

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Rebecca Stéfani de Freitas Brito Cavalcanti

**FOTODEGRADAÇÃO DE FILMES DE POLIPROPILENO. EFEITO DA PRESENÇA
DE FOTOESTABILIZANTES E PIGMENTOS**

Campina Grande – PB

2017

Rebecca Stéfani de Freitas Brito Cavalcanti

**FOTODEGRADAÇÃO DE FILMES DE POLIPROPILENO. EFEITO DA PRESENÇA
DE FOTOESTABILIZANTES E PIGMENTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C376f Cavalcanti, Rebecca Stéfani de Farias Brito.
Fotodegradação de filmes de polipropileno. Efeito da presença de
fotoestabilizantes e pigmentos / Rebecca Stéfani de Farias Brito Cavalcanti.
– Campina Grande, 2017.
82 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
2017.

"Orientação: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello".
Referências.

1. Polipropileno. 2. Degradação. 3. Pigmento. 4. Fotoestabilizantes.
I. Rabello, Marcelo Silveira. II. Título.

CDU 678.742.3(043)

VITAE DO CANDIDATO

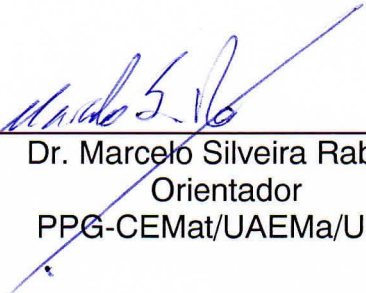
- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2015).

REBECCA STÉFANI DE FREITAS BRITO CAVALCANTI

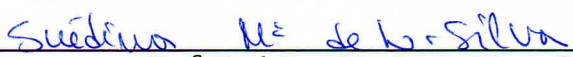
FOTODEGRADAÇÃO DE FILMES DE POLIPROPILENO EFEITO DA
PRESENÇA DE FOTOESTABILIZANTES E PIGMENTOS

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

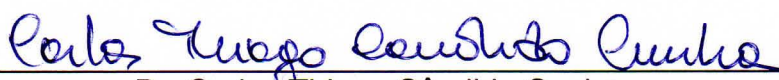
Aprovado em: 22/02/2017



Dr. Marcelo Silveira Rabello
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.ª Suédina Maria de Lima Silva
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UFCG

*Dedico este trabalho a Deus, ao meu
esposo e a minha mãe.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marcelo Silveira Rabello pela orientação ao longo desta etapa.

A professora Dr^a. Suédina Maria Lima Silva pela grande cooperação ao longo de minha vida acadêmica, assim como também nesta etapa. Serei eternamente grata.

Aos colegas de laboratório (Cristiano, Jéssica, Bárbara, Mário, Rafaella), minha gratidão. Ao longo desta etapa aprendi que ninguém consegue caminhar sozinho. Vocês foram de grande importância.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/CAPES pelo suporte financeiro.

Ao laboratório CertBio pela realização das análises de FTIR.

A Basf S. A., pelo fornecimento dos aditivos fotoestabilizantes e pigmento.

RESUMO

O polipropileno (PP) é um polímero amplamente utilizado comercialmente devido às suas boas propriedades, mas é muito vulnerável à degradação. Diante disto vê-se a necessidade de estudar seu comportamento quando submetido a fontes de degradação a fim de que se consiga um bom desempenho nas mais diversas aplicações desse polímero. Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo avaliar a fotodegradação de filmes PP contendo dois foto-estabilizadores: um absorvedor de UV (Tinuvin 326) e uma amina HALS estéricamente impedida (Chimassorb 2020), e sua combinação com um pigmento orgânico vermelho. Os filmes de PP foram produzidos por extrusão, avaliadas por espectroscopia de UV-visível (UV-vis), Espectroscopia no infra vermelho (FTIR), colorimetria, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades mecânicas, sendo então expostas por até 15 semanas à radiação UV artificial. De acordo com a análise UV, o pigmento não influenciou a degradação do material. A partir de FTIR o índice de carbonila foi determinado para cada tempo de exposição, mostrando a progressão da degradação química com o tempo de exposição. Em relação à colorimetria, observou-se uma alteração significativa na escala (red, blue e green) RGB com a adição de pigmentos e foto-estabilizantes. As análises de microscopia, óptica e eletrônica, revelaram partículas bem distribuídas na superfície e evidência de degradação do material (fissuras) nos filmes expostos durante 15 semanas, com exceção das composições contendo HALS. A resistência à tração dos filmes não expostos não foi alterada com a adição dos fotoestabilizantes, no entanto, quando o pigmento foi adicionado houve um aumento nestes valores, exceto para a composição contendo HALS. Para o alongamento observou-se uma redução dos valores quando o pigmento foi adicionado. Diante dos resultados observou-se que as composições contendo HALS apresentaram desempenho superior especialmente quando em conjunto com o pigmento, evidenciando uma combinação favorável de efeitos por períodos de até 15 semanas de exposição.

Palavras chave: Degradação. Polipropileno. Pigmento. Fotoestabilizantes.

ABSTRACT

Polypropylene (PP) is a polymer widely used commercially due to its good properties but it is very vulnerable to degradation. This work had as objective to evaluate the photodegradation of PP films containing two photostabilizers: a UV absorber (Tinuvin 326) and a sterically hindered amine- HALS (Chimassorb 2020), and its combination with a red organic pigment. PP films were produced by extrusion, evaluated by UV-vis spectroscopy, infra-red spectroscopy (FTIR), colorimetry, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and mechanical properties, then exposed for up to 15 weeks to artificial UV radiation. According to the UV analysis the pigment did not influence the degradation of the material. From FTIR the carbonyl index was determined for each exposure time, showing the progression of chemical degradation with exposure time. Regarding colorimetry, a significant change was observed in the RGB scale with the addition of pigment and photo-stabilizers. The microscopy analyses revealed well distributed particles on the surface and evidence of degradation of the material (cracks) in the films exposed for 15 weeks, except for those compositions containing HALS. The tensile strength of the unexposed films was not altered with the addition of the photostabilizers, however when the pigment was added there was an increase in these values, except for the composition containing HALS. For the elongation a reduction of the values was observed when the pigment was added. In view of the results, it was observed that the compositions containing HALS presented superior performance especially when combined with the pigment, evidencing a favorable combination of effects for periods up to 15 weeks of exposure.

Keywords: Degradation. Polypropylene. Pigment. Photo stabilizers.

PUBLICAÇÕES

BRITO, R. S. F., SILVA, S. M. L., RABELLO, M. S. Controle da fotodegradação de PP pigmentado pelo uso de fotoestabilizantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2017. (Aceito).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Espectro visível ultravioleta (UV) e o infravermelho (IV) , em destaque o comprimento de onda mínimo da radiação que atinge a superfície da terra	19
Figura 2 – Mecanismo de fotooxidação do polipropileno.	21
Figura 3 – Exemplos de aditivos absorvedores.....	23
Figura 4 – Decomposição de hidroperóxidos, produzindo radicais alcóxi (1) e peróxi (2).....	26
Figura 5 – Tetrametil piperidina.....	27
Figura 6 – Mecanismo de ação de um estabilizante tipo HALS.	27
Figura 7 – Espectro eletromagnético.....	28
Figura 8 – Estruturas dos colorantes orgânicos tipo azo.....	30
Figura 9 – Estruturas dos colorantes orgânicos policíclicos.....	31
Figura 10 – Primeiro mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada pela ação do colorante em presença de O ₂ e H ₂ O.	33
Figura 11 – Segundo mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada pela ação do colorante.....	33
Figura 12 – Terceiro mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada pela ação do colorante.....	34
Figura 13-Tautomerismo do colorante tipo azo para a forma hidrazona	34
Figura 14 – Estrutura oligomérica do HALS Chimassorb® 2020.	37
Figura 15 – Estrutura química do absorvedor de UV Tinuvin 326.....	37
Figura 16 – Suporte utilizado para alocação das amostras na câmara de envelhecimento.	39
Figura 17 – Espectros de absorção dos filmes de (a) PP puro (PP) e PP fotoestabilizado (PP _T e PP _H) não envelhecidos e envelhecidos durante 2, 4, 6, 8 e 15 semanas. (b) PP pigmentado (PP _P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP _{PT} e PP _{PH})	44
Figura 18 – Espectros de FTIR dos filmes (a) PP puro (PP) e PP fotoestabilizado (PP _T e PP _H) não envelhecidos e envelhecidos durante várias semanas. (b) PP pigmentado (PP _P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP _{PT} e PP _{PH}).....	46
Figura 19 – Índice de carbonila obtido a partir de FTIR dos filmes, não envelhecidos e envelhecidos durante várias semanas, do PP puro(PP), PP fotoestabilizado (PP _T e PP _H), PP pigmentado (PP _P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP _{PT} e PP _{PH}).	47
Figura 20 – Valores de RGB dos filmes, não envelhecidos e envelhecidos por várias semanas, obtidos a partir da caracterização colorimétrica do PP puro(PP), PP	

fotoestabilizado (PP _T e PP _H) (a), PP pigmentado (PP _P) e PP com a combinação de fotoestabilizantes/ pigmento (PP _{PT} e PP _{PH}) (b).	49
Figura 21 – Valores de HSL dos filmes, não envelhecidos e envelhecidos, obtidos a partir da caracterização colorimétrica do PP puro(PP), PP fotoestabilizado (PP _T e PP _H) (a), PP pigmentado (PP _P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/ pigmento (PP _{PT} e PP _{PH}) (b).	50
Figura 22 – Microscopia ótica da superfície dos filmes não expostos e expostos por 8 e 15 semanas.	54
Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes não expostos e expostos por 8 e 15 semanas.	57
Figura 24 – Efeito da adição de aditivos fotoestabilizantes e pigmento nas propriedades de resistência a tração dos filmes de PP não envelhecidos e envelhecidos.	59
Figura 25 – Efeito da adição de aditivos fotoestabilizantes e pigmento nas propriedades de alongamento.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens dos pigmentos e corantes.	29
Tabela 2 – Composição dos filmes preparados em pcr (partes por cem de resina)..	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Degradação de polímeros	17
2.2	Fotodegradação	18
2.3	Fotodegradação do polipropileno	20
2.4	Estabilizantes	22
2.4.1	Absorvedores de luz ultravioleta (UV)	22
2.4.2	Agentes de ocultação	23
2.4.3	Antioxidantes primários	24
2.4.4	Antioxidantes secundários	25
2.4.5	Desativadores de Metais	25
2.4.6	Supressores de estado excitado	26
2.4.7	Estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas (HALS)	26
2.5	Cor e substâncias empregadas como colorantes em polímeros	27
2.6	Efeitos da presença de colorantes na fotodegradação de polímeros	32
2.7	Influência de colorantes na estabilização de polímeros	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Materiais	37
3.2	Metodologia	38
3.2.1	Preparação das amostras	38
3.2.2	Caracterização das Amostras	40
3.2.2.1	Espectroscopia UV- visível (UV-Vis)	40
3.2.2.2	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	40
3.2.2.3	Colorimetria	40
3.2.2.4	Microscopia Ótica	41
3.2.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
3.2.2.6	Propriedades Mecânicas	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Espectroscopia UV- visível (UV-vis)	42
4.2	Espectroscopia no Infra Vermelho (FTIR)	44
4.3	Colorimetria	47
4.4	Microestrutura dos filmes	51
4.5	Propriedades Mecânicas	58
5	CONCLUSÕES	61

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um polímero semicristalino conhecido comercialmente por apresentar um bom balanço de propriedades, que inclui: elevada resistência química, razoável ductilidade, boa rigidez, baixa densidade e excelente processabilidade. Como resultado, suas aplicações industriais são bastante diversificadas, envolvendo artigos de uso geral como embalagens, brinquedos e produtos de uso doméstico, como também componentes onde se exige elevado desempenho, tais como artefatos da indústria automotiva, produtos hospitalares, caixas de baterias, tubulações industriais, etc. Em muitas dessas situações práticas o PP está sujeito a condições que levam à deterioração de suas propriedades em serviço, como resultado de processos degradativos. Devido à existência de um carbono terciário na sua estrutura química, o polipropileno é especialmente vulnerável à degradação oxidativa, que ocorre principalmente em temperaturas elevadas e na presença de radiação ultravioleta (Allen, 1983). Essa é uma das maiores limitações do polipropileno, que o torna extremamente dependente de aditivos estabilizantes, como os antioxidantes térmicos, fotoestabilizantes e desativadores de metais (De Paoli, 2009).

A degradação de polímeros pode ser iniciada diretamente pela presença de pontos vulneráveis na cadeia, como insaturações e grupos laterais, ou a partir de elementos estranhos, como resíduos de catalisadores, impurezas oriundas do processamento ou aditivos presentes (Carlsson e Wiles, 1976). Uma vez iniciada, as reações de degradação ocorrem por um mecanismo autocatalítico que, na presença de oxigênio, tende a se propagar com velocidade crescente. Esses processos estão muito bem estabelecidos na literatura, com inúmeros estudos envolvendo os mais diversos polímeros, incluindo o polipropileno (Carlsson *et al.*, 1978; Allen *et al.*, 1985; Girois *et al.*, 1996). No caso de aditivos presentes, estes podem atuar como (i) retardantes da degradação, limitando a difusão de oxigênio ou bloqueando a passagem da radiação ultravioleta (Rabello e White, 1996) ou (ii) acelerando a degradação, caso sejam fontes geradoras de radicais livres (Zaikov e Polishchuk, 1993) ou contenham sítios potencialmente ativos (Ramos Filho *et al.*, 2005; Ben Hadj Salah *et al.*, 2016).

Especificamente no caso de pigmentos, os livros texto e as fichas técnicas dos fabricantes geralmente mostram suas limitações de aplicações em uso externo devido à alteração na estrutura química da molécula do aditivo ou mesmo pela possibilidade deste iniciar a degradação do polímero-matriz (Zweifel, 2001). Isso é especialmente crítico no caso de pigmentos orgânicos. Por outro lado, existem registros de ação de pigmentos, especialmente o dióxido de titânio e o negro de fumo, como protetores dos efeitos da fotodegradação (Delprat e Gardette, 1993; Hulme e Mills, 1994; Changqing *et al.*, 2006; White *et al.*, 2006), possivelmente pelo bloqueio da radiação ultravioleta. Curiosamente, esse tema é pouco reportado na literatura científica, com um número bastante restrito de artigos que lidam com a degradação (e estabilização) de polímeros contendo pigmentos além do dióxido de titânio ou negro de fumo. A importância da investigação é, evidentemente, maior no caso de produtos coloridos que necessitam apresentar uma vida longa em aplicações externas. Nesses casos, a utilização de aditivos fotoestabilizantes é obrigatória, mas o desempenho destes pode ser alterado na presença de pigmentos, seja por efeitos sinérgicos (White *et al.*, 2006; Ahmadi, *et al.*, 2008). ou antagônicos (Kikkawa, 1995; Vaillant *et al.*, 1997; Gesenhues e Hocken, 2000). Assim, pode-se considerar que a fotoestabilização de sistemas poliméricos pigmentados ainda carece de um melhor entendimento e busca de otimização de composições para a vida útil compatível com as demandas da sociedade. Pela maior vulnerabilidade do PP em aplicações externas, essa necessidade é ainda mais premente.

Este trabalho teve como objetivo investigar a fotodegradação de filmes de polipropileno pigmentado na presença de dois fotoestabilizantes: um absorvedor de UV e uma amina estericamente bloqueada (HALS). Para isso, filmes extrudados foram expostos em câmara de ultravioleta por diversos tempos e os efeitos degradativos foram avaliados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Degradação de polímeros

Os materiais poliméricos exibem uma vasta gama de aplicações, desde as mais simples às mais complexas e, dependendo da aplicação, o mesmo pode estar exposto a vários fatores que acelerem sua degradação, desde o processamento até o uso (Baraniec-Mazurek e Mianowski, 2010; Ammala *et al.*, 2011).

A degradação pode ser considerada como qualquer reação química que altera a qualidade de interesse do material e pode ser causada por diferentes tipos de agentes físicos, químicos ou biológicos e, em consequência, há a modificação das propriedades do material (Santos *et al.*, 2002; Singh e Sharma, 2008). As reações químicas podem ser intra ou intermoleculares do tipo: cisão de cadeia principal ou de grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de grupos laterais, auto-oxidação e despolimerização e podem causar descoloração, fissuramento, perda de brilho, queda de resistência mecânica, entre outros (Scott, 1995).

O mecanismo mais difundido para explicar a degradação de polímeros é a propagação de reações oxidativas iniciadas pela formação de radicais livres no material quando exposto à fontes degradativas. A degradação polimérica pode ser classificada de diversas formas, dentre elas, as baseadas no processo de iniciação destas reações, que podem ser classificadas como (De Paoli, 2009):

Térmica: A degradação térmica, sem ação de outros fatores de degradação também chamada de pura, acontece quando um dado polímero é exposto à altas temperaturas, em ambiente inerte, ou seja, que não contenha outros elementos que iniciem a degradação como o oxigênio, por exemplo. A temperatura de iniciação da degradação depende da energia de ligação química do polímero, onde esta é influenciada pelos grupos substituintes presentes no polímero, pelo número de ramificações na cadeia e pela presença ou não de co-monômeros (De Paoli, 2009).

Este tipo de degradação pode ocorrer com o material no estado sólido, ou seja, durante o uso do mesmo ou ainda no processamento, onde o material está exposto à altas temperaturas em um curto espaço de tempo, degradando mais rapidamente do que quando exposto à temperatura ambiente (De Paoli, 2009).

Termo-oxidativa: Consiste na combinação de degradação térmica e oxidativa, ou seja, aqui se tem também a ação do oxigênio, que quando combinado com radicais livres, acelera o processo de degradação e acontece quando oxigênio é absorvido pelo polímero (Allen *et al.*, 2000).

Termomecânica: A degradação termomecânica durante o processamento é inevitável, especialmente no que se refere ao processamento de termoplásticos que requer altas temperaturas e pressão. O calor é conhecido por iniciar e acelerar o processo de degradação e o cisalhamento contribui para a geração de calor por meio do atrito entre o polímero e as paredes do equipamento (Saw *et al.*, 2015).

Fotodegradação: Causada pela exposição do polímero à luz, depende da existência de um grupo cromóforo no polímero (ou em seus aditivos). A fotodegradação é determinada pela propriedade de absorção de luz do polímero (fração da luz incidente que o polímero é capaz de absorver) e pela interação da luz absorvida com o material, que varia de acordo com o comprimento de onda. Cada comprimento de onda está associado com fótons de uma energia específica. A relação entre as energias dos fótons absorvidos e a energia de ligação determina o tipo de ligações quebradas (Valadez-Gonzalez e Veleva, 2004) .

