AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL GERADO POR TINTAS GRÁFICAS CURADAS
POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA OU FEIXE DE ELÉTRONS EM MATERIAIS PARA
EMBALAGENS PLÁSTICAS CONVENCIONAIS OU BIODEGRADÁVEIS PÓS-CONSUMO**

Marcelo Augusto Gonçalves Bardi

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Luci Diva Brocardo Machado**

**São Paulo
2014**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL GERADO POR TINTAS GRÁFICAS CURADAS
POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA OU FEIXE DE ELÉTRONS EM MATERIAIS PARA
EMBALAGENS PLÁSTICAS CONVENCIONAIS OU BIODEGRADÁVEIS PÓS-CONSUMO**

Marcelo Augusto Gonçalves Bardi

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Luci Diva Brocardo Machado**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

DEDICO...

aos meus pais Sergio e Ana Lucia, que com muita estima sempre apoiaram os
caminhos aos quais o mundo me levaria.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Luci Diva Brocardo Machado, orientadora e conselheira, pelo companheirismo, e ensinamentos. Certamente, sempre levarei, por onde andar, suas palavras de incentivo e seu exemplo acadêmico e de vida;

Ao Prof. Dr. Rafael Auras, orientador e amigo, por acolher-me durante um ano na *School of Packaging* da *Michigan State University*. Espelhar-me-ei sempre em sua dedicação e determinação para com a ciência;

Ao Sr. Marcos Silveira, diretor técnico da empresa Flint Ink do Brasil Ltda., por acreditar neste trabalho e oferecer a infraestrutura necessária para a preparação das formulações dos revestimentos empregados neste trabalho, bem como à equipe por ele liderada;

À Sra. Dirce Jacomo, assessora técnica na empresa Corn Products International, por ceder gentilmente o substrato biodegradável Ecobras® utilizado neste projeto;

À Prof^a. Dra. Isolda Costa (IPEN/USP), por permitir o uso da câmara de envelhecimento acelerado;

Aos engenheiros Carlos Gaia de Oliveira e Elizabeth S. R. Somessari, operadores do acelerador de elétrons do CTR-IPEN, por todo o apoio e disponibilidade para irradiação das amostras por feixe de elétrons;

Aos então alunos de Iniciação Científica Mara de Mello Leite Munhoz, Henrique Alves de Oliveira, Gabriel Vieira Toledo Leme, Joacir Veronezi Gonçalves da Costa e Alex Correa dos Santos, e hoje grandes amigos, que tanto colaboraram para este projeto;

Aos técnicos Abner Cabral Neto, da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie (SP) e Flavia Rodrigues de Oliveira Silva (CCTM-IPEN), pelas horas dispensadas no auxílio para coleta das micrografias MEV;

À Dra. Celina Lopes Duarte, do Laboratório de Caracterização de Compostos Orgânicos do CTR-IPEN, e à Dra. Duclerc Fernandes Parra, do CQMA-IPEN, por cederem gentilmente espectrofotômetros de absorção da região do infravermelho;

À MSc. Célia Marina Napolitano e ao Eng. Salomão Alves de Medeiros, do Laboratório de Dosimetria de Altas Doses de Radiação do CTR-IPEN, pelas análises UV-Vis e dosimetria do acelerador de elétrons;

Ao Sr. Dave Freville, do *Plant Science Building* da MSU, pelo uso das instalações de estufas para crescimento de plantas;

Aos Gerentes do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN, Dra. Margarida Mizue Hamada e Dr. Wilson Aparecido Parejo Calvo pelo apoio e incentivo; ao Sr. Marcos Cardoso da Silva e à Sra. Cláudia Regina Nolla, por todo auxílio e apoio técnico-administrativo;

À equipe da Gerência de Ensino do IPEN: Sr. Roberto Frajndlich, Sr. Fernando José Firmino Moreira, Sra. Ana Claudia Martinelli Feher, Sra. Magali Barbieri Silva, Sra. Ana Maria Pimentel Maiorino e Sra. Ilze Cristina Puglia, pelo suporte;

À Comissão de Pós-Graduação do IPEN-USP, por todo o apoio;

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e ao Programa Ciência sem Fronteiras, pelas bolsas de estudos;

Aos amigos da *School of Packaging* da *Michigan State University*: Susan Selke, Sherrie Lenneman, Ning Gong, Edgar Castro Aguirre, Rodolfo Lopez-Gonzalez, Rijosh John Cheruvathur, Tanatorn Tongsumrith, Hayati Samsudin, Saleh Al-Ghamdi, Tuan Nguyen e Mehran Ghasemlou;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio financeiro (Processo nº. 2010/02631-0);

À Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo, pelo apoio à participação de evento no exterior;

Aos amigos do IPEN: Mavíael José da Silva, Lucio Cesar Severiano, Márcia Almeida Ribeiro, Erica Gauglitz, Amanda Cristina Ramos Koike, Yasko Kodama, Fernando Codelo Nascimento, Carla Daruich de Souza, Flávio Thihara Rodrigues, Rodrigo Kirita, Diego Vergaças, Clécia de Moura Souza, Beatriz Ribeiro Nogueira e Luana dos Santos Andrade;

À Família Machado: Luci, Rômulo, Tariana e Tiago, pelo acolhimento durante estes cinco anos. Claro que também agradeço ao Spyke e aos membros felinos;

À Lis, pelo amor, apoio e paciência durante o longo período de realização desta tese, e por me esperar...

A todos que direta ou indiretamente colaborarm para a execução deste trabalho,

AGRADEÇO

"Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?"

Fernando Pessoa

In: PESSOA, Fernando. **Livro do Desassossego**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Brasiliense, 1984.

AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL GERADO POR TINTAS GRÁFICAS CURADAS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA OU FEIXE DE ELÉTRONS EM MATERIAIS PARA EMBALAGENS PLÁSTICAS CONVENCIONAIS OU BIODEGRADÁVEIS PÓS-CONSUMO

MARCELO AUGUSTO GONÇALVES BARDI

RESUMO

O alto nível de poluição gerado pelo descarte inadequado de materiais poliméricos vem motivando pesquisas por sistemas e técnicas ambientalmente corretos, tais como a aplicação de polímeros biodegradáveis e a substituição dos sistemas de pintura à base de solventes por aqueles com alto teor de sólidos, à base de água ou, praticamente isentos de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e curáveis por radiação. Todavia, os revestimentos poliméricos curados são insolúveis e infusíveis, aumentando o grau de complexidade do seu reprocessamento, da sua reciclagem e da degradação desejável. Assim, este trabalho apresenta, como objeto de contribuição científica, a obtenção de tintas modificadas com agentes pró-degradantes, curadas por reações químicas induzidas por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons (UV/EB), para impressão em embalagens plásticas, biodegradáveis ou não, para produtos de baixa vida útil. Foram estudadas combinações de seis revestimentos, sendo um verniz não pigmentado e cinco tintas nas cores amarela, azul, branca, preta e vermelha; três agentes pró-degradantes (estearatos de cobalto, cério e manganês), cinco substratos poliméricos (Ecobras®, polietileno de baixa densidade e suas respectivas modificações com os agentes pró-degradantes). Os revestimentos foram aplicados nos substratos e curados por radiação UV ou EB, resultando em 180 amostras. Estes materiais foram, então, expostos ao envelhecimento acelerado em câmara tipo “QUV” e à compostagem em ambiente natural. De

modo a se compreender o efeito dos revestimentos poliméricos no processo de degradação das amostras, foram selecionadas aquelas com valores extremos de grau de conversão, a saber: amarela e preta, as quais foram expostas à compostagem em ambiente controlado via respirometria, reduzindo de 180 para 16 o número de amostras. O composto orgânico gerado pelo processo de biodegradação foi analisado por testes de ecotoxicidade. Foi observado que a camada de revestimento atua como barreira que inibe a degradação do plástico quando exposto às intempéries. Adicionalmente, constatou-se que quanto maior o grau de conversão das formulações pigmentadas pastosas em sólidas durante a cura por radiação ultravioleta, maior foi sua mineralização em ambiente de compostagem. As amostras curadas por *EB* apresentaram menor taxa de biodegradação do que as curadas por UV. Isso se deu em virtude da rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméticas, geradas na cura por *EB*. A adição dos agentes pró-degradantes promoveu uma aceleração no processo de degradação, ocasionando, inclusive, a migração do íon metálico para o meio, porém sem afetar a qualidade do meio de compostagem.

ASSESSMENT OF ENVIRONMENTAL IMPACT OF ULTRAVIOLET RADIATION OR ELECTRON BEAM CURED PRINT INKS ON PLASTIC PACKAGING MATERIALS

MARCELO AUGUSTO GONÇALVES BARDI

ABSTRACT

The high level of pollution generated by the inadequate disposal of polymeric materials has motivated the search for environmentally friendly systems and techniques such as the application of biodegradable polymers and the replacement of the solvent-based paint systems by those with high solids content, based water or cured by radiation, practically free of volatile organic compounds. However, the cured polymer coatings are neither soluble nor molten, increasing the complexity of the reprocessing, recycling and degradation. Thus, this work aimed to develop print inks modified with pro-degrading agents, cured by ultraviolet radiation or electron beam, for printing or decoration in plastic packaging products of short lifetime, which are biodegradable or not. Six coatings (varnish and inks in five colors: yellow, blue, white, black and red), three pro-degrading agents (cobalt stearate, cerium stearate and manganese stearate), five polymeric substrates (Ecobras®, low density polyethylene and its respective modifications with pro-degrading agents). The coatings were applied to the substrates and cured by ultraviolet radiation or electron beam, resulting in 180 samples. These materials were then exposed to accelerated aging chamber, type "QUV", and composting in natural environment. In order to assess the effects of the polymer coatings on the degradation process of the specimens, only the yellow and black samples were exposed to a controlled composting environment via respirometry, reducing to 16 the number of samples. The organic compound generated by the biodegradation process was analyzed by the ecotoxicity tests. It was observed that the coating

layer acted as a barrier that inhibits degradation of the plastic when exposed to weathering. The addition of pro-degrading agents promoted acceleration in the degradation process, promoting the migration of the metal ion to the medium without affecting the final quality of the organic compost.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	33
2 OBJETIVOS	35
3 REVISÃO DA LITERATURA	36
3.1 Radiação	36
3.1.1 Radiação ionizante	37
3.1.2 Radiações não-ionizantes	38
3.1.3 Efeitos da radiação na matéria	40
3.1.4 Aplicações industriais da radiação.....	41
3.2 Tecnologia de cura por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons (tecnologia UV/EB)	42
3.2.1 Formação de filmes poliméricos por reações químicas – cura.....	43
3.2.2 Composição das formulações curáveis por radiação	44
3.2.3 Parâmetros inibidores da reação de cura por radiação UV/EB	48
3.2.4 Materiais curados por radiação UV/EB versus materiais curados termicamente	49
3.2.5 Vantagens, desvantagens e aplicações da tecnologia UV/EB	50
3.3 Degradação de materiais poliméricos	51
3.3.1 Degradação abiótica vs. Degradação biótica	57
3.3.1.1 Degradação por radiação ultravioleta – abiótica	59
3.3.1.2 Biodegradação de polímeros – biótica.....	61
3.3.2 Fatores inibidores e catalisadores da degradação em polímeros ...	67
3.3.2.1 Polímeros biodegradáveis	67
3.3.2.2 Aditivos catalisadores da fotodegradação	68
3.3.3 Mecanismos de reações de degradação polimérica	69
3.4 Contextualização do presente tema de estudo	72
3.5 Originalidade	76
4 MATERIAIS E MÉTODOS	77

4.1 Materiais	78
4.1.1 Componentes dos revestimentos poliméricos formulados	78
4.1.1.1 Resina epóxi acrilada	79
4.1.1.2 Monômero trimeilolpropano triacrilato.....	80
4.1.1.3 Talco	80
4.1.1.4 Silicone	82
4.1.1.5 Fotoiniciador.....	83
4.1.1.6 Estabilizante UV	86
4.1.1.7 Cera PE/PTFE	87
4.1.1.8 Pigmento amarelo	88
4.1.1.9 Pigmento vermelho	89
4.1.1.10 Pigmento azul	90
4.1.1.11 Pigmento preto.....	91
4.1.1.12 Pigmento branco	92
4.1.2 Substratos poliméricos	94
4.1.2.1 Polietileno de baixa densidade	94
4.1.2.2 Ecobras®	95
4.1.3 Aditivos pró-degradantes.....	96
4.1.3.1 Estearato de cobalto	96
4.1.3.2 Estearato de cério	97
4.1.3.3 d2w®.....	97
4.1.4 Nomenclatura das formulações	97
4.1.5 Formulações das tintas estudadas	99
4.2 Metodologia	102
4.2.1 Técnicas de análise e caracterização	105
4.2.1.1 Termogravimetria (TG)	105
4.2.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	106
4.2.1.3 Fotocalorimetria exploratória diferencial (foto-DSC)	107
4.2.1.4 Espectrofotometria de absorção UV-Vis.....	109
4.2.1.5 Colorimetria.....	110
4.2.1.6 Medidas de brilho	112
4.2.1.7 Medidas de dureza – pêndulo König	113
4.2.1.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	114

4.2.1.9	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	115
4.2.1.10	Microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (MEV-EDS)	117
4.2.2	Preparação das formulações de revestimento	118
4.2.3	Preparação dos substratos poliméricos	118
4.2.4	Método de aplicação da camada de revestimento	119
4.2.5	Cura das formulações por radiação ultravioleta	120
4.2.5.1	Análise preliminar das condições de cura	120
4.2.5.2	Cura UV dos revestimentos em substrato poliméricos	121
4.2.6	Cura das formulações por feixe de elétrons	121
4.2.6.1	Análise preliminar das condições de cura	122
4.2.6.2	Cura EB dos revestimentos em substrato poliméricos	126
4.2.7	Envelhecimento acelerado por radiação UV	126
4.2.8	Degradação em ambiente real de compostagem	127
4.2.8.1	Caracterização da pilha de composto orgânico	127
4.2.8.2	Preparação das amostras para compostagem	131
4.2.9	Biodegradação em ambiente laboratorial de compostagem	134
4.2.9.1	Mineralização	140
4.2.9.2	Avaliação da ecotoxicidade	140
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	144
5.1	Caracterização das matérias-primas	144
5.1.1	Componentes dos revestimentos	144
5.1.2	Substratos poliméricos	150
5.1.3	Aditivos pró-degradantes	152
5.2	Avaliação do processo de cura	154
5.2.1	Fotocalorimetria	155
5.2.2	Condições experimentais de cura por UV	163
5.2.2.1	Colorimetria e brilho	164
5.2.2.2	Dureza	167
5.2.3	Condições experimentais de cura por EB	169
5.2.3.1	Colorimetria e brilho	169
5.2.3.2	Dureza	172
5.3	Envelhecimento acelerado em câmara tipo QUV	173
5.3.1	Comportamento das amostras curadas por radiação UV	174

5.3.1.1 Efeito dos pigmentos	187
5.3.1.2 Efeito dos agentes pró-degradantes nos revestimentos	189
5.3.1.3 Efeito do substrato	190
5.3.2 Comportamento das amostras curadas por EB	193
5.4 Compostagem	206
5.4.1 Compostagem em ambiente natural	206
5.4.1.1 Comportamento das amostras curadas por UV	206
5.4.1.1.1 Variação de massa	206
5.4.1.1.2 Índice de carbonila	212
5.4.1.2 Comportamento das amostras curadas por EB	217
5.4.1.2.1 Variação de massa	217
5.4.1.2.2 Índice de carbonila	221
5.4.2 Compostagem em ambiente laboratorial – respirometria	224
5.4.2.1 Evolução de CO_2 e mineralização	225
5.4.2.2 Variação de massa molar	231
5.4.2.3 Índice de carbonila	234
5.4.2.4 Avaliação da morfologia por MEV-EDS	236
5.5 Avaliação da ecotoxicidade	259
6 CONCLUSÕES	262
APÊNDICE A – Desing fatorial prévio	264
APÊNDICE B – Capacidade germinativa das sementes	274
APÊNDICE C – Curvas TG e DSC para os componentes dos revestimentos	276
APÊNDICE D – Resultado de Sessão em Minitab para estudo da influência da concentração de monômero na cura UV de revestimentos	278
APÊNDICE E – Resultado de Sessão em Minitab para estudo da influência da concentração de fotoiniciador na cura UV de revestimentos	291
APÊNDICE F – Resultado de Sessão em Minitab para estudo da Influência da concentração de agente pró-degradante na cura UV de revestimentos	304
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	318

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Classificação das radiações em função de sua carga elétrica. ..	36
FIGURA 2 – Processo geral da degradação e estabilização de polímeros. ...	54
FIGURA 3 – Mecanismo geral da fotodegradação de PP.	60
FIGURA 4 – Classificação dos principais ambientes para biodegradação de polímeros.	62
FIGURA 5 – Representação esquemática do processo de biodegradação....	62
FIGURA 6 – Diagrama dos níveis de energia para um polímero genérico e o oxigênio molecular.	70
FIGURA 7 – Etapa de iniciação da degradação de PFV por oxigênio singleto.	71
FIGURA 8 – Estrutura molecular de um oligômero de PFV com a indicação dos produtos oriundos da foto-oxidação.....	71
FIGURA 9 – Mecanismo de oxidação por cisão da cadeia principal de polímeros lineares catalisada por íons Mn^{2+} , onde P faz referência a uma macromolécula	75
FIGURA 10 - Diagrama da parte experimental desenvolvida neste Projeto. ..	77
FIGURA 11 – Molécula do tripropileno glicol diacrilado (TRPGDA).....	79
FIGURA 12 – Representação esquemática da diferença entre a reação de monômeros mono- e multifuncionais.....	81
FIGURA 13 – Fórmula estrutural do poli(dimetilsiloxano) linear.	82
FIGURA 14 – Estrutura do 2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona e sua fotorreação de iniciação.....	85
FIGURA 15 – Estrutura do 1-hidrox ciclohexil fenil cetona e sua fotorreação de iniciação.	85

FIGURA 16 – Estrutura do 2-dimetilamino-2-(4-metil-benzil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-tan-1-ona.....	86
FIGURA 17. Representações esquemáticas do (a) GPTA e (b) 2,6-di-terc-butil-4-benzilideno-ciclo-hexa-2,5-dienona.....	87
FIGURA 18 – Estrutura do pigmento amarelo IRGALITE® Yellow D 1133 (PY 13).	88
FIGURA 19 – Estrutura do pigmento vermelho IRGALITE(R) Rubide D 4320 (CI 57:1).....	89
FIGURA 20 – Estrutura do pigmento azul Hostaperm Blue B2G (CI Blue 15:3).	90
FIGURA 21 – Estruturas químicas do (a) monômero etileno e (b) polietileno.....	94
FIGURA 22 – Estrutura molecular do (a) poli(tereftalato de butileno-co-adipato) (PBAT) ou Ecoflex® e (b) amido de milho.	96
FIGURA 23 – Estrutura química do estearato de cobalto (CoSt).....	96
FIGURA 24 – Estrutura química do estearato de cério III (CeSt).	97
FIGURA 25 – Analisador térmico diferencial simultâneo (SDT) com destaque para os cadinhos de amostra e referência.	105
FIGURA 26 – Calorímetro DSC acoplado com acessórios de cura UV e de resfriamento.	108
FIGURA 27 – Curva de foto-DSC exemplificando o programa empregado. Cinco etapas podem ser destacadas: (I) 2 min para purga e estabilização da temperatura; (II) abertura do obturador; (III) 4,5 min de exposição estática à luz UV; (IV) fechamento do obturador; (V) 1.5 min para estabilização e retorno da linha base.	109
FIGURA 28 – Escala colorimetria CIE $L^* a^* b^*$	111
FIGURA 29 – Princípio de medição do espectrofotômetro portátil Spectro-Guide® Sphere Gloss.	113
FIGURA 30 – Partículas geradas com a interação do feixe de elétrons do MEV com a amostra.	117
FIGURA 31 – Etapas do processo de aplicação dos revestimentos: (a) aplicador tipo Quick Peek®; (b) transferência da tinta do rolo impressor para o filme; (c) filmes obtidos após aplicação.....	119

<i>FIGURA 32 – Túnel UV empregado para a cura dos revestimentos poliméricos. Detalhe para entrada (a) e saída (b) de material transportado na esteira rolante.....</i>	<i>121</i>
<i>FIGURA 33 – Esquema do acelerador de elétrons Dynamitron®. Detalhe para foto da câmara de irradiação. ....</i>	<i>122</i>
<i>FIGURA 34 – Porta-amostras para a cura EB: (a) colocação das amostras no recipiente de alumínio, (b) preenchimento com nitrogênio, (c) recipiente lacrado e fixado sobre a bandeja (500 x 450 x 40 mm) para a irradiação e (d) representação esquemática dos componentes do recipiente de alumínio. ...</i>	<i>123</i>
<i>FIGURA 35 – Detalhes do acelerador Dynamitron: (a) Tubo catódico de aceleração dos elétrons, (b) Esteira rolante que transporta as bandejas para a região de aplicação do feixe, (c) Momento da primeira passada da bandeja sob o feixe e (d) Visão das instalações da geração do feixe. ....</i>	<i>124</i>
<i>FIGURA 36 – Detalhes da câmara de envelhecimento acelerado modelo EQUV. ....</i>	<i>126</i>
<i>FIGURA 37 – Dimensões da pilha de composto orgânico empregado nos testes de compostabilidade.....</i>	<i>127</i>
<i>FIGURA 38 – Perfil de temperatura da pilha de composto orgânico, a 2,10 m acima do solo, medida em 26/04/2013.....</i>	<i>128</i>
<i>FIGURA 39 – Curvas TG e de temperatura de amostra do composto obtidas sob atmosfera de ar sintético à 10°C min⁻¹ até 430°C e isoterma de 15 min.....</i>	<i>129</i>
<i>FIGURA 40 – Condições ambientais externas durante o ensaio de compostagem: (a) temperatura máxima e mínima, e (b) umidade relativa máxima e mínima.....</i>	<i>130</i>
<i>FIGURA 41 – Condições ambientais externas durante o ensaio de compostagem: (a) precipitação e (b) dose de radiação solar total.....</i>	<i>131</i>
<i>FIGURA 42 – Modelo detalhado da caixa de madeira utilizada no ensaio de compostagem em ambiente natural. ....</i>	<i>132</i>
<i>FIGURA 43 – Detalhe para (a) a cova onde serão colocadas as caixas e para (b) uma caixa já posicionada na pilha. ....</i>	<i>132</i>
<i>FIGURA 44 – Layout de organização das amostras em cada caixa para o ensaio de compostagem. ....</i>	<i>133</i>

<i>FIGURA 45 – Estrutura do sistema automatizado para medição direta de respirometria (DMR). .....</i>	<i>135</i>
<i>FIGURA 46 – Relação das amostras testadas por medição direta de respirometria (DMR). .....</i>	<i>136</i>
<i>FIGURA 47 – (a-b) Preparação do composto orgânico com peneira; (c-d) Biorreator com composto; (e-f) Biorreator com composto + amostra; (g) Câmara ambiental com capacidade para acondicionar 96 biorreatores; (h) Câmara ambiental com capacidade para acondicionar 23 biorreatores.....</i>	<i>137</i>
<i>FIGURA 48 – Etapas do ciclo de leitura das amostras incubadas no sistema DMR. ....</i>	<i>138</i>
<i>FIGURA 49 – (a) Comportamento térmico do composto orgânico; (b) evolução de CO₂ nos primeiros dez dias de teste. ....</i>	<i>139</i>
<i>FIGURA 50 – (a) Biorreator após 60 dias de compostagem laboratorial; (b) Mistura de todas as três replicatas de uma mesma amostra em bandeja de alumínio. ....</i>	<i>141</i>
<i>FIGURA 51 – Complexo de estufas do Plant Science Department da Michigan State University.....</i>	<i>142</i>
<i>FIGURA 52 – Fotos de diferentes estágios do teste de ecotoxicidade por meio do crescimento de plantas.....</i>	<i>143</i>
<i>FIGURA 53 – Curvas TG dos componentes (a) do clear coating e (b) dos pigmentos, obtidas à 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar, entre temperatura ambiente e 850°C. ....</i>	<i>145</i>
<i>FIGURA 54 – Curvas DSC dos componentes (a) do clear coating e (b) dos pigmentos, obtidas à 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar, entre temperatura ambiente e 450°C. ....</i>	<i>146</i>
<i>FIGURA 55 – Espectro UV-Vis para os (a) componentes reativos das formulações curáveis por radiação e (b) pigmentos. ....</i>	<i>149</i>
<i>FIGURA 56 – Curvas TG e DSC individuais das amostras de (a) PEBD e (b) blenda PBAT/TPS tal como recebidas, obtidas simultaneamente à 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar, entre temperatura ambiente e 850°C. ....</i>	<i>151</i>
<i>FIGURA 57 – Curvas TG e DSC individuais dos agentes pró-degradantes (a) CoSt e (b) CeSt, obtidas simultaneamente à 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar, entre temperatura ambiente e 850°C.....</i>	<i>153</i>

FIGURA 58 – Espectro UV-Vis para os aditivos pró-degradantes CeSt e CoSt.....	154
FIGURA 59. Curvas DSC das reações de cura induzidas por radiação UV para clear coating e tintas (a) sem aditivo pró-degradante, (b) contendo CeSt, e (c) contendo CoSt, obtidas em condição isoterma à 25°C.	157
FIGURA 60 – Efeito dos pigmentos e dos aditivos pró-degradantes no grau de conversão dos revestimentos poliméricos curados por radiação UV.....	159
FIGURA 61 – Grau de conversão dos revestimentos poliméricos curados por radiação UV: (a) sem aditivo pró-degradante, (b) contendo CeSt, e (c) contendo CoSt.....	160
FIGURA 62 – Taxa de reação de foto-conversão, em função do grau de conversão, dos revestimentos poliméricos curados por radiação UV: (a) sem aditivo pró-degradante, (b) contendo CeSt, e (c) contendo CoSt.	161
FIGURA 63 – Valores médios para dureza König, e seus respectivos desvios-padrão, para todas as composições estudadas, não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação UV.....	168
FIGURA 64 – Valores médios para dureza König, e seus respectivos desvios-padrão, para todas as composições estudadas, não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação EB.	172
FIGURA 65 – Valores de PRI para índices $L^* a^* b^*$ das formulações UV – AZ.....	175
FIGURA 66 – Valores de PRI para os índices $L^* a^* b^*$ das formulações UV – AM.....	176
FIGURA 67 – Valores PRI para os índices $L^* a^* b^*$ das formulações UV – BR.....	177
FIGURA 68 – Valores PRI para os índices $L^* a^* b^*$ das formulações UV – CL.	178
FIGURA 69 – Valores PRI para os índices $L^* a^* b^*$ das formulações UV – PR.....	179
FIGURA 70 – Valores PRI para os índices $L^* a^* b^*$ das formulações UV – VE.....	180

FIGURA 71 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações UV – AZ.....	181
FIGURA 72 – Valores PRI para brilho e dureza das formulações UV – AM.....	182
FIGURA 73 – Valores PRI para brilho e dureza das formulações UV – BR.....	183
FIGURA 74 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações UV – CL.....	184
FIGURA 75 – Valores PRI para brilho e dureza das formulações UV – PR.....	185
FIGURA 76 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações UV – VE.....	186
FIGURA 77 – Valores PRI dos componentes $L * a * b *$ dos substratos poliméricos.....	191
FIGURA 78 – Valores PRI para brilho e dureza dos substratos poliméricos.....	192
FIGURA 79 – Valores de PRI para os componentes $L * a * b *$ das formulações EB – AZ.....	194
FIGURA 80 – Valores de PRI para os componentes $L * a * b *$ das formulações EB – AM.....	195
FIGURA 81 – Valores de PRI para os componentes $L * a * b *$ das formulações EB – BR.....	196
FIGURA 82 – Valores de PRI para os componentes $L * a * b *$ das formulações EB – CL.....	197
FIGURA 83 – Valores de PRI para os componentes $L * a * b *$ das formulações EB – PR.....	198
FIGURA 84 – Valores de PRI para os componentes $L * a * b *$ das formulações EB – VE.....	199
FIGURA 85 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações EB – AZ.....	200
FIGURA 86 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações EB – AM.....	201
FIGURA 87 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações EB – BR.....	202
FIGURA 88 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações EB – CL.....	203

FIGURA 89 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações EB – PR.....	204
FIGURA 90 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações EB – VE.....	205
FIGURA 91 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – AM.....	207
FIGURA 92 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – AZ.	207
FIGURA 93 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – BR.	208
FIGURA 94 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – CL.....	208
FIGURA 95 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – PR.	209
FIGURA 96 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – VE.	209
FIGURA 97 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras UV – AZ.....	212
FIGURA 98 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras UV – AM.....	213
FIGURA 99 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras UV – BR.	213
FIGURA 100 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras UV – CL.	214
FIGURA 101 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras UV – PR.....	214
FIGURA 102 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras UV – VE.....	215
FIGURA 103 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras EB – AM.....	218
FIGURA 104 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras EB – AZ.....	218
FIGURA 105 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras EB – BR.	219

FIGURA 106 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras EB – PR.	219
FIGURA 107 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras EB – VE.	220
FIGURA 108 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras EB – AM.	221
FIGURA 109 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras EB – AZ.	222
FIGURA 110 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras EB – BR.	222
FIGURA 111 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras EB – PR.	223
FIGURA 112 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras EB – VE.	223
FIGURA 113 – Produção cumulativa de CO ₂ dos substratos poliméricos PBAT/TPS e PEBD, antes e após envelhecimento por radiação UV, expostos ao ambiente controlado de compostagem.	225
FIGURA 114 – Produção cumulativa de CO ₂ para as formulações curadas por UV selecionadas previamente, após envelhecimento por radiação UV, expostas ao ambiente controlado de compostagem.	226
FIGURA 115 – Produção cumulativa de CO ₂ para as formulações curadas por EB selecionadas previamente, após envelhecimento por radiação UV, expostas ao ambiente de compostagem. ..	227
FIGURA 116 – Índice de polidispersividade, para a fração solúvel de PBAT da blenda de PBAT/TPS em função do processo de cura, do envelhecimento acelerado por UV e da compostagem em ambiente controlado	231
FIGURA 117 – Valores médios de (a) $\bar{M}_n$ e (b) $\bar{M}_w$ para a fração solúvel de PBAT da blenda de PBAT/TPS em função do processo de cura, do envelhecimento acelerado por UV e da compostagem em ambiente controlado.	232
FIGURA 118 – Índice de carbonila medidos antes e após o processo de compostagem em ambiente controlado para as amostras (a) AM e (b) PR.	235

<i>FIGURA 119 – Micrografias dos filmes de PEBD coletadas com duas magnificações: (a, c, e) 8x e (b, d, f) 150x.....</i>	<i>237</i>
<i>FIGURA 120 – Detalhes dos filmes DMR – E – PEBD em magnificações de (a) 150x, (b) 2000x, (c) 12000x e (d) 40000x. ....</i>	<i>238</i>
<i>FIGURA 121 – Mapa de localização de elementos químicos na superfície da amostra de DMR – E – PEBD. ....</i>	<i>239</i>
<i>FIGURA 122 – Micrografias de amostras selecionadas curadas por radiação ultravioleta, coletadas com duas magnificações. ....</i>	<i>241</i>
<i>FIGURA 123 – Micrografias de amostras selecionadas curadas por feixe de elétrons, coletadas com duas magnificações. ....</i>	<i>243</i>
<i>FIGURA 124 – Informações coletadas por MEV-EDS da amostra E – EB – AMCoSt – PEBD: (a) fotomicrografia MEV; (b) mapa de emissão de compostos contendo o elemento Co; (c) mapas de emissão para os demais elementos presentes na amostra; (d) espectro de emissão associados aos elementos, com as contagens e energias. ....</i>	<i>246</i>
<i>FIGURA 125 – Informações coletadas por MEV-EDS da amostra DMR – E – EB – AMCoSt – PEBD: (a) fotomicrografia MEV da região da amostra considerada; (b) espectro de emissão associados aos elementos, com as correspondentes contagens e energias; (c) mapas de emissão para os elementos presentes na amostra. ....</i>	<i>247</i>
<i>FIGURA 126 – Informações coletadas por MEV-EDS da amostra E – EB – AM – PEBD: (a) fotomicrografia MEV da região da amostra considerada; (b) espectro de emissão associados aos elementos, com as correspondentes contagens e energias; (c) mapas de emissão para os elementos presentes na amostra. ....</i>	<i>250</i>
<i>FIGURA 127 – Informações coletadas por MEV-EDS da amostra DMR – E – EB – AM – PEBD: (a) fotomicrografia MEV da região da amostra considerada; (b) espectro de emissão associados aos elementos, com as correspondentes contagens e energias; (c) mapas de emissão para os elementos presentes na amostra. ....</i>	<i>251</i>
<i>FIGURA 128 – Espectros de emissão de raios X para as amostras (a) UV – PR – PEBD, (b) E – UV – PR – PEBD e (c) DMR – E – UV – PR – PEBD.....</i>	<i>254</i>
<i>FIGURA 129 – Espectros de emissão de raios X para as amostras (a) EB – PR – PEBD, (b) E – EB – PR – PEBD e (c) DMR – E – EB – PR – PEBD.....</i>	<i>255</i>

<i>FIGURA 130 – Micrografias de amostras selecionadas curadas por feixe de elétrons em PBAT/TPS, com duas magnificações. ....</i>	<i>258</i>
<i>FIGURA 131 – Detalhes da presença de microrganismos na superfície dos filmes DMR – E – EB – PR – PBAT/TPS (a-b) e DMR – E – EB – AM – PBAT/TPS (c-d). ....</i>	<i>258</i>
<i>FIGURA 132 – Design tridimensional de experimentos empregado na seleção dos teores dos componentes das formulações fotocuráveis. ....</i>	<i>264</i>
<i>FIGURA 133 – Gráfico de otimização das formulações de monômero em ar à 50°C.....</i>	<i>271</i>
<i>FIGURA 134 – Gráfico de otimização das formulações de fotoiniciador em ar à 50°C.....</i>	<i>272</i>
<i>FIGURA 135 – Germinação das sementes de Avena sativa após quatro dias em ambiente controlado. ....</i>	<i>274</i>
<i>FIGURA 136 – Germinação das sementes de Cucumis sativus após quatro dias em ambiente controlado. ....</i>	<i>275</i>
<i>Figura 137 – Curvas TG e DSC simultâneas individuais para cada componente da formulação de revestimentos poliméricos: (a) resina, (b) monômero, (c) fotoiniciador, (d) talco, (e) cera PE, (f) cera PTFE, (g) estabilizante UV, (h) silicone, (i) dióxido de titânio, (j) pigmento amarelo, (k) pigmento azul, (l) pigmento vermelho e (m) negro de carbono, obtidas à 10°C min⁻¹ entre temperatura ambiente e 850°C.....</i>	<i>277</i>

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 – Valores aproximados de frequência, comprimento de onda e energia das principais faixas de radiação que compõem o espectro eletromagnético.....	39
TABELA 2 – Subdivisões do espectro ultravioleta	40
TABELA 3 – Penetração do feixe de elétrons em função da voltagem de aceleração para amostra com densidade aproximada de 1 g cm ⁻³	44
TABELA 4 – Tipos, definições e agentes causados dos principais processos degradantes de materiais poliméricos.....	53
TABELA 5 – Agentes indutores da degradação polimérica	55
TABELA 6 – Principais elementos estabilizantes de cadeias poliméricas	56
TABELA 7 – Técnicas para acompanhamentos da degradação ou da estabilização de materiais poliméricos	57
TABELA 8 – Relação de fatores ambientais com possíveis efeitos degradantes da exposição de materiais poliméricos na superfície de solos.....	65
TABELA 9 – Relação de fatores ambientais com possíveis efeitos degradantes da exposição de materiais poliméricos no interior de solos	66
TABELA 10 – Propriedades típicas dos polimorfos de dióxido de titânio com aplicações comerciais.....	93
TABELA 11 – Composição das formulações curáveis por radiação UV	99
TABELA 12 – Composição das formulações curáveis por radiação UV contendo estearato de cobalto	100
TABELA 13 – Composição das formulações curáveis por radiação UV contendo estearato de cério.....	101
TABELA 14 – Composição das formulações curáveis por radiação EB	102
TABELA 15 – Composição das formulações curáveis por radiação EB contendo estearato de cobalto	103

TABELA 16 – Composição das formulações curáveis por radiação EB contendo estearato de cério.....	104
TABELA 17 – Iluminantes de acordo com CIE 1924	111
TABELA 18 – Principais geometrias de medição de cores	112
TABELA 19 – Valores experimentais de número de onda na região do infravermelho para estiramento de algumas ligações químicas.	115
TABELA 20 – Condições de irradiação das amostras de revestimento por feixe de elétrons	125
TABELA 21 – Propriedades físico-químicas do composto orgânico empregado no teste de DMR.	140
TABELA 22 – Comprimentos de onda com máxima absorção ($\lambda_{\max}$), nas regiões UV, visível e NIR, dos principais componentes dos revestimentos curáveis por radiação.....	148
TABELA 23 – Valores médios para entalpia de reação (ΔH) e tempo de máximo da reação para as amostras de clear coating e tintas UV desenvolvidas, obtidos por fotocalorimetria.....	156
TABELA 24 – Dose e irradiância, em função da potência da lâmpada UV e da velocidade da esteira	163
TABELA 25 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para UV – AM, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação UV diferentes, e seus respectivos desvios-padrão.....	165
TABELA 26 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para UV – VE, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação UV diferentes, e seus respectivos desvios-padrão.....	165
TABELA 27 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para UV – AZ, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação UV diferentes, e seus respectivos desvios-padrão.....	165
TABELA 28 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para UV – PR, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação UV diferentes, e seus respectivos desvios-padrão.....	166

TABELA 29 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para EB – AM, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação EB diferentes, e seus respectivos desvios-padrão.....	169
TABELA 30 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para EB – VE, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação EB diferentes, e seus respectivos desvios-padrão.....	169
TABELA 31 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para EB – AZ, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação EB diferentes, e seus respectivos desvios-padrão.....	170
TABELA 32 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para EB – PR, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação EB diferentes, e seus respectivos desvios-padrão.....	170
TABELA 33 – Valores médios da mineralização para os substratos poliméricos PBAT/TPS e PEBD, antes e após envelhecimento por radiação UV, expostos ao ambiente controlado de compostagem.....	227
TABELA 34 – Valores médios da mineralização para as formulações curadas por UV selecionadas previamente, após envelhecimento por radiação UV, expostas ao ambiente controlado de compostagem	228
TABELA 35 – Valores médios da mineralização para as formulações curadas por EB selecionadas previamente, após envelhecimento por radiação UV, expostas ao ambiente controlado de compostagem	228
TABELA 36 – Valores semi-quantitativos para as concentrações elementares em massa e em átomos dos elementos químicos identificados por EDS nas amostras antes e após a compostagem	249
TABELA 37 – Valores semi-quantitativos para as concentrações elementares em massa e em átomos dos elementos químicos identificados por EDS nas amostras E – EB – AM – PEBD e DMR – E – EB – AM – PEBD	252
TABELA 38 – Valores semi-quantitativos para as concentrações elementares em massa e em átomos dos elementos químicos	

identificados por EDS nas amostras UV – PR – PEBD, E – UV – PR – PEBD e DMR – E – UV – PR – PEBD	253
TABELA 39 – Valores semi-quantitativos para as concentrações elementares em massa e em átomos dos elementos químicos identificados por EDS nas amostras EB – PR – PEBD, E – EB – PR – PEBD e DMR – E – EB – PR – PEBD.....	256
TABELA 40 – Valores médios do teste de crescimento de plantas usando o resíduo gerado na biodegradação dos filmes.....	260
TABELA 41 – Análise de variância da entalpia de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de monômero	265
TABELA 42 – Análise de variância da entalpia de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de foto-iniciador.....	266
TABELA 43 – Análise de variância da entalpia de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de pró-degradante.....	266
TABELA 44 – Análise de variância do tempo de máxima eficiência de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de monômero	268
TABELA 45 – Análise de variância do tempo de máxima eficiência de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de fotoiniciador	268
TABELA 46 – Análise de variância do tempo de máxima eficiência de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de pró- degradante.....	269
TABELA 47 – Otimização das respostas para DOE de diferentes concentrações de monômero.....	270
TABELA 48 – Otimização das respostas para DOE de diferentes concentrações de fotoiniciador	270

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	acessório de refletância atenuada
BON	ácido betaoxinaftóico
BONA	ácido betaoxinaftóico
CAS	<i>Chemical Abstract Service</i>
CD	<i>compact disk</i>
CeSt	<i>cerium III stearate</i>
CIE	<i>Comission Internationale de l'Eclairage</i>
cm	centímetro
CoSt	<i>cobalt stearate</i>
CTR	Centro de Tecnologia das Radiações
DMA	<i>dynamic mechanical analysis</i>
DMR	<i>direct measurement respirometry</i>
DOE	<i>design of experiments</i>
DP	desvio-padrão amostral
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
DTA	<i>differential thermal analysis</i>
EB	<i>electron beam</i>
EDS	<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>
eV	elétron-volt
foto-DSC	fotocalorimetria exploratória diferencial
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GC	<i>gas chromatography</i>
GC-MS	<i>gas chromatography-mass spectrometry</i>
GPC	<i>gel permeation chromatography</i>
GPTA	triacrilato de glicerol propoxilado
Gy	<i>gray</i>
HALS	<i>hindered amine light stabilizers</i>
HQ	hidroquinona
Hz	<i>hertz</i>
IC	índice de carbonila
IP	índice de polidispersão
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IQ	Instituto de Química
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>

<i>J</i>	<i>joule</i>
K	Kelvin
keV	quiloelétron-volt
kg	quilograma
kV	quilovolt
<i>LC</i>	<i>liquid chromatography</i>
<i>LSC</i>	<i>liquid-solid chromatography</i>
m	metro
MeV	megaelétron-volt
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
mN	milinewton
<i>MnSt</i>	<i>manganese stearate</i>
mPa	milipascal
<i>MSU</i>	<i>Michigan State University</i>
NBR	borracha de acrilonitrilo butadieno
<i>NIR</i>	<i>near infrared</i>
nm	nanômetro
PBAT	poli(tereftalato de butileno-co-adipato)
PCL	poli(ε-caprolactona)
PDMS	poli(dimetilsiloxano)
PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
PFV	polímero fotovoltaico
PGA	poli(ácido glicol)
PGS	poli(sebacato de glicerol)
PLA	poli(ácido láctico)
PLGA	poli(ácido láctico-co-glicol)
PLLA-PCL	poli(ácido L-láctico)-co-poli(ε-caprolactona)
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
PP	polipropileno
ppm	partes por milhão
<i>PRI</i>	<i>property retention index</i>
PS	poliestireno
PTFE	politetrafluoretileno
rpm	rotações por minuto
RSU	resíduo sólido urbano
s	segundo
<i>SDTA</i>	<i>simultaneous differential thermal analyzer</i>
SI	Sistema Internacional de Unidades
<i>SoP</i>	<i>School of Packaging</i>
<i>T_g</i>	temperatura de transição vítrea
TG	termogravimetria

THF	tetrahidrofurano
TMPTA	trimetilolpropano triacrilato
<i>TPS</i>	<i>thermoplastic starch</i>
TRPGDA	tripropileno glicol diacrilato
ua	unidade de absorbância
uma.	unidade de massa atômica
USP	Universidade de São Paulo
UV	luz ultravioleta
UV-Vis	ultravioleta-visível
V	volt
VOCs	<i>volatile organic compounds</i>
W	watt

LISTA DE SÍMBOLOS

$e_{r'}$	vetor que aponta para posição aparente de carga elétrica
r'	posição aparente de carga elétrica
π	constante matemática
c	velocidade da luz
q	carga elétrica
ε_0	constante de permissividade do vácuo
E	campo elétrico
λ	comprimento de onda
ν	frequência
h	constante de Planck
μm	micrômetro
E_a	energia de ativação
k_B	constante de Boltzmann
I_o	intensidade inicial da luz
I	intensidade final da luz
d	profundidade
c	concentração
ε	coeficiente de extinção
T	temperatura
ΔH	variação de entalpia
X_c	grau de cristalinidade
ΔH_m	entalpia de fusão
ΔH_m^∞	entalpia de fusão do material teórico 100% cristalino
H_t	entalpia da reação no instante t segundos após a abertura do obturador
H_∞	valor teórico para o calor de conversão de 100% das insaturações
λ_{max}	comprimento de onda que corresponde a um máximo de absorção
ε_{max}	coeficiente máximo de extinção
ΔE_{ab}^*	diferença de cor
$\overline{M}_n$	massa molar numérica média
$\overline{M}_w$	massa molar ponderal média
$\dot{D}$	taxa de dose

I_f	corrente do feixe
V_f	varredura do feixe
D	Dose
t_e	tempo de exposição
v	velocidade da esteira
E_f	energia do feixe
ε_m	espessura do material
ρ	densidade do material a ser irradiador por feixe de elétrons
ε_{Al}	espessura da película de alumínio que reveste o porta-amstras
ρ_{Al}	densidade da película de alumínio que reveste o porta-amstras
Δm	variação de massa
m	massa final
m_0	massa inicial
aCO_2	quantidade de CO_2 produzida pelo biorreator contendo amostra ou celulose
bCO_2	quantidade de CO_2 produzida pelo biorreator contendo apenas composto (branco ou referência)
C	teor de carbono na amostra de polímero ou de celulose
T_m	temperatura de fusão
T_{onset}	temperatura de início da degradação
$\bar{p}_o$	média da propriedade de referência
$p_{o,i}$	propriedade inicial medida de cada amostra
n	número de réplicas
$p_{i,x}$	propriedade para cada amostra exposta ao ambiente
z_i	valor individual do PRI
$\bar{Z}$	valor médio do PRI
s_z	desvio-padrão do PRI
Z	número atômico
C_m	concentração elementar em massa
C_a	concentração elementar em átomos

1 INTRODUÇÃO

O consumo e a variedade de materiais poliméricos têm aumentado de forma exponencial desde a segunda metade do século XX, especialmente em virtude de sua aplicação em artigos de baixa vida útil (*short lifetime products*), como o uso em embalagens plásticas de produtos alimentícios, produtos de higiene pessoal e cosméticos, produtos de limpeza, entre outros. Tal fato vem gerando um sério problema ambiental, visto que a reciclagem destes produtos ainda é pouco expressiva no cenário mundial, além do que apresentam difícil degradabilidade quando descartados em depósitos, aterros sanitários e “lixões”.

