditions, like temperature, humidity, radiation, exposure time and process/service conditions.

This work looked for to evaluate and to prevent this degradation process that occur on bi-oriented polypropylene films (BOPP) through the use of different additives, like antioxidants and UV absorbers, organic compounds/inorganic nanoparticles, that can be applied on the film by different process, like inside its matrix or through varnish coatings.

Samples of said films was aged on different conditions, natural or accelerated aged, and its properties was evaluated through different techniques, like tension/elongation, carbonyl index, FTIR, UV-Vis absorbance and thermo analysis (TGA, DSC).

Through these techniques, it was evaluated the achieved protection grade of the film when treated by:

- UV absorber and Antioxidant applied by coating varnish
- UV absorber and antioxidant applied inside its matrix
- Nanoparticle of ZnO applied inside its matrix.

The coating with varnishes can be easily made by a printing process. This process to protect the film was chosen in the work in order to study its influence to protect not only the film, but also the inks printed over it, allowing the use of a commodity film. This way, it is possible to get a tailor-made film, in order to achieve desired properties with a low cost process.

It was possible to achieve promising results. This conclusion was made based on the tests results, like: the tensile strength analysis of films subjected to weather aging for

24 weeks shown results of 1.5 kg/cm against 1 kg/cm of virgin film aged during 11 weeks; FTIR shown a reduction on the polymer degradation rate measured by infrared absorption; the carbonyl index of films with additives, when submitted to QUV or weather aging, maintained at levels of 0.01 versus 0.7 of virgin polymers; it was possible to achieve 75% of UV absorption if compared to virgin film. All the different additives and process conditions presented some advantage if compared with virgin polymer, as presented by this work.

Keywords: absorber, polypropylene, ultraviolet, degradation, nanoparticle, nanocomposites.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:.....	5
2.1. Polímeros.....	5
2.1.1. Polipropileno	5
2.1.2. Propriedades do polipropileno isotático.....	8
2.1.3. Aplicações e processamento do polipropileno	9
2.2. Embalagens Flexíveis.....	9
2.2.1. Filme BOPP	10
2.2.2 Produção de filmes BOPP	10
2.3. Absorção da radiação eletromagnética.....	13
2.4. Avaliação e modelagem da durabilidade de materiais plásticos.....	15
2.4.1. Espectro da radiação solar	17
2.4.2. Exposição natural	18
2.4.3. Exposição acelerada.....	19
2.4.4. Envelhecimento em estufa, efeito da temperatura e umidade	20
2.4.5. Correlação entre exposição natural e acelerada	21
2.5. Degradação de polímeros.....	22
2.5.1. Efeitos da foto-oxidação dos polímeros	28
2.5.2. Seleção de aditivos e estabilizantes.....	29
2.5.2.1. Antioxidantes Primários (<i>Quenchers</i>):.....	30
2.5.2.2. Bloqueadores de radicais livres (<i>free radical scavengers</i>).....	32
2.5.2.3. Decompositores de Hidroperóxidos (antioxidantes secundários) e Desativadores de Metais.....	33
2.5.2.4. Absorvedores de ultravioleta (UV).....	34
2.5.2.5. Aditivos e pigmentos inorgânicos.....	36
2.6. Nanopartículas.....	37
2.6.1. Nanocompósitos	39
2.7. Mecanismos de adesão	41
2.8. Recobrimento para proteção de artigos poliméricos.....	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS.	45
3.1. Materiais Utilizados.....	45
3.1.1. Resina polipropileno	45
3.1.2. Absorvedor UV.....	45

3.1.3. Bloqueador de radical livre.....	46
3.1.4. Resina poliamida em solução de solventes orgânicos	46
3.1.5. Nanopartícula óxido metálico	47
3.2. Métodos	47
3.2.1. Extrusão do filme virgem e com aditivos	48
3.2.2 Formulações para o recobrimento:	49
3.2.3.Tratamento Corona.....	50
3.2.4. Aplicação do verniz sobre o filme virgem (3 formulações);	51
3.2.5. Envelhecimentos	52
3.2.5.1. Exposição à radiação UV em equipamento QUV	52
3.2.5.1.1. Cálculo de correlação entre exposição em equipamento QUV versus exposição natural.	53
3.2.5.2. Envelhecimento acelerado em estufa - regra de Von't Hoff	54
3.2.5.3. Envelhecimento natural sob intemperismo	54
3.3 Caracterizações dos diferentes filmes de BOPP	55
3.3.1. Ângulo de Contato	55
3.3.2. Força de aderência e % de remoção	56
3.3.3. FTIR Espectroscopia no Infravermelho	57
3.3.4 Índice de Carbonila	57
3.3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	58
3.3.6. Análise Termogravimétrica (TGA)	58
3.3.7. Espectrofotometria UV/Vis	59
3.3.8. Análise das propriedades mecânicas (Tensão versus Deformação)	59
3.4. Fluxograma.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
4.1. Ângulo de Contato e Energia Superficial.....	62
4.2. Avaliação da Ancoragem e % de remoção do verniz.	63
4.3. Espectro de Infravermelho (FTIR)	64
4.3.1. Efeito do envelhecimento natural e acelerado nas amostras com tratamento por recobrimento aditivado ou não.....	67
4.3.2. Resultados de FTIR para amostras dos filmes aditivados em massa S2 e S3 e envelhecidas nas 3 condições citadas.	72
4.3.3. Resultados de FTIR paraas amostras aditivadas em massa com as nanopartículas de óxido metálico.....	73
4.4. Índice de Carbonila	76
4.5. Análise Termogravimétrica (TGA).	80

4.6. DSC- Calorimetria diferencial por varredura.....	85
4.7. Tensão e Deformação.....	86
4.7.1 Tensão na ruptura nas amostras submetidas a 49°C.....	86
4.7.2. Tensão na ruptura nas amostras submetidas ao intemperismo	89
4.7.3 Alongamento das amostras submetidas à temperatura de 49°C.....	93
4.7.4. Alongamento das amostras submetidas ao intemperismo.	95
4.8. Transmissão de UV.....	99
4.8.1 Amostras não envelhecidas	99
4.8.2. Amostras envelhecidas em QUV.	102
4.8.3. Amostras submetidas ao intemperismo.....	106
4.9. Fotos das amostras submetidas a diferentes condições de envelhecimento.....	110
5. CONCLUSÃO	117
5.1. Sugestões para futuros trabalhos.....	119
6. BIBLIOGRAFIA.....	120
APÊNDICE I - Técnica de envelhecimento acelerado baseada na regra de Von't Hoff.	128
APÊNDICE II – Preparação e aplicação dos vernizes no filme de PP.....	130
Continuação da tabela 28:	132

Índice de Figuras do Texto.

Figura 1- Reação de polimerização do polipropileno. AGNELI (2000)	6
Figura 2- Representação da estrutura do polipropileno quanto à taticidade(a) Isotático; (b) Sindiotático e (c) Atático., SIMAL (2002).....	7
Figura 3 - Esquema do processo por sopro em dupla camada, CARVALHO (2008),.....	11
Figura 4 - Esquema do processo estiramento plano em duas fases, CARVALHO (2008),.....	12
Figura 5- Absorbância dependendo da concentração da espécie que absorve e da espessura da amostra.....	15
Figura 6 - Requisitos para escolha de aditivos poliméricos, RABELLO (2000).....	29
Figura 7: Mecanismo de reações dos antioxidantes primários, DE PAOLI (2008).....	31
Figura 8 - Esquema representativo do UNIVIL 5050, bloqueador de radical livre do tipo amina estericamente impedida (Fonte BASF).	32
Figura 9 – Ilustração do mecanismo de estabilização através das HALS, DE PAOLI (2008)	33
Figura 10 - Ilustração da fórmula estrutural de dois tipos de absorvedores UV, benzofenona e benzotriazol, DE PAOLI (2008).....	35
Figura 11 - UNIVIL 3026 da BASF (2012).....	35
Figura 12- Região de absorção de UV do UNIVIL 3026, BASF (2012)	35
Figura 13 - Nanopartícula de ZnO - <i>NanoTek® Zinc Oxide C1 1716</i> , AZONANO (30/09/2012).	38
Figura 14: Relação área de superfície/volume para várias geometrias de partículas, THOSTENSON et al (2005).....	39
Figura 15: Extrusora de filme tubular Ciola Máster 50.....	49
Figura 16 – Sistema de aplicação pneumático de recobrimento por bastões - laboratório K Control Coater	51
Figura 17- Painel solar com amostras na parte superior, ângulo 45 graus – amostras aplicadas nas 2 fileiras superiores.	55
Figura 18 -Sistema de medição da força de desprendimento a 180°.	56
Figura 19 - Fluxograma dos experimentos.....	61
Figura 20 - Espectro FTIR de polipropileno homopolímero (biblioteca do software OMNIC versão 6.1).....	65
Figura 21 - FTIR Filmes S1 (virgem), S2 (0,3% absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% absorvedor e 0,8% de HALS)	65
Figura 22- FTIR Filmes aditivados por recobrimento com formulação 3.4, Bastão 0 (1,0 micra), Bastão 2 (2,7 micra), Bastão 3 (5,8 micra) e Bastão 4 (8,0 micra).	66
Figura 23- Formulação de verniz de poliamida com aditivo UNIVIL 3026 (benzotriazol) não aplicado em nenhum substrato.	67
Figura 24-FTIR Filmes com recobrimento não aditivado, B0 (1,0 micra) e bastão B4 (8,0 micra) submetido a diferentes condições de envelhecimento, conforme legenda.	68
Figura 25 - FTIR Filmes com recobrimento formulação 3.3, bastão B4 (8,0 micra) submetido a diferentes condições de envelhecimento, conforme legenda.	69
Figura 26- FTIR Filmes de BOPP com recobrimento com verniz não aditivado bastão B0(1,0 micra) e recobrimento aditivado formulação 3.3 (absorvedor e HALS) com bastão B4 (8,0 micra) submetidos a envelhecimento por QUV em 4 e 6 semanas.	70
Figura 27- FTIR Filmes recobertos com verniz aditivado, formulação 3.3 (absorvedor e HALS) e 3.4 (absorvedor), bastão B0 (1,0 micron) e B4 (8,0 micra) submetidos a 22 semanas de intemperismo.	71
Figura 28: Espectro de FTIR dos filmes aditivados em massa S2 (0,3% Absorvedor/0,5% HALS) e S3(0,5% Absorvedor/0,6% HALS) submetidos a painel QUV por 4 e 6 semanas.	72

Figura 29: Espectro de FTIR dos filmes aditivados em massa S2 (0,3% Absorvedor/0,5% HALS) e S3(0,5% Absorvedor/0,6% HALS) submetido ao intemperismo por 14 e 22 semanas.	73
Figura 30- Espectro de FTIR de filmes aditivados com nanopartícula 1 (Nano1) em massa (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) submetido a painel QUV por 1, 3 e 4 semanas.....	74
Figura 31- Espectro de FTIR de filmes aditivados com nanopartícula 1, 2, 3 e 4 em massa (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) submetido ao intemperismo por 22 semanas.	75
Figura 32- Índice de carbonila para filmes recobertos com verniz não aditivado e com formulação 3.3, sendo bastão 0 (1,0 micra) e Bastão 4 (8,0 micra) e amostras com aditivos em massa S2 (0,3% absorvedor/0,5% HALS), S3 (0,5% absorvedor/0,8% HALS), envelhecidos em painel QUV por 1 a 6 semanas.	77
Figura 33- Índice de carbonila para filmes recobertos com formulação 3.4 por diferentes bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra), submetidos ao intemperismo por 14 semanas.	78
Figura 34- Índice de carbonila para filmes recobertos com verniz aditivado com formulação 3.3 (absorvedor e HALS), 3.4 (absorvedor), sendo bastão 0 (1,0 micra) e Bastão 4 (8,0 micra) e amostras com aditivos em massa S2 (0,3% absorvedor/0,5% HALS), S3 (0,5% absorvedor/0,8% HALS), envelhecidos até 22 semanas ao intemperismo.....	78
Figura 35- TGA Amostra filme de PP virgem.	81
Figura 36- Temperaturas de degradação de 5% de massa e de velocidade máxima de degradação para amostras recobertas com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micron), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra).	82
Figura 37- Comparação do TGA, temperatura de degradação para filmes de PP virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetidos a envelhecimento acelerado em estufa À 49°C.	83
Figura 38- TGA – Temperatura de degradação de 5% e velocidade máxima de degradação dos filmes de PP virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetidos À degradação em equipamento QUV,	84
Figura 39- TGA – Temperatura de degradação de 5% e velocidade máxima de degradação dos filmes de PP virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetidos	84
Figura 40- DSC do BOPP virgem S1 e aditivado em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS).....	85
Figura 41- Força de quebra dos filmes virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS)	87
Figura 42- Tensão na ruptura de filmes aditivados com nanopartículas Nano 1, 2, 3 e 4 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero).	88
Figura 43- Tensão de ruptura de filmes virgem e tratados com amostras recobertas com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) com os bastões 0 (1,0 micron), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra).	88
Figura 44- Tensão na ruptura de filmes virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetido ao intemperismo.	89
Figura 45- Tensão na ruptura de filmes aditivados com nanopartículas 1, 2, 3 e 4 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) submetidas ao intemperismo.	90

Figura 46- Tensão na ruptura de filmes aditivados amostras recobertas com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra) submetidas ao intemperismo	91
Figura 47- Tensão na ruptura de filmes aditivados amostras recobertas com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra) submetidas ao intemperismo	92
Figura 48- Alongamento de filmes virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetidos a 49°C	93
Figura 49- Alongamento de filmes aditivados com nanopartículas (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) com envelhecimento em estufa sob 49°C.....	94
Figura 50- Alongamento de amostras recobertas com formulação 3.4 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micron), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra).	95
Figura 51- Alongamento do filme virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) sob intemperismo	96
Figura 52 - Alongamento das amostras aditivadas com nanopartícula (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) envelhecida por intemperismo.	96
Figura 53- Alongamento das amostras recobertas com formulação 3.4 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra) sob intemperismo	97
Figura 54- Espectro de transmitância UV para filme de BOPP recoberto com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) para os bastões 0 (1,0 micron), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra).	100
Figura 55- Espectro de transmitância de UV das amostras do BOPP virgem (S1), aditivado com 0,3 e 0,5 de UNIVIL 3026 e UNIVIL 5050 (S2), respectivamente e aditivado com 0,5 e 0,8 de UNIVIL 3026 e UNIVIL 5050, respectivamente (S3).	100
Figura 56- Espectro de transmitância UV/Vis das amostras aditivadas com nanopartícula em massa, nano 1, não 2, nano 3 e nano 4 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) não envelhecida	101
Figura 57- Espectro de transmitância UV das amostras do BOPP virgem, aditivado com 0,3 e 0,5 de UNIVIL 3026 e UNIVIL 5050, sem envelhecer e envelhecido por 1 a 6 semanas em QUV.	102
Figura 58- Espectro das amostras do BOPP não aditivado não envelhecido e envelhecido por 1 semana.....	103
Figura 59- Espectro de transmitância UV da amostras do BOPP aditivado por recobrimento formulação 3.4, com bastão B0 (1,0 micron), não envelhecida, e envelhecidas 1 a 2 semanas em QUV.....	104
Figura 60 - Espectro de transmitância UV das amostras do BOPP aditivado por recobrimento com formulação 3.4, sem envelhecer e envelhecido por 1 a 6 semanas em QUV.....	105
Figura 61- Espectro de transmitância UV das amostras do BOPP aditivado com nanopartícula formulação 4 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero), submetido a envelhecimento em equipamento QUV....	105
Figura 62- Espectro de transmitância UV das amostras do BOPP aditivado em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS), sem envelhecer e submetido ao intemperismo.	106
Figura 63- Espectro transmitância UV das amostras do BOPP aditivado por recobrimento com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra)., sem envelhecer e submetido ao intemperismo.....	107

Figura 64- Espectro transmitância UV das amostras do BOPP aditivado com nanopartículas 1, 2, 3 e 4, (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) submetido a intemperismo em 4 e 14 semanas.	108
Figura 65- Espectro de ultravioleta das amostras do BOPP aditivado com nanopartícula 1 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero), submetido ao envelhecimento em estufa em 49°C.	109

Índice de Tabelas: Texto

Tabela 1 - Evolução da Tecnologia de síntese do Polipropileno, MARQUES (1998).	8
Tabela 2: Fatores que afetam a degradação de materiais poliméricos, AGNELI & CHINELATTO (1992);	16
Tabela 3: Comprimentos de onda da radiação ultravioleta (UV) de máxima sensibilidade para vários polímeros MANRICH,(2004)	17
Tabela 4: Comprimentos de onda da radiação solar que atinge a superfície da Terra, segundo GUGUMUS (1990).	18
Tabela 5: Comparação de algumas energias de ligação covalente versus comprimentos de onda de correspondente <i>quanta</i> de energia.(adaptado DE PAOLI (2008).	24
Tabela 6- Exemplos de antioxidantes primários comercializados pela BASF (2012).	31
Tabela 7: Composição dos filmes com aditivos em massa.	48
Tabela 8: Formulação verniz não aditivado, “verniz puro ou branco”.	50
Tabela 9: Formulação 3.3 com HALS e absorvedor.	50
Tabela 10: Formulação 3.4 com absorvedor	50
Tabela 11: Bastões utilizados e camada aplicada úmida.	52
Tabela 12: Referência horas x semanas de exposição em QUV.....	53
Tabela 13: Medição de energia superficial por método do Angulo de contato – S1 (filme de BOPP virgem), S2 (filme de BOPP com 0,3% de absorvedor Univil 3026 e 0,5% de Hals Univil 3050), S3 (filme de BOPP com 0,5% de absorvedor Univil 3026 e 0,8% de Hals Univil 3050) e Nanopartículas de óxido metálico, Nano 1, 2, 3 e 4 (segredo industrial da empresa Braskem).	62
Tabela 14: Pré resultados de avaliação do melhor recobrimento para continuidade do estudo.	63
Tabela 15: Resultado preliminar das características de força de remoção e % de remoção do recobrimento sobre o filme de polipropileno.	64
Tabela 16: Índice de carbonila de amostras submetidas ao intemperismo por 14 semanas e conseqüente redução do índice de Carbonila, IC, em %, em relação às diferentes técnicas empregadas.....	80
Tabela 17: Índice de carbonila de amostras submetidas ao QUV por 2semanas, e conseqüente redução do índice de Carbonila, IC, em %, em relação às diferentes técnicas empregadas.....	80
Tabela 18: Temperatura de fusão das amostras envelhecidas em estufa por 22 semanas.	86
Tabela 19: Amostras submetidas ao envelhecimento acelerado em equipamento QUV – 2 semanas.	111
Tabela 20: Amostras submetidas ao envelhecimento acelerado QUV – 4 semanas.	112
Tabela 21: Amostras submetidas ao envelhecimento acelerado QUV– 6 semanas.	113
Tabela 22: Amostras S1, S2 e S3 envelhecidas	114
Tabela 23: Formulações 3.4 sem envelhecimento e com envelhecimento.	115
Tabela 24: Formulações com nanopartícula envelhecimento e com envelhecimento.	116
Tabela 25: Correlação tempo/temperatura de envelhecimento Segundo regra Von´ t Hoff.....	128
Tabela 26: Tabela temperatura/tempo - ANVISA	129
Tabela 27: Formulações com antioxidante e absorvedor: Formulação 1 á base de resina metacrílica Elvacite; Formulação 2, a base de resina de poliuretano; Formulação 3.1 a base com resina de poliuretano; formulação 3.2 a base de resina fumárica; as formulação 3.3 e 3.4 a base de resina de poliamida estão apresentadas na dissertação.	130
Tabela 28: Índice de carbonila das amostras avaliadas com tratamentos superficiais e em massa.	131

ESTUDO DE ADITIVAÇÃO EM MASSA OU POR RECOBRIMENTO DE FILME DE BOPP COM COMPOSTOS ORGÂNICOS E NANOPARTÍCULAS ANTI UV.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros na fabricação de filmes tem aumentado significativamente nas últimas décadas. Tais filmes poliméricos vêm sendo amplamente utilizados no ramo alimentício, na forma de embalagens flexíveis, como também no ramo médico-hospitalar, como dorsos para fitas adesivas, curativos e embalagens. Dentre os polímeros utilizados destacam-se o polipropileno bi-orientado (BOPP), o polietileno (PE), o poli (cloreto de vinila) (PVC), o poli (tereftalato de etileno) (PET), o poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA), além de blendas e filmes multicamadas dos polímeros citados.

Nestes dois mercados, há grande uso de materiais poliméricos, não somente como filmes, mas também como artigos injetados, extrusados, termoformados, não tecidos, entre outros. Exemplos destes usos são curativos, seringas, bolsas de sangue, cateteres, tubos flexíveis para transporte de líquidos, embalagens rígidas e flexíveis, engradados, entre tantos outros, que apesar de não ser o alvo deste estudo, devem possuir propriedades específicas para cada utilização e na sua maioria são altamente sensíveis a processos de degradação.

O processo degradativo acaba por alterar as características e propriedades dos polímeros, que muitas vezes acabam inviabilizando o uso de determinados polímeros, WYPYCH (1995), BERTIN et al (2010). O processo de degradação depende de fatores externos e internos. Exemplos de fatores externos podem ser aqueles originados durante o processamento, ou seja, temperatura e cisalhamento (extrusão, injeção, laminação), a exposição às intempéries, principalmente pela radiação solar (luz, calor, raios ultravioleta), e oxigênio. Os fatores internos, dependem da estrutura do polímero, de suas ligações químicas e de resíduos em sua composição, SHYICHUK et al (2004).

Devido às propriedades obtidas pelo estiramento em ambos os sentidos do filme de PP (bi-orientação), tais como o alto grau de cristalinidade e boas propriedades de barreira, o polipropileno é um dos polímeros mais utilizados na produção de filmes, conhecido como polipropileno bi-orientado, ou BOPP, KANAI et al (1999). Por possuir

boas propriedades mecânicas, o polipropileno aceita ser estirado cerca de 40 vezes, ou mais, originando desta maneira filmes com espessuras bastante reduzidas (por exemplo, 10 micrômetros de espessura). Isso faz com que o polipropileno seja um dos polímeros mais empregados no ramo de filmes para embalagens e dorsos para fitas adesivas, CARVALHO (2008).

A configuração isotática é a mais utilizada para este polímero por permitir a maior taxa de cristalinidade. Além destes fatores, o polipropileno é um dos polímeros mais conhecidos em relação à sua obtenção e processamento, havendo boa disponibilidade de matéria prima, características que o tornam um material extremamente competitivo em questões comerciais e de processabilidade.

Baseado nas vantagens do filme de polipropileno e no fato da necessidade cada vez maior de se proteger os produtos contra processos degradativos, como radiação ultravioleta, tem sido cada vez mais importante desenvolver estudos dos mecanismos de degradação, bem como de desenvolver alternativas de estabilização do polímero, para assim viabilizar a sua utilização em aplicações de elevado potencial de exposição a processos foto-oxidativos, GUGUMUS (2002).

Um agravante se comparado aos artefatos rígidos de PP, injetados e ou extrusados, é a espessura dos filmes. Para polímeros injetados, com paredes espessas, a degradação pode afetar tanto as camadas mais superficiais como também, em menor escala, as camadas internas, sendo neste caso menos crítico do que para filmes extremamente finos, já que devido à espessura fina, a região atingida acaba sendo uma alta porcentagem do produto.

Baseando-se nisso a busca de alternativas de estabilização do PP vem sendo o objeto de muitos estudos desde o início de sua utilização até os últimos anos, como os apresentados nos seguintes trabalhos:

WILLIANS & DUNN (1983), propuseram a incorporação de um polímero de baixo peso molecular e amorfo ao PP isotático, cuja função seria a de conferir mobilidade a sua região amorfa, acelerando assim a recombinação dos radicais livres presentes.

GUGUMUS (2002), propôs a incorporação de absorvedores e bloqueadores de radicais (HALS) no polipropileno identificando a sinergia de absorção de UV com a finalização de cadeias dadas respectivamente pelos dois tipos de aditivos.

ZHAO & LI (2006) estudaram a incorporação de nanopartículas de ZnO na matriz de PP e pode-se verificar que a extensão da fotodegradação no polipropileno foi significativamente reduzida.

Sendo assim, o objetivo principal deste trabalho foi o estudo da influência do uso de absorvedores de radiação ultravioleta, tanto benzotriazóis quanto nanopartículas, bem como de aditivos antioxidantes (com a função de capturar/bloquear radicais livres formados durante o uso) no controle dos processos de degradação do material.

Tais aditivos foram empregados de duas maneiras: por meio do recobrimento com verniz aditivado sobre a superfície do filme de BOPP homopolímero, ou pelo emprego dos aditivos em massa, incorporados durante a extrusão do filme. A comparação destas duas formas de proteção foi realizada por meio de ensaios de caracterização dos filmes por espectroscopia no infravermelho (índice de carbonila), resistência à tração, alongamento, propriedades térmicas e absorção de radiação ultravioleta.

Objetivos secundários deste trabalho foram a avaliação de diferentes mecanismos de proteção de filmes, com a verificação da influência e substituição do uso de aditivos orgânicos por nanopartículas inorgânicas de óxidos metálicos.

A motivação deste trabalho foi, portanto, a proposição de uma forma alternativa de proteção ao filme de BOPP contra fotodegradação por meio do recobrimento com um verniz aditivado sobre a superfície deste filme, buscando com isso reduzir a dependência da produção de grandes volumes de filmes especiais, normalmente requerida para extrusão de BOPP com aditivos em massa. Desta maneira buscou-se aumentar a viabilidade técnica da produção de filmes com propriedades especiais, como a proteção à fotodegradação, por pequenos produtores através de processos existentes de recobrimento, como o de impressão. Desta maneira, a partir da impressão com vernizes especiais sobre um filme “commodity”, pode-se obter propriedades desejáveis agregando valor ao produto final.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

Nesta seção serão abordados os principais aspectos e características sobre o assunto pesquisado, considerando polímeros, mais especificamente o polipropileno e suas propriedades, processos foto-oxidativos, com ênfase para radiação ultravioleta e o seu efeito sobre polímeros, estabilizantes empregados para polímeros, e também os métodos utilizados para avaliação da degradação através de variação das características entre o polímero virgem e submetido a processos de degradação.

2.1. Polímeros

A descoberta da polimerização e conseqüentemente da comercialização de polímeros deu-se na década de 1930; desde então muitos polímeros foram desenvolvidos e os mecanismos de polimerização foram cada vez mais aperfeiçoados. Da definição grega: poli- muitos e meros- unidades repetitivas, o termo polímero engloba principalmente todas as cadeias formadas por unidades repetitivas de compostos orgânicos. O primeiro membro da família das poliolefinas descoberto foi o polietileno em 1898, seguido da polimerização do etileno sob altas pressões formando o polietileno, entre os anos de 1935 a 1939 e do polietileno de alta densidade em 1953.

Um grande avanço para a produção de polímeros se deu através da união de Karl Ziegler, químico alemão nascido em 1898, e Giulio Natta, químico italiano nascido em 1903. A conseqüência desta união, foi a descoberta de catalisador específico para a síntese do polietileno, vindo depois a ser usado também no polipropileno. Pelo reconhecimento deste trabalho ambos foram premiados com o Prêmio Nobel de Química em 1963.

2.1.1. Polipropileno

Em 1954, Natta descobriu que o propeno, poderia ser polimerizado com o uso de catalisadores de coordenação, como o $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, dando origem a dois tipos de polipropileno, denominados posteriormente como isotático e atático. A produção industrial do polipropileno foi iniciada em 1957 por Montecatini, que juntamente com

Natta exerceu controle da patente desta polimerização. Outros sistemas catalíticos também podem originar polipropileno sindiotático, porém devido as melhores propriedades da configuração isotática, este não alcançou importância comercial relevante.

A partir de então o polipropileno em suas diferentes configurações, foi objeto de muitos estudos, sobressaindo-se entre eles o de FRANK (1969), sobre as principais propriedades e comportamentos do polipropileno. Tais estudos perduram até os dias de hoje, como o de BERTIN et al (2010).

O Polipropileno é um dos plásticos de maior venda e que mostra a maior taxa de crescimento anual no mundo, devido a suas excepcionais propriedades e versatilidade de aplicação. O Polipropileno é um termoplástico semicristalino linear, produzido através da polimerização do monômero propeno (Figura 1), usando um catalisador estéreo-específico, formando cadeias longas, AGNELI (2000).

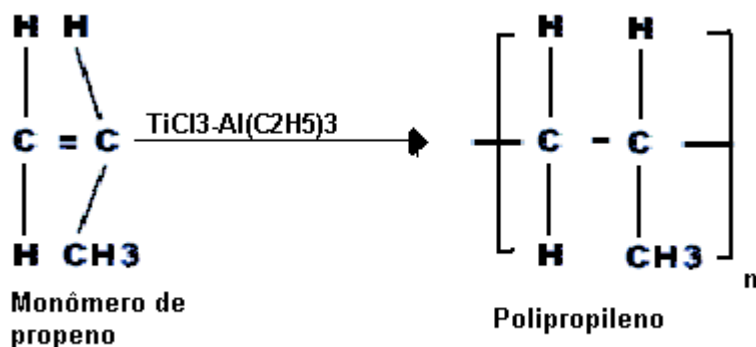


Figura 1- Reação de polimerização do polipropileno. AGNELI (2000)

O termo estéreo-específico do catalisador se refere à característica de controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada. Segundo FRANK (1969) este tipo de polimerização dá origem a duas frações diferentes de polipropileno: uma fração amorfa, que é borrachosa e solúvel em diversos solventes orgânicos; e outra altamente cristalina, rígida e insolúvel. Isto foi comprovado por estudos cristalográficos, que demonstraram que a fração amorfa pode-ser classificada como Polipropileno Atático, Figura 2(c), cuja massa específica varia entre 0,86 a 0,89g/cm³, sendo um subproduto do processo de polimerização estéreo-específica. Por outro lado

a fração cristalina é classificada como Polipropileno Isotático, Figura 2(a), com massa específica maior, próxima a $0,91\text{g/cm}^3$, devido a sua ordenação e consequentemente melhor compactação e maior cristalinidade. SIMAL (2002).

Tais estudos deram origem ao conceito de polimerização estereo-específica e conseqüentemente ao termo de estereorregularidade em cadeias poliméricas e, portanto as várias configurações de taticidade do polímero, dentre elas: isotático atático, e sindiotático, Figura 2(b).

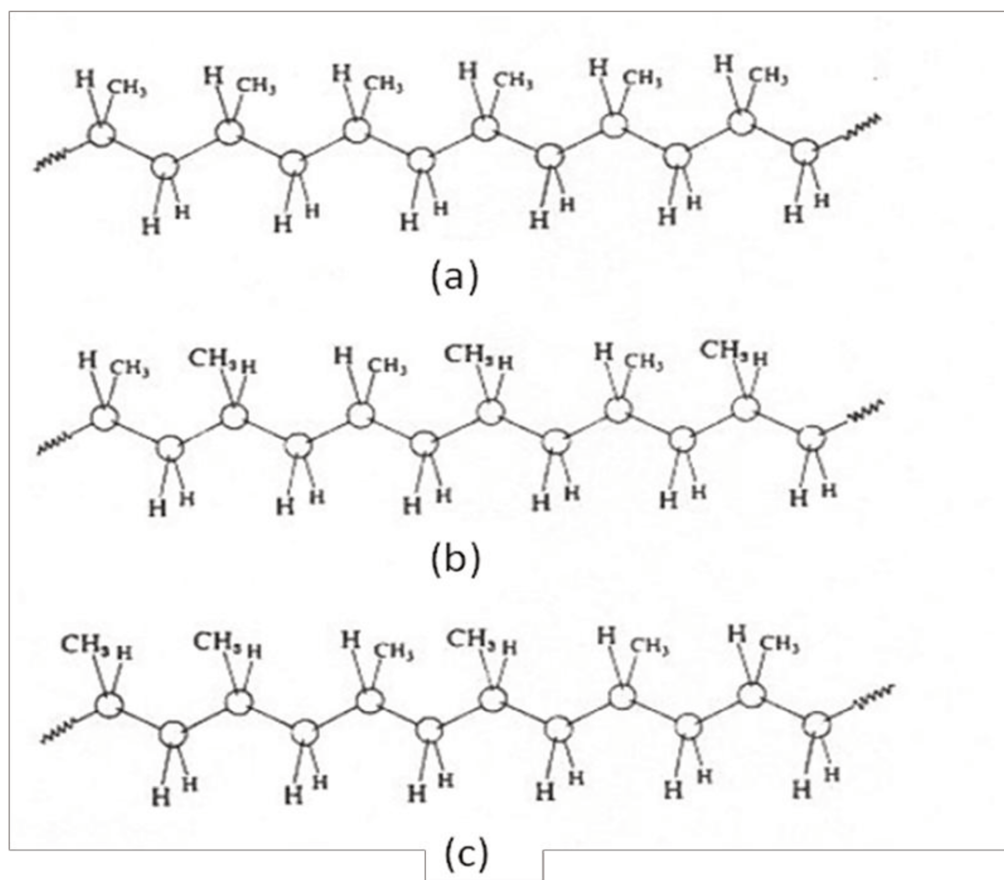


Figura 2- Representação da estrutura do polipropileno quanto à taticidade(a) Isotático; (b) Sindiotático e (c) Atático., SIMAL (2002).

A tecnologia de produção do polipropileno tem evoluído nos últimos 50 anos desde os primeiros catalisadores Ziegler-Natta até os modernos metalocênicos conforme ilustrado na Tabela 1, MARQUES et al (1998).

Tabela 1 - Evolução da Tecnologia de síntese do Polipropileno, MARQUES (1998).

Período	Catalisador	Produção (kg PP/ g Ti)*	Isotaticidade (%)	Detalhes
1954	Primeira Geração	-	-	G. Natta
1957	Primeira Geração	3 a 5	88-91	Início da produção em Montecatini
1970	Segunda geração	12 a 20	92	Solvay -produção de 1 milhão tonelada ano
1975	Terceira Geração	300	95	Montedison, Mitsui
1991	Quarta Geração	800	96-98	-
1998	Catalisadores Metalocênicos			2000- 27 milhões de tonelada ano

* Produção de quantidade em kg de PP por grama de catalisador.

2.1.2. Propriedades do polipropileno isotático.

Dentre as inúmeras propriedades do polipropileno comercial, ou seja, isotático com cristalinidade entre 40 e 70%, podem ser destacadas as seguintes, BETTINI & BITTENCOURT (1992):

- Massa específica da ordem de 0,9 g/cm³;
- T_g (temperatura de transição vítrea) entre -20 e 0°C e T_m (temperatura de fusão da fase cristalina) na faixa de 160 a 170°C
- Baixo custo, devido aos volumes de consumo e facilidade de obtenção;
- Alta resistência tensão versus deformação;
- Ótimas propriedades de barreira;
- É solúvel apenas em temperaturas acima de 80°C, em solventes, como xileno, tetralina, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos clorados, o que permite impressão com tintas ou aplicação de adesivos à base de solvente orgânicos.

Além disso, o PP pode-ser estirado bi-direcionalmente, proporcionando o aumento de suas propriedades mecânicas, transparência, barreira a gases, devido a elevados índices de cristalinidade obtidos durante tal estiramento. Além disso, é um polímero aprovado pelo FDA (Food and Drug Administration, órgão regulamentador de empresas produtoras de alimentos e saúde dos EUA) e ANVISA no Brasil, para contato com alimentos, uso em brinquedos e artigos médicos.

2.1.3. Aplicações e processamento do polipropileno

Por ser um termoplástico e devido a suas características, o polipropileno pode ser processado usando as seguintes tecnologias, CANEVAROLO (2002):

1. **Moldagem por injeção:** que envolve a fusão, adição de corantes e ou aditivos, e injeção sob pressão para dentro de um molde refrigerado, seguido de sua extração. Método usado para fazer potes, tampas, móveis plásticos, corpos de eletrodomésticos e peças automobilísticas;

2. **Moldagem por Sopro:** um tubo de material fundido é soprado dentro de um molde e toma a forma da cavidade. Quando ele é resfriado, o molde é aberto e o artigo extraído; é usado para a produção de frascos, garrafas, reservatórios para veículos, etc.

3. **Extrusão:** força-se a passagem do material fundido através de uma matriz tubular ou plana, podendo ser produzidos tubos, perfiz, fibras (tecidos e não tecidos) e filmes.

2.2. Embalagens Flexíveis

Como visto anteriormente a extrusão de filmes pode ser feita por meio de processos de bi-orientação; tais processos podem ser realizados com estiramento ou extrusão tipo balão. A aplicação de filmes como embalagem normalmente se dá para o segmento de balas, biscoitos, cereais, frigoríficos, laticínios, massas, picolés, sementes, café e ovos de páscoa e está atrelada à preocupação de redução do peso das embalagens, proteção dos alimentos e a obtenção de maior prazo de validade. Dentre os polímeros usados para produção de embalagem, o polipropileno é um dos mais utilizados mundialmente, especialmente na forma de filmes biorientados, devido às propriedades, processabilidade e ao custo, ABIQUIM (2012). O desenvolvimento da tecnologia de bi-orientação do polipropileno é um dos grandes responsáveis por estes números.

2.2.1. Filme BOPP

No Brasil, o uso do PP se destaca na indústria de alimentos, com mais de 20% de participação nas aplicações, ABIQUIM (2012), sendo o BOPP um dos polímeros mais empregados neste mercado e responsável por 50% do crescimento de consumo. O filme de BOPP obtido pelo processo “*blow*” (extrusão tubular) participa com 40% e o “*cast*” (filme plano com estiramento bi-orientado) com os 10% restantes.

No Brasil, o principal fornecedor de resina de polipropileno e a respectiva capacidade instalada é a BRASKEM, com capacidade de quase 2 milhões de ton/ano, ABIQUIM (2012).

A orientação nos filmes de PP, gera o alinhamento das cadeias de polímero e facilita a formação de estruturas cristalinas, resultando no aumento da cristalinidade e consequentemente:

- A rigidez e a resistência à tração no sentido da orientação aumentam. Tal resistência provém das ligações covalentes entre os átomos de carbono da cadeia de polipropileno e a orientação incrementa o número de cadeias de polipropileno alinhadas no sentido do estiramento, aumentando a cristalinidade;
- A permeabilidade a gases do filme de BOPP diminui, uma vez que as moléculas de gás não podem difundir-se facilmente através da matriz cristalina;
- Há aumento de três vezes na resistência dielétrica;
- Há aumento na transparência, já que a cristalinidade é aumentada, pois a refração da luz ocorre nas interfaces entre as regiões amorfas e cristalinas produzindo turbidez (haze). MAIER & CALAFUT (1998).

2.2.2 Produção de filmes BOPP

Conforme apresentado por CARVALHO (2008), existem três tecnologias principais para a fabricação do filme de polipropileno biorientado:

- a) Processo por estiramento simultâneo: o estiramento dá-se numa só etapa, o filme é fixado por alguns grampos, que farão o estiramento longitudinal e transversal ao mesmo tempo. Este processo não é muito utilizado.

b) Processo por sopro em tripla camada é composto por uma extrusora principal (que é responsável pela camada interna, homopolímero de polipropileno) e coextrusoras (responsáveis pelas camadas externas), normalmente de polietileno.

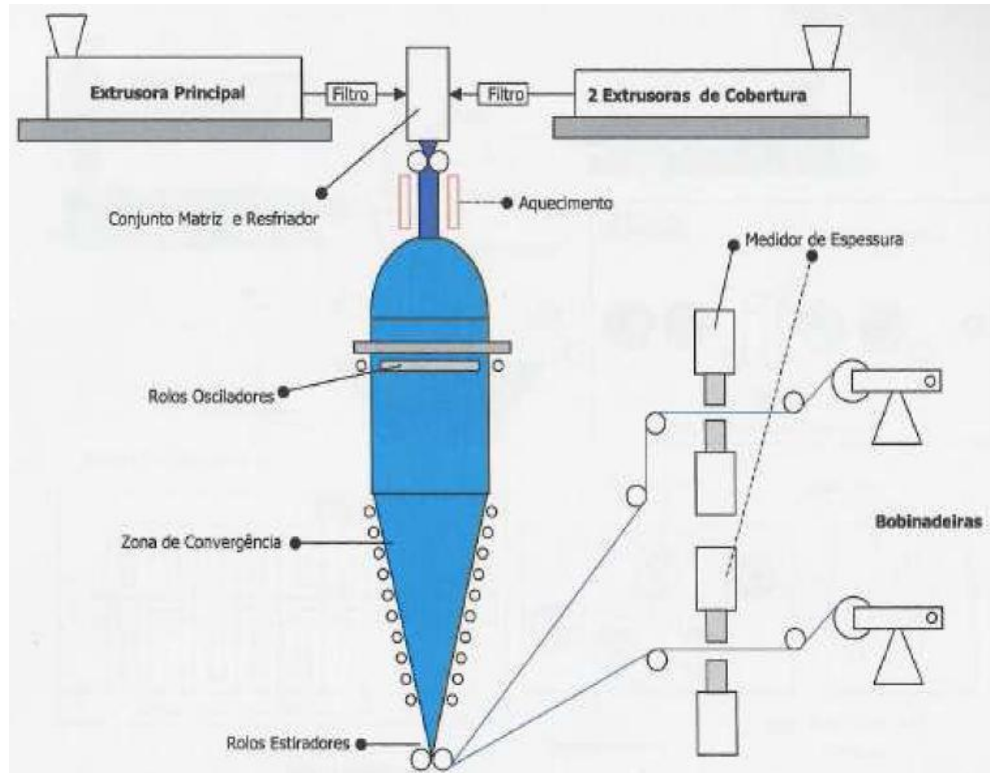


Figura 3 - Esquema do processo por sopro em dupla camada, CARVALHO (2008),

O tubo do filme formado na matriz passa através de um túnel de aquecimento em que a temperatura chega a ser superior ao ponto de amolecimento, mas inferior ao ponto de fusão, conforme pode-ser verificado na Figura 3. Este tubo é aquecido por um jato de ar pressurizado interno, que faz uma bolha, onde o filme é esticado nas duas as direções, ficando com um diâmetro de cerca de 6 vezes superior ao diâmetro original do tubo. O alongamento é axial e radial simultaneamente, por isso, as propriedades dos filmes são equilibradas em todos os sentidos. Existe uma região em que o filme é forçado a convergir até rolos, após os quais o filme é dividido em duas partes, cada uma delas conduzida até

uma bobinadora. Anteriormente à bobinadora existe um medidor de espessura, Figura 3.

c) Processo de estiramento plano em duas fases; como o próprio nome indica, é feito em duas etapas. Este é o processo mais importante em nível industrial. A sua produção divide-se em diversas secções refletindo a sua influência no produto final, conforme representado na

d) Figura 4.