Degradação por íons metálicos: Os íons metálicos podem atuar catalisando a degradação de materiais poliméricos. Estes podem estar presentes no polímero ou nos aditivos, podem ser provenientes dos equipamentos de processamento, de pigmentos, de resíduos de catalisadores, etc (Osawa, 1988).

Biodegradação: Ocorre devido a ação de microorganismos como bactérias, fungos e algas que, sob condições favoráveis, podem ser consumidos em semanas ou meses. Podem ser provenientes de fontes naturais renováveis, serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato – PHB-HV, ou podem também ser derivados de fonte animal (Brito *et al.*, 2011).

2.2 Fotodegradação

O termo fotodegradação está relacionado à perda de propriedades de um material quando este é exposto à luz. Para que ocorra fotodegradação é necessário

que o polímero absorva a radiação ultravioleta, e para que isto aconteça essa energia deve ser maior que a energia de dissociação das ligações químicas, a ponto de romper a ligação.

Uma das principais fontes causadoras da degradação de materiais poliméricos é a radiação ultravioleta, que é uma pequena porção da radiação recebida do sol, que possui comprimento de onda entre 100 e 400 nm (Flor *et al.*, 2007). O comprimento de onda mínimo da radiação que atinge a superfície da terra é de 290 nm destacado na Figura 1, que apresenta os comprimentos de onda na região do Espectro visível, ultravioleta (UV) e o infravermelho (IV),

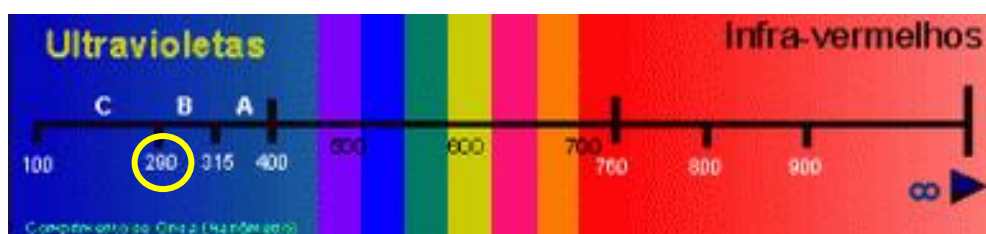


Figura 1 – Espectro visível ultravioleta (UV) e o infravermelho (IV) , em destaque o comprimento de onda mínimo da radiação que atinge a superfície da terra (saudeesegurancadotrabalho.wordpress.com).

Para que ocorra fotodegradação é preciso que ocorra absorção de luz por algum grupo químico presente na cadeia polimérica. Estes grupos químicos são conhecidos como cromóforos (constituídos geralmente de insaturações, como carbonilas e grupos vinílicos), e estes podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Os intrínsecos pertencem a cadeia do polímero, enquanto os cromóforos extrínsecos são aqueles que não pertencem a estrutura do polímero; neste caso a absorção luminosa se dá através de impurezas e imperfeições (Mena, 2013).

A absorção desta radiação, causa uma excitação eletrônica que pode ocorrer por incidência de luz solar ou por outras importantes fontes de luz, como as lâmpadas usadas na iluminação artificial. Esta absorção pode ocasionar a quebra das ligações C-C e C-H, através de um processo homolítico, que originará radicais livres (Ammala *et al.*, 2011).

Cada material exhibe uma sensibilidade espectral diferente dependendo da estrutura química do mesmo, ou seja, cada material absorve a radiação ultravioleta com comprimento de onda específico (Rabello, 2000).

Neste tipo de degradação é levada em consideração somente a luz que é absorvida pelo sistema, logo a energia fornecida ao sistema que não for absorvida na forma de uma excitação eletrônica não causará um efeito fotoquímico (De Paoli, 2009).

Um aspecto de grande importância é que, quando se trata de peças espessas a degradação fotoquímica é um processo localizado na superfície do material, porém o mesmo não acontece com filmes finos e transparentes. A profundidade de penetração da luz depende do seu comprimento de onda, mas, sempre será limitada a uma camada de alguns μm de espessura (De Paoli, 2009).

Em presença de oxigênio tem-se a fotooxidação, que é similar à termooxidação, a diferença está na etapa de iniciação e no fato dos processos fotooxidativos possuírem maior caráter auto acelerativo da degradação; os principais responsáveis por esta característica são os hidroperóxidos e estes são resultado das etapas de síntese, armazenamento e processamento. (Agnelli e Chinelatto, 1992).

2.3 Fotodegradação do polipropileno

O polipropileno é produzido a partir da polimerização do propeno, subproduto gasoso do refino do petróleo, na presença de um catalisador e sob condições controladas de temperatura e pressão. É um polímero semicristalino e é um dos mais utilizados comercialmente devido as suas boas propriedades, como resistência química, resistência a umidade, razoável ductilidade, boa rigidez, baixa densidade, boa processabilidade, fácil pigmentação, etc.

Devido à ausência de grupos cromóforos em sua estrutura, alguns polímeros, como por exemplo o polipropileno, não deveriam ser afetados pela radiação UV, contudo o PP é um dos mais afetados quando exposto a luz pois durante a síntese, processamento e vida útil podem ocorrer formação de grupos como: carbonilas, insaturações e hidroperóxidos, que permitem a absorção de luz UV atuando como iniciadores da degradação fotoquímica do material (Carlsson e Wiles, 1976; Singh e Sharma, 2008; Ammala *et al.*, 2011).

Uma das características da degradação do polipropileno é a sua heterogeneidade. Primeiro porque as reações oxidativas geram vários grupos químicos (éster, aldeído, carbonila e hidroperóxidos) na molécula de PP e estes são

2.4 Estabilizantes

Os polímeros estão sempre sujeitos a processos degradativos, desde o processamento até o uso final, estes causam alterações na estrutura molecular dos mesmos, prejudicando suas propriedades, sendo de fundamental importância a estabilização do sistema polimérico, visando maior vida útil ao artigo final.

Os estabilizantes são aditivos utilizados em sistemas poliméricos com a intenção de proteger o material contra agentes químicos ou físicos, capazes de provocar ou acelerar reações químicas na cadeia polimérica, que causam alterações de propriedades afetando o desempenho e a vida útil do material (Rabello, 2000).

Os estabilizantes podem agir na prevenção ou no controle de processos responsáveis pelas alterações de propriedades caracterizadas pela degradação do material. O processo de estabilização deve estar presente em todas as etapas de vida de um material polimérico, desde a armazenagem do monômero, produção da resina, processamento, até seu uso e reciclagem (De Paoli, 2009).

Vários são os tipos de estabilizantes usados nas indústrias para a estabilização de polímeros, podendo estes ser classificados de acordo com as etapas do ciclo degradativo em que estes atuam em:

- ✓ Absorvedores de luz ultravioleta (UV);
- ✓ Agentes de ocultação;
- ✓ Antioxidantes primários;
- ✓ Antioxidantes secundários
- ✓ Supressores de estado excitado;
- ✓ Estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas ou aminas estericamente bloqueadas (HALS).

2.4.1 Absorvedores de luz ultravioleta (UV)

Cada polímero apresenta maior sensibilidade a um comprimento de onda, o que é definido de acordo com a estrutura química do mesmo. Pode-se dizer que o estabilizante tem caráter de especificidade e atua absorvendo preferencialmente a radiação na faixa mais prejudicial ao polímero. Os absorvedores atuam absorvendo

a radiação na faixa do ultravioleta (Coltro e Buratin, 2004) que é a principal responsável pelos prejuízos causados pela exposição à luz, como o amarelamento e perda das propriedades mecânicas, por exemplo.

Esses aditivos agem na primeira etapa do ciclo degradativo, evitando que sejam iniciadas as reações de formação de radicais livres. O mecanismo envolvido consiste na absorção de luz ultravioleta e sua dissipação na forma de energia vibracional (térmica). As classes principais de absorvedores UV são as benzofenonas e as benzotriazolas. Suas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 3 (Rabello, 2000).



Figura 3 – Exemplos de aditivos absorvedores (Li *et al.*, 2016; Sarker *et al.*, 2017).

A maior desvantagem desse tipo de estabilizante é a pouca eficiência em proteger materiais com pequenas espessuras (<50 μm) tais como filmes e fibras. Para que um absorvedor de UV seja considerado ideal, é necessário que o mesmo atue sobre a luz proveniente do sol, sem afetar a coloração do polímero, para isto o mesmo deve absorver na região de 290 a 400nm (Edenbaum, 1992).

2.4.2 Agentes de ocultação

Os agentes de ocultação são pigmentos e cargas que agem contra a degradação provocada pela radiação luminosa, atuam como filtros, evitando a penetração desta, quer por reflexão ou absorção. Dentre os pigmentos inorgânicos não coloridos mais empregados destacam-se o dióxido de titânio (branco) e o negro de fumo (preto). Por outro lado, esses estabilizantes reduzem propriedades de transparência a luz, inviabilizando em muitos casos seu emprego (Giordano e Campos, 2000).

Esses pigmentos atuam de acordo com suas características espectrais. Os pigmentos brancos refletem a luz incidente no polímero, que é capaz de causar degradação. Os pigmentos de cores escuras são mais eficazes para a estabilização de polímeros que os de cores claras. Estes agem como um corpo negro, absorvendo

radiações energéticas (UV) que provocam a degradação do material, emitindo radiações menos energéticas e não alterando a estrutura do polímero (Allen *et al.*, 1998).

2.4.3 Antioxidantes primários

Os antioxidantes primários, também conhecidos como terminadores de cadeia, agem inibindo a oxidação interceptando os radicais livres ($\text{POO}\cdot$, $\text{PO}\cdot$, $\text{P}\cdot$, etc) que propagam as reações de degradação do polímero (Parrondo *et al.*, 2002).

Os representantes principais deste grupo são os fenóis estericamente impedidos e as aminas aromáticas secundárias. Os antioxidantes fenólicos agem como doadores de hidrogênio ou desativadores de radicais livres por meio de reações de adição ou transferência de elétrons. Estes apresentam comprovada eficiência como estabilizantes de processamento e também como estabilizantes térmicos a longo prazo. Podem atuar também como fotoestabilizantes, porém para esta aplicação a sua eficiência é baixa. Para aumentar o desempenho destes estabilizantes é comum combiná-los com outros tipos de estabilizantes como absorvedores de luz ultravioleta, antioxidantes secundários e estabilizantes a luz do tipo aminas estericamente impedidas (HALS) (Parrondo *et al.*, 2002).

As aminas estericamente secundárias são caracterizadas por proporcionar um menor impedimento estérico e nenhum efeito de estabilização do radical livre causado pelo anel aromático. Assim como nos fenóis, esses substituintes são utilizados ainda para controlar o coeficiente de difusão do estabilizante na massa polimérica. Apresentam custo mais baixo do que os fenóis impedidos, no entanto provocam a formação de cor em termoplásticos. São empregados principalmente em materiais que contêm negro de fumo em sua formulação. Devido a sua toxicidade, não podem ser utilizadas em embalagens de alimentos, em artefatos que ficam em contato direto com alimentos ou em brinquedos para recém-nascidos (De Paoli, 2009).

2.4.4 Antioxidantes secundários

Os antioxidantes secundários atuam na desativação ou decomposição dos hidroperóxidos, exibem desempenho excelente quando combinados com antioxidantes primários. Transformam o hidroperóxido em produtos não radicalares menos reativos e termicamente estáveis. Geralmente o hidroperóxido é transformado em um álcool. Existem vários tipos de antioxidantes secundários, tais como os compostos de fósforo trivalente, como os fosfitos ou fosfonitos, compostos orgânicos de enxofre, como os sulfetos, e os sais metálicos de dialquilditiocarbamatos e ditiofosfatos. Os mais comuns são os fosfitos (Saron, 2005; De Paoli, 2009).

Podem atuar como agentes quelantes ou desativadores de metais, promovendo a complexação de íons metálicos que catalisam a oxidação, desativando-os; regenerar antioxidantes primários pela reposição de hidrogênio; decompor hidroperóxidos em espécies não reativas; desativar o oxigênio singlete; absorver a radiação ultravioleta ou agir como sequestradores de oxigênio. Eles tendem, muitas vezes, a aumentar a atividade dos antioxidantes primários (Choe e Min, 2006).

2.4.5 Desativadores de metais

Metais podem acelerar o processo de degradação de poliolefinas quando presentes nos diversos tipos de aditivos adicionados ao polímero ou podem ser provenientes das etapas de síntese, armazenamento, processamento e uso a que o material é submetido. Muitos artefatos poliméricos permanecem em contato direto com metais, por exemplo, fios e cabos elétricos. Praticamente todos os metais desenvolvem camadas de óxidos em suas superfícies e muitos desses óxidos são catalisadores de processos de oxidação. O cobre em particular é conhecido por ser um bom catalisador da decomposição de hidroperóxido em radicais alcóxílicos e peroxílicos (Hendrickson e Connole, 1995).

Os metais que possuem diferentes estados de oxidação com relativa estabilidade são catalisadores muito ativos para a reação de decomposição de

hidroperóxidos em radicais livres, acelerando o processo degradativo, de acordo com as reações apresentadas na Figura 4 (Osawa, 1988).

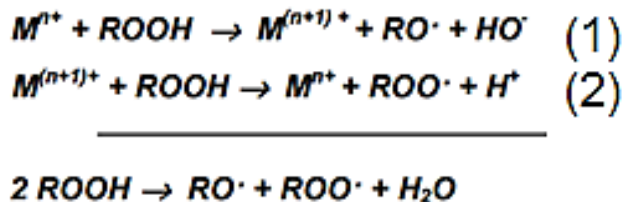


Figura 4 – Decomposição de hidroperóxidos, produzindo radicais alcóxi (1) e peróxi (2) (Osawa, 1988).

Os estabilizantes do tipo desativadores de metais atuam reagindo com os metais presentes no material através da formação de um complexo metálico, neutralizando sua função catalítica. Os principais representantes deste grupo são os derivados de hidrazina e hidrazona (Hendrickson e Connole, 1995).

2.4.6 Supressores de estado excitado

Na degradação fotooxidativa a formação de radicais livres se dá a partir da absorção de energia luminosa, que causa um aumento na excitação eletrônica do polímero e conseqüentemente uma quebra de cadeias iniciando o processo degradativo (Allen *et al.*, 2000).

Através da desativação dos estados excitados de alta energia, esse tipo de estabilizante, também conhecido como “quenchers” tem a função de evitar a quebra das cadeias. Isto acontece através da desativação do grupo cromóforo fazendo com que a molécula retorne ao seu estado fundamental (Allen *et al.*, 2000). Os mais efetivos desativadores de íons metálicos são os agentes quelantes, principalmente os compostos orgânicos de níquel, e os compostos derivados da hidrazina e da hidrazona, capazes de formar quelatos metálicos muito estáveis.

2.4.7 Estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas (HALS)

O estabilizante à luz do tipo amina estericamente impedida (HALS), é um dos aditivos comerciais mais utilizados e mais competentes em sua função. Atua

bloqueando os radicais livres e também funciona como antioxidante térmico. Devido ao sua alta massa molar, quase não apresenta migração, tornando-o especialmente adequados para estabilização a longo prazo. Tem como estrutura base a 2,2,6,6 tetrametil piperidina (Figura 5) (Haider e Karlsson, 2001; Marney *et al.*, 2008; Maringer *et al.*, 2016).

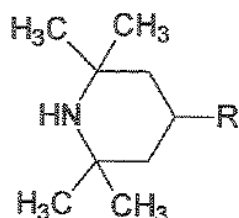


Figura 5 – Tetrametil piperidina (Saron, 2005).

O mecanismo de estabilização do HALS é autorregenerativo, o mesmo tem sua estrutura alterada, durante a exposição à radiação ultravioleta, formando radicais nitroxilas estáveis, que são gerados pela oxidação da amina secundária, que capturam radicais alquila dando origem a ésteres hidroxil-amina. Os ésteres, por sua vez, reagem com os radicais peroxil, interrompendo assim o processo degradativo e regenerando os radicais nitroxila. Este mecanismo está representado na Figura 6.

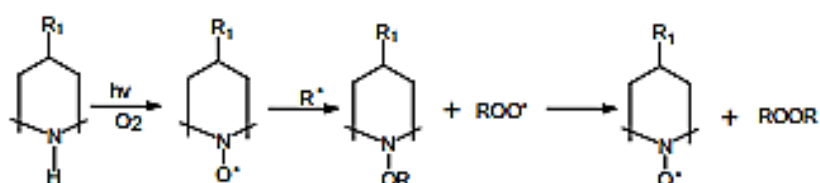


Figura 6 – Mecanismo de ação de um estabilizante tipo HALS (Lombardo, 2015).

2.5 Substâncias empregadas como colorantes em polímeros

A cor é uma sensação recebida pelos olhos e interpretada pelo cérebro humano quando se observa um objeto que contém elementos colorantes. A percepção da cor envolve uma variedade de processos físicos, químicos, fisiológicos e psicológicos. Está presente em tudo que observamos, o sucesso de um

determinado produto está intimamente ligado com esta característica (Zollinger, 2003).

Desde a antiguidade o uso de colorantes no registro e expressão cultural humana é importante, não só em pinturas corporais, rituais de tribos antigas, como também para elaboração de pinturas pré-históricas em paredes de cavernas. Nesta época, já era sabido que diferentes cores e tonalidades poderiam ser obtidos pela adição de diferentes metais em substâncias que continham grupos cromóforos (Allen, 1994). A cor surge da percepção obtida através da recepção de diferentes comprimentos de onda de luz. As cores estabelecidas dentro do espectro de luz são: vermelho, laranja, amarelo, verde, ciano, azul e violeta, as outras tonalidades são misturas entre as citadas. Vários comprimentos de onda não podem ser observados pelo olho humano, a faixa de luz visível, região de luz que os olhos humanos podem ver, é definida em comprimentos de onda entre 400 nm e 700 nm, isto pode ser visto na Figura 7 (Nassau, 1997).

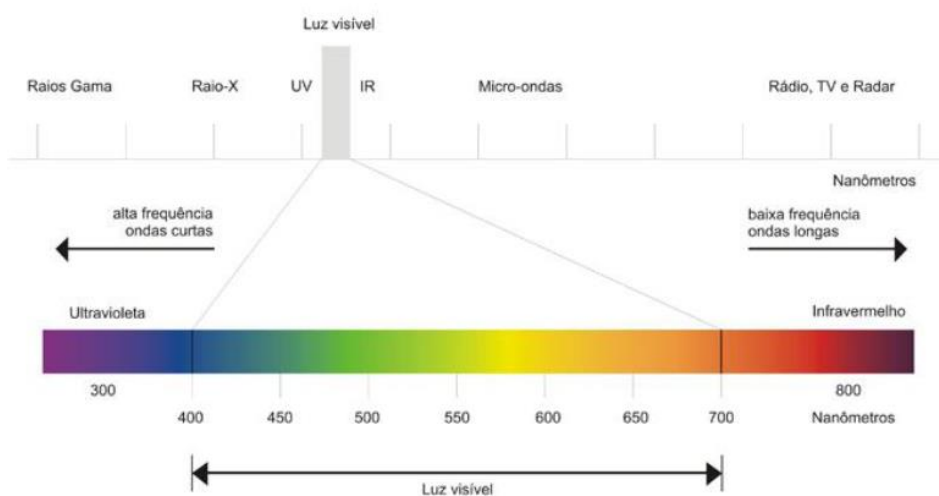


Figura 7 – Espectro eletromagnético (Saron e Felisberti, 2006).