Neste contexto, a pesquisa por polímeros biodegradáveis é uma das alternativas para a redução da acumulação de plásticos nos resíduos sólidos urbanos (RSU), já que apresentam menor tempo de degradação quando comparado com os plásticos convencionais. Por outro lado, a incorporação de aditivos que catalisam as reações de degradação, conhecidos como agentes pró-degradantes e que contêm sais de metais de transição, gerou um grupo de poliolefinas que se popularizou no mercado como plásticos oxidegradáveis.

Não obstante o fato de os plásticos possuírem características atrativas frente a outros materiais, as embalagens são, em geral, revestidas por tintas de impressão, que tem a finalidade de proteger, embelezar ou transferir informações sobre os produtos nelas contidos. De maneira tradicional, as formulações de tinta são solubilizadas de modo a facilitar sua aplicação ao substrato. Entretanto, durante o processo de secagem, o solvente evapora, tornando-se uma fonte de contaminação ambiental. Além disso, a concentração de solvente na formulação é muito alta, atingindo valores de até 75% em volume.

Com isso, o desenvolvimento de tintas de impressão com teor de 100% de componentes não voláteis está em contínua expansão. Neste grupo, ganham destaque aquelas formulações em que o filme seco se forma por reações químicas intra e intermoleculares, denominadas “cura”, induzidas por radiação,

seja luz ultravioleta (UV), luz visível de comprimentos de onda específicos ou feixe de elétrons (EB) emitidos por aceleradores. A aplicação destes revestimentos em embalagens poliméricas pode dificultar ainda mais a degradabilidade do plástico quando descartado em ambientes naturais, bem como seu reprocessamento, tendo-se em vista que os produtos curados apresentam um alto grau de reticulação, sendo assim infusíveis e insolúveis. Devido a estas características, as tintas fotocuradas tornam-se impurezas que contaminam o produto reprocessado, pois as partículas de material reticulado permanecem na massa do polímero termoplástico fundido.

Esse comportamento pode ser observado tanto em plásticos convencionais quanto nos biodegradáveis, embora a dinâmica dessa interação não tenha sido ainda estudada totalmente pela comunidade científica.

Assim, o presente estudo apresenta contribuições a este cenário de interações entre substrato polimérico e revestimento.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar os fatores que afetam a degradabilidade de tintas de impressão, aplicadas a substratos poliméricos biodegradáveis ou não, e curadas por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons, com a finalidade de reduzir do impacto ambiental resultante da dificuldade de degradação e reciclagem dos produtos após descarte, pela adição de agentes promotores da degradação.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta os princípios da interação das radiações ionizantes e não-ionizantes com a matéria, os principais parâmetros envolvidos na tecnologia de cura de materiais poliméricos por meio de reações químicas induzidas por luz ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB), e, por fim, os principais estudos relacionados à degradação de materiais poliméricos por fontes abióticas ou bióticas.

3.1 Radiação

Em função de sua carga elétrica, as radiações podem ser agrupadas em carregadas e não-carregadas, conforme ilustrado na FIG.1.

FIGURA 1 – Classificação das radiações em função de sua carga elétrica.
Fonte: Adaptado de Knoll (2011).

Segundo Knoll (2011), a unidade prática de medição de energia radiativa é o elétron-volt (eV), definido como a energia cinética acumulada por um elétron quando acelerado em uma diferença de potencial de 1 volt. Pelo Sistema Internacional de Unidades (SI), emprega-se a unidade joule (J) (EQ.1).

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (1)$$

Ainda de acordo com o autor, a faixa de energia de interesse para estudos com aplicações das radiações varia de 10 eV a 20 MeV. O valor menor deste intervalo foi definido como a energia mínima necessária para ionizar materiais típicos, seja por ação direta da própria radiação ou indireta dos produtos secundários decorrentes da interação da radiação com a matéria. Destarte, radiações com energia inferior a 10 eV são consideradas não-ionizantes. A capacidade de penetração da radiação na matéria é, também, um fator relevante para o entendimento da química das radiações. Estas observações devem ser consideradas quando da seleção de uma fonte de radiação para uso em consonância com a aplicação..

3.1.1 Radiação ionizante

Como ilustrado na FIG.1, as radiações ionizantes incluem, dentre outras, raios beta, raios gama de alta energia e elétrons acelerados. Neste caso, é comum apresentar-se a medida de dose em função da dose absorvida, em múltiplos da unidade *gray* (Gy). A dose absorvida depende, então, do material absorvente e da energia dos fótons/partículas incidentes (Gerber *et al.*, 2009). Por definição, 1 Gy é a quantidade de energia radiante depositada por 1 J em cada quilograma do material absorvente (EQ.2).

$$\text{Gy} = \text{J kg}^{-1} \quad (2)$$

Nos aceleradores, elétrons são gerados, agrupados em feixe (*electron beam*) e acelerados em vácuo, por diferença de potencial. Uma janela de titânio mantém o vácuo gerado no interior do tubo acelerador, porém sem bloquear a passagem do feixe de elétrons. Ao atingir o alvo, os elétrons percorrem a espessura do material, o que faz com que haja uma interação eletrônica ao longo do corpo do alvo (Drobny, 2010; Rela, 2006).

3.1.2 Radiação não-ionizante

As radiações não-ionizantes, representadas principalmente pela radiação eletromagnética, englobam, por exemplo a luz ultravioleta (UV) (FIG.1). Basicamente, a variação na intensidade da radiação que atinge o material é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre a fonte e o alvo (Feynman *et al.*, 2005). Essa variância é uma ordem de grandeza exponencial menor do que a variância dos campos elétrico e magnético separados. De maneira geral, a EQ.3 define matematicamente o fenômeno da propagação da radiação eletromagnética.

$$E = \frac{-q}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{d^2 e_{r'}}{dt^2} \quad (3)$$

onde: E é o campo elétrico, q é a carga elétrica, $e_{r'}$ é o vetor que aponta diretamente para a posição aparente (r') da carga a partir de um observador, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, e c é a velocidade da luz no vácuo ($3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$).

Os parâmetros que devem ser levados em conta para a dosimetria de radiações não-ionizantes são tempo de irradiação e distância entre a fonte e o alvo. Para análise quantitativa do processo de irradiação por radiações não-ionizantes, usa-se a grandeza irradiância, que define o nível de irradiação em uma superfície plana, expressa em $W \text{ cm}^{-2}$. Esse conceito é importante, pois se conserva durante todo o processo (Slaney *et al.*, 2005).

A radiação eletromagnética consiste de ondas movendo-se à velocidade da luz. O espectro eletromagnético é a representação das radiações em função da energia (E), do comprimento de onda (λ) e da frequência (ν). Na TAB.1 são apresentadas as faixas do espectro eletromagnético mais estudadas e com maiores aplicações práticas.

TABELA 1 – Valores aproximados de frequência, comprimento de onda e energia das principais faixas de radiação que compõem o espectro eletromagnético

Classificação	ν (Hz)	λ (m)	E (eV)
Corrente alternada	$\sim 5,0 \times 10^1$	$\sim 6 \times 10^6$	$\sim 2,0 \times 10^{-13}$
Radiação de ondas longas	$\sim 6,0 \times 10^4$	$\sim 5 \times 10^3$	$\sim 2,5 \times 10^{-10}$
Radiação de ondas curtas	$\sim 3,0 \times 10^6$	$\sim 1 \times 10^2$	$\sim 1,0 \times 10^{-8}$
Radiação de frequência ultra alta	$\sim 1,0 \times 10^8$	$\sim 3 \times 10^0$	$\sim 4,0 \times 10^{-7}$
Telefonia móvel	$\sim 3,0 \times 10^9$	$\sim 1 \times 10^{-1}$	$\sim 1,0 \times 10^{-5}$
Micro-ondas	$\sim 6,0 \times 10^9$	$\sim 5 \times 10^{-1}$	$\sim 2,0 \times 10^{-5}$
Radar	$\sim 3,0 \times 10^{10}$	$\sim 1 \times 10^{-1}$	$\sim 1,0 \times 10^{-4}$
Infravermelho	$\sim 1,0 \times 10^{12}$	$\sim 3 \times 10^{-4}$	$\sim 4,0 \times 10^{-3}$
Luz visível	$\sim 6,0 \times 10^{14}$	$\sim 5 \times 10^{-7}$	$\sim 3,0 \times 10^0$
Luz ultravioleta	$\geq 1,5 \times 10^{15}$	$\leq 2 \times 10^{-7}$	$\geq 6,0 \times 10^0$
Raios-X	$\geq 2,0 \times 10^{17}$	$\leq 1 \times 10^{-9}$	$\geq 1,0 \times 10^3$
Raios gama	$\geq 2,0 \times 10^{20}$	$\leq 1 \times 10^{-12}$	$\geq 1,0 \times 10^6$

Fonte: Adaptado de Grupen (2010).

Os valores observados na TAB.1 são derivados das EQ.4 e 5.

$$E = h \nu \quad (4)$$

$$\nu \lambda = c \quad (5)$$

onde h é a constante de Planck.

Pode-se observar que somente as radiações com frequências inferiores a 10^{16} Hz são chamadas de não-ionizantes. Neste limite, encontra-se a região do ultravioleta do espectro eletromagnético, que pode ser subdividida conforme apresentado na TAB.2.

TABELA 2 – Subdivisões do espectro ultravioleta

Denominação	Faixa de λ (nm)	Faixa de E (eV)
UVA	400 – 315	3,1 – 3,9
UVB	315 – 280	3,9 – 4,4
UVC	280 – 100	4,4 – 12,4

Fonte: Adaptado de Grupen (2010).

Além da abordagem da radiação eletromagnética como onda que se propaga à velocidade da luz no vácuo, também se pode associá-la ao conceito de estrutura quântica da luz e, por conseguinte, dos fótons como partículas. Tal associação pode ser constatada por meio do efeito fotoelétrico, que é o principal fenômeno observado em materiais quando há interação com a radiação. Neste caso, há emissão de elétrons quando radiações de baixos comprimentos de onda incidem sobre a matéria e causam sua ionização (Sorokin *et al.*, 2007).

3.1.3 Efeitos da radiação na matéria

A exposição de sistemas complexos à radiação ionizante induz a formação de radicais livres, cujo tempo de vida é da ordem de milissegundos, podendo causar reações de oxidação nas moléculas. Elétrons acelerados, por exemplo, colidem com elétrons dos átomos constituintes do material-alvo, transferindo energia cinética e gerando íons, elétrons secundários ou átomos excitados (Drobny, 2010; Rela, 2006).

Se a irradiação ocorrer em atmosfera rica em oxigênio, serão gerados radicais livres moleculares, como hidroxilas ($OH^\cdot$) e superóxidos ($O_2^{\cdot-}$). Após o processo, estes mesmos radicais livres darão origem a espécies reativas que incluem peróxidos de hidrogênio (H_2O_2) e hidroperóxidos orgânicos ($ROOH$), os quais têm fortes características oxidantes (Spitz *et al.*, 2004). Os efeitos da interação de radiações ionizantes podem ser reduzidos com o uso de antioxidantes, tais como os derivados de tióis e os sistemas metabolizadores de hidroperóxidos, durante o processo de irradiação. É importante destacar que os

efeitos da interação de radiações ionizantes com a matéria podem ocorrer até cerca de cinco milissegundos após a irradiação.

As radiações não-ionizantes, como é o caso da luz ultravioleta, também induzem reações fotoquímicas. A absorção de radiação de baixa energia – UVA – com irradiância limite de 10 W cm^{-2} pode causar queimaduras em tecidos biológicos (Gruppen, 2010). Também a absorção de fótons na região UVB é nociva aos tecidos vivos, dando origem a moléculas precursoras de neoplasias (Gruppen, 2010; Rieti *et al.*, 2004). Já a radiação UVC tende a causar efeitos em nível quântico, como a excitação de níveis eletrônicos rotacionais ou vibracionais. Para níveis energéticos mais altos, pode-se inclusive chegar a processos ionizantes, o que vai depender de cada elemento. Por exemplo, átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio são afetados pela luz UV somente com comprimentos de onda extremos, inferiores a 100 nm (Gruppen, 2010). Num estágio anterior, rupturas de ligações moleculares podem ocorrer. A radiação UV emitida pelo sol produz H_2O_2 quando interage com as moléculas de oxigênio e água presentes na atmosfera. Este produto pode causar efeitos desde a descoloração de pigmentos e corantes até o enfraquecimento estrutural dos materiais.

3.1.4 Aplicações industriais da radiação

Segundo Calvo *et al.* (2012), a tecnologia de processamento por radiação para aplicações industriais e ambientais já é amplamente empregada, em particular nas seguintes áreas: reticulação do revestimento de fios e cabos elétricos, espumas de polietileno, pneus, componentes semicondutores e embalagens plásticas multicamadas; preservação e desinfestação de sementes, alimentos e produtos agrícolas; aumento no valor nutricional de alimentos, com a inativação de fatores malignos em alimentos que não contenham gordura (Kumar e Sharma, 2008); esterilização de tecidos humanos, produtos médicos, farmacêuticos e biológicos; tratamento de efluentes gasosos, com remoção de SO_2 e NO_2 , bem como de efluentes domésticos e industriais na forma líquida; compatibilização de materiais compósitos e nano-compósitos, baseados em recursos bio-renováveis ou não; membranas de troca iônica para aplicações

medicinais ou industriais, onde monômeros funcionais polares são enxertados, por copolimerização induzida por radiação, em filmes poliméricos não polares (Nasef, 2004); produção de nano-partículas eletrocatalíticas; beneficiamento de gemas e pedras preciosas; cura de tintas, adesivos e revestimentos, sendo esta aplicação o objeto do presente estudo.

3.2 Tecnologia de cura por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons (tecnologia UV/EB)

O processo de cura por radiação envolve a conversão de uma formulação, seja líquida, pastosa ou pó, em um filme sólido, por meio de reações de polimerização induzidas por feixe de elétrons (*EB*), luz ultravioleta (*UV*) ou luz no espectro visível. Como as duas primeiras fontes são as mais empregadas, o termo tecnologia *UV/EB* é usado para se referir a este conjunto de técnicas de cura (Asif e Shi, 2004).

A radiação *UV* utilizada nos processos de cura é emitida por lâmpadas de quartzo contendo vapor de mercúrio. A pressão do mercúrio, bem como a presença de haletos metálicos de ferro e gálio, por exemplo, determina a faixa espectral de emissão da lâmpada. O processo de cura por *UV* ocorre preferencialmente na superfície do material, sendo necessária a presença de fotoiniciadores, moléculas que absorvem fótons com energias específicas e sofrem cisão, formando radicais livres altamente reativos que dão início às reações de polimerização entre oligômeros e monômeros presentes do meio reacional (Koleske, 2002).

Por outro lado, a cura por *EB* ocorre, também, em profundidade, já que os elétrons acelerados possuem capacidade de penetrar o material e gerar espécies reativas ao longo do percurso graças às interações eletrônicas.

Como a tendência é que o equilíbrio eletrônico da formulação seja restabelecido, o processo de transferência energética ocorrerá em cadeia, gerando novas ligações químicas inter e intramoleculares, com o formato de rede tridimensional com alta massa molar (Drobny, 2010).

3.2.1 Formação de filmes poliméricos por reações químicas – cura

Soluções de polímeros não-curados comportam-se como líquidos viscosos deformáveis, incapazes de suportar qualquer força além da hidrostática. Já durante o processo de cura, cadeias poliméricas são geradas a partir dos constituintes da formulação inicial, por meio de reações químicas. Observam-se, também, aumentos de resistência mecânica, viscosidade e massa molar, que podem ser observados em função do tempo de cura. Vários são os processos de formação de filmes decorrentes de reações de reticulação. Entretanto, o grande diferencial entre eles está na forma de indução da reação.

As reações de cura podem ser induzidas por diferentes agentes externos, como luz, elétrons energéticos, micro-ondas, calor, catalisadores, entre outros. Vários autores apresentam modelos cinéticos para descrever o processo de cura em função da evolução temporal de algumas propriedades, como o próprio grau de conversão, empregando-se técnicas analíticas complementares (Hossain *et al.*, 2010; Morris *et al.*, 2009).

O processo de cura em função das propriedades físicas da formulação reativa inclui algumas etapas. No início, o meio é composto de monômeros, comonômeros e oligômeros. Conforme a formulação é exposta ao agente indutor das reações químicas entre as espécies, inicia-se o processo de formação do polímero, acompanhado de um aumento de massa molar, viscosidade e temperatura de transição vítrea (T_g). Como consequência, há uma redução na mobilidade molecular, cujo ponto máximo é observado quando é obtido um elevado grau de reticulação. Dessa forma, a formulação “líquida” assume estado sólido ou vítreo (Vyazovkin e Sbirrazzuoli, 2006).

Na cura induzida por radiação, o grau de conversão do líquido reativo em sólido polimérico, também conhecido por grau de cura, depende diretamente da densidade do material-alvo, da espessura da camada a ser curada e da energia absorvida, ou seja, da dose de radiação. A faixa de energia empregada na cura por *EB* é da ordem de 80 a 300 keV, insuficiente para atingir o núcleo atômico e gerar radioatividade (Rela, 2006). Na TAB.3, é apresentada correlação da voltagem de aceleração com a penetração do feixe de elétrons numa amostra que possui densidade aproximada de 1 g cm^{-3} .

TABELA 3 – Penetração do feixe de elétrons em função da voltagem de aceleração para amostra com densidade aproximada de 1 g cm^{-3}

Voltagem de aceleração (kV)	Penetração (μm)
150	100
175	150
200	250
300	500

Fonte: Adaptado de Rela (2006).

As reações de conversão não atingem 100% das unidades reativas, restando uma concentração considerável de insaturações químicas dos componentes reativos que afeta a densidade de ligações cruzadas na formulação pós-cura, uma vez que ainda podem reagir, de forma mais lenta e espontânea, com os radicais “aprisionados” no sólido reticulado. Este “aprisionamento” de espécies reativas ocorre por mera falta de mobilidade dos radicais, devido à rápida expansão da rede polimérica reticulada durante o processo de cura (Soh e Yap, 2004). A polimerização por radical livre induzida por luz UV apresenta característica de ser auto-acelerada e auto-desacelerada, ou seja, conforme o grau de conversão aumenta, a mobilidade dos radicais livres decresce (Nebioglu e Soucek, 2006). Com isso, há uma redução nas reações de terminação, porém com alta taxa de polimerização durante o processo.

3.2.2 Composição das formulações curáveis por radiação

De acordo com Salleh *et al.* (2011), os componentes de uma formulação curável por radiação são:

- **Pré-polímeros**, também chamados de oligômeros. São, em geral, resinas acriladas, como, por exemplo, uretano-acrilatos, poliéster-acrilatos, epóxi-acrilatos, entre outras;
- **Monômeros** são ésteres do ácido acrílico usados para reduzir a viscosidade das formulações. São ditos diluentes reativos;

- **Fotoiniciadores** são moléculas que absorvem fótons UV, sofrem cisão gerando dois radicais livres que dão início rápido às reações de polimerização, sem participar do processo de terminação. O processo de cura EB por formação de radicais livres, em geral, não requer uso de fotoiniciadores; somente no sistema catiônico estes componentes são exigidos tanto em cura UV como EB.
- **Cargas e pigmentos;**
- **Aditivos.**

Cada componente oferece propriedade distinta ao filme curado. Por exemplo, a resina, também chamada de oligômero ou pré-polímero, é o componente não-volátil de uma formulação convencional de tintas. Tem como função principal aglomerar as partículas de pigmento e oferecer resistência física ao filme. São classificadas de acordo com o grupo funcional: resinas acrílicas, resinas alquídicas, resinas epoxídicas, resinas derivadas de poliéster instaurado, resinas epóxi acriladas, resinas uretano acriladas, resinas poliéster acriladas etc. (Braithwaite *et al.*, 1991; Fazenda, 2009).

Assim, uma resina uretano-acrilato oferece flexibilidade ao filme, enquanto que uma resina epóxi-acrilato impõe dureza e resistência à abrasão. Já com relação aos monômeros, quanto menor a funcionalidade, mais flexível é o filme curado. Por outro lado, o aumento da funcionalidade do monômero promove aumento na densidade de reticulação, na taxa de reação, na dureza e na resistência a solventes (Salleh *et al.*, 2011).

Os principais parâmetros a serem considerados na seleção da composição de uma formulação incluem (Hancock e Lin, 2004): viscosidade; tensão superficial; tamanho de partícula; tipo de pigmento/colorante; velocidade da esteira; dose de radiação absorvida; inibição das reações por oxigênio; aderência ao substrato; saúde operacional; e escolha do equipamento adequado à cura.

A viscosidade da formulação final deve ser compatível como método de aplicação de filme adotado. Monômeros e oligômeros são os principais atores na definição da viscosidade de uma composição, sendo os ésteres derivados do

ácido acrílico os mais empregados na indústria (Hancock e Lin, 2004; Jansen e Machado, 2005). Em função de suas propriedades, monômeros mono ou diacrilatos são muito utilizados, entretanto possuem baixa reatividade em vista da baixa funcionalidade. Assim, é comum incluir monômeros tri ou tetrafuncionais para melhorar a eficiência do processo, mesmo com aumento de viscosidade (Hancock e Lin, 2004; Salleh *et al.*, 2011). Deve existir um balanço entre ambas as propriedades. Viscosidades muito baixas, da ordem de 1 a 8 mPa s, são adequadas para impressão doméstica, enquanto que, para aplicações industriais, opta-se por viscosidades de até 30 mPa s. Monômeros mono, di- e tri-acrilatos possuem viscosidades da ordem de 9, 15 e 95 mPa s, à 25°C, respectivamente (Hancock e Lin, 2004).

Outro fator que também deve ser equacionado com base no método de aplicação do filme de revestimento é a tensão superficial. De maneira geral, a tensão superficial da tinta também é afetada pela energia livre superficial do substrato, uma vez que dela dependem as características de molhabilidade. De maneira geral, a tensão superficial para tintas de aplicações industriais varia de 23 a 30 mN m⁻² (Hancock e Lin, 2004).

Ao contrário das tintas à base de solvente, somente pigmentos podem ser empregados para conferir cor às formulações curáveis por radiação, uma vez que estes apresentam uma solidez à luz muito superior à dos colorantes. Assim, a inclusão de materiais particulados à composição do revestimento pode causar problemas durante a aplicação do filme, como o entupimento dos capilares durante o processo de impressão. Algumas práticas são adotadas para a redução do tamanho das partículas, como a moagem, por exemplo. O limite superior de 1 µm para o tamanho da partícula é comumente adotado (Asif e Shi, 2004; Hancock e Lin, 2004).

Há uma relação direta entre a viscosidade do filme aplicado e a inibição da cura por oxigênio. Quanto menor for a viscosidade, maior será a migração de oxigênio pela espessura do filme, assim tendo um impacto negativo maior nas propriedades finais do filme curado. Observa-se, também, uma relação semelhante com a densidade da composição (Hancock e Lin, 2004). Além de alterações de formulação, como a seleção do fotoiniciador e dos pré-polímeros,

alguns parâmetros adicionais podem ser ajustados, como a realização da cura em atmosfera de nitrogênio.

A seleção correta dos elementos da formulação afeta diretamente a taxa de cura do filme de revestimento. Baixas funcionalidades do monômero e viscosidade dos pré-polímeros requerem uma maior dose de radiação para que a cura ocorra de maneira eficiente. No caso de formulações curáveis por UV, quanto maior a concentração de fotoiniciador, maior será o grau de reticulação em energias menores (Hancock e Lin, 2004). A mistura de fotoiniciadores também é indicada, porém deve ser adequada à janela de emissão da lâmpada UV empregada no processo de cura, para garantir que o máximo de absorção do fotoiniciador esteja contido na faixa de comprimentos de onda emitida pela fonte. Por fim, a inclusão de monômeros com maior funcionalidade, preferencialmente tri ou tetrafuncionais, também ampliam o grau de cura das formulações, desde que não haja alterações significativas na sua viscosidade ou tensão superficial (Hancock e Lin, 2004; Jansen e Machado, 2005). Quanto maior a dose de radiação, maior será a dureza superficial, sendo diretamente ligada a eficiência da cura. Assim, um revestimento curado por *EB* apresentará uma estrutura ramificada muito mais resistente a agentes físicos degradantes externos do que os curados por UV (Salleh *et al.*, 2011).

Os revestimentos curáveis por radiação possuem grande aderência aos mais diversos substratos, quando comparados com os baseados em solvente, em função da boa relação entre as energias superficiais do filme de revestimento e do substrato. Entretanto, em alguns casos, é necessário o tratamento da superfície, como efeito corona em plásticos (Hancock e Lin, 2004). No estudo conduzido por Salleh *et al.* (2011), formulações curáveis por *EB* apresentam uma aderência superior às recíprocas curadas por UV, e justifica-se dizendo que a radiação *EB* é capaz de atingir o substrato e gerar radicais, e que o contato entre os radicais do substrato com os radicais do revestimento melhora a interação na interface.

Alguns componentes da composição podem ser irritantes à pele, como o caso dos monômeros acrílicos. Adicionalmente, quando não dimensionados propriamente, pode ocorrer migração de componentes da formulação para o

substrato, como é o caso de fotoiniciadores, ou causar odores indesejáveis (Hancock e Lin, 2004).

3.2.3 Parâmetros inibidores da reação de cura por radiação UV/EB

A formação da rede pode ser prejudicada pela presença de moléculas de oxigênio, as quais atuam como “sequestradores” (*scavengers*) de radicais fundamentais ao processo de cura. É recomendado, assim, que a cura ocorra em atmosfera inerte, como em nitrogênio (Rela, 2006). Os processos inibidores são dependentes da composição do revestimento a ser curado. Por exemplo, resinas com terminações acriladas são preferidas em relação às metacriladas, já que possuem alta taxa de reação e baixa inibição por oxigênio (Nebioglu e Soucek, 2006).

Muitas formulações apresentam, ainda, agentes inibidores da polimerização de alta temperatura incorporados durante a síntese dos próprios monômeros acrilados, e que acabam por permanecer retidos no produto final, por exemplo, os derivados de hidroquinonas (HQ) e que atuam tanto em ambientes aeróbicos como anaeróbicos. Essas substâncias inibem a polimerização durante a síntese do monômero ou oligômero, bem como durante o período de armazenamento anterior ao uso (Kulkarni *et al.*, 2013).

Partículas inorgânicas, como sílica e fibras de vidro, e orgânicas, como fibras naturais e nanotubos de carbono, por exemplo, também podem ser adicionadas às resinas poliméricas com a intenção de se melhorar sua resistência mecânica (Thomas e Stephen, 2009). Entretanto, a presença de cargas nas formulações curáveis por radiação pode promover alterações nas condições de polimerização. A dispersão das partículas na matriz polimérica pode afetar a mobilidade molecular das espécies reativas, o que prejudicaria a cinética de cura do sistema (Hsieh *et al.*, 2010; Abdalla *et al.*, 2008).

Outro fator inibidor do processo de cura é a presença de pigmentos na composição do revestimento. No caso de cura por radicais livres, os pigmentos escuros, como os baseados em negro de fumo, acabam por capturar os radicais

produzidos durante a cura induzida por radiação, e assim reduzir o grau de cura da formulação final (Alsop, 1996).

3.2.4 Materiais curados por radiação UV/EB versus materiais curados termicamente

Conforme já apresentado, fótons e elétrons são os agentes físicos responsáveis pelo início das reações de polimerização em formulações curáveis por radiação UV/EB, respectivamente, enquanto que o calor é para as composições termocuráveis. No primeiro caso, monômeros são empregados na formulação como diluentes reativos, com teor variando de 10 a 20%; já na segunda classe, empregam-se até 75% de solventes orgânicos com a única função de se reduzir a viscosidade da formulação e facilitar o alastramento da amostra sobre o substrato.

O solvente é volatilizado durante o aquecimento, gerando uma significativa redução na espessura da camada de revestimento aplicada. Com isso, ocorre a formação de irregularidades superficiais decorrente do rompimento de minúsculas bolhas para liberação dos componentes voláteis. Esta irregularidade pode ocasionar o desvio da luz incidente, com diminuição do brilho. Assim, pode-se afirmar que para um mesmo sistema de resinas, acrílicas, por exemplo, o brilho do filme curado por radiação é maior do que o do filme curado termicamente.

Por fim, deve-se salientar que o maior desafio da tecnologia de cura por UV/EB é obter produtos finais com características semelhantes às dos termocuráveis, principalmente as propriedades térmicas e de resistência à degradação por fatores físicos externos, onde grande parte dos materiais com revestimentos especiais, como esmaltes eletro-isolantes, por exemplo, encontram aplicações (Jansen e Machado, 2005), uma vez que a cura térmica se aplica a grupo mais extenso de formulações reativas do que o sistema de cura induzida por radicais livres.

3.2.5 Vantagens, desvantagens e aplicações da tecnologia UV/EB

De acordo com uma pesquisa publicada pelo Radtech's Technical Committee (2005), um processo industrial de pintura de latas de alumínio com tintas curáveis por radiação pode apresentar uma redução de até 65% na emissão de gases de efeito estufa, juntamente com uma economia de 80% no gasto de energia elétrica, quando comparado aos sistemas tradicionais de cura térmica.

Segundo Asif e Shi (2004), Naime (2009), Radtech's Technical Committee (2005) e Fela (2006), as principais características dos processos de cura por radiação são:

- **Sistemas ambientalmente corretos.** As formulações são isentas de solventes de origem fóssil, apresentam baixa inflamabilidade e drástica redução na emissão de VOCs. A formulação não cura sem a presença da radiação, exigindo, assim, menor tempo em manutenção e limpeza de máquina após períodos de repouso, com menor geração de resíduos líquidos (solventes e removedores) e sólidos (panos, papéis absorventes etc.).
- **Baixo consumo de energia** se comparado ao custeio de condições por vezes necessárias à cura induzida por calor, como manutenção de túneis de dezenas de metros, aquecidos a temperaturas de centenas de graus célsius;
- **A cura por radiação ocorre à temperatura ambiente**, tornando os sistemas compatíveis com substratos termossensíveis (papéis, plásticos etc.).
- **Aumento significativo de produtividade** se comparado aos das técnicas convencionais de cura por calor, catalisador, etc) por razões como as que seguem: as formulações necessitam exposição à radiação da ordem de segundos; a velocidade de linha de produção é da ordem de metros por segundo; o produto curado não necessita repouso pós-cura, ou seja, está imediatamente pronto para ser manuseado, dobrado (papel), empilhado etc., economizando espaço; os equipamentos são relativamente pequenos; sistemas de cura de por radiação são compatíveis com todas as técnicas de aplicação do revestimento sobre o substrato.

A cura por feixe de elétrons, *EB*, apresenta algumas vantagens quando comparada à cura induzida por luz UV, a saber (Drobny, 2010; Rela, 2006):

- Processo de reticulação é mais eficiente;
- Redução dos custos de formulação devido à ausência de fotoiniciador;
- Não há fragmentos de fotoiniciador não-reagidos aprisionados na rede tridimensional;
- Cura em profundidade mesmo em camadas pigmentadas;
- Alta produtividade: baixo tempo de cura (da ordem de centésimos de segundo), grande capacidade de produção.

Por outro lado, apresenta algumas desvantagens (Drobny, 2010; Rela, 2006):

- Alto custo de investimento inicial;
- Manutenção de atmosfera inerte;
- Necessidade de licenciamento das instalações por órgãos governamentais ligados à área de radioproteção, além da presença constante de equipe especializada.

As aplicações comerciais o processo de cura por radiação UV/*EB* são diversas, sendo as principais elencadas a seguir: revestimento/impressão em papéis, plásticos, metais, madeira, vidros, móveis laminados, painéis de parede, pisos vinílicos, pisos de madeira, acabamentos em couro; etiquetas sensíveis à pressão e decalques; tintas para litografia, tipografia, flexografia, rotogravura e serigrafia; revestimentos em CDs e fibras ópticas; cartões bancários e papel moeda; peças automotivas, suporte para a metalização dos refletores de luz e proteção para as lentes dos faróis; vernizes eletro-isolantes para componentes eletrônicos; montagem de componentes plásticos para a indústria médica; embalagens, vernizes de sobre-impressão, entre outras aplicações.

3.3 Degradação de materiais poliméricos

Polímeros são largamente empregados na indústria de transformação, com uma vasta gama de aplicações, que vão desde materiais de baixa vida útil, como embalagens de produtos plásticos e convencionais, até aplicações

especiais, como componentes de aeronaves e espaçonaves. A principal vantagem na utilização dos plásticos está na massa específica, quando comparada a outros materiais, como metais ou cerâmicas (Kumar *et al.*, 2009). Além disso, são extremamente resistentes a fatores físicos degradantes, como à radiação eletromagnética.

Degradação pode ser definida como a deterioração das propriedades de um material com relação aos seus valores iniciais. Quando em estágio avançado, a degradação leva à total perda de funcionalidade do material (Kumar *et al.*, 2009). Os efeitos da degradação podem ser sentidos tanto no nível físico quanto químico, o que vai depender do período de exposição ao agente degradante. No primeiro caso, observa-se perda de propriedades mecânicas ou elétricas, por exemplo; já no segundo, observam-se mudanças estruturais e de composição molecular (Kumar *et al.*, 2009). Em muitos casos, todavia, alterações físicas se devem ao processo de degradação química. Com o conhecimento dos mecanismos de degradação, é possível obter efeitos antagônicos: melhorar o desempenho do produto, por meio da sua estabilização, ou desenvolver agentes degradantes para a produção de materiais mais facilmente degradáveis, com vistas à proteção ambiental.

Mais especificamente, a degradação polimérica é definida como um conjunto de reações que resultam no rompimento de ligações químicas da cadeia principal, o que produzirá fragmentos de baixa massa molar e/ou outros produtos de degradação (Lam *et al.*, 2008). Na TAB.4 são apresentados os principais tipos e causas da degradação polimérica.

Os processos degradantes possuem uma via geral de reação de natureza radicalar. Semelhante ao processo de cura, as reações de degradação também são autocatalíticas, geralmente associadas à oxidação de hidrocarbonetos, seja durante o próprio processamento ou no uso do material. Por outro lado, a estabilização de polímeros a determinado processo degradante também segue a mesma reação, porém com radicais distintos (Kumar *et al.*, 2009). Na FIG.2 é apresentado o mecanismo geral de degradação/estabilização de polímeros.

TABELA 4 – Tipos, definições e agentes causados dos principais processos degradantes de materiais poliméricos

Classificação	Definição	Causas
Fotodegradação	Degradação associada à exposição à luz	Luz, como ultravioleta ou luz visível
Biodegradação, bioerosão ou biodesintegração	Degradação cujo processo principal envolve agentes biológicos	Micro ou macro-organismos e suas enzimas
Degradação térmica	Degradação que envolve exposição a calor/temperatura	Calor, como durante próprio processamento do material
Degradação oxidativa	Degradação iniciada por processos oxidativos	Oxigênio e ozônio
Degradação ultrassônica	Degradação causada por ondas ultrassônicas	Ultrassom
Degradação por altas energias	Degradação causada por radiações altamente energéticas	Raios X, partículas α e β , raios γ
Degradação química	Degradação iniciada por reações de hidrólise, solvólise e/ou decomposição, por exemplo	Ácidos, bases, sais, gases reativos, solventes, água, por exemplo
Degradação mecânica	Degradação associada à ruptura do material	Stress mecânico ou fadiga, por exemplo, durante o uso ou o processamento do material
Degradação elétrica	Degradação associada a efeitos elétricos	Campo elétrico ou descarga elétrica, por exemplo
Degradação corrosiva	Degradação associada à corrosão	Plasma
Degradação abrasiva	Degradação associada a processos abrasivos	Forças abrasivas, stress ambiental, por exemplo

Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2009).

FIGURA 2 – Processo geral da degradação e estabilização de polímeros.
 Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2009).

Alguns aditivos podem ser incorporados à formulação final para que alterações no tempo de vida do material plástico sejam alcançadas. Neste caso, estas moléculas seriam capazes de transferir energia de algum agente externo, como luz, calor ou radiações de alta energia, para a cadeia polimérica; também há a rota da dissociação molecular, por meio da qual os radicais gerados reagiriam com o oxigênio molecular singlete. Em ambos os casos, a reação principal de degradação é oxidativa. Os principais agentes degradantes, ou indutores da degradação de materiais poliméricos são apresentados na TAB.5.

Em etapa posterior, o material oxidado pode vir a ser atacado por agentes biológicos. Neste contexto, estudos *in vivo* e *in vitro* podem ser encontrados na literatura, concluindo que a taxa de degradação é a mesma para ambos os casos (Lam *et al.*, 2008). Entretanto, afirma-se que, para produtos com alta massa molar, primeiramente ocorrem reações hidrolíticas de rompimento de cadeias poliméricas, enquanto a biodegradação propriamente dita passa a ocorrer quando a massa molar numérica média ($\bar{M}_n$) atinge valores inferiores a $5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$. Com este valor de massa molar, o processo de quebra de ligações químicas tem continuidade, porém tendo como agentes as enzimas e as células de microrganismos (Lam *et al.*, 2008).

TABELA 5 – Agentes indutores da degradação polimérica

Agente degradante	Mecanismo	Exemplo
Óxidos metálicos	Atividade de pigmentos relacionada à condutividade na superfície	Dióxido de titânio (TiO_2)
Sais metálicos	(i) Reação de metais de transição (ii) Decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos (iii) Geração de radicais oxidantes com a interação do oxigênio molecular com impurezas de metais de transição (iv) Água de hidratação como participante de transições eletrônicas (v) Ações inerentes à força iônica entre íons metálicos	Óxido de zinco (ZnO) Íons metálicos, estearatos de metais de transição, compostos baseados em titânio
Compostos carbonílicos	Geração de oxigênio singlete ($^1O_2$)	Benzofenona, Di-cetonas, aldeídos e quinonas
Colorantes	Geração de oxigênio singlete ($^1O_2$)	Antraquinona

Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2009).

Por outro lado, há aditivos chamados de estabilizantes que acabam por aumentar o tempo de vida de um material, como os destacados na TAB.6.

É comum, também, o desenvolvimento de materiais poliméricos que já apresentam tempo de vida controlável. Por exemplo, o poliéster alifático poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é conhecido por ter alta taxa de degradação biológica, além de propriedades inerentes aos plásticos convencionais, como excelente trabalhabilidade, baixa temperatura de fusão e alta temperatura de degradação térmica (Lam *et al.*, 2008).

TABELA 6 – Principais elementos estabilizantes de cadeias poliméricas

Agente estabilizante	Forma de atuação	Exemplos
Bloqueadores de luz	Atua como anteparo entre radiação e polímero	Negro de fumo
Absorvedores UV	Absorvem comprimentos de onda específicos de luz UV	Di-hidroxi-benzofenona, benzotriazois
Anti-oxidantes	Inibe o processo de oxidação	Estabilizadores à luz baseados em fenóis e aminas bloqueados (HALS)
Supressores	Reage com moléculas no estado singlete ou triplete excitadas, gerando espécies não-reativas	Quelatos metálicos.
Captadores de radicais	Doação de hidrogênios aos radicais	Mercaptanas, quinonas, hidrocarbonetos polinucleares, HALS
Decompositores de peróxidos	Doação de elétrons para a geração de ânions peróxidos	Xantatos de alquilo, anti-oxidantes secundários
Agentes nucleantes / Cargas	Reduz a mobilidade de cadeia e a difusão de moléculas agressivas	Sais metálicos, fosfatos cíclicos, sorbitol, dicarboxilatos.

Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2009).

Na TAB.7 são apresentadas as várias técnicas de caracterização disponíveis para monitoramento dos processos degradantes e/ou estabilizantes. Por meio destas técnicas, é possível prever e descrever mecanismos das reações específicas de degradação.

TABELA 7 – Técnicas para acompanhamento da degradação ou da estabilização de materiais poliméricos

Propriedade	Técnica
Morfológica	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) Microscopia Óptica Fotografias
Térmica	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) Termogravimetria (TG)
Mecânica	Ensaio Mecânicos Universais Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) Medida de dureza
Superficial	Espectrofotometria Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) Medida de luminância ou brilho
Radicais	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR) Quimiluminescência
Grupos Funcionais	Espectroscopia na Região do Infravermelho Espectroscopia na Região do Ultravioleta Fotofosforecência Quimiluminescência
Massa molar	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) Viscosidade
Caracterização de Sub-produtos	Cromatografia Gasosa (GC) Cromatografia Gasosa acoplada à Espectroscopia de Massa (GC-MS) Cromatografia Líquida (LC)
Porcentagem de Degradação	Perda de massa Produção de dióxido de carbono (CO_2) Cromatografia líquido-sólido (LSC)

Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2009).

3.3.1 Degradação abiótica vs. degradação biótica

A degradação biótica está diretamente associada às características intrínsecas de cada material polimérico. Podem-se ter materiais que sejam biodegradáveis por natureza e, assim, atacados diretamente por enzimas, tais como amilase ou celulase, ou aqueles que necessitem de agente abiótico físico ou químico para que se tornem, então, bio-acessíveis. Como exemplos deste último grupo, podem-se citar os polímeros hidrobiodegradáveis, como poli(ácido láctico) e poliésteres alifáticos-aromáticos, os quais possuem grupos hidrolisáveis e, por conseguinte, sofrem hidrólise antes do processo de biodegradação (Ojeda *et al.*, 2009). Ainda neste grupo, convém destacar os polímeros oxi-

biodegradáveis, que apresentam substância pró-degradantes, ou pró-oxidantes que requerem processo oxidativo induzido por radiação UV ou calor para que ocorra redução de massa molar e a formação de grupos peróxidos, tornando-se facilmente metabolizados pelos microrganismos presentes no meio degradante.

A degradação abiótica é geralmente analisada pela exposição do material a algum agente indutor da degradação. É importante notar, todavia, que a taxa de degradação abiótica é totalmente dependente das condições geográficas e ambientais do local de exposição do filme. As técnicas de acompanhamento e caracterização são geralmente agrupadas em propriedades morfológicas, térmicas e de massa molar, conforme já apresentado na TAB.7.

Rachaduras e fragmentação são esperadas quando o processo de degradação abiótico é satisfatório após determinado tempo de exposição, o que está diretamente relacionado à etapa de redução de massa molar, aumento de cristalinidade, redução de propriedades mecânicas e aumento da concentração de grupos carbonila (Ojeda *et al.*, 2009). No caso específico de poliolefinas contendo aditivos catalisadores da degradação abiótica, foi observada a rápida formação de cadeias peroxidadas, cujas moléculas são mais hidrofílicas e, por conseguinte, capazes de ampliar a capacidade de degradação biológica em etapa posterior. Ainda de acordo com os autores, radiação UVA e UVB representam a totalidade da energia radiante, no espectro ultravioleta, emitida pelo sol que atinge a superfície terrestre, uma vez que os comprimentos de onda referentes à região UVC são absorvidos pela atmosfera. Além disso, a difusão de oxigênio no sentindo do interior da cadeia polimérica é relevante para as reações de degradação oxidativa, muito embora variações na concentração de oxigênio molecular não interfiram no processo total.