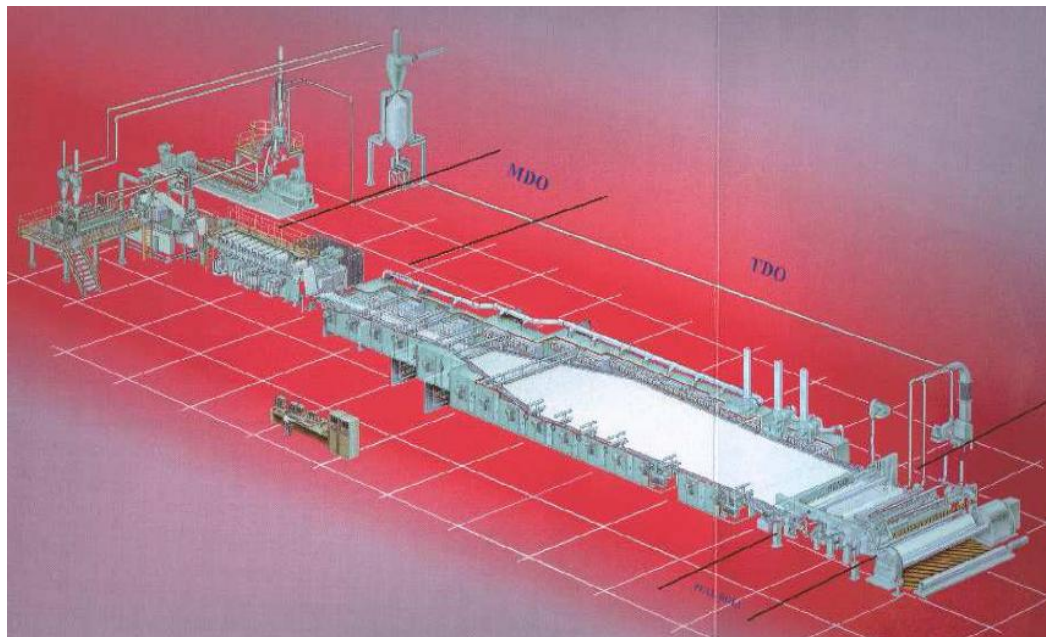


Figura 4 - Esquema do processo estiramento plano em duas fases, CARVALHO (2008),

Tal processo é caracterizado pelas seguintes zonas:

- Zona de extrusão: onde se fundem as matérias primas, que são plastificadas pelos extrusores, filtradas e laminadas. Existe a extrusora principal e a possibilidade de ter coextrusoras. A extrusora principal vai dar origem à camada central do filme, formada por homopolímero de polipropileno, aditivos e eventualmente polipropileno reciclado. Os coextrusores darão origem às capas exteriores, ou para proteção, ou para selagem ou qualquer tratamento requerido para o filme;

- Zona de conformação e refrigeração do filme (*Chill Roll*): Esta unidade retira o filme da laminadora solidifica-o por arrefecimento;
- Zona de estiramento longitudinal (MDO): Esta zona é denominada por MDO e realiza o estiramento longitudinal do filme. É composta por rolos de pré aquecimento, de estiramento e de relaxamento;
- Zona de estiramento transversal (TDO): realiza o estiramento transversal do filme previamente orientado longitudinalmente no MDO. O TDO está dividido em quatro zonas, a saber a de pré-aquecimento, de estiramento, de fixação e de arrefecimento;
- Zona de acondicionamento: na zona denominada “*Pull Roll*” pode estar instalado o medidor de espessura do filme produzido, o sistema de corte das bordas e a estação de tratamento superficial, como corona ou chama.

Pelos diferentes processos apresentados, pode-se obter filmes de BOPP com excelentes propriedades e pode-se ter elevado controle sobre suas propriedades. Exemplos dos filmes obtidos são de:

- Filmes para aplicação geral, com ou sem coextrusão de camadas externas, com espessuras de 10 a 50 micrômetros, com alta transparência e brilho, muito utilizado em embalagens;
- Filmes para fitas adesivas: de uma alta rigidez e umas propriedades mecânicas diferentes do filme padrão e um elevado teor de agentes anti estáticos;
- Filmes termo selável: possuem camadas coextrusadas com aditivos que auxiliam na selagem do filme em temperaturas abaixo da T_m do filme;
- Filmes com cor: adicionado na matriz do filme pigmentos para obtenção de cores necessárias.

2.3. Absorção da radiação eletromagnética

Quando um feixe de radiação eletromagnética passa por uma substância absorvente, a intensidade da radiação incidente (I_0) será maior que a intensidade da radiação emergente, ou seja, a intensidade de radiação que chega à amostra é maior do que a que sai da amostra. Tal absorção de radiações no visível, ultravioleta e raios-x

normalmente resultam em transições eletrônicas dos átomos ou moléculas que compõe o material, que é a promoção dos elétrons de valência do estado de baixa energia (estado fundamental) para estados de mais alta energia (estado excitado). Porém, normalmente esta condição excitada dos átomos ou moléculas retorna ao estado fundamental rapidamente por perda de energia na forma de calor ou por emissão de radiação eletromagnética (efeito de luminescência ou fluorescência). A absorção atômica é a energia absorvida por átomos isolados. Como exemplo temos o óxido de zinco, que absorve energia de comprimento 367 nm por deslocamento de um elétron do nível de menor valência para o de maior valência, equivalente a 3,37 eV.

Tais energias absorvidas podem ser avaliadas por exemplo em espectrofotômetros onde o espectro de absorção é obtido através do monitoramento da intensidade da radiação incidente (I_0) e transmitida (I), baseados nas leis de Beer e Lambert-Beer: GALO & COLOMBO (2009)

Lei de Beer: Segundo Beer a intensidade de luz absorvida pode-ser medida pela porcentagem da luz incidente que atravessa a amostra, ou seja, quando um feixe de radiação monocromática atravessa uma solução que contenha uma espécie absorvente, uma parte da energia radiante é absorvida enquanto a outra é transmitida pelo meio (Equação 1):

$$\% \text{ Transmitância} = (I / I_0) * 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

sendo:

I = intensidade de luz transmitida

I_0 = intensidade de luz incidente

Da mesma maneira, outra relação conhecida como Lei de Beer-Lambert , permite corrigir a dependência da concentração do composto absorvedor e outros fatores operacionais ao comparar distintos compostos, ou seja, a absorção é função do número de moléculas que absorvem (concentração), considerando uma seção transversal infinitesimal dx (Equação 2), Figura 5:

$$\text{Absorbância} = -\log(I / I_0) = e.c.l \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo que:

e = absorvidade molar

c = concentração molar da espécie que absorve

dx ou l = espessura da amostra atravessada pelo feixe de luz .

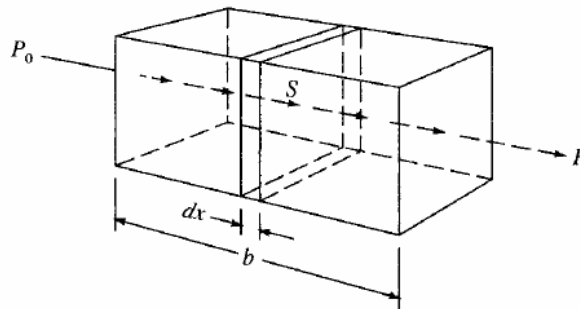


Figura 5- Absorbância dependendo da concentração da espécie que absorve e da espessura da amostra.

2.4. Avaliação e modelagem da durabilidade de materiais plásticos

Segundo WYPYCH (1995), a maioria dos polímeros sofre modificações químicas e físicas quando expostos por períodos prolongados de tempo à ação combinada da luz solar, oxigênio atmosférico, umidade e poluentes. O nível do processo degradativo depende normalmente da presença de estruturas químicas que possam interagir com a radiação. Os polímeros com grupos carbonila ou aromáticos presentes em sua estrutura, como os polímeros estirênicos, são caracterizados pela alta capacidade de absorção da radiação solar na faixa do ultravioleta (com comprimento de onda maior que 290nm), sendo portanto fotossensíveis. Isto se soma ao fato de que estes polímeros possuem contaminantes dispersos na massa, ou mesmo defeitos estruturais, os quais podem absorver ainda mais a radiação ultravioleta incidente e provocar o início do processo de degradação. AGNELLI & CHINELATTO (1992), descrevem vários fatores que afetam a degradação de materiais poliméricos, mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Fatores que afetam a degradação de materiais poliméricos, AGNELI & CHINELATTO (1992);

Parâmetro	Range típico	Comentários
Radiação UV	295 a 380 nm	a radiação ultravioleta, neste intervalo é encontrada na radiação solar. A radiação UV abaixo 295 nm provoca degradação que não ocorre na vida real
Temperatura do Ar	-40 a 40 °C	Temperatura do ar raramente é a mesma que a temperatura do produto porque produtos também absorvem a radiação infravermelha
Temperatura do produto	-40 A 110 °C	Temperatura real de um produto é uma mistura de temperatura do ar, efeito da radiação infravermelha, efeito do vento, e de evaporação da água na superfície. Temperatura é um parâmetro que deve ser selecionado para o ensaio
Chuva	de 0 a 2500 mm / ano	Chuva é importante porque lava ou lixivia componentes do material além de depositar gases dissolvidos como o dióxido de carbono, o oxigênio e poluentes (por exemplo, a chuva ácida)
Umidade relativa	de 10 a 100%	A umidade relativa participa na degradação de alguns componentes dos materiais e também na deposição de poluentes
Poluentes	Variável	Poluentes incluem óxidos de carbono, ozônio, óxidos de enxofre e de azoto, radicais, partículas de poeira. Estes poluentes podem ser depositados pela chuva tornando-se agentes degradantes mais agressivos.
Estresse	Variável	Materiais degradam mais rapidamente sob o estresse mecânico
Impurezas na matriz do polímero	Variável	Metais residuais do processo e impurezas podem absorver energia UV e iniciar o processo de fotodegradação ou reagir desestabilizando hidroperóxidos.
Estrutura molecular	Variável	Diferente sensibilidade dada pelas energias de dissociação das ligações químicas do polímero.

Como visto os polímeros apresentam níveis diferentes de sensibilidade à degradação foto-oxidativa sob ação da luz ultravioleta (UV), que são resultantes das diferenças nas suas estruturas moleculares e composições químicas. A Tabela 3

identifica os comprimentos de onda as quais alguns polímeros são sensíveis. Tal sensibilidade é correlacionada às energias de dissociação de suas ligações químicas e normalmente localiza-se na região da radiação UV com comprimento de onda entre 290 e 400 nm, principalmente a faixa do UVB. O PP, alvo deste estudo, absorve energia UV na faixa de comprimento de onda de 297 a 370 nm, com picos em 310 e 370 nm, MANRICH (2004).

Tabela 3: Comprimentos de onda da radiação ultravioleta (UV) de máxima sensibilidade para vários polímeros MANRICH,(2004)

Polímero	Comprimento de onda	Energia de um Fóton
	(nm)	(kcal/mol)
Copolímero estireno acrilonitrila	295 ; 325	99 ; 88
Polycarbonato	295 ; 345	97 ; 83
Polipropileno	297 ; 370	97 ; 77
Polietilenos	300	96
Poliestireno	318	90
Poli (cloreto de vinila), PVC	320	89
Poliésteres	325	88

2.4.1. Espectro da radiação solar

Segundo GUGUMUS (1990), a radiação solar que atinge as camadas mais exteriores da atmosfera terrestre possui espectro contínuo de comprimento de onda na faixa de 0,7 e 3.000 nm. Porém, quando passa pelas diversas camadas da atmosfera, apenas uma parte deste espectro atinge a superfície terrestre (acima de 270 nm). Na Tabela 4, pode-se observar a distribuição espectral média da radiação solar que atinge a superfície terrestre.

Segundo KATANGUR et al (2006), somente 6% da radiação incidente na superfície terrestre encontra-se dentro da faixa do ultravioleta. Esta pequena porção do espectro solar é responsável por grande parte dos processos fotodegradativos sofridos pelos polímeros comerciais.

Tabela 4: Comprimentos de onda da radiação solar que atinge a superfície da Terra, segundo GUGUMUS (1990).

Tipo de Radiação	Comprimento de Onda	Intensidade	Proporção
	nm	W/m ²	%
Ultravioleta	280 a 400	5 a 27	6,10%
Visível	400 a 800	56 a 41	51,80%
Infravermelho próximo	800 a 1400	65 a 156	29,40%
Infravermelho distante	1400 a 3000	15 a 44	12,80%

As três faixas de radiação UV são:

- UV – A: 315 - 400 nm
- UV – B: 290 - 315 nm
- UV – C: abaixo de 290 nm

2.4.2. Exposição natural

A exposição natural é considerada a que mais se aproxima das condições reais de uso do componente, porém tem a desvantagem de que o período de exposição deve ser igual ou maior que a vida útil requerida para que os resultados possam ser utilizados com confiança, ou seja, impraticável para casos em que a vida útil seja longa, como por exemplo 50 anos. ANDRADY et al (1998), e MAREL et al (2006), buscando resolver este problema, sugerem a exposição do componente a condições climáticas mais severas do que as realmente presentes no ambiente de utilização do componente e acabam por buscar formas de correlacionar as doses de irradiação entre os dois locais para estimar o coeficiente de aceleração da exposição natural

O planejamento do estudo em condições naturais deve ser muito bem realizado, pois as variações sazonais do clima em qualquer região devem ser levadas em conta.

Exemplos práticos adotados no hemisfério norte é que a exposição é conduzida em painéis montados em um ângulo de 45° alinhados para o sul, pois assim o ciclo de insolação é otimizado; porém no caso do hemisfério sul a exposição é com face para o norte. Outros artifícios potencializam tal maximização como o de orientar o ângulo de

montagem dos painéis pela latitude da localização, e girar o mesmo de modo a sempre ter o sol em ângulo direto sobre as amostras.

Em geral, é importante manter controle sobre todos os parâmetros envolvidos no local de exposição, como visto na Tabela 2; todos devem ser monitorados, quando possível.

Tais ensaios seguem normas reconhecidas internacionalmente, dentre as quais podem ser destacadas as normas:

- BS 2782 parte 5 método 550A (1981)
- ASTM G7 -05 (2005)

2.4.3. Exposição acelerada

Como visto anteriormente, o envelhecimento natural possui como principal restrição o tempo necessário para se verificar a influência do intemperismo nos artigos feitos de polímeros. Sendo assim, com o objetivo de se prever o comportamento dos materiais e sua vida útil, de maneira confiável, foram desenvolvidas metodologias de se acelerar o envelhecimento em curtos períodos de exposição. São três as principais razões que justificam a avaliação acelerada do envelhecimento de materiais plásticos:

- A primeira é que através do aceleramento, pode-se buscar reproduzir os efeitos da exposição ao intemperismo, em particular à luz solar. Assim os efeitos desta exposição podem ser avaliados com o passar do tempo;
- Baseado nos resultados pode-se ter informações importantes para fins de controle de qualidade, de modo a verificar diferenças entre diferentes lotes de material;
- Por último pode-se avaliar produtos utilizando-se de procedimentos normalizados, adequando-os ao uso, ou mesmo identificando o melhor para determinada aplicação.

Assim como para o envelhecimento natural, deve-se levar em consideração a influência de agentes diversos sobre o material durante o processo de envelhecimento conforme os listados na Tabela 2, AGNELI & CHINELATTO (1992).

Os procedimentos empregados de avaliação acelerada da durabilidade de materiais plásticos também são normalizados, a saber, listam se algumas normas:

- BS 2782 parte 5 método 540B(1982);
- DIN 53384 (1989);
- ASTM G154 (2006),

Normalmente tais procedimentos são baseados na tecnologia da fonte de radiação ultravioleta. As tecnologias empregadas normalmente são duas:

- Lâmpadas de arco de xenônio, cujo espectro é o que mais se assemelha ao espectro solar; As lâmpadas fluorescentes de UV-B, com máximo de energia em 313 nm, e arco-carbono, com máximo de energia em 390 nm, exibem espectros de irradiância diferentes do espectro da luz solar.

- Lâmpadas fluorescentes que, além de possuírem espectros bastante agressivos (e portanto grandes taxas de aceleração), são de relativo baixo custo.

Os procedimentos de envelhecimento acelerado possuem a desvantagem de que nem sempre os processos ocorridos nestas câmaras levam aos mesmos resultados encontrados na exposição natural. Mesmo assim, segundo ESMANHOTO, (1998) e IEAE (2009), normalmente se obtém uma correlação de fator de aceleração entre 2,5 a 10 vezes, ou seja, para se obter resultados próximos aos conseguidos por envelhecimento natural é necessário expor a amostra por um tempo 2,5 a 10 vezes menor no envelhecimento acelerado. Segundo KOCKOTT (1989) e MAREK et al (2006), é possível se obter resultados reprodutíveis, controlando-se alguns parâmetros importantes tais como radiação, umidade e o aquecimento nas câmaras.

2.4.4. Envelhecimento em estufa, efeito da temperatura e umidade

Durante o envelhecimento em laboratório, o aquecimento dos corpos de prova deve ser também monitorado. Segundo CHAGAS (1999), pode-se usar a “Regra de Von’t Hoff” (prêmio Nobel em 1901), o qual considera que com um aumento de 10°C, estima-se que a velocidade das reações decorrentes da exposição seja duplicada. Além da influência das taxas de reação do material, nos polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos, a temperatura de transição vítrea tem um papel muito importante na mobilidade das cadeias, difusão de oxigênio, entre outros. Normalmente o controle da temperatura nestes experimentos, é realizado pelo chamado painel negro que é um dispositivo constituído por um corpo negro que absorve energia da radiação,

elevando sua temperatura. Essa energia térmica é então transformada em pulso elétrico pelo circuito acoplado ao sistema, permitindo a medida e o controle da temperatura na câmara, KOCKOTT (1989). Tal estudo pode-ser realizado com ou sem controle de umidade. O mais indicado é que se tenha controle de umidade.

Segundo KOCKOTT (1989), a umidade pode ter duas ações diferentes nos mecanismos de degradação de materiais poliméricos.

- O primeiro seria provocar a tensão mecânica pelo inchamento e contração do material, causados pela flutuação do conteúdo de água;
- O segundo seria sua participação nas reações químicas do polímero tais como hidrólise direta da cadeia, ou indireta, formando radical hidroxila e peroxila.

2.4.5. Correlação entre exposição natural e acelerada

Devido à diferença das condições climáticas em cada parte do globo terrestre, as mesmas devem ser levadas em consideração. Sendo assim um estudo para uma resina realizada na Europa pode não se aplicar ao Brasil.

Mesmo que se padronize e se estude a influência de cada um dos fatores que influenciam o envelhecimento, inclusive as condições geográficas não há uma correlação exata entre exposição natural e acelerada, segundo WHITE & TURNBULL (1994) e SARON et al (2000). Muitos autores buscam e conseguem algumas correlações estatísticas e chegam a valores de correlação na faixa de 2,5 a 10 vezes o tempo de envelhecimento acelerado versus natural, porém sempre deve se lembrar de que são correlações estatísticas com suas devidas considerações e variações.

Deste modo, ensaios de exposição ao intemperismo acelerado devem somente ser considerados como indicativo do comportamento do material em condições de uso naturais, permitindo a seleção de formulações mais adequadas porém impossibilitando a predição da vida útil do mesmo.

Outra tendência importante é destacada por ANDRADY et al (1998) e também por SARON (2000). Em função das alterações climáticas sofridas pelo globo nos últimos anos passa a ser importante o conhecimento da distribuição espectral da radiação solar, ou seja, a variação da proporção dos diferentes comprimentos de onda

presentes no espectro solar. Além disso, é importante passar a conhecer qual o comportamento dos materiais plásticos frente a diferentes comprimentos de onda (*dose-response characteristics*), de modo a possibilitar a correta dosagem de agentes protetores adequados a cada material e aplicação.

2.5. Degradação de polímeros

Como visto em 2.4, todos os materiais estão sujeitos à degradação quando expostos ao meio ambiente. Segundo GUGUMUS (2002), todos os materiais poliméricos, naturais ou sintéticos, sofrem reações com o oxigênio. Os polímeros podem sofrer oxidação em diversas etapas de sua vida útil, desde o processo de polimerização e processamento, nos quais a oxidação é normalmente associada à exposição a altas temperaturas, até sua aplicação final, seja na forma de componentes utilizados em ambientes aquecidos, como fios e cabos elétricos, ou expostos ao intemperismo, como revestimentos externos, esquadrias, tintas, dentre outros, AGNELLI (2000).

Tais as mudanças químicas que ocorrem podem levar à perda das propriedades mecânicas, alteração da cor e até a completa desintegração do polímero. A causa mais significativa na deterioração das propriedades dos polímeros é o ataque foto-oxidativo, ou seja, um efeito combinado do oxigênio atmosférico e da porção UV da radiação solar GUGUMUS(2002). Por exemplo, polímeros de cadeias lineares como o poliestireno e o polimetilmetacrilato (acrílico) são relativamente resistentes à oxidação; polímeros de cadeias ramificadas como os polietilenos e o polipropileno, por sua vez, são menos resistentes à oxidação, particularmente pelo efeito da presença de carbonos terciários (ligados a outros três átomos de carbono), como será visto mais adiante. Já polímeros insaturados como alguns elastômeros ou termoplásticos como o terpolímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) são bem mais sensíveis a este processo. Outros fatores de influência relativa à oxidação são a presença de impurezas, tais como resíduos catalíticos do processo de polimerização e morfologia, notadamente cristalinidade, DE PAOLI (2008).

Como relatado por GUGUMUS (1990), os princípios básicos que governam os processos de fotodegradação dos polímeros são dois:

- A luz incidente sobre o polímero pode-ser refletida pela superfície e difratada ou absorvida pela massa do mesmo. De acordo com a primeira lei da fotoquímica (Grotthus-Draper), somente a porção da radiação efetivamente absorvida leva a transformações fotoquímicas, ou seja, degradação.

- A segunda lei da fotoquímica (Stark-Einstein), por sua vez, complementa o item anterior: o processo de absorção da radiação incidente é quântico, ou seja, somente quantidades definidas de energia podem ser absorvidas pelos grupos sensíveis.

Uma vez que o processo de absorção de radiação é quântico, é possível determinar a energia associada ao comprimento de onda da radiação incidente pela lei de Planck, Equação 3:

$$E = hf = hc/\lambda \quad \text{(Equação 3)}$$

Sendo que:

E = energia associada à radiação

h = constante de Planck

f = frequência da radiação incidente,

λ = comprimento de onda da radiação incidente

c = é a velocidade da luz no vácuo.

Pode-se também correlacionar a mesma com a energia de ligação química entre os diversos átomos constituintes do material. A Tabela 5 traz alguns valores de comprimento de onda correlacionados com energias de ligações comumente encontradas nos polímeros comerciais.

Tabela 5: Comparação de algumas energias de ligação covalente versus comprimentos de onda de correspondente *quanta* de energia.(adaptado DE PAOLI (2008)).

Ligação Química	Energia de Ligação (Kcal/mol)	Comprimento de Onda y de quanta com mesma energia (nm)
O-H	111	259
C-F	105	272
C=O	100	286
C-H	99	290
N-H	93	306
C-O	84	340
C-C	83	342
C-Cl	79	364
C-N	70	410
* Valor típico para ligação C-H, considerando se grupos CH ₃ ; e CH ₂ . Este valor depende fortemente das ligações químicas circundantes.		

DECKER (1984), BERTIN et al (2010), identificaram três principais aspectos na fotodegradação dos polímeros :

i- A absorção da radiação UV do ambiente de exposição pelo polipropileno normalmente se dá pela presença de grupos cromóforos absorventes na estrutura do polímero, além de impurezas de processamento, catalisadores residuais, produtos da própria degradação térmica durante o processo, por corantes ou aditivos especiais.

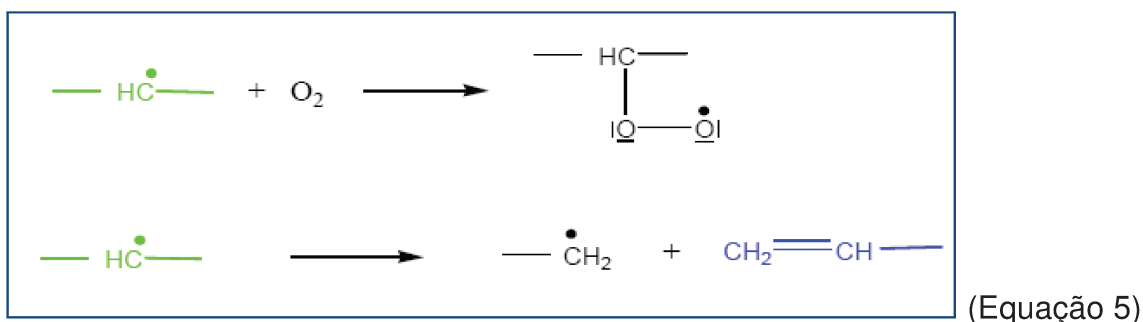
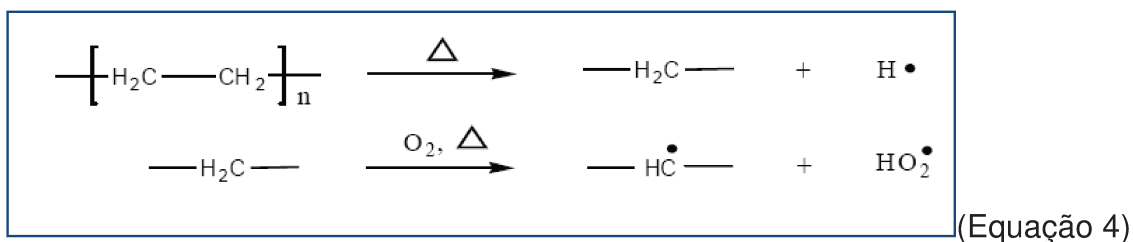
ii- Reações destes estados excitados, os quais possuem tempo de meia vida muito curto, podem ser de diversos tipos:

- Dissipação da energia na forma de calor e alívio dos estados excitados;
- Fluorescência (emissão da energia na forma de um fóton);
- Geração de outros estados excitados;
- Transferência de energia para outra molécula;
- Dissociação em radicais livres, possivelmente com cisão de cadeia;
- Fosforescência.

iii – Efeito do oxigênio atmosférico, uma vez que a instabilidade desta molécula leva à formação de radicais livres pela absorção dos estados excitados.

Sendo assim, da absorção, surge a oxidação que nada mais é do que um processo clássico regido por etapas principais: iniciação, propagação e terminação. A compreensão destes três processos tem permitido a interferência sobre os mesmos, através de aditivos conhecidos como antioxidantes, os quais possibilitam o controle do processo de oxidação.

A etapa inicial ou iniciação caracteriza-se pela formação de radicais livres, em um processo ainda não totalmente elucidado, porém bastante explorado para a maior parte dos polímeros. Neste processo, por efeito da absorção de energia (seja por radiação eletromagnética, transferência de calor, ou outra), um radical hidrogênio ($H^\bullet$) (Equação 4) é abstraído da cadeia polimérica, que também se torna um radical alquila, seguido da oxidação do radical formado (Equação 5), AGNELLI (2000).

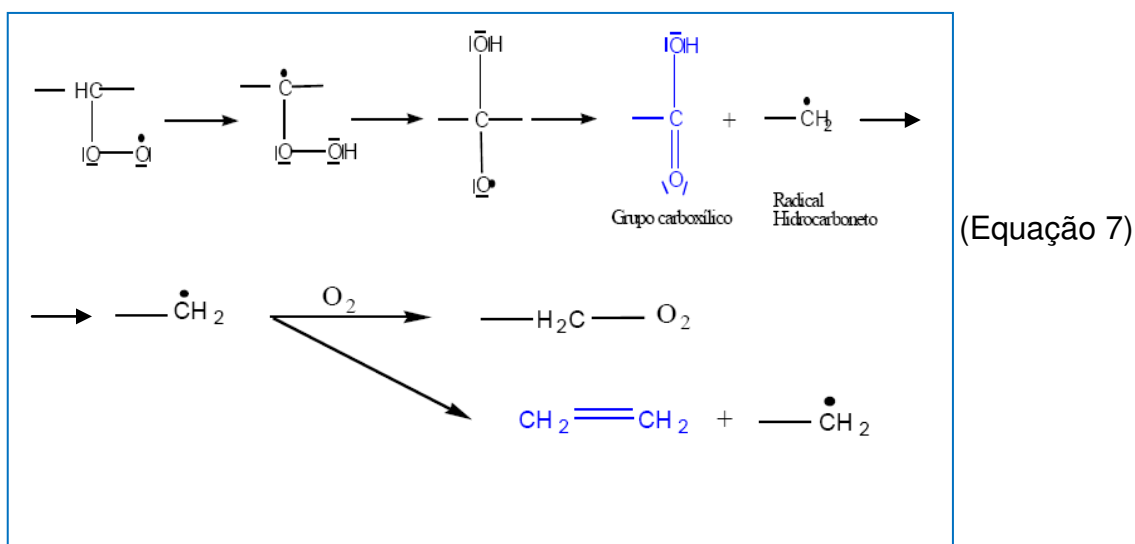
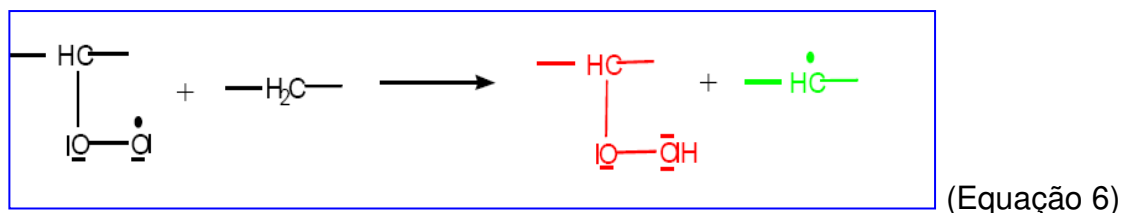


*Vale ressaltar que as reações acima são competitivas e dependem da quantidade de oxigênio presente.

Qualquer átomo de hidrogênio presente na molécula pode-ser abstraído da cadeia polimérica. A facilidade da abstração do hidrogênio da cadeia polimérica é função do tipo de ligação existente. Átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários são mais susceptíveis à abstração que átomos ligados a carbonos secundários e primários, respectivamente. Sendo assim, a abstração de hidrogênios de átomos de carbono no meio da cadeia é mais fácil que no caso das pontas, DE PAOLI (2008), já que as energias de ligação H-C (KJ/mol) em função do tipo de carbono são:

- H ligado a Carbono primário (ponta cadeia)- 425 KJ/mol
- H ligado a Carbono secundário – 411 KJ/mol
- H ligado a Carbono terciário – 404 kJ/mol.

A propagação pode-ser esquematizada de acordo com as Equações 6 e 7 AGNELLI (2000).



As reações de quebra de cadeia são as responsáveis pela perda de propriedades mecânicas dos polímeros, pois reduzem o peso molecular médio.

Finalmente entende-se por terminação a reação responsável pela auto estabilização dos radicais livres formados nas etapas de iniciação e terminação. Alguns exemplos podem ser mostrados nas Equações 8, 9 e 10.



Dentre os polímeros, o polipropileno tem baixa resistência à degradação termo e foto-oxidativa, SALVADOR et al (2003), e tem sido estudado por vários autores.

Segundo DALMOLIN (2007), os hidroperóxidos são iniciadores dos processos de termo e foto-oxidação de polímeros em geral. Estes atuam na formação de grupos carbonila e produtos de oxidação como ésteres e alcoóis.

GOSSE et al (1992), utilizaram espectroscopia no infravermelho (IV) com Transformada de Fourier na avaliação da degradação de filmes de polipropileno, tendo sido observado o aparecimento de uma banda na faixa de 1710 cm^{-1} , atribuída ao ácido carboxílico, ombros a 1720 , 1750 e 1780 cm^{-1} indicando a formação simultânea de cetona, éster e lactonas. Mecanismos de oxidação são propostos, dos quais o mais importante é a formação de peróxidos que resultam em aldeídos, além da formação de ligações duplas e cruzadas.

SCHOOLENBERG & VINK, (1991) desenvolveram um estudo quantitativo da formação de produtos de degradação de polipropileno, após irradiação com UV, através de cálculos de índice de carbonila, utilizando a banda a 1716 cm^{-1} e a banda a 1254 cm^{-1} como referência interna. Filmes de várias espessuras e vários tempos de exposição foram utilizados e os resultados mostraram que o índice de carbonila diminui acentuadamente à medida que se aumenta a espessura da amostra e que para filmes de 50 micrômetros tem-se uma variação de índice de carbonila de 0,3 a 3, variando-se o tempo de exposição de 100 a 1300 horas.

Quando a quebra da cadeia é o processo predominante tem-se uma diminuição da massa molar do polímero e em alguns casos pode-se transformar um polímero sólido num líquido de baixa massa molecular. Quando a formação de ligações cruzadas é o processo de degradação predominante, tem-se um aumento do peso molecular do polímero.

2.5.1. Efeitos da foto-oxidação dos polímeros

Como vem se discutindo neste trabalho, o processo de foto-oxidação tem efeitos variados de polímero para polímero, contudo, se consideramos os processos oxidativos, pode-se dizer que as manifestações podem ser descritas como sendo comuns, AGNELLI (2000), a saber:

- Aparecimento de fissuras na superfície, com perda de uma série de propriedades mecânicas, como resistência ao impacto e à tração, flexibilidade e de rigidez;
- Perda das propriedades óticas como descoloração, de brilho ou transparência, alteração de cor (normalmente com amarelamento);
- *Chalking* (afloramento superficial de cargas ou pigmentos);
- Redução da resistência a temperaturas mais elevadas;
- Redução da resistência química.

Baseado em vários trabalhos realizados, como o de SALVADOR et al (2003) e NAGAL et al (2005), a técnica de FTIR tem sido a mais aplicada para monitorar a degradação sofrida pelos polímeros, seja por campo elétrico, foto- ou termo-degradação. Com o auxílio da espectroscopia na região do infravermelho e com a ajuda de algumas reações de derivação química dos produtos de degradação, tem sido possível propor rotas de formação desses produtos.

Desta maneira, várias tentativas para amenizar o processo degradativo vêm sendo estudadas, GUGUMUS (2002), BERTIN (2010), e tais pesquisas englobam a incorporação de estabilizantes ao sistema polimérico. Estes podem minimizar e até eliminar os efeitos degradativos a que os polímeros estão sujeitos.

2.5.2. Seleção de aditivos e estabilizantes

A escolha dos estabilizantes é de extrema importância e deve ser definida com base na relação custo benefício em relação ao custo desses produtos e a eficiência requerida para as pequenas concentrações utilizadas.

Em alguns casos deve-se verificar questões referentes às restrições de aplicabilidade segundo legislações específicas, que podem incluir diferentes aspectos, como por exemplo, estabilizantes atóxicos para o emprego em polímeros com aplicações de contato com alimento, brinquedos ou para uso em aplicações hospitalares.

Os principais requisitos para estabilizantes de polímeros são resumidos a seguir conforme RABELLO (2000) na Figura 6.



Figura 6 - Requisitos para escolha de aditivos poliméricos, RABELLO (2000)

Segundo AGNELLI (2000) a degradação química/física (térmica, fotolítica ou radioativa), pode-ser evitada ou amenizada através da adição de compostos, ou utilização de tecnologia com o intuito de:

- a- Absorver a luz ultravioleta;
- b- Capturar os radicais livres;
- c- Desativar metais presentes;
- d- Impedir a passagem de luz com substâncias opacas;
- e- Absorver a energia das moléculas eletronicamente excitadas;
- f- Decompor hidroperóxidos produzindo moléculas estáveis.

A empresa BASF é fornecedora de absorvedores e estabilizantes à luz ultravioleta para o mercado de plásticos. Recentemente lançou 5 moléculas de benzotriazóis (filtros solares) e uma amina bloqueada (evita propagar a degradação molecular causada pelos raios ultravioleta). Os produtos da Linha Uvinil® conservam as propriedades físicas, químicas e mecânicas dos plásticos depois da exposição ao sol. Outros materiais são CYASORB® UV (Absorvedores e estabilizantes de luz UV para polímeros) e CYANOX® (Antioxidantes primários e secundários para polímeros), BASF (2012).

Segundo literatura, DE PAOLI (2008), os estabilizadores de degradação termo ou foto-oxidativa são divididos em algumas classes principais, de acordo com o princípio de ação dos mesmos, que podem ser:

2.5.2.1. Antioxidantes Primários (*Quenchers*):

Os antioxidantes primários reduzem a taxa de iniciação da degradação através da desativação de estados excitados. Aditivos pertencentes à classe química dos complexos de níquel, os *quenchers* também são estáveis e eficientes na absorção da energia dos estados excitados. O mecanismo de dissipação da energia absorvida se dá na forma de fosforescência, fluorescência ou calor.

Os antioxidantes primários podem reagir com os radicais livres por adição (ou combinação), por transferência de elétrons ou, mais freqüentemente, por transferência de hidrogênio (Figura 7). Assim, são classificados, respectivamente, em aprisionadores de radicais livres, doadores de elétrons ou doadores de hidrogênio (ASTM G154, 1996).

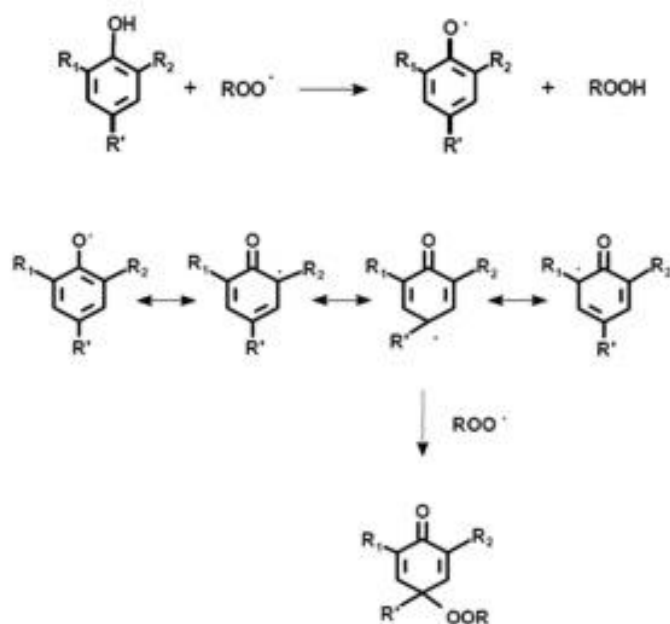


Figura 7: Mecanismo de reações dos antioxidantes primários, DE PAOLI (2008)

A Tabela 6 apresenta alguns outros exemplos da estrutura química de antioxidantes primários do tipo fenol estericamente bloqueados.

Tabela 6- Exemplos de antioxidantes primários comercializados pela BASF (2012).

DENOMINAÇÃO	REPR. ESTRUTURAL
IRGANOX 1076	
IRGANOX 1010	
IRGANOX 1035	
IRGANOX 1425	

Também são considerados antioxidantes primários alguns compostos sulfurados, como tiofenóis, e aminas aromáticas secundárias.

2.5.2.2. Bloqueadores de radicais livres (*free radical scavengers*)

Como o próprio nome diz, agem pela captura dos radicais livres tão logo são formados (radicais alquila ou peróxi). Tal mecanismo é análogo ao processo de estabilização termo-oxidativo. São exemplos destes compostos as aminas estericamente impedidas ou HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*). Uma ilustração da estrutura química de uma HALS esta representada na Figura 8, trata se do aditivo UNIVIL 5050, HALS oligomérica, da BASF.