Nos materiais poliméricos usa-se aditivos colorantes para conferir cor aos mesmos, que são classificados em pigmentos e corantes. A diferença entre eles está basicamente no tamanho da partícula e na solubilidade no polímero. Os pigmentos geralmente possuem maior tamanho de partícula e são insolúveis no polímero, os corantes são moléculas solúveis no polímero (Allen, 1994).

Dependendo da interação entre colorante e polímero, o agente de coloração pode se comportar como pigmento ou como corante, isto pode ser determinado pelos grupos químicos presentes na estrutura do polímero (Saron e Felisberti, 2006).

Ambos, pigmentos e corantes apresentam vantagens e desvantagens, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens dos pigmentos e corantes.

	Vantagens	Desvantagens
Pigmentos	<ul style="list-style-type: none"> • Não migram; • Não sublimam; • Mais baratos; • Apresentam baixa toxicidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Geralmente abrasivos; • Difíceis de dispersar; • Quando incorporados tornam o material opaco
Corantes	<ul style="list-style-type: none"> • Não são abrasivos; • Alta capacidade de absorção luminosa 	<ul style="list-style-type: none"> • Migram para superfície do material, causando mudanças na coloração do mesmo; • Podem sublimar e apresentar toxicidade; • Mais caros

Fonte:(Saron e Felisberti, 2006).

Os colorantes podem ainda ser classificados quanto a sua estrutura química, podendo ser orgânicos ou inorgânicos. Para que um composto orgânico atue como colorante é necessário que a estrutura química do mesmo permita ressonâncias eletrônicas sendo capaz de absorver radiações eletromagnéticas na região do espectro visível, devendo também apresentar boa estabilidade térmica, química e mecânica. Os colorantes orgânicos apresentam como características: bom poder tintorial, alto brilho, boa transparência e variável solidez à luz e ao calor. As duas estruturas básicas que representam os principais grupos de colorantes orgânicos são: os do tipo azo e os policlínicos (Kuehni, 2012).

Os colorantes do tipo azo compõem a classe mais importante de substâncias que promovem cor, são os mais produzidos no mercado por causa da ampla gama de aplicações, podem ser sintetizados facilmente, além de apresentarem boas características de fixação e custo acessível. Esses colorantes possuem como estrutura geral uma ligação -N=N- entre anéis aromáticos. Grandes

são as possibilidades de modificações estruturais para esta classe de compostos e feitas geralmente em função das propriedades que se deseja obter (Saron *et al.*, 2008).

Os colorantes do tipo Azo são subdivididos em monoazo, diazo, β - Naftol, Naftol AS, azo toners, benzimidazol, diazo de condensação, azo complexados com metais e isoindolinona/isoindolina, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 8 (Herbst e Hunger, 1997).

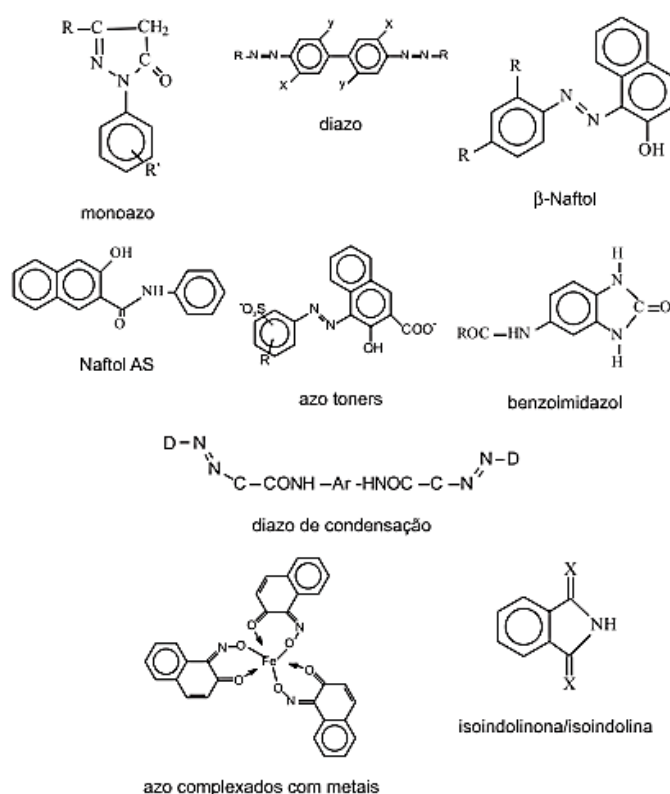


Figura 8 – Estruturas dos colorantes orgânicos tipo azo (Saron e Felisberti, 2006).

Os colorantes orgânicos caracterizados por sistemas de anéis aromáticos heterocíclicos ou condensados são conhecidos como policíclicos. Suas principais características são: boa resistência à luz e resistência à migração; apresentam custo mais elevado que os colorantes orgânicos do tipo azo, apenas poucos são produzidos em grande volume. São subdivididos em ftalocianinas, quinacridonas, perilenos e perilonas, dicetopirróis e pirróis, tioíndico, antrapirimidinas, flavantronas, pirantronas, antrantonas, dioxazinas, triarilcarbonil e quinoftalonas. A Figura 9 apresenta as estruturas destes grupos.

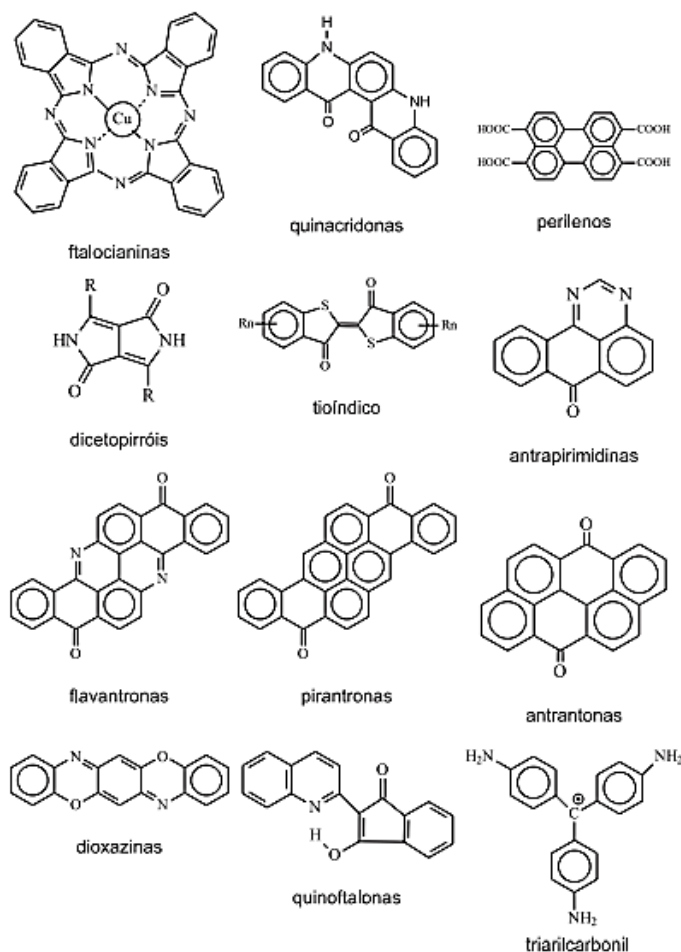


Figura 9 – Estruturas dos colorantes orgânicos policíclicos (Saron e Felisberti, 2006).

Os colorantes inorgânicos (constituídos sobretudo por complexos de metais de transição, como por exemplo, compostos contendo molibdênio, cádmio, ferro, cromo, cobalto e níquel) possuem uma vasta aplicação, sendo usados com frequência combinados com colorantes orgânicos. Possuem alta estabilidade química e alto poder de tingimento, como exemplo tem-se o dióxido de titânio (branco) e o negro de fumo (preto), apresentam boa opacidade/cobertura, pouco brilho, boa solidez à luz e variável solidez ao calor, exibem limitação colorística, uma das principais desvantagens (Kuehni, 2012).

Ao se escolher o tipo de colorante utilizado no material é necessário levar em consideração alguns fatores como o tipo de polímero, as condições de processamento e o uso final do produto acabado. Esta escolha não pode ser feita com base apenas na cor, brilho, poder de recobrimento (Rabello, 2000).

2.6 Efeitos da presença de colorantes na fotodegradação de polímeros

Um dos maiores problemas comerciais quando da utilização de colorantes em polímeros é a fotodegradação e a fotodescoloração. Estas reações envolvem um conjunto complexo de fenômenos e mecanismos, onde muitos destes fenômenos relacionam-se não apenas ao colorante ou ao polímero isoladamente, mas às interações entre os polímeros e os colorantes. A perda da cor de colorantes causada pela exposição a luz e na presença de ar, envolve comumente reações de oxidação que é um processo irreversível (Allen *et al.*, 2004).

Os colorantes, entretanto, não apenas sofrem descoloração no ambiente, estes também podem afetar dramaticamente a fotoestabilidade da matriz polimérica. Diante disto quatro fatores são de grande importância quando se diz respeito a fotoestabilidade de polímeros pigmentados. O primeiro está relacionado com a natureza química e física intrínseca do polímero, aqui se leva em consideração a interação entre a luz UV e o polímero não pigmentado, neste caso os processos degradativos são controlados pelas propriedades físicas do polímero. O segundo fator diz respeito ao ambiente em que o sistema é utilizado onde, a temperatura, a umidade, o oxigênio, e a fonte de luz UV, irão influenciar a taxa de degradação fotoquímica. O terceiro fator é a natureza química e física do pigmento/colorante; este é um dos mais importantes e está relacionado com a distribuição do tamanho da partícula, a presença de tratamentos superficiais, a estrutura química do corante ou pigmento e a ligação química envolvida entre o corante e o polímero. O quarto fator é, a presença de antioxidantes e estabilizantes a luz, sempre utilizados em polímeros comerciais (Allen, 1994).

Alguns mecanismos foram propostos com a finalidade de explicar os efeitos fotocatalíticos dos colorantes na fotodegradação dos polímeros. Em um desses mecanismos a fotodegradação pela ação do colorante se dá através da formação de espécies reativas capazes de atacar diretamente o polímero, provocando a degradação do mesmo. Neste caso a sensibilização do processo de degradação concentra-se na capacidade do colorante em produzir espécies reativas e não depende da existência da interação polímero colorante. Tal mecanismo está exposto na Figura 10 (Allen, 1994).

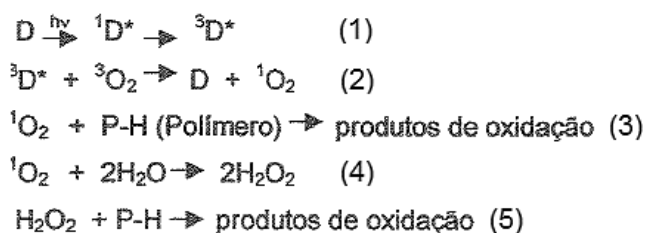


Figura 10 – Primeiro mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada pela ação do colorante em presença de O_2 e H_2O (Saron, 2005).

Neste mecanismo, o estado excitado fotoativo do colorante (D), normalmente o tripleto (${}^3\text{D}^*$), é desativado pelo estado fundamental da molécula de oxigênio para produzir um oxigênio singlete ativo (${}^1\text{O}_2$) (reações 1 e 2). Posteriormente o oxigênio singlete reage com o polímero ou com água formando hidroperóxidos ou peróxido de hidrogênio, induzindo a degradação do material (reações 3 e 4). A reação 3 se dá na ausência de umidade, enquanto que as reações 4 e 5 se dá na presença de umidade (Allen, 1994).

A ação do colorante de acordo com este mecanismo, é devido a formação de espécies reativas, que são capazes de atacar diretamente o polímero, causando assim sua degradação.

De acordo com o segundo mecanismo (Figura 11), proposto em 1949 por Bamford e Dewar, após o colorante ser excitado por radiação luminosa (reação 6), ocorre uma interação inicial entre o colorante na forma excitada (${}^*\text{D}$) e o polímero (P-H) que resulta na abstração de um átomo de hidrogênio do polímero, formando um macro-radical ($\text{P}\cdot$) (reação 7), que é atacado pelo oxigênio (O_2), formando espécies $\text{PO}_2\cdot$ (reação 8). O corante fotoativo abstrai um elétron do anion hidroxílico, formando radicais hidroxila ativos ($\text{OH}\cdot$) e o radical anionico do corante ($\text{D}^{\cdot-}$) (reação 11) (Allen, 1994).

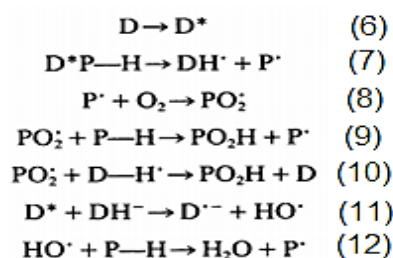


Figura 11 – Segundo mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada pela ação do colorante (Allen, 1994).

Posteriormente, um terceiro mecanismo foi proposto (Figura 12), seguindo a teoria da abstração do átomo de hidrogênio da molécula de água pelo colorante fotoativo, gerando dois radicais livres (reação 13). Este mecanismo explica a aceleração do processo fotodegradativo pela ação da umidade, como também a regeneração do colorante durante o processo (reação 14) (Allen, 1994).

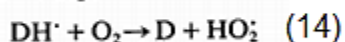
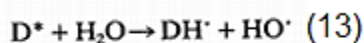


Figura 12 – Terceiro mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada pela ação do colorante. (Allen, 1994).

Trabalhos anteriores relatam a degradação oxidativa acelerada pela incorporação do pigmento dióxido de titânio (TiO₂). Por exemplo, Zhao et al. (2007) observaram que o processo de degradação fotocatalítico de compósito na forma de filmes de polietileno/TiO₂ foi bem mais rápida do que a do filme puro. Um aumento notável na degradação de filmes foi relatado também por Asghar et al. (2011) quando incorporaram o fotocatalisador TiO₂ dopado com Fe, Ag e Fe / Ag. Da mesma forma, Fa et al. (2008) relataram uma alta atividade fotocatalítica de TiO₂ na reação de degradação de poliestireno sob irradiação de luz visível, quando a superfície do material foi modificada com ftalocianina de ferro.

Os colorantes do tipo azo, caracterizados por possuírem um ou mais grupos do tipo (-N=N-), sofrerão reações de fotooxidação ou fotoredução dependendo da natureza e da estrutura do colorante, do polímero, da atmosfera em que o mesmo se encontra e principalmente da existência de tautomerismos dos grupos azo para as formas hidrazonas (Figura 13) (Saron et al., 2008).

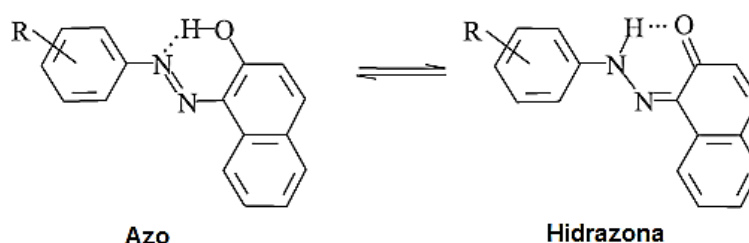


Figura 13-Tautomerismo do colorante tipo azo para a forma hidrazona (Karpicz et al., 2001)

Os efeitos dos grupos substituintes presentes são também bem conhecidos. Aqueles que possuem em sua estrutura grupos receptores de elétrons como o CO_2H , NO_2 e Cl , exibem resistência à luz reduzida, enquanto aqueles que possuem grupos doadores de elétrons como o OH , CH_3 , C_6H_5 e OCH_3 , apresentam aumento na resistência à luz (Allen, 1987).

2.7 Influência de colorantes na estabilização de polímeros

Os colorantes podem sensibilizar a degradação dos polímeros, porém, em vários casos, a utilização destes aditivos junto aos materiais poliméricos, pode causar a estabilização do material. Exemplos típicos desse tipo de aditivo são os agentes de ocultação, que refletem ou absorvem a radiação UV na superfície do material impedindo a transmissão para o interior do mesmo. O mecanismo de atuação destes pigmentos depende das características espectrais do mesmo (Allen *et al.*, 1998; Rabello, 2000; Saron e Felisberti, 2006). Como exemplos destes pigmentos utilizados como agentes de ocultação têm-se o dióxido de titânio (branco) e o negro de fumo (preto), que possui excelente ação na estabilização térmica e fotooxidativa de termoplásticos e borrachas.

O dióxido de titânio (TiO_2) é vastamente empregado, por ser bastante eficiente na dispersão da luz visível, proporcionando ao material brancura, brilho e opacidade quando incorporado. Sob as mais adversas condições de processamento, é quimicamente inerte, insolúvel em polímeros, e estável ao calor. Está disponível comercialmente em duas formas do cristal: rutilo e anatásio. Os pigmentos de rutilo dispersam luz de forma mais eficiente, são mais estáveis e catalisam menos a fotodegradação (Allen *et al.*, 1982).

Os pigmentos escuros atuam absorvendo a radiação UV que provoca a degradação do material, emitindo radiações menos energéticas, não alterando assim a estrutura do polímero. Neste caso, o principal representante é o negro de fumo que por sua vez é bastante utilizado em borrachas e plásticos. É produzido a partir da combustão parcial de uma variedade de substâncias orgânicas. Considerado um material policristalino, sua interação com a matriz do polímero depende muito da natureza dos grupos de superfície, tais como quinonas, fenóis, carboxifenóis, lactonas, etc. O efeito antioxidante é provavelmente devido à decomposição

catalítica de peróxidos e à eliminação de radicais livres pelo negro de fumo. A resistência à degradação UV é geralmente relacionada ao tipo e tamanho de partícula do negro de fumo, bem como à concentração e dispersão do mesmo na matriz polimérica (Allen *et al.*, 2000; Jakab e Omastová, 2005; Povacz *et al.*, 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O polipropileno utilizado foi o PP H301 produzido pela Braskem, com índice de fluidez de 10 g/10min (230°C/2,16 Kg). Segundo o fabricante, trata-se de um *grade* aditivado para uso geral, podendo ser utilizado tanto para injeção quanto para extrusão. Os aditivos fotoestabilizantes, foram escolhidos de forma a proporcionar uma boa proteção ao polipropileno, sendo um absorvedor de UV (Tinuvin 326) e um do tipo amina estericamente bloqueada - HALS (Chimassorb® 2020), ambos fabricados pela Basf S.A. O pigmento orgânico foi o Irgalite Red 2BSP do tipo Azo 2B produzido pela Basf S.A e recomendado para uso em poliolefinas. As estruturas químicas dos fotoestabilizantes estão mostrados nas Figuras 14 e 15. A ficha técnica dos materiais utilizados está em anexo.