Já o processo de degradação biótica é comumente acompanhado pela evolução da produção de dióxido de carbono, com a mineralização dos átomos de carbono presentes na estrutura polimérica. Neste tipo de processo, é importante destacar que a área superficial da amostra exposta aos micro-organismos exerce papel fundamental, uma vez que, quanto mais fragmentada a amostra se encontra, melhor será a difusão dos sub-produtos de degradação.

Para que o material seja mineralizado, é necessário que enzimas específicas sejam produzidas por micro-organismos específicos. Em geral, quando há compatibilidade entre o filme polimérico e o ser microbiológico, ocorre a formação de biofilme sobre a superfície do polímero que passa a atuar como substrato, fornecendo nutrientes necessários para o desenvolvimento da colônia. Os biofilmes podem ser vistos como pontos negros nos filmes, e são relacionados à presença de fungos ou bactérias. No caso de amostras de poliolefinas, primeiramente expostas ao processo de envelhecimento natural abiótico, os principais micro-organismos responsáveis pelo processo de biodegradação são fungos do gênero *Aspergillus* e *Penicillium*, bem como bactérias *Rhodococcus* e *Nocardia*. Entretanto, é necessário oferecer condições ambientais apropriadas para o desenvolvimento destas colônias microbianas, como temperatura e umidade (Ojeda *et al.*, 2009).

3.3.1.1 Degradação por radiação ultravioleta – abiótica

A degradação por radiação ultravioleta em polímeros é um processo corriqueiro e inevitável quando o material está em contato direto com a luz solar. De maneira geral, o processo degenerativo tem início quando há moléculas absorvedoras de fótons UV (Kumar *et al.*, 2009). Neste caso, espécies reativas são geradas quando a luz ultravioleta incide nos sítios ativos catalíticos presentes nos absorvedores, os quais atraem elétrons desemparelhados presentes na matriz polimérica (Nagai *et al.*, 2005). Essa geração de radicais livres dará origem às reações de oxidação e a posterior quebra de ligações intermoleculares, conforme ilustrado no mecanismo generalista apresentado na FIG.2.

De acordo com o estudo de Nagai *et al.* (2005), materiais com coeficiente de extinção alto na região do ultravioleta são passíveis de fotodegradação por radiação UV. Adicionalmente, deve existir maior concentração de espécies aceleradoras da degradação, em geral sensíveis ao oxigênio molecular, na superfície do material de modo que os radicais livres gerados e catalisados durante a irradiação possam se expandir por todas as camadas da cadeia polimérica, independentemente da profundidade.

Poli(metacrilato de metila) (PMMA) também é suscetível a reações de foto-degeneração, principalmente cisão na cadeia principal, rupturas completas ou incompletas de cadeias laterais e despolimerização (Wochnowski *et al.*, 2005). Mais especificamente, por meio de técnicas espectroscópicas, após a irradiação UV com baixa dose e comprimentos de onda inferiores a 250 nm, observou-se a ruptura completa das cadeias ligadas a grupamentos ésteres. Por outro lado, para comprimentos de onda superiores a 250 nm, tal comportamento não é observado. Ainda, foi observado rearranjo molecular – reticulação – quando baixa dose de irradiação é utilizada entre os grupamentos ésteres de moléculas vizinhas de PMMA. Já em doses mais altas, a fragmentação total da cadeia polimérica foi observada.

O processo de degradação por luz ultravioleta é acelerado quando óxidos metálicos, principalmente os de metais de transição, ou nanopartículas são adicionados à formulação polimérica. Devido às suas propriedades semicondutoras, observou-se que a incorporação de TiO_2 à matriz de poliestireno (PS) ou epóxi acelerou sua degradação por luz ultravioleta em ar, com reações envolvendo produtos contendo grupos carbonila e liberando CO_2 . Já nanopartículas de ZnO oferecem proteção e estabilidade à degradação de PP por UV, conforme revisa Kumar *et al.* (2009), já que se observa que, quanto maior a concentração do aditivo, maior o alongamento na ruptura do material polimérico sob irradiação constante.

3.3.1.2 Biodegradação de polímeros – biótica

A biodegradação é o processo de degradação no qual suas reações são catalisadas em meios bióticos, ricos em micro-organismos, que produzem substâncias metabólicas capazes de romper ligações químicas, conhecidas por enzimas. Este processo pode ocorrer naturalmente, como no solo, na água do mar, em rios etc., bem como em ambientes controlados em laboratório. Na FIG.4 são apresentados os principais ambientes de biodegradação dos polímeros.

	Meio aquático	Meio com alto teor de sólidos
Aeróbica	Estações de tratamento de água e esgoto Águas de superfície, como lagos e rios	Solos superficiais Estações de compostagem de resíduos orgânicos Lixões
Anaeróbica	Estações de tratamento de água e esgoto Dejetos de herbívoros	Sedimentos do fundo do mar Esgoto anaeróbico Digestão/biogaseificação aeróbica

FIGURA 4 – Classificação dos principais ambientes para biodegradação de polímeros.

Fonte: Adaptado de BASTIOLI (2005).

Durante a biodegradação de materiais poliméricos, o carbono formador das cadeias é reinserido ao ciclo natural, por meio dos processos de biodeterioração, despolimerização, bioabssorção e assimilação, e mineralização. (Lucas *et al.*, 2008). A FIG.5 apresenta o processo global de biodegradação, envolvendo tanto a etapa abiótica quanto os processos bióticos.

FIGURA 5 – Representação esquemática do processo de biodegradação.

Na biodeterioração, a área superficial dos materiais biodegradáveis é reduzida a pequenas frações pela ação de micro-organismos decompositores e/ou fatores abióticos (Lucas *et al.*, 2008). Conforme já discutido, degradação mecânica, fotodegradação, degradação térmica e degradação química estão incluídas entre os processos abióticos. Já o processo biótico é favorecido pela aderência de micro-organismos à superfície do material (via mecânica), pela produção de substâncias que alterem o potencial químico de materiais hidrofóbicos ou hidrofílicos (via química) ou pela produção de enzimas (via enzimática).

Na etapa conhecida por despolimerização ou biofragmentação, as moléculas poliméricas são quebradas por secreções catalíticas produzidas por micro-organismos, como enzimas e radicais livres, causando uma constante redução da massa molar em função do tempo, originando oligômeros, dímeros e monômeros (Bastioli, 2005; Lucas *et al.*, 2008).

Enzimas são proteínas com estrutura tridimensional complexa e com massa molar variando de 10^3 a 10^6 g mol⁻¹. Elas possuem sítios ativos que causam interação ou atividade entre enzima e substrato. Em muitos casos, essa atividade é altamente específica, ou seja, enzimas possuem sítios ativos que identificam apenas um único tipo de substrato (Bastioli, 2005). As principais reações do processo de interação enzima-substrato na biodegradação de polímeros envolvem enzimas do tipo oxiredutases e hidrolases (hidrólise enzimática), mono-oxigenases e di-oxigenases (oxidação enzimática) e as geradoras de radicais livres por fungos (oxidação radicalar) (Lucas *et al.*, 2008). Poliésteres são materiais que sofrem reações por hidrólise enzimática, a lignina por oxidação enzimática e a celulose por oxidação radicalar (Anderson e Shive, 2012; Lucas *et al.*, 2008).

Algumas moléculas podem servir de substrato celular, de modo que podem ser diretamente bioabsorvidas pela membrana plasmática. Em outros casos, as moléculas ficam apenas no meio externo, servindo de suporte à colônia, e então são sensíveis a outras classes de modificações químicas (Lucas *et al.*, 2008). Já as moléculas que forem integradas ao material celular estão

susceptíveis às reações metabólicas, como geração de energia e biomassa, ou armazenamento. Esta etapa do processo de biodegradação recebe o nome de assimilação (Lucas *et al.*, 2008). As principais rotas envolvidas na assimilação são: respiração aeróbica, respiração anaeróbica e fermentação. Respirometria é a técnica mais indicada para se acompanhar estas reações em tempo real.

Por outro lado, nem todas as moléculas são aproveitadas pelo metabolismo celular e são excretadas, como os ácidos orgânicos, aldeídos ou antibióticos. Moléculas mais simples, como CO_2 , N_2 , CH_4 , H_2O e sais orgânicos, que são gerados a partir de processos oxidativos intracelulares, são também liberadas no ambiente (Lucas *et al.*, 2008), este processo é denominado mineralização.

De acordo com Anderson e Shive (2012), os principais fatores que afetam a biodegradação de materiais poliméricos são:

- Permeabilidade e solubilidade em ambientes aquosos (hidrofilicidade e hidrofobicidade);
- Composição química;
- Mecanismos das reações hidrolíticas (não-catalíticas, autocatalíticas e enzimáticas);
- Natureza dos aditivos (ácidos, básicos, monoméricos, solventes, fármacos);
- Morfologia (fase cristalina e fase amorfa)
- Dimensões (tamanho, forma, razão área/volume)
- Porosidade;
- Temperatura de transição vítrea;
- Massa molar e distribuição da massa molar;
- Fatores físico-químicos (eletronegatividade, eletropositividade, pH);
- Condições de uso.

Em condições ambientes, e com base nos fatores apresentados anteriormente, materiais contendo polímeros biodegradáveis possuem rápida biodegradação, comprovada pela perda de propriedades mecânicas e desintegração macroscópica. Já poliolefinas, como o polietileno de baixa

densidade (PEBD), apresentam baixa mineralização, com produção de dióxido de carbono da ordem de 0,14% ao ano (Bastioli, 2005).

Não somente as características do material polimérico são importantes, mas as características do meio ao qual o material será exposto também determinam o ritmo do processo biodegradativo. No caso de materiais expostos à biodegradação em solo, fatores específicos interferem no processo dependendo do lugar de exposição, seja em sua superfície (TAB.8) ou em profundidade (TAB.9).

TABELA 8 – Relação de fatores ambientais com possíveis efeitos degradantes da exposição de materiais poliméricos na superfície de solos

Fator ambiental	Efeito principal	Consequência	Efeitos bióticos
Luz solar (UV)	Indução de reações fotoquímicas	Competição entre redução da massa molar (cisão de cadeia) e reticulação	Efeito germicida com redução da população microbiana na superfície irradiada
Luz solar (calor)	Aumento da temperatura e indução de reações químicas	Fusão (lesões e erosões), redução de massa molar	Maior taxa de crescimento dos microrganismos termofílicos
Chuva e irrigação	Aumento da atividade hidrolítica	Hidrólise: redução da massa molar e migração de plastificantes	Crescimento microbiológico e início do processo de biodegradação
Macro-organismos	Stress mecânico	Enfraquecimento da estrutura por ação física	Aumento da área superficial pode ampliar a taxa de biodegradação.

Fonte: Adaptado de Bastioli (2005).

TABELA 9 – Relação de fatores ambientais com possíveis efeitos degradantes da exposição de materiais poliméricos no interior de solos

Fator do solo	Efeito principal	Consequência	Efeitos bióticos
Textura e estrutura do solo	Determina porosidade	Textura aumenta abrasão (degradação mecânica)	Porosidade controla circulação de água e ar.
Calor	Alteração de temperatura	Temperatura controla taxa de degradação abiótica e a mobilidade das cadeias	Temperatura controla a população microbiológica, a taxa de crescimento de cada espécie e a atividade enzimática.
Composição do solo (minerais)	Determina a capacidade de troca de cátions	Contato entre polímero e solos arenosos pode ser difícil.	Níveis altos de minerais na forma de cátions, como NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , podem ser fatores limitantes ao desenvolvimento de colônias de microrganismos.
Matéria orgânica	Fonte de nutrientes e melhor eficiência da troca catiônica	Oferece maior contato entre polímero e solo, além de melhorar a difusão gasosa.	Ajuda a ampliar a população microbiológica realmente ativa.
Água	Atividade hidrolítica	Induz hidrólise, com redução de massa molar e migração de plastificantes.	Atividade hidrolítica controla o crescimento microbiológico e a biodegradação: excesso de água pode causar condições anaeróbicas e prejudicar o processo.
Componentes ácidos e básicos	pH	Induz hidrólise, com redução de massa molar.	pH controla a população microbiológica, a taxa de crescimento e a atividade enzimática.
Ar	Determina a concentração de O_2 e CO_2	O_2 é requisito para a oxidação abiótica, causando redução de massa molar.	Ar controla a taxa de crescimento da população microbiana.

Fonte: Adaptado de Bastioli (2005).

3.3.2 Fatores inibidores e catalisadores da degradação em polímeros

A TAB.4 apresenta classificação das reações de degradação em função do seu agente causador. Assim, os fatores que afetam a degradação polimérica estão intrinsecamente ligados ao ambiente de exposição e ao agente degradante.

A presença de oxigênio também é parâmetro fundamental para alguns casos de degradação em ambiente natural. Por exemplo, em estudo com a degradação em ambiente de compostagem de sacolas de polietileno pós-consumo, contaminadas com rejeitos orgânicos, verificou-se que a degradação anaeróbica dos restos de comida prejudica enormemente a degradação biótica posterior do plástico (Davis *et al.*, 2004).

Alguns metais de transição, como ferro, zinco, manganês e cobre, na forma de íons, são catalisadores de processos degradantes por meio de reações de oxirredução, mesmo em quantidades baixas, da ordem de ppm (Noradoun e Cheng, 2005). Muitos destes metais são utilizados durante a polimerização como inibidores da reação, e assim permanecem no material final e podem ser ativados durante seu processamento, uso ou descarte.

3.3.2.1 Polímeros biodegradáveis

A incorporação de grupos ou moléculas orgânicas que sejam facilmente degradáveis em ambientes naturais aos materiais poliméricos origina os chamados polímeros biodegradáveis. Eles podem ser tanto de origem natural quanto sintética.

O poli(ácido láctico) (PLA) é um dos polímeros biodegradáveis mais estudados devido à sua biocompatibilidade, ou seja, baixa rejeição quando colocado em contato com sistemas biológicos vivos. Windecker *et al.* (2008) desenvolveram endopróteses metálicas expansíveis (*stents*) com revestimento em PLA para aplicações médicas de liberação controlada de fármacos e compararam sua eficácia com a de um polímero genérico de baixa degradabilidade, por meio de testes *in vivo* em 1707 pacientes. Durante o período do estudo, cerca de nove meses, não foi observado qualquer tipo de rejeição ao polímero biodegradável.

Adicionalmente, o processo de liberação do fármaco foi eficiente, uma vez que o PLA se degrada em CO_2 e água no período de 6 a 9 meses de exposição *in vivo*.

Em outro estudo, Park *et al.* (2005) obtiveram micro-agulhas à base de PLA, poli(ácido glicol) (PGA) e seus copolímeros poli(ácido láctico-co-glicol) (PLGA) por meio de litografia UV. PLA foi escolhido como substrato biodegradável por apresentar elevada resistência mecânica, custo relativamente baixo e por ser biocompatível. Com isso, em caso de ruptura acidental da agulha quando em operação em humanos, o material seria biologicamente degradado, sem causar efeitos colaterais.

He *et al.* (2005a,b) desenvolveram redes de nanofibras de poli(ácido L-láctico)-co-poli(ϵ -caprolactona) (PLLA-PCL) poliméricas revestidas com colágeno com aplicação em cirurgias coronarianas. As propriedades mecânicas do material se aproximam das da artéria coronária e, assim, se mostram biocompatíveis. Além disso, a biodegradação *in vivo* do material polimérico fará com que células de reparação se fixem à parede coronária, maximizando a eficiência do processo de recuperação do paciente.

No mesmo contexto, Bettinger *et al.* (2005) empregaram o elastômero biodegradável poli(sebacato de glicerol) (PGS) como alternativa para a fabricação de substratos para a engenharia de tecidos, uma vez que apresenta propriedades mecânicas excelentes para substituir os já existentes moldes baseados em poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Durante a mineralização, é importante controlar os níveis de carbono e oxigênio produzidos, bem como sua migração, gerando um microambiente capaz de permitir o crescimento dos múltiplos tipos de células *in vivo*.

3.3.2.2 Aditivos catalisadores da fotodegradação

Assim como as reações de biodegradação podem ser aceleradas quando grupos facilmente metabolizados por microrganismos estão presentes na estrutura polimérica, aditivos catalisadores da degradação abiótica podem ser incorporados à formulação do produto final. É muito comum encontrar estes complexos moleculares em polímeros que não são rapidamente degradáveis,

como é o caso de poliolefinas. Seu efeito é notório quando o material é avaliado por técnicas termoanalíticas, como TG, ou por avaliação espectrométrica, como a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Pielichowski e Njuguna, 2005).

Camargo *et al.* (2011) e Jang *et al.* (2005) revisam que compostos contendo metais de transição, como *Mn*, *Mo*, *Fe*, *Co*, *Cu*, *Zn* e *Ni*, são catalisadores de reações oxidativas de desidrogenação para diversos polímeros durante a degradação térmica, e assim alterar completamente o mecanismo de degradação original. Estes aditivos pró-oxidantes produzem radicais livres os quais podem atacar as cadeias poliméricas e gerar produtos de baixa massa molar. Ainda, tais metais podem induzir a decomposição por hidroperóxidos (Benítez *et al.*, 2013). Já de acordo com Hakkarainen *et al.*, (2007), tais aditivos podem, inclusive, modificar a taxa de reações hidrolíticas quando exposição do material oxidado em ambiente propício à biodegradação.

De maneira mais detalhada, quando aditivos baseados em metais de transição são adicionados às poliolefinas, os produtos de degradação são obtidos quando as reações de degradação são catalisadas pela presença de luz. Em seguida, há a ruptura homolítica de ligações, gerando um par de radicais livres. Por sua vez, tais radicais são transformados em compostos oxidados, tais como ésteres, álcoois, cetonas, lactonas ou grupos carboxílicos (Benítez *et al.*, 2013).

Segundo Albertsson *et al.* (2006), deve haver cuidado na utilização destes aditivos tidos como pró-degradantes, uma vez que, com a completa fragmentação e/ou biodegradação dos polímeros, podem se tornar fonte de contaminação do meio ambiente e prejudiciais à saúde humana.

3.3.3 Mecanismos de reações de degradação polimérica

Conforme já discutido, a compreensão do processo de degradação de materiais poliméricos é fundamental para o desenvolvimento de plásticos com tempo de vida controlável, seja estabilizando-o ou degradando-o (Kumar *et al.*, 2009). Sabe-se que cada material apresenta uma rota de degradação específica.

Além do mais, a forma de iniciação do processo também dirá muito sobre a cinética da reação.

A degradação fotoinduzida de polímeros está sujeita às reações fotoquímicas de oxidação, como ilustra a FIG.6.

FIGURA 6 – Diagrama dos níveis de energia para um polímero genérico e o oxigênio molecular.

Fonte: Adaptado de Jørgensen *et al.* (2008).

De acordo com a FIG.6, moléculas de oxigênio adsorbidas à molécula do polímero passam a seu estado excitado (singlete) por meio de transferência energética durante a foto-excitação do polímero. Entretanto, esta alteração a nível energético é possível quando o estado tripleto do polímero (T_1) apresenta maior energia do que o estado singlete do oxigênio molecular. Adicionalmente, o cruzamento entre sistemas nos estados S_1 e T_1 do polímero deve ser energeticamente favorável, devendo permanecer tempo suficiente no estado T_1 para ampliar a probabilidade da troca energética (Jørgensen *et al.*, 2008). Tal comportamento pode ser observado na fotodegradação do PP, apresentado na FIG.3.

No estudo com polímeros fotovoltaicos (PFV) empregados em células solares, o oxigênio singlete reage com os grupos vinílicos por reação de adição, produzindo dioxetano, que sofrerá cisão de cadeia e, por sua vez, produzirá aldeídos que podem reagir com outra molécula de oxigênio (FIG.7).

FIGURA 7 – Etapa de iniciação da degradação de PFV por oxigênio singlete.
Fonte: Adaptado de Jørgensen *et al.* (2008).

Uma vez iniciada por processos fotoquímicos, a reação representada na FIG.7 pode se propagar na ausência de luz, sendo catalisada quando o material é exposto a temperaturas superiores a 50°C ou quando exposto a meio aquoso (Jørgensen *et al.*, 2008). De maneira mais detalhada, a FIG.8 representa os sub-produtos da foto-oxidação de um oligômero de PFV, identificados por espectrometria de massa.

FIGURA 8 – Estrutura molecular de um oligômero de PFV com a indicação dos produtos oriundos da foto-oxidação.

Fonte: Adaptado de Jørgensen *et al.* (2008).

É possível obter modelos cinéticos que representem diferentes mecanismos de degradação. Por exemplo, a EQ.6 apresenta um modelo de degradação térmica do tipo Arrhenius, onde a degradação é determinada por uma

função exponencial, sendo que E_a é a energia de ativação do processo (eV), T é a temperatura (K) e A é uma constante (Jørgensen *et al.*, 2008; Peng e Kong, 2007).

$$k_{deg} = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (6)$$

Como a taxa de degradação é influenciada pela temperatura, pode-se calcular o fator de aceleração K , como apresenta a EQ.7, onde k_B é a constante de Boltzmann (Jørgensen *et al.*, 2008).

$$K = \frac{k_{deg}(T_1)}{k_{deg}(T_2)} = e^{\left[\frac{E_a}{k_B}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]} \quad (7)$$

3.4 Contextualização do presente tema de estudo

No resíduo sólido urbano (RSU), encontra-se uma quantidade significativa de materiais poliméricos, os quais apresentam difícil degradabilidade em depósitos, aterros sanitários e “lixões”. Nos últimos anos, a quantidade destes produtos poluentes aumentou significativamente, tendo-se em vista a larga aplicação dos polímeros em geral na forma de embalagens plásticas de artigos de baixa vida útil (*short lifetime products*) como produtos alimentícios, produtos de higiene pessoal e cosméticos, produtos de limpeza, dentre outros, o que vem gerando um sério problema ambiental, visto que ainda é pouco expressiva a reciclagem destas embalagens (Bardi e Rosa, 2007; Calil *et al.*, 2007; Ruiz e Machado, 2005).

Além disso, as tintas de impressão UV/EB aplicadas em embalagens plásticas de produtos de baixa vida útil atuam como um revestimento protetor do substrato plástico contra intempéries diversas. O descarte inadequado destes produtos no meio ambiente resulta numa agravante ainda maior, haja vista que muitas das embalagens plásticas disponíveis comercialmente são revestidas por tintas de impressão curadas por radiação (Korn, 2005).

Entretanto, apesar de ser uma tecnologia limpa e ambientalmente correta, a sua aplicação em substratos poliméricos, tais como embalagens, dificulta ainda mais o reprocessamento e a degradação do plástico, tendo-se em vista que os revestimentos curados são termofixos, apresentando um alto grau de ligações químicas cruzadas (*cross-linking*) que os torna insolúveis e infusíveis (Salmoria *et al.*, 2005). Devido a estas características, as tintas fotocuradas tornam-se impurezas que contaminam o polímero termoplástico fundido durante o reprocessamento.

Neste contexto, a pesquisa de embalagens contendo componentes que favoreçam a sua degradação natural no meio ambiente é um desafio e um dilema para estes setores, pois envolve itens que se contrapõem à função primordial da embalagem, isto é, a proteção e manutenção da estabilidade dos produtos nela contidos (Kale *et al.*, 2007; Kijchavengkul *et al.*, 2009).

Para aumentar os índices de degradação de embalagens plásticas pós-consumo descartadas no meio ambiente, várias propostas têm sido estudadas, entre as quais:

- a) **a incorporação de substâncias que induzam processos de fotodegradação**, como fotossensibilizantes, sais metálicos, nitrocompostos, quinonas, benzofenóis, entre outros. Vários autores já apresentam resultados dessas linhas de pesquisa (Bardi *et al.*, 2009; Koutný *et al.*, 2008; Kyrikou e Briassoulis, 2007; Ramis *et al.*, 2004; Wiles e Scott, 2006);
- b) **a utilização de materiais poliméricos que contenham grupos hidrofílicos na sua estrutura** (poliamidas, poliésteres, poliuretanos), predispondo-os à degradação pela ação da umidade do ambiente. Alguns trabalhos técnico-científicos têm apresentado dados e discussões a respeito deste tema (Bardi e Rosa, 2007; Calil *et al.*, 2007; ROSA *et al.*, 2007; Rosa *et al.*, 2009);
- c) **o desenvolvimento de materiais mistos à base de polímeros sintéticos com amidos modificados**, ou com outros polímeros que apresentem suscetibilidade natural para o ataque de micro-organismos no ambiente, os chamados polímeros biodegradáveis. Isto é observado nos produtos Ecoflex® (BASF The Chemical Company) e Ecobras® (BASF The Chemical Company e Corn Products Brasil), os quais são ambientalmente corretos por serem

compostos de materiais naturais e, assim, biodegradáveis (Kijchavengkul *et al.*, 2010, 2011; Motta *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2004).

A degradação se relaciona diretamente com perda de propriedades do material. Dessa forma, vários fatores podem influenciar a degradação de materiais quando em contato com o meio ambiente, tais como estresse mecânico (degradação mecânica), temperatura (degradação térmica), agentes químicos (degradação oxidativa), luz ultravioleta (fotodegradação) e radiação de alta energia (Davis e Song, 2006; Shah *et al.*, 2008; Swain *et al.*, 2005). Ainda, deve-se incluir a ação dos micro-organismos, os quais acabam por causar erosão, fragmentação e transformação das macromoléculas em nutrientes que podem vir a ser absorvidos pelo ambiente na forma de biomassa e assim reincorporados ao ciclo natural da matéria (Bardi e Rosa, 2007; Calil *et al.*, 2007; Kijchavengkul e Auras, 2008; Rosa *et al.*, 2007; Rosa *et al.*, 2009). Este processo é conhecido por degradação biológica ou biodegradação.

O uso de substâncias que catalisam a degradação fotooxidativa de polímeros – os agentes pró-degradantes – geralmente metais de transição, como zinco, cobre, prata, cobalto, níquel, manganês e cromo, vem sendo estudado por diversos autores (Koutný *et al.*, 2008; Kyrikou e Briassoulis, 2007; Wiles e Scott, 2006). De acordo com Carlos (2007), os complexos metálicos na forma de carbonilas, cloretos metálicos e óxidos metálicos são propícios à reação de oxidação da cadeia polimérica, pois possuem grupos cromóforos – formados por duplas ligações. Wiles e Scott (2006) afirmam que os produtos do processo de degradação oxidativa catalisada pelos pró-degradantes apresentam baixa massa molar e podem ser facilmente biodegradados quando em contato com ambientes naturais, como o solo.

Alguns aditivos comerciais atualmente disponíveis no mercado já apresentam esta potencialidade de auxiliar a degradação de materiais poliméricos. De acordo com o descrito por Koutný *et al.* (2008), os íons do metal de transição participam diretamente da decomposição dos hidroperóxidos gerados durante o processo de degradação dos materiais poliméricos, cujo processo é conhecido por ciclo Haber Weiss de decomposição de hidroperóxidos, e é ilustrado na FIG.9.

FIGURA 9 – Mecanismo de oxidação por cisão da cadeia principal de polímeros lineares catalisada por íons Mn^{2+} , onde P faz referência a uma macromolécula

Fonte: Adaptado de Koutný *et al.* (2008).

Com relação à capacidade de degradação de polímeros curados por luz UV, poucos trabalhos na literatura têm reportado tal propriedade. *Rydholm et al.* (2005) descrevem que a variação nas frações molares dos monômeros tiolacrilados afeta diretamente a estrutura molecular da cadeia, refletindo no tempo de perda de massa total da amostra, cujos intervalos variaram entre 25 e 100 dias. *Hu et al.* (2009) analisaram a influência do envelhecimento natural de vernizes epóxi curados por radiação UV, que reduziu significativamente as propriedades mecânicas após um período de 21 dias de exposição, resultado do surgimento de rachaduras superficiais, indicando degradação. Ainda, *Ruiz e Machado* (2005) analisaram vernizes curados por radiação UV e *EB* quando submetidos ao envelhecimento natural, onde verificaram que os revestimentos submetidos à radiação *EB* apresentaram uma resistência maior ao envelhecimento do que os curados por luz ultravioleta.

Baseado nos dados e argumentos contemplados anteriormente, o presente trabalho vem ao encontro das políticas ambientais atualmente em voga, buscando apresentar uma alternativa para reduzir o tempo de permanência pós-consumo de RSU plástico disposto no ambiente. Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (2008) (PNSB), realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, no Brasil são produzidos diariamente cerca de 260 mil toneladas de resíduos sólidos. Ainda, cerca de 10% do RSU é composto de material plástico pós-consumo, dos quais somente 18% são destinados à reciclagem, sendo o restante descartado no meio-ambiente.

3.5 Originalidade

No RSU, encontra-se uma quantidade significativa de materiais poliméricos, os quais apresentam difícil degradabilidade em depósitos, aterros sanitários e “lixões”. Nos últimos anos, a quantidade destes produtos aumentou significativamente, tendo-se em vista a larga aplicação dos materiais poliméricos em artigos de baixa vida útil (*short lifetime products*), como o uso em embalagens plásticas para alimentos, produtos de limpeza e produtos de higiene pessoal e cosméticos, dentre outros, o que vem gerando um sério problema ambiental, visto que ainda é pouco expressiva a reciclagem destes produtos.

Neste contexto, uma das alternativas para a diminuição do acúmulo de resíduos poliméricos oriundos do RSU tem sido o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, os quais apresentam um tempo de degradação menor. Ainda dentro deste cenário, pesquisas têm sido feitas com a incorporação de agentes pró-degradantes, contendo metais de transição não tóxicos, aos materiais poliméricos tradicionais, os quais catalisam as reações de degradação.

Porém, muitas dessas embalagens plásticas são revestidas por tintas de impressão curadas por radiação, seja luz ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB). Apesar de ser uma tecnologia limpa e ambientalmente correta por não gerar VOCs, a aplicação destes revestimentos fotocuráveis em substratos poliméricos pode dificultar ainda mais sua degradabilidade e reprocessabilidade, tendo-se em vista que os produtos curados apresentam um alto grau de reticulação, sendo assim infusíveis e insolúveis. Devido a estas características, as tintas fotocuradas tornam-se impurezas que contaminam o produto reprocessado, pois as partículas de material reticulado permanecem na massa do termoplástico fundido.

Assim, com o presente trabalho, desenvolveram-se tintas de impressão para revestimento de materiais poliméricos capazes de acompanhar a degradação das embalagens de produtos de baixa vida útil, que tenham comportamento apenas decorativo e, por conseguinte, sem atuar como proteção do plástico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais empregados no desenvolvimento das formulações de revestimento e dos substratos poliméricos. A metodologia de desenvolvimento do projeto também será descrita nesta seção, juntamente com as técnicas de caracterização empregadas.

A FIG.10 apresenta o diagrama ilustrativo das etapas de execução deste projeto.

FIGURA 10 - Diagrama da parte experimental desenvolvida neste Projeto.

4.1 Materiais

Os componentes das formulações dos revestimentos poliméricos desenvolvidos e suas respectivas formulações estão descritos nessa seção, bem como os polímeros utilizados como substratos e os aditivos pró-degradantes também.

4.1.1 Componentes dos revestimentos poliméricos formulados

Os seguintes materiais foram utilizados na formulação dos revestimentos poliméricos:

- EBECRYL® 3720-TM20 (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ, EUA);
- TMPTA-N (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ, EUA) CAS 15625-89-5;
- Nicron® 674 (Luzenac America Inc., Centennial, CO, EUA), CAS 14807;
- Pure Silicone Fluid (Clearco Products Co., Inc., Bensalem, PA, EUA), CAS 63148-62-9;
- Blenda de fotoiniciadores 35:45:20 (%m:%m:%m), respectivamente, ESACURE KIP 150 (Lamberti S.p.A., Gallarate, Itália), IRGACURE 184 (BASF SE, Ludwigshafen, Alemanha) e IRGACURE 369 (BASF SE, Ludwigshafen, Alemanha);
- IRGASTAB® UV22 (BASF Schweiz AG, Basel, Suíça), CAS 7078-98-0;
- CeraSperse® 164 (Shamrock Technologies, Inc., Newark, NJ, EUA), CAS 9002-88-4;
- PolyTan® 494 N1 (Shamrock Technologies, Inc., Newark, NJ, EUA), CAS 8002-74-2;
- IRGALITE® YELLOW D 1133 (BASF Canada Inc., Mississauga, ON, Canadá), CAS 5102-83-0;
- IRGALITE® RUBINE D 4230 (BASF Co., Florham Park, NJ, EUA), CAS 5281-04-9;
- Hostaperm Azul B2G 01-BR (Clariant International Ltd., Muttentz, Suíça), CAS 147-14-8;
- Printex® 45 Powder (Evonik Industries AG, Essen, Alemanha), CAS 1333-86-4;

- KEMIRA® 660 RDI-S (Kemira Pigments Oy, Pori, Finlândia), CAS 13463-67-7.

4.1.1.1 Resina epóxi acrilada

No âmbito das formulações curáveis por radiação UV/EB, as resinas epóxi acriladas são as mais comumente empregadas. São derivadas da reação de ácido acrílico e éter bisfenol A. O bisfenol A (nome *IUPAC*: 4,4'-dihidroxi-2,2'-difetilpropano), por sua vez, é obtido pela condensação da acetona com dois equivalentes de fenol. Conferem boa aderência, flexibilidade e alta resistência química aos produtos finais curados. Devido à presença de hidroxila α no grupamento acrílico, estas resinas possuem alta cinética de cura, o que vai depender da sua funcionalidade. Além disso, anéis aromáticos presentes na composição final oferecem pouca resistência ao envelhecimento natural (Braithwaite *et al.*, 1991).

De acordo com Koleske (2002), a viscosidade da resina epóxi acrilada, à temperatura ambiente, varia de 5×10^5 a 1×10^6 mPa s. Assim, é necessária a presença do diluente reativo à formulação para que a viscosidade da resina seja reduzida, melhorando sua trabalhabilidade. Geralmente, 20 a 30% de monômero acrilado são empregados como diluente reativo já adicionado à resina comercial. No caso específico da resina EBECRYL® 3720-TP25, foi adotado teor de 25% de tripropileno glicol diacrilato (TRPGDA, CAS 42978-66-5) (FIG.11). A viscosidade final varia entre 7×10^3 e $1,5 \times 10^4$ mPa s, à 25°C, conforme especificação do produto ("EBECRYL(R) 3720-TP25," 2009).

O TRPGDA é largamente empregado como diluente de formulações acrílicas, além de ser compatível com as reações de cura por radicais livres induzidas por radiação UV/EB. Possui massa molar de 300 g mol^{-1} e viscosidade de 11 à 17 mPa s ("TRPGDA," 2010).

FIGURA 11 – Molécula do tripropileno glicol diacrilado (TRPGDA).

4.1.1.2 Monômero trimetilolpropano triacrilato

Ao contrário dos solventes orgânicos (VOCs), os monômeros utilizados em formulações curáveis por radiação são líquidos reativos agregados com a função de reduzir a viscosidade dos oligômeros e aumentar sua reatividade, sendo incorporados à estrutura do material final. São classificados de acordo com sua funcionalidade, ou seja, moléculas monofuncionais possuem apenas uma instauração, enquanto que as multifuncionais possuem dois ou mais sítios ativos (Allen *et al.*, 1991). A FIG.12 apresenta as diferenças entre as reações de monômeros mono- ou multifuncionais.

O monômero trimetilolpropano triacrilato (TMPTA) é amplamente empregado como diluente reativo em formulações curáveis por radiação UV/EB, uma vez que oferece alta cinética de reação, com alta densidade de reticulação, além de gerar materiais com dureza elevada e alta resistência química. Possui excelente compatibilidade com oligômeros epóxi acrilatos e com outros monômeros, como o TRPGDA, massa molar de 296 g mol^{-1} e viscosidade entre 80 e 135 mPa s, à 25°C (ALLEN, N. S. *et al.*, 1991; “TMPTA,” 2009).

4.1.1.3 Talco

Nos cenários de aplicações em tintas e vernizes, o talco atua como carga, o que favorece a dispersão de pigmentos e a resistência ao envelhecimento natural, além de oferecer propriedade de barreira e opacidade à camada de revestimento (Braithwaite *et al.*, 1991; “Nicron(R) 674,” 2004).

Segundo Braithwaite *et al.* (1991), o talco reduz a natureza pegajosa (*tack*) da superfície das tintas. O excesso de *tack* propicia a acumulação de partículas indesejáveis sobre a camada de tinta, que prejudicariam o seu poder colorífico. A concentração de talco depende do *binder* (conjunto resina + monômero) empregado na formulação. Por exemplo, para formulações baseadas em poliésteres insaturados, a concentração varia de 20% a 44%; já em formulação baseadas em epóxi acriladas, essa concentração pode ser reduzida (concentrações entre 1 a 14%), já que a molhabilidade desta é superior à da primeira. Esta propriedade é diretamente associada ao tamanho da partícula utilizada:

valores menores do que 5 μm favorecem a aderência do revestimento a substratos poliméricos, por exemplo.

FIGURA 12 – Representação esquemática da diferença entre a reação de monômeros mono- e multifuncionais.

Fonte: Adaptado de Allen et al. (1991).

Também pode ser empregado na indústria de transformação de plásticos, atuando como agente nucleante em polímeros cristalinos, como PE, PP, poliamidas e poliésteres (“Nicron(R) 674,” 2004).

Os silicatos de magnésio hidratado, que incluem talco e asbesto, possuem estrutura fibrosa e possuem baixa interação com a água quando comparado a outras cargas. A variação na concentração de talco ajuda no controle direto da viscosidade e da tixotropia, além de ser fator essencial na redução de custos da formulação final (Braithwaite *et al.*, 1991). Por outro lado, por apresentar baixa dureza, o talco pode modificar a dureza superficial da formulação.

4.1.1.4 Silicone

Algumas formulações curáveis por radiação UV/EB podem gerar perturbações superficiais durante seu processo de fabricação, como espumas ou bolhas, o que pode ser prejudicial à qualidade do produto final (Koleske, 2002). Aditivos derivados do poli(dimetilsiloxano) (PDMS) (FIG.13), conhecido popularmente por silicone, são empregados na indústria como agente antiespumante.

FIGURA 13 – Fórmula estrutural do poli(dimetilsiloxano) linear.
Fonte: Adaptado de Koleske (2002).

Devido à sua estrutura, os derivados de PDMS possuem maior flexibilidade e resistências ao calor, intemperismo, umidade, radiação solar, oxidação e esforço mecânico. A presença do grupo metil causa redução da tensão superficial, tornando-o ideal para aplicações de liberação controlada e de

deslizamento (Allen *et al.*, 1991). Apresenta diversas conformações estruturais, como linear, cíclico, elastômero ou resina. Na forma de fluído linear (FIG.13), o aditivo não possui cor ou cheiro, porém apresenta alta viscosidade cinemática, da ordem de $100 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. É inerte à maioria das formulações poliméricas e apresenta alta resistência à oxidação e alta estabilidade térmica (“Pure Silicone Fluid 100,000 cSt,” 2009). De acordo com Braithwaite *et al.* (1991), a seleção correta do derivado de PDMS é crítica para o processo de impressão gráfica, já que o fluxo máximo de produção no menor tempo depende da viscosidade cinemática da formulação da tinta, diretamente associada à presença deste componente.

4.1.1.5 Fotoiniciador

De acordo com o discutido anteriormente, a seleção de fotoiniciadores é crítica para o processo de cura por radiação UV. De acordo com a literatura, para formulações não pigmentadas, a concentração ótima varia entre 2% a 5%. A concentração do fotoiniciador deve ser planejada de acordo com a espessura da camada a ser curada. Para tanto, utiliza-se o modelo proposto pela Lei de Beer-Lambert (EQ.8), muito embora não seja o mais adequado já que não considera a fração da luz refletida ou desviada (Braithwaite *et al.*, 1991).

$$I = I_0 e^{-\epsilon dc} \quad (8)$$

Na EQ.8, temos que I_0 é a intensidade da luz na superfície do filme, I é a intensidade da luz à uma profundidade d a partir da superfície do filme, c é a concentração de fotoiniciador e ϵ é o coeficiente de extinção do fotoiniciador e de outras espécies absorventes. Note-se que ϵ é dependente do comprimento de onda emitido pela lâmpada UV. Altos valores de ϵ implicam opacidade; baixos valores, transparentes aquele comprimento de onda.

Quando se trabalha com formulações pigmentadas, deve-se ter em mente a absorção competitiva dos fótons emitidos pela fonte de radiação ultravioleta existente entre pigmento e fotoiniciador, uma vez que afeta diretamente as propriedades colorimétricas e o grau de cura da formulação

(Braithwaite *et al.*, 1991). Assim, a seleção do fotoiniciador deve considerar também a janela de absorção do pigmento. De maneira prática, a faixa de absorção do fotoiniciador deve corresponder à de transmissão do pigmento considerado.

Concentrações elevadas de fotoiniciador podem ser prejudiciais às propriedades finais dos produtos curados, especificamente ao envelhecimento por intemperismo (Allen *et al.*, 1991). De acordo com Braithwaite *et al.* (1991), resíduos de fotoiniciador podem contribuir para o amarelecimento ou descoloração do filme curado. Este teor de resíduos pode ser reduzido com o aumento da dose de radiação recebida pela amostra.

A dureza superficial também é uma propriedade que pode ser ajustada através da seleção do fotoiniciador, tanto por sua classe quanto sua concentração. Sabe-se que a dureza é uma medida indireta do grau de cura para um dado sistema resina/monômero. Quanto maior o nível de fotoiniciador e maior a dose de radiação, maior será o grau de cura superficial.

Diferentes estruturas moleculares de fotoiniciadores estão disponíveis. Sua foto-reatividade se reduz conforme a complexidade da molécula aumenta, com grupos laterais competindo pela absorção de fótons. Seu estado físico também deve ser considerado, uma vez que, quanto maior a solubilidade do fotoiniciador na formulação de revestimento, maior será o contato entre as espécies reativas geradas pelo processo de fotoiniciação com o componente polimérico (Braithwaite *et al.*, 1991).

Dada a complexidade dos sistemas coloridos, frequentemente há necessidade de ser fazer a combinação de dois ou mais fotoiniciadores. Neste trabalho, foram empregados três: 2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil] propanona, 1-hidrox ciclohexil fenil cetona e 2-dimetilamino-2-(4-metil-benzil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-tan-1-ona.

O fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil] propanona (FIG.14), comercializado com o nome de ESACURE KIP 150, é uma α -hidro-cetona polifuncional, sendo caracterizado por alta reatividade e baixa propriedade de amarelecimento, com absorção máxima na região UV em 260 nm ("Esacure KIP 150," 2004; Ye *et al.*, 2006).

FIGURA 14 – Estrutura do 2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil] propanona e sua fotorreação de iniciação.

Fonte: Adaptado de Ye *et al.* (2012).

IRGACURE 184® pertence ao grupo das acetofenonas substituídas, cuja denominação correta *IUPAC* é 1-hidroxíciclohexil fenil cetona. A reação de iniciação da polimerização se dá pelo radical livre α -hidroxíciclohexil altamente reativo (fotoiniciador tipo 1) (Braithwaite *et al.*, 1991; “Irgacure(R) 184,” 1994) (FIG.15).

FIGURA 15 – Estrutura do 1-hidroxíciclohexil fenil cetona e sua fotorreação de iniciação.

Fonte: Adaptado de “Irgacure® 184,” (1994).

O Irgacure® 184 possui três bandas de absorção máxima: 203 nm, 242 nm e 326 nm, com coeficientes de extinção, para os referidos comprimentos de onda, da ordem de $3,22 \times 10^4$, $1,83 \times 10^4$ e $5,27 \times 10^2 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente (“Irgacure® 184,” 1994). Possui forte característica de anti-amarelecimento e pouco odor.

O fotoiniciador IRGACURE® 379 é exclusivo para composições pigmentadas. De acordo com a nomenclatura *IUPAC*, denomina-se 2-dimetilamino-2-(4-metil-benzil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-tan-1-ona (“Ciba® Irgacure® 379,” 2002) (FIG.16).

FIGURA 16 – Estrutura do 2-dimetilamino-2-(4-metil-benzil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-tan-1-ona.

Fonte: Adaptado de “Ciba® Irgacure® 379” (2002).

4.1.1.6 Estabilizante UV

Grande parte da formulação de revestimentos poliméricos curáveis por radiação UV/EB é formada por componentes extremamente reativos. Dessa forma, existe uma grande probabilidade de que as reações de polimerização se iniciem ainda no processo de fabricação ou no armazenamento. Por outro lado, espera-se que os componentes reajam de maneira eficiente para formar o filme sólido. Assim, a presença de moléculas que inibem a redução de insaturações presentes nas cadeias é altamente recomendável, desde que não concorram com o fotoiniciador no processo de absorção dos fótons. Estes elementos são conhecidos como inibidores das reações de radicais livres, ou estabilizantes UV, e, em geral, estão presentes na formulação com concentrações entre 50 a 100 ppm (Allen *et al.*, 1991).