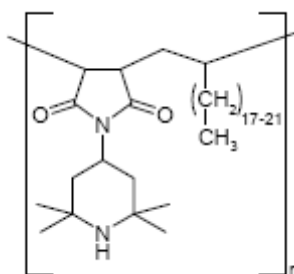
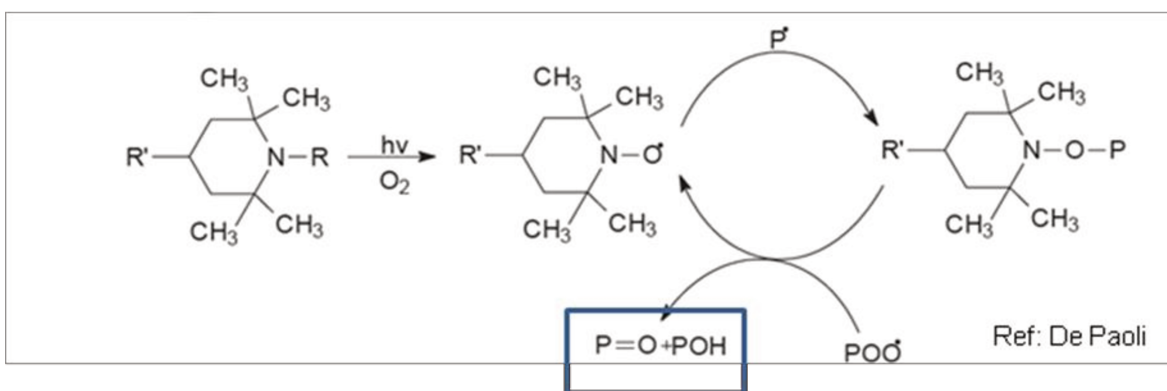


Figura 8 - Esquema representativo do UNIVIL 5050, bloqueador de radical livre do tipo amina estericamente impedida (Fonte BASF).

As aminas estericamente impedidas são estabilizantes extremamente eficientes contra a degradação induzida por processos foto-oxidativos na maioria dos polímeros. Estes compostos não absorvem luz UV mas inibem a degradação do polímero aumentando a sua vida útil. A grande vantagem das HALS são os resultados alcançados com concentrações relativamente baixas, inferiores a 0,5%, BASF (2012).

Outra vantagem é a elevada longevidade atribuída ao processo cíclico na qual as HALS são regeneradas continuamente em vez de serem consumidas durante o processo de estabilização. A Figura 9 ilustra de forma simplificada o mecanismo de estabilização proporcionado por este aditivo.



Carbonila e hidroxila

Figura 9 – Ilustração do mecanismo de estabilização através das HALS, DE PAOLI (2008)

2.5.2.3. Decompositores de Hidroperóxidos (antioxidantes secundários) e Desativadores de Metais.

Decompositores de hidroperóxidos. têm como mecanismo de ação a intervenção no processo de foto-oxidação, pois transformam os hidroperóxidos formados no processo de degradação em compostos mais estáveis.

Tais compostos pertencem às classes químicas dos dialquiltiocarbamatos, tiobisfenolatos e dialquiltiofosfatos. Normalmente tais antioxidantes secundários são utilizados em conjunto com absorvedores ou *quenchers* o que intensifica a proteção do polímero.

Os desativadores de metais, que têm grande importância nos processos termo-oxidativos, são muitas vezes enquadrados nesta classe de estabilizantes. Isto ocorre porque os desativadores de metais exercem funções preventivas similares aos antioxidantes secundários, pois neutralizam o efeito degradante de metais que promoveriam principalmente a decomposição de hidroperóxidos em radicais livres ativos.

São compostos derivados da hidrazina e da hidrazona, como por exemplo, a bis-hidrazona, que através da formação de quelatos metálicos deve neutralizar metais que seriam catalisadores para a criação de radicais livres em processo de degradação.

2.5.2.4. Absorvedores de ultravioleta (UV)

São compostos que reduzem a absorção de radiação ultravioleta pelos grupos cromóforos, pertencentes às classes químicas como as benzofenonas, os benzotriazóis, os cinamatos e as oxanilidas. Tais aditivos são capazes de absorver a radiação ultravioleta e dissipá-la na forma de calor, sem prejuízo para a estrutura química do polímero, além de serem estáveis.

Os absorvedores UV funcionam como telas protetoras que impedem que a luz chegue aos grupos cromóforos dos polímeros, responsáveis pelo processo de fotodegradação pois são eles que absorvem a luz UV desencadeando todo o processo degradativo.

Os absorvedores UV convertem energia UV em energia térmica (processo conhecido como *keto-enol tautomerism* ilustrado na Figura 10), inofensiva ao polímero. São exemplos de absorvedores UV a benzofenona e benzotriazol ilustrados na Figura 10. Absorvedores de UV ideais deveriam apresentar 100% de absorção abaixo de 400 nm e 100% de transmitância acima de 400 nm. Uma das grandes vantagens destes aditivos absorvedores UV é esse mecanismo cíclico, mostrado na Figura 10, pois podem manter-se ativos por um longo período equivalente ao ciclo de vida do produto.

Um dos materiais comercializados pela BASF, como absorvedor UV, denominado UNIVIL 3026 é um benzotriazol. Sua estrutura encontra-se na Figura 11. Baseado na literatura técnica da BASF, tal composto possui absorção de energia na faixa de 280 a 360nm com picos em 300 e 350nm. Isso pode ser verificado na Figura 12.

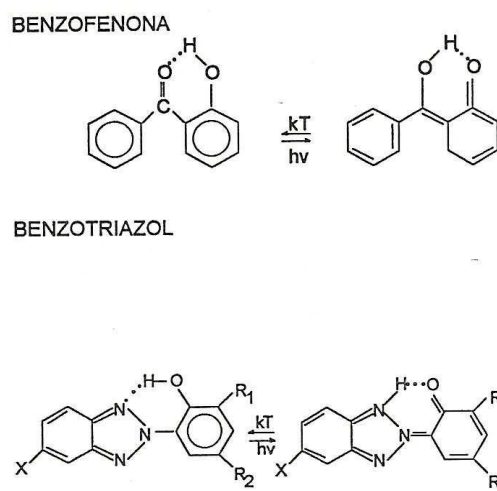


Figura 10 - Ilustração da fórmula estrutural de dois tipos de absorvedores UV, benzofenona e benzotriazol, DE PAOLI (2008)

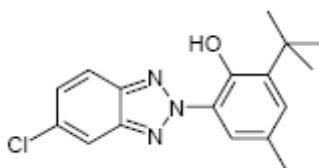


Figura 11 - UNIVIL 3026 da BASF (2012)

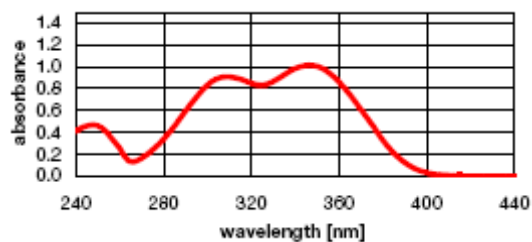


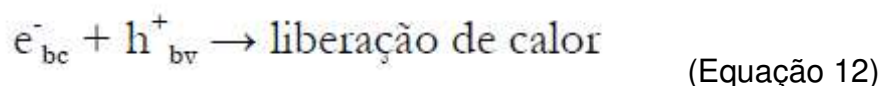
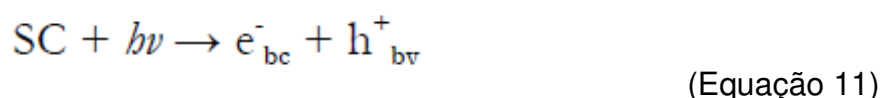
Figura 12- Região de absorção de UV do UNIVIL 3026, BASF (2012)

A presença indesejável de resíduos de catalisadores e outros cromóforos, subprodutos do processo de polimerização ou processamento, podem desencadear o processo de degradação. Na prática, é impossível a completa proteção do polímero, motivo pelo qual na maioria das vezes os estabilizantes UV são empregados na forma de pacotes com substâncias que atuam com mecanismos diferentes, buscando-se um efeito sinérgico de proteção do polímero.

2.5.2.5. Aditivos e pigmentos inorgânicos

Outras formas de proteção à fotodegradação podem ser conseguidas por meio da incorporação de pigmentos que absorvam ou reflitam a radiação incidente. Isto se dá nos casos de produtos pigmentados com negro de fumo (preto) ou dióxido de titânio (branco) – o efeito físico de barreira à radiação, conseguido com estes pigmentos aliado à utilização de antioxidantes, permite que se consigam produtos com destacada resistência à fotodegradação.

Tais compostos normalmente absorvem energia UV através da excitação de um elétron que vai de uma banda de menor valência para uma de maior valência, e quando volta ao estado de menor valência, emite energia no comprimento de onda do infravermelho, ou seja, na forma de calor, Equações 11 e 12 HERMANN (1999)



Sendo que:

SC – representa composto químico absorvedor, exemplo oxido metálico;

$h\nu$ – porção de energia ultravioleta;

e^- – elétron excitado;

h^+ – vazio eletrônico.

Compostos a base de zinco ou titânio também vêm sendo estudados, como alguns resultados positivos. Exemplo é a empresa Braskem, que vem estudando a influência de várias nanopartículas sobre os polímeros, como por exemplo óxidos metálicos com função de absorvedor da radiação UV. BRASKEM (2012)

Além destes, POPOV et al (2011), ao estudarem o melhor tamanho de nanopartícula de óxidos de titânio e zinco como bloqueador solar para pele, verificaram que para conferir maior absorção, minimizando a transmissão de luz UV, seria necessário tamanho de partículas entre 40 e 80 nm.

2.6. Nanopartículas

Segundo o resumo do documento PAS71, desenvolvido no Reino Unido, “Uma nanopartícula é um corpo tendo uma dimensão da ordem de 100 nm ou menor.” LQES (2012)

Assim como os compostos orgânicos vêm sendo empregados nas formulações poliméricas com o intuito de obter melhoria em suas características, estão sendo estudados também outros componentes, especialmente os compostos no formato de nanopartícula.

Tais componentes podem agregar diferentes características ou propriedades aos polímeros onde são empregados, sejam elas eletrônicas, ópticas, magnéticas, mecânicas ou mesmo de reatividade química. O grande interesse está em se aproveitar determinadas características e propriedades dos componentes químicos aliados ao benefício do uso em pequenas dimensões e quantidades empregadas, devido a elevada área superficial de tais componentes e possíveis alterações de propriedades dadas por tal característica dimensional. Exemplo disso são os componentes caros e difíceis de encontrar, como por exemplo platina. Quando se deseja usar quantidades pequenas de tal item e aproveitar o máximo de sua característica de catalise de alguns processos, pode-se usar tal componente no formato de nanopartícula, aproveitando-se assim da elevada área superficial.

Num outro exemplo, nanopartículas estão sendo empregadas na medicina para viabilizar a entrega de componentes químicos em locais específicos, como áreas com tumores, conforme estudado em trabalho de mestrado de HOLTZ (2009).

Para o caso de absorção de radiação ultravioleta, os óxidos metálicos são bastante conhecidos; tais componentes agem de forma similar aos absorvedores, pois os óxidos metálicos absorvem a energia ultravioleta excitando os elétrons e liberando a energia na forma de calor; exemplos destes compostos são o óxido de zinco, Figura 13, e dióxido de titânio.

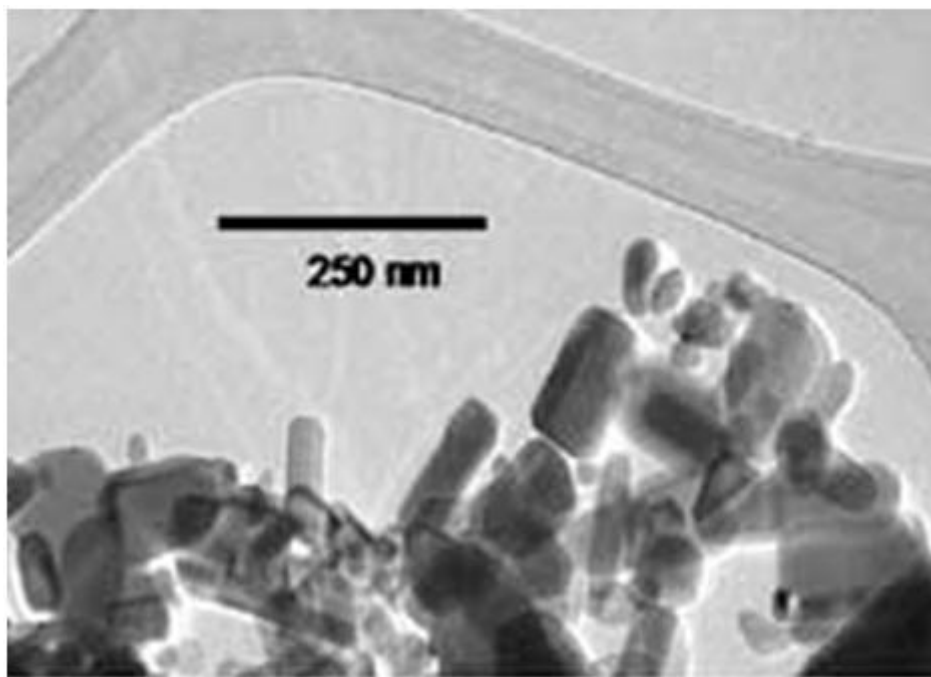


Figura 13 - Nanopartícula de ZnO - *NanoTek® Zinc Oxide C1 1716* , AZONANO (30/09/2012).

Tal característica de absorção de pode-ser aproveitada em materiais poliméricos, aliado ao tamanho de sua partícula, que por ser muito pequena, quando bem dispersa em tal resina, não tem tamanho suficiente para refletir energia do visível, gerando assim uma segunda característica que é a manutenção da transparência da matriz em que fora adicionado.

A forma de fabricação de uma nanopartícula normalmente se dá sob a forma de pó seco, porém, logo após sua fabricação existe uma grande tendência de que ocorra um mecanismo de agregação, após alguns segundos de sua fabricação. Isso normalmente pode-ser evitado através de sua conservação em um meio líquido, prevenindo, assim, tal agregação. ALVES (2012)

Uma característica morfológica que é de fundamental importância para o entendimento da relação estrutura-propriedade dos nanocompósitos, é a razão da área de superfície por volume (razão de aspecto), das partículas de reforço FARIA (2008). As três principais categorias de nanopartículas usadas em reforços de materiais são as partículas propriamente ditas ou zero-dimensionais (sílicas, metais e outras partículas orgânicas e inorgânicas), as uni-dimensionais ou em forma de fibras (nano tubos de

carbono) e as bi-dimensionais ou em forma de placas (grafite e argilas). Na escala nanométrica, com o drástico aumento da área interfacial, as propriedades do nanocompósito são dominadas muito mais pelas propriedades da interface, Figura 14, THOSTENSON et al (2005), .

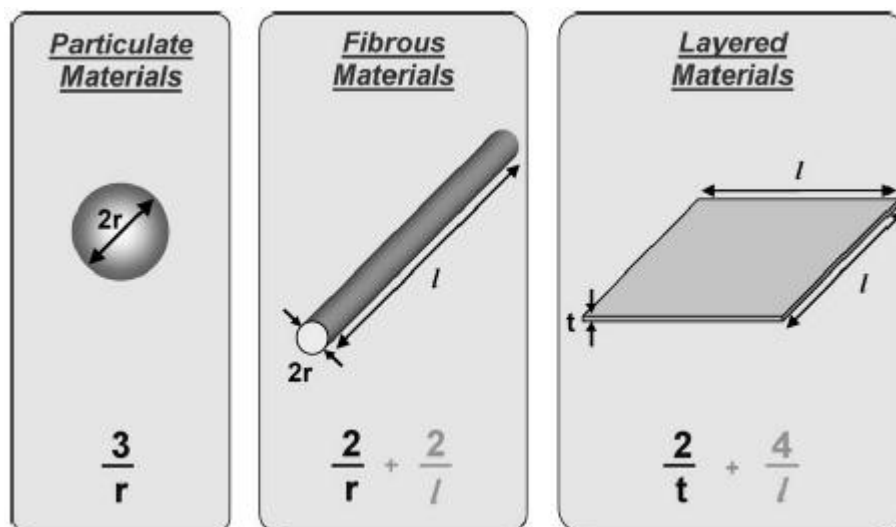


Figura 14: Relação área de superfície/volume para várias geometrias de partículas, THOSTENSON et al (2005).

2.6.1. Nanocompósitos

Comumente, vários compostos inorgânicos são incorporados aos polímeros a fim de se obter propriedades específicas como resistência ao calor, resistência mecânica, condutividade elétrica ou permeabilidade de gases. Tais misturas de polímeros aditivados são chamados compósitos e uma característica geral, é que tal elemento de reforço macroscópico contém imperfeições. A partir de tal informação, um nanocompósito é obtido quando um agente de reforço de escala nanométrica é incorporado ao polímero e neste caso, torna-se mais fácil a obtenção da perfeição estrutural já que os agentes de reforço são bem menores, FISCHER (2003). Assim, devido a sua escala nanométrica, os nanocompósitos podem apresentar algumas propriedades superiores se comparado aos polímeros puros ou compósitos comuns. As principais características buscadas pelos pesquisadores estão relacionadas a baixa densidade aliada ao alto módulo e resistência à tração, CARRION et al (2007), redução

da permeabilidade a gases, maior resistência a solventes, aumento de estabilidade térmica, absorção de ultravioleta, KATANGUR et al (2006) aliado a transparência, CHANDRA et al (2011), e propriedades auto-extinguíveis de chama, LEE et al (1997). Outros pesquisadores vêm estudando muito nanopartículas para fins de aditivação de polímeros como exemplo:

CARRION et al (2007), realizaram estudo de aditivação de policarbonato (PC) com nanopartícula de ZnO, variando entre 0,1; 0.5 e 1% em massa, observaram a alteração das propriedades de T_g e temperatura de degradação, bem como a redução do alongamento das amostras submetidas ao teste de tensão versus deformação.

CHANDRA et al (2011) realizaram tratamento de alumina (nanopartícula) com poli(estireno anidrido maleico) melhorando a sua interação com a matriz de policarbonato e conseqüentemente a transparência da placa de PC com 2 mm de espessura.

KATANGUR et al (2006) estudaram o uso de nanopartículas de ZnO e TiO_2 , com tamanho de partícula entre 15 e 70 nanômetros no recobrimento de malha de kevlar com intuito de proteção contra degradação UV. Fibras protegidas pelo recobrimento mantiveram 95% das propriedades mecânicas, quando submetidas a QUV por 1 semana, frente aos 67% do produto não protegido

TANG et al (2004), ao estudarem a aditivação de polipropileno com nanopartículas de ZnO, demonstraram o aumento em 7°C na temperatura de fusão, quando nanopartículas pré tratadas de ZnO foram adicionados na matriz por atuar como um agente nucleante.

YANG et al (2010), estudaram a influência de nanopartículas de ZnO sobre as vias de oxidação em polietileno de baixa densidade (LDPE); propuseram que a foto-oxidação é relativamente muito mais provável de ocorrer em locais de terminações de cadeia (em vez de em locais independentes), quando está presente a nanocarga de ZnO

ZHAO & LI (2006), estudaram a incorporação de nanopartículas ZnO na matriz de PP, e verificaram que a extensão da fotodegradação foi significativamente reduzida.

Diante das pesquisas mais recentes de proteção de PP com nanopartículas, buscou se neste trabalho, por meio de parceria com a Braskem, a obtenção de um filme

PP aditivado com nanopartículas de óxido metálico, a fim de comparar tal tecnologia com a aditivação do PP por recobrimento aditivado e por aditivação em massa, verificando-se assim os diferentes níveis de proteção do filme de PP.

2.7. Mecanismos de adesão

O recobrimento aditivado aplicado ao filme de PP, estudado neste trabalho, deve possuir uma boa aderência ao substrato, para que se mantenha unido ao filme durante a vida útil do mesmo, para tanto, foi necessário estudar tais mecanismos de adesão.

A adesão dos materiais vem sendo alvo de estudo, pois a partir desde princípio, pode-se aplicar tratamentos externos a materiais, pode-se criar compósitos de polímeros com cargas de reforço além de várias outras aplicações. Os mecanismos estudados e que mais vem sendo relatados na literatura são:

Ligação Mecânica : A Ligação mecânica contribui principalmente para ligações adesivas em materiais porosos, tais como madeira e tecidos. Segundo GARBASSI et al (1994), para aderir metais em polímero, como por exemplo, cobre em polipropileno, este último é tratado quimicamente. O tratamento cria uma superfície rugosa no polímero e a adesão do metal ocorre principalmente por ligação mecânica ou ancoragem mecânica.

Adsorção física: são consideradas forças fracas, mas que contribuem para tornar fortes as juntas adesivas. A adsorção física é caracterizada por forças de Van der Waals, as quais incluem forças de Keeson que surgem de moléculas com dipolos permanentes, além das forças de Debye, causadas por moléculas com dipolo permanente, induzindo dipolos em moléculas vizinhas por polarização, e as forças de dispersão de London, originadas de dipolos instantâneos produzidas pelo movimento de elétrons dentro da molécula. Segundo SCHULTZ & NARDIN (1999), as forças de London representam a maior parte das forças atrativas em polímeros apolares tais como o polietileno (PE). Uma maneira de investigar a adesão por adsorção física é o ângulo de contato.

Interdifusão: Para que a adesão ocorra entre dois polímeros em contato pela interdifusão as cadeias devem estar móveis e compatíveis. A mobilidade normalmente ocorre quando a temperatura das amostras está acima das temperaturas de transição vítrea dos dois polímeros. Para polímeros não compatíveis, geralmente a teoria da interdifusão é aplicada apenas se ocorrer a fusão das superfícies dos polímeros, ou quando suas superfícies são cobertas com adesivos de contato (PSA) e pressionadas. Pode-se também inchar dois polímeros com solvente, pois o mesmo diminui a temperatura de transição vítrea para um valor abaixo da temperatura ambiente enquanto a difusão ocorre e depois evapora. Outros polímeros que já são compatíveis permitem interdifusão, como é o caso do poli (metacrilato de metila) e poli (cloreto de vinila), ADAMS et al (1997).

Atração eletrostática: Muito conhecida nos metais, onde a força de atração pode-ser gerada quando dois metais são colocados em contato e elétrons são transferidos de um para o outro formando uma dupla camada elétrica. Segundo GARBASSI et al (1994), como os polímeros normalmente são materiais isolantes, a atração eletrostática vai depender da densidade dos transportadores de cargas elétricas presentes nas superfícies e da distância entre elas.

Ligações Químicas: envolve a formação de ligações covalentes, iônicas ou de pontes de hidrogênio através da interface. No Estudo de ADAMS et al (1997) estuda se as ligações covalentes formadas entre grupos isocianatos de adesivos e átomos de hidrogênio ativos (tais como as da hidroxila) presentes na superfície de madeira ou papel, onde ligações Si-O e C-O podem ser formadas e ocasionar forte adesão. As ligações C-N podem advir da reação de epóxi com superfícies contendo grupos amina, BRIGGS et al (1980) mostraram que a auto-adesão de filmes de poli (tereftalato de etileno) tratados por corona ocorre via ligação H dos grupos fenólicos com grupos carbonilas do filme tratado. OWENS & AI (1975) mostraram que a auto-adesão entre filmes de polietileno tratados por carona ocorre através da ligação entre grupos cetonas e hidrogênio, com os grupos carbonila, formados pelo tratamento.

Como visto, as interações e ligações dependem da natureza química dos substratos, do contato íntimo (força de atração) das partes a serem aderidas e das

condições onde a adesão é estabelecida. Para os polímeros, as principais maneiras estudadas de aumentar as propriedades de adesão, parecem ser por meio das ligações e interações químicas. O tratamento da superfície onde se objetiva ter adesão é uma das formas utilizadas para se aumentar a sua adesividade.

O polipropileno possui baixa energia superficial, sendo assim, para garantir o adequado ancoramento de vernizes, tintas e adesivos, normalmente são necessários alguns tratamentos superficiais, como a aplicação de Corona (descargas elétricas) ou chama sobre o mesmo, SELLIN (2002).

2.8. Recobrimento para proteção de artigos poliméricos.

A técnica de recobrimento de superfícies poliméricas por tintas e vernizes pode ser empregada com diversos objetivos. Tais vernizes normalmente são compostos por resinas poliméricas dispersas ou emulsionadas em solventes (orgânicos ou água), e nesta, podendo ser ainda adicionados aditivos com o objetivo de se obter propriedades diferenciadas. Um exemplo é adição de pigmentos, formando tintas e por consequência formando uma barreira à luz e dando cor ao produto; outros exemplos são de uso de aditivos que proporcionam o aumento da propriedade de barreira a gases ou oxigênio; promotores de adesão para laminação de outros filmes ou aplicação de outras camadas, como adesivos; agentes *releases*, conhecidos no mercado como *liner*, ou com o objetivo de proteção dos materiais ao qual será aplicado. Também para a proteção do próprio verniz.

TIHMINLIOGLU et al (2010), estudaram o recobrimento de filme de PP com verniz baseado em proteína de milho, e avaliaram o aumento da barreira ao vapor d'água e oxigênio para o mercado de embalagem.

LEE et al (2008), estudaram o recobrimento de filme de BOPP com plastificantes e proteínas, como de soja, de milho, com o objetivo de se avaliar os benefícios deste recobrimento considerando o mercado de embalagens.

BELLEL et al (2006) estudou o incremento na molhabilidade de um filme de PP recoberto por um plasma de SiOx e verificaram o aumento da energia superficial do filme.

Com o objetivo de reduzir a degradação de alguns polímeros, principalmente a foto-degradação, alguns pesquisadores, como os listados abaixo, vêm estudando o desenvolvimento de vernizes ou soluções poliméricas para serem usados como recobrimento de polímeros, além de madeiras, também considerada um polímero natural.

POSPÍSIL & NESPUREK (2000), estudaram foto estabilização de recobrimentos para painéis submetidos ao intemperismo. A estabilização se deu pelo uso de absorvedores e foto-antioxidantes adicionados no verniz.

FORSTHUBER & GRULL (2010), estudaram a adição de HALS para proteger o verniz acrílico usado para recobrimento de madeiras. Eles estudaram tanto a proteção da madeira contra degradação gerada pela radiação UV e a presença de oxigênio quando o próprio verniz, com o objetivo de aumentar a resistência do verniz em relação ao tempo de exposição às condições de degradação.

AVAR & BECHTOLD (1999), estudaram o efeito do envelhecimento em tintas para proteção, aditivadas com absorvedores e estabilizadores à luz.. Dependendo do tipo de aditivo empregado, mesmo tendo efeitos de sinergia para proteger o material, também tais aditivos podem ter efeitos antagônicos. Eles verificaram que o efeito de absorção do UV decai conforme o aumento do tempo de exposição do material ao envelhecimento acelerado.

KATANGUR et al (2006), estudaram recobrimentos poliméricos em que houve um aumento na resistência mecânica dada pela absorção de energia UV gerada pelas nanopartículas de ZnO e TiO₂, com tamanho de partícula entre 15 e 70 nanômetros, recobrimo malha de kevlar. Segundo eles, a fibra protegida pelo recobrimento manteve 95% das propriedades mecânicas, quando submetidas à QUV por 1 semana, frente aos 67% do produto não protegido.

Tais estudos mostram a necessidade de se proteger artigos poliméricos também pelo uso de recobrimento, tecnologia importante principalmente para polímeros que serão expostos ao intemperismo, o que justifica o tema da pesquisa escolhido para este trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1. Materiais Utilizados

3.1.1. Resina polipropileno

Foi escolhida a resina de polipropileno isotático PH0320 (Braskem), que é indicada para filmes de embalagens ou de fitas adesivas. Essa resina possui índice de fluidez nominal de 3g/10 minutos (2,16kg e 230°C), módulo de flexão de 1400 MPa, aplicação Izod a 23°C de 50 J/m, e Temperatura de amolecimento Vicat de 152°C (1 kg), ACTIVAS (2012).

3.1.2. Absorvedor UV

Foi escolhido o Benzotriazol UNIVIL 3026, da BASF, estrutura representada pela Figura 11, cuja faixa de absorção UV está mostrados na Figura 12. Este aditivo foi escolhido por apresentar absorção de UV entre 280 e 360 nm. A faixa de absorção de energia UV do polipropileno é de 297 a 370 nm, ou seja, ambos os materiais absorvem energia UV na mesma faixa de comprimento de onda, competindo por ela. A quantidade empregada na matriz do polímero foi de 0,3 e 0,5% em massa, indicada por autores como DE PAOLI (2008) e AGNELLI (2000). Quantidades maiores, segundo a BASF (2012), podem exsudar para a superfície diminuindo o tempo de ação na matriz polimérica, COLTRO (2002).

Para as amostras com aditivação no recobrimento foi variada a concentração desde 0,3% até 3,9%, com o objetivo de se obter maior absorção. Tais concentrações são dependentes da espessura da camada aplicada, já que camadas maiores fornecem maior quantidade de aditivo.

3.1.3. Bloqueador de radical livre

Foi escolhido o UNIVIL 5050, da BASF, uma amina estericamente impedida, oligomérica, Figura 8. A forma oligomérica foi escolhida com o objetivo de reduzir a facilidade de exsudação deste aditivo para a superfície do polímero.

Segunda COLTRO (2002) a quantidade indicada para proteção do filme de PP é da ordem de 0,5 a 1%, uma vez que maiores quantidades podem exsudar para a superfície reduzindo a atividade esperada. Por essa razão neste trabalho, foram escolhidas quantidades de 0,5 e 0,8%, considerando a aditivação na matriz do polímero.

Para o recobrimento, com o objetivo de se obter maior bloqueio de radicais livres, foi variada a concentração desde 0,5% até 3,4% em massa, em relação ao filme de BOPP, dependendo da espessura da camada aplicada. Tal quantidade pode-ser justificada por ser a superfície a região que pode absorver maior quantidade de radiação UV, e possuir altas concentrações de O₂, RJE et al (2000). Além disso buscou-se proteger o próprio verniz, como estudado por FORSTHUBER & GRÜLL (2010).

3.1.4. Resina poliamida em solução de solventes orgânicos

Para a base do recobrimento após avaliar a dispersão dos aditivos em diferentes vernizes (Apêndice II) e avaliar sua ancoragem sobre o filme de BOPP foi escolhido o verniz composto por resina de poliamida códigoGL 042 - FL7310, da Vivacor, dispersa em solvente orgânico, a saber, Alcoóis, Acetatos e Tolueno. Segundo o fornecedor, tal verniz é indicado para impressão por flexografia para filmes de poliolefinas, como PE/PP.

Viscosidade do verniz de 30 segundos (copo Zhan 2), e teor de sólidos de 15,1%.

3.1.5. Nanopartícula óxido metálico

A nanopartícula utilizada foi a base de óxido metálico. Foram utilizadas duas composições diferentes, variando-se a concentração e o tipo de tratamento superficial das nanopartículas para melhor interação na interface polímero-nanopartícula. As amostras foram identificadas com Nano 1, Nano 2, Nano 3 e Nano 4. Por motivo de contrato de confidencialidade assinado e por ser um segredo industrial do fornecedor Braskem, o óxido metálico e as concentrações não podem ser divulgadas.

Conforme trabalhos vistos na literatura, as quantidades de nanopartículas normalmente empregadas com o objetivo de absorção de ultravioleta são na faixa de 0,1 até 3%, CARRION et al (2007), que aditivaram policarbonato com nanopartícula de ZnO – 0,1 a 1 % em massa. Segundo ZHAO & LI (2006), o tamanho de partícula empregado com o objetivo de absorção de UV pode-ser na faixa de 15 a 70 nm. Ele utilizou nanopartículas NanoTek® Zinc Oxide C1 1716, com tamanho de 60 nm; tal nanopartícula é tratada com agente hidrofóbico e apolar, para melhor ancoragem em sistemas poliméricos (AZONANO, 30/09/2012)

3.2. Métodos

As amostras foram preparadas seguindo as etapas descritas a seguir:

- a) Extrusão do filme de BOPP virgem (sem aditivos), e com aditivos em massa, em duas proporções diferentes.
- b) Extrusão do filme de BOPP com 4 condições (concentração e tratamento superficial) de nanopartícula – segredo industrial.
- c) Preparação do verniz com duas formulações aditivadas e uma sem aditivos.
- d) Tratamento corona do filme para aumentar a ancoragem do verniz sobre o filme
- e) Recobrimento do filme de BOPP virgem com as 3 formulações de verniz preparadas anteriormente em (c), com uso de 4 bastões Mayer bar diferentes, ou seja, com 4 espessuras de camada diferentes para cada formulação.

3.2.1. Extrusão do filme virgem e com aditivos

A resina de polipropileno PH0320 da Braskem, foi preparada através de pré processamento por extrusão de 5 kg das formulações na extrusora de rosca dupla Coperion modelo ZSK-(26), com perfil de rosca padrão para polipropileno, na rotação de 240 rpm, e alimentação de 30 kg/h, com perfil de temperatura de 180 – 180 – 180 – 190 – 190 – 190 – 190 – 200 – 200 – 210 – 210 °C seguido de extrusão por processo de bi-orientação tubular em equipamento Ciola, Figura 15, por aumento da velocidade do puxamento do filme e aumento da largura do filme de forma contínua. O filme de BOPP foi obtido com espessura de 33 +/- 3 micra.

Os filmes foram obtidos adicionando-se duas concentrações dos aditivos orgânicos em massa, com o intuito de se comparar a influência da concentração dos aditivos nas propriedades do polímero, Tabela 7.

As nanopartículas de óxido metálico também foram adicionadas em massa. Por se tratar de uma formulação de propriedade da Braskem (unidade da antiga Quattor), as quantidades adicionadas foram preservadas. Foram feitas 4 formulações diferentes: Nano 1, Nano 2, Nano 3 e Nano 4; variando se a quantidade de nanopartícula e o tipo de tratamento superficial para melhor interação com a matriz polimérica.

Tabela 7: Composição dos filmes com aditivos em massa.

Formulação	Absorvedor UNIVIL 3026 (%)	Antioxidante UNIVIL 5050 (%)	Óxido metálico nanopartícula
S1 (virgem)	-	-	-
S2 – aditivado em massa	0,3	0,5	-
S3 – aditivado em massa	0,5	0,8	-
Nanopartículas filmes: Nano 1, Nano 2, Nano 3 e Nano 4*	-	-	0,1 a 3,0%

* Concentrações das amostras de Nano 1, Nano 2, Nano 3 e Nano 4 –segredo industrial.



Figura 15: Extrusora de filme tubular Ciola Máster 50.

3.2.2 Formulações para o recobrimento:

Foram estudadas diferentes bases (resinas poliméricas em solução) para se conseguir uma emulsão com boa dispersão dos aditivos orgânicos e ancoragem do verniz sobre o filme de BOPP. Também se considerou mistura de solventes e resinas que fossem indicados para processos de impressão rotativos como os flexográficos ou rotogravuras.

Os vernizes de recobrimentos foram preparados utilizando-se um agitador pneumático com haste de agitação tipo *cowles* que normalmente é usado para se conseguir uma melhor dispersão dos aditivos. A velocidade empregada de mistura foi de 600 rpm. A mistura foi feita adicionando-se os aditivos no “verniz branco” (**Tabela 8**) em pequenas porções para evitar aglomerações e o mesmo ficou sob agitação pelo período de 1 hora. Foram preparadas 3 formulações:

- uma sem aditivo, também chamado verniz puro ou branco (Tabela 8);
- uma com absorvedor e HALS, chamada de formulação 3.3 (Tabela 9): Tal aditivo foi empregado com o intuito de se verificar possíveis proteções do verniz, e da própria superfície da matriz polimérica;
- uma com absorvedor, chamada de formulação 3.4 (Tabela 10).

Tabela 8: Formulação verniz não aditivado, “verniz puro ou branco”.

Formulação Verniz Puro ou Branco	Quantidade (g)	% massa
Solvente (n propil álcool, Acetato n propila, tolueno)	85	85,00%
GL 042 Verniz de corte FL 7310 (poliamida)	15	15,00%

Tabela 9: Formulação 3.3 com HALS e absorvedor

Formulação 3.3 (HALS/Absorvedor)	Quantidade (g)	% massa
Solvente (n propil álcool, Acetato n propil, tolueno)	85	77,4%
GL 042 Verniz de corte FL 7310	15	13,6%
UNIVIL 5050- HALS	4	3,6%
UNIVIL 3026 – Absorvedor	6	5,4%

Tabela 10: Formulação 3.4 com absorvedor

Formulação 3.4 (Absorvedor)	Quantidade (g)	% massa
Solvente (n propil álcool, Acetato n propil, tolueno)	85	80,1%
GL 042 Verniz de corte FL 7310 (poliamida)	15	14,2%
UNIVIL 3026 - Absorvedor	6	5,7%

As formulações estudadas e não utilizadas neste trabalho, estão apresentadas no apêndice II.

3.2.3.Tratamento Corona.

Com o objetivo de aumentar a tensão superficial do filme de BOPP virgem, originalmente na faixa de 22 dinas/cm², foi aplicado tratamento corona, em equipamento de bancada da marca Corona, largura de aplicação de 30cm, com energia aproximada de 2W/ft²/min.

3.2.4. Aplicação do verniz sobre o filme virgem (3 formulações);

Realizada a mistura dos componentes e preparado o verniz de recobrimento, o mesmo foi aplicado sobre o filme de BOPP virgem (S1) em um sistema de aplicação pneumático da marca “*K control Coater*”, apresentado na Figura 16, através do uso de diferentes bastões de recobrimento, chamados de *mayer bar*, a saber bastão 0, bastão 2, bastão 3 e bastão 4. Tais bastões são empregados com o objetivo de se aplicar diferentes espessuras de camadas. Cada um dos bastões possui um fio helicoidal cujo diâmetro do fio, ou melhor, o *gap* formado entre os fios, define a espessura de recobrimento aplicado, sendo que, quanto maior o diâmetro do fio, maior a camada aplicada. O diâmetro do fio está apresentado na Tabela 11. A velocidade do equipamento foi de aproximadamente 10 mpm. Tal equipamento de bancada, simula a aplicação de tintas, adesivos e outros tratamentos, como por processos utilizados em impressoras flexográficas. A camada aplicada pode-ser variada pela mudança do bastão ou doteor de sólidos do verniz. Com o objetivo de se estudar apenas uma variável, os experimentos foram realizados fixando o teor de sólidos das soluções e variando-se apenas os bastões.



Figura 16 – Sistema de aplicação pneumático de recobrimento por bastões - laboratório K Control Coater

As quantidades de verniz aplicadas pelos diferentes bastões, podem ser encontradas na Tabela 11.

Tabela 11: Bastões utilizados e camada aplicada úmida.

Bastão número	Diâmetro do fio (mm)	Espessura (seca) Micra *	% HALS/ Absorvedor Formulação 3.3.**	% Absorvedor Formulação. 3.4 **
0	0,05	1,0 +/- 0,5	0,3/0,5	0,6
2	0,15	2,7 +/- 0,6	0,8/1,3	1,5
3	0,31	5,7 +/- 0,7	1,7/2,6	3,0
4	0,51	8,0 +/- 0,7	2,3/3,4	3,9

* Obtido pela diferença entre filme aplicado e filme sem recobrimento – média de 10 medidas.

** O cálculo da % real de aditivos envolveu também a diferença de densidade dos polímeros.

Depois de aplicado o recobrimento sobre o filme, deve-se evaporar os solventes do recobrimento. Para isso foi utilizada uma estufa à temperatura de 50°C com tempo de exposição de 1 minuto.

3.2.5. Envelhecimentos

As amostras foram submetidas a diferentes condições de envelhecimento, a saber:

- i- Acelerado em equipamento QUV por período de 0 a 6 semanas (ASTM G 154 (2006));
- ii- Acelerado em estufa com temperatura de 49°C e tempo de 0 a 22 semanas (Regra de Von't Hoff);
- iii- Natural exposto ao intemperismo por painel solar colocado em ângulo de 45° por período de 0 a 22 semanas (ASTM G7-05 (2005)).

3.2.5.1. Exposição à radiação UV em equipamento QUV

O equipamento utilizado foi o *QUV Weathering Tester*, modelo *QUV Spray UV40*, segundo a norma ASTM G154 (2006), com lâmpada fluorescente UVB, irradiância de 0,49 W/m²/nm (a 313 nm), ciclos de 8 horas com radiação UV a 70°C e 4 horas de spray de água deionizada a 50°C, incidência de 90°, ou seja, ciclo número 3 da norma ASTM. Foram realizados envelhecimentos das amostras na forma de

retângulos com 12 cm de comprimento, 7 cm de largura, nos tempos de 1, 2, 4 e 6 semanas (Tabela 12). SARON et AL (2000).

Tabela 12: Referência horas x semanas de exposição em QUV.

QUV (semanas)	QUV (horas)
1 semana	168 h
2 semanas	336 h
4 semanas	672 h
6 semanas	1008 h

O tempo máximo determinado de 6 semanas foi baseado em alguns estudos como o de RABELLO & WHITE (1997), que ao analisar amostras de polipropileno durante 24 semanas, verificaram que as maiores alterações nas propriedades do polipropileno ocorreram entre o tempo de 4 e 6 semanas, quando submetido à radiação UV acelerada. Como estamos trabalhando com filme de baixa espessura, este período irá nos dizer a influência do tempo de exposição ao UV nas propriedades do polímero.