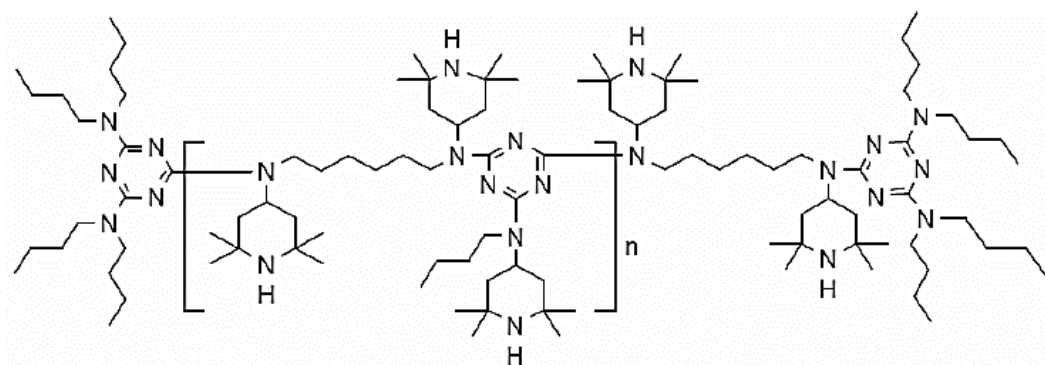


Figura 14 – Estrutura oligomérica do HALS Chimassorb® 2020.

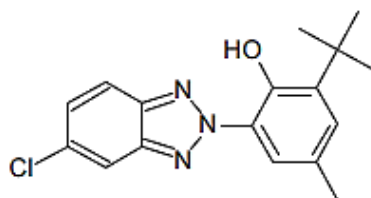


Figura 15 – Estrutura química do absorvedor de UV Tinuvin 326.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das amostras

Neste trabalho se fez a opção de utilizar os corpos de prova na forma de filmes. Essa escolha visou maximizar os efeitos degradativos causados pela radiação ultravioleta, reduzindo a influência da espessura e, como consequência, da heterogeneidade da degradação ao longo da profundidade que ocorre, por exemplo, com corpos de prova injetados (Rabello e White, 1997). Filmes planos de PP não aditivado e aditivado, com espessura aproximada de 50 μm , foram produzidos em extrusora *Chill-Roll* 16 da AX Plásticos, operando a 180°C na zona de alimentação e 200°C nas demais zonas, torque de 44 N/m e velocidade de rosca de 70 rpm.

Para a produção dos filmes contendo fotoestabilizantes e pigmentos, antes da extrusão foi realizada uma pré mistura do PP com os aditivos (cujas quantidades estão especificadas na Tabela 2), em um misturador interno de laboratório (Rheomix 600), operando com rotores do tipo *roller*, a uma temperatura de 180°C e 60 rpm por 10 minutos. As misturas obtidas foram trituradas em moinho de facas e em seguida processadas na extrusora *Chill-Roll*, operando nas condições descritas acima. Os filmes obtidos foram cortados nas dimensões de 10 cm x 1,5 cm mantendo-se a direção de extrusão sempre ao longo do eixo maior do corpo de prova e montados em suportes conforme Figura 16.

Tabela 2 – Composição dos filmes preparados em pcr (partes por cem de resina).

Amostra	Teor (pcr)				Código
	PP	Tinuvin326	HALS	Pigmento	
Polipropileno	100	-	-	-	PP
Polipropileno/Tinuvin326	100	0,5	-	-	PP _T
Polipropileno/HALS	100	-	0,5	-	PP _H

Polipropileno/Pigmento	100	-	-	0,15	PP _P
Polipropileno/Pigmento/ Tinuvin326	100	0,5	-	0,15	PP _{PT}
Polipropileno/Pigmento/ HALS	100	-	0,5	0,15	PP _{PH}

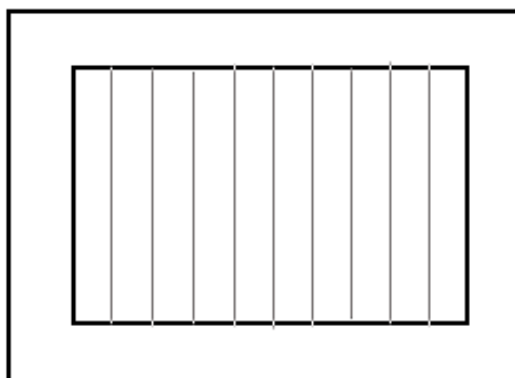


Figura 16 – Suporte utilizado para alocação das amostras na câmara de envelhecimento.

Os cortes foram feitos antes da exposição para evitar formação de fissuras laterais durante o corte dos filmes degradados. Os suportes com as amostras foram colocados em dispositivo de exposição contendo quatro lâmpadas fluorescentes (Philips R-UVA TL 80W/10R) para simular a luz solar natural. Essas lâmpadas são utilizadas para bronzeamento artificial e possuem emissão predominantemente do tipo UVA. A distância suporte-lâmpada foi ajustada para manter a radiação em 0,15 mW/cm². Após tempos variados, as amostras foram retiradas e caracterizadas por Espectroscopia de UV-visível (UV-vis), espectroscopia no infra vermelho (FTIR), colorimetria, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades mecânicas (tração e alongamento).

3.2.2 Caracterização das Amostras

3.2.2.1 Espectroscopia UV- visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta (UV-vis) dos filmes de PP puro e aditivado, não envelhecidos e envelhecidos durante 2, 4, 6, 8 e 15 semanas, foram medidos usando um espectrofotômetro Perkim Elmer (Lambda 35) operando na faixa de 200 nm a 700 nm.

3.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR dos filmes de PP puro e aditivado, não envelhecidos e envelhecidos durante 2, 4, 6, 8 e 15 semanas, foram conduzidas em espectrofotômetro SPECTRUM 400 da Perkin Elmer com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} operando em transmissão. A partir dos espectros de FTIR foi possível calcular o índice de carbonila (IC), pela razão entre a banda correspondente aos grupos carbonila (na faixa 1700–1800 cm^{-1}) e uma banda de referência, banda que não é alterada pela fotodegradação. Neste trabalho adotou-se a banda de referência como aquela centrada em 2720 cm^{-1} (Tocháček e Vrátníčková, 2014). O índice de carbonila vem sendo utilizado por décadas como um parâmetro para quantificar a degradação oxidativa do polipropileno, (Rouillon *et al.*, 2016).

3.2.2.3 Colorimetria

A variação de coloração dos filmes não envelhecidos e envelhecidos foi determinada utilizando um analisador de cor portátil ACR-1023 da Instrutherm equipado com um sensor externo de geometria de medição de cor de 45°/0°, ou seja, a amostra foi iluminada em 45 graus na superfície e a luz refletida medida em 0 grau. As medições obtidas nas escalas RGB, vermelho, verde e azul (red, green e blue), de 0 a 1023, e HSL tonalidade, saturação e luminosidade (hue, saturation, lightness), de 0 a 1000.

3.2.2.4 Microscopia ótica

As análises de microscopia ótica (MO) das amostras preparadas foram conduzidas em equipamento Hirox DIGITAL MICROSCOPE KH-1300 operando no modo de transmissão. O aumento escolhido foi o de 4X.

3.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos filmes foram realizadas em microscópio Tescan, modelo Vega3. Para as análises de MEV as amostras foram fixadas em uma fita de carbono e recobertas com uma camada fina de ouro. O aumento escolhido foi o de 500X.

3.2.2.6 Propriedades mecânicas

Os testes em tração dos filmes não envelhecidos e envelhecidos foram conduzidos em máquina universal de ensaios Emic (DL1000), com célula de carga de 20 kgf operando a uma velocidade de 5 mm/min com distância entre garras de 50 mm (ASTM D882-95). Corpos de prova de comprimento de 100 mm; largura de 15 mm e espessura na faixa de 50 μm foram empregados para o teste. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 23°C e uma média de 5 corpos de prova foi usada para cada composição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia UV- visível (UV-vis)

Os espectros de absorção de UV-vis dos filmes, não envelhecidos e envelhecidos durante 2, 4, 6, 8 e 15 semanas, do (a) PP puro (PP), PP fotoestabilizado (PP_T e PP_H), (b) PP pigmentado (PP_P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP_{PT} e PP_{PH}) estão apresentados na Figura 17.

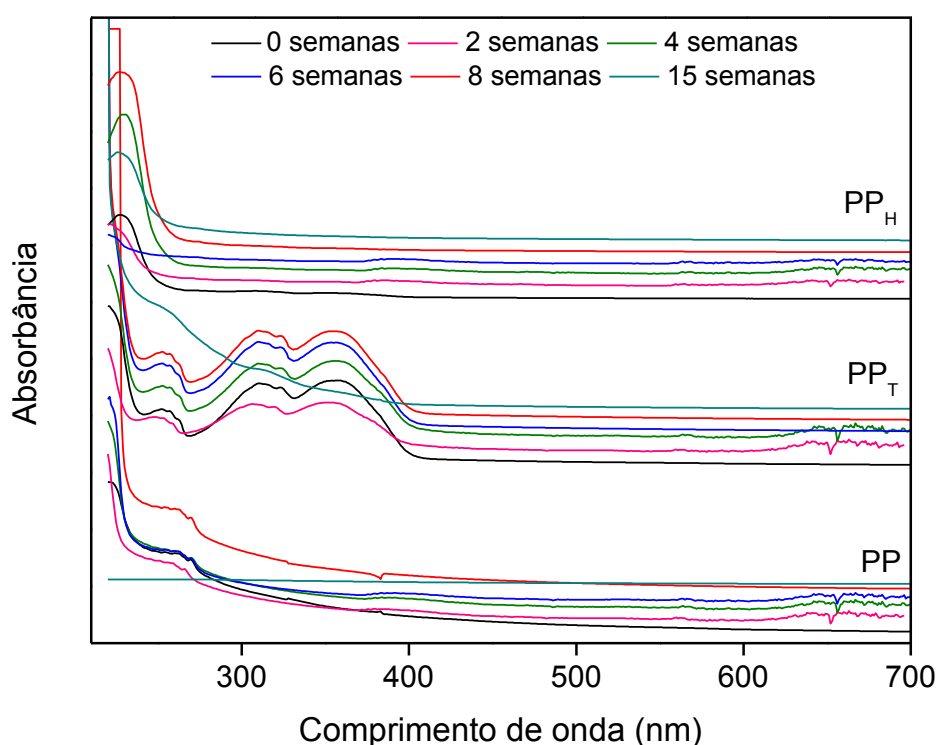
O espectro do PP apresentou duas bandas de absorção de energia, a primeira em cerca de 222 nm, que segundo a literatura (Kawanishi *et al.*, 1991) é atribuído a um dieno (ligação dupla conjugada), e a segunda banda em torno de 267 nm, atribuído ao cromóforo trieno (Vieira; *et al.*, 1998) que pode ter sido formado nas etapas de síntese e processamento do material. Quando os filmes de PP foram envelhecidos durante 2, 4, 6 e 8 semanas, as bandas de absorção em 222 nm e 267 nm foram mantidas, contudo, estas desapareceram quando exposto durante 15 semanas, indicando a degradação do polímero para este tempo de exposição.

Os filmes de PP aditivados apresentaram absorção de energia dentro da faixa do ultravioleta. O PP_T apresentou duas absorções máximas dentro da faixa do ultravioleta (em aproximadamente 315 e 357nm), comportamento característico desse aditivo (Scoconi *et al.*, 2000), quando não envelhecido e envelhecido durante 2, 4, 6 e 8 semanas. Por outro lado, após 15 semanas de envelhecimento estas bandas desapareceram. Isto pode ser atribuído ao consumo do aditivo durante o período de exposição, perda do aditivo por difusão para a superfície do polímero ou por reações químicas de degradação (Richaud *et al.*, 2011). Para esta composição também observou-se a presença do pico atribuído ao trieno (em cerca de 267nm) Para os filmes de PP estabilizados com HALS (PP_H), Figura 17, observou-se apenas um pico máximo de absorção (em cerca de 227 nm), também dentro da faixa do ultravioleta, atribuída a transição eletrônica n, π^* de frações de 1,3,5-triazina nas cadeias oligoméricas do aditivo (Scoconi *et al.*, 1992). E, ao contrário do observado para PP_T, não houve desaparecimento da banda característica após 15 semanas de envelhecimento, sugerindo a maior eficiência deste fotoestabilizante (Peña *et al.*, 2001).(Rabello, 2000).

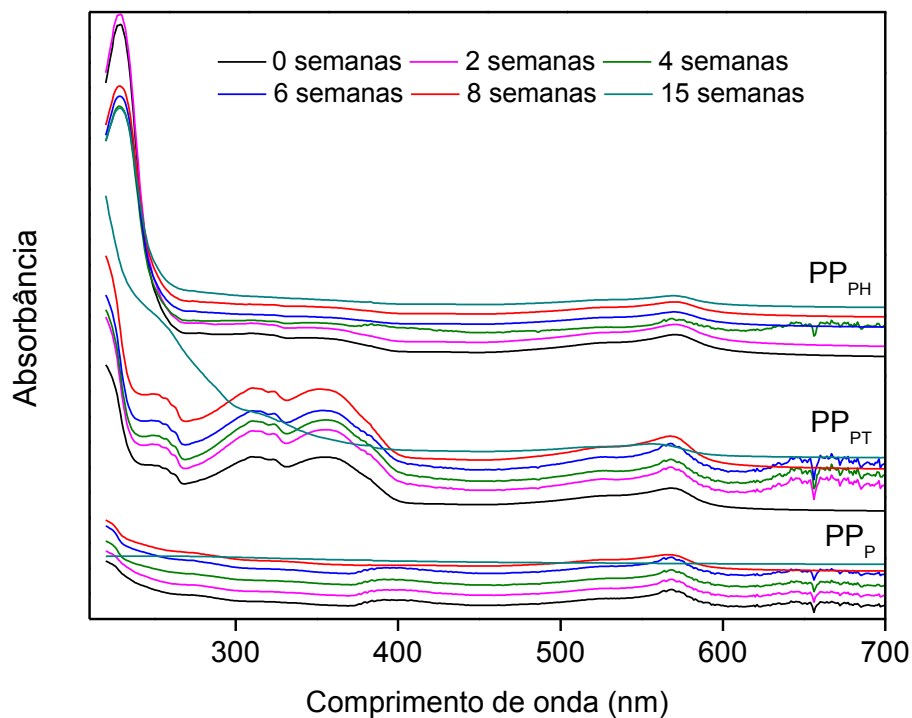
Os filmes de PP pigmentado (PP_P), não expostos e expostos, apresentaram comportamento semelhante aos filmes de PP não pigmentado, porém os espectros

do PP_P apresentam um pequeno pico de absorção na faixa de 550-600nm, atribuído ao pigmento (Saron, 2005).

Os filmes de PP preparados com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP_{PT} e PP_{PH}) apresentaram comportamento semelhante aos filmes de PP sem pigmento, sugerindo que o mesmo não influenciou na degradação do PP. Isto pode ter acontecido devido a possível estabilização por parte do pigmento vermelho, que é atribuída a um mecanismo de conversão interna de energia deste colorante, onde parte da radiação luminosa é absorvida pelo mesmo e transformada em forma de energia incapaz de causar a degradação do polímero. Resultado semelhante foi obtido por Saron *et al.*(2008) em seu estudo sobre a influência do pigmento vermelho tipo azo na fotodegradação do policarbonato.