Os estabilizantes UV baseados em quinona ou fenóis bloqueados (*hindered phenols*) são empregados como inibidores da polimerização prematura de tintas e vernizes curáveis por radiação, armazenados em condições adequadas. Fabricado pela BASF Schweiz AG, o Irgastab® UV 22 é comercializado em solução de 14% de triacrilato de glicerol propoxilado (GPTA) (FIG.17a), de maneira a reduzir sua viscosidade (“IRGASTAB(R) UV 22,” 2006; “Solutions for Digital Printing: product selection guide,” 2011). De acordo com o fabricante, é recomendada uma concentração entre 0,2% a 1,5% em massa do produto final, sendo que valores superiores a 2% podem causar impacto negativo no desempenho de cura por radiação UV das formulações.

De acordo com Tejkl *et al.* (2012), o nome IUPAC do princípio ativo do Irgastab® UV 22 é 2,3-di-terc-butil-4-benzilideno-ciclo-hexa-2,5-dienona

(FIG.17b). Possui funcionalidade 1, se apresenta na forma de líquido claro, com tonalidade entre amarelo e âmbar, e atua como inibidor de radicais livres.

FIGURA 17. Representações esquemáticas do (a) GPTA e (b) 2,6-di-terc-butil-4-benzilideno-ciclo-hexa-2,5-dienona.

* Fonte: Adaptado de Allen *et al.* (1991).

** Fonte: Adaptado de TEJKL *et al.* (2012).

4.1.1.7 Cera PE/PTFE

Além de aumentar a superfície do revestimento, as ceras aumentam a resistência da formulação ao oxigênio molecular. Segundo estudos reportados por Koleske (2002), o grau de cura de uma formulação fotocurável em ar contendo cera é o mesmo que em atmosfera inerte. Esta função é exercida pelas ceras baseadas em hidrocarbonetos, ou parafina, com concentrações entre 0,2 a 2% (Allen *et al.*, 1991). De acordo com o mecanismo descrito pelos autores, a cera tende a se concentrar na superfície do revestimento conforme o processo de cura avança, devido à própria reticulação progressiva do filme.

A cera de polietileno/politetrafluoretileno (PTFE) dispersa em óleo vegetal oferece resistência à abrasão e ao atrito, além de reduzir a rugosidade superficial e aumentar o brilho (“CeraSPERSE 164: Slip / Abrasion resistance / gloss,” 2006). É incorporada à formulação em pequenas quantidades, que variam entre 3 e 5% da massa final.

4.1.1.8 Pigmento amarelo

Os pigmentos amarelos representam o segundo maior grupo entre os pigmentos usados na indústria de tintas, com 163 variedades, a maior parte orgânicos. São empregados em tintas com coloração amarela, marrom, laranja e verde.

Os pigmentos orgânicos são, em grande maioria, compostos azo. Por natureza, os pertencentes à classe monoazo possuem baixa resistência ao calor. Já os pigmentos amarelos diazo possuem baixa resistência à luz, sendo os mais indicados para aplicações na indústria de tintas (Braithwaite *et al.*, 1991).

Também há os pigmentos amarelos de diarileto contendo grupos azo, grupo conhecido por *Hansa Yellows*. A FIG.18 ilustra o Amarelo PY13, de acordo com nomenclatura no *Colour Index (CI)* e pertencente ao grupo dos *Hansa Yellows*. Neste último, recebe o nome de *Permanent Yellow GR* (Zollinger, 2003). Possui viscosidades e resistência térmica medianas, sendo aplicado em composições que requerem baixa velocidade de aplicação (Braithwaite *et al.*, 1991), e possui excelentes propriedades de retenção de cor e de resistência à luz ("GPS Safety Summary: C.I. pigment yellow 13," 2012; Zollinger, 2003). Pela nomenclatura *IUPAC*, é chamado de 2,2'-[(3,3'-diclorobifenilo-4,4'-diilo)didiazeno-2,1-diilo]bis[N-(2,4-dimetilfenil)-3-oxobutanamida] ("GPS Safety Summary: C.I. pigment yellow 13," 2012). É obtido através da 3,3'-diclorobenzidina diazotizada duplamente (Zollinger, 2003).

FIGURA 18 – Estrutura do pigmento amarelo IRGALITE® Yellow D 1133 (PY 13). Fonte: Adaptado de Braithwaite *et al.* (1991) e Zollinger (2003).

4.1.1.9 Pigmento vermelho

Os pigmentos vermelhos, orgânicos em sua grande maioria, englobam 244 variedades, de acordo com o *Colour Index* (BRAITHWAITE *et al.*, 1991)(Braithwaite *et al.*, 1991). São comumente formados por grupos azo. Entretanto, os mais populares são formados pela introdução de substituintes ácidos nos anéis aromáticos, originando pigmentos capazes de gerar sais metálicos insolúveis em água, resinas e solventes. Os principais íons metálicos empregados nesta substituição são *Ba*, *Ca*, *Sr* e *Mn*, elencados em ordem crescente de resistência à luz (Braithwaite *et al.*, 1991). Adicionalmente, são pigmentos que podem influenciar negativamente a cura de uma formulação pigmentada, já que atuam como inibidores ácidos. Este grupo de pigmentos é chamado de *BON* ou *BONA*, acrônimos para ácido betaxinaftóico (Zollinger, 2003), ou de azoicos laqueados (Fazenda, 2009)

O Pigmento Vermelho 57 (FIG.19), também conhecido de *Permanent Red 4B* ou *Lithol Rubine*, possui sal de cálcio (57:1). De acordo com a *IUPAC*, recebe o nome de (1:1) sal de cálcio de ácido 2-naftaleno-3-hidroxi-4-[(4-metil-2-sulfofenil) azo] (Zollinger, 2003).

FIGURA 19 – Estrutura do pigmento vermelho IRGALITE(R) Rubide D 4320 (CI 57:1).

Fonte: Adaptado de Braithwaite *et al.* (1991) e Zollinger (2003).

4.1.1.10 Pigmento azul

Os pigmentos azuis mais importantes na indústria de tintas são os derivados da ftalocianina (Braithwaite *et al.*, 1991). Os derivados de cristais de ftalocianina de cobre são polimorfos, ou seja, adotam diversas formas estruturais em função da sua estabilização. São encontrados na forma α (azul com tonalidade vermelha), β (azul com tonalidade verde), e γ , δ e ϵ (formas distorcidas da forma α). Somente a forma β pode ser empregas em altas temperaturas, enquanto que a fase α não é estável *in natura*. Apenas as duas primeiras formas (α estabilizada por cloração – *CI Blue 15:1* e β – *CI Blue 15:3*) possuem aplicações comerciais (Zollinger, 2003).

O pigmento *Blue 15:3* (FIG.20) é derivado de ftalocianina de cobre na forma β . Com leve tonalidade verde, é estável a solventes aromáticos e alta resistência à luz (“Hostaperm Azul B2G 01-BR,” 2008). Entretanto, por possuir partículas de tamanho reduzido, tendem a flocular quando incorporado às formulações. Outra questão ainda controversa é o impacto do pigmento na polimerização dos revestimentos formulados para reagir por radicais livres, uma vez que há indícios de que o grupo ftalocianina inicie as reações espontaneamente, reduzindo seu “tempo de prateleira”, porém pode ser inibido pela presença de oxigênio (Braithwaite *et al.*, 1991; Fazenda, 2009).

FIGURA 20 – Estrutura do pigmento azul Hostaperm Blue B2G (*CI Blue 15:3*).
Fonte: Adaptado de Braithwaite *et al.* (1991), Fazenda (2009) e Zollinger (2003).

4.1.1.11 Pigmento preto

A maior parte dos pigmentos pretos empregados nas formulações de revestimentos poliméricos deriva do negro de carbono, popularmente chamado de negro de fumo (Braithwaite *et al.*, 1991). É uma molécula inorgânica que possui altíssima opacidade, capaz de absorver grande parte da radiação incidente, incluindo UV. Entretanto, esta absorção não é 100% eficiente, conforme relata Zollinger (2003). Por esta característica, os produtos finais pigmentados com negro de carbono que devem ser curados por radiação UV representam um desafio para as linhas de produção e de desenvolvimento.

Este pigmento pode ser encontrado em duas formas físicas distintas: grânulo ou pó. A primeira forma é mais fácil de ser manipulada, porém apresenta baixa dispersão na formulação, sendo necessário triturá-la. Já a forma de pó possui características antagônicas à de grânulo. Em ambos os casos, um tratamento superficial pode ser necessário para facilitar a dispersão do pigmento (Braithwaite *et al.*, 1991).

Com relação à fabricação, o negro de carbono é comumente obtido pela queima de gás acetileno, à 1300°C, em atmosfera controlada de ar. Com isso, obtém-se partículas muito pequenas, da ordem de 0,01 – 0,08 µm. É praticamente insolúvel em solventes ou qualquer diluente de tintas, sendo muito resistente a ácidos, bases e altas temperaturas, além de oferecer alta durabilidade. Devido às suas propriedades de dispersão, uma quantidade relativamente baixa deste pigmento é necessária para que se alcancem as propriedades desejadas nos filmes de revestimento (Braithwaite *et al.*, 1991).

Por ser um pigmento com características de absorção únicas, é capaz de desestabilizar as formulações curáveis por UV/EB devido à floculação ou, até mesmo, pela iniciação das reações de cura de maneira antecipada. Isto se deve às interações entre o meio e a superfície do negro de carbono, o qual pode conter espécies reativas “aprisionadas” durante o processo de fabricação (Braithwaite *et al.*, 1991). Adicionalmente, atua como inibidor das reações de fotopolimerização, por ser um grande capturador de radicais livres.

Uma das formas encontradas de se minimizar o impacto negativo do negro de carbono nas formulações fotocuráveis é o desenvolvimento de fotoiniciadores que concorram de maneira mais eficiente com a larga faixa de absorção do pigmento. Por outro lado, é comum encontrar formulações que misturam o negro de carbono com outros pigmentos, de modo a reduzir a quantidade incorporada e, conseqüentemente, seu nível de absorção (Braithwaite *et al.*, 1991).

O pigmento Printex® 45 (PBK 7), fornecido em pó, é fabricado a temperaturas superiores a 1000°C em atmosfera reduzida de oxigênio, resultando num produto contendo 98% de carbono ("Printex® 45 powder," 2008). Em análise elementar realizada pelo fabricante, o produto pode conter traços de *Sb*, *As*, *Ba*, *Pb*, *Ni*, *Se* e *Zn* (< 10 ppm), *Cr* (< 5 ppm), *Hg* e *Cd* (< 1 ppm).

4.1.1.12 Pigmento branco

A classe dos pigmentos brancos, em sua grande maioria representada pelo dióxido de titânio (TiO_2), corresponde aos mais importantes pigmentos inorgânicos, com 66% da produção mundial (Zollinger, 2003). Vale a pena ressaltar que não há pigmentos brancos orgânicos. Essa grande produção é explicada pelas ótimas propriedades ópticas oferecidas pelo TiO_2 , com índice de refração de 2,76, sendo o mais alto dentre todos os pigmentos conhecidos. Com isso, possui, também, o maior poder de opacidade dentre todos (Braithwaite *et al.*, 1991). De acordo com Fazenda (2009), isto ocorre porque há um maior espalhamento da luz quando em contato com as partículas do pigmento branco, ao contrário do que ocorre com os demais pigmentos.. De maneira geral, quanto maior o índice de refração, maior o ângulo de deflexão, diminuindo, assim, a possibilidade de a luz atravessar a camada de revestimento e atingir o substrato.

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três estados polimórficos cristalinos: rutilo tetragonal, prisma tetragonal ou anatase, e bruquita ortorrômbica (Fazenda, 2009). Entretanto, somente as duas primeiras formas são exploradas comercialmente, devido às suas propriedades, resumidas na TAB.10.

TABELA 10 – Propriedades típicas dos polimorfos de dióxido de titânio com aplicações comerciais

Propriedade	Anatase	Rutilo
Aparência	Pó branco brilhante	Pó branco brilhante
Índice de refração	2,55	2,71
Concentração de TiO_2 (%)	95 – 99	80 – 98
Densidade ($g\ cm^{-3}$)	3,70 – 3,85	3,75 – 4,15
Tamanho médio das partículas (nm)	140 – 150	170 – 240
Área superficial	10 – 14	7 – 30

Fonte: Adaptado de Fazenda (2009).

De acordo com Braithwaite *et al.* (1991), ambas as estruturas cristalinas de TiO_2 possuem alta absorção de fótons na região do ultravioleta, devido às transições eletrônicas que ocorrem entre as bandas de condução e valência de cada cristal. Adicionalmente, observa-se que o índice de refração na região UV é muito maior do que o da região visível, o que inibirá, de maneira eficiente, fótons UV de percorrer toda a camada de revestimento. Com isso, a cura de materiais poliméricos será dificultada caso sistemas de fotoiniciadores específicos não sejam selecionados apropriadamente. Já no caso da cura por feixe de elétrons (EB), TiO_2 irá competir apenas por uma fração da energia incidente, proporcional à concentração do pigmento na formulação final, sem prejudicar o resultado final do processo de cura.

De maneira a melhorar suas propriedades e facilitar sua dispersão na matriz polimérica, é comum tratar a superfície das partículas de dióxido de titânio com revestimentos específicos, como alumina. Este processo impede, também, que o dióxido de titânio seja catalisador das reações de oxidação (Braithwaite *et al.*, 1991)

O pigmento Kemira RDI-S (PW 6) é baseado em dióxido de titânio na forma rutilo com superfície tratada com alumina (Al_2O_3), com tamanho médio de cristal na ordem de 220 nm (“Kemira RDI-S,” 2007). Oferece alta resistência ao intemperismo e alto brilho aos revestimentos.

4.1.2 Substratos poliméricos

Os seguintes materiais foram utilizados como substratos poliméricos aos revestimentos desenvolvidos:

- Polietileno de baixa densidade EB-853/72 (lote RSAB2A096E) (Braskem S.A., São Paulo, SP), obtido na forma de *pellets*;
- Ecobras® (BASF S.A., São Paulo, SP), obtido na forma de filmes em bobina, gentilmente doados pela Corn Products do Brasil S.A. (Jundiaí, SP).

4.1.2.1 Polietileno de baixa densidade

O polietileno de baixa densidade (PEBD) (FIG.21) é uma macromolécula sintética obtida por reação de poli-adição do monômero etileno. É um dos polímeros mais consumidos no mundo, sendo, por isso, classificado como *commodity*. Graças à sua grande resistência química, principalmente a solventes, e baixo custo relativo, o PEBD possui aplicações diversificadas, como recipientes para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos, filmes para embalagens em geral, utensílios doméstico, brinquedos etc. (Mano, 1991). O material possui estrutura cristalina ortorrômbica (Canevarolo Júnior, 2002).

FIGURA 21 – Estruturas químicas do (a) monômero etileno e (b) polietileno.
Fonte: Adaptado de Mano (1991).

O material EB-853/72 (BRASKEM S.A., São Paulo, SP) é uma resina produzida sob alta pressão em reator tubular, e possui boa processabilidade e excelentes propriedades ópticas. Possui índice de fluidez de $2,7 \text{ g (10 min)}^{-1}$, densidade de $0,923 \text{ g cm}^{-3}$, opacidade de 4,9% e brilho a 60° de 11,2%. Aditivos como deslizantes e antibloqueio são incorporados para facilitar o posterior

processamento (“Polietileno de Baixa Densidade EB-853/72,” 2007). Não há informação técnica sobre a composição destes aditivos.

4.1.2.2 Ecobras®

O Ecobras® é um polímero biodegradável desenvolvido em parceria entre as empresas BASF e Corn Products do Brasil e disponível no mercado desde 2007. É uma blenda polimérica binária constituída de Ecoflex® e amido de milho termoplástico (TPS), com mais de 50% de matéria-prima renovável (“Ecobras(TM) - BASF & Corn Products,” 2008). Por sua vez, o Ecoflex®, também desenvolvido pela BASF, é um polímero biodegradável sintético da família dos poliésteres alifáticos, sendo denominado de poli(tereftalato de butileno-co-adipato) (PBAT) (FIG.22a) de acordo com a IUPAC (“Ecoflex,” 2012).

Já o amido (FIG.22b) é derivado de milho regular, fabricado pela Corn Products do Brasil, com 73% de amilopectina (polímero ramificado com alta massa molar) e 27% de amilose (polímero linear de baixa massa molar). Ambos os polímeros são formados por unidades de D-glucopiranosilo. O uso de plastificantes junto ao amido melhora sua processabilidade e a flexibilidade do produto final, dando origem ao chamado amido termoplástico, sendo o glicerol o principal plastificante empregado, com concentrações entre 15% e 50% (Narayan *et al.*, 2009). Anidrido maleico é empregado como agente químico para a obtenção de amido termoplástico modificado com grupamentos ésteres, com concentração variando entre 0,5% e 4%. Por fim, um iniciador de radicais livres via reações térmicas é adicionado, com concentração entre 0,01% a 2%, de modo a melhorar a resistência do material fundido (Narayan *et al.*, 2009).

A reação se dá entre fragmentos da resina de PBAT e os grupos hidroxila do amido, gerando um copolímero enxertado de amido-poliéster anfílico. O teor de PBAT na composição final pode variar de 30% à 70% (Narayan *et al.*, 2009).

Para fins práticos, no transcorrer deste trabalho, o material Ecobras® será referenciado como blenda de PBAT/TPS.

FIGURA 22 – Estrutura molecular do (a) poli(tereftalato de butileno-co-adipato) (PBAT) ou Ecoflex® e (b) amido de milho.

Nota: a razão m/n pode variar de 3/2 a 10/1.

4.1.3 Aditivos pró-degradantes

Os seguintes materiais foram utilizados como aditivos pró-degradantes:

- Estearato de cobalto, lote B9408026, CAS 1002-88-6 (Strem Chemicals Inc., Newburyport, MA, EUA), obtido na forma de *pellets*;
- Estearato de cério, lote A7591069, CAS 10119-53-6 (Strem Chemicals Inc., Newburyport, MA, EUA), obtido na forma de pó;
- Aditivo d₂w® (Symphony Environmental Technologies plc, Borehamwood, Inglaterra), na forma de *pellets*, cordialmente doado pela empresa Res Brasil Ltda. (Valinhos, SP).

4.1.3.1 Estearato de cobalto

O estearato de cobalto, aqui representado por CoSt (FIG.23), é um sal da família dos carboxilatos metálicos. De acordo com a IUPAC é denominado de octadecanoato de cobalto, com fórmula $Co(C_{18}H_{35}O_2)_2$. O sal utilizado apresenta densidade de $1,7 \text{ g cm}^{-3}$, massa molar de $625,8 \text{ g mol}^{-1}$ e ponto de fusão entre 109 e 112°C. De acordo com o fabricante, a concentração de cobalto no produto comercial varia de 9 a 10%. Possui coloração roxa.

FIGURA 23 – Estrutura química do estearato de cobalto (CoSt).

4.1.3.2 Estearato de cério

O estearato de cério III (CeSt) (FIG.24) também é um sal da família dos carboxilatos metálicos. Possui fórmula estrutural $Ce(O_2C_{18}H_{35})_3$. Apresenta massa molar de $990,5 \text{ g mol}^{-1}$ e ponto de fusão na faixa de 120 a 124°C . O produto comercial, tal como fornecido, possui de 14 a 15% de cério e apresenta coloração branca amarelada.

FIGURA 24 – Estrutura química do estearato de cério III (CeSt).

4.1.3.3 d₂w®

É um aditivo comercial com poucas informações disponíveis, na literatura, sobre sua composição e estrutura. Ammala *et al.* (2011) descrevem que o produto é um *masterbatch* que contém sais de metais de transição, principalmente manganês. É utilizado em concentrações de 1 a 3% em poliolefinas, atuando em condições aeróbicas de compostagem como redutor da massa molar destes polímeros. Entretanto, há relatos da presença de estabilizante baseado em ácido esteárico na formulação do aditivo, que, em conjunto com Mn, é enxertado em matriz de polietileno de alta densidade (PEAD).

No decorrer deste trabalho, o aditivo d2w® será representando como *MnSt*, embora a matéria-prima utilizada nas formulações deste trabalho seja o *masterbatch* fornecido pela empresa Res Brasil Ltda.

4.1.4 Nomenclatura das formulações

De maneira a facilitar a identificação dos revestimentos estudados quanto à radiação empregada na cura, cor, aditivo pró-degradante presente e

substrato serão denominadas de acordo com a expressão geral apresentada na EQ.9,

$$\text{radiação} - \text{cor}_{\{\text{aditivo pró-degradante}\}} - \text{substrato}_{\{\text{aditivo pró-degradante}\}}, \quad (9)$$

onde:

- *radiação* se refere à fonte de radiação empregada na cura do revestimento polimérico, podendo assumir as siglas *UV* e *EB*, referentes à, respectivamente, irradiação por luz ultravioleta e irradiação por feixe de elétrons.
- *cor* identifica o revestimento, podendo assumir as siglas *CL*, *VE*, *AZ*, *AM*, *BR* e *PR*, referentes, respectivamente, a *clear coating* (verniz não-pigmentado), vermelho, azul, amarelo, branco e preto.
- *substrato* se aplica ao filme plástico sobre o qual o revestimento foi aplicado, podendo ser *PEBD* e *PBAT/TPS*, referentes a, respectivamente, polietileno de baixa densidade e blenda de poli(tereftalato de butileno-co-adipato)/amido termoplástico.
- *aditivo pró – degradante*, quando presente, recebe a denominação de *CoSt*, *CeSt* e *MnSt*, referentes a, respectivamente, estearato de cobalto, estearato de cério e d2w®.

Por exemplo, seja a amostra indicada por *EB – BR_{CeSt} – PEBD_{CoSt}*. Ela se refere à amostra curada por *EB*, de cor branca contendo estearato de cério, aplicada sobre filme de polietileno de baixa densidade contendo estearato de cobalto.

Às amostras envelhecidas por luz *UV* será atribuída a letra *E* – antes de sua denominação. Por exemplo, a amostra denominada por *E – UV – BR – PEBD* se refere à amostra curada por *UV*, de cor branca, aplicada sobre filme de polietileno de baixa densidade e exposta à câmara de envelhecimento acelerado.

Com relação às amostras expostas ao ambiente de compostagem, dois prefixos podem ser adicionados, *C* – ou *DMR* –, os quais indicam, respectivamente, os processos de compostagem em ambiente natural ou em laboratório. Por exemplo, *DMR – E – UV – AM – PEBD* refere-se à amostra de tinta amarela curada por UV sobre substrato de polietileno de baixa densidade, exposta à câmara de envelhecimento acelerado por 250 h e incubada por 60 dias em biorreator de compostagem por respirometria direta.

4.1.5 Formulação das tintas estudadas

Com base nos materiais apresentados, foram preparados revestimentos poliméricos curáveis por luz ultravioleta (TAB.11, 12 e 13).

TABELA 11 – Composição das formulações curáveis por radiação UV

Denominação	UV-CL	UV-AM	UV-AZ	UV-BR	UV-PR	UV-VE
Componente	Teor (%m)					
Resina epóxi acrilada	82,0	54,0	54,0	39,7	56,0	54,0
Monômero	10,0	10,0	10,0		10,0	10,0
Talco		3,0	3,0		3,0	3,0
Silicone		1,0	1,0		1,0	1,0
Estabilizante UV		1,0	1,0	0,3	1,0	1,0
Fotoiniciador	8,0	8,0	8,0	8,0	9,0	8,0
Cera PE/PTFE		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Pigmento amarelo		21,0				
Pigmento vermelho					2,0	21,0
Pigmento azul			21,0		3,0	
Pigmento branco				50,0		
Pigmento preto					13,0	
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Denominação	UV-CL _{CeSt}	UV-AM _{CeSt}	UV-AZ _{CeSt}	UV-BR _{CeSt}	UV-PR _{CeSt}	UV-VE _{CeSt}
Componente	Teor (%m)					
Resina epóxi acrilada	81,0	53,0	53,0	38,7	55,0	53,0
Monômero	10,0	10,0	10,0		10,0	10,0
Talco		3,0	3,0		3,0	3,0
Silicone		1,0	1,0		1,0	1,0
Estabilizante UV		1,0	1,0	0,3	1,0	1,0
Fotoiniciador	8,0	8,0	8,0	8,0	9,0	8,0
Cera PE/PTFE		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Pigmento amarelo		21,0				
Pigmento vermelho					2,0	21,0
Pigmento azul			21,0		3,0	
Pigmento branco				50,0		
Pigmento preto					13,0	
Estearato de cério	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Ainda, foram preparadas formulações que pudessem ser curadas por feixe de elétrons (TAB. 14, 15 e 16).

TABELA 14 – Composição das formulações curáveis por radiação EB

Denominação	EB-CL	EB-AM	EB-AZ	EB-BR	EB-PR	EB-VE
Componente	Teor (%m)					
Resina epóxi acrilada	90,0	62,0	62,0	47,7	65,0	62,0
Monômero	10,0	10,0	10,0		10,0	10,0
Talco		3,0	3,0		3,0	3,0
Silicone		1,0	1,0		1,0	1,0
Estabilizante UV		1,0	1,0	0,3	1,0	1,0
Cera PE/PTFE		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Pigmento amarelo		21,0				
Pigmento vermelho					2,0	21,0
Pigmento azul			21,0		3,0	
Pigmento branco				50,0		
Pigmento preto					13,0	
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

4.2 Metodologia

Esta seção apresenta a descrição dos métodos de caracterização dos materiais, bem como da aplicação dos revestimentos aos substratos e da exposição aos diferentes ambientes.

[illegible]

Denominação Componente	EB-CL _{CeSt}	EB-AM _{CeSt}	EB-AZ _{CeSt}	EB-BR _{CeSt}	EB-PR _{CeSt}	EB-VE _{CeSt}
	Teor (%m)					
Resina epóxi acrilada	89,0	61,0	61,0	46,7	64,0	61,0
Monômero	10,0	10,0	10,0		10,0	10,0
Talco		3,0	3,0		3,0	3,0
Silicone		1,0	1,0		1,0	1,0
Estabilizante UV		1,0	1,0	0,3	1,0	1,0
Cera PE/PTFE		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Pigmento amarelo		21,0				
Pigmento vermelho					2,0	21,0
Pigmento azul			21,0		3,0	
Pigmento branco				50,0		
Pigmento preto					13,0	
Estearato de cério	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

4.2.1 Técnicas de análise e caracterização

As técnicas de análise e caracterização das matérias-primas e do sistema tinta-substrato estão apresentadas na presente seção. Ainda, são discutidas as condições de operação empregadas para cada caso.

4.2.1.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) mede a variação de massa da amostra (perda ou ganho) em função da temperatura ou do tempo, por meio de um programa de temperatura. Pode-se conhecer o comportamento térmico da amostra, como sua estabilidade térmica, e acompanhar processos com variação de massa, como degradação, desidratação, oxidação, combustão ou desintegração (Matos e Machado, 2004).

Neste trabalho, dois equipamentos foram utilizados:

- a) um analisador térmico diferencial simultâneo (SDTA) (FIG.25), que coleta dados de variação de massa (TG) e de calor (DTA) simultaneamente, modelo SDT Q600 (TA Instruments – Waters L.L.C., New Castle, DE, EUA), disponível no Laboratório de Análise Térmica, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), do IPEN. Alíquotas de $5,0 \pm 0,5$ mg foram colocadas em cadinhos de platina, sob atmosfera dinâmica de ar de 100 mL min^{-1} , e aquecidos à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente até 850°C .

FIGURA 25 – Analisador térmico diferencial simultâneo (SDT) com destaque para os cadinhos de amostra e referência.

- b) uma termobalança Q50 (TA Instruments – Waters L.L.C., New Castle, DE, EUA), disponível na *School of Packaging (SoP)* da *Michigan State University* (East Lansing, MI, EUA) (MSU). As amostras foram aquecidas à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em ar, até 450°C . Ao final do teste, as amostras foram deixadas em isoterma por 15 min.

4.2.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

É uma técnica diferencial, ou seja, avalia a diferença de temperatura entre a amostra e a referência enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura (Machado e Matos, 2004). A amostra é colocada em cápsula metálica de alta pureza, enquanto que a referência é somente uma cápsula vazia idêntica. Ambas as cápsulas são colocadas sobre um disco metálico, sendo que o fluxo de calor diferencial entre elas é controlado por termopares sob o mesmo. Como resultado, obtêm-se curvas *DSC*, geralmente apresentadas como fluxo de calor em função do tempo ou da temperatura. Por meio delas, é possível observar as transições associadas à variação de calor específico, como transição vítrea, e variação de entalpia ΔH associada às transições de primeira ordem, como fusão e cristalização (Machado e Matos, 2004). No caso de materiais poliméricos, o grau de cristalinidade (X_c) pode ser calculado de acordo com a EQ.10,

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\infty}} \times 100 \quad (10)$$

onde ΔH_m corresponde à entalpia de fusão medida (J g^{-1}), e ΔH_m^{∞} , ao valor da entalpia de fusão do material teórico 100% cristalino.

O equipamento empregado neste estudo é o mesmo da FIG. 25, pois se trata de um analisador térmico simultâneo TG-DTA.

4.2.1.3 Fotocalorimetria exploratória diferencial (foto-DSC)

A técnica de foto-DSC consiste na medição do calor absorvido/liberado por um dado material quando é exposto a uma fonte de emissão contínua de fótons ultravioleta, sob condições controladas de temperatura e atmosfera. Para tanto, na prática, emprega-se um calorímetro exploratório diferencial convencional que possua conexão física (fibra ótica, por exemplo) com acessório emissor de radiação UV. Este acessório é composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio, que emite luz UV na faixa de comprimento de onda desejável para a realização da cura do material, e um obturador, cuja função é liberar/bloquear a radiação emitida para o compartimento de amostras. Este dispositivo é acoplado à célula DSC em substituição à tampa do forno, juntamente com um filtro de quartzo, responsável por reter possíveis comprimentos de onda na região do infravermelho, que poderiam causar aquecimento da amostra. Como parâmetros configuráveis, temos o tempo de exposição da amostra à radiação, a potência da lâmpada, a temperatura e a atmosfera da célula DSC.

Assim, amostras com massa de $1 \pm 0,1$ mg foram colocadas em cadinhos de alumínio sem tampa. As medidas de foto-DSC foram realizadas em calorímetro modelo DSC 6000 (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, EUA) equipado com sistema de lâmpada de cura UV pontual, modelo OmniCure® S2000 (Lumen Dynamics Inc., Mississauga, ON, Canadá) e de resfriamento modelo Intracooler SP (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, EUA) (FIG.26). O acessório de cura UV é equipado com uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, com 200 W de potência e irradiância de 400 W cm^{-1} , com máximos de emissão entre 320-500 nm.

FIGURA 26 – Calorímetro DSC acoplado com acessórios de cura UV e de resfriamento.

A fotocalorimetria permite determinar o grau de conversão (P_t) pela medida da entalpia da reação fotoinduzida (EQ.11),

$$P_t = \frac{H_t}{H_\infty} \times 100 \quad (11)$$

onde H_t é a entalpia da reação no instante t segundos após a abertura do obturador, dada em kJ mol^{-1} ; e H_∞ é o valor teórico para o calor envolvido na reação de conversão de 100% das insaturações acrílicas, dado como 86 kJ mol^{-1} (Asif e Shi, 2004; Doğrüyol *et al.*, 2013).

FIGURA 27 – Curva de foto-DSC exemplificando o programa empregado. Cinco etapas podem ser destacadas: (I) 2 min para purga e estabilização da temperatura; (II) abertura do obturador; (III) 4,5 min de exposição estática à luz UV; (IV) fechamento do obturador; (V) 1,5 min para estabilização e retorno da linha base.

4.2.1.4 Espectrofotometria de absorção UV-Vis

Por meio da espectrofotometria UV-Vis, é possível obter espectros de absorção para determinados comprimentos de onda como resposta à incidência de uma radiação monocromática em uma dada amostra. As regiões de comprimento de onda geralmente medidas pelos equipamentos tradicionais englobam as do UV próximo (200 à 380 nm), do visível (380 à 780 nm) e do infravermelho próximo (780 à 1100 nm). As substâncias analisadas devem obedecer à lei de Beer-Lambert (EQ.8), sendo a absorbância (A) plotada em função do comprimento de onda. Assim, podemos determinar o comprimento de onda que corresponde a um máximo de absorção, chamado de λ_{max} , o qual corresponde a um ε_{max} , geralmente associados a grupos insaturados (cromóforos) ou saturados (auxócromos). Análises também são possíveis em

termos dos deslocamentos dos comprimentos de onda para valores maiores (deslocamento batocrômico) ou menores (deslocamento hipsocrômico), bem como da intensidade da absorção, seja aumentando (efeito hiperocrômico) ou diminuindo (efeito hipocrômico) (Constantino, 2008b).

Foi empregado um espectrofotômetro de duplo feixe, modelo UV 1601 PC (Shimadzu Co., Kyoto, Japão), disponível no Laboratório de Dosimetria em Processos de Irradiação, no CTR-IPEN. A região espectral de abrangência foi de 190 nm a 1100 nm, com velocidade de escaneamento de 1,0 ponto s^{-1} , com resolução máxima de absorbância da ordem de 4 u.a.. Os materiais foram solubilizados em acetona e colocados em uma cubeta de quartzo. Como referência, foi empregada uma cubeta de quartzo similar contendo apenas acetona.

4.2.1.5 Colorimetria

As medições de cor baseiam-se em cinco elementos fundamentais: escala colorimétrica, iluminante, observador, geometria do instrumento e técnica de medição (fundo, temperatura da amostra etc) (Fazenda, 2009). De acordo com a norma *ASTM D2244-11* ("Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates," 2011), a escala conhecida por *CIE 1976 $L^*a^*b^*$* é a mais empregada. Por meio dela, a cor é definida com base em coordenadas retangulares, representadas por L^* , a^* e b^* , e plotadas em um plano tridimensional. A coordenada L^* representa o eixo branco-preto (luminosidade), a a^* , o eixo vermelho-verde, e a b^* , o eixo amarelo-azul (Fazenda, 2009), conforme ilustrado na FIG.28. Os valores assumidos pelas componentes variam da seguinte maneira:

- L^* assume valores entre 0 (preto) e 100 (branco);
- a^* pode ser negativo (mais verde) ou positivo (mais vermelho);
- b^* pode ser negativo (mais azul) ou positivo (mais amarelo).

FIGURA 28 – Escala colorimétrica CIE $L^*a^*b^*$.

Fonte: “Aparência, cor, propriedades físicas e instrumentos de laboratório em geral,” (2007).

Os iluminantes foram classificados pela CIE de acordo com a temperatura de cor, correlacionando-os com seu emissor, conforme resumido na TAB.17.

TABELA 17 – Iluminantes de acordo com CIE 1924

Iluminante (CIE 1924)	Representação	Temperatura da cor* (K)
A	Lâmpada de filamento de tungstênio incandescente	2854
B	Luz solar média componente do céu ao meio dia (cool	4230
F2	white fluorescent)	
CWF		
C	Luz do céu encoberto	6740
D ₆₅	Luz do dia (média)	6500

* É a distribuição da energia da luz emitida por um corpo negro em aquecimento a partir do zero absoluto.

Fonte: Adaptado de Fazenda (2009).

Questões relativas ao observador e aos instrumentos de medida, chamados de espectrofotômetros ou colorímetros, são essenciais para a confiabilidade dos resultados obtidos. De acordo com Fazenda (2009), a qualidade da observação de cor depende da luminosidade padrão do olho

humano e da sua posição (ângulo de visão). A TAB.18 resume as principais geometrias e parâmetros de medição.

TABELA 18 – Principais geometrias de medição de cores

Geometria	Descrição
45/0	Luz incide sobre a amostra a 45°. Caminho óptico é perpendicular à amostra (0°)
Difusa/0	Luz incide difusamente sobre a amostra. Caminho ótico é de 0°.
Difusa/8	Luz incide difusamente sobre a amostra. Caminho ótico é de 8°.
Esfera integradora	Luz incide e é captada em todas as direções.

Fonte: Adaptado de Fazenda (2009).

A diferença de cor (ΔE_{ab}^*) foi calculada de acordo com a EQ.12.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (12)$$

Para as medidas de cor, foi utilizado um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide® Sphere Gloss (BYK-Gardner GMBH, Geretsried, Alemanha). Uma ilustração da técnica de medida é apresentada na FIG.29. Foi empregado iluminante tipo D₆₅ com geometria de esfera e escala colorimétrica CIE $L^*a^*b^*$. As medidas foram efetuadas em triplicata, à temperatura ambiente sobre fundo padrão branco-fosco.

4.2.1.6 Medições de brilho

Valores de brilho são importantes na caracterização de revestimentos poliméricos. Quando da incidência de luz sobre uma superfície plana, sabe-se que a mesma poderá ser refletida de maneira especular ou difusa. No primeiro caso, o ângulo de reflexão é o mesmo ângulo da luz incidente, gerando efeito de brilho ao observador. De maneira geral, quanto mais irregular a superfície atingida pela luz, maior será sua difusividade, reduzindo os valores observados de índice de brilho (Lowe e Oldring, 1994)

FIGURA 29 – Princípio de medição do espectrofotômetro portátil Spectro-Guide® Sphere Gloss.

Fonte: “Aparência, cor, propriedades físicas e instrumentos de laboratório em geral” (2007).

A norma ASTM D2457-08 (“Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics,” 2008) estabelece os ângulos de 75°, 60°, 45° e 20° como recomendáveis para os ensaios de brilho. Os valores medidos variam de 0 a 100, onde 0 é uma superfície com reflexão totalmente difusa, e 100, uma superfície com reflexão totalmente especular.

As medições de brilho foram realizadas simultaneamente às de cor, empregando-se as mesmas condições descritas na SEÇÃO 4.2.1.6, e foram efetuadas em ângulo de 20°.

4.2.1.7 Medidas de dureza – pêndulo König

As medições de dureza foram realizadas empregando-se o método König. Neste processo, o pêndulo é apoiado sobre duas esferas posicionadas sobre duas pequenas áreas da amostra. Mede-se, então, o tempo gasto para se reduzir a amplitude angular de oscilações do pêndulo desde 6° até 3°, a partir da vertical. O tempo é correlacionado com a dureza de modo que, quanto maior o tempo de oscilação no deslocamento angular considerado, maior será a dureza do material. Como referência, considera-se um substrato de vidro padrão, cujo tempo de oscilação é 250 s. Deve-se controlar rigorosamente a

umidade do ambiente, a espessura da camada de revestimento e a dureza do suporte (Fazenda, 2009; Lowe e Oldring, 1994).

Desse modo, a dureza das películas de revestimento foi medida com um pêndulo de dureza König (BYK-Gardner GMBH, Geretsried, Alemanha). Foi o procedimento descrito na norma *ISO 1522:2006(E)*, com suporte de vidro, e os valores foram relatados em segundos, sendo os dados coletados em triplicatas.

4.2.1.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR com acessório de refletância atenuada (ATR) permite acompanhar modificações químicas em um material polimérico e identificar os seus produtos de degradação sem ser necessária a preparação de amostras (Oliani, 2008). A técnica baseia-se em espectros gerados pela absorção, pela amostra, de diferentes comprimentos de onda de um feixe colimado incidente de radiação eletromagnética na região do infravermelho (Constantino, 2008a). Na TAB.19, são apresentados os principais valores experimentais de números de onda onde se observam frequências de estiramento em materiais poliméricos.

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos no espectrômetro modelo Spectrum 100 (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, EUA), disponível no CTR-IPEN. Os espectros foram coletados na faixa entre 4000 e 650 cm^{-1} . O índice de carbonila (IC) das amostras foi calculado pela razão das áreas dos picos de absorbância referentes aos grupos carbonila (1650–1800 cm^{-1}) e de estiramento das ligações C – H (1420–1480 cm^{-1}), conforme EQ.13.

$$CI = \frac{\text{Absorção de espécies carbonilas}_{1650-1800\text{ cm}^{-1}}}{\text{Absorção dos picos de C-H}_{1420-1480\text{ cm}^{-1}}} \quad (13)$$

TABELA 19 – Valores experimentais de número de onda na região do infravermelho para estiramento de algumas ligações químicas.

Ligação	Número de onda (cm⁻¹)
<i>N – H</i>	3300 – 3500
<i>C – H</i>	2800 – 2900
<i>C – O</i>	1000 – 1200
<i>C – N</i>	1000 – 1300
<i>C = O</i>	1650 – 1800
<i>C = C</i>	1600 – 1680
<i>C ≡ C</i>	2100 – 2260
<i>C ≡ N</i>	2200 – 2260

Fonte: Adaptado de CONSTANTINO (2008a).

4.2.1.9 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) permite fracionar as cadeias poliméricas de um dado material com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em uma solução. A separação ocorre quando a solução do polímero é transportada através de uma coluna preenchida com um gel de porosidade conhecida, o qual permite a retenção de algumas cadeias enquanto outras são eluídas. No primeiro caso, as cadeias menores percorrem um caminho maior, internamente ao gel, enquanto as segundas apenas contornam as partículas do gel. Assim, ao final da coluna de separação, cadeias de massa molar maior serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas de menor massa molar (Canevarolo, 2004).

Os valores de massa molar são obtidos de forma estatística, com base na distribuição de massa molar do polímero. Dessa forma, serão sempre tratados como massa molar média. A massa molar numérica média ($\bar{M}_n$) representa a razão entre a massa molar do somatório das cadeias ($N_i M_i$) e o número total de cadeias (N_i), sendo assim uma média numérica que considera mais fortemente o número de cadeias (EQ.14) (Canevarolo, 2004). Já a massa molar ponderal média ($\bar{M}_w$) leva em consideração a massa das cadeias poliméricas em cada fração (EQ.15) (CANEVAROLO, 2004).

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (14)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{w} \quad (15)$$

A razão $\bar{M}_w / \bar{M}_n$, conhecida como índice de polidispersão (IP), ou simplesmente polidispersividade, oferece um parâmetro de caracterização da curva de distribuição de massa molar para o material analisado. Se $IP = 1$, temos um material monodisperso, ou seja, todas as cadeiras têm o mesmo comprimento. Se $IP \rightarrow 1$, com valores de $\bar{M}_n$ e $\bar{M}_w$ muito próximos, então a dispersão de massa molar é dita estreita; caso contrário, é considerada larga (Canevarolo, 2004). Ainda, quanto mais ramificada a cadeia polimérica, mais larga será a curva de distribuição de massa molar.

Nesta medida, 10 mg de amostra dos substratos, com ou sem revestimento, foram dissolvidos em 10 mL de tetrahidrofurano (THF) (Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, EUA), e deixadas em repouso, à 25°C, por sete dias. Após este período, com o auxílio de filtro de politetrafluoretileno (PTFE) descartável, de poros de 0,2 µm, introduzido em micro-seringa de 1 mL, as soluções foram filtradas e transferidas para frascos de 1 mL, os quais foram cuidadosamente colocados em carrossel. As massas molares foram medidas por cromatografia de permeação em gel (GPC), com um cromatógrafo de permeação de gel Waters (Milford, MA, EUA), equipado com uma série de três colunas (HR2, HR3, HR4), e interface de detector de índice de refração Waters 2414. Os dados foram tratados com o *software* Waters Breeze (Waters Inc., Milford, MA, EUA). Foi utilizada taxa de injeção de 1,0 mL min⁻¹, com tempo médio de execução de 45 min por frasco, à temperatura de 35°C.

As massas molares designadas por numérica média ($\bar{M}_n$) e ponderal média ($\bar{M}_w$) foram calculadas usando-se curva de calibração polinomial de terceira ordem, obtida a partir de padrões de poliestireno (Poliestireno Shodex STD KIT SM 105, Showa Denko, Japão) com massa

molar entre $1,20 \times 10^4$ a $3,64 \times 10^4$ g mol⁻¹. Os valores de $\bar{M}_n$ e $\bar{M}_w$ reportados referem-se apenas à fração de PBAT, a qual é solúvel em THF.

4.2.1.10 Microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (MEV-EDS)

As imagens de MEV foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6510 (JEOL USA, Inc., Peabody, MA, EUA). As amostras foram revestidas por nanopartículas de ouro, e as micrografias foram coletadas com voltagem de aceleração de 20 kV em alto vácuo, sob diferentes magnificações (8x, 30x, 150x, 1000x, 2000x e 40000x).

A interação do feixe de elétrons do microscópio com a amostra causa excitação a nível energético, liberando as partículas ilustradas na FIG.30.

FIGURA 30 – Partículas geradas com a interação do feixe de elétrons do MEV com a amostra.