3.2.5.1.1. Cálculo de correlação entre exposição em equipamento QUV versus exposição natural.

De acordo com ATLAS (2001), pode-se calcular uma correlação aproximada do tempo de exposição à radiação UV em equipamentos de envelhecimento acelerado versus o tempo de envelhecimento natural. Neste guia é apresentado algumas equações, a saber, equações 13 e 14:

$$\text{KJ/m}^2 = \text{W/m}^2 \times 3,6 \times \text{horas} \quad (\text{equação 13})$$

Considerando que a energia contida em 313 nm é cerca de 0,3% da energia solar correspondente entre 295 - 385nm temos a seguinte informação:

$$3\text{kJ/m}^2 (313\text{nm}) = 1\text{MJ/m}^2 (295 - 385\text{nm}) \quad (\text{equação 14})$$

Conforme, dados obtidos em ATLAS (2012), na Florida a % de energia solar é de 280 MJ/m², e na América do Sul tal energia recebida do sol está na faixa de 300 MJ/m² (295 - 385nm). A potência da lâmpada usada no equipamento QUV é de 0,49 W/m²/nm (313 nm). Substituindo os valores mencionados nas equações 13 e 14 temos que:

$$900\text{KJ/m}^2(313\text{nm})(\text{ano}) = 0,49\text{W/m}^2 \text{ a } 313\text{nm} \cdot 3,6 \cdot \text{Tempo (horas)}$$

Sendo então, sob tais considerações assumidas: T (horas) = 510 horas submetido à QUV é equivalente a 1 ano de exposição natural na América do sul..

Baseado nestes cálculos e considerações, assumiu-se que 6 semanas seriam equivalentes a 1008 horas, ou aproximadamente 2 anos de exposição ao envelhecimento natural. Vale a pena lembrar que os valores calculados aqui são apenas teóricos e baseados na referência citada, ATLAS (2001).

3.2.5.2. Envelhecimento acelerado em estufa - regra de Von't Hoff

Foi escolhido para o BOPP a temperatura de 49°C, pelo período de 22 semanas, conforme regra de Von't Hoff. Após considerar várias constantes, Von't Hoff dispõe que o incremento de 10°C na temperatura de estocagem duplica a velocidade das reações presentes nos materiais. Tais técnicas são aceitas mundialmente. Este período de 22semanas, a 49°C, representa aproximadamente 2,5 anos de envelhecimento natural, ao abrigo de luz, APENDICE I.

3.2.5.3. Envelhecimento natural sob intemperismo

As amostras foram colocadas em placas de 7 x 25cm, e expostas ao sol em ângulo de 45° virados para norte (orientado para o Equador), ficando expostas ao ciclo de intemperismo natural, conforme apresentado na Figura 17. De acordo com a norma ASTM G7 -05 (2005)



Figura 17- Painel solar com amostras na parte superior, ângulo 45 graus – amostras aplicadas nas 2 fileiras superiores.

3.3 Caracterizações dos diferentes filmes de BOPP

3.3.1. Ângulo de Contato

Os testes de ângulo de contato foram realizados em equipamento goniômetro “Contact Angle System” marca “Dataphysics Instruments”, modelo OCA 20. O volume da gota usada é de 10^{-6} l. Para cada líquido são realizadas 5 medidas. Para cálculo da energia superficial, são utilizados água e etileno glicol.

As amostras foram fixadas na base plana do equipamento. Os seguintes parâmetros foram utilizados:

Volume teórico da gota de água: 0,12 mL

Volume teórico da gota de etileno glicol: 0,09 mL

Seringa utilizada: Hamilton 5 mL

Tipo de agulha utilizada: Aço inox

Diâmetro da agulha utilizada: 0,91mm

Intensidade de Iluminação: 25%

Equação utilizada para o cálculo do ângulo de contato e energia superficial:

Laplace-Young

Método utilizado para cálculo da energia de superfície: Wu

Modelo usado para valores de tensão superficial dos solventes: Ström et al.

3.3.2. Força de aderência e % de remoção

A força de aderência foi usada para determinar o melhor tipo de tratamento superficial a ser realizado. Através da avaliação da força de adesão do verniz sobre o substrato, pode-se determinar qual verniz se manteve 100% aderido à superfície ou apresentou a maior força para ser removido da superfície de polipropileno.

O método escolhido foi o de uso de força de despelamento ou remoção a 180°, em equipamento Instron conforme Figura 18: norma PSTC 101 (05/2007).



Figura 18 -Sistema de medição da força de despelamento a 180°.

Tal método consistiu do uso de uma placa de aço, à qual foi adicionada uma fita adesiva dupla face. Sobre a fita foi adicionado o filme tratado com o verniz, sendo a face sem tratamento em contato com a fita adesiva dupla face, expondo assim para cima o verniz aplicado. Para medir a força de remoção do verniz, foi utilizada uma fita adesiva padrão (fita 3M Scotch modelo 600) na largura de 25mm e comprimento de 20cm, laminada 50% do seu comprimento sobre o verniz por meio de rolo de massa aferida a 2,046kg por duas vezes (ida e volta). Os outros 50% foram usados para ser acoplados a garra do equipamento Instron, no qual foi usada uma velocidade de puxamento de 300mm/minuto, à 180°. Os resultados obtidos são de força com que o verniz se encontra ancorado sobre o filme de BOPP e a % de remoção do mesmo.

3.3.3. FTIR Espectroscopia no Infravermelho

Espectros no infravermelho foram obtidos dos filmes tratados antes e após serem expostos ao envelhecimento, utilizando a técnica de transmissão em espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier, marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 470 .

Com o objetivo de se obter uma superfície limpa antes da obtenção dos espectros, as amostras envelhecidas foram lavadas com água e secas ao ambiente. O filme foi esticado sobre o orifício do porta-amostra com o auxílio de pinças e fita auto-adesiva, que foi transferido para o compartimento de leitura de infravermelho.

A obtenção do espectro zero ou branco (absorção da radiação infravermelha no caminho ótico percorrido pelo feixe, usualmente decorrente da presença de CO₂ e água no ar) foi obtido por transmitância, sendo adquiridas 184 acumulações, com resolução de 4 cm⁻¹. Um novo background era obtido quando a alteração da quantidade de água e CO₂ no ambiente tornavam a compensação ineficiente. A faixa de leitura utilizada foi de 4000 a 400 cm⁻¹. O programa de tratamento de dados utilizado foi o OMNIC v. 6.1a.

3.3.4 Índice de Carbonila

Assim como realizado em vários trabalhos, SCHOOLENBERG & VINK (1991), JIA et al (2007), a partir dos gráficos de infravermelho foi possível obter o índice de carbonila, que para o polipropileno representa a quantidade de degradação foto-oxidativa que o material sofreu durante a exposição a diferentes condições de envelhecimento acelerado.

O índice de carbonila foi calculado apenas para as amostras submetidas a intemperismo, e ao QUV, visto que quando submetidas apenas a temperatura de 49°C, não há pronunciamento significativo no espectro de infravermelho referente aos picos de carbonila. O cálculo foi feito segundo a equação 15:

$$IC= I(\text{carbonila})/ I(\text{referência}). \quad (\text{Equação 15})$$

Sendo que:

I (carbonila) é a altura do pico de absorção de radiação infravermelho do grupamento C=O, ou seja, a 1727cm^{-1} .

I (referência) é a altura do pico de absorção usado como referência, no caso o pico a 1456cm^{-1} .

3.3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O DSC foi realizado para caracterização da T_m e verificação de possíveis influências nas propriedades térmicas (T_m e variação de entalpia) dada pela aditivização e pelo envelhecimento nas diferentes condições.

Os ensaios de DSC foram realizados num instrumento DSC da TA Instruments modelo Q100 - 0293. As amostras foram pesadas e colocadas em cápsulas hermética de alumínio, com fecho em prensa manual, pesadas com a precisão de $\pm 10\text{ }\mu\text{g}$. A calibração do aparelho foi efetuada com padrões de Índio e de Safira, a uma velocidade de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, em atmosfera inerte de nitrogênio. Cada amostra foi submetida ao seguinte programa de temperatura: inicialmente fez-se um aquecimento desde 0°C até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma velocidade de varredura de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Seguidamente foi provocado um arrefecimento, também com a mesma velocidade. Para finalizar, foi feito um segundo aquecimento, com o mesmo intervalo de temperaturas e à mesma velocidade de varredura. O programa de tratamento de dados utilizado foi o *Universal Analysis 2000*.

3.3.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para este trabalho, o TGA foi usado para analisar a estabilidade térmica em relação à natureza e quantidade de aditivos utilizados no PP e também a influência de tais aditivos na taxa de degradação térmica do polímero.

Os ensaios de análise termogravimétrica TGA foram realizados num instrumento TGA da TA Instruments modelo Q500. As amostras foram colocadas em cadinho de

platina. As análises foram conduzidas sob atmosfera inerte de nitrogênio no intervalo de temperatura de 30 a 700°C, com taxa de aquecimento de 20 °C/minuto. A calibração do aparelho foi efetuada com padrões de Níquel, a uma velocidade de 20 °C/minuto, e com peso de 100 mg e 1000 mg, à temperatura ambiente. O programa de tratamento de dados utilizado foi o Universal Analysis 2000.

3.3.7. Espectrofotometria UV/Vis

Com o objetivo de se avaliar se o filme aditivado possui uma maior absorção do UV em relação ao filme virgem foi adaptado um porta amostra para filme, similar ao presente no FTIR, em um espectrofotômetro do UV/Vis, da marca HP, modelo 8453, e então realizados uma análise do filme aditivado. Neste ensaio, normalmente usa-se uma escala espectral maior do que a faixa de interesse para se verificar possíveis tendências do material. Sendo assim a faixa espectral de comprimento de onda escolhido foi de 250 a 500nm, pois como foi apresentado anteriormente é a região de maior interesse para os polímeros, e contempla a região de absorção de UV do polipropileno e dos aditivos absorvedores. Acima de 350 nm já se começa os comprimentos de onda da luz visível, o que não se deseja que o filme absorva, quando se necessita de transparência.

O programa utilizado para as medições e tratamento dos dados foi da própria HP, *UV-Visible Chemstation System*. Ver. A 02.05. Foi obtido gráfico de % transmitância.

3.3.8. Análise das propriedades mecânicas (Tensão versus Deformação)

O teste de tensão versus deformação foi realizado segundo a norma PSTC-131 (2007). O ensaio foi realizado em máquina de ensaio universal da marca Instron modelo 3369, célula de carga de 10 kgf, garra com largura 50 mm, velocidade de 300 mm/min, largura da amostra de 1,0 cm. A separação das garras utilizada foi de 50 mm, devido a amostra possuir alongamento superior a 200%. O programa utilizado para análise foi Bluehill versão 2.5.

O valor do resultado de tensão é dado em Kgf/cm, pois a fita adesiva é considerada um corpo de prova bidimensional, portando considera-se apenas a largura da mesma. O Alongamento é dado em % e calculado pela razão da variação do comprimento durante a deformação pelo comprimento inicial da amostra.

3.4. Fluxograma

A Figura 19 apresenta o fluxograma discutido neste trabalho, com todas as fases de preparação de amostras, envelhecimento e avaliação pelas diferentes técnicas apresentadas.

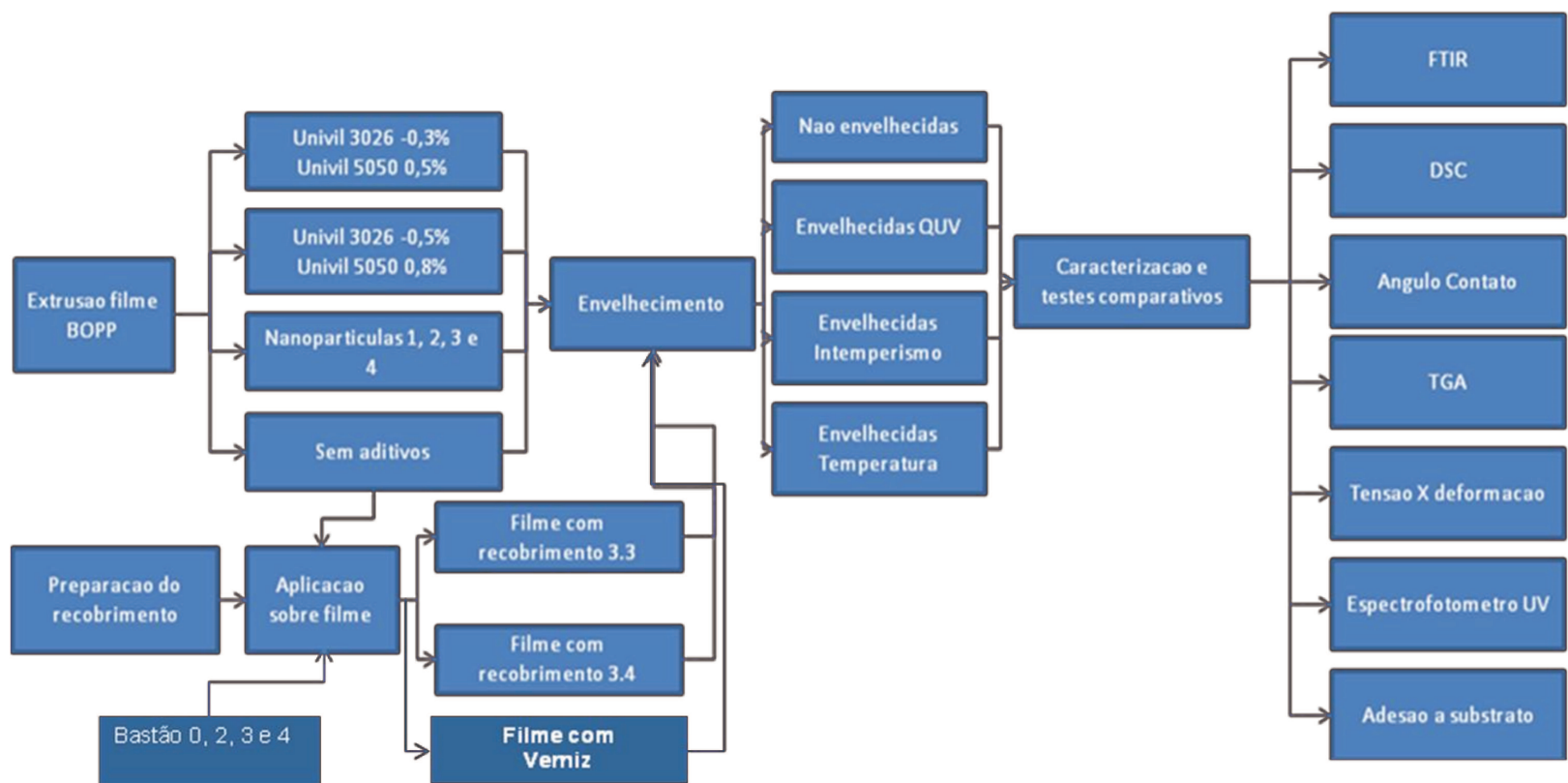


Figura 19 - Fluxograma dos experimentos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Ângulo de Contato e Energia Superficial

Antes de se realizar o recobrimento das amostras, foi avaliada primeiramente a energia superficial do filme de BOPP através do ângulo de contato. Os resultados se encontram na Tabela 13. Foram avaliados os dois lados do filme. Conforme pode-ser verificado, o resultado foi obtido pela média de duas medidas.

Tabela 13: Medição de energia superficial por método do Angulo de contato – S1 (filme de BOPP virgem), S2 (filme de BOPP com 0,3% de absorvedor Univil 3026 e 0,5% de Hals Univil 3050), S3 (filme de BOPP com 0,5% de absorvedor Univil 3026 e 0,8% de Hals Univil 3050) e Nanopartículas de óxido metálico, Nano 1, 2, 3 e 4 (segredo industrial da empresa Braskem).

Amostra	Lado 1			Lado 2		
	Medida 1 (dina/cm)	Medida 2 (dina/cm)	Média (dina/cm)	Medida 1 (dina/cm)	Medida 2 (dina/cm)	Média (dina/cm)
S1	22,66 ± 2,56	23,97 ± 0,85	23,30 ± 2,17	22,27 ± 0,66	23,59 ± 2,02	22,88 ± 2,48
S2	21,79 ± 0,90	22,36 ± 1,25	22,07 ± 1,23	23,74 ± 0,99	22,54 ± 1,70	23,13 ± 1,90
S3	22,34 ± 0,95	22,92 ± 0,99	22,63 ± 1,21	21,24 ± 1,06	22,76 ± 1,09	21,95 ± 1,74
Nano 1	22,77 ± 1,75	21,78 ± 1,07	22,27 ± 1,80	22,46 ± 0,85	23,25 ± 1,05	22,85 ± 1,20
Nano 2	22,15 ± 2,02	23,17 ± 1,18	22,64 ± 1,74	22,83 ± 1,05	22,53 ± 1,22	22,62 ± 1,50
Nano 3	23,92 ± 1,02	24,19 ± 2,22	24,06 ± 1,78	23,43 ± 1,64	23,24 ± 1,38	23,33 ± 1,52
Nano 4	23,17 ± 1,78	23,82 ± 2,05	23,49 ± 2,01	23,02 ± 1,18	22,75 ± 1,03	22,86 ± 1,24

Conforme pode-se observar na Tabela 13, a incorporação de aditivos, sejam da linha UNIVIL (S2 e S3), quanto das nanopartículas (Nano 1, 2, 3 e 4), não alteraram a energia superficial do BOPP, que manteve-se muito baixa.

Sendo assim foi necessário realizar tratamento corona no filme virgem S1 para obter maior ancoragem dos vernizes por recobrimento com as formulações de verniz branco (sem aditivos) e dos vernizes aditivados, formulações 3.3 e 3.4. O equipamento foi ajustado (tempo, potência e velocidade) para adição de carga de 2 W/ft²/minuto e as amostras foram então avaliadas rapidamente por caneta marcadora de tratamento corona, com padrão de solução de 42 dina/cm. O filme virgem, amostra S1, foi

submetido ao Corona e após isso, recebeu os diferentes recobrimentos do estudo. As amostras tratadas por corona não foram avaliadas pelo goniômetro (ângulo de contato), uma vez que se buscou realizar o tratamento por recobrimento o mais rápido possível, simulando um processo em linha, evitando assim que a energia superficial diminua com o tempo, SELLIN (2002). Apenas a caneta padrão com indicação de 42 dina/cm foi usada.

4.2. Avaliação da Ancoragem e % de remoção do verniz.

Após o processo de aplicação do verniz e secagem, as amostras foram avaliadas visualmente sob a luz do sol, e pela técnica de força de remoção. As características avaliadas foram transparência, ancoragem do recobrimento sobre o substrato, formação de uma camada uniforme, alterações de cor, ataque do filme (Tabela 14), seguida da medida de força de remoção e % de remoção (Tabela 15).

Tabela 14: Pré resultados de avaliação do melhor recobrimento para continuidade do estudo.

Propriedade	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3.1	Formulação 3.2	Formulação 3.3
Transparência	Translúcido	Translúcido	Translúcido	Transparente	Transparente
Ancoragem	Baixa	Alta	Alta	Media	Alta
Uniformidade	Média	Boa	Boa	Boa	Boa
Ataque ao filme	Não	Não	Não	Sim*	Não

* inicialmente se apresentaram transparentes, mas com o tempo acabaram ficando translúcidas.

Tabela 15: Resultado preliminar das características de força de remoção e % de remoção do recobrimento sobre o filme de polipropileno.

*Formulação – Resinas	Força de remoção gf/25mm	Remoção do recobrimento (%)
Formulação 1- acrílica	347	90-100%
Formulação 2 – Poliuretano	943	15-20%
Formulação 3.1- Poliuretano	1112	10-15%
Formulação 3.2- Fumárica	676	50-60%
Formulação 3.3 – Poliamida	1265	0-5%
Formulação 3.3.1 - poliamida	1245	0-5%
Formulação 3.4 – poliamida	1278	0-5%

*Detalhes das formulações no Apêndice II

De acordo com a Tabela 15 pode-se concluir que a melhor formulação de base para os aditivos dos recobrimentos usados neste estudo foi o verniz de poliamida (formulação 3.3 e 3.4). Dentre as formulações estudadas ela apresentou melhores características de transparência, uma boa ancoragem, uniformidade e dispersão dos aditivos. A partir desta base foram preparadas as formulações 3.3 e 3.4.

4.3. Espectro de Infravermelho (FTIR)

A análise do espectro no infravermelho do filme S1(filme de BOPP não aditivado), Figura 21, quando comparado com o do PP homopolímero obtido na literatura, Figura 20, mostra que o material é polipropileno homopolímero. Pode-se observar a presença de bandas características de PP e com absorção em 1166, 998, 840 e 900 cm^{-1} , HUMMEL & SCHOLL (1984), além de bandas de estiramento C-H na região de 2900 – 2800 cm^{-1} e deformação em 1456 e 1382 cm^{-1} .

Nos filmes S2 e S3 aditivados em massa, também na Figura 21, que contêm absorvedor e bloqueador de radical tipo HALS, foi observado a presença da banda em 1700 cm^{-1} em S2, sendo mais pronunciada em S3. Tal banda é característica de ligações C=N ou C=O, grupos presentes no benzotriazol (absorvedor).

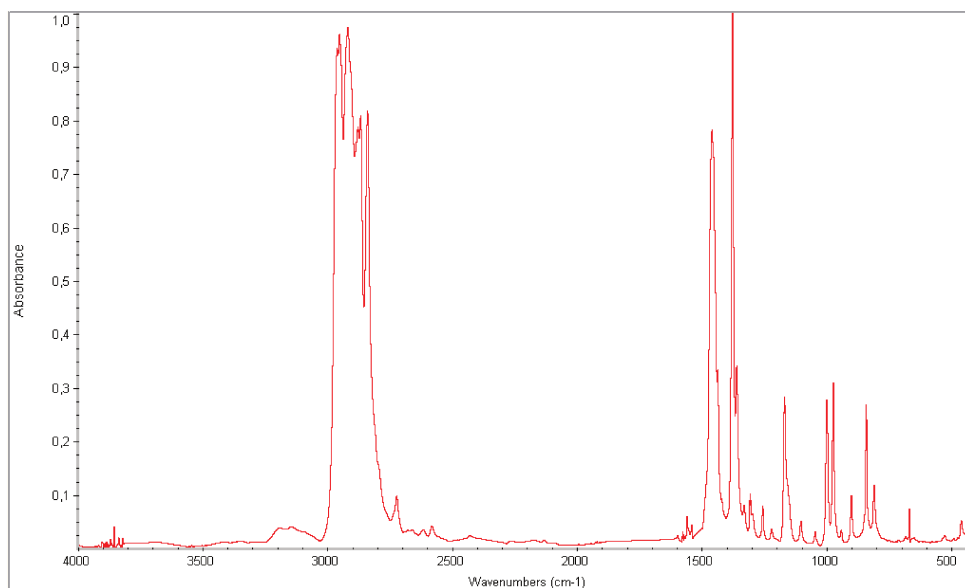


Figura 20 - Espectro FTIR de polipropileno homopolímero (biblioteca do software OMNIC versão 6.1)

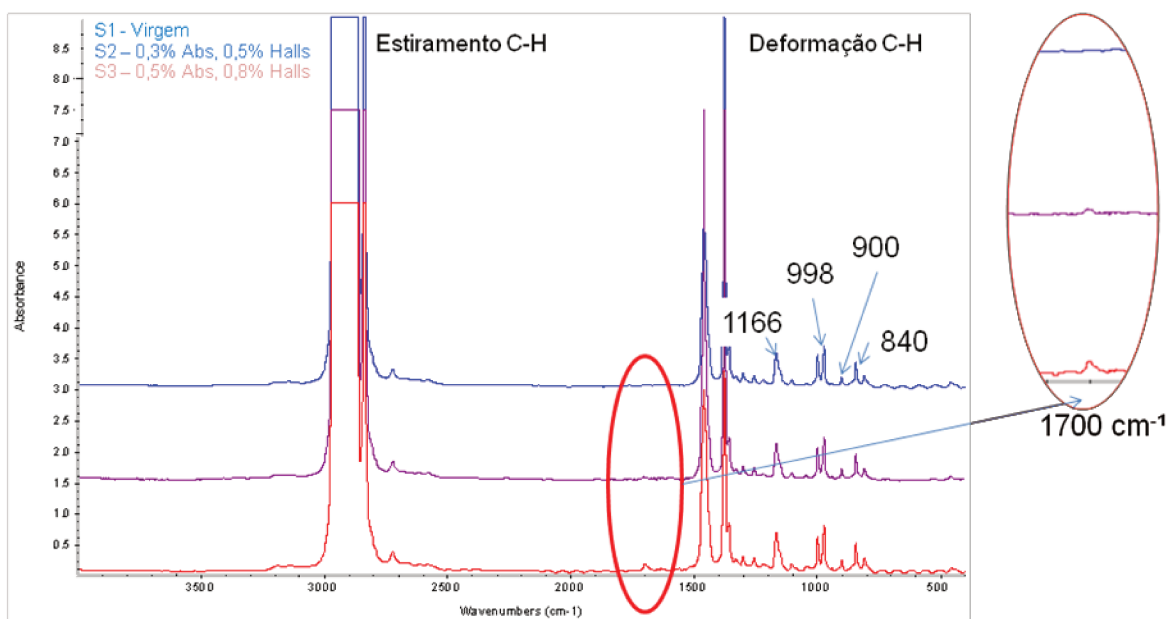


Figura 21 - FTIR Filmes S1 (virgem), S2 (0,3% absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% absorvedor e 0,8% de HALS)

Os filmes com os recobrimentos com a formulação 3.4 aplicados com os bastões 0,1 2, 3 e 4, também foram analisados por FTIR, Figura 22, antes do envelhecimento. Independente da composição do verniz, conforme foi aumentado a quantidade do verniz aplicado sobre o filme de polipropileno, foi observado maior intensidade das

bandas nas faixas de 3300cm^{-1} e 1630cm^{-1} . Tais bandas de absorção correspondem ao verniz como pode-ser observado no FTIR do verniz puro, Figura 23. Conforme a literatura, a banda de 3300cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação N-H e 1630cm^{-1} corresponde a deformação de N-H, característica da poliamida.

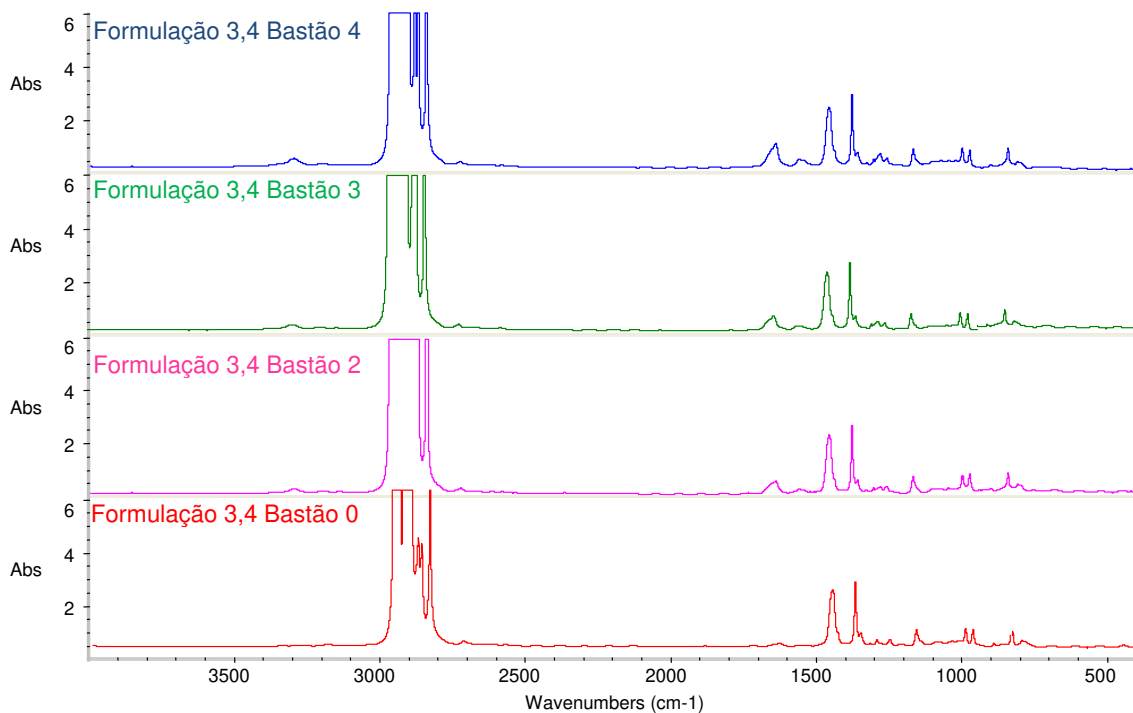


Figura 22- FTIR Filmes aditivados por recobrimento com formulação 3.4, Bastão 0 (1,0 micra), Bastão 2 (2,7 micra), Bastão 3 (5,8 micra) e Bastão 4 (8,0 micra).

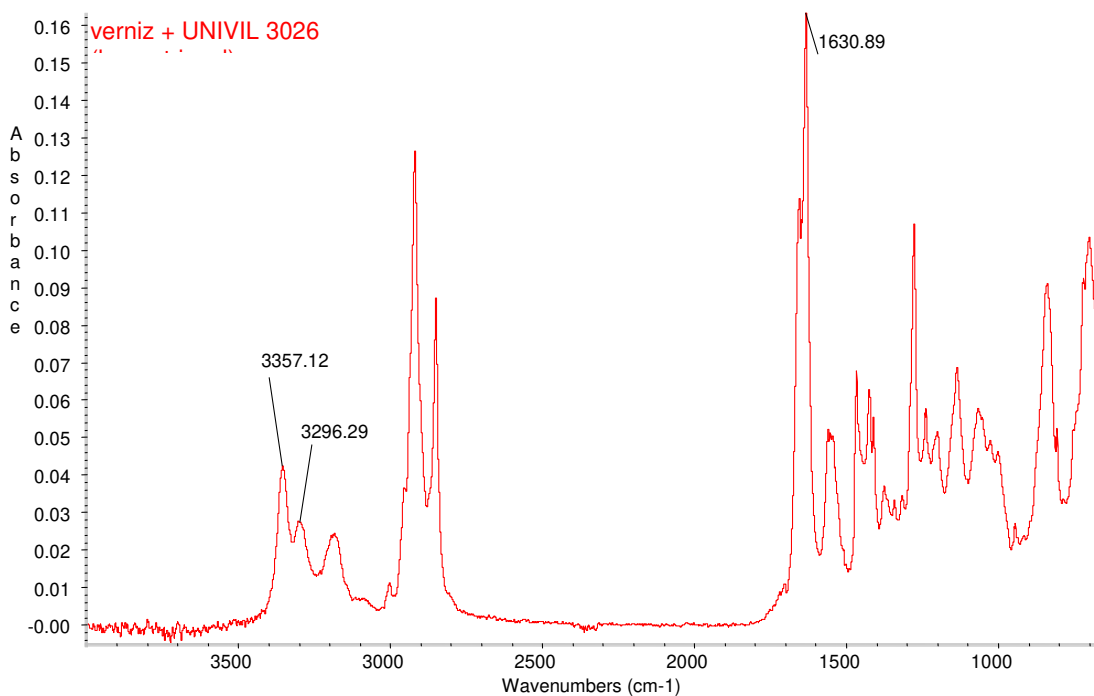


Figura 23- Formulação de verniz de poliamida com aditivo UNIVIL 3026 (benzotriazol) não aplicado em nenhum substrato.

4.3.1. Efeito do envelhecimento natural e acelerado nas amostras com tratamento por recobrimento aditivado ou não.

Foram avaliados amostras de filme de BOPP com recobrimento de verniz não aditivado, e com os vernizes com as formulações 3.3 (Absorvedor e HALS) e 3.4 (Absorvedor). Como o resultado encontrado para as formulações 3.3 e 3.4 foram similares, a discussão foi realizada considerando uma ou outra.

A Figura 24 representa as curvas de absorbância do filme com recobrimento composto por verniz não ativado. Pode-se verificar, que a partir de 2 semanas em equipamento QUV, ocorre um pronunciamento da banda em 1727 cm^{-1} , que possivelmente representa a absorção de energia pela deformação do grupamento C=O, ou seja, representa o grupamento carbonila que pode-ser resultante da degradação do polipropileno, como discutido no trabalho de SCHOOLENBERG & VINK (1991). Outros picos podem representar grupos carbonila como a 1780 cm^{-1} , na região de 1727 cm^{-1} , e entre 1000 e 1300 cm^{-1} , como demonstrado e explicado por GROSSETETE et al (

2002) , também estudado por NAGAI et al (2005), porém devido ao menor pronunciamento destes picos, não serão considerados nas discussões deste trabalho. Considerando o recobrimento com verniz não aditivado, tanto o do bastão 0 quanto o do 4, mostram o mesmo perfil de degradação (altura do pico em 1727 cm^{-1}) confirmando que o verniz sozinho não reduz a taxa de degradação do material.

Também pode-se verificar que a temperatura de 49°C não está gerando grande quantidade de grupos carboxílicos, e que conforme o material é envelhecido em QUV, as bandas de absorção que representam o verniz perdem definição, indicando que tal recobrimento pode estar sendo degradado ou lixiviado pela água. A amostra “verniz não aditivado com Bastão 4”, submetido por 14 semanas ao intemperismo também apresenta pico acentuado de carbonila.

Resultado similar foi obtido nas formulações aditivadas, 3.3 (absorvedor e HALS) e 3.4 (absorvedor), Figura 25, porém neste caso, os picos em 1727 cm^{-1} se apresentam menos pronunciados do que os filmes recobertos com verniz não aditivado, conforme esperado.

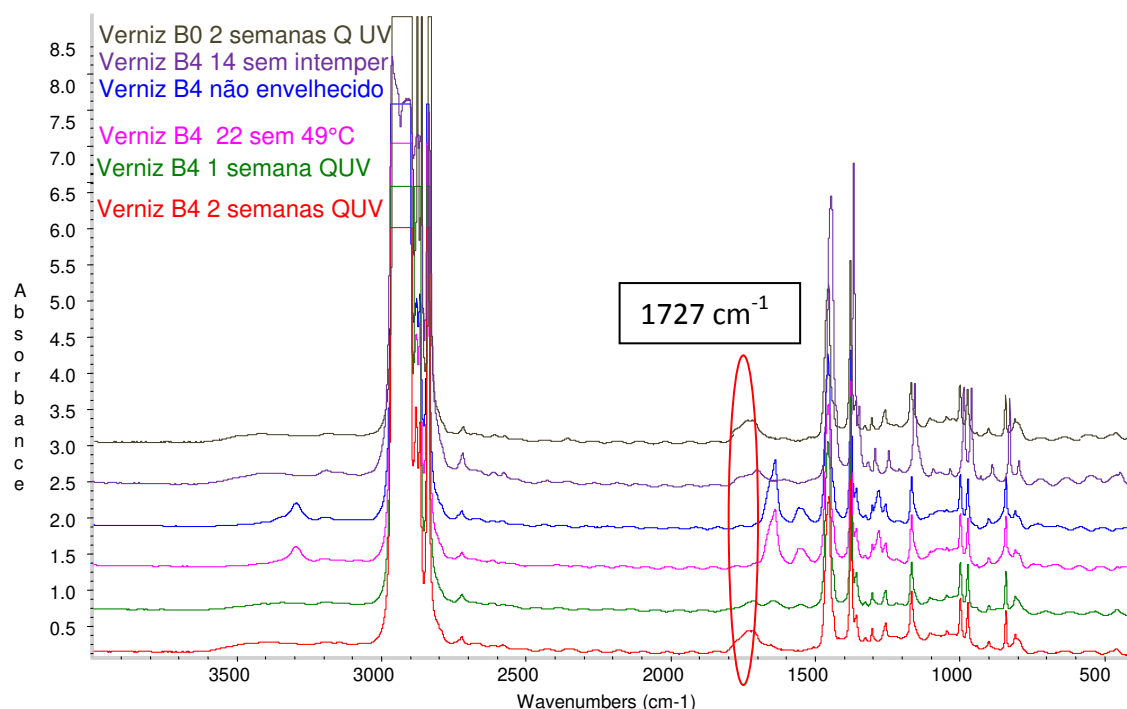


Figura 24-FTIR Filmes com recobrimento não aditivado, B0 (1,0 micra) e bastão B4 (8,0 micra) submetido a diferentes condições de envelhecimento, conforme legenda.

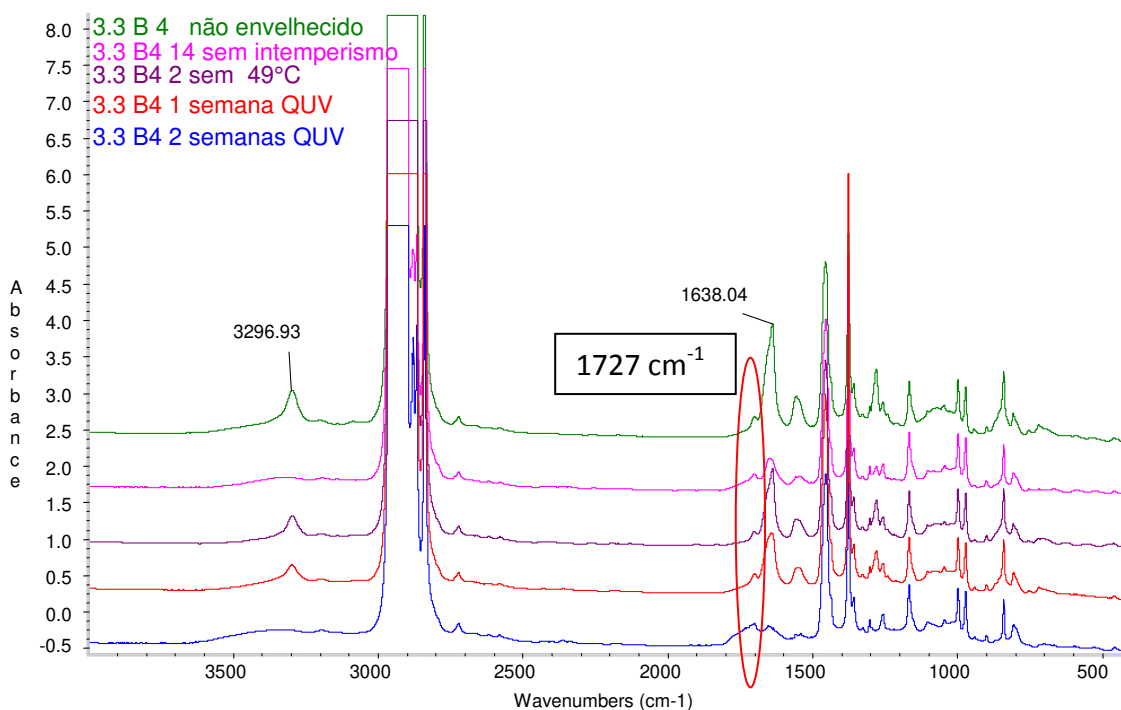


Figura 25 - FTIR Filmes com recobrimento formulação 3.3, bastão B4 (8,0 micra) submetido a diferentes condições de envelhecimento, conforme legenda.

Os filmes envelhecidos em QUV por 4 e 6 semanas, Figura 26, mostraram um aumento considerável de absorção na banda de 1727 cm^{-1} e na região de 3450 cm^{-1} das amostras com recobrimento (aditivadas ou não). Em 4 semanas, a amostra com recobrimento aditivado (formulação 3.3), apresentou o pico de 1727 cm^{-1} bem menor do que o filme com recobrimento não aditivado. Tal resultado sugere que o recobrimento está reduzindo a degradação pelo UV.

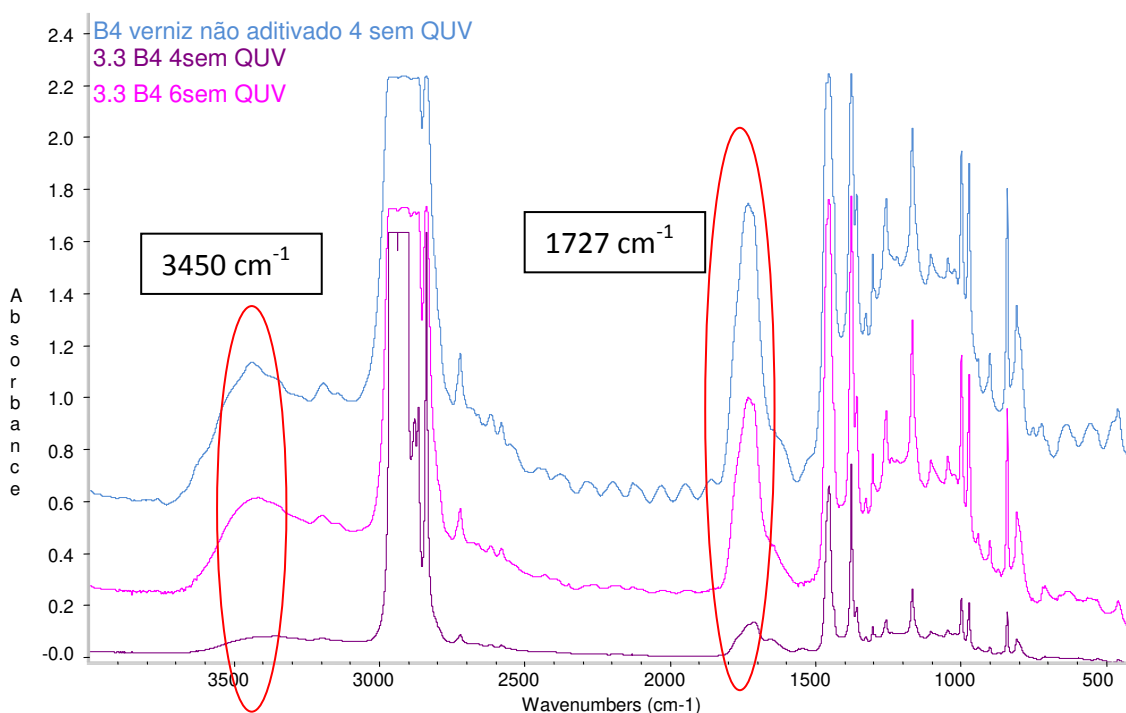


Figura 26- FTIR Filmes de BOPP com recobrimento com verniz não aditivado bastão B0(1,0 micra) e recobrimento aditivado formulação 3.3 (absorvedor e HALS) com bastão B4 (8,0 micra) submetidos a envelhecimento por QUV em 4 e 6 semanas.