(a)



(b)

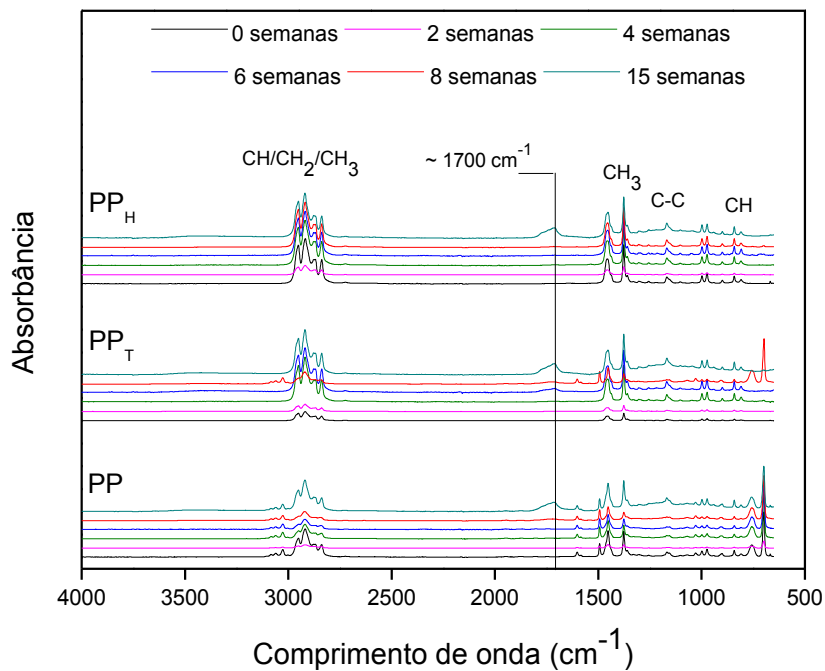
Figura 17 – Espectros de absorção dos filmes de (a) PP puro (PP) e PP fotoestabilizado (PP_T e PP_H) não envelhecidos e envelhecidos durante 2, 4, 6, 8 e 15 semanas. (b) PP pigmentado (PP_P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP_{PT} e PP_{PH})

4.2 Espectroscopia no Infra Vermelho (FTIR)

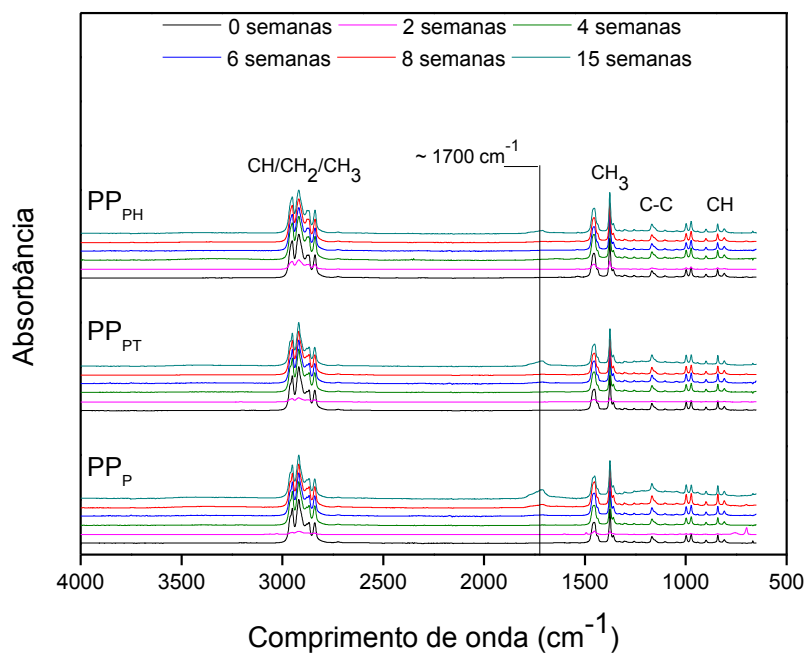
A Figura 18 mostra os espectros de FTIR dos filmes, não expostos e envelhecidos por várias semanas, do (a) PP puro (PP), PP fotoestabilizado (PP_T e PP_H), (b) PP pigmentado (PP_P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP_{PT} e PP_{PH}). Todas as amostras apresentaram bandas de absorção características de ligações CH presentes no polipropileno, ou seja, estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ entre 2850 e 2980 cm⁻¹, deformação angular de grupos CH₃ em 1354 e 1460 cm⁻¹, estiramento de ligações C-C em 1167 cm⁻¹ e deformação angular dos grupos C-H em 890 cm⁻¹ (De Carvalho *et al.*, 2007). A degradação oxidativa do PP caracteriza-se pela formação de grupos carbonila, sendo este o principal parâmetro de quantificação de sua degradação química uma vez que não são eliminados em reações posteriores (Carlsson e Wiles, 1976). Nota-se nos espectros que os filmes não expostos não apresentaram a banda

característica da carbonila (em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$), indicando que o processamento não causou degradação oxidativa suficiente para formar grupos carbonila detectáveis. Por outro lado, os filmes expostos à radiação ultravioleta apresentaram as bandas típicas de grupos carbonila, confirmando a ocorrência de degradação nessas amostras. A partir dos espectros, o índice de carbonila foi calculado como uma forma de quantificar a degradação química do PP e os resultados estão mostrados na Figura 18. Nota-se que o filme padrão (PP sem aditivos adicionais) apresentou uma maior extensão de degradação química, com elevados valores de índice de carbonila a partir de 8 semanas de exposição. Comparando-se os dois tipos de fotoestabilizantes, o HALS apresentou uma eficiência mais elevada, fato bem estabelecido na literatura (Zweifel, 2001).

Destaca-se nos resultados da Figura 18 uma boa eficiência do pigmento para retardar a degradação do PP, em especial quando combinado com os fotoestabilizantes. Uma vez que a fotodegradação do PP é iniciada a partir da incidência de luz e sua ação sobre grupos cromóforos, acredita-se que a maior opacidade nos filmes devido a presença do pigmento dificulta a passagem de luz UV para iniciar a degradação. Isso é especialmente importante em tempos menores de exposição (até 8 semanas). Portanto, a combinação pigmento-fotoestabilizante parece conferir um efeito sinérgico com ação de proteção por mais de um mecanismo: (i) absorção de UV juntamente com bloqueio de UV no caso da combinação absorvedor- pigmento (Zaikov e Polishchuk) ou ação antioxidante juntamente com bloqueio de UV no caso da combinação HALS-pigmento. Efeito sinérgico da combinação de HALS com pigmento também foi observado anteriormente (White *et al.*, 2006; Ahmadi, *et al.*, 2008).



(a)



(b)

Figura 18 – Espectros de FTIR dos filmes (a) PP puro (PP) e PP fotoestabilizado (PP_T e PP_H) não envelhecidos e envelhecidos durante várias semanas. (b) PP pigmentado (PP_P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP_{PT} e PP_{PH}).

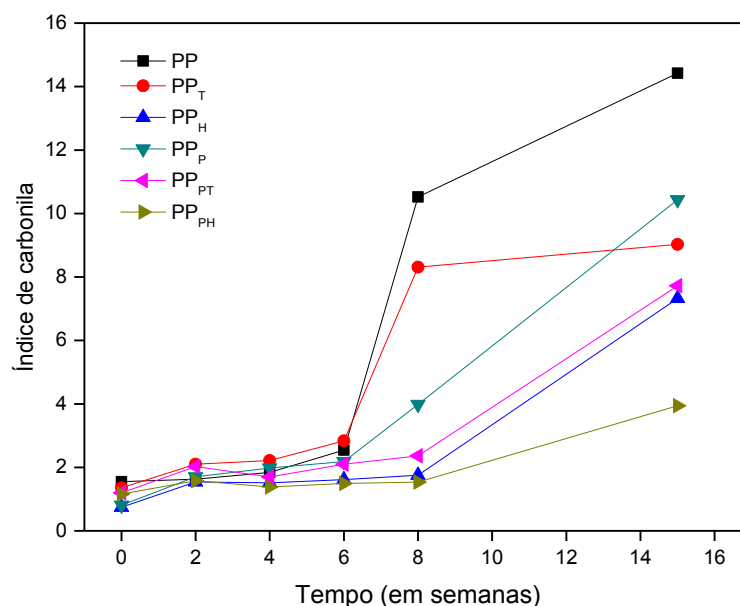
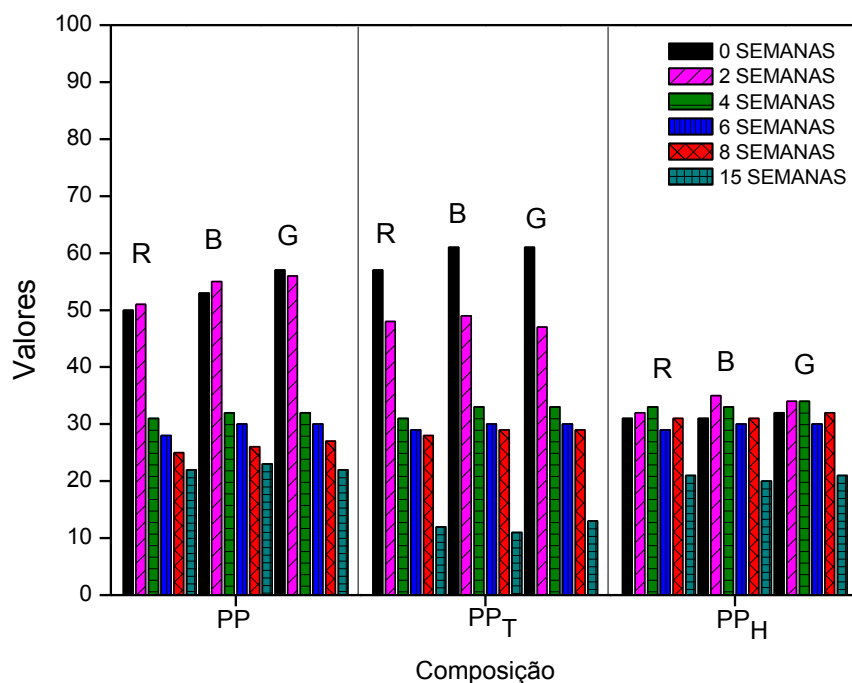


Figura 19 – Índice de carbonila obtido a partir de FTIR dos filmes, não envelhecidos e envelhecidos durante várias semanas, do PP puro (PP), PP fotoestabilizado (PP_T e PP_H), PP pigmentado (PP_P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP_{PT} e PP_{PH}).

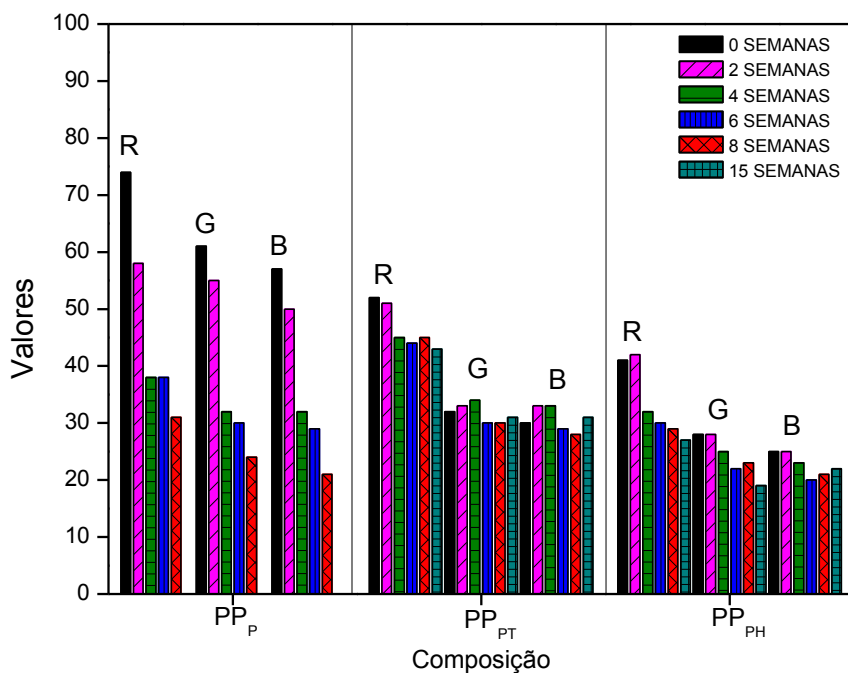
4.3 Colorimetria

Na Figura 20 estão mostrados os valores na escala RGB (vermelho, verde e azul), obtidos a partir da caracterização colorimétrica dos filmes, não expostos e envelhecidos de (a) PP puro (PP), PP fotoestabilizado (PP_T e PP_H), (b) PP pigmentado (PP_P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP_{PT} e PP_{PH}). Esses resultados indicam as alterações nas tonalidades dos componentes de cor em função da exposição. Com a degradação, dois efeitos podem impactar nesses componentes: (i) formação de grupos cromóforos, como carbonila, hidroperóxido, éster, etc., que apresentam absorção seletiva no espectro visível e (ii) fissuramento superficial, que causa reflexão em todos os comprimentos de onda, reduzindo a seletividade de absorção. Esse último efeito tem como consequência conhecida o embranquecimento de peças plásticas degradadas (Maia *et al.*, 2003). Observa-se na Figura 20 uma alteração significativa nos valores da escala RGB, especialmente para o PP puro e suas composições com absorvedor de UV e com pigmento. A amostra que apresentou menor alteração com o envelhecimento acelerado foi a que continha HALS, fato consistente com os resultados de índice de carbonila. Os valores obtidos com as amostras contendo pigmento foram

consideravelmente alterados com a exposição, e os efeitos degradativos da combinação do pigmento com HALS foram superiores à formulação contendo apenas HALS, o que diverge dos resultados de índice de carbonila. Esse fato pode ser explicado pelo tipo de efeito da degradação medido em cada instrumento. Por FTIR se tem a extensão da degradação oxidativa, quantificada pela presença dos grupos carbonila no PP, enquanto que por colorimetria se mede a alteração na cor do produto que, evidentemente, pode ocorrer sem que haja reações químicas oxidativas. No caso de pigmentos orgânicos, como o utilizado neste trabalho, é sabido que pequenas alterações na sua estrutura química, como rearranjos moleculares, altera a tonalidade de cor (Moura *et al.*, 1997) mesmo sem a ocorrência de cisões moleculares. Isso explica a maior sensibilidade fotoquímica das composições contendo HALS e pigmento em comparação com as composições apenas com HALS. Outro efeito que pode também ocorrer durante a exposição seria a migração das moléculas de pigmento para a superfície e posterior eliminação por evaporação ou arraste (De Carvalho *et al.*, 2007).



(a)

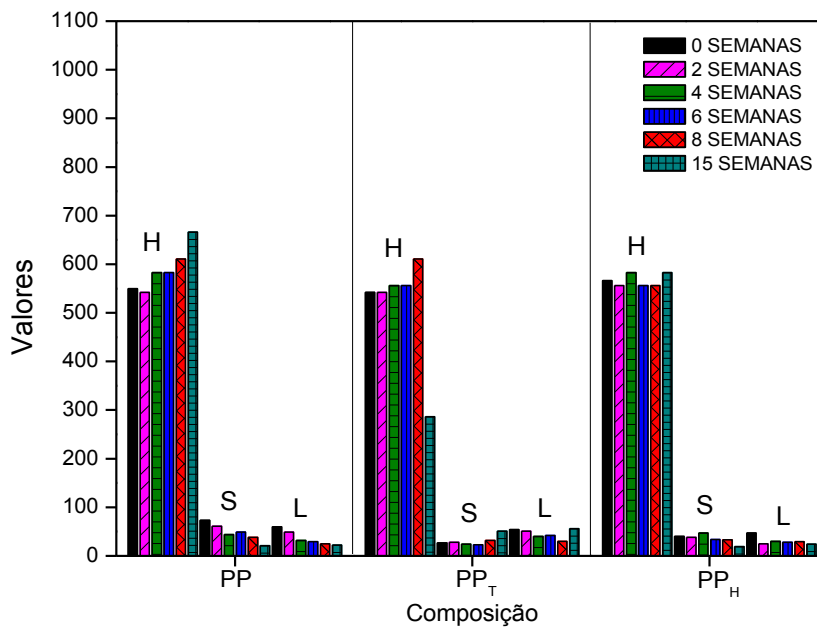


(b)

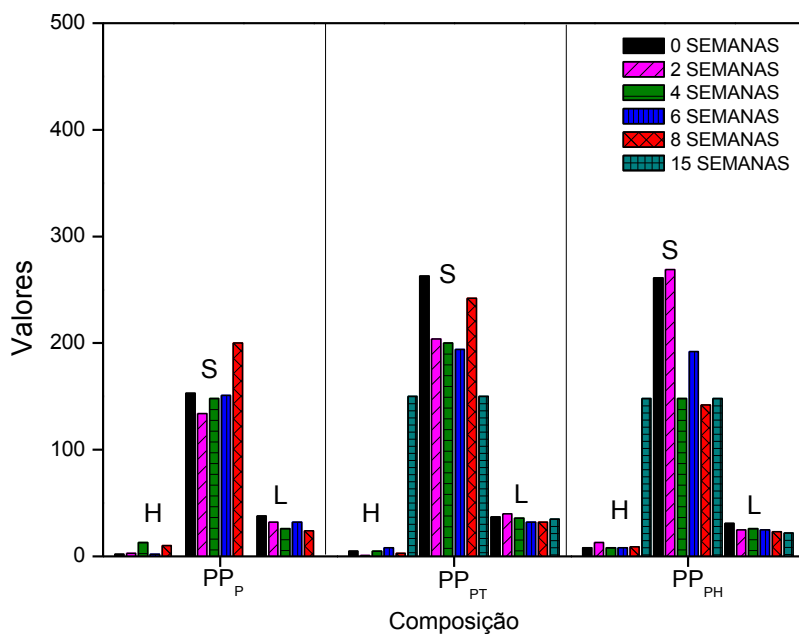
Figura 20 – Valores de RGB dos filmes, não envelhecidos e envelhecidos por várias semanas, obtidos a partir da caracterização colorimétrica do PP puro (PP) PP fotoestabilizado (PP_T e PP_H) (a), PP pigmentado (PP_P) e PP com a combinação de fotoestabilizantes/ pigmento (PP_{PT} e PP_{PH}) (b).

Na Figura 21 estão indicados os valores relativos a escala HSL (*hue; saturation, lightness*) dos filmes de PP, não envelhecidos e envelhecidos. Embora essa escala seja muito utilizada no controle de qualidade de indústrias, é pouco empregada em pesquisa científica. Hue (tonalidade) indica a cor de fato, iniciando no valor zero para um tom de vermelho padrão. Saturação é um conceito que se assemelha ao contraste ou pureza da cor; valor mínimo correspondente a um tom de cinza, enquanto que saturação máxima refere-se a uma cor pura. A luminosidade é uma medida do grau relativo de branco ou preto presente em uma cor. Observou-se que para todos as composições houve um aumento nos valores de tonalidade (H) com o aumento do tempo de envelhecimento, como consequência do embranquecimento das amostras. No material contendo pigmento, esse aumento só foi mais perceptível em 15 semanas, devido à predominância da cor vermelha. Com a adição do pigmento aos filmes houve um decaimento significativo dos valores de H (tonalidade), ao passo que observou-se um aumento dos valores de S (saturação).

Os valores de luminosidade apresentaram-se semelhantes aos dos filmes sem pigmento e apresentaram pouca alteração com a exposição.



(a)



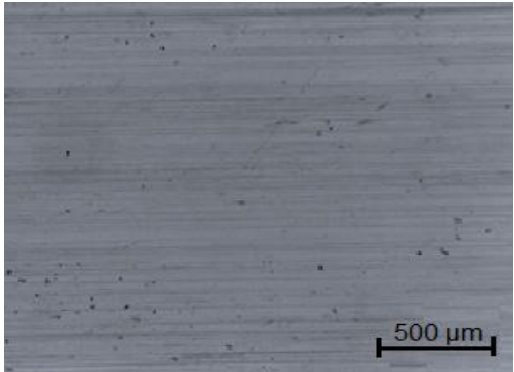
(b)

Figura 21 – Valores de HSL dos filmes, não envelhecidos e envelhecidos, obtidos a partir da caracterização colorimétrica do PP puro (PP), PP fotoestabilizado (PP_T e PP_H) (a), PP pigmentado (PP_P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/ pigmento (PP_{PT} e PP_{PH}) (b).

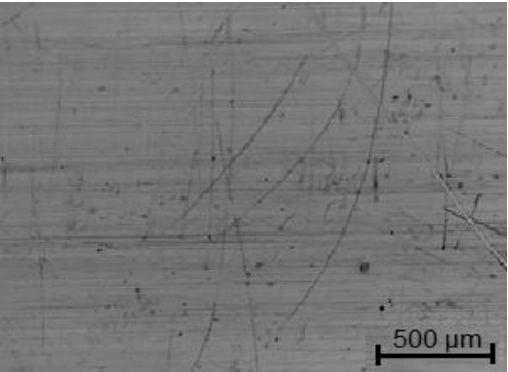
4.4 Microestrutura dos filmes

As Figuras 22 e 23 apresentam as micrografias obtidas, respectivamente, por MO e MEV, dos filmes não envelhecidos e envelhecidos durante 8 e 15 semanas, do PP puro (PP), PP fotoestabilizado (PP_T e PP_H), PP pigmentado (PP_P) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP_{PT} e PP_{PH}). De acordo com as micrografias de MO e MEV dos filmes, observa-se a presença de pontos pretos no MO e brancos no MEV, de pequenos tamanhos, que possivelmente são impurezas provenientes dos equipamentos de processamento. Entretanto, para as composições contendo pigmento, a quantidade dos pontos observados é maior, devido a presença do pigmento, estando estes bem distribuídos na matriz polimérica. Além disso, estão presentes algumas marcas nos filmes que podem ser provenientes do processo de fabricação.