Fonte: Adaptado de Thermo Fisher Scientific Inc. (2007).

Com base na emissão característica de cada elemento químico com energias na região de raios X, foi realizada análise elementar EDS com detector modelo UltraDry (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EUA) acoplado ao MEV, sob voltagem de aceleração de 30 kV, ângulo de 35° e tempo de varredura de 30 s.

4.2.2 Preparação das formulações de revestimento

De modo a se selecionar as concentrações dos componentes reativos nas composições dos revestimentos poliméricos, um estudo estatístico prévio foi realizado, e os dados obtidos, bem como sua metodologia, estão descritos no APÊNDICE A. Posteriormente, as formulações descritas nas TAB.11, 12, 13, 14, 15 e 16 foram preparadas. Para tanto, foi empregada a infraestrutura laboratorial disponível na empresa Flint Ink do Brasil (Cotia, SP), cujo procedimento é descrito a seguir.

Os componentes do *clear coating* foram misturados num dispersor tipo Cowless®, modelo 1VG-80 (SEMCO Equipamentos Industriais Ltda., São Paulo, SP) à 700 rpm durante 30 min. O aquecimento foi controlado de modo a não exceder 50°C durante processamento.

Para obtenção das tintas, pigmento foi adicionado lentamente à formulação de *clear coating*, ainda em agitação no dispersor Cowless®. Na medida em que a umectação do pigmento avançava, a velocidade foi aumentada para 1000 rpm, sendo o aquecimento controlado para não superar 55°C durante o processamento. Na sequência, o material foi moído em moinho tri-cilíndrico, tipo calandra (Netzsch-Feinmahltechnik GmbH, Selb, Alemanha) com três passes, sendo o primeiro aberto, e os demais, fechados. A homogeneização das formulações de revestimento foi realizada em centrífuga, modelo *Speed Mixer*® DAC 150 FVZ (Flack Tek Inc., Landrum, SC, EUA), com velocidade de 2500 rpm.

4.2.3 Preparação dos substratos poliméricos

Filmes de PEDB foram preparados por extrusão tipo sopro, modelo Chillroll Lab 16, com uma relação L/D de 26 (AX Plásticos Ltda., Diadema, SP, Brasil), disponível na Universidade Presbiteriana Mackenzie. As temperaturas utilizadas para as zonas 1, 2 e 3 foram 178, 185 e 190°C, respectivamente, e a velocidade da rosca foi de 80 rpm. O micrômetro TMI 549M (Testing Machines, Inc., Amityville, NY, EUA) foi utilizado na medição da espessura dos filmes obtidos, com valor médio de $21 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Aditivos pró-degradantes com baixa toxicidade, baseados em *Ce*, *Co* e *Mn*, foram incorporados à mistura, com concentração nominal de 2%, em massa do filme final. Foi preparado, inicialmente, *masterbatch* 70/30, em massa, de PEBD/aditivo pró-degradante. A metodologia de obtenção dos *masterbatches* e dos filmes aditivados obedeceu ao mesmo procedimento apresentado anteriormente. Já o filme de PBAT/TPS foi empregado como fornecido.

4.2.4 Método de aplicação da camada de revestimento

As tintas de impressão úmidas foram aplicadas como filmes de camada delgada, da ordem de 4 μm , com extensores do tipo *Quick Peek®*, os quais são apropriados para tintas pastosas, vernizes e lacas gráficas (FIG.31a).

FIGURA 31 – Etapas do processo de aplicação dos revestimentos: (a) aplicador tipo *Quick Peek®*; (b) transferência da tinta do rolo impressor para o filme; (c) filmes obtidos após aplicação.

De maneira simplificada, esse processo de aplicação utiliza uma barra dosadora para determinar a quantidade de tinta necessária para se obter a espessura desejada, preenchendo-se os orifícios da barra e, depois, transferindo esse conteúdo, com o auxílio de uma haste metálica, para a superfície do rolo revestido de borracha NBR (80 shore “A”). A rolagem do cilindro de borracha contendo a tinta sobre a base de dispersão (aço inox) permite uma distribuição uniforme entre as duas peças (rolo e placa). O rolo é, então, usado para transferir uma camada uniforme de tinta sobre o substrato desejado (FIG.31b). Assim, obtêm-se os filmes poliméricos revestidos, tal como ilustrado na FIG.31c.

O processo de aplicação dos filmes foi realizado no Laboratório de Cura por Radiação UV/EB, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR-IPEN).

4.2.5 Cura das formulações por radiação ultravioleta

As seções a seguir descrevem os procedimentos de determinação da cura preliminar das composições fotocuráveis, bem como, em sequência, detalha o processo de cura por radiação UV das formulações descritas nas TAB.11, 12 e 13 sobre seus respectivos substratos poliméricos.

4.2.5.1 Análise preliminar das condições de cura

Os filmes pastosos foram aplicados sobre os substratos poliméricos e convertidos em filmes secos por reações de cura induzidas por radiação ultravioleta, empregando-se um túnel UV modelo LabCura (*Germetec Ultraviolet and Infrared Technology* Ltda., Rio de Janeiro, RJ) (FIG.32), constituído de uma lâmpada de mercúrio de média pressão, refletores do tipo elíptico e uma esteira transportadora. Foram avaliadas diferentes potências de operação da lâmpada – 125, 200 e 300 W pol^{-1} –, e velocidades da esteira, variando entre 3 e 30 m min^{-1} .

FIGURA 32 – Túnel UV empregado para a cura dos revestimentos poliméricos. Detalhe para entrada (a) e saída (b) de material transportado na esteira rolante.

O monitoramento da radiação UV emitida pela lâmpada foi realizado por meio de radiômetro modelo *UV Power Puck* (*EIT Instruments Market*, Sterling, VA, EUA) (FIG. 32), o qual quantifica a dose de radiação UV (em mJ cm^{-2}) e a irradiância (em mW cm^{-2}) nas faixas de UVA (320-390 nm), UVB (280-320 nm), UVC (100-280 nm) e UVV (395-445 nm).

4.2.5.2 Cura UV dos revestimentos em substratos poliméricos

Após a determinação das condições de cura por radiação ultravioleta, os revestimentos foram, então, aplicados aos diferentes substratos poliméricos, aditivados ou não, e à blenda de PBAT/TPS.

A metodologia de cura é similar à apresentada na SEÇÃO 4.2.5.1, porém com o equipamento operando à velocidade de 9 m s^{-1} , lâmpada UV, à potência de 300 W pol^{-1} , e dose aproximada de 519 mJ cm^{-2} , com irradiância de 1035 mW cm^{-2} , por passada da amostra sob o feixe de luz. As amostras foram curadas nestas condições, o que corresponde a uma dose total de radiação UV de 519 mJ cm^{-2} .

4.2.6 Cura das formulações por feixe de elétrons

As seções a seguir descrevem os procedimentos de determinação da cura preliminar das composições curáveis por feixe de elétrons, bem como, em sequência, detalha o processo de cura das formulações descritas nas TAB.14, 15 e 16 em seus respectivos substratos poliméricos.

4.2.6.1 Análise preliminar das condições de cura

Nesta etapa preliminar, os filmes pastosos foram aplicados nos substratos e convertidos em filmes secos por reações de cura induzidas por feixe de elétrons (EB), por meio de acelerador de elétrons linear modelo Dynamitron (*Radiation Dynamics, Inc.*, Edgewood, NY, EUA) (FIG.33), disponível no CTR-IPEN. O equipamento opera em energias entre 500 keV e 1,5 MeV, com corrente entre 0,3 mA e 25 mA, largura da varredura do feixe ajustável entre 60 cm e 120 cm, espessura do feixe de 25,4 mm e frequência de varredura de 100 Hz.

FIGURA 33 – Esquema do acelerador de elétrons Dynamitron®. Detalhe para foto da câmara de irradiação.

Fonte: Adaptado de “Dynamitron(R) e-beam accelerator” (2012).

De modo a se criar uma atmosfera inerte, logo após o processo de aplicação dos revestimentos, as amostras foram inseridas em porta-amostra de alumínio (FIG.34) hermeticamente fechado. Fluxo constante de nitrogênio ($\sim 100 \text{ mL min}^{-1}$) foi aplicado ao conjunto por 10 min, sendo as entradas/saídas devidamente seladas após o processo de purga. Por fim, o porta-amostras foi posicionado sobre a esteira rolante à entrada da blindagem do acelerador de elétrons.

FIGURA 34 – Porta-amostras para a cura EB: (a) colocação das amostras no recipiente de alumínio, (b) preenchimento com nitrogênio, (c) recipiente lacrado e fixado sobre a bandeja (500 x 450 x 40 mm) para a irradiação e (d) representação esquemática dos componentes do recipiente de alumínio.

Nesta etapa preliminar, foi empregada energia de 0,774 MeV e adotado o valor de $6,72 \text{ m min}^{-1}$ como velocidade da esteira rolante, cujo percurso total é de 25 m. A FIG.35 apresenta detalhes do processo de irradiação das amostras.

FIGURA 35 – *Detalhes do acelerador Dynamitron: (a) Tubo catódico de aceleração dos elétrons, (b) Esteira rolante que transporta as bandejas para a região de aplicação do feixe, (c) Momento da primeira passada da bandeja sob o feixe e (d) Visão das instalações da geração do feixe.*

A partir da dose desejada, e com base na densidade e espessura do material a ser processado, são feitos os cálculos das condições de irradiação, conforme as relações apresentadas nas EQ.16, 17 e 18,

$$\dot{D} \propto \frac{I_f}{V_f} \quad (16)$$

$$D \propto \frac{I_f}{V_f} t_e \propto \frac{I_f}{V_f} \frac{1}{v} \quad (17)$$

$$E_f \propto \varepsilon_m \rho \quad (18)$$

onde $\dot{D}$ é a taxa de dose (Gy s^{-1}); I_f , a corrente do feixe (mA); V_f , a varredura do feixe (cm); D , a dose (Gy); t_e , o tempo de exposição (s); v , a velocidade da esteira (m s^{-1}); E_f , a energia do feixe (eV); ε_m , a espessura do material (m); e ρ , a densidade do material a ser irradiado (g m^{-3}).

Para o cálculo das condições de irradiação por feixe de elétrons, foram adotados os seguintes valores: $\varepsilon = 7,0 \mu\text{m}$ e $\rho = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$. Além das características do próprio material a ser processado, também deve-se considerar seu invólucro, ou seja, do recipiente de alumínio que acondiciona as amostras. Assim, foi adotado $\varepsilon_{Al} = 0,5 \text{ mm}$, $\rho_{Al} = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$. As condições de irradiação que foram empregadas para as diferentes composições de revestimento estão descritas na TAB.20, considerando-se duas passadas sob o feixe de elétrons.

TABELA 20 – Condições de irradiação das amostras de revestimento por feixe de elétrons

Corrente do feixe	Dose nominal total	Taxa de dose
(mA)	(kGy)	(kGy s⁻¹)
0,38	1	4,8
1,52	4	17,9
3,80	10	44,8
5,69	15	67,3
7,59	20	89,7
11,39	30	134,5

4.2.6.2 Cura EB dos revestimentos em substratos poliméricos

Após análise prévia das condições de cura por feixe de elétrons, os revestimentos foram aplicados aos diferentes substratos poliméricos, aditivados ou não, e à blenda de PBAT/TPS.

A metodologia de cura é similar à apresentada na SEÇÃO 4.2.6.1, porém com o acelerador de elétrons operando com energia de 0,774 MeV, com corrente de aceleração do feixe de 9,5 mA, velocidade na esteira rolante de 6,72 m min⁻¹. As amostras foram curadas com duas passadas sob o feixe, com dose de 12,5 kGy por passada, e dose total nominal de 25 kGy. A taxa de dose foi fixada em 55,99 kGy s⁻¹.

4.2.7 Envelhecimento acelerado por radiação UV

O envelhecimento acelerado das amostras de substratos poliméricos, revestidos ou não, curados por UV ou EB, foi realizado utilizando-se câmara de intemperismo modelo EQUV (Equilam Ind. e Com.. Ltda., Diadema, SP) (FIG.36). De acordo com a norma ASTM D5208-09 ("Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics," 2009), foram utilizadas lâmpadas fluorescentes com emissão principal na região UVA em 340 nm, com irradiância de 0,89 W (m² nm)⁻¹.

FIGURA 36 – Detalhes da câmara de envelhecimento acelerado modelo EQUV.

As amostras foram condicionadas na câmara de modo que os feixes de raios UV incidissem a 90° sobre a superfície revestida. A irradiação foi mantida constante à temperatura de 50 ± 3°C durante 250 h.

4.2.8 Degradação em ambiente real de compostagem

As seções a seguir descrevem o procedimento adotado para a definição das condições ideais para o ambiente real de compostagem.

4.2.8.1 Caracterização da pilha de composto orgânico

Uma pilha de composto orgânico, constituída de estrume de vaca, lascas de madeira e resíduos de alimentação de bovinos foi preparada nas instalações da *Composting Facility* da *Michigan State University* (East Lansing, MI, EUA) e utilizada para avaliar a biodegradabilidade das amostras de substratos poliméricos revestidos com tintas de impressão durante 6 meses. A pilha tinha dimensões máximas de 3,0 × 12 × 3,7 m (FIG.37), a qual foi posicionada sobre piso de asfalto.

FIGURA 37 – Dimensões da pilha de composto orgânico empregado nos testes de compostabilidade.

O perfil de temperatura da pilha a 2,1 m acima do solo é apresentado na FIG.38.

FIGURA 38 – Perfil de temperatura da pilha de composto orgânico, a 2,10 m acima do solo, medida em 26/04/2013.

Alíquotas de composto foram removidas, e seus parâmetros físico-químicos foram determinados por termogravimetria. Os ensaios foram realizados num equipamento Q50 (TA Instruments – Waters L.L.C., New Castle, DE, EUA), sendo a curva termogravimétrica resultante apresentada na FIG.39.

Alíquotas de composto (5 mg) foram, também, ensaiadas em um analisador de umidade modelo MX50 (San Jose, CA, EUA), à 105°C, até que a taxa de perda de massa de 0,05% foi alcançada, sendo a massa registrada como teor de umidade. O composto seco foi então misturado com água destilada (1:5) e deixado em repouso durante 30 minutos antes de medir o pH com um pHmetro Omega PHB212 pH (Stamford, CT, EUA).

FIGURA 39 – Curvas TG e de temperatura de amostra do composto obtidas sob atmosfera de ar sintético à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 430°C e isoterma de 15 min.

Os valores medidos foram:

- Teor de cinzas: $9,5 \pm 0,5\%$;
- Sólidos voláteis totais: $11,5 \pm 1,2\%$;
- Teor de umidade: $66,8 \pm 0,5\%$;
- pH: $7,9 \pm 1,0$.

Parâmetros atmosféricos externos que podem afetar o desempenho do processo de compostagem, como temperatura, umidade relativa, precipitação e dose de radiação solar, foram registrados através do *Michigan Automated Weather Network* (East Lansing, MI) para todo o período do estudo, e são reportados nas FIG.40 e 41. Os dados foram coletados entre os dias 26/04/2013 à 26/10/2013, período de realização do teste, na estação de monitoramento localizada no Centro de Pesquisa e Estudos de Horticultura da *Michigan State University* (East Lansing, MI, EUA), com localização geográfica: $42^{\circ}41'52,5''\text{N}$, $84^{\circ}29'14,8''\text{W}$ de longitude e 264 m de elevação a partir do nível do mar.

FIGURA 40 – Condições ambientais externas durante o ensaio de compostagem: (a) temperatura máxima e mínima, e (b) umidade relativa máxima e mínima.

FIGURA 41 – Condições ambientais externas durante o ensaio de compostagem: (a) precipitação e (b) dose de radiação solar total.

4.2.8.2 Preparação das amostras para compostagem

As amostras foram colocadas em caixas de madeira (FIG.42), com dimensões de 0,6 × 0,3 m, sendo a parte inferior feita com tela de fibra de vidro, com 0,3 mm de abertura, de modo a reter e facilmente identificar as amostras e o composto circundante para análise posterior.

FIGURA 42 – Modelo detalhado da caixa de madeira utilizada no ensaio de compostagem em ambiente natural.

Inicialmente, o composto foi adicionado à malha inferior. Posteriormente, as amostras foram colocadas sobre ele e completamente cobertas com o composto. As caixas foram colocadas cerca de 2 m acima do solo e 1 m no interior da pilha de compostagem (FIG.43), onde foram obtidas as temperaturas máximas de compostagem. Após a preparação das caixas, as embalagens foram cobertas com o composto e a temperatura da pilha foi deixada em equilíbrio para atingir a temperatura normal de compostagem.

FIGURA 43 – Detalhe para (a) a cova onde serão colocadas as caixas e para (b) uma caixa já posicionada na pilha.

As amostras foram cortadas em quadrados de 2 x 2 cm, em duplicata. De modo a facilitar a retirada das amostras para os testes de caracterização, as mesmas foram envolvidas pela mesma malha de vidro empregada como revestimento da caixa. Com isso, a amostra fica em contato direto com o composto ao mesmo tempo em que está protegida quando da retirada da caixa após o período de exposição.

Foram colocadas quatro caixas, com quatro caixas extras como réplicas, devendo cada conjunto de duas caixas ser retirado a cada mês de análise. As amostras foram posicionadas em cada caixa de acordo com o *layout* mostrado na FIG.44. As caixas foram retiradas após 1, 2, 4 e 6 meses de exposição ao ambiente de compostagem. Somente as amostras previamente expostas à câmara de envelhecimento acelerado foram submetidas ao ensaio de compostagem em ambiente real.

FIGURA 44 – *Layout de organização das amostras em cada caixa para o ensaio de compostagem.*

O estudo da variação de massa nos permite estimar o mecanismo da biodegradação por meio de eventos sucessivos de ganho e perda de massa. De acordo com Barbanti *et al.* (2005), o primeiro caso ocorre quando o material sofre hidratação pela simples exposição ao meio rico em fluidos. Com

o passar do tempo, e na presença de água, inicia-se o rompimento de ligações químicas devido às reações hidrolíticas, originando produtos na forma de monômeros e oligômeros. Com isso, há um processo de redução de massa, geralmente catalisado em ambientes biologicamente ativos, por enzimas ou clivagens hidrolíticas.

Mede-se a massa individual de cada amostra antes e após o tratamento, representados por m_0 e m , respectivamente. O índice de massa retida Δm pode ser definido de acordo com a EQ.19.

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (19)$$

4.2.9 Biodegradação em ambiente laboratorial de compostagem

Conforme já discutido, o processo de biodegradação está acompanhado com a geração de produtos gasosos voláteis, frutos do metabolismo dos microrganismos durante o processo de bio-assimilação de componentes considerados nutritivos à colônia.

Dessa forma, um sistema automatizado para medição direta de respirometria (*DMR*) foi usado para determinar a biodegradação das formulações orgânicas poliméricas selecionadas. A FIG.45 apresenta uma ilustração da estrutura do organizacional do equipamento para respirometria desenvolvido na *SoP-MSU*. Demais detalhes das condições do sistema automatizado podem ser encontradas Kijchavengkul *et al.* (2006).

FIGURA 45 – Estrutura do sistema automatizado para medição direta de respirometria (DMR).

Foram utilizados três grupos de biorreatores. Para cada controle e amostra, três biorreatores foram testados no sistema ilustrado na FIG.45:

- o primeiro, denominado branco, continha apenas 400 g de composto (base úmida), como amostra de controle;
- o segundo, continha uma mistura de 400 g de composto (base úmida) e 8 g de celulose em pó (grau 20 μm , Sigma Aldrich Co., Saint Louis, MO, EUA) como controle positivo;
- o terceiro, continha 400 g de composto (base úmida) e 8 g de amostra do material a ser testado cortado em pedaços de 1 x 1 cm, cuja relação de amostras selecionadas e expostas ao ambiente simulado de compostagem é apresentada na FIG.46.

PEBD	PBAT/TPS
E-PEBD	E-PBAT/TPS
E-UV-AM-PEBD	E-UV-AM-PBAT/TPS
E-UV-PR-PEBD	E-UV-PR-PBAT/TPS
E-UV-AM _{CoSt} -PEBD	E-UV-AM _{CoSt} -PBAT/TPS
E-UV-PR _{CoSt} -PEBD	E-UV-PR _{CoSt} -PBAT/TPS
E-EB-AM-PEBD	E-EB -AM-PBAT/TPS
E-EB-PR-PEBD	E-EB-PR-PBAT/TPS
E-EB-AM _{CoSt} -PEBD	E-EB-AM _{CoSt} -PBAT/TPS
E-EB-PR _{CoSt} -PEBD	E-EB-PR _{CoSt} -PBAT/TPS

FIGURA 46 – Relação das amostras testadas por medição direta de respirometria (DMR).

De acordo com o procedimento descrito pela norma ASTM D5338-11 (“Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, incorporating thermophilic temperatures,” 2011), os biorreatores foram incubados à $58 \pm 2^\circ\text{C}$, com 55% de umidade relativa, durante 60 dias.

O composto orgânico utilizado era constituído de estrume de vaca, lascas de madeira e resíduos de alimentação de bovinos, armazenado por 12 meses nas instalações da *Composting Facility* da *Michigan State University* (East Lansing, MI, EUA). O que diferencia este composto do descrito na SEÇÃO 4.2.8.1 é o tempo de curtimento de 12 meses.

Uma vez coletado o composto, partículas maiores foram removidas por uma malha metálica. O composto já peneirado foi armazenado em *containers* (baldes) e inoculado em câmara ambiental por 10 dias à $60 \pm 2^\circ\text{C}$ com 50% de umidade relativa (FIG.47a-b).

A evolução de dióxido de carbono foi monitorada continuamente de acordo com o roteiro da FIG.48 após período de 10 dias de inoculação em câmara ambiental. A umidade do composto orgânico foi medida a cada três dias e ajustada ao valor inicial.

FIGURA 47 – (a-b) *Preparação do composto orgânico com peneira*; (c-d) *Biorreator com composto*; (e-f) *Biorreator com composto + amostra*; (g) *Câmara ambiental com capacidade para acondicionar 96 biorreatores*; (h) *Câmara ambiental com capacidade para acondicionar 23 biorreatores*.

FIGURA 48 – Etapas do ciclo de leitura das amostras incubadas no sistema DMR.

A metodologia de avaliação das propriedades físico-químicas do composto orgânico foi apresentada na SEÇÃO 4.2.8.1. A FIG. 49(a) apresenta o comportamento térmico do composto orgânico empregado, enquanto que a FIG. 49(b) apresenta a produção cumulativa de CO_2 durante os dez primeiros dias de ensaio. Os requisitos da norma ASTM D5338-11 foram atendidos, conforme reportado na TAB.21. A FIG.47 apresenta algumas fotos relacionadas às etapas de preparação do ambiente de teste de compostagem em ambiente laboratorial, incluindo as câmaras ambientais empregadas no acondicionamento das amostras (FIG.47g-h).

FIGURA 49 – (a) Comportamento térmico do composto orgânico; (b) evolução de CO_2 nos primeiros dez dias de teste.

TABELA 21 – Propriedades físico-químicas do composto orgânico empregado no teste de DMR.

Parâmetro	Valor esperado*	Valor medido
Teor de cinzas	<70%	24,86%
pH	7 – 8,2	7,85
Sólidos secos	50% – 55%	52,84%
Teor de umidade	50%	47,16%
Razão C/N	10 – 40	12,5
Sólidos voláteis		20,86%

* Valores sugeridos pela norma ASTM D5338-11.

4.2.9.1 Mineralização

A porcentagem de mineralização foi calculada através da EQ.20,

$$Mineralização (\%) = \frac{aCO_2 - bCO_2}{m \times \frac{C}{100} \times \frac{44}{12}} \times 100 \quad (20)$$

onde aCO_2 é a quantidade de CO_2 , em gramas, produzida pelo biorreator contendo amostra ou celulose; bCO_2 é a quantidade de CO_2 , em gramas, produzida pelo biorreator contendo apenas composto (branco ou referência); m é a massa, em gramas, de amostra ou de celulose; e C é o teor de carbono (%) na amostra de polímero ou de celulose obtido a partir de análise elementar realizada num equipamento modelo 2400 CHN (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, EUA), disponível na Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da USP.

Alíquotas das amostras poliméricas foram removidas após 60 dias do processo de compostagem laboratorial.

4.2.9.2 Avaliação da ecotoxicidade

Após os testes de biodegradação em condições simuladas de compostagem, o conteúdo de cada biorreator (FIG.50a) foi cuidadosamente removido e completamente misturado com o conteúdo das demais réplicas de cada amostra correspondente (FIG.50b). A mistura resultante foi mantida

resfriada à $10 \pm 2^{\circ}\text{C}$ de modo a bloquear as reações de degradação até que o teste de ecotoxicidade fosse iniciado.

FIGURA 50 – (a) Biorreator após 60 dias de compostagem laboratorial; (b) Mistura de todas as três replicatas de uma mesma amostra em bandeja de alumínio.

O composto contendo as amostras originais expostas ao DMR foi misturado com solo de envasamento (*Sure Mix^{TM}*, *Michigan Grower Products, Inc.*, Galesburg, MI, EUA), à razão de 1:1. Uma mistura do composto utilizado como controle no teste de DMR com solo de envasamento também foi utilizado. Espécies vegetais monocotiledônea e dicotiledônea, *Avena sativa* e *Cucumis sativus*, respectivamente, foram utilizadas nos ensaios de crescimento de plantas. A qualidade das sementes foi previamente avaliada por meio de sua capacidade germinativa, conforme os procedimentos descritos no APÊNDICE B.

Cinco réplicas foram feitas para cada material de teste e controle, e cinco sementes foram plantadas por vaso. Os vasos foram condicionados em estufa disponível no *Plant Science Department* da *Michigan State University* (FIG.51).

FIGURA 51 – Complexo de estufas do Plant Science Department da Michigan State University.

Os vasos contendo as sementes foram submetidos a um fotoperíodo de 16 h de luz seguido por 8 h de escuridão com temperatura variando entre $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante o dia e $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante a noite. A irradiância das lâmpadas foi fixada em $350 \pm 50 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, medida a partir do topo da estufa. Estes parâmetros foram extraídos da norma OECD/OCDE 208 (“Terrestrial Plant Test: Seedling emergence and seedling growth test,” 2006).

O número de plantas germinadas em função do controle, as medidas de biomassa (massa seca e massa fresco) e a altura da parte aérea das plantas foram reportadas no 21º dia do teste considerado a partir da germinação de 50% das sementes avaliadas. A FIG.52 apresenta registros fotográficos do crescimento das plantas em diferentes estágios, onde as plantas mais altas são da espécie *Avena sativa*.

FIGURA 52 – Fotos de diferentes estágios do teste de ecotoxicidade por meio do crescimento de plantas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas diversas etapas de desenvolvimento deste trabalho, cujo fluxo de atividades é ilustrado na FIG.10.

5.1 Caracterização das matérias-primas

Esta seção exibe e descreve os resultados da caracterização das matérias-primas empregadas na obtenção das formulações de revestimento e dos substratos poliméricos, incluindo os aditivos pró-degradantes.

5.1.1 Componentes dos revestimentos

As FIG.53 e 54 apresentam o comportamento térmico dos componentes das formulações dos revestimentos.

Por meio da FIG.53, podemos observar qualitativamente a perda de massa dos componentes dos revestimentos quando aquecidos, à $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até 850°C em decorrência da degradação térmica. De maneira similar, pela FIG.54, analisa-se comparativamente o comportamento térmico dos componentes durante o processo de perda de massa induzida por calor. De maneira mais detalhada, o APÊNDICE C contém as curvas TG e DSC individuais para cada componente.

Nota-se que alguns componentes sofrem degradação oxidativa (evento exotérmico simultâneo à perda de massa) induzida por calor, como é o caso do pigmento azul e do pigmento vermelho, enquanto que outros sofrem reações antes de serem decompostos termicamente, como a cera PE, cera PTFE, monômero e resina. As ceras PE e PTFE sofrem fusão em temperaturas de 114°C e 325°C , respectivamente, demonstrado pelos eventos endotérmicos presentes nas respectivas curvas DSC.

FIGURA 53 – Curvas TG dos componentes (a) do clear coating e (b) dos pigmentos, obtidas à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar, entre temperatura ambiente e 850°C .

FIGURA 54 – Curvas DSC dos componentes (a) do clear coating e (b) dos pigmentos, obtidas à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar, entre temperatura ambiente e 450°C .

Já para o monômero, observa-se, na curva termogravimétrica, um evento de perda de massa no intervalo de temperatura entre 120 e 220°C. A volatilização de um componente ocorre às custas do consumo de energia do meio, o que corresponde a um evento endotérmico na curva DSC. No material estudado, entretanto, observa-se a predominância de um evento fortemente exotérmico capaz de deformar ambas as curvas, TG e DSC, ao redor de 200°C (FIG.54). Essa deformação se deve ao rápido aumento da temperatura, decorrente da liberação do calor da reação de polimerização parcial do monômero. A temperatura medida pelos termopares da célula DSC é maior do que temperatura proporcional à razão de aquecimento naquele momento, o que pode ser observado pelo “loop” que substitui o pico exotérmico (FIG.54a). A reação ocorre muito rapidamente, fazendo com que uma fração da amostra não-polimerizada se volatilize, o que implica, neste caso, uma perda de massa da ordem de 15%. Ainda, a energia liberada na polimerização é maior do que a consumida na volatilização. Assim, a soma das entalpias endotérmica e exotérmica resulta na predominância da entalpia exotérmica (Ruiz *et al.*, 2002). Os eventos sucessivos observados a partir de 300°C da mesma curva TG correspondem à degradação do polímero formado na etapa anterior.

A resina utilizada nas formulações está diluída em 25% de monômero TRPGDA, de acordo com a informação do fabricante (SEÇÃO 4.1.1.1), enquanto que o estabilizante UV, em 14% de monômero GPTA (SEÇÃO 4.1.1.6). Assim, um comportamento térmico semelhante ao do monômero é esperado para a decomposição inicial da resina epóxi acrilada e do estabilizante UV.

Na FIG.55 são apresentados os espectros de absorbância UV-Vis para os componentes reativos do *clear coating* e dos pigmentos. Já a TAB.22 apresenta a compilação das bandas máximas de absorbância, em nm, para os materiais estudados.

Observa-se, pela FIG.55, que as substâncias analisadas não possuem valores significativos de absorbância na região *NIR*.

TABELA 22 – Comprimentos de onda com máxima absorção (λ_{max}), nas regiões UV, visível e NIR, dos principais componentes dos revestimentos curáveis por radiação

Componente	Banda máxima de absorbância (nm)		
	NIR	Vis	UV
Estabilizante UV	792 – 780	417 – 405	316 – 307
		468 – 421	323 – 320
Fotoiniciador	1093 – 780	381 – 380	316 – 309
			364 – 319
Pigmento amarelo	1028 – 780	457 – 380	320 – 190
Pigmento vermelho	1100 – 780	540 – 496	322 – 190
Pigmento branco	911 – 780	780 – 441	329 – 190
Pigmento azul	1100 – 780	780 – 701	321 – 190
Pigmento preto	1100 – 927	780 – 568	321 – 190
Estearato de cobalto	863 – 780	439 – 380	322 – 308
Estearato de cério	858 – 780	402 – 380	320 – 307

Nota: A faixa de absorbância máxima é calculada em função de uma variação de $\pm 10\%$ da altura do pico de absorbância máxima para cada componente.

Para a região visível, a FIG.55a mostra que há tendência de forte absorção na fronteira com o ultravioleta (cerca de 380 nm), no caso do fotoiniciador. Já o estabilizante UV possui duas bandas de absorção bem definidas com máximos na região visível do violeta.

Pela FIG.55b, observa-se uma significativa diferença entre as bandas de absorbância dos pigmentos estudados. O pigmento preto possui absorção em todos os comprimentos de onda na região do visível, característico das cores acromáticas. O mesmo se refere ao pigmento branco, todavia com a ressalva de que o valor registrado pelo espectrofotômetro não é o da absorbância de fótons por si só, mas sim o de refletância, o que também implica ausência de transmitância. Por sua vez, os materiais cromáticos possuem absorbâncias complementares às cores refletidas, sendo os valores de absorbância máxima da TAB.22 correspondentes a cada intervalo de cor do espectro eletromagnético visível, conforme descrito por Zollinger (2003): amarelo (400-430 nm), vermelho (480-550 nm) e azul (600-700 nm).

FIGURA 55 – Espectro UV-Vis para os (a) componentes reativos das formulações curáveis por radiação e (b) pigmentos.

Já na região do ultravioleta, definida entre 190-380 nm, a FIG.55a nos mostra que a janela de absorção/reflexão das substâncias é muito próxima, concentradas entre 318-307 nm. Os pigmentos tanto absorvem quanto bloqueiam a radiação, principalmente na região de emissão UV entre 190-330 nm (FIG.55b). A mistura de fotoiniciadores estudada apresenta uma banda de absorção nessa região, bem como uma adicional situada entre 364-319 nm, portanto, com a intensidade máxima afastada da região de absorção das demais substâncias analisadas. Assim não haverá competição significativa com as demais substâncias, permitindo a formação de radicais livres derivados do fotoiniciador.

5.1.2 Substratos poliméricos

A FIG.56 apresenta as curvas TG e DSC para os materiais poliméricos utilizados como substrato para os revestimentos desenvolvidos.

Por meio das curvas TG dos materiais PEBD e blenda PBAT/TPS, mostradas na FIG.56a e 56b, respectivamente, observa-se que o segundo possui estabilidade térmica relativamente menor do que o primeiro. Enquanto o PEBD possui dois eventos de perda de massa, com máximos em 380°C (97,5%) e 550°C (1,10%), valores que corroboram dados de Costa *et al.* (2007), a blenda PBAT/TPS possui quatro eventos, que podem ser atribuídos às seguintes reações (Mohanty e Nayak, 2010; Nayak, 2010):

- máximo em 124°C (2,40%), associado à perda de água molecular;
- máximo em 327°C (32,7%), correspondente à decomposição do amido e do plastificante glicerol;
- máximo em 404°C (50,1%), que representa a decomposição da matriz de PBAT juntamente com o resíduo da oxidação parcial do amido; e,
- máximo em 461°C (11,5%), que representa a queima de resíduos carbonáceos.

FIGURA 56 – Curvas TG e DSC individuais das amostras de (a) PEBD e (b) blenda PBAT/TPS tal como recebidas, obtidas simultaneamente à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar, entre temperatura ambiente e 850°C .

Vale ressaltar que, tendo em vista a baixa estabilidade térmica da blenda PBAT/TPS, a aplicação de composições de revestimento foto-curáveis torna-se conveniente, uma vez que o processo de cura ocorre à temperatura ambiente.

Por meio das curvas DSC, também apresentadas na FIG.56, observa-se que o PEBD possui pico endotérmico, característico do processo de fusão, com $T_m = 118^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H_m = 103 \text{ J g}^{-1}$, e corroborado por Pistor *et al.*, (2010) e Morawiec *et al.* (2005). Se considerarmos $\Delta H_m^{\infty} = 276 \text{ J g}^{-1}$ (Gupta

et al., 2010), por meio da EQ.10, obtemos $X_c = 37,3\%$, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura para o PEBD (Morawiec *et al.*, 2005; Munaro, 2007).

5.1.3 Aditivos pró-degradantes

As FIG.57 apresentam o comportamento térmico das substâncias empregadas como aditivos pró-degradantes, com exceção do MnSt, que, tal como apresentado na SEÇÃO 4.1.3.3, foi agregado aos substratos apenas na forma de *masterbatch*, e não como sal metálico, com concentração superior a 97% de PE, tal como recebido.

Observa-se, pela FIG.57, que, tal como esperado, os aditivos baseados em CoSt e CeSt possuem estabilidade térmica semelhantes, com T_{onset} da ordem de 75°C e 80°C, respectivamente, com variação de massa (Δm) aproximada de -1,5%, uma vez que apenas o componente orgânico sofre decomposição nesta faixa de temperatura. Segundo Gönen *et al.* (2005), a fase sólida do CeSt se apresenta com lamelas bicamadas, com planos de íon cério (III) coordenados com os dos grupos carboxilatos. Em temperaturas superiores, ocorrem vários eventos de perda de massa de maneira sucessiva, com máximos em 422°C para CoSt e 450°C para CeSt, e $\Delta m = 74\%$ para ambos. Ao final do processo de degradação térmica, na faixa de temperatura estudada, obtém-se 13,6% de resíduo para CoSt e 22,1% para CeSt, que correspondem aos respectivos óxidos metálicos derivados de Co e Ce.

De acordo com Awang *et al.* (2011), as temperaturas associadas com o processo de degradação térmica aumentam conforme aumenta o tamanho da cadeia do carboxilato metálico. Assim, é esperado que o CoSt possua estabilidade térmica relativamente menor do que o CeSt.

Estes últimos eventos são extremamente exotérmicos, alterando a temperatura da amostra para valores superiores aos programados pela taxa de aquecimento aplicada, no intervalo entre 300-500°C. Nessa faixa de temperatura, ocorre degradação oxidativa que culmina com a formação dos óxidos metálicos.

FIGURA 57 – Curvas TG e DSC individuais dos agentes pró-degradantes (a) CoSt e (b) CeSt, obtidas simultaneamente à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar, entre temperatura ambiente e 850°C .

Por fim, a FIG.58 apresenta os espectros de absorção UV-Vis para os aditivos pró-degradantes CoSt e CeSt.

FIGURA 58 – Espectro UV-Vis para os aditivos pró-degradantes CeSt e CoSt.

Nota-se que ambos possuem faixa de absorção estreita na região UV do espectro eletromagnético (FIG.58), para comprimentos de onda entre 320-308 nm. Tal absorção corresponde, então, ao grupo estearato, presente em ambos os aditivos analisados.

De acordo com os valores da TAB.22, a janela de absorção dos pró-degradantes pode prejudicar a dos outros componentes da formulação de revestimento, como fotoiniciador, durante o processo de cura UV. Todavia, a baixa concentração do aditivo frente aos demais componentes das formulações de revestimento faz com que esta possível competição seja negligenciável, como pode ser visto nas seções posteriores.

5.2 Avaliação do processo de cura

Esta seção apresenta estudos relacionados com a avaliação da extensão da cura em diferentes condições, seja por radiação ultravioleta ou por feixe de elétrons.

5.2.1 Fotocalorimetria

As TAB.23 e FIG.59 apresentam os valores médios, e os respectivos desvios-padrão, para entalpia de reação (ΔH) e tempo máximo da reação para as amostras de verniz e tintas UV desenvolvidas, obtidos por fotocalorimetria.

Pela análise da TAB.23, nota-se que os valores médios para as entalpias de reação obtidas para as amostras de *clear coating* são uma ordem de grandeza maior do que para as amostras pigmentadas (tintas). Em outras palavras, o efeito dos pigmentos no processo de cura é representado pela redução global dos picos de fluxo exotérmico de calor comparado com o do revestimento transparente (FIG.59a), da ordem de 87%. Isso se deve ao fato de as partículas de pigmento das composições absorverem alguns dos fótons UV emitidos, bem como desviá-los de seus caminhos ópticos originais. Em ambos os casos, a probabilidade de um deles atingir moléculas do fotoiniciador é reduzida, uma vez que há competição entre fotoiniciador e pigmentos, conforme ilustrado nos espectros UV-Vis apresentados na FIG.55. Assim, observa-se uma menor entalpia de reação na cura das amostras pigmentadas.

TABELA 23 – Valores médios para entalpia de reação (ΔH) e tempo de máximo da reação para as amostras de clear coating e tintas UV desenvolvidas, obtidos por fotocalorimetria

Amostra	Sem aditivo		Com CeSt		Com CoSt	
	ΔH (J g ⁻¹)	Tempo (s)	ΔH (J g ⁻¹)	Tempo (s)	ΔH (J g ⁻¹)	Tempo (s)
UV – CL	194 ± 16 ^c	13 ± 4,0 ^{ABCD}	200 ± 23 ^c	9,0 ± 0,0 ^{CD}	192 ± 5,0 ^c	8,0 ± 0,0 ^D
UV – AM	22 ± 3,7 ^{ab}	14 ± 0,0 ^{ABC}	22 ± 4,0 ^{ab}	13 ± 0,7 ^{AB}	20 ± 4,7 ^{ab}	14 ± 0,7 ^{ABC}
UV – AZ	13 ± 0,3 ^{ab}	14 ± 0,7 ^{AB}	15 ± 0,6 ^{ab}	15 ± 0,7 ^{ABC}	12 ± 1,4 ^{ab}	14 ± 1,4 ^A
UV – BR	29 ± 1,0 ^{ab}	10 ± 0,0 ^{BCD}	30 ± 1,2 ^{ab}	10 ± 0,0 ^{BCD}	27 ± 1,6 ^{ab}	10 ± 0,0 ^{BCD}
UV – PR	7,1 ± 1,0 ^a	14 ± 0,0 ^{ABC}	6,9 ± 0,7 ^a	13 ± 0,7 ^{ABC}	7,7 ± 0,7 ^a	14 ± 2,8 ^{ABC}
UV – VE	30 ± 1,3 ^{ab}	10 ± 0,7 ^{ABCD}	37 ± 1,4 ^{bc}	9,5 ± 0,7 ^{ABCD}	42 ± 7,4 ^{ab}	11 ± 0,0 ^{BCD}

Nota: Os valores são dados como **médias** ± **DP**. Os valores com as mesmas letras sobrescritas e estilo (minúscula/maiúscula) não são significativamente diferentes para o erro tipo I ($\alpha = 0,05$), utilizando o teste de Tukey-Kramer, tanto numa mesma linha quanto numa mesma coluna

FIGURA 59. Curvas DSC das reações de cura induzidas por radiação UV para clear coating e tintas (a) sem aditivo pró-degradante, (b) contendo CeSt, e (c) contendo CoSt, obtidas em condição isoterma à 25°C.

Sabe-se que a altura do pico exotérmico de foto-calorimetria tende a ser correlacionada com a concentração de radicais livres, a qual aumenta a energia da reação exotérmica. Assim, a significativa redução observada está diretamente associada às diferentes interações que podem acontecer entre a luz e os pigmentos (Vasilakos e Tarantili, 2010), geralmente associada a uma redução da absorção de fótons por espécies reativas do fotoiniciador. Por exemplo, amostras contendo pigmento preto apresentaram os menores valores de fluxo de calor e de entalpia (FIG.59a).

Ainda com relação ao processo de cura, observa-se que as cores possuem comportamento estatisticamente semelhante, com exceção da *UV – PR*, conforme observado na TAB.23 e na FIG.59. Certamente, isso se deve a uma característica intrínseca de cada tipo de pigmento, uma vez que cores mais escuras tendem a absorver muito mais fótons do que cores claras.

Com relação à TAB.23, deve-se destacar a influência dos aditivos pró-degradantes adicionados à tinta. Sabe-se que ambos são capazes de absorver fótons UV, uma vez que essa energia será capaz de dar início às reações de cisão das ligações químicas nas moléculas poliméricas. Assim, essas moléculas podem disputar a radiação incidente com o fotoiniciador na mesma faixa de comprimentos de onda emitida pela lâmpada durante o processo de cura. Se isso ocorrer, teremos dois cenários complementares: reações de cura parciais e ineficientes, aliado ao processo degradativo, que terá início logo no processamento do material, e não somente após seu descarte.

Com base nestas considerações, sejam os estearatos metálicos de *Ce* e *Co* com massa molar da ordem de 990 g mol^{-1} e 625 g mol^{-1} , respectivamente. As fórmulas estruturais dos aditivos podem ser simplificadas pela notação $CeSt_3$ e $CoSt_2$, respectivamente, onde *St* representa o grupo estearato ($C_{18}H_{35}O_2$).

Sabendo-se a massa atômica dos metais ($Ce = 140 \text{ u.m.a.}$ e $Co = 59 \text{ u.m.a.}$), calcula-se que a concentração estequiométrica de grupo esteárico na molécula de $CeSt$ é de 85,8% e 90,6%, na de $CoSt$. Assim, como o grupo estearato é responsável pela absorção de fótons da região UV, é

esperado que, quanto maior for sua concentração, maior será a absorbância medida por espectroscopia UV-Vis (FIG.58). Todavia, dado o caráter industrial dos produtos, deve-se considerar que variações nos valores medidos podem ser encontradas.

Com isso, é esperado que o pró-degradante CoSt cause maior atenuação nos valores de conversão do que o CeSt. Entretanto, como a concentração destes aditivos nas formulações fotocuráveis, em massa, é da ordem de 1%, tal efeito não se mostra significativo nas condições de cura estudadas, como pode ser visto nas TAB.23 e na FIG.59, uma vez que as variações nos resultados estão dentro das respectivas faixas de erro das medidas das amostras que não contém os aditivos.