As amostras com recobrimento de verniz aditivado, formulação 3.3 e 3,4 com diferentes bastões (diferentes espessura de camada), Figura 27, foram submetidas ao intemperismo por 22 semanas e também apresentaram um aumento no pico de absorção a 1727cm^{-1} , porém, menos pronunciado do que as amostras submetidas ao equipamento QUV. Mais uma vez os picos que indicavam a presença do verniz desapareceram. Este desaparecimento dos picos referentes ao tratamento pode-ser devido a perdas da camada por lixiviação, ou mesmo algum tipo de degradação de parte do verniz.

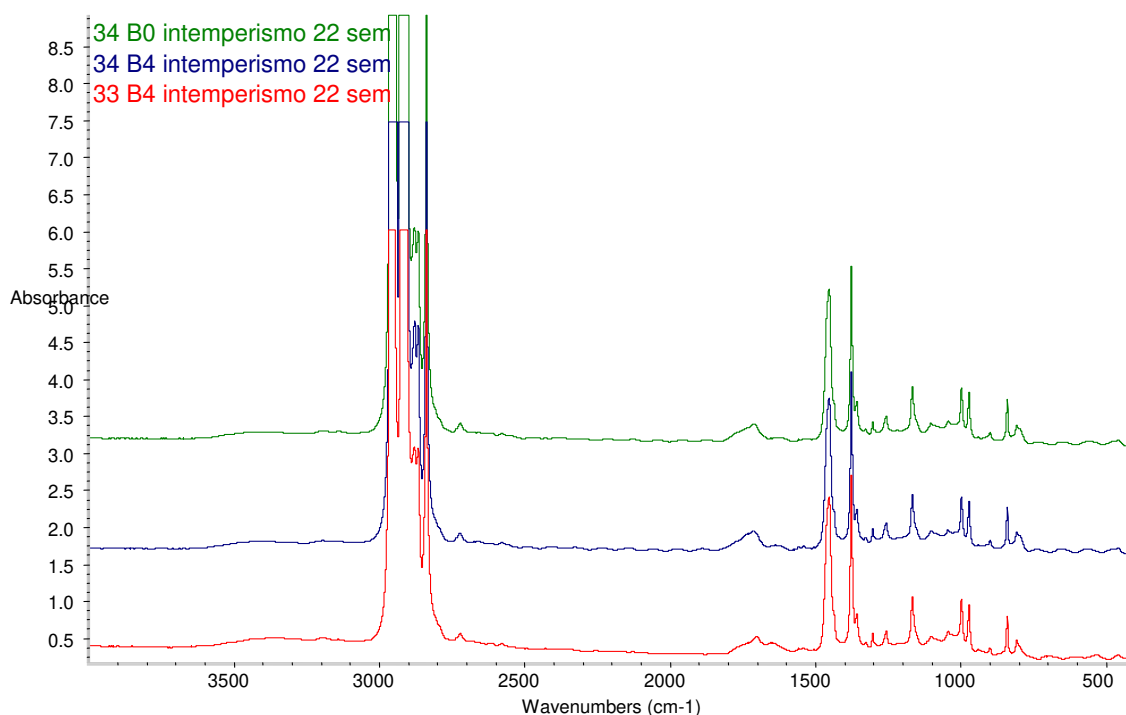


Figura 27- FTIR Filmes recobertos com verniz aditivado, formulação 3.3 (absorvedor e HALS) e 3.4 (absorvedor), bastão B0 (1,0 micron) e B4 (8,0 micra) submetidos a 22 semanas de intemperismo.

Amostras recobertas com as formulações 3.3 e 3.4, bastões 0 a 4, envelhecidas em estufa a temperatura de 49°C, não apresentaram grandes variações de absorção na faixa de 1727cm⁻¹, ou seja, a degradação foi muito menor do que nos filmes expostos a UV tanto no equipamento QUV quanto ao intemperismo. Tal resultado já era esperado, como relatado por ELVIRA et al (2004), visto que a temperatura usada para o envelhecimento foi de 49°C, fornece pouca energia para haver reações de degradação do polímero em questão. Seria possível verificar altos níveis de degradação em temperaturas mais elevadas. A análise de TGA que será discutida neste trabalho confirma tal informação.

4.3.2. Resultados de FTIR para amostras dos filmes aditivados em massa S2 e S3 e envelhecidas nas 3 condições citadas.

Amostras aditivadas em massa envelhecidas em estufa a 49°C não apresentaram picos de absorção pronunciados na banda de carbonila.

Para tempos maiores submetidos tanto em equipamento QUV quanto ao intemperismo, as amostras de filme de BOPP virgem (S1) foram degradadas perdendo a forma de filme, ou seja, para tempos acima de 2 semanas em QUV ou acima de 10 semanas ao intemperismo. Após estes períodos, somente os filmes com aditivo puderam ser avaliados.

Na Figura 28, estão apresentadas as amostras S2 e S3 envelhecidas em QUV. Nesta figura, pode-se verificar picos na faixa de 1727cm^{-1} , indicando a formação de grupos carbonila, ou seja, a degradação do material. Tais picos se apresentam com baixa intensidade quando comparado com as amostras aditivadas por recobrimento.

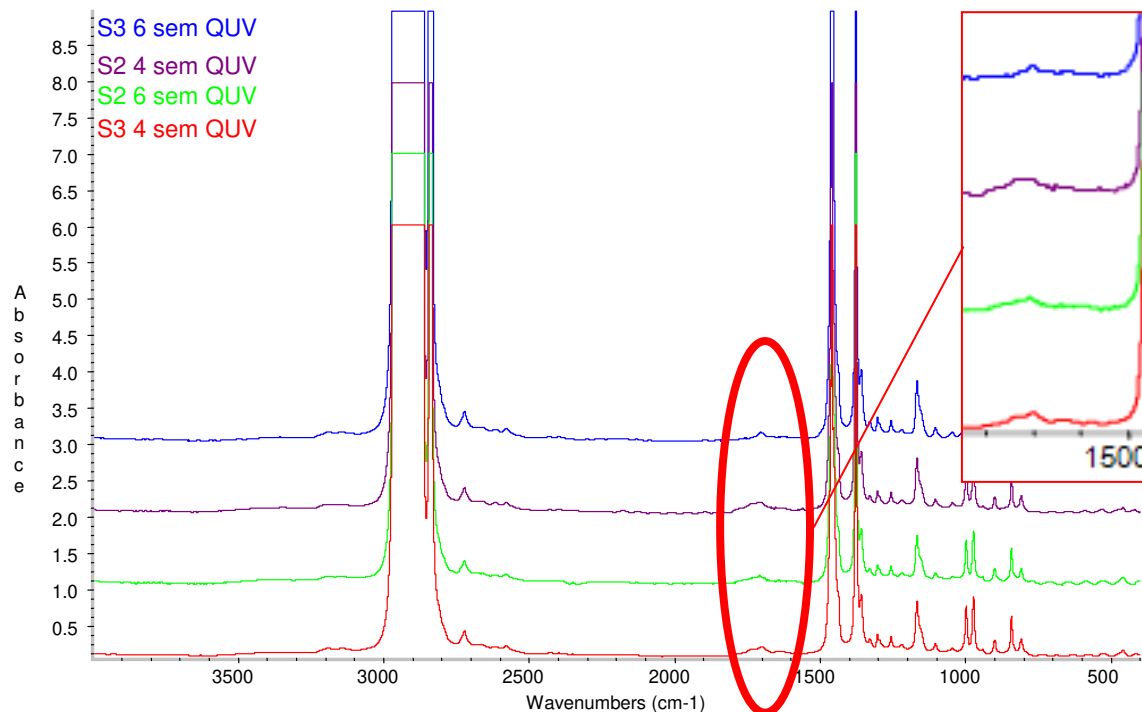


Figura 28: Espectro de FTIR dos filmes aditivados em massa S2 (0,3% Absorvedor/0,5% HALS) e S3(0,5% Absorvedor/0,6% HALS) submetidos a painel QUV por 4 e 6 semanas.

Quando as amostras com aditivo em massa foram submetidas ao envelhecimento por intemperismo, Figura 29, pode-se verificar picos menos pronunciados na região de 1727cm^{-1} , quando comparado com as amostras submetidas ao equipamento QUV. Como esperado o painel QUV confirma a aceleração das reações dada pela maior energia/exposição à radiação UV.

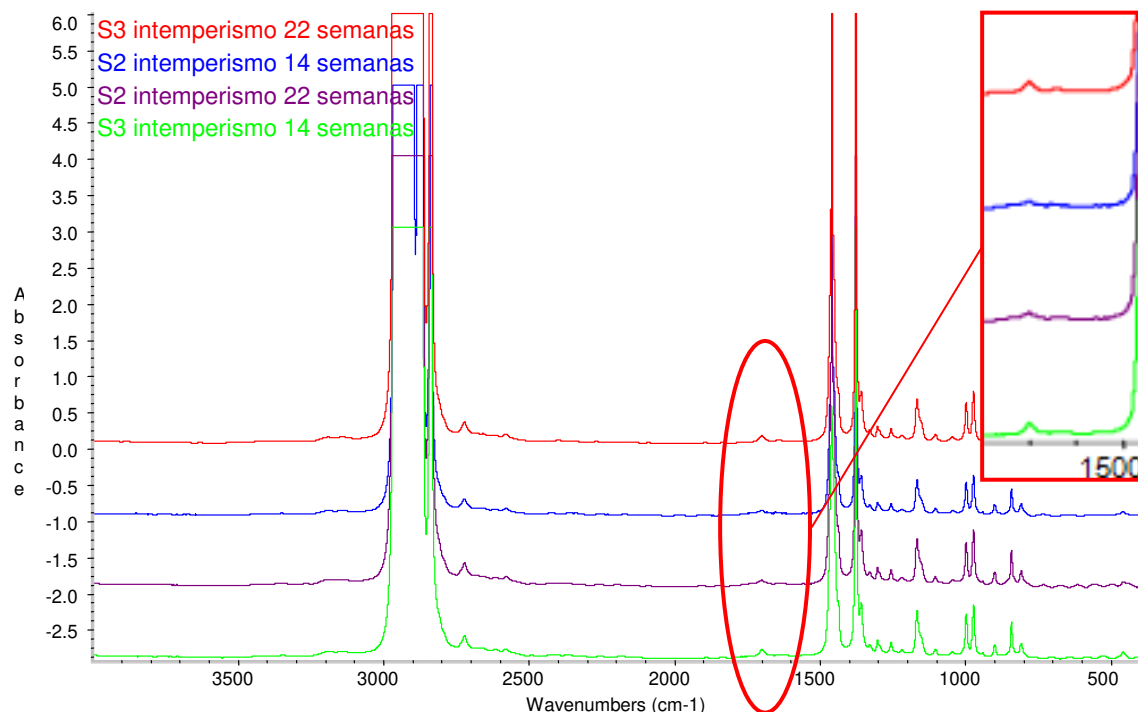


Figura 29: Espectro de FTIR dos filmes aditivados em massa S2 (0,3% Absorvedor/0,5% HALS) e S3(0,5% Absorvedor/0,6% HALS) submetido ao intemperismo por 14 e 22 semanas.

4.3.3. Resultados de FTIR paraas amostras aditivadas em massa com as nanopartículas de óxido metálico.

As amostras aditivadas em massa com nanopartículas também degradaram quando submetidas ao painel QUV, como exemplificado pela Figura 30, referente à amostra Nano 1. Tal amostra apresentou menor degradação em 1 semana, porém em 2 semanas pode-se observar um aumento na degradação foto-oxidativa, pois o pico a 1727cm^{-1} se apresenta com maior intensidade, aumentando muito em 4 semanas. Esta

amostra, assim como as outras amostras aditivadas em massa com nanopartícula, não resistiram a 5 semanas, perdendo a forma de filme.

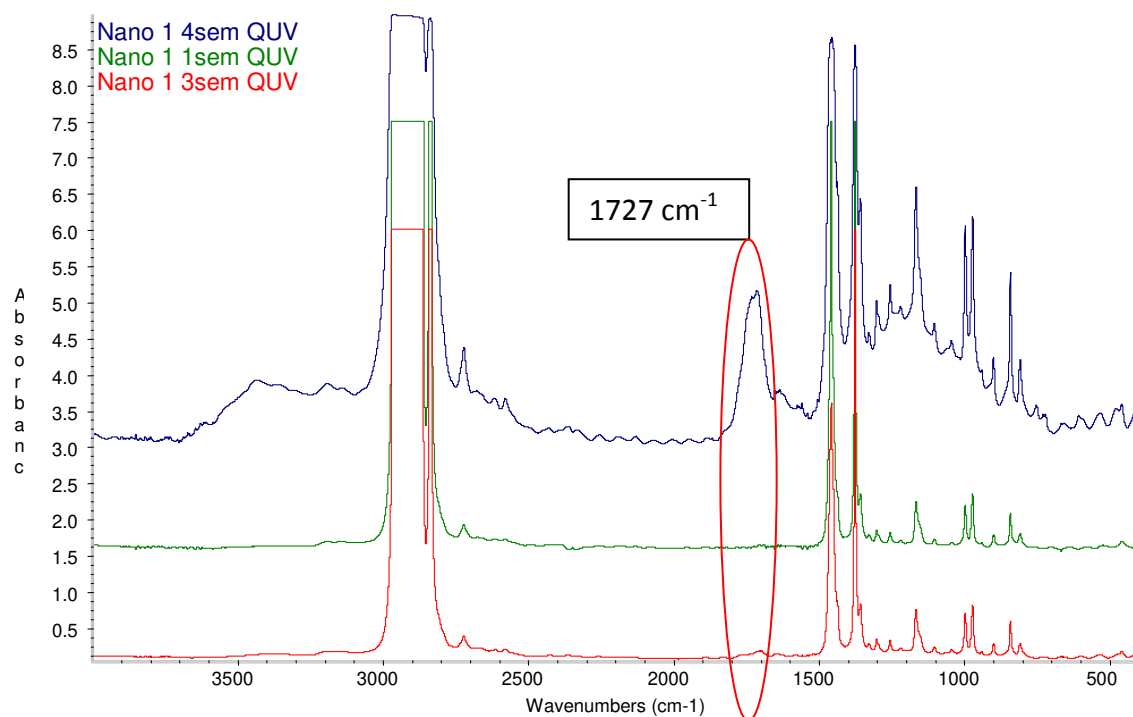


Figura 30- Espectro de FTIR de filmes aditivados com nanopartícula 1 (Nano1) em massa (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) submetido a painel QUV por 1, 3 e 4 semanas.

As amostras de filme aditivado com nanopartículas (Nano 1), quando submetidas ao intemperismo por 22 semanas, também apresentaram picos de carbonila (1727 cm^{-1}) menores do que as amostras submetidas ao QUV, como de se esperar, Figura 31. Todas as amostras resistiram à ação do intemperismo por tempos entre 18 e 20 semanas. É válido lembrar que as amostras do BOPP não aditivado perderam a forma de filme em aproximadamente 11 semanas. Isto mostra que, por estar absorvendo radiação UV, a nanopartícula está reduzindo a taxa de degradação do BOPP com o tempo. Efeitos similares foram observados por YANG et al (2010), KATANGUR et al (2006) e CHANDRA et al (2011).

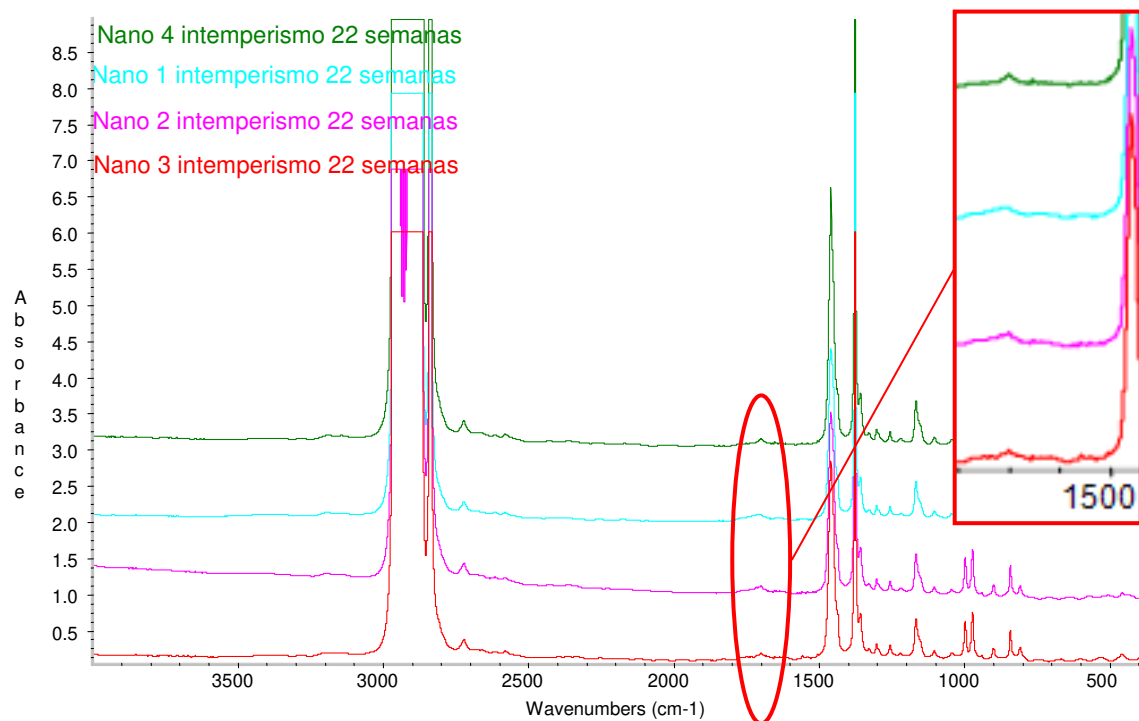


Figura 31- Espectro de FTIR de filmes aditivados com nanopartícula 1, 2, 3 e 4 em massa (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) submetido ao intemperismo por 22 semanas.

Como visto na revisão bibliográfica, quando os polímeros são expostos à radiação ultravioleta, o processo degradativo ocorre através da cisão das cadeias e formação de grupos carboxila, (WHITE & TURNBULL, (1994), SCHOOLENBERG & VINK, (1991)). A energia absorvida pelos grupos da cadeia carbônica do polipropileno está entre 297 e 370nm, DE PAOLI (2008). Tanto o intemperismo quanto o painel QUV fornecem energia nesta faixa de comprimento de onda, sendo que o sol, fornece aproximadamente 5-6% da energia na forma de UV, KATANGUR et al (2006), e o equipamento QUV, com lâmpadas que emitem energia na faixa de 313 nm. Isso justifica o aumento do aparecimento de absorção na faixa de 1727 cm^{-1} , quando as amostras são submetidas a estes dois tipos de envelhecimento. Por outro lado, à temperatura de 49°C , não se está fornecendo energia suficiente para desencadear grandes quantidades de degradação, como visto pela baixa absorção no espectro de FTIR das amostras submetidas apenas a esta temperatura.

A análise de FTIR forneceu informações importantes para este trabalho, quando avaliado absorção na banda de carbonila (1727 cm^{-1}). A temperatura de $49\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi a condição que gerou menor degradação, seguido pelo envelhecimento natural e o equipamento QUV foi a condição que mais gerou degradação, conforme esperado, ou seja, devido a maior quantidade de energia UV/tempo fornecida às amostras. Quando se compara as amostras, pode-se verificar que as amostras aditivadas em massa com aditivos HALS e absorvedor apresentaram menores taxas de degradação. As amostras com recobrimento aditivado apresentaram taxas de degradação similares às amostras com nanopartícula e conforme maior a quantidade de recobrimento, dados pelo bastão 4, menor o pico de carbonila. Também não se pode observar redução na degradação do filme, quando se compara as amostras com recobrimento 3.3 (absorvedor e HALS) versus 3.4 (Absorvedor).

Considerando as amostras com recobrimento aditivado e com nanopartícula, pode-se dizer que tais aditivos geram uma inibição da formação de grupos carbonilas reduzindo a taxa de degradação em relação ao filme sem aditivos (S1), porém pior do que o filme aditivado em massa com absorvedores e HALS (S2 ou S3). Isso pode-ser explicado pois a nanopartícula e o recobrimento atuam pelo princípio de absorção de energia UV, competindo com o polipropileno por tal absorção e assim protege o polímero, porém não finaliza os radicais formados, como ocorre para o filme que possui HALS em massa. Sendo assim os radicais formados propagam as reações de degradação fragilizando o polipropileno, a uma taxa maior do que o filme aditivado com o bloqueador de radical livre em massa. Como discutido por GUGUMUS (2002), há sinergia quando se utiliza diferentes aditivos para reduzir o efeito de fotodegradação, como o emprego de absorvedores e de HALS em massa.

4.4. Índice de Carbonila

Os cálculos de índice de carbonila estão no apêndice III, Tabela 28.

Não foi possível calcular o Índice de Carbonila (IC) para as amostras submetidas à temperatura de 49°C .

Analisando os valores do índice de carbonila nas amostras com recobrimento (formulações 3.3 e 3.4) pode-se observar que quanto maior o tempo de exposição ao QUV e ao intemperismo, maior o índice de carbonila, Figura 32, e que conforme maior a camada de recobrimento, menor IC, ou seja, ocorre inibição da degradação, Figura 33. O IC obtido nas amostras com recobrimento de verniz “branco” é maior do que para as amostras com verniz aditivado, como esperado, Figura 32. Já para os filmes aditivados em massa com aditivos orgânicos (S2 e S3), o IC aumenta muito pouco, Figura 32 e Figura 34. Além disso, conforme já discutido pela análise de FTIR, o IC medido nas amostras submetidas a envelhecimento em QUV é maior do que nas amostras submetidas ao intemperismo.

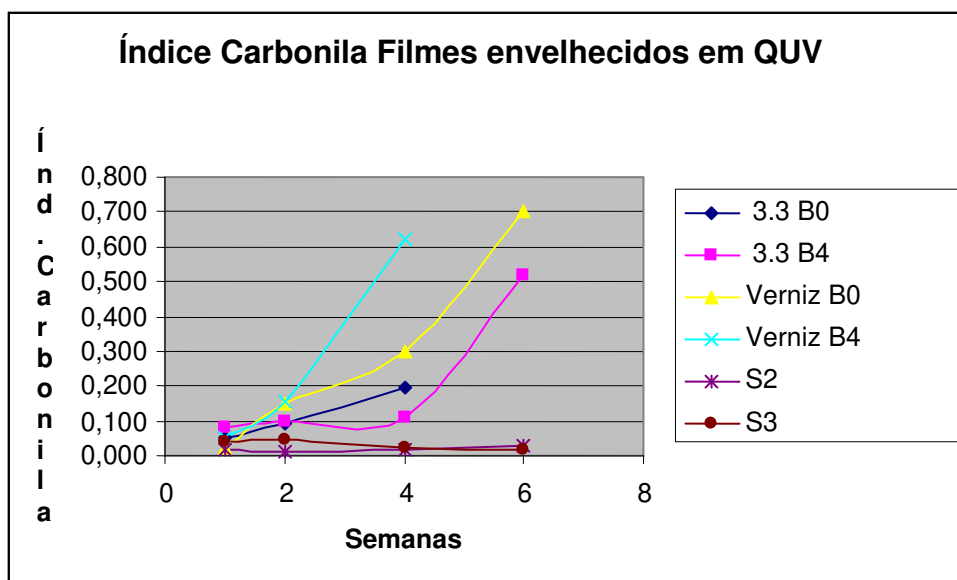


Figura 32- Índice de carbonila para filmes recobertos com verniz não aditivado e com formulação 3.3, sendo bastão 0 (1,0 micra) e Bastão 4 (8,0 micra) e amostras com aditivos em massa S2 (0,3% absorvedor/0,5% HALS), S3 (0,5% absorvedor/0,8% HALS), envelhecidos em painel QUV por 1 a 6 semanas.

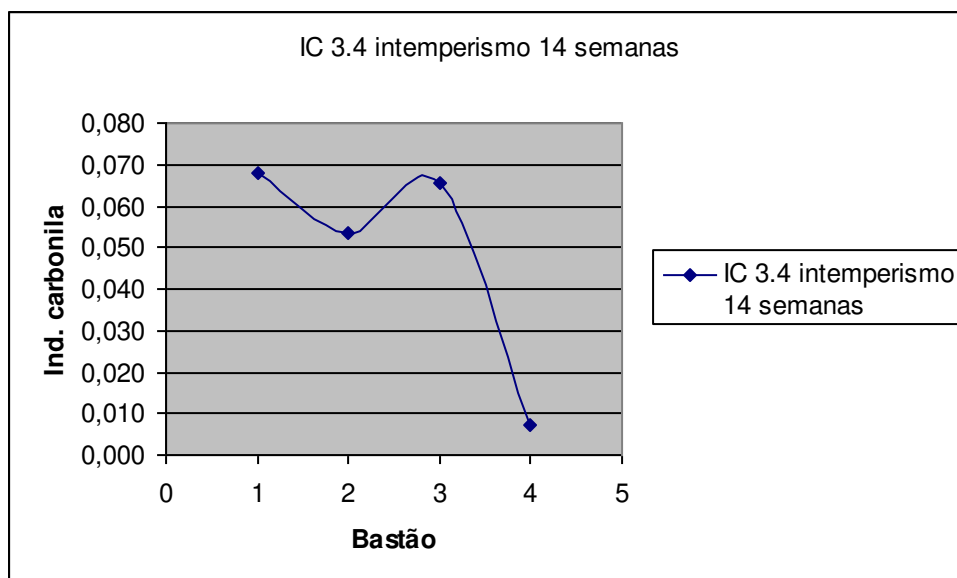


Figura 33- Índice de carbonila para filmes recobertos com formulação 3.4 por diferentes bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra), submetidos ao intemperismo por 14 semanas.

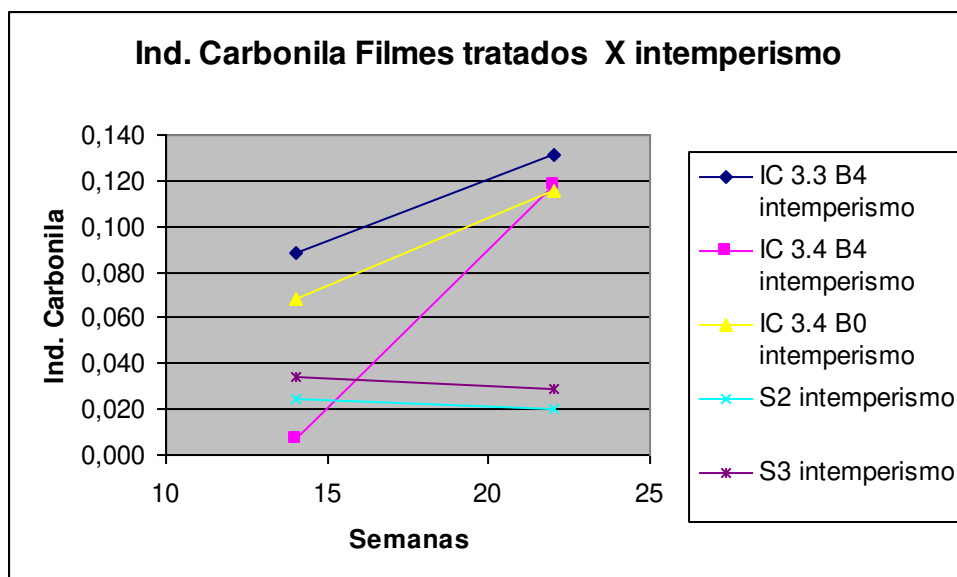


Figura 34- Índice de carbonila para filmes recobertos com verniz aditivado com formulação 3.3 (absorvedor e HALS), 3.4 (absorvedor), sendo bastão 0 (1,0 micra) e Bastão 4 (8,0 micra) e amostras com aditivos em massa S2 (0,3% absorvedor/0,5% HALS), S3 (0,5% absorvedor/0,8% HALS), envelhecidos até 22 semanas ao intemperismo.

Os dados de IC mostram que os filmes com aditivos empregados por recobrimento inibem a degradação, porém em taxas menores do que os filmes aditivados em massa.

Como discutido anteriormente, considerando os espectros de FTIR, o recobrimento aditivado está reduzindo a taxa de degradação em relação às amostras não aditivadas. Isso mostra que a adição do absorvedor no recobrimento está desempenhando o papel proposto que é o de absorção da radiação UV, atuando como uma espécie de “filtro”, reduzindo assim a quantidade de energia UV que atinge o filme de BOPP e conseqüentemente o Índice de carbonila..

A adição do HALS no recobrimento não mostrou benefícios práticos, quando comparado a formulação 3.3 (absorvedor com HALS) versus a 3.4 (absorvedor). Esperava-se que o HALS ajudaria a reduzir as taxas de degradação do filme, já que na superfície é onde se encontra maior quantidade de O₂, e que é onde provavelmente se absorve maior quantidade de energia. Porém, conforme a literatura, o HALS deve estar mais próximo dos radicais formados, bloqueando os mesmos e inibindo a degradação, ou seja, deve estar junto à matriz do polímero, GUGUMUS (2002).

Tal efeito, pode-ser utilizado para justificar a razão pelo qual o filme de BOPP aditivado em massa com absorvedor e HALS apresentou menor taxa de degradação, ou seja, além de competir pela absorção do UV (benzotriazol), também é conhecido que aminas alifáticas podem reagir com aldeídos para formar iminas e aminas mais estáveis, JIA et al (2007), o que explica seu efeito de estabilização maior para o polímero aditivado em massa do que para o polímero tratado por recobrimento.

A partir dos dados de IC, foram construídas as Tabela 16 e Tabela 17. Considerando o IC na Tabela 16 (amostras submetidas a intemperismo por 14 semanas), pode-se observar uma redução do nível de formação de carbonila de 83% quando o filme foi aditivado em massa com 0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS, redução bem superior às das amostras com aditivos adicionados no recobrimento, onde obteve-se a redução nos níveis de degradação entre 16 e 64%, dependendo da formulação (3.3 ou 3.4) e da camada aplicada (bastão 0 a 4).

Para as amostras envelhecidas em QUV, pelo período de 2 semanas, pode-se calcular a redução de degradação de 99% dada pela amostra S2, e por volta de 90 a 99% dada pelas amostras com recobrimento, Tabela 17.

Tabela 16: Índice de carbonila de amostras submetidas ao intemperismo por 14 semanas e conseqüente redução do índice de Carbonila, IC, em %, em relação às diferentes técnicas empregadas

Intemperismo a 14 semanas	IC	Redução IC
Filme Virgem	0,15	
Filme S2	0,03	83%
3.3 - B0	0,12	16%
3.3 - B2	0,08	50%
3.3 - B3	0,07	52%
3.3 - B4	0,09	40%
3.4 -B0	0,07	54%
3.4 - B2	0,05	64%
3.4 - B4	0,06	56%

Tabela 17: Índice de carbonila de amostras submetidas ao QUV por 2semanas, e conseqüente redução do índice de Carbonila, IC, em %, em relação às diferentes técnicas empregadas

Submetido a QUV -2 semanas	IC	Redução IC
Filme virgem	0,91	
S2	0,011	99%
S3	0,014	98%
3.3 – Bastão 0	0,095	90%
3.3 – Bastão 4	0,096	89%
3.4 – Bastão 0	0,08	91%
3.4 – Bastão 4	0,01	99%

4.5. Análise Termogravimétrica (TGA).

A técnica de análise de TGA nos fornece valores de perda de massa de acordo com o aquecimento até a total degradação das cadeias poliméricas, Figura 35. A adição de outros compostos em um polímero pode alterar a curva de perda de massa, YANG & MARTIN (1994).

Sample: filme virgem S1

TGA

Run Date: 19-Jun-2008 09:48
Instrument: TGA Q500 V6.4 Build 193

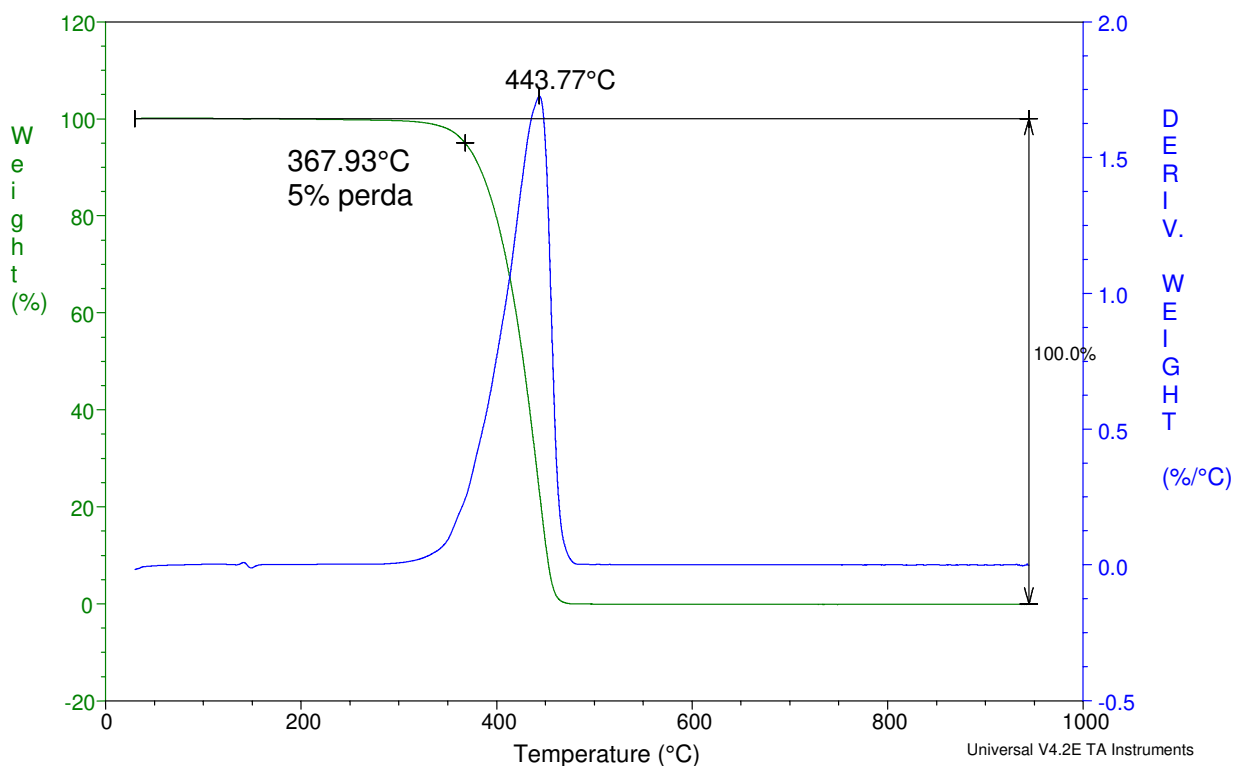


Figura 35- TGA Amostra filme de PP virgem.

A avaliação das curvas de TGA foi realizada através da obtenção do valor da temperatura de perda de massa de 5% ($T(5\%)$) e a velocidade máxima de degradação ($T(v_{max})$), obtida pela primeira derivada da curva de perda de massa.

A partir de tais temperaturas, foram construídos gráficos comparativos das diferentes amostras em relação às condições de envelhecimento.

Na Figura 36 pode-se perceber que conforme são maiores as camadas de recobrimento sobre o BOPP menor a temperatura de degradação de 5% de massa. Ao se avaliar o TGA do verniz puro, pode-se verificar uma perda acentuada de massa na temperatura de 200°C, sendo assim, pode-se justificar a queda maior de $T(5\%)$ conforme maior for a camada do recobrimento. Para estas amostras, o TGA pode-ser utilizado para caracterizar o filme, confirmando a maior camada de verniz conforme maior o bastão aplicado. Efeito similar foi obtido para as amostras com recobrimento das formulações 3.3 e 3.4. Além disso pode-se verificar que a temperatura de

velocidade máxima de reação não apresenta mudanças significativas, quando se aumenta a quantidade de aditivos empregados pelo tratamento de recobrimento.

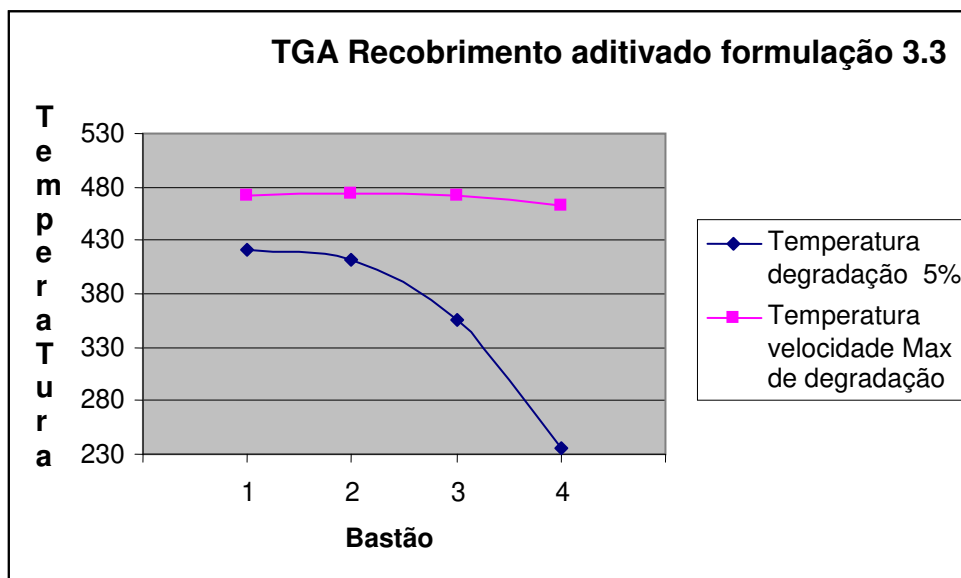


Figura 36- Temperaturas de degradação de 5% de massa e de velocidade máxima de degradação para amostras recobertas com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micron), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra).

Pela análise da Figura 37 pode-se verificar que há um aumento na $T(5\%)$ e da $T(v_{max})$ das amostras aditivadas (S2 e S3) em relação à amostra virgem (S1). Segundo GIJSMAN & GITTON-CHEVALIER (2003), após iniciada a degradação dos polímeros, ocorre em taxa cada vez maior, sendo assim a adição dos absorvedores/antioxidantes parece controlar o início da degradação, bloqueando a formação de radicais e consequentemente atua aumentando a temperatura degradação máxima, ou seja, confirma a ação de estabilização do polímero, YANG & MARTIN (1994).

Quando as amostras são submetidas a condições de envelhecimento acelerado em estufa à temperatura de 49°C, pode-se perceber que a $T(v_{max})$ da degradação do BOPP virgem aumenta conforme a exposição ao tempo, e das amostras S2 e S3 não apresentaram grandes variações. Tal aumento pode-ser ocasionado por degradação térmica, formando ligações cruzadas, reduzindo a mobilidade das cadeias e assim a

facilidade com que as cadeias se encontram, justificando maiores valores de T (vmax), LUGÃO et al (2000).

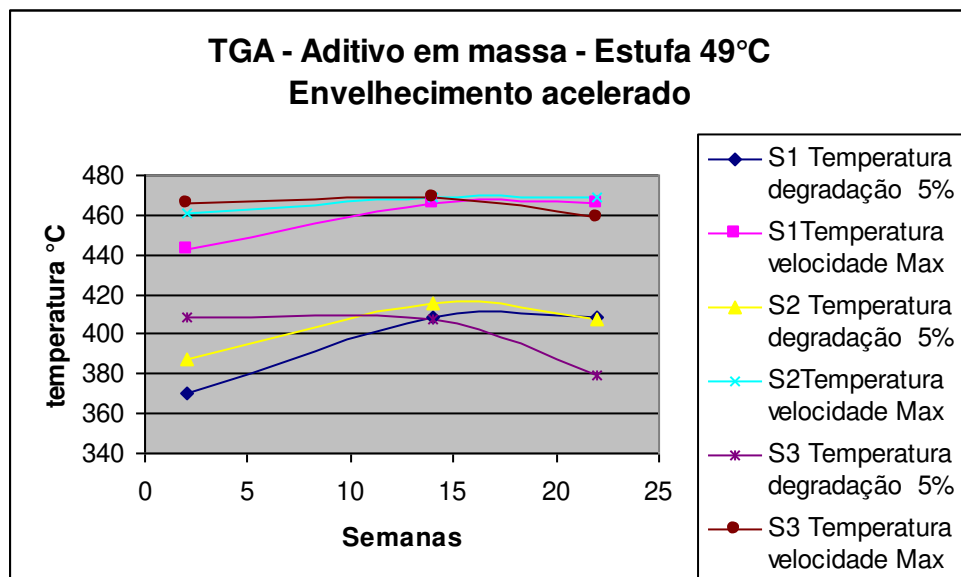


Figura 37- Comparação do TGA, temperatura de degradação para filmes de PP virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetidos a envelhecimento acelerado em estufa À 49°C.