Os filmes não expostos e expostos durante 8 semanas não apresentaram evidências da degradação do material, para todas as composições estudadas. Diante disto não foi realizado o ensaio para os tempos menores de exposição (2, 4, e 6). Por outro lado, o nível de deterioração do PP puro exposto por 15 semanas foi tão intenso que não foi possível a sua manipulação para a realização do ensaio. Os filmes de PP_T e PP_{PT} apresentaram trincas, que se espalham por toda a superfície, comprovando a degradação do material. Para os filmes PP_H e PP_{PH} não foi observado a presença de trincas demonstrando que o HALS foi eficiente na estabilização do PP puro e pigmentado. Em algumas amostras o fissuramento superficial foi intenso, como as contendo absorvedor de UV. A formação de fissuras em polímeros durante o processo degradativo é resultado de aumento da cristalinidade que ocorre devido a um rearranjo de segmentos moleculares que foram liberados por reações de cisão de cadeia. Esses segmentos se agrupam aos cristais pre-existentes mantendo-se a mesma orientação cristalográfica, um processo chamado de quemi-cristalização (Rabello e White, 1997).

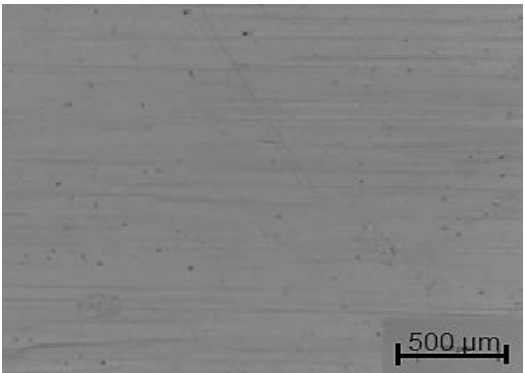


PP

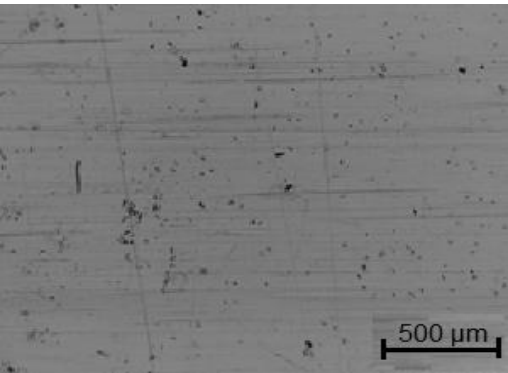


PP8

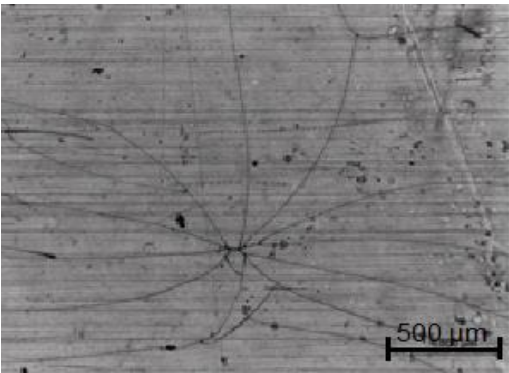
--



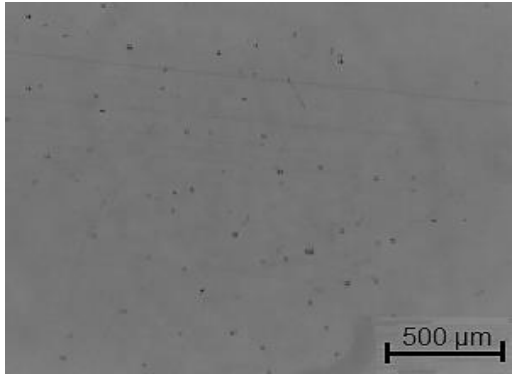
PP_T



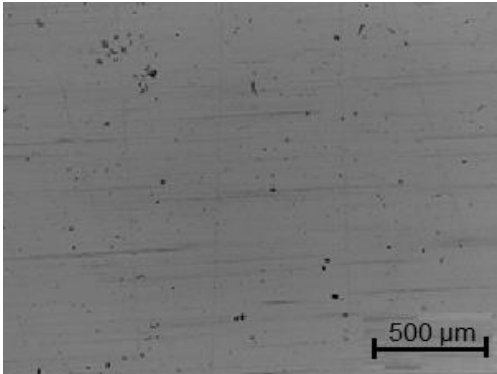
PP_{T8}



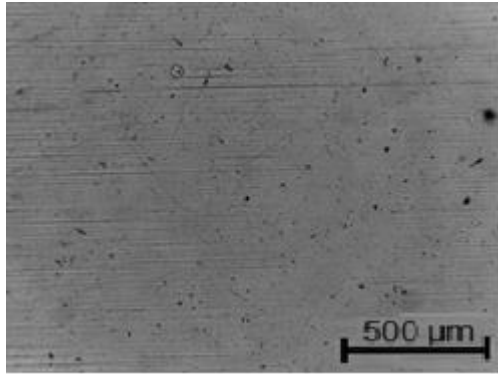
PP_{T15}



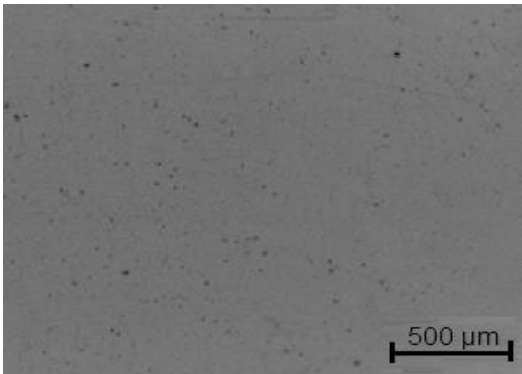
PP_H



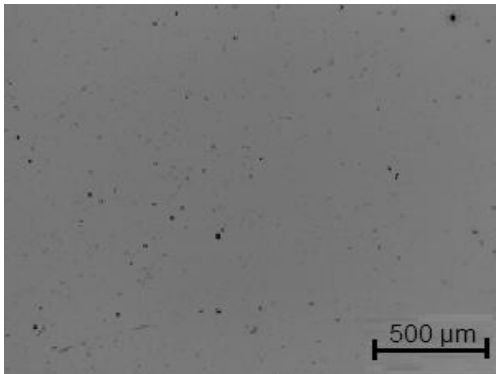
PP_{H8}



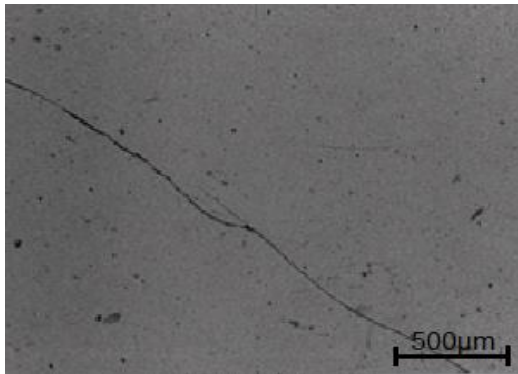
PP_{H15}



PP_P



PP_{P8}



PP_{P15}

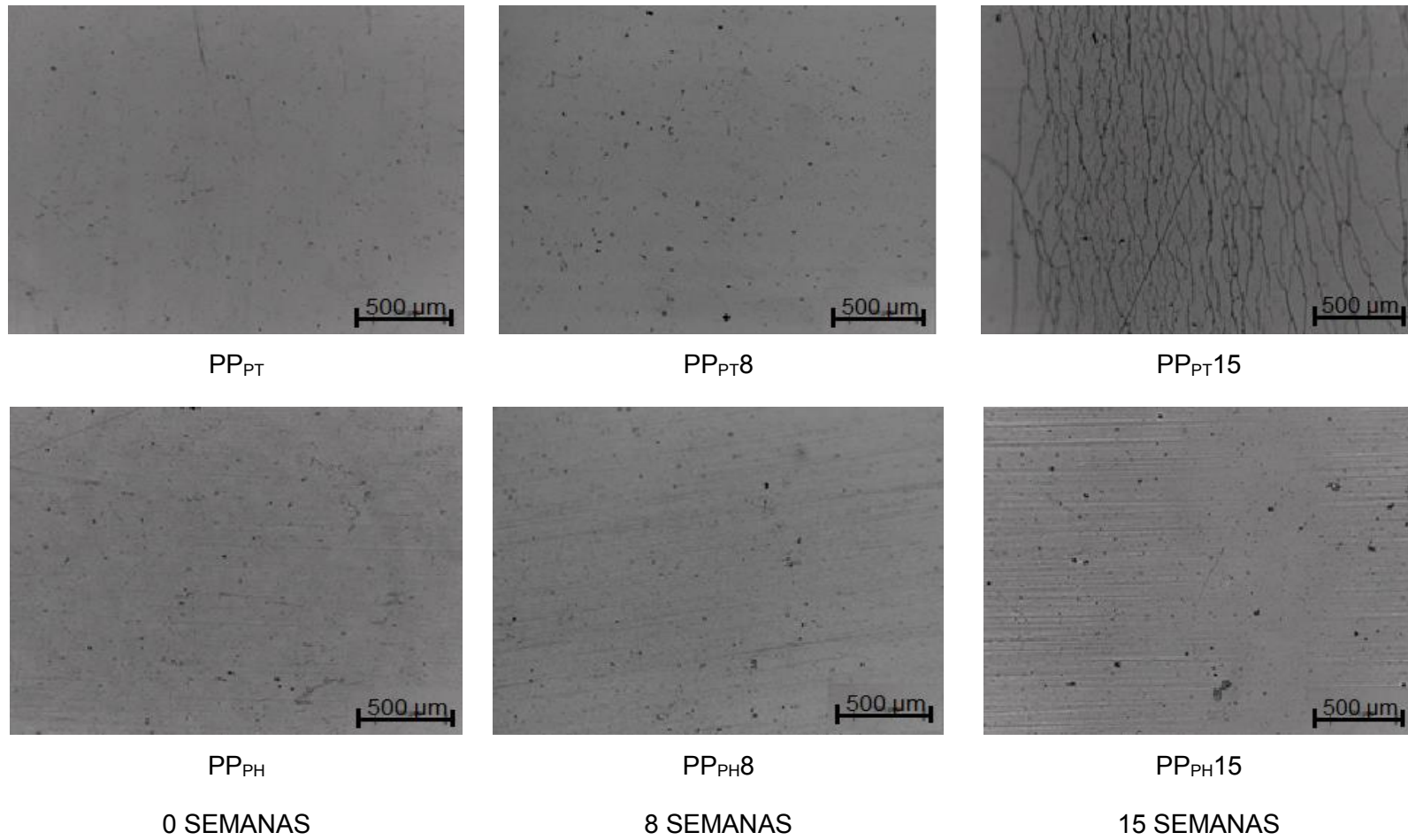
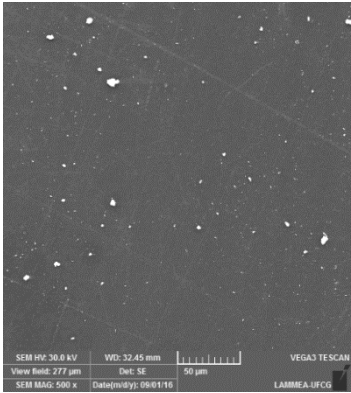
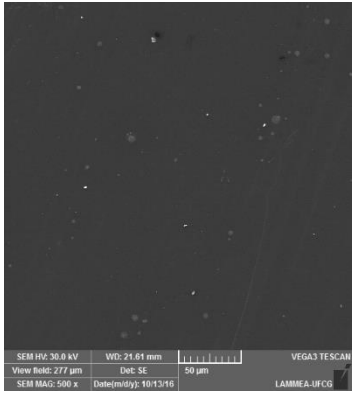


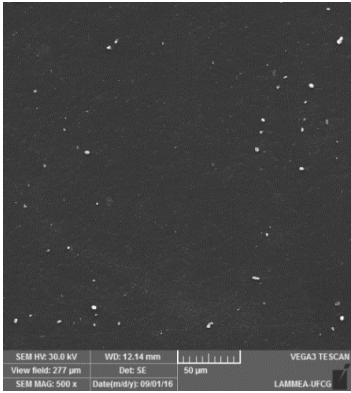
Figura 22 – Microscopia ótica da superfície dos filmes não expostos e expostos por 8 e 15 semanas.



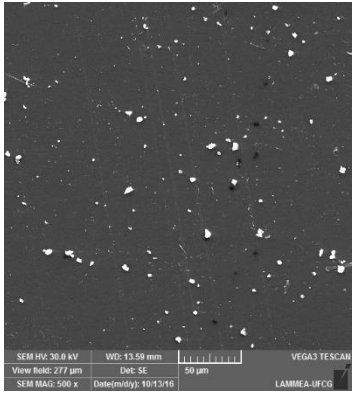
PP



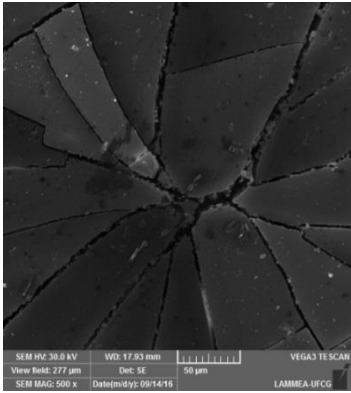
PP8



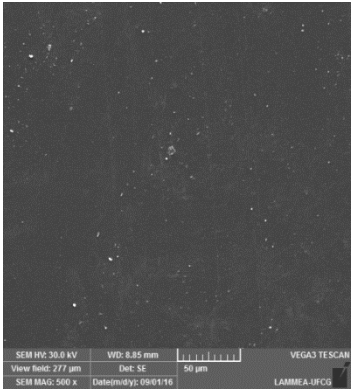
PP_T



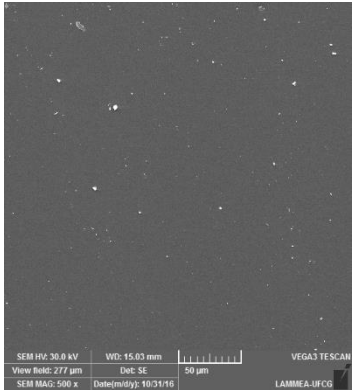
PP_{T8}



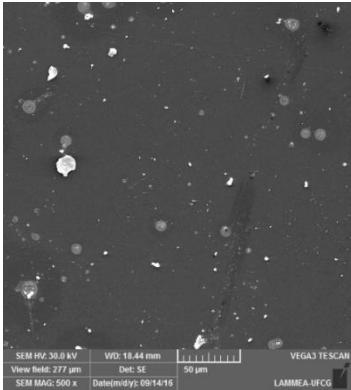
PP_{T15}



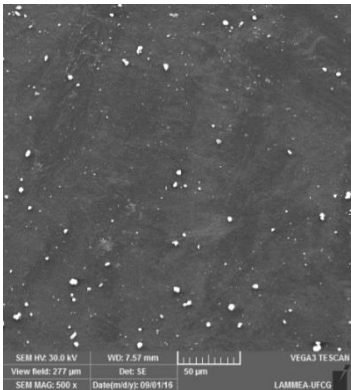
PP_H



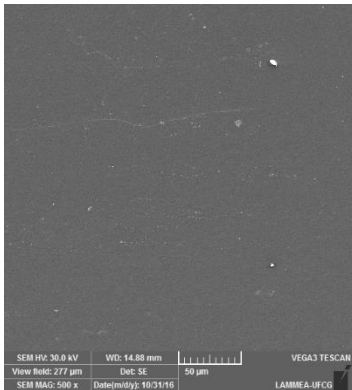
PP_{H8}



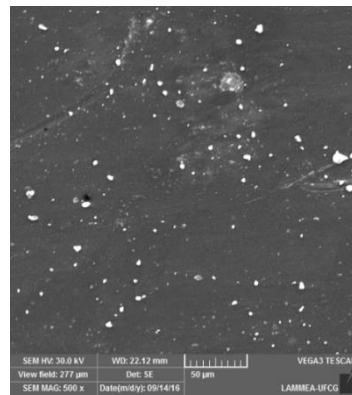
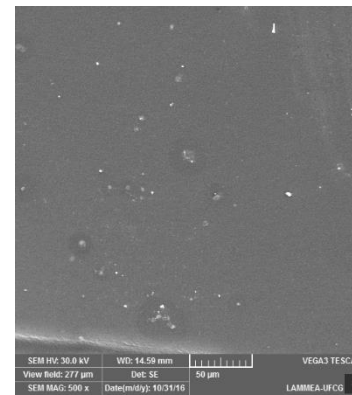
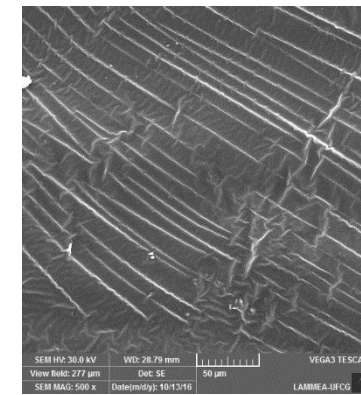
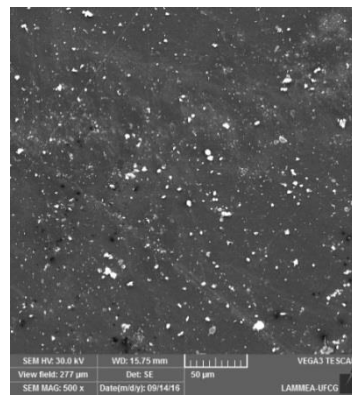
PP_{H15}



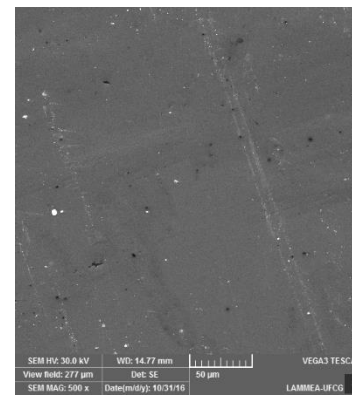
PP_P



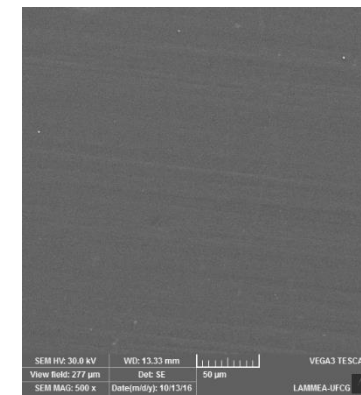
PP_{P8}

PP_{PT}PP_{PT}8PP_{PT}15PP_{PH}

0 SEMANAS

PP_{PH}8

8 SEMANAS

PP_{PH}15

15 SEMANAS

Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes não expostos e expostos por 8 e 15 semanas.