As FIG.60, 61 e 62 apresentam aspectos do processo de foto-conversão para os revestimentos expostos à radiação UV no foto-DSC.

FIGURA 60 – Efeito dos pigmentos e dos aditivos pró-degradantes no grau de conversão dos revestimentos poliméricos curados por radiação UV.

FIGURA 61 – Grau de conversão dos revestimentos poliméricos curados por radiação UV: (a) sem aditivo pró-degradante, (b) contendo CeSt, e (c) contendo CoSt.

FIGURA 62 – Taxa de reação de foto-conversão, em função do grau de conversão, dos revestimentos poliméricos curados por radiação UV: (a) sem aditivo pró-degradante, (b) contendo CeSt, e (c) contendo CoSt.

Por meio da FIG.60, que representa o grau de conversão percentual dos grupos acrilatos presentes no revestimento polimérico desenvolvido em função dos pigmentos e dos aditivos empregados, observa-se que a grande maioria das amostras não apresenta variação significativa nos valores médios dessa propriedade. Apesar da variação observada com os desvios-padrão calculados, as amostras não são estatisticamente diferentes para o erro tipo I ($\alpha = 0,05$), utilizando o teste de Tukey-Kramer.

Exceção a esta afirmação, a amostra $UV - PR_{CoSt}$ destoa das amostras $UV - VE_{CoSt}$, $UV - VE_{CeSt}$ e $UV - AM_{CeSt}$. De acordo com a análise estatística, estas amostras se apresentam como extremos nos valores de conversão percentual, de modo que a primeira apresenta valor mínimo, e as últimas, valores máximos. Entretanto, estas mesmas amostras são estatisticamente equivalente às demais. Com isso, podemos inferir que, de fato, a amostra contendo pigmento preto possui menor eficiência de cura, uma vez que o pigmento preto é um material leve, que atua como blindagem para a formação de radicais livres. Nesse caso, a quantidade de luz absorvida pelo fotoiniciador seria reduzida e os radicais produzidos pelo fotoiniciador seriam facilmente aprisionados ou desativados pelas partículas do pigmento (Kuo *et al.*, 2008, 2009, 2010). Valores similares para as taxas de polimerização das amostras $UV - PR$ (cerca de $3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) foram observados por Kuo *et al.* (2008).

O fluxo exotérmico máximo de calor observado para a amostra $UV - CL$ ($16,9 \text{ W g}^{-1}$) (FIG.59a) é semelhante aos valores obtidos por Park *et al.* (2009). Este mecanismo também pode ser correlacionado com os valores da taxa de polimerização (FIG.62a), que atinge máximo de $35,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 8 s e, em seguida, diminui para $17,7 \cdot 10^{-4}$, $7,1 \cdot 10^{-4}$ e $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 16, 24 e 32 s, respectivamente, e com as conversões de grupos acrilatos (FIG.61a) correspondentes de 2,2, 24,3, 32,8 e 36,7%, respectivamente. De modo geral, a redução na taxa de conversão se deve ao rápido aumento da massa molar e do emaranhamento dos oligômeros (Lee *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2009).

5.2.2 Condições experimentais de cura por UV

A TAB.24 apresenta os dados de dose e irradiância, em função da potência da lâmpada e da velocidade da esteira, para determinação das condições de cura.

TABELA 24 – Dose e irradiância, em função da potência da lâmpada UV e da velocidade da esteira

Potência (W pol ⁻¹)	Velocidade (pés min ⁻¹)	Dose (mJ cm ⁻²)					Irradiância (mW cm ⁻²)				
		UVA	UVB	UVC	UVV	Total	UVA	UVB	UVC	UVV	Total
200	11	488	354	77	369	1288	355	256	61	302	974
	20	251	183	39	188	661	350	255	61	296	962
	25	198	145	31	150	524	367	264	64	315	1010
	30	161	119	25	121	426	347	253	60	293	953
	35	141	104	22	106	373	340	249	59	290	938
	40	114	85	18	84	301	343	251	59	288	941
	45	98	71	16	74	259	328	238	58	282	906
	50	92	68	16	69	245	337	247	59	287	930
	55	79	59	13	59	210	326	241	57	278	902
	60	75	55	12	56	198	334	246	59	283	922
	65	69	51	11	51	182	327	240	57	277	901
	70	62	46	10	46	164	325	241	59	273	898
	75	59	43	9	44	155	322	235	56	271	884
	80	55	41	9	41	146	319	236	55	268	878
	85	50	38	8	38	134	306	230	54	263	853
	90	48	37	8	36	129	311	237	55	264	867
	95	46	35	7	34	122	309	234	54	263	860
	100	44	33	7	33	117	306	235	54	263	858
300	11	591	456	104	487	1638	374	284	69	338	1065
	20	295	229	50	237	811	366	278	68	327	1039
	25	231	180	40	185	636	362	278	68	324	1032
	30	188	145	33	153	519	363	276	68	328	1035
	35	160	125	28	129	442	367	282	68	327	1044
	40	137	107	24	111	379	361	275	68	326	1030
	45	122	95	21	99	337	361	275	68	325	1029
	50	109	85	19	88	301	362	277	68	323	1030
	55	98	76	17	80	271	357	273	67	321	1018
	60	89	69	15	72	245	352	269	65	314	1000
	65	85	65	15	69	234	352	269	66	315	1002
	70	74	57	13	60	204	346	259	64	311	980
	75	69	54	12	56	191	350	268	65	313	996
	80	65	50	11	52	178	343	259	63	303	968
	85	61	47	11	49	168	340	259	63	301	963
	90	58	45	10	46	159	338	260	62	298	958
	95	54	42	9	43	148	334	255	61	295	945
	100	51	40	9	41	141	334	254	61	293	942

De acordo com os valores apresentados na TAB.24, observa-se que as doses mais elevadas são obtidas na região UVA e UVV. Isto confirma a especificação do fabricante da lâmpada acerca da distribuição espectral das doses de radiação UV. Essa distribuição deve ser considerada para uma reação efetiva com as moléculas de fotoiniciador, e deve estar de acordo com a curva de absorção UV-Vis apresentada na FIG.58. Outro aspecto importante é a densidade energética superficial, também chamada de irradiância, a qual se mantém praticamente constante para todas as condições testadas, muito embora a dose instantânea seja variável em função da potência da lâmpada e da velocidade da esteira.

Assim, para os ensaios preliminares das condições de cura, optou-se por considerar diferentes doses de radiação para avaliar o grau de cura das formulações desenvolvidas. Como há uma constância nos valores da irradiância (TAB.24), com variância amostral menor do que 15%, o estudo foi feito empregando-se potência da lâmpada de 300 W pol^{-1} , e doses de 150, 220, 310, 550, 850 e 1700 mJ cm^{-2} . O grau de cura foi estimado por meio das propriedades de cor, brilho e dureza König.

5.2.2.1 Colorimetria e brilho

As TAB.25, 26, 27 e 28 apresentam as coordenadas $L^*a^*b^*$ da cor e o índice de brilho para todas as composições estudadas, não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação UV.

Ao analisar os dados das TAB.25, 26, 27 e 28, pode ser visto que cada pigmento é diretamente influenciado pelas doses de radiação UV de uma maneira especial, de acordo com a família química à qual ele pertence.

TABELA 25 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para UV – AM, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação UV diferentes, e seus respectivos desvios-padrão

Dose (mJ cm ⁻²)	L^*	a^*	b^*	ΔE	Brilho
-	80,6 ± 0,2	6,2 ± 0,5	81,8 ± 0,4	-	16,6 ± 1,4
150	81,7 ± 0,1	- 0,2 ± 0,0	67,5 ± 0,3	15,7	16,1 ± 0,3
220	80,7 ± 0,2	8,2 ± 0,4	77,8 ± 0,7	4,5	19,2 ± 0,9
310	81,6 ± 0,3	6,5 ± 0,2	77,1 ± 0,7	4,8	19,1 ± 1,6
550	82,2 ± 0,4	3,6 ± 0,3	79,0 ± 0,4	3,0	21,6 ± 0,3
850	78,9 ± 0,2	11,5 ± 0,1	78,9 ± 0,3	6,3	16,3 ± 0,6
1700	79,1 ± 1,0	8,0 ± 0,5	72,4 ± 2,0	9,7	15,1 ± 1,2

TABELA 26 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para UV – VE, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação UV diferentes, e seus respectivos desvios-padrão

Dose (mJ cm ⁻²)	L^*	a^*	b^*	ΔE	Brilho
-	41,9 ± 0,4	45,6 ± 0,6	15,3 ± 0,9	-	13,2 ± 0,5
150	42,2 ± 0,1	46,5 ± 0,1	20,1 ± 0,5	4,9	18,2 ± 0,9
220	46,3 ± 0,2	50,1 ± 0,4	10,0 ± 0,5	8,2	22,1 ± 0,6
310	47,4 ± 0,3	53,0 ± 0,2	5,2 ± 0,3	13,7	27,2 ± 1,1
550	43,5 ± 0,2	49,3 ± 0,3	16,1 ± 0,5	4,1	24,1 ± 0,3
850	44,4 ± 0,1	48,5 ± 0,3	13,5 ± 0,2	4,2	18,1 ± 0,6
1700	42,4 ± 0,4	46,6 ± 0,5	17,2 ± 1,3	2,2	11,4 ± 1,0

TABELA 27 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para UV – AZ, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação UV diferentes, e seus respectivos desvios-padrão

Dose (mJ cm ⁻²)	L^*	a^*	b^*	ΔE	Brilho
-	44,6 ± 0,2	-14,6 ± 0,3	-42,2 ± 0,2	-	21,2 ± 1,0
150	46,5 ± 0,8	-16,5 ± 0,4	-42,4 ± 0,8	2,7	32,2 ± 2,5
220	34,7 ± 0,0	- 2,1 ± 0,1	-32,7 ± 0,2	18,6	8,1 ± 0,2
310	39,1 ± 0,2	- 7,3 ± 0,3	-38,1 ± 0,4	10,0	16,6 ± 1,3
550	40,5 ± 0,2	- 9,4 ± 0,5	-40,1 ± 0,2	6,9	20,3 ± 0,8
850	36,8 ± 0,8	- 4,9 ± 0,2	-36,1 ± 1,0	13,9	15,6 ± 0,4
1700	38,7 ± 0,3	- 7,9 ± 0,2	-39,4 ± 0,2	9,3	12,7 ± 0,7

TABELA 28 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para **UV – PR**, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação UV diferentes, e seus respectivos desvios-padrão

Dose (mJ cm ⁻²)	L^*	a^*	b^*	ΔE	Brilho
-	27,1 ± 1,7	1,6 ± 0,2	- 0,9 ± 0,6	-	19,4 ± 2,9
150	25,0 ± 0,0	1,6 ± 0,1	- 0,4 ± 0,0	2,1	11,4 ± 1,0
220	25,6 ± 0,1	1,8 ± 0,0	0,3 ± 0,0	1,9	18,4 ± 0,6
310	25,5 ± 1,1	1,7 ± 0,0	0,2 ± 0,0	1,9	13,8 ± 1,0
550	25,7 ± 0,0	1,7 ± 0,0	0,3 ± 0,0	1,8	13,1 ± 0,1
850	25,2 ± 0,3	1,8 ± 0,1	- 0,6 ± 0,0	1,9	9,5 ± 0,8
1700	27,0 ± 0,3	2,1 ± 0,0	- 0,5 ± 0,0	0,6	7,5 ± 0,1

Para a formulação **UV – AM** (TAB.25), observa-se uma grande variação em cor (ΔE) para as composições curadas a 150 mJ cm⁻², o que sugere que a formulação é sub-curada, corroborada pela redução no índice b^* . Por outro lado, para as mais altas doses estudadas (850 e 1700 mJ cm⁻²), também é observado aumento progressivo no fator ΔE . O índice de brilho foi também reduzido nestas mesmas doses de radiação, o que indica degradação devido à exposição do pigmento à luz UV.

Para a composição **UV – VE** (TAB.26), são observados valores mais elevados do índice L^* para as amostras curadas à 220 e 310 mJ cm⁻². Para as outras doses de radiação, pode-se dizer que as amostras estão sub-curadas (150 mJ cm⁻²) ou sobre-curadas (doses maiores que 310 mJ cm⁻²). O índice de brilho corrobora tal discussão.

Já as composições **UV – AZ** (TAB.27) não mostram tendência clara nos dados adquiridos, o que sugere que apenas a amostra irradiada com 150 mJ cm⁻² torna-se sub-curada. O índice brilho reflete essas observações, uma vez que seus valores médios foram todos reduzidos quando as doses de radiação superiores a 150 mJ cm⁻² foram aplicadas à amostra.

Por fim, para as composições **UV – PR** (TAB.28), não é observada diferença significativa na cor das amostras irradiadas, quando comparada com as não-irradiadas. Por meio da análise do índice de brilho, nota-se redução nos valores médios de todas as amostras irradiadas em relação à amostra não

curada. Considerando-se apenas as amostras curadas, observa-se aumento relativo do brilho até doses de 220 mJ cm^{-2} , o que indica progressão no grau de cura. Entretanto, doses mais altas implicam redução no índice de brilho, que é um indício de degradação do sistema pela alta absorção de fótons pelo pigmento. Esta observação corrobora os resultados já discutidos anteriormente de que as composições pigmentadas com negro de carbono são as que atingem menor grau de conversão quando testadas nas mesmas condições.

5.2.2.2 Dureza

A FIG.63 apresenta os valores médios para dureza König, e seus respectivos desvios-padrão, para todas as composições estudadas, não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação UV.

A análise da FIG.63 permite observar a influência de pigmentos estudados na dureza de composições curadas por UV. Bombard *et al.* (2008) alertam que algumas propriedades dependem do tipo de pigmento contido na formulação do revestimento, uma vez que deles dependem da penetração da radiação no revestimento. Além disso, a presença de pigmento nas formulações fotopolimerizáveis resulta na diminuição da taxa de conversão de monômero e da própria polimerização em comparação com o revestimento transparente (Macarie e Ilia, 2007). Com isso, é esperada redução parcial nos valores de dureza dos revestimentos pigmentados.

Conforme já discutido em seções anteriores, os pigmentos podem promover a dispersão ou absorção dos fótons oriundos da radiação UV. Assim, o grau de endurecimento tende a ter um comportamento diferente do que o apresentado pela composição de revestimento transparente. As formulações *UV – VE* e *UV – AM* atingiram valores de dureza cerca de 20% menores que as *UV – AZ* e *UV – PR*, corroborando de Macarie e Ilia (2007).

FIGURA 63 – Valores médios para dureza König, e seus respectivos desvios-padrão, para todas as composições estudadas, não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação UV.

Como também foi confirmado por Ruiz *et al.* (2002) quando do estudo de formulações de revestimento não-pigmentados, o grau de conversão das amostras curadas com doses de radiação UV entre 400 e 1200 mJ cm⁻² atingiu um valor cuja variação não é significativa, entretanto há uma fração – cerca de 10% – que não reagiu com o aumento das doses de radiação, associado ao aumento extremamente rápido da massa molar da amostra.

Com base na discussão apresentada para as propriedades de cor, brilho e dureza das amostras irradiadas por UV, conclui-se que doses elevadas dão origem a um produto sobre-curado, enquanto que doses mais baixas, a produtos sub-curados. Dessa forma, opta-se por adotar, nas análises subsequentes, apenas a dose de 550 mJ cm⁻² como padrão para a cura UV.

5.2.3 Condições experimentais de cura por EB

Para os ensaios preliminares das condições de cura por EB, optou-se por considerar diferentes doses de radiação para avaliar o grau de cura das formulações desenvolvidas. O grau de cura foi estimado por meio das propriedades de cor, brilho e dureza König, e as observações serão apresentadas nas seções a seguir.

5.2.3.1 Colorimetria e brilho

As TAB.29, 30, 31 e 32 apresentam as coordenadas $L^*a^*b^*$ da cor e de índice de brilho para todas as composições estudadas, não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação EB.

TABELA 29 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para **EB – AM**, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação EB diferentes, e seus respectivos desvios-padrão

Dose (kGy)	L^*	a^*	b^*	ΔE	Brilho
-	80,6 ± 0,2	6,2 ± 0,5	81,8 ± 0,4	-	16,6 ± 1,4
1	79,5 ± 0,4	10,1 ± 0,1	79,7 ± 0,6	4,6	9,0 ± 0,5
4	77,8 ± 0,4	13,5 ± 0,4	75,8 ± 0,5	9,8	8,5 ± 0,7
10	78,8 ± 0,1	11,6 ± 0,2	79,0 ± 0,1	6,3	10,8 ± 0,8
15	78,9 ± 0,1	10,8 ± 0,1	78,7 ± 0,2	5,8	13,6 ± 0,3
20	78,1 ± 0,3	10,6 ± 0,3	78,8 ± 0,3	5,9	14,4 ± 0,5
30	78,7 ± 0,1	10,2 ± 0,1	78,2 ± 0,2	5,7	15,3 ± 0,7

TABELA 30 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para **EB – VE**, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação EB diferentes, e seus respectivos desvios-padrão

Dose (kGy)	L^*	a^*	b^*	ΔE	Brilho
-	41,9 ± 0,4	45,6 ± 0,6	15,3 ± 0,9	-	13,2 ± 0,5
1	43,1 ± 0,0	49,0 ± 0,4	14,7 ± 0,5	3,6	13,1 ± 0,8
4	43,5 ± 0,4	48,6 ± 0,5	15,3 ± 0,8	3,4	12,9 ± 0,3
10	42,5 ± 0,3	47,9 ± 0,2	19,4 ± 0,7	4,7	13,6 ± 0,6
15	43,0 ± 0,0	50,0 ± 0,2	19,0 ± 0,1	5,8	16,5 ± 1,4
20	42,1 ± 0,2	46,8 ± 0,3	18,7 ± 0,7	3,6	16,1 ± 1,2
30	47,3 ± 0,3	54,9 ± 0,2	9,0 ± 0,1	12,5	18,0 ± 0,8

TABELA 31 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para **EB – AZ**, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação EB diferentes, e seus respectivos desvios-padrão

Dose (kGy)	L^*	a^*	b^*	ΔE	Brilho
-	44,6 ± 0,2	-14,6 ± 0,3	-42,2 ± 0,2	-	21,2 ± 1,0
1	29,6 ± 0,2	4,7 ± 0,3	-27,3 ± 0,1	28,6	8,6 ± 0,5
4	31,8 ± 0,2	1,0 ± 0,2	-33,1 ± 0,1	22,1	9,8 ± 0,1
10	36,2 ± 0,2	-3,8 ± 0,4	-38,8 ± 0,2	14,1	15,1 ± 0,4
15	33,5 ± 0,2	-1,0 ± 0,2	-35,7 ± 0,1	18,7	15,7 ± 2,2
20	30,1 ± 0,0	4,9 ± 0,1	-27,4 ± 0,1	28,4	9,7 ± 0,5
30	30,1 ± 0,1	4,6 ± 0,1	-27,4 ± 0,1	28,2	9,9 ± 0,5

TABELA 32 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ de cor e índice de brilho para **EB – PR**, não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação EB diferentes, e seus respectivos desvios-padrão

Dose (kGy)	L^*	a^*	b^*	ΔE	Brilho
-	27,1 ± 1,7	1,6 ± 0,2	-0,9 ± 0,6	-	19,4 ± 2,9
1	25,6 ± 0,1	2,6 ± 0,0	0,0 ± 0,1	2,0	7,5 ± 0,8
4	25,8 ± 0,1	3,5 ± 0,0	1,3 ± 0,1	3,2	10,1 ± 0,1
10	26,4 ± 0,0	3,2 ± 0,0	1,1 ± 0,0	2,6	8,5 ± 0,3
15	25,9 ± 0,0	3,3 ± 0,0	1,1 ± 0,0	2,9	10,3 ± 0,4
20	26,9 ± 0,2	3,0 ± 0,1	0,8 ± 0,1	2,2	9,6 ± 2,2
30	26,6 ± 0,2	2,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,9	9,4 ± 0,3

Por meio da TAB.29, pode-se observar que há um aumento gradual nos valores médios das propriedades analisadas das formulações **EB – AM** conforme há aumento da dose de radiação EB. Observa-se que não há indícios de degradação devido à altas doses de radiação, uma vez que o brilho se mantém elevado, aproximando-se do valor de referência da formulação “molhada”. Entretanto, doses de 1 e 4 kGy dão origem a um produto sub-curado.

De maneira similar, as formulações **EB – VE** curadas em diferentes doses de radiação EB, possuem aumento de brilho conforme há aumento da dose (TAB.30). Entretanto, não se observam amostras sub-curadas, refletindo o fato já discutido da facilidade de cura das formulações contendo pigmento vermelho.

Já para as formulações apresentadas na TAB.31, observa-se que, para as doses de 10 e 15 kGy, há um aumento considerável no índice de brilho, aproximando-se dos valores observados para a composição líquida. Por outro lado, doses inferiores a 10 kGy apresentam redução nos valores de brilho, indicando que a amostra está sub-curada, enquanto que para doses acima de 15 kGy, os valores são também reduzidos, indicando possível degradação por dose elevada de radiação. Essa última informação pode ser corroborada pelo aumento do valor médio do índice b^* , aproximando-se da região amarela, indicando degradação. De acordo com Scherzer *et al.* (2005), a variação na dose de irradiação, pela simples mudança nos valores da corrente de aceleração do feixe, pode alterar a cinética da conversão de grupos acrílicos.

Por fim, observa-se que a composição $EB - PR$ é pouco afetada pela variação das doses de radiação (TAB.32), corroborado pela pouca variação nos valores médios obtidos. Conforme já destacado anteriormente, as tinta contendo negro de carbono, a saber $EB - PR$ e $EB - AZ$, são as que apresentam os menores graus de cura dentre todas as amostras estudadas. Isto se deve fina interação existente entre as partículas do pigmento e o feixe de elétrons, cuja reação é termodinamicamente favorável em condições de irradiação, conforme reporta Ozawa *et al.* (2002)

Resultados semelhantes foram observados por El-Naggar *et al.* (2005) quando do estudo de diferentes pigmentos aplicados em materiais têxteis. Segundo os autores, a grande estabilidade à radiação conferida pelo pigmento amarelo se deve à sua conformação química, que oferece maior reatividade do que a do pigmento azul. Enquanto o primeiro possui átomos de cloro e rotação livre sobre o eixo de sua estrutura química, o segundo possui uma estrutura mais complexa e comprimida, além de não apresentar grupos ativos.

5.2.3.2 Dureza

A FIG.64 apresenta os valores médios de dureza König e seus respectivos desvios-padrão, para todas as composições estudadas, ou seja, não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação EB.

FIGURA 64 – Valores médios para dureza König, e seus respectivos desvios-padrão, para todas as composições estudadas, não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação EB.

A FIG.64 permite realizar uma discussão complementar às das propriedades de cor e brilho. A dureza é afetada pela estrutura dos pigmentos e pelo modo como eles influenciam o processo de cura. Note-se que as composições *EB – VE* e *EB – AM* apresentaram valores de brilho cerca de 30% maiores (TAB.29 e 30, respectivamente) para doses mais elevadas. As mesmas composições possuem, também, valores médios dureza cerca de 50% maiores do que as demais composições, quando se analisa a dose de 30 kGy.

Já para doses baixas, somente a *UV – VE* apresentou desempenho relativamente superior para a propriedade de dureza (cerca de 70% maior), enquanto que, por sua vez, a formulação *UV – PR* não apresentou tendência clara quanto à variação da dureza em função da dose de radiação empregada na cura.

Com base na discussão apresentada para as propriedades de cor, brilho e dureza das amostras irradiadas por EB, conclui-se que doses elevadas, tais como 20 kGy e 30 kGy, pouco afetam a maioria das composições no que tange à geração de produtos sobre-curados, com exceção da composição *EB – AZ*. Por outro lado, doses baixas de 1 kGy e 4 kGy geram produtos sub-curados para todas as composições estudadas. Dessa forma, optou-se por adotar uma dose nominal intermediária de 25 kGy como padrão de cura para todas as formulações desenvolvidas.

5.3 Envelhecimento acelerado em câmara tipo QUV

Os resultados dos ensaios de cor, brilho e dureza nas amostras estudadas após 250 h de exposição em câmara de envelhecimento acelerado apresentados neste item estão apresentados de acordo com a recomendação na norma ASTM D5870-11 (“Standard Practice for Calculating Property Retention Index of Plastics,” 2011), por meio do índice de retenção de propriedades (*PRI*). Os valores de *PRI* foram calculados para as amostras após o envelhecimento acelerado, tomando-se como referência o valor da mesma propriedade medido antes do processo de envelhecimento. Para tanto, calculou-se, primeiramente, a média da propriedade de referência $\bar{p}_o$ (EQ.21),

$$\bar{p}_o = \frac{\sum_{i=1}^n p_{o,i}}{n} \quad (21)$$

onde $p_{o,i}$ é propriedade inicial medida de cada amostra, e n é o número de réplicas.

Na sequência, para cada amostra exposta ao ambiente de testes,, mede-se o valor de sua propriedade ($p_{i,x}$) e calcula-se o *PRI* individual z_i (EQ.22).

$$z_i = \frac{p_{i,x}}{\bar{p}_o} \quad (22)$$

O *PRI* médio $\bar{Z}$ também deve ser calculado de acordo com a EQ.23.

$$\bar{Z} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i}{n} \quad (23)$$

Por fim, calcula-se o desvio-padrão s_z (EQ.24).

$$s_z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - \bar{Z})^2}{n - 1}} \quad (24)$$

5.3.1 Comportamento das amostras curadas por radiação UV

As FIG.65, 66, 67, 68, 69 e 70 ilustram o comportamento das amostras curadas por radiação ultravioleta e submetidas a 250 h de exposição ininterrupta em câmara de envelhecimento acelerado por luz UV de comprimento de onda 340 nm e temperatura de $50 \pm 3^\circ\text{C}$. São apresentados os valores médios de índice de retenção de propriedades – *PRI* –, e os respectivos desvios-padrão, para as componentes associadas com cor – $L^*a^*b^*$.

As FIG.71, 72, 73, 74, 75 e 76 ilustram o comportamento das amostras curadas por radiação ultravioleta e submetidas a 250 h de exposição ininterrupta em câmara de envelhecimento acelerado por luz UV de comprimento de onda 340 nm e temperatura de $50 \pm 3^\circ\text{C}$. São apresentados os valores médios de índice de retenção de propriedades – *PR* –, e os respectivos desvios-padrão, para brilho e dureza.

FIGURA 65 – Valores de PRI para índices L^* a^* b^* das formulações UV – AZ.

FIGURA 66 – Valores de PRI para os índices $L^*a^*b^*$ das formulações UV – AM.

FIGURA 67 – Valores PRI para os índices L^* , a^* , b^* das formulações UV – BR.

FIGURA 68 – Valores PRI para os índices $L^*a^*b^*$ das formulações UV – CL.

FIGURA 69 – Valores PRI para os índices L^* , a^* , b^* das formulações UV – PR.

FIGURA 70 – Valores PRI para os índices L^* , a^* , b^* das formulações UV – VE.

FIGURA 71 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações UV – AZ.

FIGURA 72 – Valores PRI para brilho e dureza das formulações UV – AM.

FIGURA 73 – Valores PRI para brilho e dureza das formulações UV – BR.

FIGURA 74 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações UV – CL.

FIGURA 75 – Valores PRI para brilho e dureza das formulações *UV – PR*.

FIGURA 76 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações UV – VE.

As medidas do índice de cor com base em $L^*a^*b^*$ são muito úteis para complementar as análises de cura realizada por foto-DSC, bem como analisar o efeito causado pelo envelhecimento acelerado das amostras. Conforme já apresentado anteriormente, o componente L^* representa a claridade e sua magnitude varia de 100 (claro) para 0 (escuro). Os componentes a^* e b^* são os índices de cromaticidade, onde $+a^*$ indica

tonalidade avermelhada, $-a^*$, esverdeada, $+b^*$ amarelada, e $-b^*$, azulada (Saha *et al.*, 2011).

O índice de brilho é geralmente um indicador da qualidade do processo de cura. As tintas de impressão curáveis por radiação UV tem um nível de brilho mais elevado do que o tradicional baseado em solventes (Bardi e Machado, 2012). De maneira simplista, o aumento do brilho superficial após determinando tratamento indica predominância das reações de reticulação induzidas por fótons UV, enquanto que sua redução indica que a estrutura está sendo danificada pelo processo de fotodegradação.

5.3.1.1 Efeito dos pigmentos

O comportamento da amostra durante a exposição à radiação UV depende dos diferentes grupos cromóforos presentes em cada pigmento. Pelos dados das FIG. 68 e 74, pode-se observar aumento nas componentes L^* e b^* das amostras $UV - CL$, cerca de 10% e 150% respectivamente. Este resultado sugere que a amostra foi degradada pela exposição à radiação UV, como indicado pelo significativo aumento nos valores médios da componente b^* , indicando amarelecimento na superfície da película. Como consequência da degradação, a estrutura da superfície tornou-se também mais quebradiça, como evidenciado pela tendência geral de aumento da dureza das amostras.

As formulações $UV - AM$ (FIG.66 e 72) se mostraram menos susceptíveis à degradação por luz ultravioleta, uma vez que os derivados de ácido oxálico diarileto são tidos como fortes absorvedores de fótons UV (Bardi e Machado, 2012; Czajkowski e Paluszkiwicz, 2008). Foi observado um deslocamento considerável no componente a^* (cerca de 25%) e uma tendência de aumento no valor de dureza para a referida composição (ao redor de 10%). Este aumento pode ser relacionado com as excelentes propriedades de solidez à luz do pigmento amarelo, uma vez que fótons UV interagem positivamente com o grupo cromóforo, embora as partículas do pigmento sejam susceptíveis de degradação por intempéries ao longo prazo (Colombini e Kaifas, 2010; Mathew e Grossman, 2008).

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que os processos de cura por UV e de envelhecimento acelerado atuam de forma complementar em função de tempo. Durante a cura, o tempo de exposição é muito curto, mas a intensidade da luz é elevada, quando comparados com a exposição à radiação UV na câmara de envelhecimento. Assim, a exposição à luz UV na câmara de envelhecimento pode induzir reações de cura complementar referentes à ativação de espécies reativas imobilizadas durante o processo de formação da rede tridimensional na cura rápida. Isto pode ter causado o aumento do índice de brilho observado.

Em amostras de filmes revestidos com formulações contendo negro de carbono, a luz é parcialmente absorvida pelo pigmento, o que causa aumento na temperatura do substrato e inibição da fotodegradação, conforme já descrito por outros investigadores (Kijchavengkul *et al.*, 2008; Kijchavengkul *et al.*, 2011; Kroll *et al.*, 2009; Wang e Hsieh, 2007). Em situações específicas, estes efeitos podem ocorrer tanto durante a cura UV quanto durante o envelhecimento acelerado. Assim, o comportamento das tintas *UV – AZ* e *UV – PR* pode ser atribuído a estes efeitos, não afetando significativamente os índices $L^*a^*b^*$ (FIG. 65 e 69) todavia, observou-se variação positiva para o índice de brilho das composições, com aumentos médios de cerca 175%, enquanto promovem efeito menor sobre a dureza, com variações da ordem de 5% (FIG. 71 e 75). Tais considerações poderiam ser associadas aos menores graus de cura observados por estas composições de revestimento, muito embora, no presente trabalho, uma correlação numérica entre grau de cura e índice de brilho não foi rigorosamente observado, pelo fato da competição entre cura residual e degradação abiótica durante o envelhecimento acelerado.

Para a formulação *UV – VE*, a fotodegradação gera íons Fe^{3+} , que são complexos orgânicos na região do pigmento azo. A predominância de um mecanismo de degradação envolvendo transferência de carga entre ligante e metal por meio da irradiação da molécula por fótons UV já foi reportada por García-Montaña *et al.* (2008). Como o primeiro passo é a degradação do anel de naftaleno, todo o mecanismo de degradação é cineticamente reduzido, quando comparado a outras estruturas químicas mais simples. Assim, os

parâmetros analisados neste estudo não foram significativamente alterados após o processo de envelhecimento acelerado.

5.3.1.2 Efeito dos agentes pró-degradantes nos revestimentos

A incorporação de $CoSt$ e $CeSt$ causou mudanças distintas na cor das formulações desenvolvidas, dependendo do pigmento presente, após o processo de envelhecimento acelerado. Essa característica sugere haver um acoplamento entre os dois componentes, o que, de certo modo, era esperado, uma vez que ambas são moléculas fotossensíveis. Como algumas combinações entre pigmento e agentes pró-degradantes não tenham apresentado efeito significativo quando comparado às formulações sem aditivo, convém destacar alguns comportamentos específicos.

Para as composições $UV - CL_{CeSt}$, foi observado aumento considerável no índice de amarelecimento da composição após envelhecimento acelerado (FIG.68), enquanto que os demais fatores não tiveram variação significativa, quando comparado às composições sem aditivo, após o mesmo tratamento.

Já as formulações $UV - AM_{CoSt}$ apresentaram aumento significativo em todos os componentes de cor analisados após o processo de envelhecimento acelerado (FIG. 66 e 72).

Por outro lado, as composições $UV - PR_{\{aditivo\ pró-degradante\}}$, $UV - AZ_{\{aditivo\ pró-degradante\}}$, $UV - BR_{\{aditivo\ pró-degradante\}}$ e $UV - VE_{\{aditivo\ pró-degradante\}}$ não tiveram alterações significativas nos valores dos componentes $L^*a^*b^*$ durante o período de envelhecimento (FIG.69, 65, 67 e 70). De acordo com a literatura (Campardelli *et al.*, 2014; Hoppe *et al.*, 2010; Shenoy e Bowman, 2010), negro de carbono e dióxido de titânio tendem a proteger a amostra da absorção de fótons UV em condições de teste específicas. Com relação ao pigmento vermelho, os aditivos não foram capazes de alterar significativamente o processo de degradação, nas condições estudadas.

Por fim, neste estudo, observou-se aumento nos valores médios de brilho para as composições $UV - AZ_{CeSt}$, $UV - AM_{CeSt}$, $UV - BR_{CeSt}$, $UV - CL_{CeSt}$, $UV - PR_{CeSt}$ e $UV - VE_{CeSt}$. Este resultado pode sugerir que fotoiniciador e $CeSt$ estariam competindo por fótons durante o processo de envelhecimento, sendo o processo de cura residual dominante (FIG.71, 72, 73, 74, 75 e 76). Segundo Bardi e Machado (2012), o brilho é um indicador do grau de cura e de aumento da resistência à degradação do material estudado.

Conclusões semelhantes podem ser obtidas por meio da observação dos valores médios de dureza König, que são uma indicação importante da cura e dos processos de degradação. No entanto, tais valores parecem muito dependentes da superfície do substrato, e pode também indicar a degradação da película de polímero abaixo da camada delgada de revestimento. Neste estudo, não houve relação entre os valores numéricos de grau de cura e dureza (FIG.71, 72, 73, 74, 75 e 76).

5.3.1.3 Efeito do substrato

A exposição à luz UV não causou alterações significativas nos valores médios dos componentes $L^*a^*b^*$ para os diferentes substratos avaliados com distintas formulações de revestimentos. Conforme já discutido, isto se deve à presença de grupos cromóforos na estrutura do pigmento, que acabam por interagir com os fótons UV e reduzindo sua capacidade de transmissão pela camada de revestimento. Assim, fótons de menor energia tenderão a atingir o substrato, se atingirem. De uma maneira geral, a camada de revestimento teve grande efeito sobre a proteção do substrato polimérico durante a exposição aos raios UV, tanto no processo de cura quanto no envelhecimento acelerado.

As FIG.77 e 78 apresentam o comportamento dos substratos poliméricos estudados, sem revestimento, após 250 h de exposição em câmara de envelhecimento acelerado, reportado como índice de retenção de propriedades.

FIGURA 77 – Valores PRI dos componentes $L^*a^*b^*$ dos substratos poliméricos.

FIGURA 78 – Valores PRI para brilho e dureza dos substratos poliméricos.

A blenda de PBAT/TPS é susceptível à fotodegradação devido à presença dos anéis de benzeno e grupos carbonila que são fotossensibilizadores (Kijchavengkul *et al.*, 2008; 2011). Os anéis de benzeno podem absorver fótons UV, mas eles também são capazes de dissipar a energia UV absorvida pela delocalização eletrônica. Os grupos carbonila podem absorver a luz UV e iniciar a geração de radicais livres por reações Norrish tipo I e Norrish tipo II. Devido a estes mecanismos, os radicais livres formados irão induzir ligações cruzadas entre as macromoléculas e dar origem a um polímero reticulado.

Por fim, este processo de recombinação irá então reduzir a ductilidade, e a película torna-se mais frágil e rígida. A FIG.77 mostra que os filmes de PBAT/TPS expostos aos raios UV sem revestimento tem alterações significativas nos índices $L^*a^*b^*$. Por fim, a FIG.78 mostra aumento nos valores médios tanto para o brilho quanto para dureza após o envelhecimento UV devido à formação de uma estrutura reticulada. Um aumento em estruturas reticuladas foi demonstrado por inibir o processo de biodegradação quando um filme polimérico de PBAT entra em contato com os microrganismos. Os domínios de ligação cruzada tornam o filme mais rígido, o que limita o acesso de água e microrganismos à rede polimérica (Kijchavengkul *et al.*, 2011).

Com relação ao PEBD, observa-se que houve aumento nas propriedades de cor, principalmente no índice L^* . Este fato sugere que a radiação ultravioleta causou cisão das cadeias poliméricas, ampliando o domínio amorfo, o que ampliaria a transmitância da luz pela amostra e, assim, aumentando o valor de L^* . Conforme apresenta Shyichuk *et al.* (2005), o material sofre reações de cisão de cadeias e de reticulação de maneira concorrente, sendo que as primeiras são predominantes conforme se aumenta o tempo de exposição à radiação UV. A redução nos valores de brilho (FIG.78) oferecem outro indício de que as asserções anteriores são verdadeiras.

A incorporação de aditivos pró-degradantes ampliou as variações nos índices de cor, principalmente os valores de b^* , indicando tendência de catalisação do amarelecimento dos filmes de PEBD. De acordo com a literatura (Roy *et al.*, 2008), os aditivos baseados em estearatos de metais de transição podem acelerar a degradação fotooxidativa do PEBD, assim, dando origem a domínios amorfos mais densos e distribuídos pela estrutura do material.

5.3.2 Comportamento das amostras curadas por EB

A FIG.79, 80, 81, 82, 83 e 84 ilustra o comportamento das amostras curadas por feixe de elétrons e submetidas a 250 h de exposição ininterrupta em câmara de envelhecimento acelerado por luz UV. São apresentados os valores médios de índice de retenção de propriedades – PRI –, e respectivos desvios-padrão, para as componentes associadas com cor – $L^*a^*b^*$.

FIGURA 79 – Valores de PRI para os componentes $L^*a^*b^*$ das formulações *EB – AZ*.

FIGURA 80 – Valores de PRI para os componentes $L^*a^*b^*$ das formulações *EB – AM*.

FIGURA 81 – Valores de PRI para os componentes $L^*a^*b^*$ das formulações **EB – BR**.

FIGURA 82 – Valores de PRI para os componentes $L^*a^*b^*$ das formulações **EB – CL**.

FIGURA 83 – Valores de PRI para os componentes $L^*a^*b^*$ das formulações EB – PR.

FIGURA 84 – Valores de PRI para os componentes $L^*a^*b^*$ das formulações EB – VE.

As FIG.85, 86, 87, 88, 89 e 90 ilustram o comportamento das amostras curadas por feixe de elétrons e submetidas a 250 h de exposição ininterrupta em câmara de envelhecimento acelerado por luz UV de comprimento de onda 340 nm e temperatura de $50 \pm 3^\circ\text{C}$. São apresentados os valores médios de índice de retenção de propriedades – *PRI*, e os respectivos desvios-padrão, para brilho e dureza.

FIGURA 85 – Valores de *PRI* para brilho e dureza das formulações *EB – AZ*.

FIGURA 86 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações **EB** – **AM**.

FIGURA 87 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações **EB – BR**.

FIGURA 88 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações **EB – CL**.

FIGURA 89 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações **EB – PR**.

FIGURA 90 – Valores de PRI para brilho e dureza das formulações **EB – VE**.

Por meio da análise dos índices de retenção das propriedades de cor (FIG.79, 80, 81, 82, 83 e 84) e brilho e dureza (FIG.85, 86, 87, 88, 89 e 90) após o envelhecimento acelerado por luz UV das amostras curadas por EB, observa-se que a tendência de variação é próxima àquela discutida na SEÇÃO 5.3.1, porém com intensidade reduzida. Este fato está associado à maior interação eletrônica causada pela radiação EB durante o processo de cura.

Assim, como a penetração dos elétrons tende a ser superior à dos fótons UV, é esperado que o seu grau de cura seja maior. Ainda, como as amostras curáveis por EB são isentas de fotoiniciador, não há moléculas reativas aprisionadas por entre a rede de ligações cruzadas, evitando o processo de cura residual durante a exposição à câmara de envelhecimento acelerado.

5.4 Compostagem

Esta seção apresenta os resultados obtidos para os ensaios de compostagem em ambiente natural e em ambiente laboratorial para as amostras estudadas de tinta e de polímeros.

5.4.1 Compostagem em ambiente natural

As metodologias baseadas em compostagem reproduzem uma situação real na qual os materiais podem vir a ser expostos após sua vida útil, culminando na reinserção de seus componentes orgânicos aos ciclos naturais biogeoquímicos. É comum encontrar estas situações em cidades que contam com aterros sanitários ou reatores de compostagem. Neste caso, são mantidas temperaturas elevadas (maiores que 50°C), condições propícias para a ocorrência de reações anaeróbicas e alta concentração de umidade, condições estas que permitirão o desenvolvimento de microrganismos termofílicos, altamente ativos em meios ricos em carboidratos (SHAH *et al.*, 2008).

5.4.1.1 Comportamentos das amostras curadas por UV

As próximas seções apresentam as propriedades analisadas das amostras curadas por UV durante sua exposição ao ambiente de compostagem natural.

5.4.1.1.1 Variação de massa

As FIG.91, 92, 93, 94, 95 e 96 apresentam os dados de variação de massa percentual das amostras curadas por UV, envelhecidas e submetidas ao ensaio de compostagem em ambiente real. Os dados estão agrupados em função da cor de cada composição.

FIGURA 91 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – AM.

FIGURA 92 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – AZ.

FIGURA 93 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – BR.

FIGURA 94 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras UV – CL.

FIGURA 95 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras **UV – PR**.

FIGURA 96 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras **UV – VE**.

As FIG.91, 92, 93, 94, 95 e 96 representam os dados médios de variação de massa associados ao processo de compostagem em ambiente real durante o período de seis meses. Pode-se constatar que, dentre as variáveis consideradas no experimento – pigmento, substrato e aditivo pró-degradante –, somente as duas últimas afetam diretamente a perda de massa do material previamente envelhecido por UV. Provavelmente, isto está associado à baixa interação que a camada de revestimento possui com o substrato, ademais da capacidade de absorver fótons durante o envelhecimento, conforme já discutido anteriormente.

Como a camada de substrato é muito maior que a de tinta, e apenas uma face do substrato é recoberta, espera-se que não haja variação de perda de massa entre as diferentes composições com diferentes pigmentos. Assim, o substrato deve ser o principal ator no processo degradante das formulações estudadas. Note que as composições *UV – cor – PEBD* não foram significativamente atingidas pelo processo de compostagem, ao contrário das baseadas em PBAT/TPS, as quais foram completamente fragmentadas durante o período de testes.

Segundo Koutny *et al.* (2006), Kyrikou e Briassoulis (2007) e Shah *et al.* (2008), o PEBD possui massa molar extremamente alta e é formado simplesmente por unidades monoméricas do tipo $-CH_2-$ (FIG.21). Com isso, não há centros ativos que permitam ataques nucleofílicos ou eletrofílicos, o que limita o número de reações químicas radicalares necessárias para um processo de degradação eficiente. Ademais, em PEBD sólido, as moléculas estão densamente alinhadas, formando estruturas semicristalinas, o que fornece uma superfície hidrofóbica, reduzindo capacidade de difusão de água e, por conseguintes, inibindo reações hidrolíticas.

Em casos onde há redução de massa nas amostras estudadas, deve-se a inclusão de “defeitos” à estrutura do polímero, como aditivos estabilizantes ou até aditivos pró-degradantes. Se observarmos os dados das FIG.91, 92, 93, 94, 95 e 96, pode-se notar claramente que a presença de aditivos pró-degradantes ao substrato polimérico PEBD propiciou uma variação

de massa maior, seja ela positiva, indicando ganho de massa por absorção de água do ambiente ou por reações oxidativas, ou negativa, pela mineralização e bio-conversão dos componentes poliméricos durante a compostagem. Este fator pode estar associado a alterações na estrutura do material devido ao envelhecimento acelerado ou à simples presença do aditivo pró-degradante, causando redução da massa molar do polímero. Neste caso, Shah *et al.* (2008) ressalta que, se o aditivo for baseado em metais de transição, as seguintes reações sequenciais são observadas: peroxidação térmica e biodegradação dos produtos de massa molar baixa.