Na Figura 38 e Figura 39, está T(5%) e T(vmax) dos polímeros com aditivo em massa submetidos a envelhecimento acelerado (QUV) e intemperismo respectivamente.

Pode-se verificar que quando submetidos por em 2 semanas em QUV, a T(5%) da amostra BOPP virgem tem uma queda de 400°C para menos de 250°C. É valido lembrar, que em 4 semanas, a amostra se degradou perdendo forma de filme e não sendo possível realizar ensaios de caracterização. As amostras S2 e S3, também apresentam queda em 2 semanas, porém pequena se comparada com o polímero virgem e após isso, observou-se uma tendência a estabilização. Conforme apresentado anteriormente, pode estar ocorrendo degradação da cadeia e, conseqüentemente, geração de ligações cruzadas, impactando para o aumento de tais temperaturas, LUGÃO et al (2000).

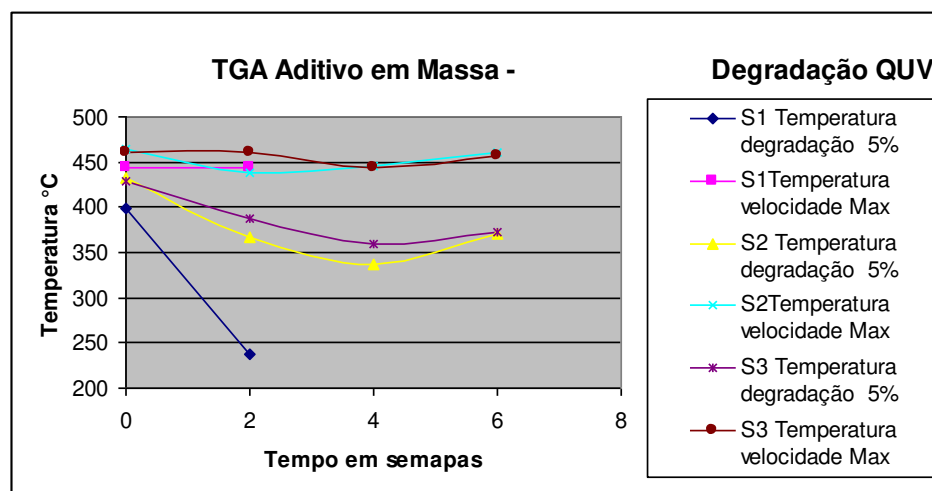


Figura 38- TGA – Temperatura de degradação de 5% e velocidade máxima de degradação dos filmes de PP virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetidos À degradação em equipamento QUV,

Efeitos semelhantes aconteceram para os filmes S1, S2 e S3 envelhecidos naturalmente sob intemperismo, Figura 39.

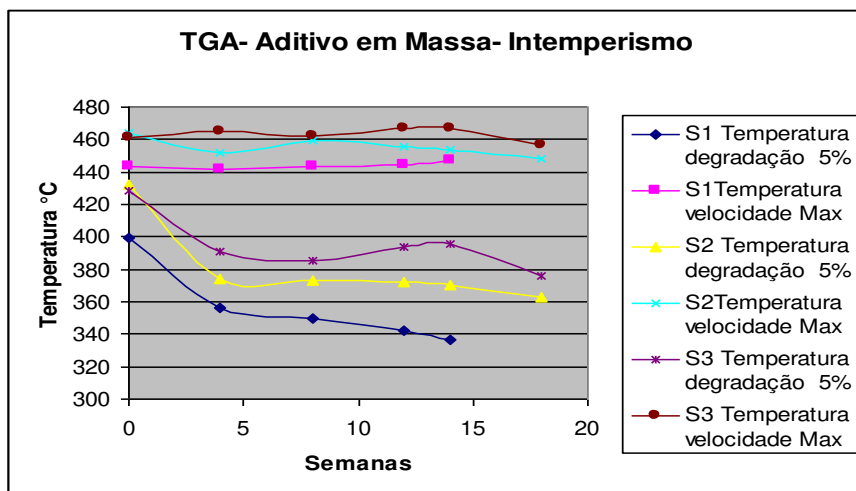


Figura 39- TGA – Temperatura de degradação de 5% e velocidade máxima de degradação dos filmes de PP virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetidos submetidos ao intemperismo.

4.6. DSC- Calorimetria diferencial por varredura

Como verificado pela literatura, a aditivação dos polímeros e a degradação normalmente alteram a T_g e T_m dos polímeros e, conseqüentemente, as curvas de DSC, DE PAOLI (2008). Isso pode-ser visualizado na Figura 40, pois quanto maior a quantidade de aditivo menos pronunciado o pico de Temperatura de fusão do polipropileno. Os aditivos podem atuar como plastificantes reduzindo a % da fase cristalina do polímero, reduzindo o pico de T_m .

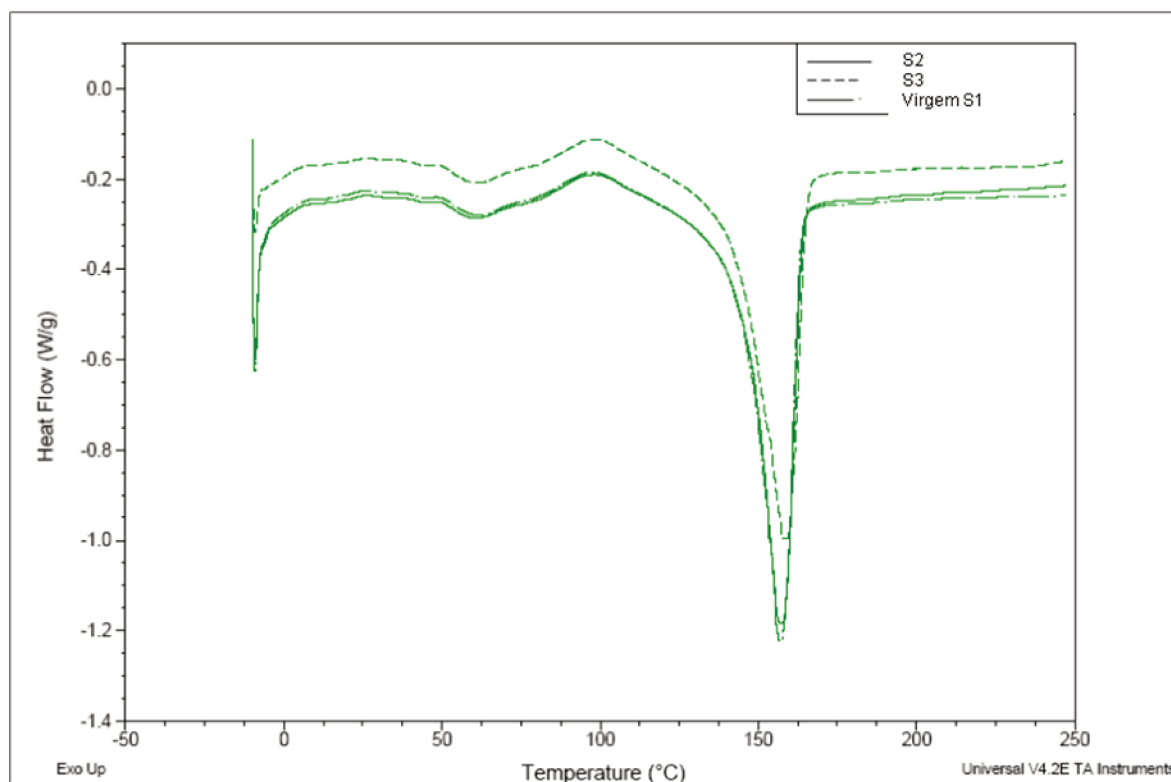


Figura 40- DSC do BOPP virgem S1 e aditivado em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS).

Na Tabela 18, estão listadas as temperaturas de fusão e a variação de entalpia (Delta H) para as amostras S1, S2 e S3. Pode-se perceber um incremento no Delta H e uma tendência à queda da T_m do polímero, conforme envelhecido em estufa a 49°C.

Segundo LUGÃO (2000), a degradação polimérica leva à formação de ligações cruzadas, alterando o peso molecular do polímero e conseqüentemente alterando sua

T_m . ELVIRA et al (2004), estudaram a influência do envelhecimento em temperatura de 75°C em amostras de PP, e também verificaram a queda de T_m e do aumento de Delta H. Segundo este trabalho, a degradação gera cadeias menores, gerando um início de fusão em temperaturas menores, e também ligações cruzadas, o que ocasiona tais alterações de T_m e Delta H, também observadas na, Tabela 18. Para os resultados encontrados neste trabalho deve se considerar apenas a variação de Delta H, uma vez que, segundo DE PAOLI (2008), o DSC apresenta erro real de 2°C, justificando as variações de T_m .

Tabela 18: Temperatura de fusão das amostras envelhecidas em estufa por 22 semanas.

Amostras	Temperatura de fusão (°C)*	Delta H J/g
S1	160,3	70,54
S1 - 22 semanas estufa	159,5	86,15
S2	161,8	80,34
S2 - 22 semanas estufa	158,8	81,85
S3	157,8	79,5
S3 - 22 semanas estufa	159,7	84,29

*Segundo DE PAOLI (2008) a variação real do DSC é de +/- 2°C.

4.7. Tensão e Deformação

A partir do teste de tensão por deformação, foi obtido o valor de tensão na ruptura e de alongamento das amostras. Tais resultados foram colocados em gráficos para comparação.

4.7.1 Tensão na ruptura nas amostras submetidas a 49°C.

Quando submetidas a 49°C em estufa por até 22 semanas, as amostras apresentaram pequenas alterações na resistência mecânica, conforme o tempo de exposição (Figura 41, Figura 42 e Figura 43). A amostra S1 apresentou uma queda na

resistência de quase 10%, e as amostras S2 e S3 apresentaram uma queda inferior a 4% como pode-se observar na Figura 41.

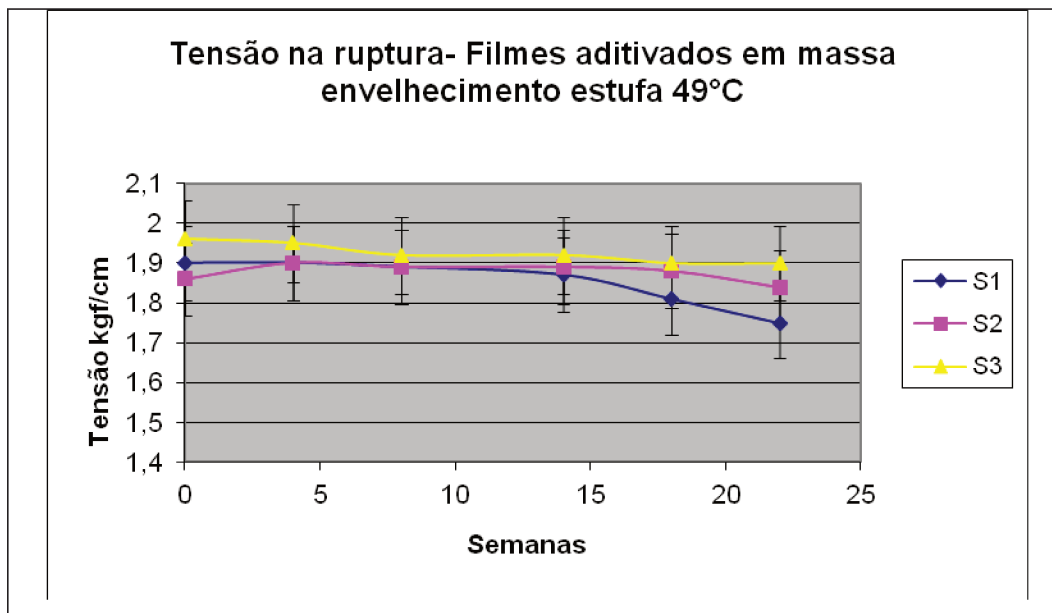


Figura 41- Tensão de ruptura dos filmes virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS)

As amostras com nanopartícula apresentaram um pequeno aumento na resistência mecânica inicial, principalmente a amostra Nano 3, Figura 42. Segundo, CARRION (2007), tais aditivos podem funcionar como carga de reforço. O reforço pode ser confirmado pelos resultados obtidos pela avaliação da tensão de ruptura, bem como na redução do alongamento de tais amostras.

Os filmes recobertos com as formulações 3.3 e 3.4, apresentaram o mesmo comportamento nesta condição, portanto foi escolhido o filme recoberto pela formulação 3.3 para representação (Figura 43). Assim como o filme virgem apresentou uma pequena queda de 10% a partir de 15 semanas submetidas à temperatura de 49°C, os filmes com recobrimento apresentaram um comportamento similar, o que era esperado, já que o HALS não está incorporado na massa. Tal queda indica um início de degradação iniciada pelo aquecimento.

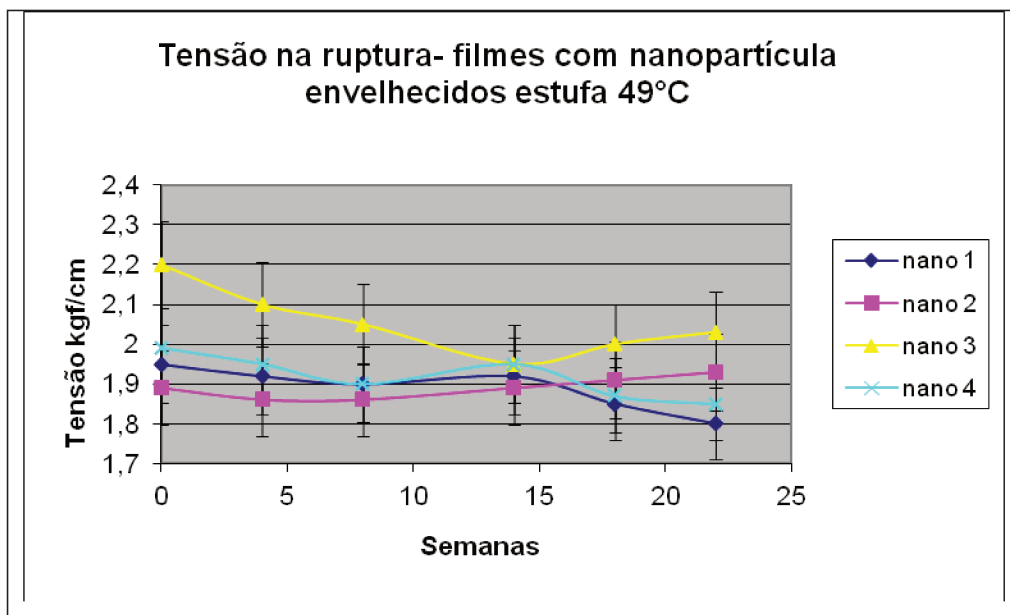


Figura 42- Tensão na ruptura de filmes aditivados com nanopartículas Nano 1, 2, 3 e 4 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero).

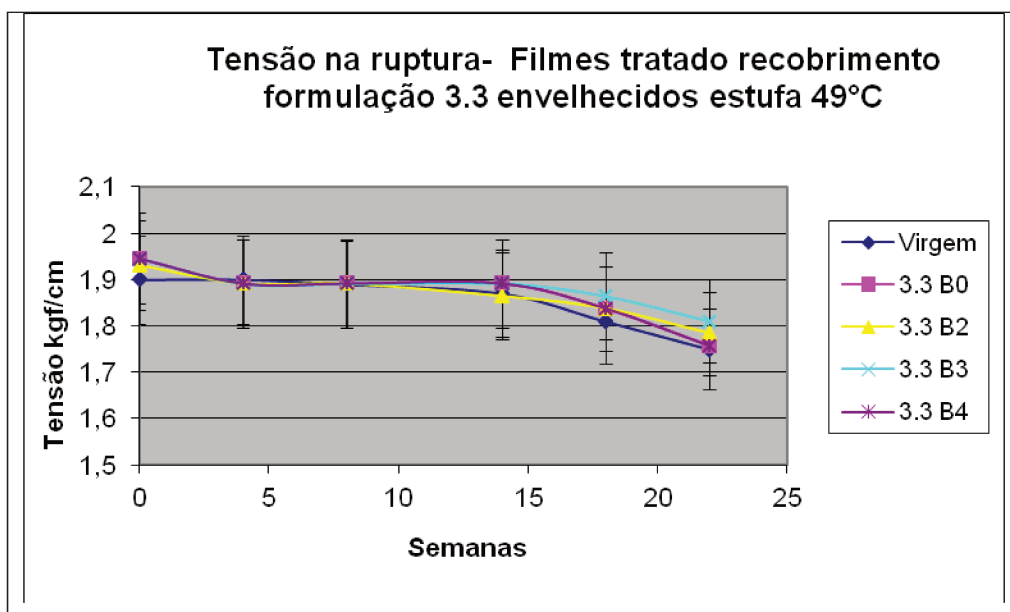


Figura 43- Tensão de ruptura de filmes virgem e tratados com amostras recobertas com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) com os bastões 0 (1,0 micron), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra).

4.7.2. Tensão na ruptura nas amostras submetidas ao intemperismo

A Figura 44 representa a variação das propriedades mecânicas dos filmes de BOPP virgem e com aditivo em massa, quando submetidos ao intemperismo. Pode-se verificar que a tensão do filme virgem cai abruptamente já nas primeiras semanas, resistindo menos de 11 semanas a esta degradação.

Porém, as amostras aditivadas S2 e S3 mostraram uma maior resistência à degradação, já que manteve a integridade (filme) até o final do período de teste, com perda de apenas 20% na resistência a tração. É importante salientar que neste experimento, a diferença de aditivos da formulação S2 para a S3 é praticamente 60%, porém, ao contrário do que se esperava, o comportamento de resistência ao intemperismo se mostrou o mesmo; desta maneira pode-se afirmar que, para o período avaliado, a formulação S2 possui uma quantidade de aditivo suficiente para reduzir a taxa de degradação no filme de BOPP, ou seja, poderia se chegar a conclusão de que a formulação S2 está bem dimensionada para o tempo avaliado, 6 meses ao intemperismo.

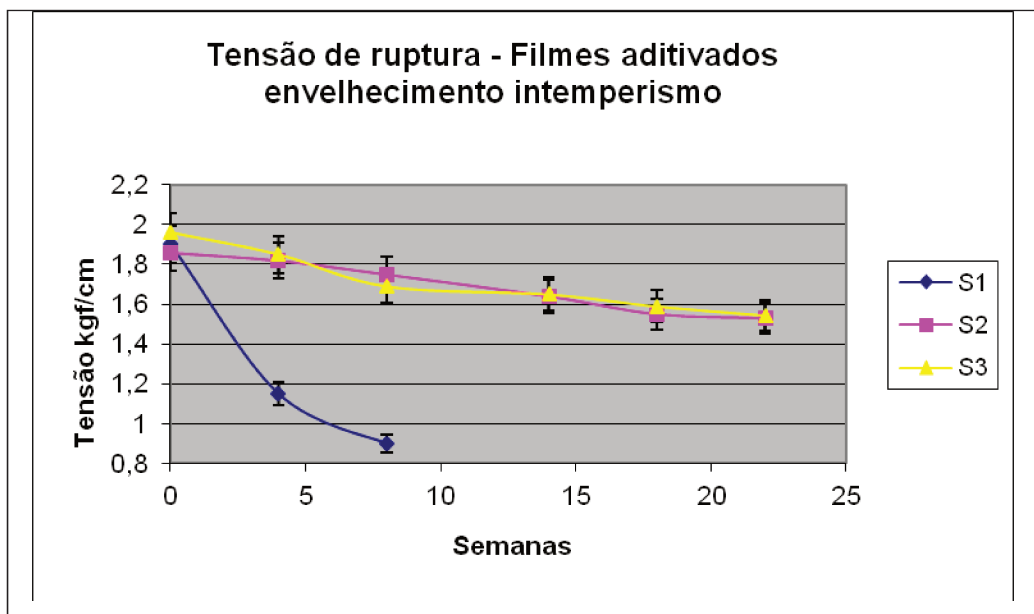


Figura 44- Tensão na ruptura de filmes virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetido ao intemperismo.

Como o tempo avaliado foi de 6 meses, não se pode afirmar se a formulação S3 irá apresentar melhores resultados após este período, mas é possível afirmar que os aditivos estão cumprindo o papel de reduzir a taxa de degradação, não só quando submetido à temperatura de 49°C, mas também ao intemperismo, GIJSMAN & GITTON-CHEVALIER (2003).

As formulações aditivadas com nanopartículas em massa também apresentaram uma redução na taxa de degradação, visto que as amostras resistiram a períodos de 18 a 20 semanas, Figura 45. A amostra “Nano 3”, mostrou os melhores resultados. Segundo literatura, tratamentos superficiais em nanopartículas (como de silanos) podem aumentar a interação matriz/nanopartícula melhorando suas propriedades mecânicas, AZONANO (2012). As formulações 1, 2 e 4 mostraram resultados similares. É possível verificar que entre o período de 8 a 14 semanas inicia-se um processo de maior de degradação, já que o ângulo de queda da curva se acentua bastante. O óxido metálico mostrou ser um bom aditivo quando comparado com os antioxidantes e absorvedores UV. Como pode-se verificar nos resultados de absorção do UV, seção 4.8, o mesmo atua como absorvedor UV, desta maneira, possivelmente, protege as cadeias poliméricas do BOPP, competindo pela absorção de radiação UV.

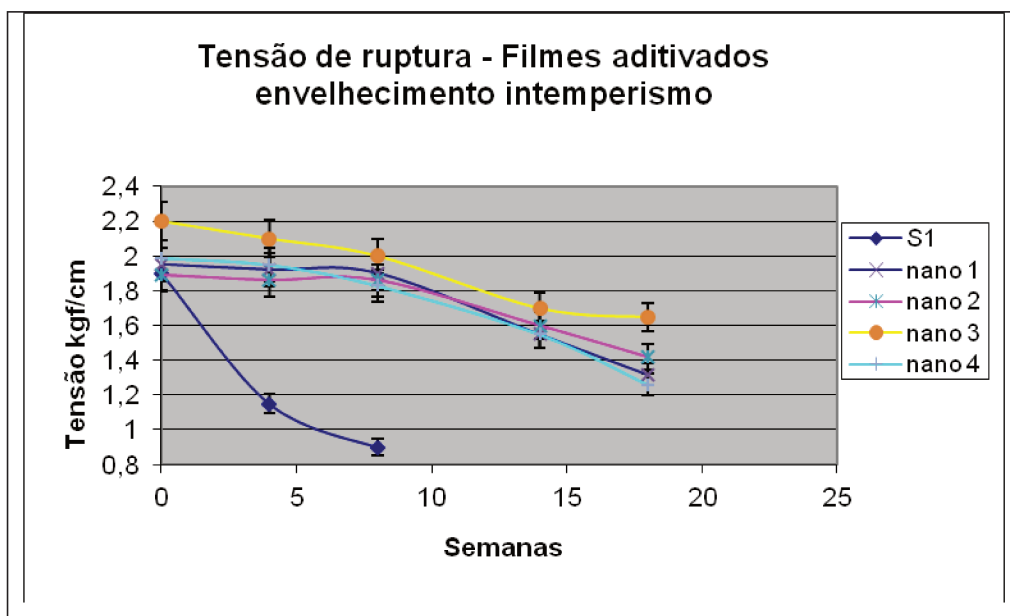


Figura 45- Tensão na ruptura de filmes aditivados com nanopartículas 1, 2, 3 e 4 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) submetidas ao intemperismo.

Mais uma vez, as amostras com nanopartículas apresentaram uma resistência a tração inicial um pouco superior ao filme virgem. Tal efeito pode estar atrelado à presença do óxido metálico em sua matriz, que pode estar funcionando como carga de reforço, aumentado em até 10% a resistência do filme.

Os filmes aditivados com absorvedor UV e HALS por recobrimento na superfície do filme de BOPP (formulações 3.3 e 3.4) também apresentaram uma redução na taxa de degradação, Figura 46 (formulação 3.3) e **Figura 47** (formulação 3.4). Quanto maior a camada do tratamento maior a proteção do filme, conforme pode-se verificar para a formulação 3.3, B4. As formulações com os bastões B2, B3 e B4 mostraram pouca variação entre si se comparada com a B0, sendo assim, considerando o período avaliado, pode-se otimizar os custos ao se escolher aplicar uma camada de aproximadamente 2,7 micra (bastão 2). Além do benefícios de uso de menor camada, pode-se aumentar as velocidades da linha de impressão, já que a quantidade de solvente para secar é menor.

Como será apresentado nos gráficos de absorção de UV - visível, seção 4.8, conforme se aumenta a espessura de recobrimento, menos transparente se torna o filme. Isso significa que se o objetivo final é transparência, quanto menor a camada, melhor a aplicação final.

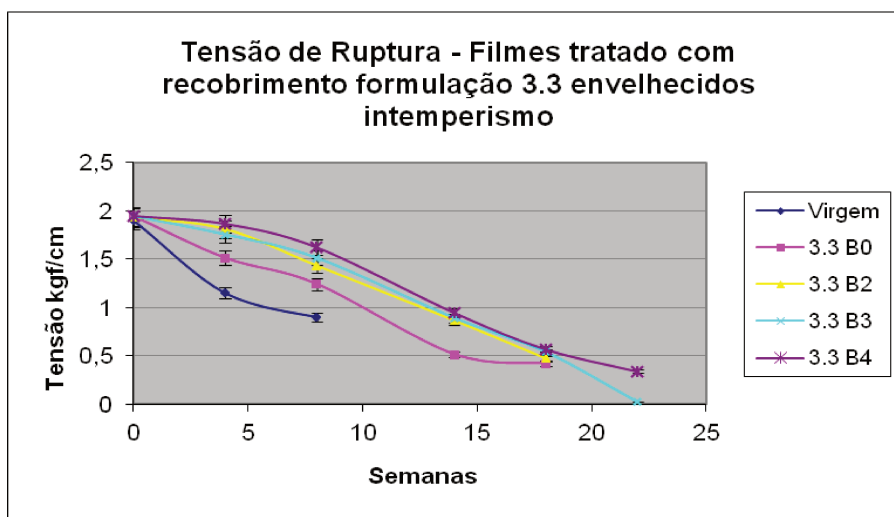


Figura 46- Tensão na ruptura de filmes aditivados amostras recobertas com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra) submetidas ao intemperismo

Pela análise da **Figura 47**, pode-se dizer que o tratamento por recobrimento aumentou a resistência ao intemperismo em aproximadamente 180%, uma vez que as amostras sem aditivos tiveram a resistência à tração reduzida pela metade da resistência inicial, ou seja de 2 para 1 kgf, em aproximadamente 5 semanas, enquanto que para as amostras com recobrimento (bastões B2, B3 e B4) tal redução foi em até 14 semanas. Entre as formulações 3.3 e 3.4, não se observou diferença significativa, Figura 46 e Figura 47. Como informado anteriormente, a diferença entre elas é a que a formulação 3.3 possui antioxidante e absorvedor, enquanto que a 3.4 possui apenas absorvedor. Isso confirma que o antioxidante quando não está presente na matriz do BOPP, não influencia na redução da taxa de degradação quando a amostra é submetida ao intemperismo, como era de se esperar. Sendo assim pode-se utilizar apenas absorvedor UV para recobrimentos por vernizes. Por outro lado, pode-se estudar a adição do HALS com o objetivo de proteger especificamente a resina do verniz, como feito por FORSTHUBER & GRÜLL (2010), sugestão para trabalhos futuros.

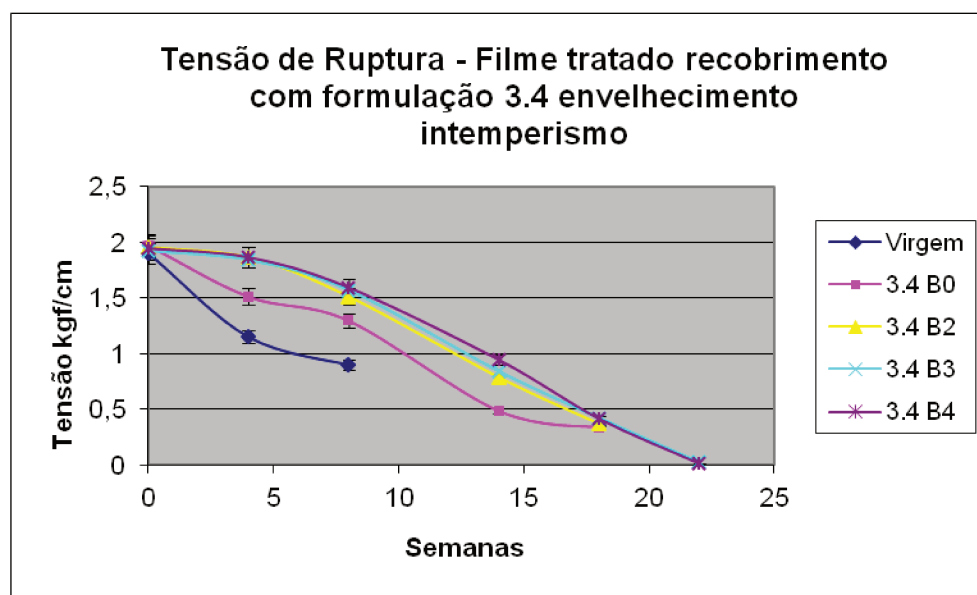


Figura 47- Tensão na ruptura de filmes aditivados amostras recobertas com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra) submetidas ao intemperismo

As amostras submetidas a envelhecimento acelerado em equipamento QUV, devido a alta taxa de degradação, não permitiram serem avaliadas por esta técnica.

4.7.3 Alongamento das amostras submetidas à temperatura de 49°C.

Quando submetidos a condições de estufa a 49°C, pode-se perceber pequenas variações na % de alongamento dos filmes.

Na Figura 48, pode-se observar uma redução maior no alongamento da amostra não aditivada, e quando se compara com os gráficos de tensão, verifica-se uma queda tanto na resistência a tração quanto no alongamento. Os filmes aditivados com HALS apresentam menor queda, efeito dos bloqueadores de radicais livres, conforme comentado anteriormente. Pode-se observar também, que as amostras com os aditivos (um deles oligomérico), apresentaram maior alongamento deste o início, outro efeito dos aditivos, que podem atuar como plastificantes, aumentando a facilidade de escoamento das cadeias. Por outro lado, não afetou muito a resistência à tração.

O efeito de plastificante, também pode-ser observado quando avaliada a curva de DSC, mostrando a redução no pico da T_m , pois teoricamente reduz-se a porcentagem da fase cristalina do material, conforme descrito na seção 4.6 (DSC).

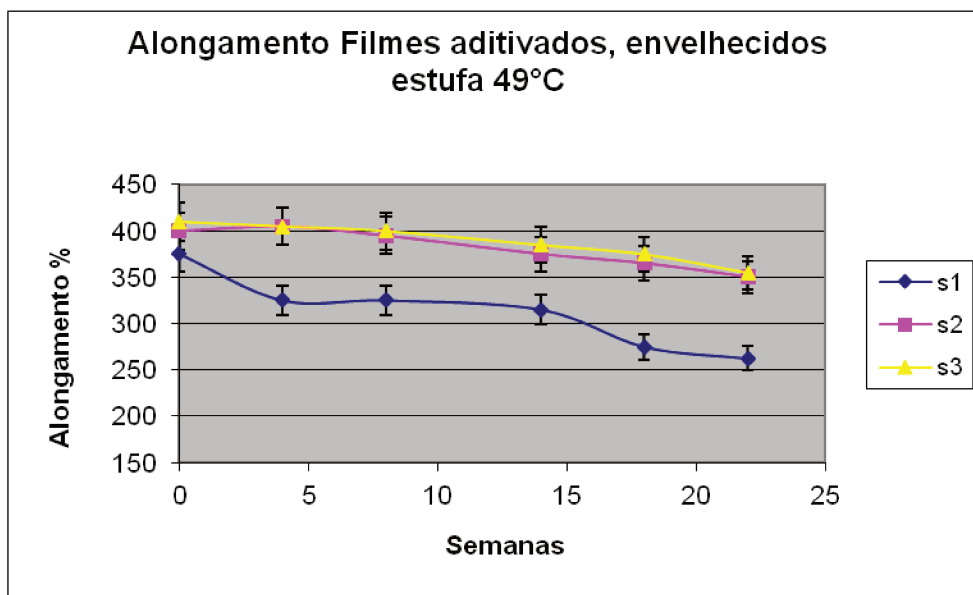


Figura 48- Alongamento de filmes virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) submetidos a 49°C

Para as amostras aditivadas com nanopartículas, Figura 49, pode-se observar que o valor do alongamento está na faixa de 200 a 250 %, bem menor do que os

demais filmes, que apresentam valores acima de 350%. Como visto por CARRION et al (2007), as nanopartículas de óxido metálicos podem estar funcionando como carga de reforço, reduzindo assim a Alongamento final do filme.

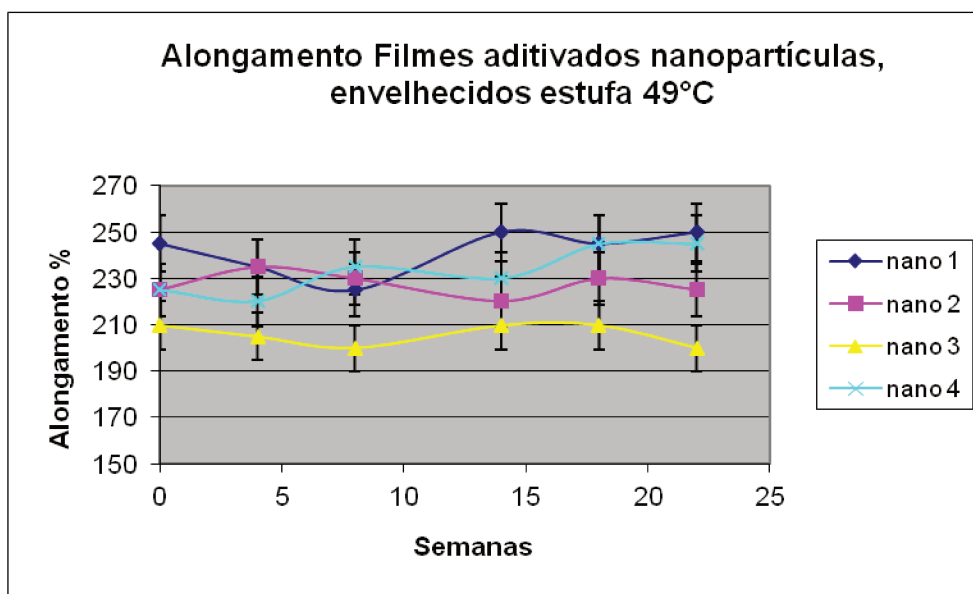


Figura 49- Alongamento de filmes aditivados com nanopartículas (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) com envelhecimento em estufa sob 49°C.

Os filmes de BOPP com recobrimento de verniz, aparentemente mantiveram um alongamento similar ao filme S1 (não aditivado), ou seja, com uma pequena queda, para 18 e 22 semanas, Figura 50. Isso pode ocorrer devido a alguma pequena degradação da cadeia polimérica, como discutido nos gráficos de tensão, pela inexistência de HALS na matriz do polímero. A mesma característica foi observada para os filmes tratados pelas formulações 3.3 e 3.4.

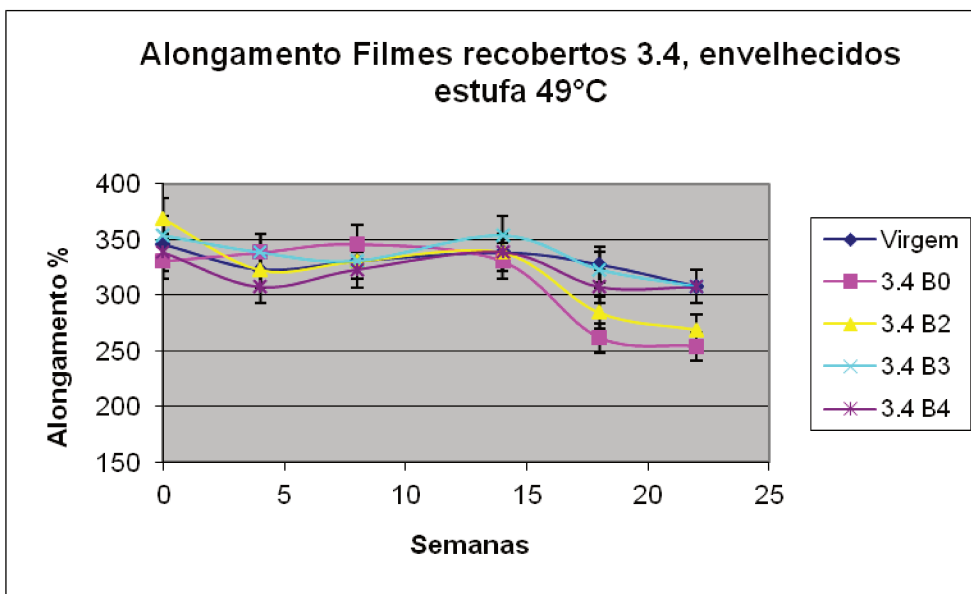


Figura 50- Alongamento de amostras recobertas com formulação 3.4 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micron), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra).

4.7.4. Alongamento das amostras submetidas ao intemperismo.

Conforme visto anteriormente, o intemperismo gerou maior degradação em todos os filmes do que apenas o efeito da temperatura, reduzindo em proporções maiores o alongamento dos filmes, como pode-se observar nas Figura 51, Figura 52 e Figura 53.

Para o BOPP aditivado em massa com antioxidante e absorvedor, o alongamento manteve-se bem maior do que o polímero virgem, Figura 51. Em 4 semanas o alongamento da amostra sem aditivos S1 é da ordem de 200 %. Para as amostras S2 e S3, o alongamento de 200% (perda de 50% do alongamento inicial) se dá em aproximadamente 18 semanas, ou seja, há uma proteção, dada pela redução na taxa de degradação, que mantém as propriedades por um período saindo de 4 (virgem) para 18 semanas (350% maior) se considerado apenas os resultados de alongamento. Pode-se afirmar que, para o período de envelhecimento estudado (22 semanas), a formulação S2 poderia ser escolhida, reduzindo assim, a quantidade de aditivos necessária, uma vez que o comportamento dos filmes S2 e S3 são similares.

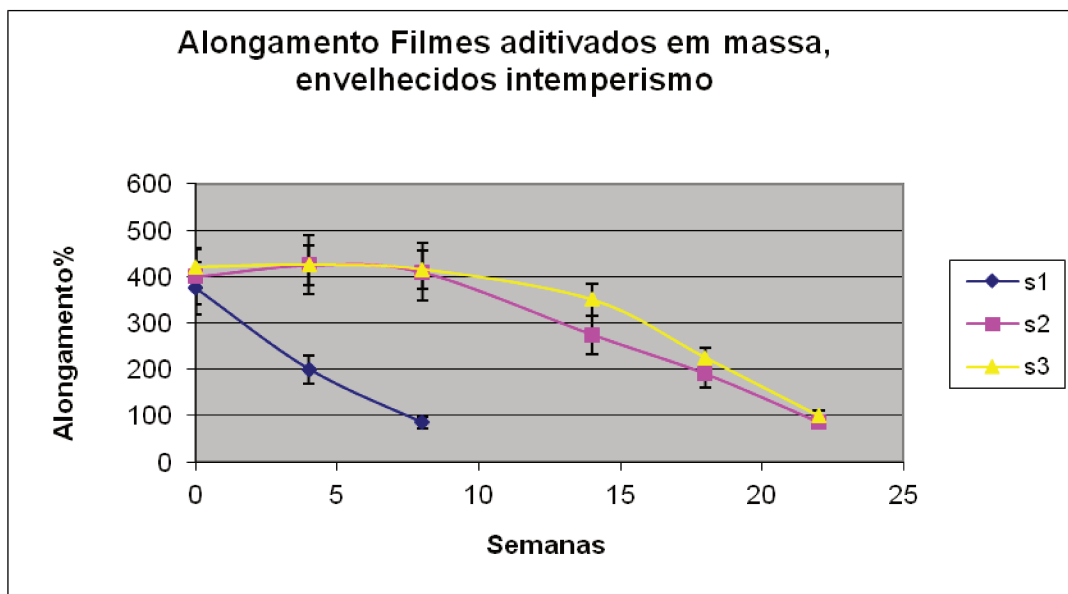


Figura 51- Alongamento do filme virgem (S1) e aditivados em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS) sob intemperismo

Os polímeros aditivados em massa com nanopartículas, Figura 52, apresentaram queda na Alongamento desde o início, sendo que a partir de 14 semanas, a queda nesta propriedade se acentuou, efeito similar ao observado para as amostras S2 e S3.