4.5 Propriedades Mecânicas

Os valores de resistência a tração dos filmes de PP não envelhecidos e envelhecidos estão apresentados na Figura 24. Observa-se que a resistência à tração do material não exposto não foi alterada com a adição dos fotoestabilizantes. Entretanto, quando adicionado o pigmento, houve um aumento nesse valor para o PP e PP contendo absorvedor de UV, sugerindo que o mesmo possa ter atuado como agente de nucleação, que é comum ocorrer no caso do polipropileno (Garbarczyk e Paukszta, 1985; Varga, 1995). Essa mesma tendência não foi observada para o filme contendo HALS.

O filme de PP não estabilizado apresentou redução na resistência tênsil em 6 e 8 semanas de exposição. Após 15 semanas, a fragilização foi tão intensa que não foi possível realizar os ensaios mecânicos pela impossibilidade de manipulação dos mesmos. Para os tempos de 2 e 4 semanas não se observou redução significativa. Os filmes contendo aditivos mostraram-se mais estáveis, com pequena redução na resistência em 8 semanas e uma redução mais drástica em 15 semanas. Essa tendência está consistente com a extensão da degradação química, avaliada pela presença dos grupos carbonila (Figura 18). Os filmes contendo pigmento e fotoestabilizantes, novamente, apresentaram desempenho superior, evidenciando uma combinação favorável de efeitos, enquanto que os filmes fotoestabilizados mantiveram-se estáveis. A presença apenas de pigmento no PP também levou a uma redução significativa na resistência após 15 semanas, impossibilitando a realização dos ensaios para esta condição.

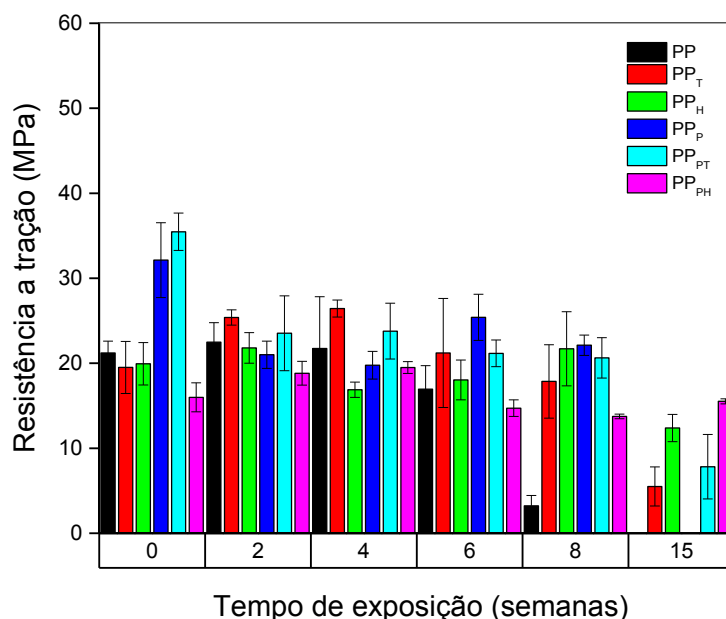


Figura 24 – Efeito da adição de aditivos fotoestabilizantes e pigmento nas propriedades de resistência a tração dos filmes de PP não envelhecidos e envelhecidos.

Com relação aos valores de alongamento na ruptura para os filmes não expostos, observou-se que com a adição de fotoestabilizantes não se obteve mudanças significativas, porém quando adicionado o pigmento os resultados se mostraram diferentes, houve uma redução no alongamento, exceto para a composição contendo HALS, isto pode estar associado a ação nucleante do pigmento, que teria resultado em maior cristalinidade. Estes dados estão apresentados na Figura 25.

O alongamento é considerado a propriedade mecânica mais sensível aos efeitos da degradação (Rabello e White, 1997) e os resultados da Figura 25 evidenciam isso. Para os filmes de PP expostos por 8 semanas houve uma redução significativa desses valores, exceto para os filmes contendo HALS e pigmento em que o alongamento mantém-se relativamente estável por até 15 semanas.

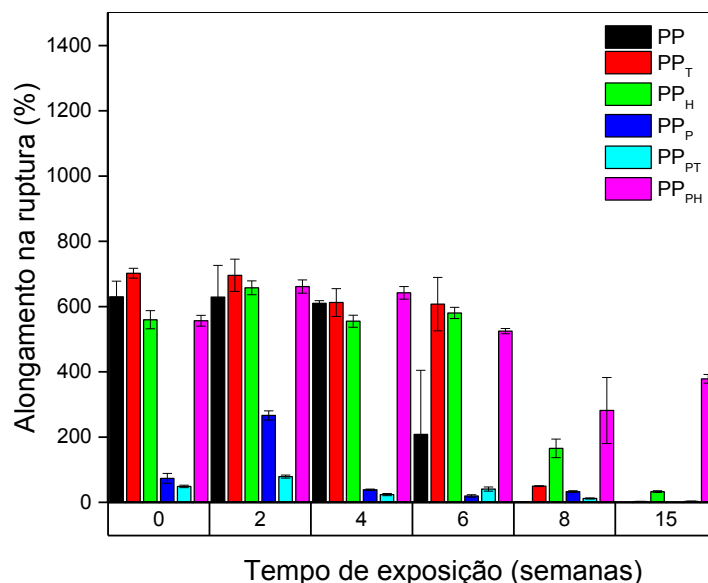


Figura 25 – Efeito da adição de aditivos fotoestabilizantes e pigmento nas propriedades de alongamento.

As informações obtidas através das técnicas utilizadas para avaliar os efeitos da fotodegradação de polipropileno pigmentado, revelam que o pigmento vermelho do tipo azo, não produziu efeitos significativos na degradação do polímero, este pode ter atuado estabilizando o material, e isto pode ter ocorrido por um mecanismo de conversão interna do colorante onde parte da radiação luminosa é absorvida pelo mesmo e transformada em forma de energia incapaz de causar a degradação do polímero. Esses efeitos foram melhores observados na composição contendo a combinação de pigmento e o fotoestabilizante do tipo HALS.

5 CONCLUSÕES

Este estudo propôs a verificação da fotodegradação de filmes de polipropileno pigmentado, na presença de dois fotoestabilizantes. As análises realizadas mostraram que a presença dos fotoestabilizantes afetou significativamente a degradação deste polímero, com menor extensão da degradação, porém o pigmento orgânico vermelho do tipo azo não produziu resultados expressivos na degradação.

Os filmes de PP aditivados com o absorvedor de luz apresentaram proteção à fotodegradação por até 8 semanas, após este período observou-se evidências da degradação do material, pelo aparecimento de bandas de carbonila detectadas por FTIR, através da técnica de UV-Vis, pelo desaparecimento das bandas de absorção características do aditivo, por meio das técnicas de MO e MEV foi possível observar mais evidências (fissuras) da degradação caracterizando o consumo do aditivo para este tempo de exposição. Já os filmes aditivados com HALS apresentaram proteção à fotodegradação por até 15 semanas de exposição, comprovando que este foi mais eficiente em sua função.

Os resultados de colorimetria indicaram alterações nas tonalidades em função da exposição. Para a escala RGB, a amostra que continha HALS apresentou menor alteração com o envelhecimento acelerado, corroborando com os dados de índice de carbonila. Para a escala HSL observou-se aumento nos valores de tonalidade (H) com o aumento do tempo de envelhecimento para todas as composições. Já com a adição do pigmento houve um decaimento destes valores e um aumento nos valores de S (saturação). Os valores de luminosidade não apresentaram alterações significativas com a adição do pigmento e com o aumento do tempo de exposição.

Com relação as propriedades mecânicas concluiu-se que a adição dos fotoestabilizantes não provocou alteração da resistência a tração, para aquelas amostras sem exposição. Porém quando adicionado o pigmento houve um aumento desta propriedade sugerindo que o mesmo tenha atuado como agente de nucleação, entretanto isto não foi observado para o filme contendo o fotoestabilizante HALS. Já os filmes contendo a combinação fotoestabilizantes/pigmento apresentaram desempenho superior, comprovando a eficiência da combinação de efeitos destes materiais.

Concluir que as análises realizadas para avaliar a fotodegradação do PP pigmentado na presença dos fotoestabilizantes (Tinuvin e Chimassorb 2020) mostraram que o pigmento foi eficiente em retardar a degradação do PP, em especial quando combinado com o fotoestabilizante HALS (Chimassorb 2020), conforme dados de índice de carbonila. Da mesma forma, apresentaram menor alteração nas tonalidades dos componentes de cor em função do envelhecimento acelerado; não se observou evidências da degradação superficial (MO e MEV) e os valores de resistência à tração e alongamento para esta composição apresentaram desempenho superior, indicando que esta combinação foi favorável na estabilização do PP exposto por períodos de até 15 semanas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar outras cores de pigmento, para que se tenha ideia da influência da cor na fotodegradação do material.
- Estudar a combinação entre os fotoestabilizantes absorvedor de UV (Tinuvin 326) e a amina estericamente bloqueada –HALS (Chimassorb2020).
- Fazer um estudo comparativo entre degradação natural e artificial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNELLI, J.; CHINELATTO, M. Degradação de polipropileno: aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização. **Polímeros**, v. 2, p. 27-31, 1992.

AHMADI, Z.; KISH, M. H.; FREEMAN, H.; KOTEK, R.; KATBAB, A. A. Photostability of isotactic polypropylene containing monoazo pigment. **Journal of applied polymer science**, v. 108, p. 2950-2957, 2008.

ALLEN, N. Photofading mechanisms of dyes in solution and polymer media. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 17, p. 61-71, 1987.

ALLEN, N. . Photofading and light stability of dyed and pigmented polymers. **Polymer degradation and stability**, v. 44, p. 357-374, 1994.

ALLEN, N. S. **Degradation and stabilisation of polyolefins**. Applied Science. , 1983. ISBN 085334194X.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; CORRALES, T.; CHILDS, A.; LIAUW, C. M.; CATALINA, F.; PEINADO, C.; MINIHAN, A.; ALDCROFT, D. Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview. **Polymer Degradation and Stability**, v. 61, p. 183-199, 1998.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; ORTEGA, A.; SANDOVAL, G.; LIAUW, C. M.; VERRAN, J.; STRATTON, J.; MCINTYRE, R. B. Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. **Polymer degradation and stability**, v. 85, p. 927-946, 2004.

ALLEN, N. S.; GARDETTE, J.-L.; LEMAIRE, J. Interaction between titanium dioxide pigments and hindered piperidine/anti-oxidant combinations in the photostabilisation of polypropylene. **Dyes and Pigments**, v. 3, p. 295-305, 1982.

ALLEN, N. S.; PADRON, A. C.; HENMAN, T. J. The Photo-Stabilisation of Polypropylene: a Review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 13, p. 31-76, 1985.

ALLEN, N. S.; PENA, J. M.; EDGE, M.; LIAUW, C. M. Behaviour of carbon black pigments as excited state quenchers in LDPE. **Polymer degradation and stability**, v. 67, p. 563-566, 2000.

AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUAN, Q.; YU, L.; PATRICK, C.; LEONG, K. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1015-1049, 2011.

BARANIEC-MAZUREK, I.; MIANOWSKI, A. Liquid fuel from waste polyolefins part I: Thermal and pressure degradation of waste polyolefins in tetralin as H-donor model system. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 284-292, 2010.

BEN HADJ SALAH, H.; BEN DALY, H.; DENAULT, J.; PERRIN, F. UV degradation of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 56, p. 469-478, 2016.

BOCCHINI, S.; MORLAT-THERIAS, S.; GARDETTE, J. L.; CAMINO, G. Influence of nanodispersed hydrotalcite on polypropylene photooxidation. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3473-3481, 2008.

BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.; MÉLO, T. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 127-139, 2011.

CARLSSON, D.; WILES, D. The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 14, p. 65-106, 1976.

CARLSSON, D. J.; GRATTAN, D. W.; SUPRUNCHUK, T.; WILES, D. M. The Photodegradation of Polypropylene. IV. UV Stabilizer Decomposition. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 22, p. 2217-2228, 1978.

CHANGQUING, J.; CHRISTENSEN, P. A.; EGERTON, T. A.; LAWSON, E. J.; WHITE, J. R. Rapid measurement of polymer photo-degradation by FTIR spectrometry of evolved carbon dioxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1086-1096, 2006.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 5, p. 169-186, 2006.

COLTRO, L.; BURATIN, A. E. P. Garrafas de PET para óleo comestível-avaliação da barreira à luz. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 206-211, 2004.

DE CARVALHO, G. M.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 98, 2007.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Artliber São Paulo, 2009. ISBN 858809844X.

DELPRAT, P.; GARDETTE, J. L. Analysis of Photooxidation of Polymer Materials by Photoacoustic Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy. **Polymer**, v. 4, p. 933-937, 1993.

EDENBAUM, J. **Plastics additives and modifiers handbook**. Van Nostrand Reinhold Company, 1992. ISBN 0442234503.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, p. 153, 2007.

GARBARCZYK, J.; PAUKSZTA, D. Influence of additives on the structure and properties of polymers. **Colloid and polymer science**, v. 263, p. 985-990, 1985.

GESENHUES, U.; HOCKEN, J. TiO₂ pigment structure and kinetics of PVC weathering. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 6, p. 80-87, 2000.

GIORDANO, J. B.; CAMPOS, E. J. S. D. C. Degradação em resinas poliméricas aplicadas na indústria têxtil. Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais. São Pedro- São Paulo 2000.

GIROIS, S.; AUDOUIN, L.; VERDU, J.; DELPRAT, P.; MAROT, G. Molecular Weight changes during the Photooxidation of Isotactic Polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 51, p. 125-132, 1996.

HAIDER, N.; KARLSSON, S. Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost. **Polymer degradation and stability**, v. 74, p. 103-112, 2001.

HENDRICKSON, L.; CONNOLE, K. B. Review of stabilization of polyolefin insulated conductors. Part I: theory and factors affecting stability. **Polymer Engineering & Science**, v. 35, p. 211-217, 1995.

HERBST, W.; HUNGER, K. **Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications 2nd**: VCH, Weinheim, Germany 1997.

HULME, A.; MILLS, N. J. The Analysis of Weathering Tests on Industrial Helmets Moulded from Coloured Polyethylene. **Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications**, v. 22, p. 285-303, 1994.

JAKAB, E.; OMASTOVÁ, M. Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 74, p. 204-214, 2005.

KARPICZ, R.; GULBINAS, V.; STANISHAUSKAITE, A.; UNDZENAS, A. Characterization of bisazo compounds employing ultrafast spectroscopy. **Chemical Physics**, v. 269, p. 357-366, 2001.

KAWANISHI, S.; SHIMIZU, Y.; SUGIMOTO, S. I.; SUZUKI, N. Irradiation effects of excimer laser radiation and electron beam on polypropylene and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer films. **Polymer**, v. 32, p. 979-983, 1991.

KIKKAWA, K. New developments in polymer photostabilization. **Polymer Degradation and stability**, v. 49, p. 135-143, 1995.

KUEHNI, R. G. **Color: An introduction to practice and principles**. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 1118533542.

LI, J.; MA, L.-Y.; XU, L. Transformation of benzophenone-type UV filters by chlorine: Kinetics, products identification and toxicity assessments. **Journal of hazardous materials**, v. 311, p. 263-272, 2016.

LOMBARDO, P. C. Influência de estabilizantes na degradação foto-oxidativa de filmes de compósitos de SWy-1/poli (óxido de etileno) Influence of stabilizers on photo-oxidative degradation of SWy-1/poly (ethylene oxide) composite films. **Polímeros**, v. 25, p. 101-108, 2015.

MAIA, D.; BALBINOT, L.; POPPI, R.; DE PAOLI, M. Effect of conducting carbon black on the photostabilization of injection molded poly (propylene-co-ethylene) containing TiO₂. **Polymer degradation and stability**, v. 82, p. 89-98, 2003.

MARINGER, L.; ROISER, L.; WALLNER, G.; NITSCHKE, D.; BUCHBERGER, W. The role of quinoid derivatives in the UV-initiated synergistic interaction mechanism of HALS and phenolic antioxidants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 131, p. 91-97, 2016.

MARNEY, D.; RUSSELL, L.; STARK, T. The influence of an N-alkoxy HALS on the decomposition of a brominated fire retardant in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 714-722, 2008.

MENA, R. L. **Influência da deposição de filmes finos organossilicones na fotodegradação do polipropileno**. 2013. 93f. Mestrado (Mestrado em ciência dos materiais). Programa de Pós graduação em ciência dos materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba.

MOURA, J.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.; GRIFFITHS, J. The effect of additives on the photostability of dyed polymers. **Dyes and Pigments**, v. 33, p. 173-196, 1997.

NASSAU, K. **Color for science, art and technology**. Elsevier, 1997. ISBN 0080529372.

OSAWA, Z. Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 20, p. 203-236, 1988.

PARRONDO; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; LIAUW, C. M.; FONTÁN, E.; CORRALES, T. Additive interactions in the stabilization of film grade high-density polyethylene. Part I: Stabilization and influence of zinc stearate during melt processing. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 8, p. 75-89, 2002.

PEÑA, J.; ALLEN, N.; EDGE, M.; LIAUW, C.; VALANGE, B. Studies of synergism between carbon black and stabilisers in LDPE photodegradation. **Polymer degradation and stability**, v. 72, p. 259-270, 2001.

POVACZ, M.; WALLNER, G.; LANG, R. Black-pigmented polypropylene materials for solar thermal absorbers—Effect of carbon black concentration on morphology and performance properties. **Solar Energy**, v. 110, p. 420-426, 2014.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. Artliber, 2000. ISBN 8588098016.

RABELLO, M.; WHITE, J. Photodegradation of talc-filled polypropylene. **Polymer Composites**, v. 17, p. 691-704, 1996.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Crystallization and Melting Behaviour of Photodegraded Polypropylene. 1. Chemi-Crystallization. **Polymer**, v. 38, p. 6379-6387, 1997.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. The Role of Physical Structure and Morphology on the Photodegradation Behaviour of Polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, p. 55-73, 1997.

RAMOS FILHO, F. G.; MÉLO, T. J. A.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 383-392, 2005.