Os aditivos mais eficientes para catalisar a biodegradação dos materiais poliolefínicos são capazes de liberar dois íons metálicos com estabilidade iônica similar, porém com números de oxidação distintos, como é o caso de *Co*, *Ce* e *Mn* (Kyrikou e Briassoulis, 2007). Assim, a taxa de degradação dependerá da concentração do aditivo, da classe de polímero empregada e da forma de catálise da reação. Especificamente às FIG.91, 92, 93, 94, 95 e 96, observa-se que as amostras contendo estearato de cobalto são as que possuem maiores variações negativas de massa, sugerindo que as reações induzidas pelo envelhecimento UV foram capazes de deixar o substrato polimérico mais susceptível ao processo de degradação em ambiente de compostagem. De maneira interessante, somente as formulações *UV – cor_{CoSt} – PEBD_{CoSt}* apresentaram variações significativas de massa, sugerindo que a concentração do aditivo *CoSt* influencia e acelera o processo de degradação do substrato polimérico já previamente oxidado.

Com relação aos filmes de PBAT/TPS, observou-se que todas as amostras estudadas atingiram a fragmentação total após o período de compostagem de seis meses. Entretanto, observou-se uma leve variação na cinética da degradação das amostras contendo aditivos pró-degradantes, uma vez que estas apresentaram desempenho igual ou levemente inferior às amostras *UV – cor – PBAT/TPS*. Esta variação pode estar relacionada a uma maior reticulação da camada de revestimento durante o processo de envelhecimento acelerado das amostras aditivadas, conforme já foi ressaltado anteriormente. Com isso, reduziu-se a capacidade de absorção de água para

início das reações hidrolíticas necessárias para quebras das ligações cruzadas e posterior redução da massa molar média do sistema.

A biodegradação de blendas de PBAT/TPS já foi estudada por diversos pesquisadores, porém sempre em ambientes laboratoriais controlados. De acordo com Mohanty e Nayak (2010) e Nayak (2010), a taxa de biodegradação da blenda PBAT/TPS é superior à do próprio PBAT.

5.4.1.1.2 Índice de carbonila

As FIG.97, 98, 99, 100, 101 e 102 apresentam os índices de carbonila para amostras antes do envelhecimento acelerado por luz UV, após envelhecimento, e após o processo de compostagem em ambiente real submetidas ao ensaio de compostagem em ambiente real, calculados de acordo com a EQ.13. Os dados estão agrupados em função da cor de cada composição.

FIGURA 97 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras **UV – AZ**.

FIGURA 98 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras *UV – AM*.

FIGURA 99 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras *UV – BR*.

FIGURA 100 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras **UV – CL**.

FIGURA 101 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras **UV – PR**.

FIGURA 102 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras **UV – VE**.

A presença de grupos carbonila nos materiais poliméricos está geralmente associada aos produtos de sua degradação termooxidativa. Assim, variações na sua concentração podem ser usadas no monitoramento do processo de degradação destes materiais, sendo mais comumente expressas como índice de carbonila (IC) (Briassoulis *et al.*, 2004; Chiellini *et al.*, 2006). Os compostos possíveis de serem gerados neste processo acelerado de degradação são cetonas, ésteres e ácidos (Zhao e Li, 2006). De acordo com Pinheiro *et al.* (2004), o alto tempo de exposição aos fatores degradantes na câmara de envelhecimento acelerado, tais como a radiação UV, a temperatura relativamente elevada e o oxigênio molecular atmosférico, catalisam a formação de grupos carbonila no material.

Assim, por meio das FIG.97, 98, 99, 100, 101 e 102, pode-se observar que o processo de envelhecimento acelerado ‘por UV causa, em geral, aumento nos valores médios de IC, com exceção das formulações contendo pigmentos fortemente absorvedores de luz UV, como **UV – AZ** e

UV – PR. Este aumento vem demonstrar a efetividade do processo de envelhecimento acelerado, causando alterações superficiais certamente atribuídas às reações de degradação.

De outro lado, observa-se que a presença de pigmentos aumenta a estabilidade à foto-oxidação dos revestimentos poliméricos. As formulações *UV – CL* apresentaram índice de carbonila superior ao das formulações pigmentadas. Segundo Allen *et al.* (2004), os pigmentos são capazes de induzir a oxidação de polímeros durante diversas etapas do tempo de vida do material, uma vez que são vetores da geração de grupos carbonila e hidroperóxidos, porém somente quando suas partículas são suficientemente pequenas, de escala nanométrica. Em geral, a alta opacidade das partículas de pigmento e sua baixa foto-atividade oferecem uma proteção UV eficiente aos sistemas acrilados.

Uma questão interessante, inclusive, é o aumento da concentração dos grupos carbonila nas formulações *UV – cor_{CoSt}* e *UV – cor_{CeSt}* com relação às formulações *UV – cor*. Isto pode ser atribuído a uma catálise no processo de degradação das amostras contendo agentes pró-degradantes, independente do substrato presente, indicando que, de fato, a simples presença destas moléculas na camada de revestimento já é capaz de ocasionar aumento da concentração de grupos carbonila na superfície da mesma. Novamente, nota-se que estas alterações não são significativas para as composições *UV – AZ* e *UV – PR*.

Por fim, não se observa variação significativa nos valores de IC em função dos diferentes substratos poliméricos aplicados, conforme já discutido anteriormente e corroborando Allen *et al.* (2004).

Com relação à variação do IC após seis meses de compostagem em ambiente natural, observa-se que houve uma redução geral nos valores médios para todas as formulações estudadas. De acordo com Orr *et al.* (2004), a redução do IC para amostras submetidas a processos biológicos já é esperada, uma vez que estes compostos são utilizados por consórcios de bactérias e fungos como fonte de energia.

Nota-se que o tipo de revestimento, o tipo de substrato e a presença de agente pró-degradante afetam significativamente o processo de redução de IC. Conforme já discutido em outros momentos, o substrato polimérico é fundamental no processo de compostagem, uma vez que representa o maior volume de material. Assim, é esperado observar as maiores reduções de IC para o PBAT/TPS, entretanto não foi possível medir este índice para tais amostras. De acordo com Hadad *et al.* (2005), o pré-tratamento por irradiação UV causa aumento da hidrofobicidade superficial, gerando grupos carbonila que podem ser reaproveitados pelos microrganismos.

Já a presença de aditivo pró-degradante, num primeiro momento, favoreceu o processo de biodegradação pelo consumo das espécies carbonilas. Observou-se que o aditivo *CoSt* foi mais eficiente, causando redução nos valores de IC das amostras após o processo compostagem, da ordem de 50% superior, em média, às amostras contendo *CeSt*. Esta observação corrobora Orr *et al.*, (2004), que indicam uma relação sinérgica entre os efeitos da foto-oxidação e da biodegradação de materiais poliméricos. Assim, quanto maior a redução no índice de carbonila das amostras, maior foi sua perda de massa, conforme ilustrado nas FIG.97, 98, 99, 100, 101 e 102. Mecanismos do tipo Norrish ou de formação de ésteres podem atuar simultaneamente na bioconversão de subprodutos da degradação abiótica, conforme reporta Sudhakar *et al.* (2008).

5.4.1.2 Comportamento das amostras curadas por *EB*

As próximas seções apresentam as propriedades analisadas das amostras curadas por *EB* durante sua exposição ao ambiente de compostagem natural.

5.4.1.2.1 Variação de massa

As FIG.103, 104, 105, 106 e 107 apresentam os dados de variação de massa percentual das amostras curadas por *EB*, envelhecidas e submetidas ao ensaio de compostagem em ambiente real. Os dados estão agrupados em função da cor de cada composição.

FIGURA 103 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras **EB – AM**.

FIGURA 104 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras **EB – AZ**.

FIGURA 105 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras **EB – BR**.

FIGURA 106 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras **EB – PR**.

FIGURA 107 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras **EB – VE**.

Por meio das FIG.103, 104, 105, 106 e 107, é possível observar que as amostras apresentaram comportamentos distintos de perda de massa, sendo mais fortemente dependente do substrato polimérico. Podemos dividir as amostras nos mesmos grupos já apresentados na Seção 5.4.1.1.1. Todavia, nota-se que houve menor número de amostras curadas por EB com ganho de massa – Δm positivo – do que para aquelas curadas por UV.

Por outro lado, observa-se que a biodegradação dos materiais baseados em PBAT/TPS foi mais eficiente, tanto que não foi impossível diferenciar os fragmentos de amostra das partículas de composto orgânico. Com isto, os valores de variação de massa não foram calculados, extrapolando-se a massa retida à 0%. Esta maior biofragmentação das amostras curadas por **EB** pode estar associada à maior interação tinta-substrato por meio das intensas forças de *grafting*.

5.4.1.2.2 Índice de carbonila

As FIG.108, 109, 110, 111 e 112 apresentam os índices de carbonila para amostras curadas por *EB* antes do envelhecimento acelerado por luz UV, após envelhecimento, e após o processo de compostagem em ambiente natural, calculados de acordo com a EQ.13. Os dados estão agrupados em função da cor de cada composição.

FIGURA 108 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras *EB – AM*.

FIGURA 109 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras **EB – AZ**.

FIGURA 110 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras **EB – BR**.

FIGURA 111 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras **EB – PR**.

FIGURA 112 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras **EB – VE**.

Por meio da análise da variação dos índices de carbonila das amostras curadas por *EB* (FIG.108, 109, 110, 111 e 112), pode-se observar que houve um aumento nos seus valores médios, para todas as amostras, após o envelhecimento por UV, conforme já reportado e discutido na Seção 5.4.1.1.2. Todavia, houve tendência de redução na geração de grupos carbonila quando comparado com as formulações curadas por UV. Isto se deve à estrutura da rede tridimensional gerada durante o processo de cura, já que, conforme exposto anteriormente, o grau de conversão nas amostras curadas por *EB* é maior do que nas curadas por UV. Com isso, a estrutura reticulada e o substrato polimérico ficam relativamente menos susceptíveis ao impacto da radiação sobre a superfície revestida, adicionada ao fato que não ocorre cura complementar.

Com relação ao efeito do processo de compostagem, as mesmas observações feitas na Seção 5.4.1.1.2 são válidas no caso específico das formulações curadas por *EB*.

5.4.2 Compostagem em ambiente laboratorial – respirometria

A cinética do processo degradativo em ambientes de compostagem é complexa e depende inteiramente da combinação entre substrato polimérico e espécies microbiológicas nativas do composto orgânico. Assim, amostras foram selecionadas com base nos resultados de degradação em ambiente de compostagem real, em função de suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas.

Frente ao elevado número de combinações possíveis entre: a) cinco cores + *clear coating*; b) cinco substratos; c) dois pró-degradantes; d) dois tipos de radiação, o que geraram um total de 180 amostras, e frente às limitações de espaço e tempo, optou-se por seguir este estudo com apenas dois substratos – PEBD e PBAT/TPS –, duas tintas – amarela, AM, e preta, PR – e um pró-degradante – **CoSt** (FIG.46).

5.4.2.1 Evolução de CO_2 e mineralização

As FIG.113, 114 e 115 mostram os valores médios (em g) para a produção acumulada de CO_2 , durante 60 dias de exposição ao ambiente de compostagem em condições controladas. As TAB.33, 34 e 35 mostram os valores médios de mineralização das amostras selecionadas após 21, 42 e 60 dias de compostagem, calculados de acordo com a EQ.20.

FIGURA 113 – Produção cumulativa de CO_2 dos substratos poliméricos PBAT/TPS e PEBD, antes e após envelhecimento por radiação UV, expostos ao ambiente controlado de compostagem.

FIGURA 114 – Produção cumulativa de CO_2 para as formulações curadas por UV selecionadas previamente, após envelhecimento por radiação UV, expostas ao ambiente controlado de compostagem.

FIGURA 115 – Produção cumulativa de CO₂ para as formulações curadas por EB selecionadas previamente, após envelhecimento por radiação UV, expostas ao ambiente de compostagem.

TABELA 33 – Valores médios da mineralização para os substratos poliméricos PBAT/TPS e PEBD, antes e após envelhecimento por radiação UV, expostos ao ambiente controlado de compostagem

Material	Mineralização (%) após...		
	20 dias	40 dias	60 dias
Celulose (controle)	49,6 ± 13,8	87,7 ± 15,8	94,5 ± 16,6
PBAT/TPS	36,9 ± 6,9	71,1 ± 17,8	85,8 ± 22,2
E-PBAT/TPS	37,2 ± 14,6	70,0 ± 28,0	104,0 ± 31,5
PEBD	10,7 ± 3,3	16,2 ± 5,8	20,2 ± 6,5
E-PEBD	5,0 ± 0,0	13,7 ± 1,2	20,6 ± 5,7

TABELA 34 – Valores médios da mineralização para as formulações curadas por UV selecionadas previamente, após envelhecimento por radiação UV, expostas ao ambiente controlado de compostagem

Material	Mineralização (%) após...		
	20 dias	40 dias	60 dias
Celulose (controle)	49,6 ± 13,8	87,7 ± 15,8	94,5 ± 16,6
E-UV-PR-PBAT/TPS	24,3 ± 6,9	49,3 ± 13,8	60,0 ± 15,1
E-UV-PR _{CoSt} -PBAT/TPS	31,4 ± 7,3	54,2 ± 15,3	64,2 ± 13,9
E-UV-AM-PBAT/TPS	28,1 ± 11,7	49,3 ± 20,2	66,2 ± 25,6
E-UV-AM _{CoSt} -PBAT/TPS	54,7 ± 7,7	64,5 ± 12,7	67,7 ± 13,4
E-UV-PR-PEBD	6,0 ± 2,1	9,2 ± 8,6	14,3 ± 8,9
E-UV-PR _{CoSt} -PEBD	8,3 ± 3,8	13,9 ± 10,3	17,2 ± 13,8
E-UV-AM-PEBD	8,6 ± 5,4	9,1 ± 8,6	11,7 ± 10,1
E-UV-AM _{CoSt} -PEBD	5,4 ± 4,6	8,3 ± 5,1	9,0 ± 7,1

TABELA 35 – Valores médios da mineralização para as formulações curadas por EB selecionadas previamente, após envelhecimento por radiação UV, expostas ao ambiente controlado de compostagem

Material	Mineralização (%) após...		
	20 dias	40 dias	60 dias
Celulose (controle)	77,4 ± 8,5	91,3 ± 16,5	91,8 ± 22,5
E-EB-PR-PBAT/TPS	34,9 ± 6,8	33,8 ± 9,7	35,3 ± 6,5
E-EB-PR _{CoSt} -PBAT/TPS	14,1 ± 11,8	27,1 ± 9,7	31,1 ± 7,1
E-EB-AM-PBAT/TPS	31,5 ± 3,1	23,0 ± 6,4	30,1 ± 11,2
E-EB-AM _{CoSt} -PBAT/TPS	32,8 ± 3,1	44,3 ± 6,4	47,5 ± 5,3
E-EB-PR-PEBD	2,9 ± 2,5	8,0 ± 4,7	18,4 ± 3,7
E-EB-PR _{CoSt} -PEBD	18,4 ± 14,1	21,0 ± 6,8	30,4 ± 17,9
E-EB-AM-PEBD	8,4 ± 7,3	16,7 ± 6,1	17,6 ± 6,0
E-EB-AM _{CoSt} -PEBD	12,3 ± 2,6	24,9 ± 4,7	49,2 ± 3,5

A FIG.113 e os valores da TAB.33 ilustram as diferenças entre os processos de biodegradação dos substratos poliméricos PBAT/TPS e PEBD. Enquanto o primeiro produziu quantidades de dióxido de carbono semelhantes às da celulose – controle positivo –, o segundo foi pouco afetado pela exposição ao meio de compostagem, com evolução de CO_2 semelhante à do próprio composto orgânico, considerando a margem de erro da medida.

A degradação ocorre principalmente devido às reações hidrolíticas e ao ataque microbiano, preferencialmente no domínio não-cristalino, os quais

são predominantes em ambos os componentes da blenda binária PBAT/TPS (Kijchavengkul *et al.*, 2010; Muniyasamy *et al.*, 2013; Weng *et al.*, 2013). As amostras são compostas por dois materiais biodegradáveis, sendo *TPS* a fase dispersa e *PBAT*, a fase contínua (Stagner *et al.*, 2012). Dessa forma, o processo de bio-assimilação ocorre por dois mecanismos competitivos pelas enzimas específicas para *PBAT* e *TPS* (Ren *et al.*, 2009). Foi observada uma pequena diferença entre os valores de mineralização (TAB.33) para as amostras *PBAT/TPS* e *E – PBAT/TPS* em 60 dias. No entanto, a alta variabilidade dos testes biológicos dificultou a conclusão geral sobre a influência do envelhecimento UV na evolução de CO_2 para a blenda binária biodegradável.

Por outro lado, os materiais semicristalinos, como é o caso do PEBD, possuem região amorfa reduzida. Assim, a dinâmica da degradação tende a ser mais lenta do que para materiais não-cristalinos (El-Rehim *et al.*, 2004; Briassoulis *et al.*, 2004; Luzuriaga *et al.*, 2006; Manzur *et al.*, 2004).

No caso do PEBD, a biodegradação ocorre em duas fases. Na primeira, a região amorfa é atacada pelos fatores já elencados nas TAB.8 e 9. Entretanto, conforme há redução do domínio amorfo, os cristais de menor tamanho também passam a estar susceptíveis à degradação, porém com cinética mais lenta (Manzur *et al.*, 2004). Adicionalmente, este processo tende a reduzir a difusão de oxigênio por meio da estrutura cristalina compacta do material (Luzuriaga *et al.*, 2006).

A produção de CO_2 decorrente do processo de biodegradação das películas *E – UV – cor – PBAT/TPS* (TAB.34 e FIG.114), de maneira independente do pigmento, foi 30% menor do que a da amostra *E – PBAT/TPS*. Conforme já discutido, o substrato *PBAT/TPS* é pouco susceptível aos efeitos da radiação ultravioleta durante o envelhecimento acelerado. Desta forma, a redução na biodegradação dos materiais se deve totalmente à presença da camada delgada de revestimento, que apresenta estrutura densa de ligações cruzadas. Esta camada oferece resistência aos microrganismos para alcançar a massa polimérica do substrato, uma vez que a área de superfície disponível para a aderência microbiológica é reduzida.

Ainda, de acordo com Neoh e Kang (2011), os revestimentos baseados em resina epóxi são muito eficientes em proteger seu substrato da biocorrosão e da biodegradação.

Por outro lado, as amostras $E - UV - cor - PEBD$ (TAB.34 e FIG.114) e $E - EB - cor - PEBD$ (TAB.35 e FIG.115) não apresentaram variação significativa na cinética de biodegradação quando comparado com $E - PEBD$. Esse fato está associado à pequena interação existente entre o sistema polimérico e o composto orgânico, conforme discutido anteriormente, bem como à proteção oferecida pela camada de revestimento ao substrato polimérico.

Por outro lado, as amostras $E - EB - cor - PBAT/TPS$ (TAB.35 e FIG.115) apresentaram redução de 60% na degradação do sistema revestimento + substrato, quando comparado com a amostra $E - PBAT/TPS$. Neste caso, a radiação EB é responsável por fixar os componentes do revestimento à superfície do substrato com maior eficiência do que a radiação UV , reduzindo ainda mais a área de contato entre o substrato e o composto orgânico (El-Naggar *et al.*, 2005). Ademais, pode-se esperar que a radiação EB interaja, também, com o substrato, induzindo reações de reticulação na matriz polimérica, as quais podem, também, prejudicar a permeação das substâncias responsáveis pela sua degradação, como oxigênio, água e enzimas.

Por fim, há que discutir a influência do aditivo pró-degradante no processo de biodegradação em ambiente laboratorial de compostagem. Observa-se, claramente, que há uma correlação entre os valores de mineralização apresentados em função do pigmento na presença de *CoSt*. As formulações $E - radiação - AM_{CoSt} - substrato$ foram mais influenciadas do que as $E - radiação - PR_{CoSt} - substrato$. Isto nos remete à discussão já realizada sobre os efeitos da radiação em composições com diferentes graus de cura. Observa-se que as primeiras possuem maior grau de cura do que as segundas; dessa forma, as reações de competição entre cura/degradação foram maiores no segundo grupo de amostras do que no primeiro. Com isso, houve maior transferência de energia para as moléculas de

$CoSt$ nas amostras $E - radiação - AM_{CoSt} - substrato$ do que nas $E - radiação - PR_{CoSt} - substrato$, o que pode catalisar o processo degradativo abiótico, surtindo efeito positivo nas etapas iniciais das reações hidrolíticas do processo biodegradativo.

5.4.2.2 Variação de massa molar

A FIG.116 apresenta os valores de massa molar numérica média e massa molar ponderal média, $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ respectivamente, e a FIG.117 representa o índice de polidispersividade (IP) da fração solúvel de PBAT da blenda de PBAT/TPS em função do processo de cura, do envelhecimento acelerado por UV e da compostagem em ambiente controlado.

FIGURA 116 – Índice de polidispersividade, para a fração solúvel de PBAT da blenda de PBAT/TPS em função do processo de cura, do envelhecimento acelerado por UV e da compostagem em ambiente controlado

FIGURA 117 – Valores médios de (a) $\overline{M}_n$ e (b) $\overline{M}_w$ para a fração solúvel de PBAT da blenda de PBAT/TPS em função do processo de cura, do envelhecimento acelerado por UV e da compostagem em ambiente controlado.

Os valores médios de $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ (FIG.117) obtidos por GPC para PBAT/TPS são semelhantes aos encontrados na literatura para o material PBAT (Chen e Zhang, 2009; Dong *et al.*, 2013; Kijchavengkul *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2012; Oyama *et al.*, 2011; Signori *et al.*, 2009). Todavia, foi observada redução nos seus valores quando as amostras de substrato sem revestimento foram expostas à radiação UV. De acordo com Chen *et al.* (2011), a irradiação pode começar a redução do peso molecular de poliésteres, atacando a interface entre a fase cristalina e amorfa. No caso de PBAT, a fase cristalina está dispersa aleatoriamente na matriz polimérica, o que torna o processo de fotodegradação mais complexo. Adicionalmente, o aumento no IP do material (FIG.116) após a exposição à radiação UV indica maior variação no tamanho das cadeias poliméricas, com uma constante redução da massa, o que ajuda o processo de biodegradação das amostras, conforme observado com os elevados índices de mineralização apresentados na TAB.33.

Da mesma forma, observou-se redução de $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ para as amostras revestidas, independente da natureza da radiação. Estes resultados podem ser atribuídos a um efeito sinérgico catalisado principalmente pelos pigmentos. De acordo com a literatura, a interação tinta-substrato dá origem a uma interface do tipo *grafting* ou enxertia, reduzindo a solubilidade do substrato polimérico em solventes específicos (Lee *et al.*, 2007). Após o processo de compostagem, as amostras apresentaram redução significativa nas massas molares médias quando comparadas com seus valores iniciais (FIG.117). No entanto, a redução de massa molar foi mais marcante nas amostras curadas por UV do que nas por EB. De acordo com Silva *et al.* (2007), a maior densidade de ligações cruzadas e de enxertia na interface tinta-substrato causada pela radiação ionizante inibiu a absorção de enzimas e proteínas pelo sistema, consequentemente reduzindo a aderência celular e o desenvolvimento de colônias microbianas à superfície do filme.

Comportamentos semelhantes foram observados entre as amostras pigmentadas que contêm aditivo pró-degradante, indicando que este componente tem pouca influência sobre o processo de degradação do

substrato. Novamente, esta ação ineficiente do agente pró-degradante sobre o substrato polimérico pode ser atribuída à presença das interações de *grafting* já discutidas, que reduziram a migração das moléculas dos aditivos da camada de tinta para o substrato. Os aditivos influenciaram a biodegradação dos materiais pigmentados.

A amostra *DMR – E – radiação – PR – PBAT/TPS* apresenta diferença pouco significativa quando comparada à amostra *DMR – E – radiação – PR_{CoSt} – PBAT/TPS*, o que pode estar associada à capacidade do pigmento negro de carbono de absorver os fótons UV durante o envelhecimento acelerado.

Por sua vez, os valores de $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ para as amostras *DMR – E – radiação – AM_{CoSt} – PBAT/TPS* foram significativamente reduzidos com relação às amostras *DMR – E – radiação – AM – PBAT/TPS*, sugerindo que o *CoSt* facilita o alcance da massa polimérica pelos microrganismos.

5.4.2.3 Índice de carbonila

O estudo da variação da concentração de grupos carbonila pode indicar a forma da reação de degradação a qual os materiais poliméricos estão sujeitos. No caso específico de formulações de tintas, tem-se um sistema complexo, formado por múltiplos componentes, os quais reagem de maneira distinta aos estímulos recebidos do ambiente externo, dando origem a, por exemplo, aldeídos, ácidos carboxílicos e anidridos ácidos, dependendo da composição de cada formulação (Qian *et al.*, 2011).

De acordo com Wan *et al.* (2007), o processo de fotodegradação de materiais baseados em resina epóxi ocorre por radicais livres, que envolve tanto fotodegradação quanto fotólise. Com isso, há liberação de sub-produtos de degradação e da própria oxidação, em geral compostos carbonílicos, que ampliam os índices de carbonila e de amarelecimento da composição.

Assim, a FIG.118 mostra os valores médios de índice de carbonila obtidos por *FTIR* para as amostras pigmentadas expostas à compostagem em ambiente controlado, medidos na face colorida.

FIGURA 118 – Índice de carbonila medidos antes e após o processo de compostagem em ambiente controlado para as amostras AM (a) e PR (b).

Por meio da FIG.118a, observa-se, em primeiro lugar, que todos os materiais revestidos, independentemente do substrato, da radiação indutora das reações de cura ou da presença do aditivo pró-degradante, apresentaram redução nos valores médios de índice de carbonila. Entretanto, estas variações foram estatisticamente semelhantes para todos os materiais contendo pigmento amarelo. Conforme já discutido anteriormente, reduções no índice de carbonila após processo de biodegradação se devem à conversão destes grupos em nutrientes pelos microrganismos presentes no composto orgânico. Apesar do resultado obtido com relação à presença do aditivo pró-degradante, nas concentrações estudadas, metais de transição, como cobalto, atuam como catalisadores secundários das reações de auto-oxidação induzidas pela radiação UV, causando fragmentação (Ploeger et al., 2009).

Por sua vez, os materiais revestidos com tintas contendo negro de carbono (FIG.118b) não apresentaram variações estatisticamente significativas nos valores médios de índice de carbonila, conforme já reportado por Du *et al.* (2010) e Jin *et al.* (2006). Provavelmente, isto está associado à absorção de fótons pelo próprio pigmento, o qual acaba por “capturar” possíveis radicais livres gerados durante as reações de degradação, não oferecendo superfície adequada para fixação de colônias de microrganismos.

5.4.2.4 Avaliação da morfologia por MEV-EDS

A FIG.119 apresenta as micrografias obtidas por MEV para os filmes de PEBD com magnitudes de 8x e 150x.

Observa-se, por meio da FIG.119a-d que o substrato de PEBD praticamente não foi afetado pelas condições de envelhecimento, apresentando superfície com poucas imperfeições tanto antes quanto após a irradiação, corroborando Roy *et al.* (2007). Portanto, o substrato não vai influenciar a morfologia ou a degradação da camada de revestimento.

FIGURA 119 – Micrografias dos filmes de PEBD coletadas com duas magnificações: (a, c, e) 8x e (b, d, f) 150x.

Por outro lado, nota-se que nas amostras expostas ao ambiente de compostagem há indícios da formação de colônias microbianas (FIG.119e), na forma de biofilmes, representadas por estrias na superfície (FIG.119f). A FIG.120 apresenta detalhes das amostras *DMR – E – PEBD*.

A superfície do filme *DMR – E – PEBD* possui irregularidades identificadas como da presença de microrganismos colonizadores do polímero, gerando micro e nanofissuras. Tais fissuras facilitam o fluxo de elementos degradantes para o interior do *bulk* polimérico, bem como a saída de subprodutos da degradação (Roy *et al.*, 2008). Conforme relata Pramila e RAmesh (2011), a baixa concentração destas deformações acaba por reduzir a degradação geral do sistema polimérico, a qual fica restrita às regiões predominantemente amorfas.

FIGURA 120 – Detalhes dos filmes **DMR – E – PEBD** em magnificações de (a) 150x, (b) 2000x, (c) 12000x e (d) 40000x.

A composição da superfície de amostras de *DMR-E-PEBD* foi analisada por *EDS*. As imagens geradas por meio desta técnica (FIG.121) revelam a existência de compostos contendo micronutrientes, como *K*, *O*, *Ca*, *Al*, *Fe*, *Na*, necessários para o desenvolvimento de colônias de microrganismos. Em outras palavras, o processo de envelhecimento acelerado por UV causou alterações superficiais no PEBD – gerando grupos carbonila, por exemplo – que permitiram a fixação de microrganismos durante a compostagem.

FIGURA 121 – Mapa de localização de elementos químicos na superfície da amostra de *DMR – E – PEBD*.

As FIG.38-39 apresentam as micrografias com magnitudes de 8x e 150x, obtidas por *MEV*, a partir de revestimentos aplicados em substrato de *PEBD* e curados por UV ou *EB*, respectivamente.

UV-AM-PEBD

E-UV-AM-PEBD

DMR-E-UV-AM-PEBD

UV-AM_{CoSt}-PEBD E-UV-AM_{CoSt}-PEBD DMR-E-UV-AM_{CoSt}-PEBD

FIGURA 122 – Micrografias de amostras selecionadas curadas por radiação ultravioleta, coletadas com duas magnificações.

EB-AM-PEBD

E-EB-AM-PEBD

DMR-E-EB-AM-PEBD

EB-AM_{CoSt}-PEBD E-EB-AM_{CoSt}-PEBD DMR-E-EB-AM_{CoSt}-PEBD

FIGURA 123 – Micrografias de amostras selecionadas curadas por feixe de elétrons, coletadas com duas magnificações.

Por meio das micrografias dos filmes poliméricos revestidos, apresentadas nas FIG.122 e 123, observa-se rugosidade devido às propriedades reológicas da própria tinta. Durante a aplicação, a tinta tende a cobrir toda a superfície do substrato. Uma vez que a interação física entre a tinta e o substrato é basicamente dependente do atrito, do ângulo de contato e da porosidade, assume-se que estes efeitos dão origem às formas rugosas na superfície das amostras.

Adicionalmente, é visível a diferença entre as amostras *radiação – AM – PEBD* (FIG.122a-l e 123-l) e *radiação – PR – PEBD* (FIG.122m-x e 123m-x), o qual está diretamente ligado com a densidade da formulação e às forças intermoleculares entre o pigmento e os componentes poliméricos. As reações de cura por radicais livres causaram rápida imobilização das cadeias oligoméricas do revestimento polimérico, de modo que tais estruturas podem ser vistas na superfície dos materiais curados. Neste caso, as amostras *radiação – PR – PEBD* (FIG.122m-x e 123m-x) apresentam muito mais imperfeições sobre a superfície do que as amostras *radiação – AM – PEBD* (FIG.122a-l e 123a-l). Este padrão é observado mesmo quando os aditivos pró-degradante são adicionados, mostrando que eles não interferiram nas propriedades reológicas do sistema.

O processo de envelhecimento causou aumento na rugosidade da camada de revestimento. Pode-se observar que o padrão de cadeia é mais visível após a exposição aos raios ultravioleta. É evidente que é possível ver as diferenças na morfologia e na distribuição das formas de cadeia. Além disso, podemos ver que a composição *radiação – AM – PEBD* foi mais sensível à degradação abiótica com o surgimento de fissuras microscópicas na superfície do revestimento. A incorporação dos aditivos parece ampliar a sensibilidade à degradação, como aumento na concentração de fissuras e redução do relevo das rugosidades superficiais.

Outro fato interessante é que o processo de envelhecimento reduziu as forças de adesão entre a tinta e o substrato, tal como observado por desprendimento de algumas frações de tinta. As tintas contendo aditivo pró-

degradante não demonstraram quaisquer alterações morfológicas devido ao processo de irradiação utilizado.

Com relação à exposição ao ambiente controlado de compostagem, observou-se que as amostras curadas por EB foram mais afetadas do que as curadas por UV. Provavelmente, isto se deve ao fato de uma maior interação entre a camada de revestimento e o substrato polimérico, induzido pelas já mencionadas reações de *grafting*. Como se sabe, a exposição de materiais poliolefinicos ao feixe de elétrons induz processos simultâneos de reticulação e de cisão das cadeias. Neste caso específico, sugere-se que o último predomine, e assim cause a geração de radicais livres que acabariam por desestabilizar a interface substrato-tinta, facilitando a migração de oxigênio, água e enzimas degradantes do material. Deve-se também ressaltar que as composições $DMR - E - EB - cor_{CoSt} - PEBD$ foram mais afetadas pela biodegradação do que as amostras $DMR - E - EB - cor - PEBD$, indicando que o aditivo pró-degradante atuou como facilitador da biodegradação deste sistema polimérico.

Outro aspecto observado por meio da análise morfológica das amostras expostas ao ambiente controlado de compostagem é a ausência de *CoSt* nas amostras que deveriam apresentar concentração de tal agente pró-degradante. As FIG.124 e 125 apresentam dados obtidos pela técnica de *EDS* a partir das amostras $EB - AM_{CoSt} - PEBD$ e $DMR - E - EB - AM_{CoSt} - PEBD$, respectivamente.

FIGURA 124 – Informações coletadas por MEV-EDS da amostra *E-EB-AM_{CoSt}-PEBD*: (a) fotomicrografia MEV; (b) mapa de emissão de compostos contendo o elemento *Co*; (c) mapas de emissão para os demais elementos presentes na amostra; (d) espectro de emissão associados aos elementos, com as contagens e energias.

FIGURA 125 – Informações coletadas por MEV-EDS da amostra DMR – E – EB – AM_{CoSt} – PEBD: (a) fotomicrografia MEV da região da amostra considerada; (b) espectro de emissão associados aos elementos, com as correspondentes contagens e energias; (c) mapas de emissão para os elementos presentes na amostra.

Por meio das FIG.124a e 125a, observa-se que as amostras expostas ao processo de biodegradação controlada em ambiente de compostagem foram atacadas pelos diferentes fatores bióticos e abióticos, originando estrutura com rugosidade elevada e fraturas de diversas ordens de magnitude. As FIG.124c e 125c apresentam o mapa de distribuição aproximada da localização dos elementos químicos encontrados na composição superficial da amostra. No caso da amostra $E - AM_{CoSt} - PEBD$, nota-se a presença do elemento cobalto. Pela FIG.124b, pode-se observar a localização aproximada de emissores de energia na faixa do cobalto ($K\alpha = 6,924\text{ keV}$ e $L\alpha = 0,776\text{ keV}$). Com isso, observa-se que o elemento está bem distribuído sobre a superfície da amostra, indicando que o pró-degradante foi disperso apropriadamente na camada de tinta durante os processos de preparação do revestimento e de aplicação.

Quando se analisa a FIG.125c, entretanto, observa-se que não há emissões características nas regiões correspondentes de $K\alpha$ e $L\alpha$. Dessa forma, conclui-se que o aditivo pró-degradante baseado em cobalto foi removido da superfície da amostra, provavelmente por meio de processos de lixiviação pela ação da umidade, e se concentrando no composto orgânico.

A TAB.36 descreve dados semi-quantitativos que representam os elementos químicos identificados, por *EDS*, na composição das amostras $EB - AM_{CoSt} - PEBD$ e $DMR - E - EB - AM_{CoSt} - PEBD$. Como ressalva, estes dados não refletem a composição real das amostras, uma vez que apenas elementos com emissões de raios-X iguais ou superiores a 0,110 keV, referentes ao elemento químico berílio ($Z = 4$), são detectados por esta técnica. Adicionalmente, as contagens referentes a *Au* e *Al* não devem ser consideradas indícios destes elementos na amostra, uma vez que os mesmos são derivados do processo de metalização da amostra com nanopartículas de ouro e do próprio porta-amostra, que é composto por alumínio metálico.

TABELA 36 – Valores semi-quantitativos para as concentrações elementares em massa e em átomos dos elementos químicos identificados por EDS nas amostras antes e após a compostagem

Elemento	<i>E – EB – AM_{CoSt} – PEBD</i>			<i>DMR – E – EB – AM_{CoSt} – PEBD</i>		
	Contagem	C_m (%)	C_a (%)	Contagem	C_m (%)	C_a (%)
C	265143	68,43	79,44	207511	52,42	67,83
O	62188	20,61	17,96	85795	23,63	22,96
N	-	-	-	4423	3,97	4,40
F	-	-	-	46	0,01	0,01
Na	-	-	-	3268	0,30	0,20
Mg	22205	0,65	0,37	25327	1,29	0,83
Al	16097	0,38	0,19	7180	0,37	0,21
Si	81247	1,54	0,76	38383	1,95	1,08
Cl	97131	1,87	0,73	19328	1,39	0,61
K	-	-	-	9949	0,84	0,34
Ca	-	-	-	9131	0,90	0,35
Fe	1790	0,06	0,01	1160	0,32	0,09
Co	2393	0,09	0,02	-	-	-
Cu	7093	0,31	0,07	1042	0,58	0,14
Au	49998	6,04	0,43	116275	12,03	0,95
Pb	114	0,02	0,00	-	-	-
Total	-	100	100	-	100	100

Nota: C_m = Concentração elementar em massa

C_a = Concentração elementar em átomos

As amostras expostas ao ambiente controlado de compostagem apresentaram emissões correspondentes aos elementos *N*, *F*, *Na*, *K* e *Ca*, os quais indicam interação forte do material polimérico com o composto orgânico, decorrente do processo biodegradativo. De acordo com Oliveira *et al.* (2010), nitrogênio e cálcio são macronutrientes, enquanto que flúor e sódio são micronutrientes. Tais elementos são necessários ao desenvolvimento de seres bióticos, tanto em escala macro quanto em microscópica.

Ainda, considere as FIG.126 e 127, juntamente com a TAB.37, referentes às amostras *E – AM – PEBD* e *DMR – E – AM – PEBD*.

FIGURA 126 – Informações coletadas por MEV-EDS da amostra *E-EB-AM-PEBD*: (a) fotomicrografia MEV da região da amostra considerada; (b) espectro de emissão associados aos elementos, com as correspondentes contagens e energias; (c) mapas de emissão para os elementos presentes na amostra.

FIGURA 127 – Informações coletadas por MEV-EDS da amostra *DMR-E-EB-AM-PEBD*: (a) fotomicrografia MEV da região da amostra considerada; (b) espectro de emissão associados aos elementos, com as correspondentes contagens e energias; (c) mapas de emissão para os elementos presentes na amostra.

Pela análise das FIG.126a e 127a, nota-se as alterações provocadas pelo efeito da biodegradação, porém com menor impacto do que naquelas contendo aditivo *CoSt* (FIG.124a e 125a). Ainda, é possível observar que os elementos considerados nutrientes, os quais foram oriundos do composto orgânico, encontram-se acumulados em domínios distintos, ao contrário do visto na amostra *DMR – E – AM_{CoSt} – PEBD*, cuja ação dos microrganismos degradantes foi mais homogeneamente dispersa pela superfície da amostra. Isto sugere que o aditivo pró-degradante promove alteração na especificidade superficial do sistema polimérico, tornando-o mais adequado como suporte à colonização de espécies microbiológicas. A TAB.37 apresenta dados semi-quantitativos dos elementos presentes nos sistemas *E – EB – AM – PEBD* e *DMR – E – EB – AM – PEBD*, portanto sem aditivo pró-degradante.

TABELA 37 – Valores semi-quantitativos para as concentrações elementares em massa e em átomos dos elementos químicos identificados por EDS nas amostras *E – EB – AM – PEBD* e *DMR – E – EB – AM – PEBD*

Elemento	<i>E – EB – AM – PEBD</i>			<i>DMR – E – EB – AM – PEBD</i>		
	Contagem	C_m (%)	C_a (%)	Contagem	C_m (%)	C_a (%)
C	32862	48,71	74,02	115966	69,44	79,51
O	8872	12,57	14,33	21506	20,30	17,44
N	1086	4,56	5,94	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	-	1824	0,39	0,23
Mg	2882	0,54	0,41	9873	1,06	0,60
Al	1543	0,26	0,18	-	-	-
Si	11043	1,72	1,12	16509	1,54	0,75
Cl	10105	2,27	1,17	4762	0,53	0,21
K	-	-	-	7097	0,88	0,31
Ca	-	-	-	9899	1,39	0,48
Fe	-	-	-	1103	0,34	0,09
Cu	846	0,61	0,18	310	0,15	0,03
Au	10347	28,76	2,66	1706	3,19	0,22
Br	-	-	-	3855	0,80	0,14
Total	-	100	100	-	100	100

Nota: C_m = Concentração elementar em massa
 C_a = Concentração elementar em átomos

As observações discutidas para a tinta amarela aplicada em PEBD curada por *EB*, antes e após a compostagem, são muito semelhantes ao que se pode detectar para as amostras de tinta preta aplicada sobre o mesmo substrato e curadas por UV ou *EB*.

Assim, os resultados para as tintas *UV – PR – PEBD*, *E – UV – PR – PEBD* e *DMR – E – UV – PR – PEBD* são apresentados nas FIG.128 e TAB.38, e para as tintas *EB – PR – PEBD*, *E – EB – PR – PEBD* e *DMR – E – EB – PR – PEBD*, na FIG.129 e TAB.39.

TABELA 38 – Valores semi-quantitativos para as concentrações elementares em massa e em átomos dos elementos químicos identificados por EDS nas amostras *UV – PR – PEBD*, *E – UV – PR – PEBD* e *DMR – E – UV – PR – PEBD*

Elemento	<i>UV-PR-LDPE</i>			<i>E-UV-PR-PEBD</i>			<i>DMR-E-UV-PR-PEBD</i>		
	Contagem	C_m (%)	C_a (%)	Contagem	C_m (%)	C_a (%)	Contagem.	C_m (%)	C_a (%)
C	74725	69,39	82,45	30131	65,36	81,90	49034	71,31	81,83
O	11629	16,76	14,95	5618	15,38	14,47	7903	17,90	15,42
Mg	3513	0,58	0,34	3126	0,78	0,48	4510	0,85	0,48
Al	329	0,05	0,03	984	0,20	0,11	1519	0,23	0,12
Si	10858	1,51	0,77	12367	2,00	1,07	13876	1,72	0,84
Cl	3102	0,55	0,22	2804	0,51	0,22	3622	0,45	0,17
K	324	0,06	0,02	-	-	-	4123	0,51	0,18
Ca	1171	0,25	0,09	1510	0,27	0,10	3479	0,46	0,16
Fe	-	-	-	709	0,19	0,05	531	0,12	0,03
Cu	954	0,69	0,16	1958	0,70	0,17	2105	0,63	0,14
Au	3264	9,10	0,66	13575	13,31	1,02	5975	4,82	0,34
Ti	3435	1,04	0,31	5756	1,29	0,40	5877	1,01	0,29
Total	-	100	100	-	100	100	-	100	100

Nota: C_m = Concentração elementar em massa

C_a = Concentração elementar em átomos

FIGURA 128 – Espectros de emissão de raios X para as amostras (a) UV – PR – PEBD, (b) E – UV – PR – PEBD e (c) DMR – E – UV – PR – PEBD.

FIGURA 129 – Espectros de emissão de raios X para as amostras (a) **EB – PR – PEBD**, (b) **E – EB – PR – PEBD** e (c) **DMR – E – EB – PR – PEBD**.