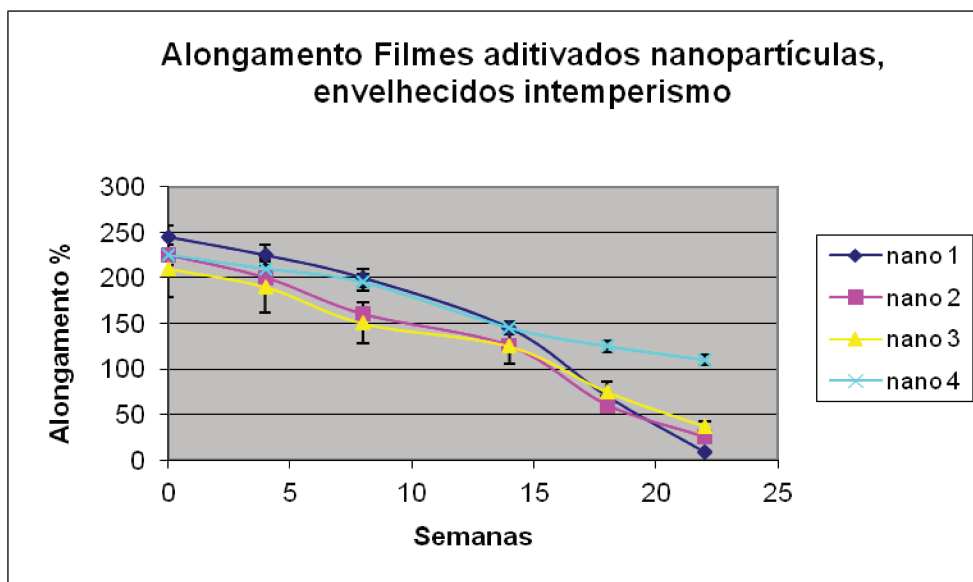


Figura 52 - Alongamento das amostras aditivadas com nanopartícula (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) envelhecida por intemperismo.

Para tais filmes com nanopartícula, a redução de 50% no alongamento inicial, se deu em aproximadamente 15 semanas. Frente ao polímero virgem, que foi de 4 semanas, houve um aumento no tempo de resistência ao intemperismo de aproximadamente 275%.

Os filmes aditivados por recobrimento apresentaram uma queda maior no alongamento a partir de 4 à 8 semanas, Figura 53, e conforme maiores tempos de exposição, maior a taxa de degradação. A redução de 50% do alongamento se deu em aproximadamente 8 semanas, ou seja, apresentou um incremento de 100% maior do que o filme virgem.

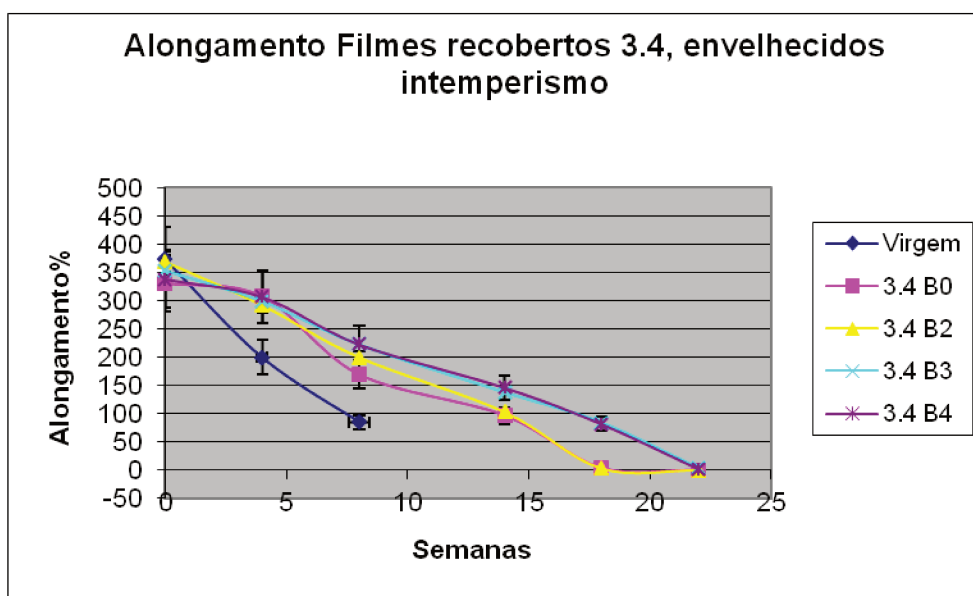


Figura 53- Alongamento das amostras recobertas com formulação 3.4 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra) sob intemperismo

Como discutido no trabalho de KOTEK et al (2004), geralmente os polímeros são sensíveis à degradação quando submetidos à radiação UV. Tal degradação pode contribuir com a formação de micro fissuras e defeitos, e além de reduzir a resistência à tração, acaba por diminuir o estiramento, ou seja, a fissura leva à falhas no processo de propagação do pescoço, ou “neck”, originado pelo escoamento das cadeias poliméricas, como discutido também por RAAB & NEZBEDOVÁ (2000). Isso justifica

não só os menores valores de resistência à tração como também o menor alongamento das amostras.

YAKIMETS et al (2004), estudou a influência da degradação por fonte de radiação UV na superfície de peças de polipropileno. O trabalho mostrou que a superfície da peça ficou bastante degradada, o que gerou fissuras ou “*cracks*”. Como os filmes avaliados são bem finos, por correlação, pode-se tirar a conclusão de que quando expostas a radiação UV, se não protegida, as amostras podem perder não só as propriedades mecânicas, como também a característica de filmes, devido ao craquelamento. Tal resultado se dá pela somatória da radiação UV com a presença de O₂, contribuindo para a formação de peróxidos e aumentando as taxas de degradação. Isso justifica o que ocorreu com algumas amostras quando submetidas ao intemperismo ou a radiação ultravioleta em equipamento QUV, que com o passar dos dias de exposição, as amostras perderam a forma de filme, principalmente as amostras sem aditivos.

Os aditivos adicionados em massa, mais uma vez mostram que reduziram a taxa de degradação em relação às amostras com nanopartículas ou com recobrimento. Isso pode-ser percebido pela perda das propriedades mecânicas quando envelhecidas, que foi maior para as amostras com nanopartículas, e também nas amostras com recobrimento. Tal fato é confirmado quando se avalia o índice de carbonila, já que as amostras com recobrimento ou com nanopartícula, apresentaram IC's maiores se comparadas com as amostras aditivadas em massa S2 e S3.

Mais uma vez pode-se afirmar que a sinergia do absorvedor com o HALS na matriz do polímero reduziu as taxas de degradação dos filmes, como discutido por GUGUMUS (2002).

Por outro lado, quando se avalia tanto as amostras com nanopartícula quanto as amostras com recobrimento, pode-se verificar um aumento na resistência a radiação UV em relação ao filme virgem. Isso mostra que o absorvedor aplicado nas diferentes formas apresentadas, está cumprindo o papel de competir pela absorção de UV com o polímero, reduzindo a quantidade de energia UV entregue para a matriz de polipropileno, e portanto, reduzindo as taxas de degradação do polímero.

Quanto maior a camada, maior absorção, porém a diferença entre as amostras B2, B3 e B4 não foram significativas. Conforme discutido anteriormente, pode-se então, optar pelo bastão 2, ou seja, camada de 2,7 micra de espessura de recobrimento com verniz da formulação 3.4 (somente com absorvedor).

4.8. Transmissão de UV

O gráfico obtido no espectrofotômetro de luz varre os comprimentos de onda entre 250 e 500nm e verifica quais comprimentos de onda estão sendo absorvidos pela amostra em estudo, tendo como referência, a amostra S1, polímero virgem.

4.8.1 Amostras não envelhecidas

Todas as amostras foram avaliadas inicialmente para se comparar o nível de absorção de energia UV, dada pelas diferentes formas de aplicação de absorvedor UV. Lembrando que para esta análise, o foco é no absorvedor orgânico ou inorgânico, já que o HALS, pela teoria, não apresenta tal benefício.

Na amostra aditivada por recobrimento com formulação 3.4, Figura 54, pode-se observar que ao se aumentar a espessura da camada de verniz, pode-se aumentar a absorção de UV. Por outro lado, o aumento da camada de verniz está reduzindo a transmissão de energia após 400nm, ou seja, além da energia UV, também se está bloqueando a passagem de luz visível, seja por absorção ou por reflexão, está se reduzindo a visibilidade em até 40%, como observado, para o bastão 4, Figura 57.

Na amostra aditivada em massa, S2 e S3, Figura 55, pode-se observar que aumentando a quantidade de Absorvedor de 0,3% para 0,5%, pode-se ter absorção aumentada de 40 para 60%. Pode-se buscar aumentar ainda mais a absorção, pelo aumento na quantidade de benzotriazol adicionado na matriz do polímero, porém, deve se atentar para possíveis exsudações de tais aditivos, gerando a perda do efeito esperado. GUGUMUS (2000), STEFANI (2004).

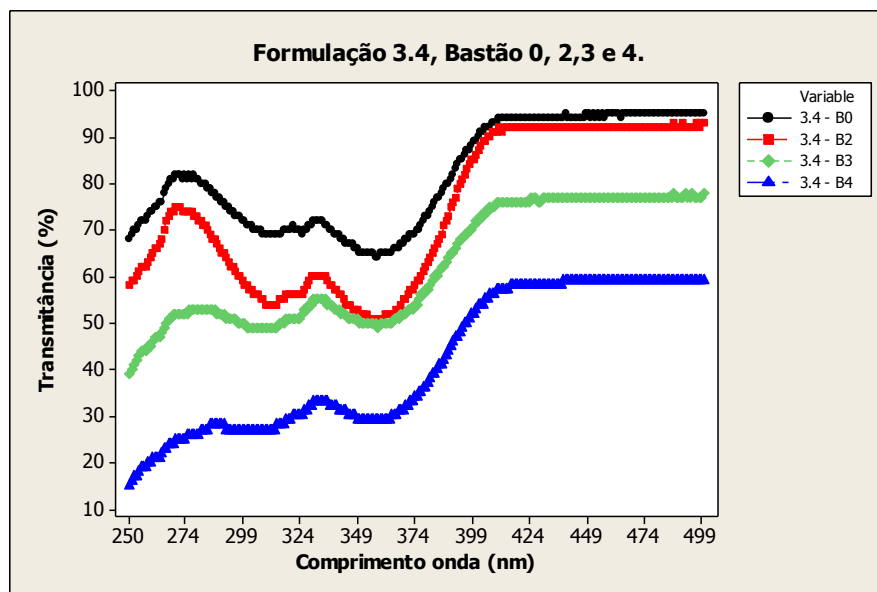


Figura 54- Espectro de transmitância UV para filme de BOPP recoberto com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) para os bastões 0 (1,0 micron), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra).

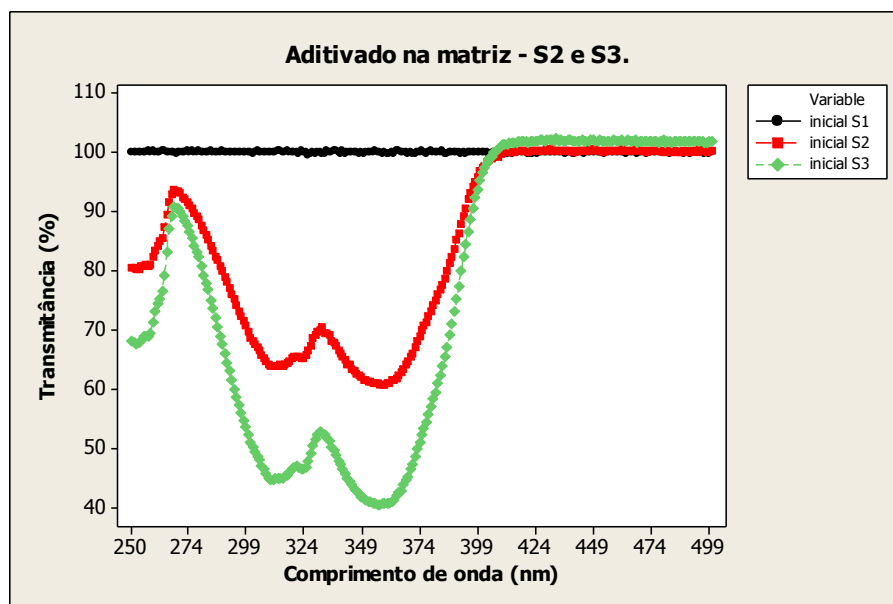


Figura 55- Espectro de transmitância de UV das amostras do BOPP virgem (S1), aditivado com 0,3 e 0,5 de UNIVIL 3026 e UNIVIL 5050 (S2), respectivamente e aditivado com 0,5 e 0,8 de UNIVIL 3026 e UNIVIL 5050, respectivamente (S3).

As amostras com nanopartículas adicionadas em massa também apresentaram absorção de energia ultravioleta, Figura 56. Variando as porcentagens em massa (0,1 a

3%) e tipo de nanopartícula (com e sem tratamento superficial), pode-se variar a absorção, sendo observado absorção entre 250 e 375nm, de forma um pouco menos extensa do que as amostras com absorvedor orgânico tipo benzotriazol, que absorve até 400 nm. A partir de 375 nm as amostras apresentam transparência, porém com perdas de 10 a 20% de transparência. A absorção de até 65% de energia UV e transparência indicam que as nanopartículas podem estar bem dispersas no polímero. Tal afirmação poderia ser avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de transmissão (MIT), e portanto poderia ser realizado em trabalhos futuros.

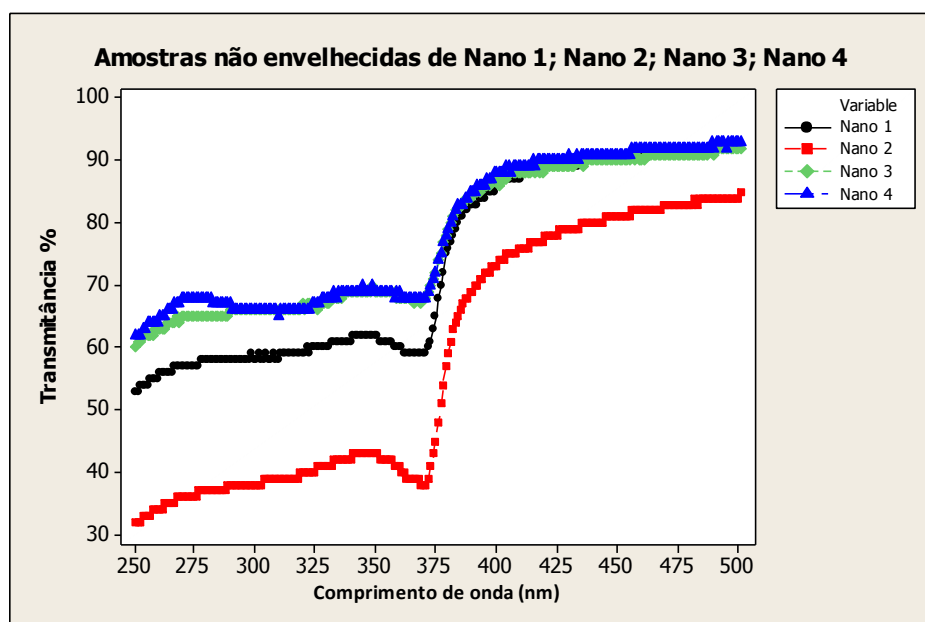


Figura 56- Espectro de transmitância UV/Vis das amostras aditivadas com nanopartícula em massa, nano 1, nano 2, nano 3 e nano 4 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) não envelhecida

Filmes com nanopartículas foi o tema de estudo de LIMA et al (2009), sendo verificado a absorção de radiação ultravioleta em filmes finos produzidos via Sol gel de ZnO e ZnO:CeO₂. O estudo envolveu análise de espectrofotometria UV- Visível, onde se verificou absorções desde 20 até 100% da energia UV, sendo transparente à luz visível. A espessura dos filmes foi de aproximadamente 150 nm, ou seja, mais finos do que os filmes estudados por este trabalho.

4.8.2. Amostras envelhecidas em QUV.

As amostras dos filmes aditivados em massa (S2 e S3) envelhecidas em QUV, foram avaliadas em 0, 1, 2, 4 e 6 semanas (168, 336, 672 e 1008 horas, respectivamente). Conforme pode-se verificar pela Figura 57 (filme S2), depois de submetido ao envelhecimento acelerado por uma semana, a absorção da amostra aumentou, porém a partir da segunda semana em diante, houve uma queda gradual na absorção de energia UV. Com o objetivo de se justificar tal observação, a amostra virgem S1 foi avaliada para o tempo de 1 semana submetida ao envelhecimento em QUV. Pode-se notar o aumento na absorção na mesma faixa de energia em 1 semana, Figura 58. Segundo a literatura, DE PAOLI (2008) pode-se verificar que os grupos C=O e C-O, absorvem energia na faixa de 286 e 340 nm respectivamente, ou seja, similar aos aditivos empregados. Tal observação pode justificar este aumento na absorção de UV, já que o polímero submetido à QUV, inicia a degradação, formando grupos carbonila e hidroxila. Tal fato é observado quando se avalia os gráficos de FTIR e Índice de carbonila.

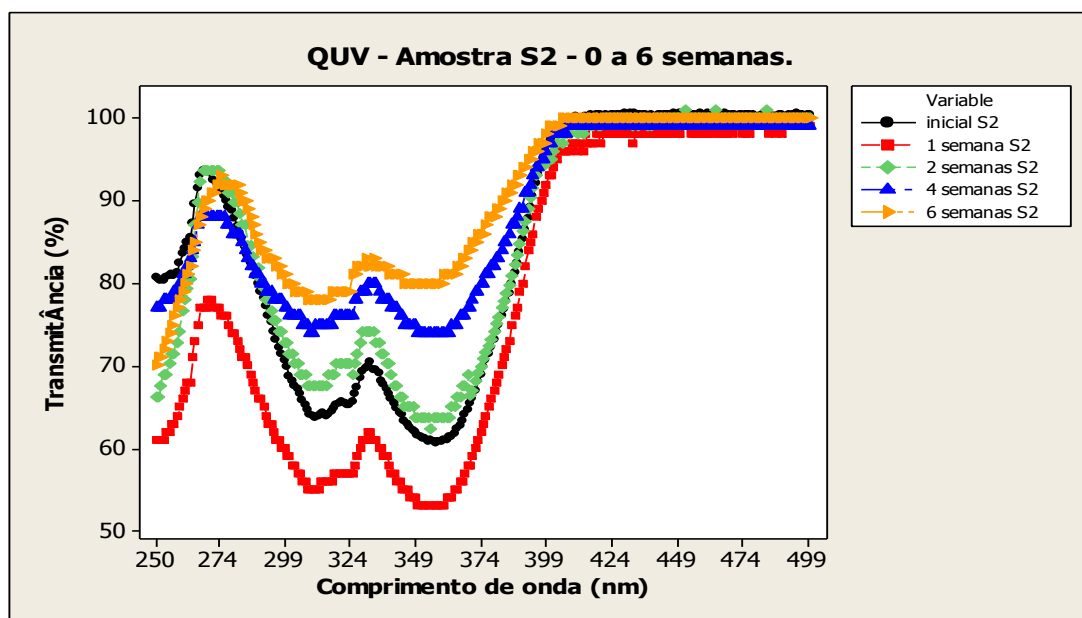


Figura 57- Espectro de transmitância UV das amostras do BOPP virgem, aditivado com 0,3 e 0,5 de UNIVIL 3026 e UNIVIL 5050, sem envelhecer e envelhecido por 1 a 6 semanas em QUV.

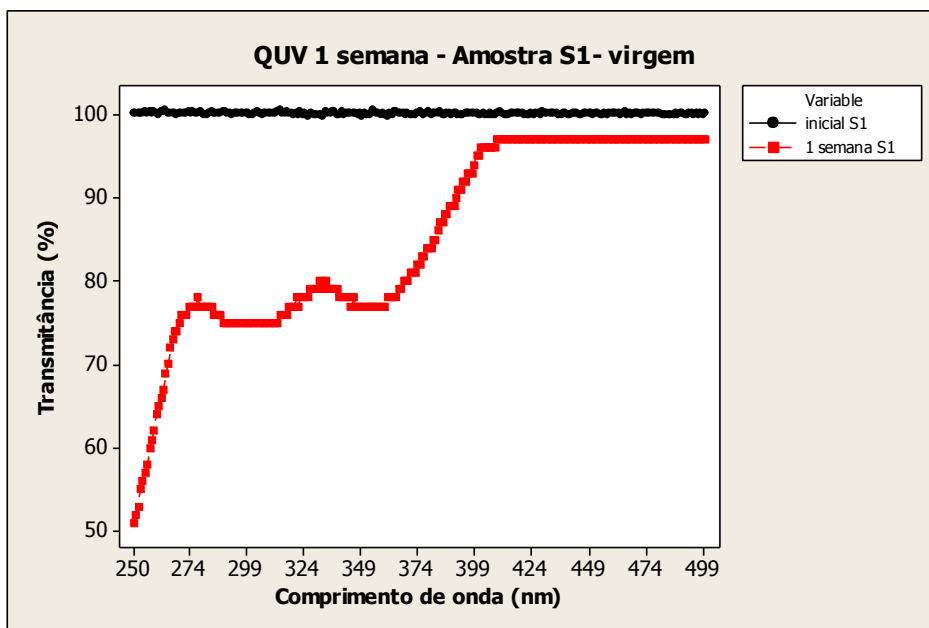


Figura 58- Espectro das amostras do BOPP não aditivado não envelhecido e envelhecido por 1 semana.

A queda de absorção da segunda até a sexta semana, pode-ser atribuída ou à degradação dos aditivos, ou à exsudação dos mesmos, HACHICH (1999). O mesmo foi observado para as amostras S3. Não pode-se avaliar a amostra S1, para tempos maiores devido ao nível de degradação das amostras.

As amostras com recobrimento, formulação 3.4, Bastões 0 e 4 foram escolhidas para exemplificar o efeito da degradação UV sofrida durante o envelhecimento em equipamento. Para o bastão 0, Figura 59, pode-se observar queda gradual da absorção para 1 e 2 semanas, quando as amostras foram submetidas ao envelhecimento em QUV. Caindo de 35% para 25% e então 15% de absorção de UV. As amostras com recobrimento feito por bastão 4, não apresentaram quedas significativas, Figura 60.

A queda observada para a amostra 3.4 com bastão 0 pode-ser atribuída à degradação do aditivo ou a uma possível exsudação, conforme verificado pelas amostras S2 e S3. Esperava-se um efeito similar da amostra com bastão 4, porém não ocorreu tal redução. Uma possível explicação seria a de que por ter uma camada de 8,0 micra, o aditivo poderia estar em excesso. Assim sendo, mesmo degradando ou exsudando, o filme ainda apresentaria quantidade suficiente de aditivos para absorver energia UV. Também pode-se verificar que tal camada reduz a transparência do filme

no comprimento de luz visível; tal redução normalmente é atribuída a espalhamento ou reflexão da luz, ou seja, o filme com camada maior de recobrimento, pode estar refletindo parte da luz UV reduzindo desta maneira a quantidade de energia incidente no polímero, e consequentemente reduzindo uma possível degradação dos aditivos..

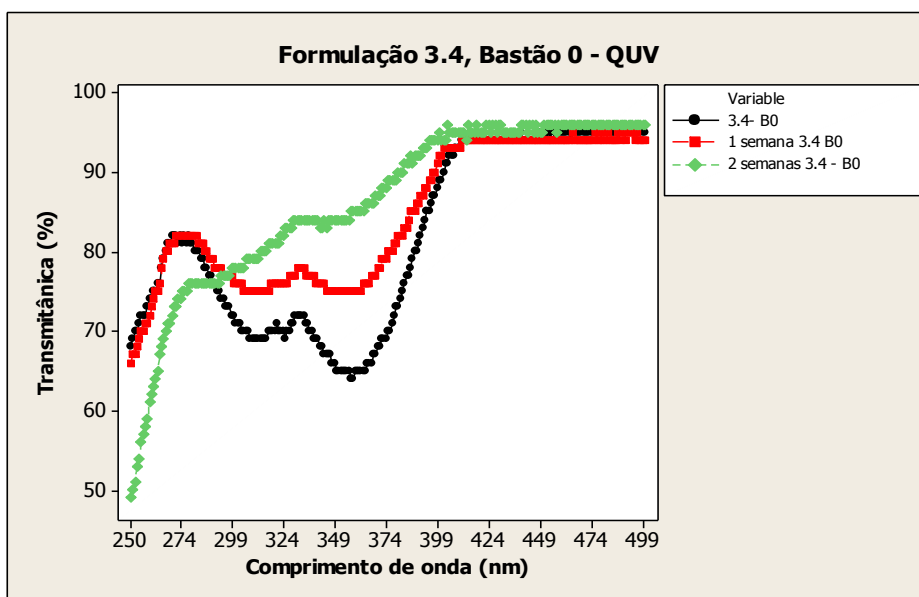


Figura 59- Espectro de transmitância UV da amostras do BOPP aditivado por recobrimento formulação 3.4, com bastão B0 (1,0 micron), não envelhecida, e envelhecidas 1 a 2 semanas em QUV.

As amostras com nanopartícula submetidas à QUV, Figura 61, apresentaram queda na absorção do UV quando submetidas a maiores períodos de exposição, comportamento similar ao encontrado para as amostras aditivadas com absorvedor orgânico. Segundo AVAR & BECHTOLD (1999), que estudaram nanopartículas de ZnO em matriz de PC, há degradação do ZnO; isso também foi verificado pela redução na absorção UV conforme maiores tempos de exposição a esta energia.

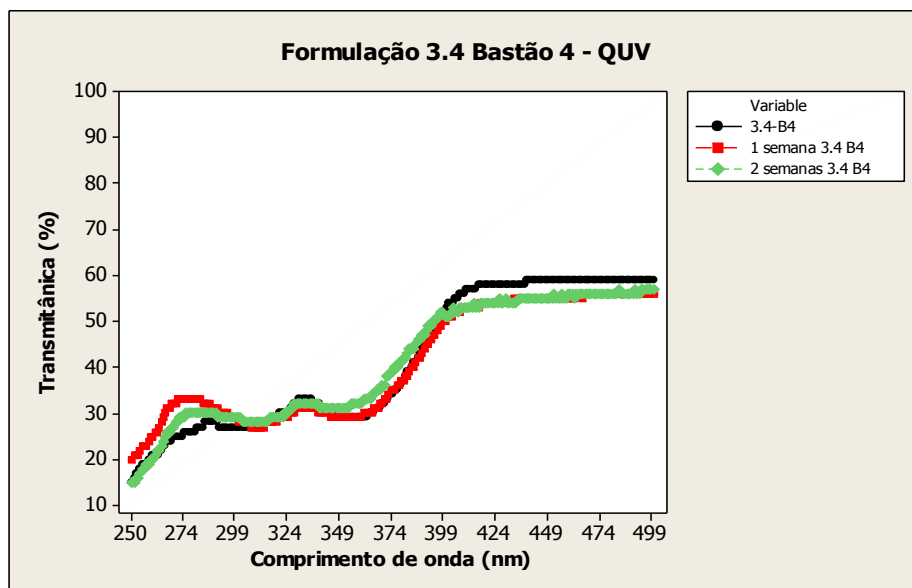


Figura 60 - Espectro de transmitância UV das amostras do BOPP aditivado por recobrimento com formulação 3.4, sem envelhecer e envelhecido por 1 a 6 semanas em QUV.

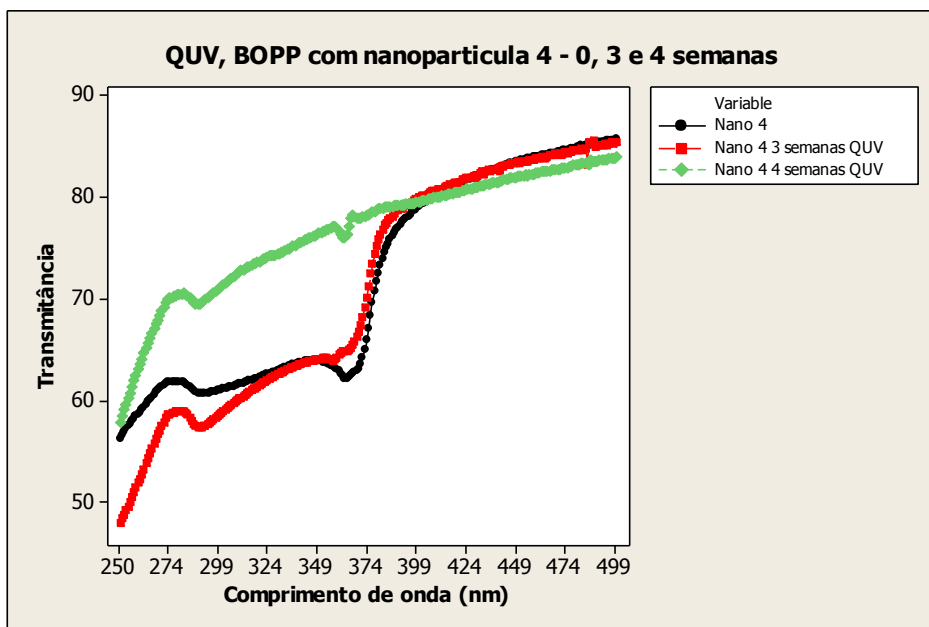


Figura 61- Espectro de transmitância UV das amostras do BOPP aditivado com nanopartícula formulação 4 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero), submetido a envelhecimento em equipamento QUV.

4.8.3. Amostras submetidas ao intemperismo.

As amostras submetidas ao intemperismo S2 e S3 de 0 a 14 semanas mostram a mesma tendência observada para as amostras envelhecidas em QUV, ou seja, um aumento inicial de absorção em 4 semanas voltando a cair para 14 semanas, Figura 62. Conforme discutido, tal aumento da absorção pode-ser o efeito de degradação, ou seja, formação de carbonila e hidroxila, já que as energias de absorção destas ligações químicas são 286 e 340 nm, respectivamente.

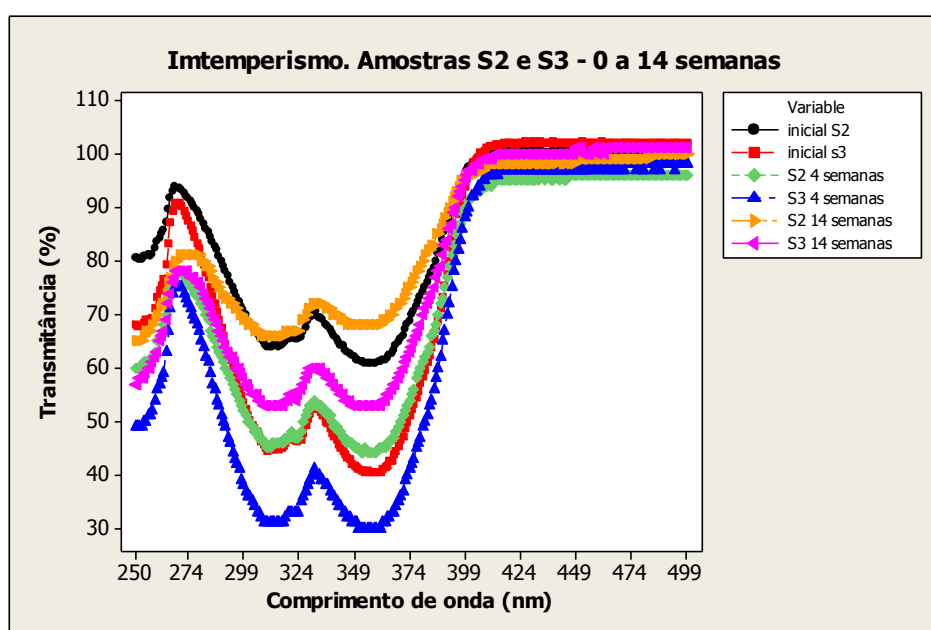


Figura 62- Espectro de transmitância UV das amostras do BOPP aditivado em massa S2 (0,3% de absorvedor e 0,5% de HALS) e S3 (0,5% de absorvedor e 0,8% de HALS), sem envelhecer e submetido ao intemperismo.

O resultado das amostras submetidas ao intemperismo recobertas por formulações com verniz aditivado 3.3, está apresentado na Figura 63. Quanto maior o tempo de exposição à intempérie, menor a transparência à luz visível, visto pelo decaimento da linha base de transmissão a partir de 400nm. O pico de transmissão também reduz conforme o material é envelhecido. O mesmo aconteceu para as amostras com recobrimentos 3.3 e 3.4.

Tal aumento pode-ser atrelado tanto a degradação do filme, quanto a alguma degradação da própria camada de recobrimento, gerando reflexão/refração da luz incidida, conforme pode-se observar a queda também na transparência a luz visível, ambos efeitos foram discutidos anteriormente.

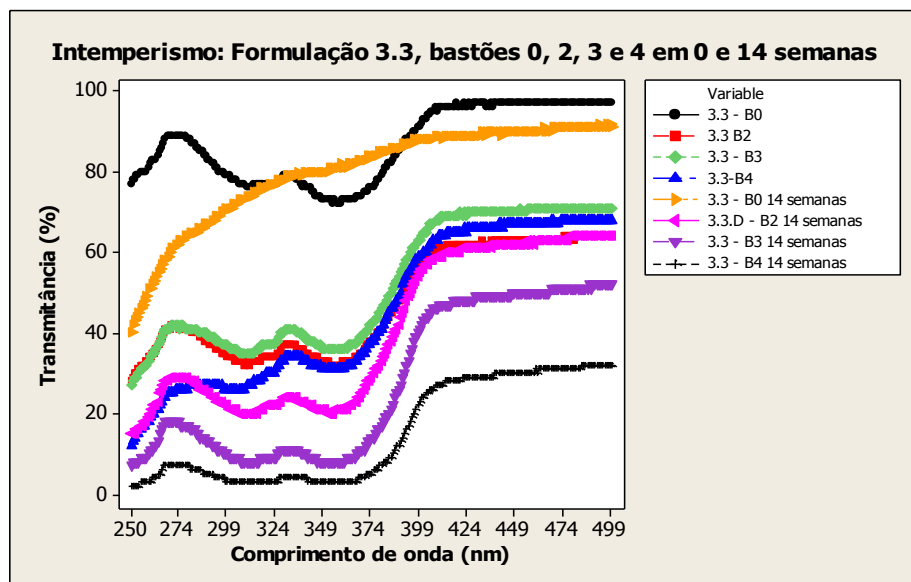


Figura 63- Espectro transmitância UV das amostras do BOPP aditivado por recobrimento com formulação 3.3 (antioxidante e absorvedor) nos bastões 0 (1,0 micra), 2 (2,7 micra), 3 (5,8 micra) e 4 (8,0 micra)., sem envelhecer e submetido ao intemperismo.

As amostras de polipropileno com nanopartículas de óxido metálico, quando submetidas ao envelhecimento em intemperismo, mantiveram a proteção de UV de 250nm até 380nm, Figura 64.

No gráfico comparativo de envelhecimento natural sob intemperismo, foi verificado que quanto maior o tempo de exposição ao intemperismo, maior a absorção do filme, porém este aumento na absorção do UV se deu também na região de 400 à 500nm. Isso mostra que nesta região está ocorrendo absorção de luz o que indica que o filme não está totalmente transparente. Quando visualizado a olho nu, apresenta-se translúcido/esbranquiçado conforme maior o tempo de exposição ao intemperismo, como pode-ser visto nas fotos, no item 4.9 deste trabalho, Tabela 24.

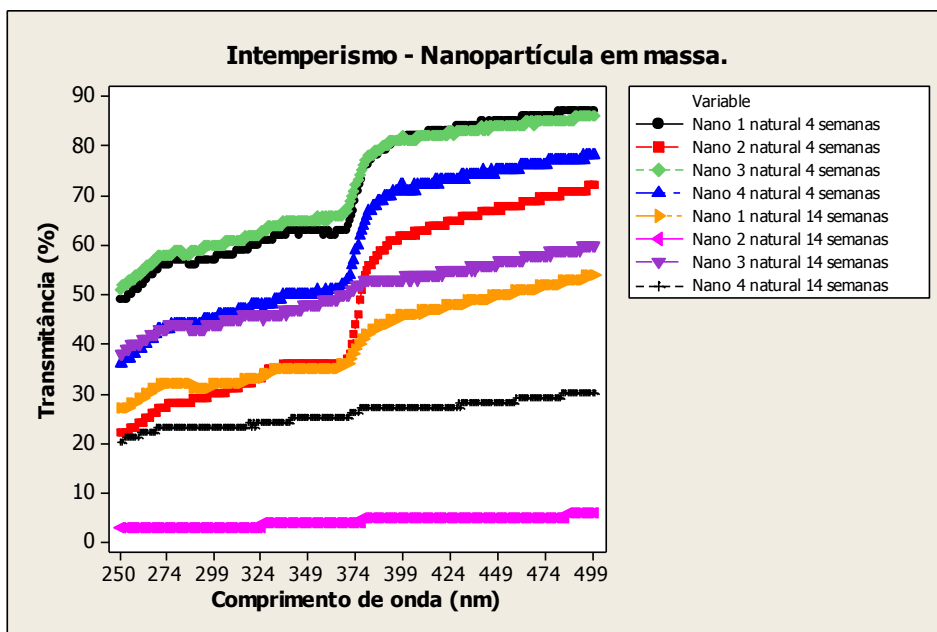


Figura 64- Espectro transmitância UV das amostras do BOPP aditivado com nanopartículas 1, 2, 3 e 4, (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero) submetido a intemperismo em 4 e 14 semanas.

Algumas teorias poderiam ser usadas para explicar esse efeito. O óxido metálico pode estar funcionando como nucleante, CARRION et al (2007) e TANG et al (2004), podendo favorecer alguma variação na densidade do material. Outra seria a migração da nanopartícula pela fase amorfa devido à maior atividade com o próprio Óxido metálico, consequentemente gerando aglomeração ou afloramento da partícula para a superfície. Pode estar ocorrendo degradação interfacial na interface PP/Óxido metálico devido ao calor dissipado após absorção de UV. Outra possibilidade, é a de degradação do material, já que tais óxidos metálicos podem ser doadores de O^{2-} , YANG et al (2010), ou simplesmente pode estar contribuindo para que se gere micro fissuras na matriz .

Como não foi possível estudar este efeito foi sugerido para trabalhos futuros.

O envelhecimento em estufa a 49°C, não alterou significativamente a absorção de energia das amostras de BOPP em nenhuma das amostras avaliadas, portanto escolheu-se a amostra aditivada com nanopartícula para representar esta observação, como pode-se observar na Figura 65, representado pela formulação Nano 1.

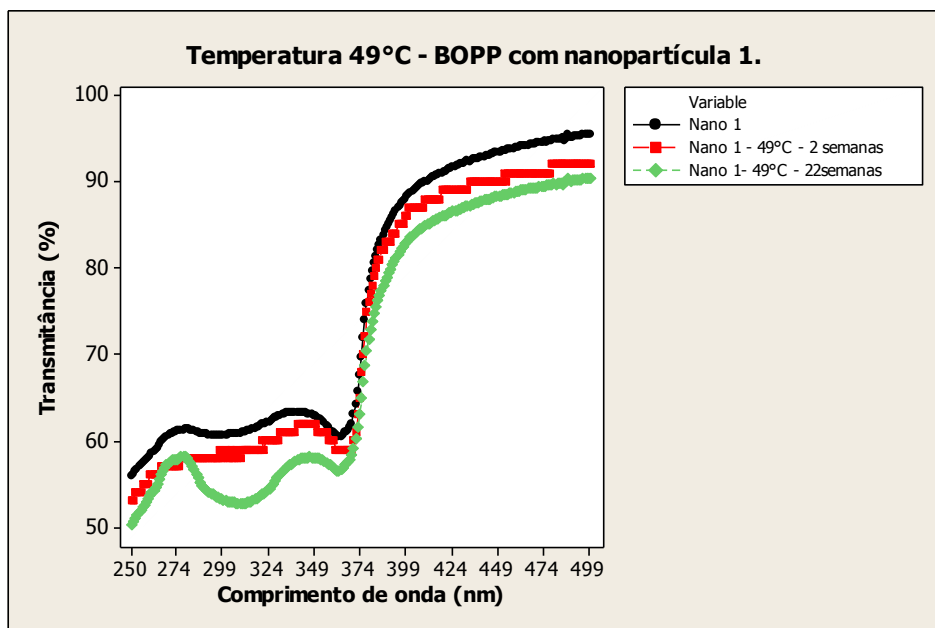


Figura 65- Espectro de ultravioleta das amostras do BOPP aditivado com nanopartícula 1 (variando entre 0,1 e 3% de óxido metálico e por tratamento superficial para maior interação entre partícula e polímero), submetido ao envelhecimento em estufa em 49°C.

Como esperado, pela análise de espectrofotômetro do UV- visível, pode-se identificar que os aditivos adicionados nas diferentes formas foram efetivos. Isso mostra que tanto o UNIVIL 3026 quanto as nanopartículas estão fazendo o papel proposto pelo estudo, que é o de absorver energia na região de energia UV, reduzindo a quantidade de energia no comprimento de onda que pode gerar degradação do polipropileno, ou seja, competindo e desta maneira ajudando a reduzir as taxas de degradação do material.

As amostras que menos absorveram energia visível foram dos polímeros aditivados em massa com benzotriazol (UNIVIL 3026).