RICHAUD, E.; FAYOLLE, B.; VERDU, J. Polypropylene stabilization by hindered phenols–Kinetic aspects. **Polymer degradation and stability**, v. 96, p. 1-11, 2011.

ROUILLON, C.; BUSSIERE, P. O.; DESNOUX, E.; COLLIN, S.; VIAL, C.; THERIAS, S.; GARDETTE, J. L. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p. 200-208, Jun 2016.

SANTOS, A.; AGNELLI, J.; TREVISAN, D.; MANRICH, S. Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p. 441-447, 2002.

SARKER, M.; BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H. Adsorption of benzotriazole and benzimidazole from water over a Co-based metal azolate framework MAF-5 (Co). **Journal of hazardous materials**, v. 324, p. 131-138, 2017.

SARON, C. **Efeitos de sistemas colorantes-estabilizantes sobre o comportamento degradativo do policarbonato**. 2005. 181f. Doutorado (Doutorado em Química). Programa de pós graduação em química, Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP, Campinas-SP.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v. 29, p. 124, 2006.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I.; ZULLI, F.; GIORDANO, M. Influence of diazo pigment on polycarbonate photodegradation. **Journal of applied polymer science**, v. 107, p. 1071-1079, 2008.

saudeesegurancadotrabalho.wordpress.com Acesso em: 2016. <Disponível em: <https://saudeesegurancadotrabalho.wordpress.com/2014/12/12/radiacao-parte-2-radiacao-nao-ionizante/>. >

SAW, L. T.; RAHIM, N. A. A.; VIET, C. X. Processing degradation of polypropylene-ethylene copolymer-kaolin composites by a twin-screw extruder. **Polymer Degradation and Stability**, v. 111, p. 32-37, 2015.

SCOPONI, M.; CIMMINO, S.; KACI, M. Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications. **Polymer**, v. 41, p. 7969-7980, 2000.

SCOPONI, M.; POLO, E.; PRADELLA, F.; BERTOLASI, V.; CARASSITI, V.; GOBERTI, P. Crystal structure and spectroscopic analysis of melamine hydrobromide. Evidence for iso-melamine cations and charge-transfer complexes in the solid state. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, p. 1127-1132, 1992.

SCOTT, G. Initiation processes in polymer degradation. **Polymer degradation and stability**, v. 48, p. 315-324, 1995.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 561-584, 2008.

TOCHÁČEK, J.; VRÁTNÍČKOVÁ, Z. Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers. **Polymer Testing**, v. 36, p. 82-87, 2014.

VAILLANT, D.; LACOSTE, J.; LEMAIRE, J. Stabilization of isotactic polypropylene. Problems bound to the interactions of stabilizers with pigments and fillers. **Journal of applied polymer science**, v. 65, p. 609-615, 1997.

VALADEZ-GONZALEZ, A.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test. **Polymer degradation and stability**, v. 83, p. 139-148, 2004.

VARGA, J. Crystallization, melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene. In: KARGER-KOCSIS (Ed.). **Polypropylene: Structure, blends and composites**, v.1, 1995. p.56-115.

VIEIRA; ARCE;, R.-D.; AB, M. Stability of oils heated by microwave: UV-spectrophotometric evaluation. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 18, p. 433-437, 1998.

WHITE, J. R.; SHYICHUK, A. V.; TURTON, T. J.; SYROTYNKA, I. D. Effect of stabilizer and pigment on photodegradation of polypropylene as revealed by macromolecule scission and crosslinking measurements. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1755-1760, Aug 2006.

ZAIKOV, G. E.; POLISHCHUK, A. Y. New aspects of the problem of the ageing and stabilisation of polymers. **Russian Chemical Reviews**, v. 62, p. 603-623, 1993.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**. John Wiley & Sons, 2003. ISBN 3906390233.

ZWEIFEL, H. **Plastics Additives Handbook**. Munich: Hanser, 2001.

ANEXO



Ficha técnica

Revisión 12 (Abril/15)

Polipropileno H 301

Subfamilia:
Homopolímero

Descripción:
El H 301 es un polipropileno de índice de fluidez intermedio, con distribución normal de pesos moleculares y aditivos para uso general. Apto para procesos de moldeo por inyección y extrusión de fibras. Tiene excelente procesabilidad con buena estabilidad del fundido, buen equilibrio rigidez/impacto y baja transferencia de olor y sabor.

Aplicaciones:
Artículos para el hogar, tapas con lacre o articulación (*flip-top*), tapas moldeadas por inyección para uso general.

Proceso:
Moldeo por inyección

Propiedades de control:

	Método ASTM	Unidad	Valor
Índice de fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	10

Propiedades típicas^a:

	Método ASTM	Unidad	Valor
Densidad	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de flexión, secante al 1%	D 790	MPa	1350
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia	D 638	MPa	34
Elongación en el punto de fluencia	D 638	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	98
Resistencia al impacto Izod a 23 °C	D 256	J/m	25
Temperatura de deflexión térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	103
Temperatura de deflexión térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	53
Temperatura de ablandamiento Vicat a 10 N	D 1525	°C	153

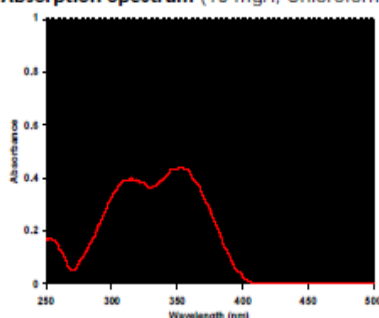
a) Pruebas en muestra moldeada por inyección según la norma ASTM D 4101

Observaciones finales:

1. Esta resina cumple la regulación para polímeros de olefinas del capítulo 177.1520 del CFR 21 de la Food and Drug Administration (FDA), vigente a la fecha de publicación de esta especificación. Los aditivos usados están aprobados por la regulación correspondiente de la FDA.
2. La información de este documento se suministra de buena fe e indica valores típicos obtenidos en nuestros laboratorios y no debe ser considerada como absoluta ni constituye ninguna garantía. Solo las propiedades y valores que constan en el certificado de calidad constituyen la garantía del producto.
3. En algunas aplicaciones, Braskem ha desarrollado resinas a medida para cumplir requisitos específicos.
4. En caso de dudas sobre el uso o para discutir otras aplicaciones, contactar al área de servicios técnicos de Braskem.
5. Para obtener información acerca de seguridad, manipulación, protección individual, primeros auxilios y eliminación de residuos, consultar la Ficha de datos de seguridad de productos químicos (FDS/SDS). Registro CAS n.º: 9003-07-0.
6. Los valores que constan en este documento pueden cambiar sin previa comunicación de Braskem.
7. Braskem no recomienda el uso de este producto para la fabricación de envases, piezas o cualquier otro tipo de producto usado para almacenar o estar en contacto con soluciones parenterales, o que tengan contacto con el interior del cuerpo humano.
8. Esta resina no contiene la sustancia Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) en su composición.

Physical Properties	
Melting Range	138-141°C
Flashpoint	238°C DIN 51584
Specific Gravity (20°C)	1.32 g/cm ³
Vapor Pressure (20°C)	7.5 E-7 Pa
Bulk density	130-220 g/l
Solubility (20°C)	% w/w
Acetone	1
Chloroform	11
Ethanol	-
Ethyl acetate	2
n-Hexane	1
Methanol	0.1
Methylene chloride	9
Toluene	-
Volatility (pur substance; TGA-data, heating rate 20°C/min in air)	
Temperature (°C)	% weight loss
125	0.3
150	0.4
175	0.5
200	1.0
225	3.5
250	12.1
275	35.1

Absorption Spectrum (10 mg/l, Chloroform)



TINUVIN 326 exhibits strong absorbance in the 300-400 nm region and minimal absorption in the visible region (> 400 nm) of the spectrum. The absorption maxima are at 312 nm and 353 nm ($\epsilon = 15600$ l/mol·cm) in chloroform solution.

Handling & Safety

In accordance with good industrial practice, handle with care and avoid unnecessary personal contact. Avoid continuous or repetitive breathing of dust. Use only with adequate ventilation. Prevent contamination of the environment. Avoid dust formation and ignition sources. For more detailed information please refer to the material safety data sheet.

Registration


TINUVIN 326 is listed on the following inventories:

Australia:	AICS	Canada:	DSL	China:	First Import
Europe:	EINECS	Japan:	MITI	Korea:	ECL
Philippines:	PICCS	USA:	TSCA		

TINUVIN 326 is approved in many countries for use in food contact applications. For detailed information refer to our Positive List or contact your local sales office.

IMPORTANT:

The following supercedes Buyer's documents: **SELLERS MAKE NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.** No statement herein is to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strike liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab-work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended, for uses for which implantation within the human body is intended.

Technical Information	Plastic Additives	 BASF The Chemical Company
TI/EVF 1029 e November 2010	Page 1 of 3	

® = registered Trademark of Ciba Holding Inc.

Chimassorb[®] 2020

Block oligomeric hindered amine light stabilizer

Characterization

Chimassorb 2020 is a high molecular weight hindered amine light stabilizer (HALS). It shows excellent polymer compatibility and high extraction resistance.

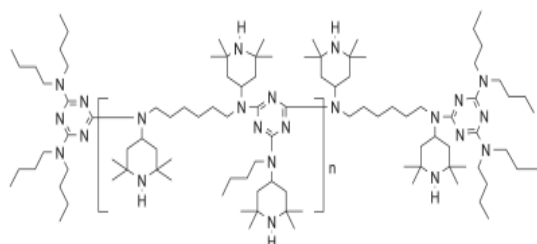
One of the unique features of Chimassorb 2020 is a very narrow molecular weight distribution, resulting in a consistent performance in use and processing.

Chimassorb 2020 combines the typical benefits of a variety of high molecular weight HALS. It provides superior light/thermal stability to polymers and improved ancillary properties like improved polymer processing.

Chemical name 1,6-Hexanediamine, N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-polymer with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, reaction products with N-butyl-1-butanamine and N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamine

CAS number 192268-64-7

Structure Chimassorb 2020



Molecular weight 2600–3400 g/mol

Applications Chimassorb 2020 is a highly effective light stabilizer for polyolefins (PP, PE), olefin copolymers such as EVA as well as blends of polypropylene with elastomers.

In addition, in certain instances Chimassorb 2020 is highly effective in polyacetals, polyamides, polyurethanes, flexible and rigid PVC, as well as PVC blends and in certain styrenic elastomer and specialty adhesive applications.

Features/benefits Chimassorb 2020 offers an optimal combination of exceptional levels of UV- and long-term thermal stability, and ancillary properties such as minimal pigment interaction and improved melt flow control. It provides excellent UV stability to PP fibers, PP tapes, PE films, thick articles of PP and PE. Furthermore, it imparts unique long-term thermal protection to PP filled articles and carbon black filled systems. Chimassorb 2020 is highly effective as a long-term thermal stabilizer in thin and thick articles and shows high extraction resistance.

Product forms Code: Chimassorb 2020 FDL
Appearance: slightly yellow granules

Guidelines for use

Fibers:	UV and thermal stabilization of PP	0.1–1.4 %
Tapes:	UV and thermal stabilization of PP and HDPE	0.1–0.8 %
Thick sections*:	UV and thermal stabilization of PP, HDPE, LDPE and LLDPE	0.05–1.0 %
Films*:	UV and thermal stabilization of LDPE, LLDPE, EVA and EBA	0.1–1.0 %

* The presence of a UV absorber (e. g. Tinuvin® 326/328 or Chimassorb 81) is recommended for unpigmented or slightly pigmented articles or to improve the light fastness of certain organic pigments.

Physical properties

Melting range	120–150 °C
Flashpoint	not tested
Specific gravity (20 °C)	1.01 g/cm ³
Vapor pressure (20 °C)	7 E-10 Pa (extrapolated)

Solubility (20 °C)	% w/w
Water	< 0.0001
n-Hexane	> 50
Tetrahydrofuran	> 15
Dichloromethane	> 15
Ethanol/Water 95/5	> 2.5
n-Octanol	> 1.0
Isopropanol	> 0.2

Volatility	Pure substance; TGA-data,
Weight loss %	heating rate 10 °C/min in air
	Temperature °C
0.7	250
0.8	275
1.1	300
1.7	325
3.6	350

Handling & Safety Chimassorb 2020 requires no special safety measures, provided the usual precautions for handling chemicals are observed.

Avoid dust formation and ignition sources. For more detailed information please refer to the material safety data sheet.

Note

The descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith, and are based on BASF's current knowledge and experience. They are provided for guidance only, and do not constitute the agreed contractual quality of the product or a part of BASF's terms and conditions of sale. Because many factors may affect processing or application/use of the product, BASF recommends that the reader carry out its own investigations and tests to determine the suitability of a product for its particular purpose prior to use. It is the responsibility of the recipient of product to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed. No warranties of any kind, either expressed or implied, including, but not limited to, warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, are made regarding products described or designs, data or information set forth herein, or that the products, descriptions, designs, data or information may be used without infringing the intellectual property rights of others. Any descriptions, designs, data and information given in this publication may change without prior information. The descriptions, designs, data and information furnished by BASF hereunder are given gratis and BASF assumes no obligation or liability for the descriptions, designs, data or information given or results obtained, all such being given and accepted at the reader's risk.

November 2010

Technical Information	Plastic Additives	 BASF The Chemical Company
Tl/EVN 1068 e October 2010	Page 1 of 3	

© - registered Trademark of Ciba Inc.

Irgalite® Red 2BSP

Chemical type	Azo 2B-Toner (Sr)
CI Constitution No	15865:3
CI Generic Name	Pigment Red 48:3



full shade over white
(0.1 % in HDPE)

full shade over black
(0.1 % in HDPE)

1/3 ISD in HDPE

L*	47.00	41.90	55.80
C*	64.80	48.80	53.10
h	29.80	29.10	11.40
a	56.23	42.64	52.05
b	32.20	23.73	10.50

Plastics-specific remarks

A versatile cost effective mid-shad red offering good heat stability. The standard strontium 2B-toner for the plastics industry including the PP fibres applications. Low-warping in HDPE. Widely applicable in PVC, especially for cable use

Application suitability

Recommended:
PVC
PVC/Rigid-PVC
PVC/Plasticized-PVC
Polyolefins
Polyolefins/PP
Polyolefins/HDPE
Polyolefins/LDPE/LLDPE
Other Polymers–Elastomers/Rubber

Potentially suitable:
Styrenics
Styrenics/ABS
Styrenics/General Purpose PS (GPPS)
Other Polymers–Elastomers
Other Polymers–Elastomers/PUR Coating

T/ENV 1068 e October 2010

Page 2 of 3

Irgalite Red 2BSP

Depth of shade

1/3 ISD % at 1 % TiO ₂ in PVC	0.14
1/3 ISD % at 1 % TiO ₂ in PO	0.20
1/3 ISD % at 1 % TiO ₂ in PS	–

Resistance properties in flexible PVC

	Reduction	Full shade
% Concentration	0.2 colored pigment	0.1 colored pigment
% Concentration	2.0 TiO ₂	– TiO ₂
Heat resistance	5	5
Light fastness	5–6	6
Migration	5	5
Weather fastness (2000 h)	1	2

Resistance properties in polyolefin

	Reduction	Full shade
Warping in HDPE (Plate test)		low
Warping in HDPE (Disc test)		–
	Reduction	Full shade
% Concentration	0.1 colored pigment	0.1 colored pigment
% Concentration	1.0 TiO ₂	– TiO ₂
Heat resistance	260	240
Light fastness	4	6
Weather fastness (3000 h)	–	–

Resistance properties in PS

	Reduction	Full shade
% Colorant concentration	0.2	0.2
% TiO ₂	1.0	–
Heat resistance	250	220
Migration	5	5
Light fastness	6–7	6–7

Resistance properties in ABS

	Reduction	Full shade
% Colorant concentration	0.2	0.2
% TiO ₂	1.0	–
Heat resistance	260	240
Migration	5	5
Light fastness	4	6–7

Physical data

(based on actual Master Standard)

Bulk density	0.167 kg/l
Bulk volume	5.975 l/kg
DOP-absorption	57.0 g/100 g
Oil absorption	55 g/100 g
Specific gravity	1.82 g/cm ³
Specific surface	33.9 m ² /g

T/ENV 1068 e October 2010

Page 3 of 3

Irgalite Red 2BSP

Solvent resistance data

Acetone	3–4
Butanol	3–4
Butylacetate	3–4
Cyclohexanone	3–4
Dibutyl phthalate	3–4
Diethyleneglycol	1
Dimethylacetamide	1
Dimethylacetamide, 45 °C	1
Dimethylacetamide/water 1 : 1	3
Dimethylacetamide/water 1 : 1.45	1
Dimethylacetamide/water 2 : 1	3
Dimethylacetamide/water 2 : 1.45	1
Dimethylacetamide/water 3 : 1	1–2
Dimethylacetamide/water 3 : 1.45	1
Dimethylformamide	1
Dimethylformamide, 45 °C	1
Dimethylformamide/MEK	2–3
Dimethylformamide/water 1 : 3	4
Dimethylformamide/water 1 : 3.45	3
Dioctyladipate	3–4
Dioctylphthalate	3–4
Ethanol	3–4
Ethylacetate	4
Ethylacetate/Toluene/Butanol	3–4
Ethylglycol	3
Methylethylketone	3–4
Methylisobutylketone	3–4
Naphtha, painter's naphtha	3–4
Toluene	4
Trichloroethylene	3–4
Water	5
Water, 45 °C	4–5
White spirit (boil.r. 80/110)	4
Xylene	3–4

Legislation is continually updated and amended. Consequently, in order to ensure that our customers receive the most up to date and accurate product safety information we ask that you contact your local sales organisation (representative) for all matters relating to product safety (registration status, compliance with legislation, food contact approvals etc). They will then forward your request to the appropriate department.

Note

The descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith, and are based on BASF's current knowledge and experience. They are provided for guidance only, and do not constitute the agreed contractual quality of the product or a part of BASF's terms and conditions of sale. Because many factors may affect processing or application/use of the product, BASF recommends that the reader carry out its own investigations and tests to determine the suitability of a product for its particular purpose prior to use. It is the responsibility of the recipient of product to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed. No warranties of any kind, either expressed or implied, including, but not limited to, warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, are made regarding products described or designs, data or information set forth herein, or that the products, descriptions, designs, data or information may be used without infringing the intellectual property rights of others. Any descriptions, designs, data and information given in this publication may change without prior information. The descriptions, designs, data and information furnished by BASF hereunder are given gratis and BASF assumes no obligation or liability for the descriptions, designs, data or information given or results obtained, all such being given and accepted at the reader's risk.

October 2010

BASF Schweiz AG
Performance Chemicals/Plastic Additives
Klybeckstrasse 141
4057 Basel, Switzerland