Um efeito negativo das amostras aditivadas por meio de recobrimento (formulação 3.3 e 3.4) foi o aumento na absorção de luz visível conforme maior a camada de verniz aplicada, exemplo: bastão 4. Este efeito é do próprio verniz, que gerou tal translucidez. Trabalhos futuros podem ser realizados com vernizes, que somados aos aditivos, apresentem maior transparência.

4.9. Fotos das amostras submetidas a diferentes condições de envelhecimento.

Como referência, foram adicionadas algumas fotos dos filmes para visualização dos efeitos de envelhecimento nas diferentes condições de envelhecimento apresentadas nas Tabelas 19 a 24.. O filme foi colocado sobre fundo vermelho para melhor observação.

Nestas fotos pode-se verificar o maior índice de degradação das amostras submetidas ao QUV, seguido do intemperismo e baixa degradação quando submetidos ao envelhecimento em estufa a.49°C.

Também pode-se verificar variações de redução na taxa de degradação dada pelo aumento das camadas de recobrimento.

Por último pode-se identificar a variação de transparência obtida pelos filmes aditivados com nanopartícula, submetidos ao intemperismo.

Tabela 19: Amostras submetidas ao envelhecimento acelerado em equipamento QUV – 2 semanas.

		
Filme S1- 2 semanas	Filme S2 – 2 Semanas	Filme S3 – 2 Semanas
		
Filme verniz B0 - 2 sem	Filme 3.3.D B0- 2 sem	Filme 3.4.D B0- 2 sem
		
Filme verniz B4 - 2 sem	Filme 3.3.D B4- 2 sem	Filme 3.4.D B4- 2 sem

Tabela 20: Amostras submetidas ao envelhecimento acelerado QUV – 4 semanas.

 3.4 B0		 S 2		 S 3	
Filme 3.4.D B0- 4 sem		Filme S3 – 4 Semanas		Filme S3 – 4 Semanas	
 B0 verniz		 3.3 B4		 3.4 B4	
Filme verniz B0 - 4 sem		Filme 3.3.D B4- 4 sem		Filme 3.4.D B4- 4 sem	

Tabela 21: Amostras submetidas ao envelhecimento acelerado QUV– 6 semanas.

 3.4 B0	 S2	 S3
Filme 3.4.D B0- 6 sem	Filme S3 – 6 Semanas	Filme S3 – 6 Semanas
Degradado totalmente	 3.3 B4	 3.4 B4
Filme verniz B4 - 6 sem	Filme 3.3.D B4- 6 sem	Filme 3.4.D B4- 6 sem

Tabela 22: Amostras S1, S2 e S3 envelhecidas

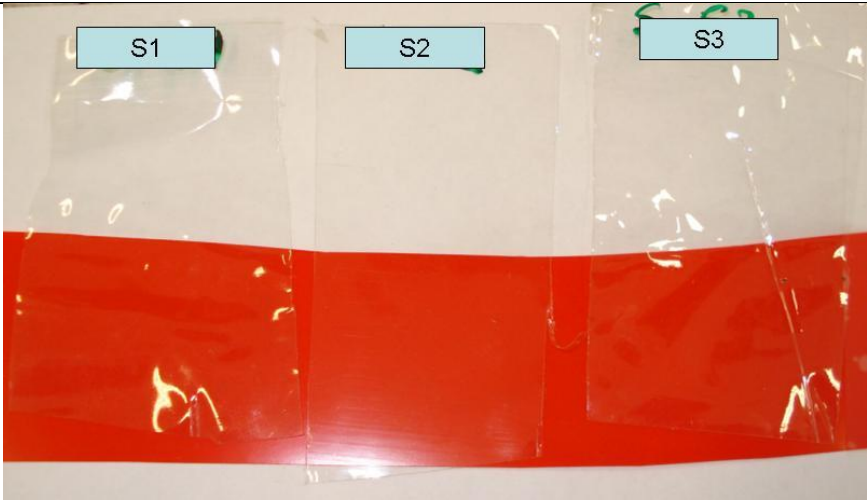
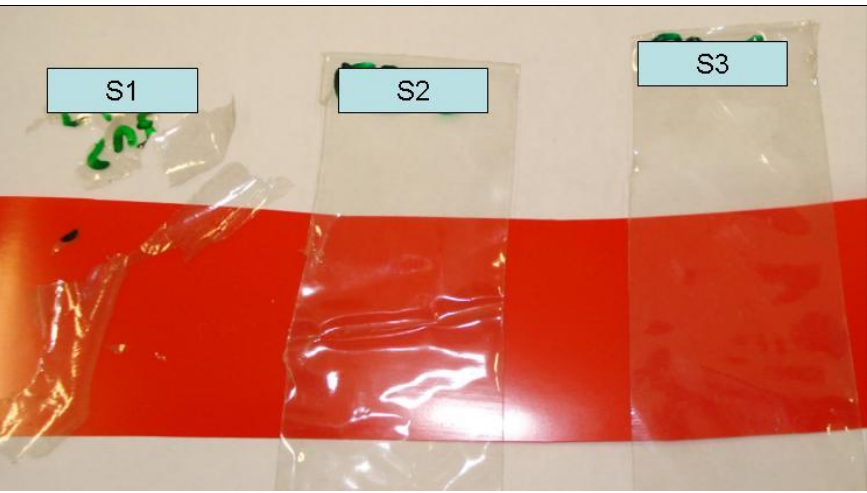
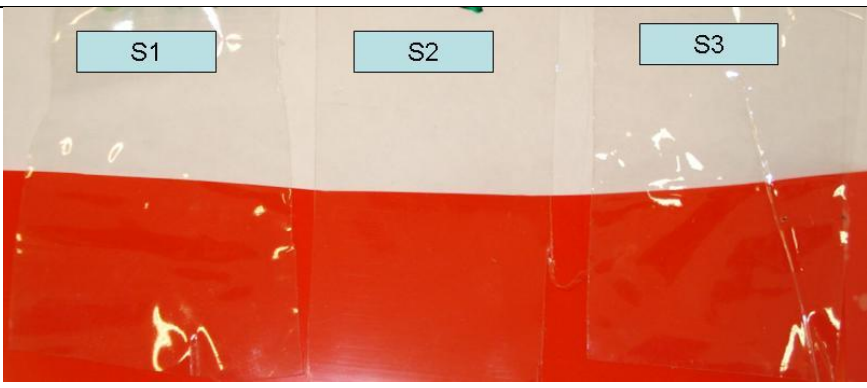

Amostras sem envelhecimento: S1, S2 e S3

22 semanas submetido ao intemperismo – S1, S2 e S3

22 semanas submetido 49°C – S1, S2 e S3

Tabela 23: Formulações 3.4 sem envelhecimento e com envelhecimento.

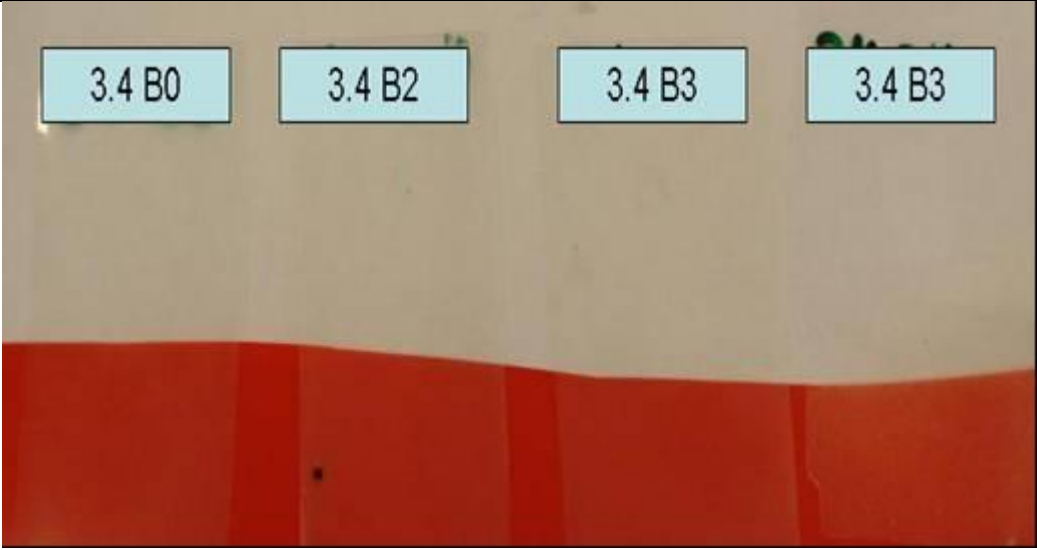
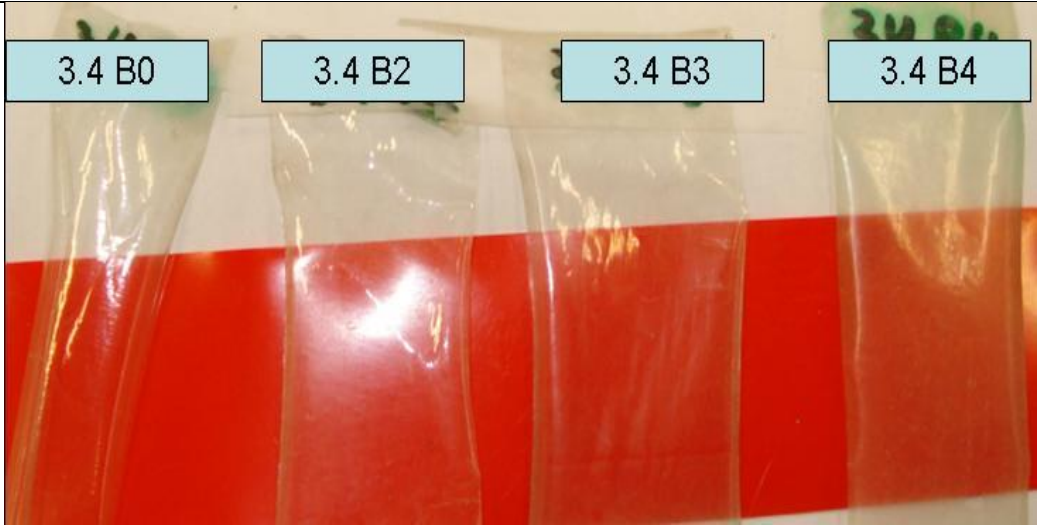
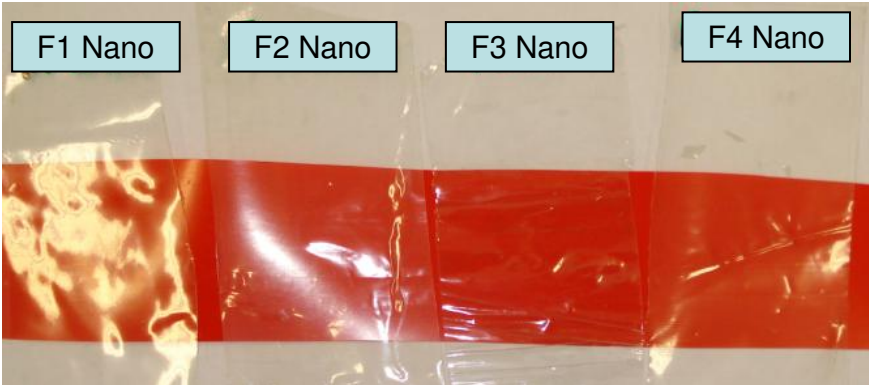
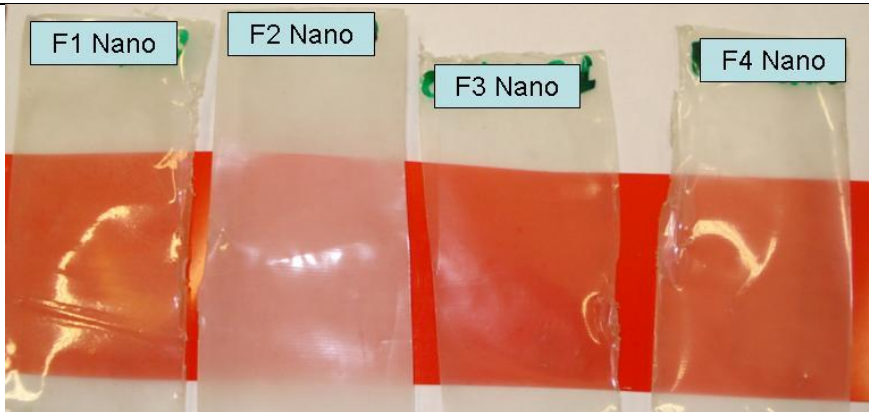
			
Amostras sem envelhecimento: com recobrimento formulação 3.4 bastões B0, B2, B3 e B4			
			
Amostras submetidas ao intemperismo natural 22 semanas: com recobrimento formulação 3.4 bastões B0, B2, B3 e B4			

Tabela 24: Formulações com nanopartícula envelhecimento e com envelhecimento.

	
Amostras sem envelhecimento: F1, F2, F3 e F4 com nanopartícula	
	
22 semanas submetido ao intemperismo: F1, F2, F3 e F4 com nanopartícula	

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que todos os sistemas estudados reduziram a degradação do polímero durante o período estudado em relação dos diferentes tipos de envelhecimentos.

Os melhores resultados para proteção contra a degradação foto-oxidativa foram mostrados pelos filmes com aditivos orgânicos da linha UNIVIL adicionados em massa. Tal efeito pode-ser comprovado através dos dados de índice de carbonila, também pelas avaliações de resistência à tração dos filmes, pois, depois de envelhecidos, os filmes aditivados em massa apresentaram menores índices de carbonila e maiores dados de tensão de ruptura do que os demais tipos de tratamento, a saber, por recobrimento aditivado ou por nanopartícula adicionada em massa. Como os dois aditivos Absorvedor e HALS estão em massa, pode-se dizer que está havendo sinergia, contribuindo para que uma quantidade menor de radiação chegue a matriz do polímero, e que os radicais formados sejam rapidamente estabilizados.

Os filmes de polipropileno com recobrimento de verniz aditivado mostraram um aumento na resistência à degradação tanto a QUV quanto ao intemperismo, quando comparado com o filme sem aditivos, já que as amostras com recobrimento com bastão 4, por exemplo, permaneceram íntegras durante todo o período de 22 semanas submetidas ao intemperismo, e 6 semanas submetidas ao painel QUV, enquanto que o filme não aditivado resistiu cerca de 11 semanas ao intemperismo e apenas 2 semanas painel QUV. Tal efeito pode-ser atribuído ao absorvedor UV, que quando adicionado na superfície do filme age de forma a absorver parte da radiação solar que provoca os efeitos degradativos na matriz polimérica, reduzindo desta maneira a quantidade de UV que chega até o polipropileno.

Considerando os sistemas de recobrimento, foram avaliados dois tipos de verniz, um com absorvedor UV e bloqueador de radicais livres tipo HALS (formulação 3.3) e outro, apenas com absorvedor UV (formulação 3.4). Os dados obtidos não evidenciaram uma ação melhor da formulação 3.3 em relação à 3.4; sendo assim,

baseado nos resultados encontrados neste trabalho, pode-se concluir que apenas o absorvedor UV age benéficamente para proteger o filme de BOPP, quando adicionado por recobrimento. Tal efeito pode-ser justificado pelo pouco contato do HALS com os radicais livres gerados na matriz polimérica.

Os filmes com nanopartículas também reduziram as taxas de degradação quando comparado com o polímero virgem, tendo como resposta menor índice de carbonila e maiores resultados de resistência a tração/deformação quando submetidos aos diferentes tipos de envelhecimento. Pode-se dizer também que as nanopartículas estão provavelmente atuando como carga, pois apresentaram redução na % de alongamento do filme.

Pelos gráficos de deformação das amostras submetidas ao intemperismo, pode-se verificar que o filme virgem apresenta redução de 50% de seu alongamento em aproximadamente 4 semanas. Enquanto isso as amostras com recobrimento variaram entre 7 (bastão 0) e 9 semanas (bastão 4); as amostras com nanopartícula variaram entre 12 e 14 semanas e as amostras com aditivos orgânicos em massa apresentaram tal redução em apenas 18 semanas.

Pela análise de absorção UV, pode-se verificar que todos os sistemas usados no filme também estão cumprindo o papel de absorver energia UV. O filme aditivado em massa (com benzotriazol), apresentou absorções de 60%, quando utilizado apenas 0,5% em massa. As nanopartículas apresentaram até 65% de absorção de UV e os filmes com recobrimento aditivado apresentaram absorção de até 80% de energia UV. Pode-se verificar também que conforme maior a espessura do recobrimento, menor a transparência do filme. Os filmes de nanopartícula submetidos ao intemperismo também apresentaram alteração na transparência, absorvendo até 70% de energia visível a partir de 400nm.

Mesmo não apresentando os melhores resultados quando comparado ao filme aditivado em massa, o recobrimento com absorvedor UV apresentou bom potencial para reduzir as taxas de degradação do filme. Além disso, ele pode-ser facilmente aplicado sobre o filme como durante o processo de impressão. Desta maneira pode-se

gerar um benefício ao filme, ou seja, a partir do uso de um filme *commodity*, pode-se fazer uma formulação sob medida para cada cliente. Desta maneira, pode-se reduzir a necessidade de se comprar grandes volumes de filmes aditivados em massa, atrelada a ajustes de máquinas, conhecidos como “*set up*”. Além disso, a aplicação por impressão pode-ser feita na ultima estação da impressora, objetivando-se proteger não só o filme, mas também as cores de impressão. Desta maneira, tais resultados podem viabilizar a produção de novos produtos para empresas de pequeno e médio porte, que foi a motivação inicial deste trabalho.

5.1. Sugestões para futuros trabalhos

A partir dos dados obtidos neste trabalho pode-se sugerir as seguintes linhas de pesquisa:

- 1- Realizar trabalhos com o objetivo de verificar se existe sinergia entre a adição de nanopartícula com antioxidantes do tipo HALS em massa;
- 2- Estudar a busca de sinergia, através da incorporação de UNIVIL 5050 (Amina estericamente impedida) na matriz polimérica e o absorvedor UNIVIL 3026 por recobrimento;
- 3- Estudar proteção do verniz pela incorporação do HALS especialmente escolhido para tal verniz, como feito por FORSTHUBER & GRÜLL (2010);
- 4- Buscar o entendimento do por quê o BOPP com Nanopartícula ficou translúcido com o tempo;
- 5- Verificar o impacto na proteção de cores de impressão pelo recobrimento.

6. BIBLIOGRAFIA

- ABIQUIM, Disponível em : <http://www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/>, Acesso em: 29/09/2012, 12:10hrs Brasil.
- ACTIVAS, 2012 - Catálogo online de resinas da Braskem, disponível em: <http://www.activas.com.br/pdfs/contratipo.pdf>, Acesso em 08/10/2012, às 22:27hrs Brasil.
- ADAMS, R. D.; et al. *Structural Adhesive Joints in Engineering. 2 ed.* Ed. Chapman Hall. 1997. p.169
- AGNELLI, J. M.; CHINELATTO, M.A. *Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização.* Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Paulo - Jul/Set-1992, p. 27 a 31.
- AGNELLI, J. M. *Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros* . Apostila do Curso Ministrado na A.W. Faber-Castell S.A. São Carlos. 2000.
- ALVES, O. L. (s.d.). *O que é uma nanopartícula.* Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_responde/lqes_responde_nanopartícula.html, Acesso em 07/10/2012 – 9:42 hrs Brasil.
- ANDRADY, A.; et al. “*Effects of increased Solar Ultraviolet Radiation on Materials*”. Journal of Photochemistry and photobiology B-Biology 46,[S. I.] 1998. p. 96-103.
- ASTM G154 – Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials, 2006
- ASTM G7-05 - Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials. 2005
- ATLAS, *Weathering Testing Guidebook*, USA. 2001 disponível em : <http://www.strenometer.dk/Files/Downloads/Guidebook.pdf>, pagina 62-63, acesso em: 10/10/2012 às 22hrs Brasil.
- AVAR, L.; BECHTOLD, K.. *Studies on the interaction of photoreactive light stabilizers and UV-absorbers*, Elsevier, [S. I.], Progress in Organic Coatings 35 (1999) 11-17
- AZONANO, *Zinc Oxide formaterials science and coating application using nanomaterials from nanophase techno.* Disponível em:

http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1731#_NanoTek@_Zinc_Oxide_C11716, Acesso em 30/09/2012 - 12:10h Brasil.

- BASF, Disponível em: http://worldaccount.BASF.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/PlasticAdditives/pi/BASF/range/prod_br_pl_add_irganox, Acesso em: 03/10/2012 – 23:00 hrs. Brasil.
- BELLEL, A.; et al. *Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers*. Elsevier. Surface & Coatings Technology, v. 201. 2006. p. 129–135
- BERTIN, D.; et al. *Polypropylene degradation: Theoretical and experimental investigations*, Elsevier, Polymer Degradation and Stability 95, [S. I.], 2010, p. 782 a 791
- BETTINI, S. H. P.; BITTENCOURT, E., *Estudo do Efeito da Radiação gama sobre as propriedades de Blendas Baseadas em Polipropileno isotático* UNICAMP. Campinas. São Paulo. 1992
- BRASKEM, disponível em: http://www3.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/sala_de_imprensa/sala_de_imprensa_detalhes_3968.aspx, acesso em 09/10/2012, Às 16:06 hrs Brasil.
- BRIGGS, D.; et al. *Surface modification of poly (ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment*. Polymer. Vol 21. 1980. P. 895-900.
- BS 2782-5 Method 550A:1981, ISO 4607-1978 - *Methods of testing plastics. Optical and colour properties, weathering. Methods of exposure to natural weathering*, [S. I.]31 August 1981.
- BS 2782-5 : Method 540B:1982 - *Methods of testing plastics. Optical and colour properties, weathering. Methods of exposure to laboratory light sources, (xenon arc lamp, enclosed carbon arc lamp, open-flame carbon arc lamp, fluorescent tube lamps)*, [S. I.] 26 february 1982.
- CANEVAROLO JR, S.V. *Ciência dos Polímeros*, São Paulo, Artliber Editora. 2002. 183 p.
- CARRION, F.J. ; et al. *Influence of ZnO nanoparticle filler on the properties and wear resistance of polycarbonate*, Elsevier. [S.I.] Wear 262. 2007. p. 1504–1510.
- CARVALHO, LÍDIA BARBOSA, *Produção de polipropileno bi-orientado (bopp): tecnologia e aplicações*. 2008, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança, Bragança/São Paulo, 2008. Dissertação (Mestrado)

- CHAGAS, A. P.; *Termodinâmica Química*, Ed. Unicamp: Campinas, 1999. 409 p.
- CHANDRA, A.; et al. *Fracture behavior and optical properties of melt compounded semi-transparent polycarbonate (PC)/alumina nanocomposites*. Elsevier. [S. l.] Composites: Part A 42. 2011. p. 1903–1909
- CLARK, G.. *Shelf Life of Medical Devices . Guidance Document, Division of Small Manufacturers Assistance, CDRH, FDA. USA .* Abril de 1991
- COLTRO, LEDA (2002) *Embalagens plásticas transparentes: Com ou sem barreira a luz?* Disponível em: <http://www.jorplast.com.br/jpout02/pag09.html> Acesso em 06/10/2012 às 15:00hrs
- DALMOLIN, EMILENE, *Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró degradante*. Univ. Federal Rio G. do Sul, PPGEM, Porto Alegre, 2007, Dissertação de Mestrado.
- DECKER, C.. *Photodegradation of PVC. In Degradation and Stabilisation of PVC*. Elsevier. London. 1984. p. 81.
- DE PAOLI, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros* - Editora ArtLiber, 2ª edição (revisada) editada por ANDRADE, J.C. , 2008.
- DIN 53384. *Artificial weathering and ageing of plastics by exposure to laboratory UV radiation sources*, April, 1989
- ELVIRA, M. et al. *Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic polypropylene: A DSC study*. Elsevier, Polymer Degradation and Stability, [S.L.]. vol 83. 2004. pp. 509-518.
- ESMANHOTO, E. J.. *Aspectos da Fotodegradação de Polímeros Orgânicos e o Elastômero EPDM*. Monografia: Curso de Especialização em Materiais para o Setor Elétrico. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 1998.
- FARIA, T. D. M. *Adesivo de borracha termoplástica reforçado com nanoargila*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas/São Paulo, Fevereiro, 2008. Dissertação de Mestrado. 154 p.
- FISCHER, H. *Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications*. Materials Science and Engineering, v. 23. 2003, p. 763 – 772.

- FORSTHUBER, B., GRÜLL, G. *The effects of HALS in the prevention of photo-degradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces*. Elsevier. Polymer Degradation and Stability. [S.I.] 95 (2010) p. 746 -755
- FRANK, H. *Polypropylene*. 1. ed. MacDonald Technical Scientific. Londres. 1969. 134p.
- GALO, A. L.; COLOMBO, M. F.. *Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa*. Quim. Nova, Vol. 32, No. 2. 2009. p. 488-492.
- GARBASSI, F.; et al. *Polymer surfaces - from physics to technology*. John Wiley Sons. Chichester: 1994. 462p.
- GISJSMAN, P.; GITTON-CHEVALIER, M. *Aliphatic amines for use as long-term heat stabilizer for polypropylene*. Elsevier. Polymer Degradation and Stability, Volume 81, Nr 3. 2003. p. 483-489.
- GOSSE, B.; et al: *Electrical Degradation of Polypropylene: A Study by FTIR Microspectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science , 46,1992. p. 1121-1124.
- GROSSETETE, T.; et al. *Submicrometric characterization of the heterogeneous photooxidation of polypropylene by microthermal analysis*. Polymer Degradation and Stability. v. 78- 2. 2002. p. 203-210.
- GUGUMUS, F. . *Polymer Degradation Stabilization*. Angew Makromol Chem [S.I.], 1990.
- GUGUMUS, F. *Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2. UV absorbers in polyolefins*, Elsevier, Polymer Degradation and Stability. V. 75. 2002. p. 309–320,
- HACHICH, VERA DA CONCEIÇÃO FERNANDES, *Critérios mínimos para a avaliação expedita da durabilidade de produtos de pvc rígido para uso exterior nas edificações*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SÃO PAULO, 1999. Tese de Doutorado.
- HEMMERICH, K. J. *General Aging Theory and Simplified Protocol for Accelerated Aging of Medical Devices*. Proceedings MDM-West January. 1997.

- HOLTZ, R. D.. *Desenvolvimento, Caracterização e mecanismos de ação de nanopartículas para uso em terapias químicas (quimioterapia)*. Iges, Unicamp . 2009
- HUMMEL, D. O., SCHOLL, F. *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. New York, Vol 2,: VCH Publishers,1984.
- IAEA TECDOC 1617. *Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers*. IAEA. Vienna, Austria. May, 2009. 232 p.
- JIA H.; et al; *The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the radiation resistance of polypropylene*. Elsevier, Radiation Physics and Chemistry. v. 76. 2007. p. 1179-1188.
- KATANGUR, P.; et al. *Nanostructured ultraviolet resistant polymer coatings*. Elsevier. Polymer Degradation and Stability,v. 91. 2006. P. 2437 - 2442.
- KANAI, T.; et al. *Film Processing*, 1ª ed., Hanser Gardner Pubns, Cap 6: Biaxially Oriented Film. 1999. P. 244-280.
- KOCKOTT, D.. *Surface modification of poly (ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment*. Elsevier, Polymer Stabilization. 1989. pp. 25-181.
- KOTEK, J. et al. *Structural transformation of isotactic polypropylene induced by heating and UV light*. Journal Elsevier .Prague. Volume 40, Issue 12, 2004, p. 2731–2738
- LEE, J. et al. *Fire retardant polyetherimide nanocomposites*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1997, p. 457- 513.
- LEE, J. W.; ET AL. *Characterization of protein-coated polypropylene films as a novel composite structure for active food packaging application*. Elsevier. Journal of Food Engineering. v. 86. 2008. p. 484–493
- LIMA, J. F. et al. (s.d.). *Filmes finos de ZnO:CeO2 sintetizados via Sol-Gel com propriedades de absorção da radiação ultravioleta*. USP, Departamento de Química, SBQ , número QI-087, 2009.
- LQES, Disponível em:
http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/pontos_vista/pontos_vista_divulgacao43-1.html, Acesso em: 06/10/2012 – 14:40 hrs – Brasil

- LUGÃO, A. B. et al, *Reaction mechanism and rheological properties of polypropylene irradiated under various atmospheres*. Elsevier, Radiation Physics and Chemistry, v. 57. 2000. p. 389-392
- MAIER, C; CALAFUT, T; *Polypropylene: the definitive user guide and databook*; Plastics Design Library. Norwich, NY, 1998
- MANRICH, S. et al, *Aditivação de Polímeros*. Apostila: Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2004. 493 p.
- MAREK, A.; et al. *Spatial resolution of degradation in stabilized polystyrene and polypropylene plaques exposed to accelerated photodegradation or heat aging*. Elsevier, Polymer Degradation and Stability v. 91. 2006. p. 444 - 458
- MARQUES, M. F. V.; et al. *Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização*. Polímeros: Ciência e Tecnologia; Rio Janeiro, Setembro de 1998. p. 26-40.
- NAGAI, N.; et al. *Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers*. Elsevier: Polymer degradation and stability . Volume 88, Issue 2, May 2005, Pages 224–233
- OWENS, D., AL, E. *Mechanism of Corona Induced Self-Adhesion of Polyethylene Film*. Journal of Applied Polymer Science. Journal of Applied Polymer Science. v.19, i 1.1975. p 265–271.
- POPOV, A.; et al. *Alteration of skin light-scattering and absorption properties by application of sunscreen nanoparticles: A Monte Carlo study*. Elsevier. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, v. 112 . 2011. p. 1891–1897
- POSPÍSIL, J.; NESPUREK, S. *Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance*, Elsevier, Prog. Polym. Sci. v. 25. 2000. p. 1261–1335.
- PSTC 101- Peel Adhesion of Pressure Sensitive Tape - Pressure Sensitive Tape Council (North America), 05/2007.
- PSTC-131. *Breaking Strength and Elongation of Pressure Sensitive Tapes* -Pressure Sensitive Tape Council (North America), 05/2007
- RAAB, M., NEZBEDOVÁ, E. *Toughness of ductile polymers*. In: R. Brostow. Munich: Hanser . 2000

- RABELLO, M. S. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artliber. 2000
- RABELLO, M. S.; WHITE, J. *Polymer Degradation Stabilization*. 1997. p. 55- 56.
- RJE, A.; et al, *Polypropylene natural aging studied by X-ray photoelectron spectroscopy*, Elsevier, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. v. 107. 2000 221–230
- SALVADOR , M.D. et al, *Evaluation of chemical degradation of commercial polypropylene*. Elsevier, Journal of Materials Processing Technology. V.143. 2003. p. 693–697.
- SARON, C.; et al. *Construção de um simulador ambiental para envelhecimento acelerado de polímeros*, Unicamp- Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 14., 2000, São Pedro - SP. Anais p 51401- 51409.
- SCHULTZ, J.; NARDIN, M. *Adhesion Promotion Techniques: Theories and Mechanism of Adhesion*. New York: MARcell Decker, Inc. 1999. p31
- SELLIN, NOELI. *Análise de superfície de polímeros pós-tratamento corona*. Campinas, SP, Univ. Estadual de Campinas, TESE DOUTORADO, 2002.
- SHYICHUK, A.V.; et al. *Different degradability of two similar polypropylenes as revealed by macromolecule scission and crosslinking rates*. Elsevier, Polymer Degradation and Stability, v. 86, 2004. p. 377 - 383.
- SCHOOLENBERG, G., VINK, P. *Ultra-Violet Degradation of Polypropylene: 1-Degradation Profile and Thickness of the Embrittled Surface Layer*. Polymer. [S.I.]. 1991. p. 432-437
- SIMAL, A. L. *Estrutura e propriedades dos Polímeros*, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, EdUFSCar, 2002.
- STEFANI, LIVI, Requerente. Pati SpA, Patente número. EP1398345 A1 Method of preventing the exudation of additives in thermic film for agricultural use, publicado em 17/03/2004.
- TANG, J et al, *Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization*. Elsevier. Polymer. v.45. 2004. P. 2081–2091

- TIHMINLIOGLU, F.; et al. *Water vapor and oxygen-barrier performance of corn–zein coated polypropylene Films*. Elsevier. Journal of Food Engineering, v. 96. 2010. p. 342–347.
- THOSTENSON, E. T.; et al. *Nanocomposites in context*. Composites and Science Technology, v. 65. 2005. p. 491 - 516.
- WHITE, J. R.; TURNBULL, A. *Weathering of Polymers: Mechanisms of Degradation and Stabilization, Testing Strategies and Modeling*. Journal of Materials science.[S.I.] 1994. p. 584-613.
- WILLIAMS, J.; DUNN, T. *Advances in the Stabilization of Polypropylene*. Radiation Physics and Chemistry. v. 22. 1983. p. 209-214.
- WYPYCH, G., *Handbook of Material Weathering, 2nd Edition*. Toronto: ChemTec Publishing, 1995.
- YAKIMETS, I.; et al. *Effect of photo-oxidation cracks on behavior of thick polypropylene samples*. Elsevier: Polymer Degradation and Stability. v. 86. 2004, p. 59 – 67.
- YANG, C.; MARTIN, L. *Photo- and Thermal- Oxidation of the Nonwoven Polypropylene Fabric Studied by FT-IR Photoacoustic Spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science , v. 51. 1994. p. 389-397.
- YANG, R.; et al. *Degradation products formed during UV exposure of polyethylene ZnO nano-composites*, Elsevier: Polymer Degradation and Stability, v. 95. 2010. p. 1533 -1541
- ZHAO, H., LI, R. K.Y., *A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites*, Elsevier: Polymer, v.47. 2006. p. 3207–3217.

APÊNDICE I - Técnica de envelhecimento acelerado baseada na regra de Von't Hoff.

Um dos procedimentos para se conduzir envelhecimento acelerado para materiais que não irão ficar exposto as condições de intemperismo é o estudo ou regra de Von't Hoff. Muitos pesquisadores, mesmo sabendo que esta regra considera muitas constantes e que tem várias limitações acabam por utilizá-la para entender as alterações físico-químicas que acontecem num material quando o mesmo é armazenado ao abrigo da luz por um determinado tempo.

Segundo Von't Hoff, a temperatura altera os materiais aumentando a taxa de reações químicas. Assim este aumento da reatividade é expresso como valor Q10 e representa a raio da taxa de reação na temperatura a cada 10°C acima da ambiente. Para que isso seja verdade, várias propriedades dos materiais são consideradas constantes e toma se como base que o produto não pode falhar durante os testes em nenhum ponto (de acordo com o protocolo de testes definidos para o produto durante o planejamento do teste de envelhecimento) caso for usado para prever a validade do produto. Considerando a regra de Vont't Hoff a temperatura ambiente (22-23°C), o intervalo de tempo de envelhecimento a cada razão tempo/temperatura pode-ser visto na Tabela 25, representando 1, 2 ou 3 anos de validade:

Tabela 25: Correlação tempo/temperatura de envelhecimento Segundo regra Von't Hoff

1 Ano a Temperatura Ambiente é equivalente a:	2 Anos a Temperatura Ambiente é equivalente a:	3 Anos a Temperatura Ambiente é equivalente a:
3 semanas a 66°C	6 semanas a 66°C	9 semanas a 66°C
5 semanas a 57°C	10 semanas a 57°C	15 semanas a 57°C
9 semanas a 49°C	18 semanas a 49°C	27 semanas a 49°C
20 semanas a 38°C	40 semanas a 38°C	60 semanas a 38°C

A temperatura deve ser escolhida de acordo com as características do material a ser analisado. A Frequência de testes deve ser determinada de acordo com o material sendo analisado.

No Brasil um dos estudos que se baseia na influência apenas da temperatura no envelhecimento de um material é a ANVISA. No caso de medicamentos o envelhecimento acelerado se baseia na zona climática como referência que para o Brasil, a zona climática é a Região IV, ou seja, quente e Úmida com temperatura média de 30°C e umidade 70% de UR). Sendo assim, baseado na RE nº 398, de 12/11/2004 da ANVISA (agencia nacional de vigilância sanitária), o envelhecimento acelerado pode-ser conduzido nas seguintes condições, Tabela 26

Tabela 26: Tabela temperatura/tempo - ANVISA

Temperatura	Umidade relativa (UR)	Frequência	Tempo mínimo
40 +/- 2°C	75 +/-5%	0, 1, 2, 3 e 6 meses	6 meses
50 +/- 2°C	90 +/-5%	0,1,2 e 3 meses	3 meses.

A Lei de Von't Hoff foi estudada e validada por alguns autores, HEMMERICH (1997), CLARK (1991)

APÊNDICE II – Preparação e aplicação dos vernizes no filme de PP.

Os vernizes de recobrimentos foram preparados conforme apresentado na dissertação, os vernizes apresentados na Tabela 27, não geraram boa compatibilidade com os aditivos e no recobrimento.

Tabela 27: Formulações com antioxidante e absorvedor: Formulação 1 á base de resina metacrílica Elvacite; Formulação 2, a base de resina de poliuretano; Formulação 3.1 a base com resina de poliuretano; formulação 3.2 a base de resina fumárica; as formulação 3.3 e 3.4 a base de resina de poliamida estão apresentadas na dissertação.

Formulação 1	Quantidade (g)	%
Solventes	90	81,82%
Elvacite 2013	10	9,09%
UNIVIL 5050	4	3,64%
UNIVIL 3026	6	5,45%
Formulação 2	Quantidade (g)	%
Solventes	90	81,82%
Resina PU	10	9,09%
UNIVIL 5050	4	3,64%
UNIVIL 3026	6	5,45%
Formulação 3.1	Quantidade (g)	%
Solvente	90	81,82%
3.1 verniz RF LAM C-24178	10	9,09%
UNIVIL 5050	4	3,64%
UNIVIL 3026	6	5,45%
Formulação 3.2	Quantidade (g)	%
Solvente	90	81,82%
Verniz de corte PP C-14761	10	9,09%
UNIVIL 5050	4	3,64%
UNIVIL 3026	6	5,45%

APÊNDICE III. Índice de carbonila- Tabela e Gráficos

Tabela 28: Índice de carbonila das amostras avaliadas com tratamentos superficiais e em massa.

Formulação	Bastão	Semanas	Condição	I de C=O	I de C-H	Índice de Carbonila
3.3	B4	1	QUV	0,19	2,406	0,079
3.3	B0	1	QUV	0,087	1,713	0,051
3.3	B0	14	intemperismo	0,208	1,677	0,124
3.3	B2	14	intemperismo	0,15	1,989	0,075
3.3	B3	14	intemperismo	0,148	2,049	0,072
3.3	B4	14	intemperismo	0,189	2,133	0,089
3.3	B4	22	intemperismo	0,222	1,697	0,131
3.3	B4	2	QUV	0,214	2,222	0,096
3.3	B4	4	QUV	0,235	2,113	0,111
3.3	B4	6	QUV	0,517	1,002	0,516
3.3	B0	2	QUV	0,194	2,048	0,095
3.3	B0	4	QUV	0,413	2,11	0,196
3.4	B0	6	QUV	0,353	0,56	0,630
3.4	B0	4	QUV	0,258	0,512	0,504
3.4	B0	14	intemperismo	0,131	1,922	0,068
3.4	B2	14	intemperismo	0,102	1,912	0,053
3.4	B4	4	QUV	0,458	1,472	0,311
3.4	B4	14	intemperismo	0,115	1,759	0,065
3.4	B0	22	intemperismo	0,232	2,016	0,115
3.4	B4	14	intemperismo	0,015	2,108	0,007
3.4	B0	2	QUV	0,16	1,991	0,080
3.4	B0	1	QUV	0,098	2,1	0,047
3.4	B4	1	QUV	0,046	2,237	0,021
3.4	B4	22	intemperismo	0,238	2,013	0,118
3.4	B4	2	QUV	0,0194	1,879	0,010

Continuação da tabela 28:

Formulação	Bastão	Semanas	Condição	I de C=O	I de C-H	Índice de Carbonila
Filme virgem		14	Intemperismo	0,281	1,876	0,149
Filme virgem		22	49°C estufa	0,048	1,806	0,027
S1		2	QUV	0,477	0,525	0,909
S2		1	QUV	0,035	2,184	0,016
S2		2	QUV	0,063	5,861	0,011
S2		14	Intemperismo	0,053	2,15	0,025
S2		22	Intemperismo	0,057	2,792	0,020
S2		4	QUV	0,114	5,894	0,019
S2		6	QUV	0,095	3,056	0,031
S3		1	QUV	0,084	2,118	0,040
S3		2	QUV	0,076	5,19	0,014
S3		14	Intemperismo	0,099	2,905	0,034
S3		4	QUV	0,078	3,759	0,021
S3		6	QUV	0,105	5,919	0,018
Verniz	B4	1	QUV	0,12	2,281	0,053
Verniz	B4	22	49°C estufa	0,059	2,035	0,029
Verniz	B0	22	49°C estufa	0,044	1,975	0,022
Verniz	B0	1	QUV	0,05	2,045	0,024
Verniz	B0	2	QUV	0,292	1,923	0,152
Verniz	B4	2	QUV	0,292	1,852	0,158
Verniz	B4	4	QUV	0,293	0,472	0,621
Verniz	B0	6	QUV	0,241	0,343	0,703
S3		22	Intemperismo	0,094	3,217	0,029