TABELA 39 – Valores semi-quantitativos para as concentrações elementares em massa e em átomos dos elementos químicos identificados por EDS nas amostras *EB – PR – PEBD*, *E – EB – PR – PEBD* e *DMR – E – EB – PR – PEBD*

Elemento	EB-PR-LDPE			E-EB-PR-PEBD			DMR-E-EB-PR-PEBD		
	Contagem	C_m (%)	C_a (%)	Contagem	C_m (%)	C_a (%)	Contagem.	C_m (%)	C_a (%)
C	43805	65,59	83,12	41427	65,37	80,25	105807	65,35	81,28
O	7080	13,99	13,29	8433	17,54	16,17	20538	16,41	15,32
Mg	3462	0,68	0,42	3140	0,66	0,40	2744	0,66	0,41
Al	1431	0,24	0,14	3381	0,61	0,33	1092	0,30	0,17
Si	12478	1,80	0,97	11586	1,80	0,94	5497	1,64	0,87
Cl	3233	0,57	0,25	2944	0,54	0,22	1053	0,54	0,23
K	-	-	-	-	-	-	285	0,20	0,07
Ca	1207	0,23	0,09	1215	0,24	0,09	758	0,65	0,24
Cu	1790	0,82	0,20	1191	0,59	0,14	1058	0,78	0,18
Au	10455	14,74	1,14	7330	11,21	0,84	18353	12,63	0,96
Ti	4994	1,24	0,39	4018	1,06	0,33	541	0,85	0,27
F	-	-	-	200	0,37	0,29	-	-	-
Total	-	100	100	-	100	100	-	100	100

Nota: C_m = Concentração elementar em massa
 C_a = Concentração elementar em átomos

A caracterização da degradação dos revestimentos antes e após compostagem, por meio de *MEV-EDS*, foi efetuada utilizando-se *PEBD* como substrato, como pode ser depreendido do acima apresentado. Como o objetivo desta caracterização foi avaliar a superfície da tinta aplicada, apenas algumas micrografias referentes às amostras de *PBAT/TPS* revestidas são apresentadas (FIG.130), já que este substrato plástico sofre importante decomposição quando imerso no composto devido às suas características de biodegradabilidade.

E-EB-AM-PBAT/TPS

DMR-E-EB-AM-PBAT/TPS

E-EB-AM_{CoSt}-PBAT/TPS DMR-E-EB-AM_{CoSt}-PBAT/TPS

E-EB-PR-PBAT/TPS

DMR-E-EB-PR-PBAT/TPS

FIGURA 130 – Micrografias de amostras selecionadas curadas por feixe de elétrons em PBAT/TPS, com duas magnificações.

A FIG.131 apresenta detalhes da presença de microrganismos aderidos à superfície dos filmes após compostagem em ambiente controlado.

FIGURA 131 – Detalhes da presença de microrganismos na superfície dos filmes DMR – E – EB – PR – PBAT/TPS (a-b) e DMR – E – EB – AM – PBAT/TPS (c-d).

5.5 Avaliação da ecotoxicidade

Para avaliar a qualidade do composto após a biodegradação das amostras de substrato + revestimento, sementes foram deixadas germinar numa mistura de composto e de solo de envasamento. A TAB.40 apresenta os dados do teste de crescimento de plantas, parâmetro que permite avaliar os efeitos causados pelos subprodutos da biodegradação dos materiais em ambiente controlado de compostagem. Segundo Bastioli (2005), os efeitos positivos incluem a fertilização do meio pela liberação de elementos minerais nutritivos; por outro lado, pode haver a presença de elementos tóxicos, especialmente metais pesados, em concentrações elevadas, que levam à contaminação do meio, impactando negativamente no desenvolvimento das plantas.

De maneira geral, os componentes de um polímero considerado biodegradável são metabolizados pelos microrganismos presentes no composto orgânico, e assim são reinseridos aos ciclos biogeoquímicos naturais, como carbono, nitrogênio, fósforo etc. Já os componentes que não são passíveis deste processo podem ser tornar poluentes do composto e inibir o desenvolvimento de novas colônias de seres bióticos, macro ou microrganismos (Lucas *et al.*, 2008).

Conforme é possível observar por meio da TAB.40, não há diferenças significativas no desenvolvimento das plantas cultivadas, com relação aos controles específicos de cada grupo de análise. Em outras palavras, não se observaram variações entre $E - PBAT/TPS$ e $E - PEBD$, e entre grupos de amostras curadoa por diferentes tipos de radiação $E - UV - cor - PBAT/TPS$, $E - UV - cor - PEBD$, $E - EB - cor - PBAT/TPS$ e $E - EB - cor - PEBD$. Isto sugere que os pigmentos e substratos pouco interferem na ecotoxicidade do sistema.

TABELA 40 – Valores médios do teste de crescimento de plantas usando o resíduo gerado na biodegradação dos filmes

Substância	<i>Cucumis sativus</i>					<i>Avena sativa</i>				
	Sementes germinadas (%)	Sementes germinadas (% controle)	Altura (cm)	Massa úmida (g)	Massa seca (g)	Sementes germinadas (%)	Sementes germinadas (% controle)	Altura (cm)	Massa úmida (g)	Massa seca (g)
Branco	90 ± 14 ^{ab}	-	3,9 ± 0,5 ^e	2,1 ± 1,1 ^f	0,3 ± 0,2 ^e	90 ± 14 ^{abc}	-	8,0 ± 3,5 ^{tg}	0,7 ± 0,5 ^{abcde}	0,1 ± 0,1 ^{cd}
	75 ± 25 ^{abc}	-	5,7 ± 0,4 ^{bcd}	7,6 ± 2,3 ^{cdef}	1,5 ± 0,5 ^{abc}	75 ± 25 ^{abcd}	-	20,1 ± 3,5 ^{abcder}	1,4 ± 1,0 ^{abcde}	0,4 ± 0,3 ^{abc}
	85 ± 19 ^{abc}	-	6,8 ± 0,3 ^{ab}	15,5 ± 2,3 ^{ab}	1,4 ± 0,2 ^{abc}	75 ± 10 ^{abcd}	-	24,3 ± 5,1 ^{abcde}	1,6 ± 0,5 ^{abcde}	0,2 ± 0,1 ^{abcd}
Celulose	80 ± 33 ^{abc}	118	4,2 ± 0,4 ^{de}	3,9 ± 0,3 ^{ef}	0,7 ± 0,0 ^{de}	80 ± 33 ^{abcd}	89	15,9 ± 4,6 ^{defg}	1,2 ± 0,8 ^{bcd}	0,2 ± 0,1 ^{bcd}
	85 ± 10 ^{abc}	100	5,8 ± 0,5 ^{bc}	7,4 ± 1,1 ^{cdef}	1,6 ± 0,2 ^{abc}	85 ± 10 ^{abcd}	113	20,0 ± 1,5 ^{abcderg}	1,8 ± 0,4 ^{abcde}	0,5 ± 0,1 ^{ab}
	100 ± 0 ^{ab}	88	7,0 ± 0,2 ^{ab}	16,5 ± 0,2 ^a	1,6 ± 0,1 ^{abc}	90 ± 11 ^{abcd}	120	29,0 ± 3,0 ^a	3,2 ± 0,6 ^a	0,3 ± 0,2 ^{abcd}
E-PBAT/TPS	85 ± 33 ^{abc}	100	4,4 ± 0,5 ^{cde}	3,1 ± 0,8 ^{ef}	0,6 ± 0,1 ^{de}	85 ± 33 ^{abcd}	94	9,2 ± 4,0 ^g	0,2 ± 0,1 ^e	0,0 ± 0,0 ^d
E-PEBD	65 ± 10 ^{abc}	105	6,0 ± 0,6 ^{ab}	7,4 ± 1,1 ^{cdef}	1,8 ± 0,3 ^{abc}	65 ± 10 ^{abcd}	87	16,4 ± 3,9 ^{cdefg}	1,1 ± 0,7 ^{bcd}	0,3 ± 0,2 ^{abcd}
E-UV-AM-PBAT/TPS	100 ± 0 ^a	100	4,2 ± 0,3 ^{de}	3,5 ± 1,3 ^{ef}	0,6 ± 0,3 ^{de}	100 ± 0 ^{ab}	111	14,2 ± 6,5 ^{efg}	0,7 ± 0,5 ^{abcde}	0,1 ± 0,0 ^{abcd}
E-UV-AM _{CoSt} -PBAT/TPS	55 ± 25 ^{abc}	100	6,9 ± 1,1 ^{ab}	12,2 ± 3,4 ^{abc}	2,1 ± 0,6 ^a	55 ± 25 ^{bcd}	73	22,8 ± 2,8 ^{abcde}	1,9 ± 1,0 ^{abcde}	0,6 ± 0,3 ^{abcd}
E-UV-PR-PEBD	65 ± 19 ^{abc}	89	5,9 ± 0,4 ^{ab}	8,0 ± 1,7 ^{cde}	1,5 ± 0,3 ^{abc}	65 ± 19 ^{abcd}	87	19,7 ± 1,1 ^{abcderg}	1,4 ± 0,2 ^{abcde}	0,4 ± 0,0 ^{abc}
E-UV-PR _{CoSt} -PEBD	40 ± 0 ^c	84	6,4 ± 0,2 ^{ab}	7,7 ± 0,8 ^{cdef}	1,5 ± 0,2 ^{abc}	40 ± 0 ^d	53	18,1 ± 1,3 ^{abcderg}	0,8 ± 0,2 ^{de}	0,3 ± 0,0 ^{abcd}
E-UV-AM-PEBD	85 ± 19 ^{abc}	89	5,8 ± 0,3 ^{ab}	6,2 ± 1,7 ^{def}	1,2 ± 0,3 ^{bcd}	85 ± 19 ^{abcd}	113	17,2 ± 3,5 ^{bcd}	1,3 ± 0,5 ^{abcde}	0,4 ± 0,2 ^{abcd}
E-UV-AM _{CoSt} -PEBD	50 ± 20 ^{bc}	100	6,6 ± 0,4 ^{ab}	9,7 ± 0,6 ^{bcd}	1,9 ± 0,0 ^{ab}	50 ± 20 ^{cd}	67	16,8 ± 4,0 ^{bcd}	0,7 ± 0,2 ^{de}	0,2 ± 0,1 ^{abcd}
E-EB-PR-PBAT/TPS	90 ± 11 ^{ab}	106	7,5 ± 0,4 ^a	16,1 ± 1,8 ^a	1,5 ± 0,1 ^{abc}	110 ± 11 ^a	147	28,2 ± 3,0 ^{ab}	3,1 ± 0,9 ^a	0,4 ± 0,1 ^{abc}
E-EB-PR _{CoSt} -PBAT/TPS	55 ± 10 ^{abc}	65	5,7 ± 1,7 ^{bcd}	10,6 ± 4,1 ^{abcd}	1,1 ± 0,3 ^{bcd}	95 ± 10 ^{abc}	127	23,9 ± 5,6 ^{abcde}	1,0 ± 0,4 ^{cde}	0,1 ± 0,0 ^{cd}
E-EB-AM-PBAT/TPS	95 ± 10 ^{ab}	112	6,0 ± 0,7 ^{ab}	11,6 ± 2,9 ^{abcd}	1,0 ± 0,4 ^{cde}	80 ± 28 ^{abcd}	107	26,6 ± 5,9 ^{abcd}	1,9 ± 0,8 ^{de}	0,3 ± 0,1 ^{abcd}
E-EB-AM _{CoSt} -PBAT/TPS	90 ± 20 ^{ab}	106	7,0 ± 0,8 ^{ab}	14,9 ± 3,5 ^{ab}	1,5 ± 0,4 ^{abc}	80 ± 28 ^{abcd}	107	24,7 ± 6,8 ^{abcde}	1,6 ± 0,8 ^{abcde}	0,2 ± 0,1 ^a
E-EB-PR-PEBD	100 ± 0 ^a	118	6,3 ± 0,6 ^{ab}	12,5 ± 1,5 ^{abc}	1,3 ± 0,2 ^{bcd}	95 ± 10 ^{abc}	127	28,2 ± 4,2 ^{ab}	2,8 ± 1,1 ^{abc}	0,3 ± 0,1 ^{abcd}
E-EB-PR _{CoSt} -PEBD	100 ± 0 ^a	118	6,6 ± 0,5 ^{ab}	14,0 ± 4,3 ^{ab}	1,5 ± 0,4 ^{abc}	75 ± 19 ^{abcd}	100	27,3 ± 5,9 ^{abc}	2,6 ± 1,3 ^{abcd}	0,3 ± 0,2 ^{abcd}
E-EB-AM-PEBD	85 ± 10 ^{abc}	100	6,5 ± 0,5 ^{bc}	12,7 ± 1,6 ^{abc}	1,2 ± 0,3 ^{bcd}	105 ± 10 ^{ab}	140	27,1 ± 4,9 ^{abc}	2,8 ± 1,3 ^{abc}	0,4 ± 0,2 ^{abc}
E-EB-AM _{CoSt} -PEBD	80 ± 23 ^{abc}	94	5,9 ± 0,4 ^b	11,0 ± 3,8 ^{abcd}	1,2 ± 0,4 ^{bcd}	110 ± 20 ^a	147	27,1 ± 3,0 ^{abc}	3,0 ± 0,7 ^{ab}	0,4 ± 0,1 ^{abc}

Nota: Os valores são dados como médias ± DP. Os valores na mesma coluna da mesma cor (isto é, **UV – AM**, **UV – PR** etc), com as mesmas letras minúsculas sobrescritas não são significativamente diferentes para o erro tipo I ($\alpha = 0,05$), utilizando-se o teste de Tukey-Kramer.

Chave de cores dos grupos de amostra em ordem cronológica de execução dos ensaios: 1º .... 2º .... 3º .....

De acordo com Koutny *et al.* (2006), os filmes de PEBD não representam risco de ecotoxicidade, uma vez que são altamente inertes e resistentes à degradação. Entretanto, não foram encontradas informações na literatura quanto aos efeitos ambientais da degradação de PBAT/TPS.

Por outro lado, observou-se influência das diferentes fontes de radiação no comportamento dos materiais curados. As plantas da espécie *Cucumis sativus*, cultivadas sobre o resíduo gerado da degradação dos materiais curados por UV, apresentaram valores menores de altura e massa úmida do que as cultivadas sobre resíduo de materiais curados por EB. Como o primeiro grupo de amostras apresentou maior taxa de mineralização que o segundo (TAB.33 e 34, respectivamente), pode-se dizer que a maior concentração de resíduos fragmentados no composto inibiu a absorção de água e nutrientes pela planta, independentemente do substrato ou pigmento, uma vez que não houve indicação de ecotoxicidade por parte dos substratos poliméricos.

Embora as alterações no desenvolvimento das plantas devido à alta variação dos dados não sejam estatisticamente significativas, a baixa concentração de aditivo pró-degradante *CoSt* causa um efeito positivo sobre as duas espécies vegetais empregadas no teste de crescimento das plantas. Sabe-se que derivados de cobalto são considerados benéficos para as plantas, que varia para cada espécie. A baixa disponibilidade de cobalto em solos leva a desordens em ruminantes (Uren, 2013), embora a exposição excessiva possa causar aumento no teor de água nas folhas de algumas espécies vegetais (Nagajyoti *et al.*, 2010).

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitiram concluir que a biodegradação de materiais poliméricos revestidos com tintas de impressão curadas por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons depende fortemente do grau de conversão do revestimento, bem como do polímero empregado como substrato. No primeiro caso, observou-se que o grau de cura das formulações curadas por radiação ultravioleta é menor do que o das curadas por feixe de elétrons, mesmo empregando-se a dose de radiação determinada experimentalmente como ideal. O tempo de exposição das amostras à radiação ultravioleta durante o envelhecimento acelerado em câmara tipo “QUV” é muito maior do que no processo de formação do filme sólido (cura). Assim, novas reações fotoquímicas são ativadas tanto para a degradação dos filmes quanto para o estabelecimento de novas ligações cruzadas, aqui denominadas cura complementar. Este efeito não é observado nas formulações curadas por feixe de elétrons.

Por outro lado, a adição de agentes pró-degradantes, a saber estearato de cobalto e estearato de cério, aos revestimentos não afetou a conversão do filme líquido em sólido. Ainda, mostrou-se eficiente durante o processo de degradação induzida por luz ultravioleta, demonstrado pelo aumento da concentração de produtos de degradação, como compostos carbonílicos. Todavia, esta eficiência está diretamente associada ao grau de cura da formulação pigmentada, de modo que as tintas contendo pigmento amarelo e vermelho foram mais afetadas pela fotodegradação do que as demais. Assim sendo, tendo atingido um grau de conversão maior durante a cura, tais composições, a saber, aquelas contendo pigmento amarelo e vermelho, sofrem influência menor da competição por fótons nos processos de cura complementar e degradação.

As composições curadas por feixe de elétrons apresentaram comportamento semelhante quando expostas à câmara de envelhecimento UV,

porém com intensidade reduzida. Isto pode estar associado ao tipo de rede tridimensional formada durante o processo de cura, com maior densidade de ligações cruzadas, tornando o filme mais resistente à fotodegradação.

Com relação ao processo de compostagem, observou-se a redução na mineralização das amostras revestidas, principalmente para os substratos biodegradáveis, em comparação com os filmes não-revestidos. Este fato comprova a premissa inicial deste estudo de que a camada de revestimento atua como protetor do substrato polimérico, aumentando sua durabilidade quando exposto a intempéries diversas. Com relação ao substrato, nota-se que os aditivos pró-degradantes tiveram maior compatibilidade com o material poliolefínico. Observou-se que a presença do sal de cobalto acelerou alterações superficiais nos filmes estudados, facilitando a aderência de colônias microbianas.

Constatou-se também que as formulações, inclusive aquelas contendo aditivo pró-degradante baseado em cobalto, nas concentrações estudadas, não prejudicam o crescimento e o desenvolvimento de plantas, conforme avaliado pelo teste de ecotoxicidade do composto orgânico contendo resíduos dos materiais plásticos após compostagem. Com sua participação nos mecanismos de oxirredução, culminando na indução da degradação do filme polimérico, o metal é liberado no meio, sendo agregado ao composto orgânico. Observou-se que, frente à sua baixa concentração nas formulações, pode atuar como micronutriente das plantas, favorecendo, inclusive, seu desenvolvimento por ampliar a taxa de absorção de água pelas mesmas.

Por fim, salienta-se que os objetivos propostos na presente tese de doutorado foram plenamente alcançados e as asserções formuladas na ocasião foram confirmadas pelos resultados experimentais obtidos.

APÊNDICE A – Design fatorial prévio

Para definir os teores dos componentes das tintas e vernizes curáveis por radiação UV/EB, foi empregada metodologia de *design* fatorial de experimentos com três níveis. Conforme descreve Montgomery (2001), esta prática permite determinar a interferência das variáveis envolvidas no experimento sobre o valor final da propriedade investigada. Tais valores devem ser otimizados de acordo com algum critério pré-estabelecido pelo executor do processo.

A FIG.132 ilustra o *design* empregado, cujo intervalo de valores, para cada variável, é descrito por:

- Concentração de fotoiniciador [FI], variando entre 1% e 10%, em massa, em formulações contendo apenas resina e 25% de monômero;
- Concentração de monômero [MN], variando entre 6% e 15%, em massa, em formulações contendo apenas resina e 8% de fotoiniciador;
- Concentração de pró-degradante [PD], variando entre 0,2% e 1,5%, em massa, em formulações contendo resina, 25% de monômero e 8% de fotoiniciador.

FIGURA 132 – *Design* tridimensional de experimentos empregado na seleção dos teores dos componentes das formulações fotocuráveis.

Como parâmetros adicionais ao experimento, foram considerados os processos executados em três atmosferas distintas: gás nitrogênio (inerte), ar sintético (atmosfera ambiente) e gás oxigênio (altamente oxidante), bem como em três temperaturas (23°C, 35°C e 50°C).

Análises estatísticas foram realizadas por meio do *software* Minitab®, versão 17.1.0 (Minitab Inc., State College, PA, EUA). Foi empregado um *design* fatorial completo geral, com três fatores. Análises individuais foram realizadas para os grupos contendo diferentes concentrações de monômero, fotoiniciador e aditivo pró-degradante, sendo os resultados de sessão apresentados nos APÊNDICES D, E e F, respectivamente. Para todos os casos, foi adotado o valor de tolerância estatística $\alpha = 0,05$.

Um extrato da análise de variância para os *DOE* estudados, com relação à entalpia de cura, são apresentados nas TAB.41, 42 e 43.

TABELA 41 – Análise de variância da entalpia de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de monômero

Analysis of Variance - Monômero					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	71840	1632,7	7,56	0,000
Linear	8	49509	6188,6	28,64	0,000
Atmosfera	2	12927	6463,7	29,92	0,000
Temperatura	2	29941	14970,7	69,29	0,000
Monômero	4	6640	1660,1	7,68	0,000
2-Way Interactions	20	17262	863,1	3,99	0,000
Atmosfera*Temperatura	4	8780	2195,0	10,16	0,000
Atmosfera*Monômero	8	2646	330,7	1,53	0,174
Temperatura*Monômero	8	5836	729,5	3,38	0,004
3-Way Interactions	16	5069	316,8	1,47	0,156
Atmosfera*Temperatura*Monômero	16	5069	316,8	1,47	0,156
Error	45	9723	216,1		
Total	89	81562			

Model Summary			
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
14,6991	88,08%	76,42%	52,32%

TABELA 42 – Análise de variância da entalpia de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de foto-iniciador

Analysis of Variance - Foto-iniciador					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	100365	2281,0	5,82	0,000
Linear	8	65517	8189,6	20,88	0,000
Atmosfera	2	49633	24816,7	63,27	0,000
Temperatura	2	6272	3135,8	8,00	0,001
Foto-iniciador	4	9612	2402,9	6,13	0,001
2-Way Interactions	20	20654	1032,7	2,63	0,004
Atmosfera*Temperatura	4	5597	1399,3	3,57	0,013
Atmosfera*Foto-iniciador	8	6014	751,7	1,92	0,081
Temperatura*Foto-iniciador	8	9043	1130,3	2,88	0,011
3-Way Interactions	16	14195	887,2	2,26	0,016
Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador	16	14195	887,2	2,26	0,016
Error	45	17650	392,2		
Total	89	118015			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
19,8044	85,04%	70,42%	40,18%

TABELA 43 – Análise de variância da entalpia de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de pró-degradante

Analysis of Variance - Pró-degradante					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	46903	1066,0	2,56	0,001
Linear	8	21423	2677,8	6,43	0,000
Atmosfera	2	10198	5098,8	12,25	0,000
Temperatura	2	9975	4987,3	11,98	0,000
Pró-degradante	4	1250	312,6	0,75	0,563
2-Way Interactions	20	18839	941,9	2,26	0,012
Atmosfera*Temperatura	4	11983	2995,7	7,19	0,000
Atmosfera*Pró-degradante	8	3767	470,8	1,13	0,362
Temperatura*Pró-degradante	8	3089	386,2	0,93	0,503
3-Way Interactions	16	6642	415,1	1,00	0,477
Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante	16	6642	415,1	1,00	0,477
Error	45	18737	416,4		
Total	89	65640			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
20,4055	71,45%	43,54%	0,00%

A tabela de análise de variância apresenta uma relação dos efeitos principais, representados pelos fatores individuais (atmosfera, temperatura e componente da formulação) e pelas interações entre eles, que podem ser binárias ou ternárias. De maneira geral, é importante considerar, na análise de variância de um *DOE*, a coluna *P-value*, a qual representa efeito que determinado

parâmetro da análise exerce sobre a resposta experimental medida. Se o *p-value* correspondente ao efeito estudado for menor do que o valor de α empregado na análise de DOE ($\alpha < 0,05$), então o efeito é estatisticamente significativo e deve ser considerado na análise final; caso contrário, para $\alpha > 0,05$, conclui-se que o efeito não é significativo.

Nesse contexto, observa-se que as interações ternárias entre temperatura, atmosfera e monômero (TAB.41) ou pró-degradante (TAB.43) não são significativas. Isto implica que o grau de cura não é influenciado pela atmosfera e temperatura quando diferentes concentrações de monômero ou pró-degradante são empregadas. Por sua vez, a interação ternária dos fatores físicos com o fotoiniciador (TAB.42) é significativa e pode afetar o grau de cura de uma determinada composição.

Já com relação às interações binárias, observa-se que as diferentes atmosferas estudadas não afetam significativamente a entalpia da reação de cura das formulações de revestimento contendo diferentes concentrações de monômero (TAB.41), fotoiniciador (TAB.42) ou de pró-degradante (TAB.43), conforme corroborado por Ruiz *et al.* (2004) e Corcione *et al.* (2009).

Já a interação do pró-degradante com a temperatura tampouco apresenta impacto significativo nas propriedades de cura por UV das formulações estudadas. Entretanto, a interação com a temperatura influencia a entalpia da reação de cura para as composições com diferentes concentrações de monômero (TAB.41) e de foto-iniciador.

Em suma, dentre as diferentes composições estudadas, somente o efeito do pró-degradante nas propriedades de cura pode ser considerado estatisticamente não significativo, com $p = 0,563$ ($p < 0,05$). Em outras palavras, a adição de agente pró-degradante não afeta a entalpia da reação de cura por radiação das formulações de *clear coating* testadas. Já os demais efeitos devem ser considerados no momento da escolha da formulação apropriada de revestimento.

As TAB.44, 45 e 46 apresentam os resultados da análise de variância dos DOE estudados com relação ao tempo de máxima eficiência de cura por

radiação UV das formulações contendo diferentes concentrações de monômero, foto-iniciador ou pró-degradante, em atmosferas e temperaturas distintas.

TABELA 44 – Análise de variância do tempo de máxima eficiência de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de monômero

Analysis of Variance - Monômero					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	0,75057	0,017058	16,63	0,000
Linear	8	0,41236	0,051545	50,24	0,000
Atmosfera	2	0,19084	0,095420	93,00	0,000
Temperatura	2	0,19523	0,097613	95,14	0,000
Monômero	4	0,02629	0,006574	6,41	0,000
2-Way Interactions	20	0,29566	0,014783	14,41	0,000
Atmosfera*Temperatura	4	0,23518	0,058794	57,31	0,000
Atmosfera*Monômero	8	0,02634	0,003293	3,21	0,006
Temperatura*Monômero	8	0,03415	0,004268	4,16	0,001
3-Way Interactions	16	0,04255	0,002659	2,59	0,006
Atmosfera*Temperatura*Monômero	16	0,04255	0,002659	2,59	0,006
Error	45	0,04617	0,001026		
Total	89	0,79674			
Model Summary					
	S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)	
	0,0320309	94,21%	88,54%	76,82%	

TABELA 45 – Análise de variância do tempo de máxima eficiência de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de fotoiniciador

Analysis of Variance - Foto-iniciador					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	5,2504	0,11933	8,32	0,000
Linear	8	3,2156	0,40195	28,04	0,000
Atmosfera	2	2,3418	1,17092	81,68	0,000
Temperatura	2	0,4014	0,20071	14,00	0,000
Foto-iniciador	4	0,4724	0,11809	8,24	0,000
2-Way Interactions	20	1,4945	0,07473	5,21	0,000
Atmosfera*Temperatura	4	0,3184	0,07960	5,55	0,001
Atmosfera*Foto-iniciador	8	0,8308	0,10385	7,24	0,000
Temperatura*Foto-iniciador	8	0,3454	0,04317	3,01	0,009
3-Way Interactions	16	0,5402	0,03376	2,36	0,012
Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador	16	0,5402	0,03376	2,36	0,012
Error	45	0,6451	0,01434		
Total	89	5,8955			
Model Summary					
	S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)	
	0,119730	89,06%	78,36%	56,23%	

TABELA 46 – Análise de variância do tempo de máxima eficiência de cura para o DOE envolvendo diferentes concentrações de pró-degradante.

Analysis of Variance - Pró-degradante					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	21,4959	0,4885	1,01	0,484
Linear	8	2,8592	0,3574	0,74	0,656
Atmosfera	2	0,5932	0,2966	0,61	0,545
Temperatura	2	0,5950	0,2975	0,62	0,544
Pró-degradante	4	1,6710	0,4177	0,87	0,492
2-Way Interactions	20	11,0953	0,5548	1,15	0,339
Atmosfera*Temperatura	4	3,0795	0,7699	1,59	0,192
Atmosfera*Pró-degradante	8	4,1164	0,5146	1,07	0,404
Temperatura*Pró-degradante	8	3,8994	0,4874	1,01	0,442
3-Way Interactions	16	7,5414	0,4713	0,98	0,497
Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante	16	7,5414	0,4713	0,98	0,497
Error	45	21,7229	0,4827		
Total	89	43,2189			

Model Summary				
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)	
0,694789	49,74%	0,59%	0,00%	

Por outro lado, não há efeitos significativos nas amostras com diferentes concentrações de agente pró-degradante, conforme apresentado na TAB.46, causado pelas diferentes condições de ensaio; em todas as situações analisadas, obtivemos $p > 0,05$.

Adicionalmente, foram realizados simulações de modo a se otimizar as formulações de revestimentos contendo diferentes concentrações de monômeros (APÊNDICE D) e de fotoiniciador (APÊNDICE E). A otimização não foi efetuada para o grupo de amostras contendo pró-degradante, uma vez que o efeito do aditivo foi considerado estatisticamente insignificativo. Os objetivos principais desta simulação são maximizar a entalpia de reação e minimizar o tempo de obtenção da máxima taxa de reação, sendo os resultados apresentados nas TAB.47 e 48.

TABELA 47 – Otimização das respostas para DOE de diferentes concentrações de monômero

Parameters - Response Optimization - Monômero						
Response	Goal	Lower	Target	Upper	Weight	Importance
TempoPico	Minimum		0,101	0,591	1	1
Entalpia	Maximum	0,2078	189,563		1	1
Solution						
Solution	Atmosfera	Temperatura	Monômero	TempoPico Fit	Entalpia Fit	Composite Desirability
1	N2	50	0,15	0,113	186,195	0,978857
Multiple Response Prediction						
Variable	Setting					
Atmosfera	N2					
Temperatura	50					
Monômero	0,15					
Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI		
TempoPico	0,1130	0,0226	(0,0674; 0,1586)	(0,0340; 0,1920)		
Entalpia	186,2	10,4	(165,3; 207,1)	(149,9; 222,5)		

TABELA 48 – Otimização das respostas para DOE de diferentes concentrações de fotoiniciador

Parameters - Response Optimization - Foto-iniciador						
Response	Goal	Lower	Target	Upper	Weight	Importance
TempoPico	Minimum		0,033	1,899	1	1
Entalpia	Maximum	15,7989	215,376		1	1
Solution						
Solution	Atmosfera	Temperatura	Foto-iniciador	TempoPico Fit	Entalpia Fit	Composite Desirability
1	N2	50	0,1	0,1065	192,646	0,922609
Multiple Response Prediction						
Variable	Setting					
Atmosfera	N2					
Temperatura	50					
Foto-iniciador	0,1					
Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI		
TempoPico	0,1065	0,0847	(-0,0640; 0,2770)	(-0,1888; 0,4018)		
Entalpia	192,6	14,0	(164,4; 220,9)	(143,8; 241,5)		

Com base nos resultados dos processos de otimização apresentados nas TAB.47 e 48, foram obtidos valores máximos de entalpia na ordem de $186,2 \text{ J g}^{-1}$ e $192,6 \text{ J g}^{-1}$, e de tempo de máximo da reação de 6,8 s e 6,4 s, respectivamente, para monômero e fotoiniciador. Estes valores foram calculados tendo-se como base atmosfera de N_2 e temperatura de 50°C . Com isso, chegou-se à concentração de 15% de monômero e 10% de foto-iniciador.

Entretanto, para uma aplicação mais realista, o processo de otimização deve considerar as condições de cura mais próximas às de um ambiente de produção contínua. Neste caso, deve-se considerar um cenário com atmosfera de ar e temperaturas elevadas, extrapoladas à 50°C . Assim, as FIG.133 e 134 apresentam os gráficos de otimização para os *DOE* de monômero e foto-iniciador, respectivamente, nas condições descritas anteriormente.

FIGURA 133 – Gráfico de otimização das formulações de monômero em ar à 50°C .

FIGURA 134 – Gráfico de otimização das formulações de fotoiniciador em ar à 50°C.

As FIG.133 e 134 possuem dois eixos ordenados, localizados na parte superior e no canto esquerdo. O primeiro apresenta as condições de otimização consideradas, como atmosfera, temperatura e concentração das substâncias analisadas, enquanto que o segundo apresenta as respostas medidas e obtidas em cada condição, como o fator estatístico de otimização, o tempo máximo de reação e a entalpia total. De maneira geral, quanto maior for o fator estatístico de otimização, mais próximo a tripla (atmosfera, temperatura, concentração) estará do valor ótimo.

Assim, com base neste critério, foi observado que 10% de monômero e 7% de foto-iniciador atendem às condições ótimas estabelecidas no problema de otimização. Embora os valores do fator estatístico de otimização sejam menores do que o obtido para a condição ótima apresentada nas TAB.47 e 48, elas refletem a situação mais próxima da realidade e são ótimas dentro do critério estabelecido.

Em suma, com base na análise dos diferentes *designs* de experimentos analisados, podemos fazer as seguintes afirmações:

- a concentração do agente pró-degradante não afeta significativamente as condições de cura nas formulações de revestimento estudadas;
- as interações terciárias entre atmosfera, temperatura e concentração de monômero/foto-iniciador são dominantes no processo de cura, sendo atmosfera inerte e a temperatura elevada oferecendo maior impacto na otimização do processo;
- em condições não-ideais, a concentração de 10% de monômero e 7% de foto-iniciador levam aos parâmetros ótimos de cura das formulações de revestimento por luz UV, maximizando a entalpia da reação e reduzindo o tempo máximo de indução da reação.

APÊNDICE B – Capacidade germinativa das sementes

Sementes de *Cucumis sativus* e *Avena sativa* foram lavadas com água destilada e filtrada, e colocadas em uma placa de Petri contendo algodão molhado coberto por um filtro de papel também molhado e folha de alumínio. Cinco réplicas, com 20 sementes cada, foram mantidas a 23 ± 3 °C na ausência de luz, durante quatro dias. A porcentagem de sementes germinadas foi determinada após quatro dias.

As FIG.135 e 136 e apresentam fotos obtidas após o ensaio de capacidade germinativa das sementes de *Avena sativa* e *Cucumis sativus*, respectivamente, bem como da razão de germinação contabilizada após quatro dias de ensaio.

FIGURA 135 – Germinação das sementes de *Avena sativa* após quatro dias em ambiente controlado.

FIGURA 136 – Germinação das sementes de *Cucumis sativus* após quatro dias em ambiente controlado.

Com base na qualidade das plantas germinadas e na razão total de germinação, da ordem de 98% para *Avena sativa* e 99% para *Cucumis sativus*, considerou-se que as sementes estavam adequadas para ser empregadas como indicativo de provável influência de ecotoxicidade.

APÊNDICE C – Curvas TG e DSC para os componentes dos revestimentos

Figura 137 – Curvas TG e DSC simultâneas individuais para cada componente da formulação de revestimentos poliméricos: (a) resina, (b) monômero, (c) fotoiniciador, (d) talco, (e) cera PE, (f) cera PTFE, (g) estabilizante UV, (h) silicone, (i) dióxido de titânio, (j) pigmento amarelo, (k) pigmento azul, (l) pigmento vermelho e (m) negro de carbono, obtidas à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ entre temperatura ambiente e 850°C .

APÊNDICE D – Resultado de Sessão em *Matlab* para estudo da influência da concentração de monômero na cura UV de revestimentos

29/05/2014 10:48:46

Welcome to Minitab, press F1 for help.
Retrieving project from file:
'C:\Users\Bardi\Dropbox\Doutorado_Dados\Fotocalorimetria\Design de Experimentos\Estudo Monômero.MPJ'

Results for: Worksheet 6

General Factorial Regression: Entalpia versus Atmosfera; Temperatura; Monômero

Factor Information

Factor	Levels	Values
Atmosfera	3	Ar; N2; O2
Temperatura	3	23; 35; 50
Monômero	5	0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,15

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	71840	1632,7	7,56	0,000
Linear	8	49509	6188,6	28,64	0,000
Atmosfera	2	12927	6463,7	29,92	0,000
Temperatura	2	29941	14970,7	69,29	0,000
Monômero	4	6640	1660,1	7,68	0,000
2-Way Interactions	20	17262	863,1	3,99	0,000
Atmosfera*Temperatura	4	8780	2195,0	10,16	0,000
Atmosfera*Monômero	8	2646	330,7	1,53	0,174
Temperatura*Monômero	8	5836	729,5	3,38	0,004
3-Way Interactions	16	5069	316,8	1,47	0,156
Atmosfera*Temperatura*Monômero	16	5069	316,8	1,47	0,156
Error	45	9723	216,1		
Total	89	81562			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
14,6991	88,08%	76,42%	52,32%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	123,23	1,55	79,53	0,000	
Atmosfera					
Ar	-15,37	2,19	-7,01	0,000	1,33
N2	13,87	2,19	6,33	0,000	1,33
Temperatura					
23	-17,56	2,19	-8,02	0,000	1,33
35	-7,58	2,19	-3,46	0,001	1,33
Monômero					

0,06	-9,79	3,10	-3,16	0,003	1,60
0,08	2,40	3,10	0,77	0,443	1,60
0,10	2,60	3,10	0,84	0,406	1,60
0,12	-8,76	3,10	-2,83	0,007	1,60
Atmosfera*Temperatura					
Ar 23	16,99	3,10	5,48	0,000	1,78
Ar 35	-16,54	3,10	-5,34	0,000	1,78
N2 23	-10,26	3,10	-3,31	0,002	1,78
N2 35	6,63	3,10	2,14	0,038	1,78
Atmosfera*Monômero					
Ar 0,06	0,79	4,38	0,18	0,858	2,13
Ar 0,08	11,83	4,38	2,70	0,010	2,13
Ar 0,10	2,46	4,38	0,56	0,577	2,13
Ar 0,12	-8,58	4,38	-1,96	0,056	2,13
N2 0,06	-1,96	4,38	-0,45	0,657	2,13
N2 0,08	-4,50	4,38	-1,03	0,310	2,13
N2 0,10	2,34	4,38	0,53	0,596	2,13
N2 0,12	3,11	4,38	0,71	0,482	2,13
Temperatura*Monômero					
23 0,06	-1,97	4,38	-0,45	0,655	2,13
23 0,08	-13,33	4,38	-3,04	0,004	2,13
23 0,10	9,42	4,38	2,15	0,037	2,13
23 0,12	6,39	4,38	1,46	0,152	2,13
35 0,06	6,46	4,38	1,47	0,147	2,13
35 0,08	14,89	4,38	3,40	0,001	2,13
35 0,10	-5,23	4,38	-1,19	0,239	2,13
35 0,12	-15,62	4,38	-3,56	0,001	2,13
Atmosfera*Temperatura*Monômero					
Ar 23 0,06	1,23	6,20	0,20	0,843	2,84
Ar 23 0,08	-7,05	6,20	-1,14	0,262	2,84
Ar 23 0,10	4,70	6,20	0,76	0,453	2,84
Ar 23 0,12	9,20	6,20	1,48	0,145	2,84
Ar 35 0,06	11,08	6,20	1,79	0,081	2,84
Ar 35 0,08	9,09	6,20	1,47	0,149	2,84
Ar 35 0,10	-9,34	6,20	-1,51	0,139	2,84
Ar 35 0,12	-17,43	6,20	-2,81	0,007	2,84
N2 23 0,06	-3,75	6,20	-0,61	0,548	2,84
N2 23 0,08	-2,19	6,20	-0,35	0,725	2,84
N2 23 0,10	-0,75	6,20	-0,12	0,904	2,84
N2 23 0,12	-4,69	6,20	-0,76	0,453	2,84
N2 35 0,06	-6,66	6,20	-1,07	0,288	2,84
N2 35 0,08	2,23	6,20	0,36	0,720	2,84
N2 35 0,10	6,30	6,20	1,02	0,315	2,84
N2 35 0,12	14,27	6,20	2,30	0,026	2,84

Regression Equation

$$\begin{aligned}
 \text{Entalpia} = & 123,23 - 15,37 \text{ Atmosfera\_Ar} + 13,87 \text{ Atmosfera\_N2} + 1,49 \text{ Atmosfera\_O2} \\
 & - 17,56 \text{ Temperatura\_23} - 7,58 \text{ Temperatura\_35} + 25,14 \text{ Temperatura\_50} \\
 & - 9,79 \text{ Monômero\_0,06} + 2,40 \text{ Monômero\_0,08} + 2,60 \text{ Monômero\_0,10} \\
 & - 8,76 \text{ Monômero\_0,12} + 13,55 \text{ Monômero\_0,15} \\
 & + 16,99 \text{ Atmosfera*Temperatura\_Ar 23} \\
 & - 16,54 \text{ Atmosfera*Temperatura\_Ar 35} - 0,45 \text{ Atmosfera*Temperatura\_Ar 50} \\
 & - 10,26 \text{ Atmosfera*Temperatura\_N2 23} + 6,63 \text{ Atmosfera*Temperatura\_N2 35} \\
 & + 3,63 \text{ Atmosfera*Temperatura\_N2 50} - 6,73 \text{ Atmosfera*Temperatura\_O2 23} \\
 & + 9,90 \text{ Atmosfera*Temperatura\_O2 35} - 3,18 \text{ Atmosfera*Temperatura\_O2 50} \\
 & + 0,79 \text{ Atmosfera*Monômero\_Ar 0,06} + 11,83 \text{ Atmosfera*Monômero\_Ar 0,08} \\
 & + 2,46 \text{ Atmosfera*Monômero\_Ar 0,10} - 8,58 \text{ Atmosfera*Monômero\_Ar 0,12} \\
 & - 6,49 \text{ Atmosfera*Monômero\_Ar 0,15} - 1,96 \text{ Atmosfera*Monômero\_N2 0,06} \\
 & - 4,50 \text{ Atmosfera*Monômero\_N2 0,08} + 2,34 \text{ Atmosfera*Monômero\_N2 0,10} \\
 & + 3,11 \text{ Atmosfera*Monômero\_N2 0,12} + 1,01 \text{ Atmosfera*Monômero\_N2 0,15} \\
 & + 1,17 \text{ Atmosfera*Monômero\_O2 0,06} - 7,33 \text{ Atmosfera*Monômero\_O2 0,08} \\
 & - 4,80 \text{ Atmosfera*Monômero\_O2 0,10} + 5,48 \text{ Atmosfera*Monômero\_O2 0,12}
 \end{aligned}$$

```

+ 5,48 Atmosfera*Monômero_O2 0,15 - 1,97 Temperatura*Monômero_23 0,06
- 13,33 Temperatura*Monômero_23 0,08 + 9,42 Temperatura*Monômero_23
0,10
+ 6,39 Temperatura*Monômero_23 0,12 - 0,50 Temperatura*Monômero_23
0,15
+ 6,46 Temperatura*Monômero_35 0,06 + 14,89 Temperatura*Monômero_35
0,08
- 5,23 Temperatura*Monômero_35 0,10 - 15,62 Temperatura*Monômero_35
0,12
- 0,50 Temperatura*Monômero_35 0,15 - 4,49 Temperatura*Monômero_50
0,06
- 1,55 Temperatura*Monômero_50 0,08 - 4,19 Temperatura*Monômero_50
0,10
+ 9,23 Temperatura*Monômero_50 0,12 + 1,00 Temperatura*Monômero_50
0,15
+ 1,23 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 23 0,06
- 7,05 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 23 0,08
+ 4,70 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 23 0,10
+ 9,20 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 23 0,12
- 8,08 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 23 0,15
+ 11,08 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,06
+ 9,09 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,08
- 9,34 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,10
- 17,43 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,12
+ 6,60 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,15
- 12,31 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,06
- 2,05 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,08
+ 4,64 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,10
+ 8,24 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,12
+ 1,47 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,15
- 3,75 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,06
- 2,19 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,08
- 0,75 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,10
- 4,69 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,12
+ 11,38 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,15
- 6,66 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,06
+ 2,23 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,08
+ 6,30 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,10
+ 14,27 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,12
- 16,14 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,15
+ 10,41 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,06
- 0,04 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,08
- 5,55 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,10
- 9,58 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,12
+ 4,76 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,15
+ 2,52 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,06
+ 9,24 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,08
- 3,95 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,10
- 4,50 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,12
- 3,31 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,15
- 4,42 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,06
- 11,32 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,08
+ 3,04 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,10
+ 3,16 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,12
+ 9,54 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,15
+ 1,90 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,06
+ 2,09 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,08
+ 0,91 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,10
+ 1,34 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,12
- 6,23 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,15

```

Obs	Entalpia	Fit	Resid	Std	Resid	
1	66,5	33,3	33,1	3,19	R	
12	0,2	33,3	-33,1	-3,19	R	
15	66,3	91,8	-25,5	-2,45	R	
38	117,3	91,8	25,5	2,45	R	
68	124,1	96,9	27,2	2,62	R	
84	69,7	96,9	-27,2	-2,62	R	

R Large residual

Residual Plots for Entalpia

Residuals from Entalpia vs Monômero

General Factorial Regression: TempoPico versus Atmosfera; Temperatura; Monômero

Factor Information

Factor	Levels	Values
Atmosfera	3	Ar; N2; O2
Temperatura	3	23; 35; 50
Monômero	5	0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,15

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	0,75057	0,017058	16,63	0,000
Linear	8	0,41236	0,051545	50,24	0,000
Atmosfera	2	0,19084	0,095420	93,00	0,000
Temperatura	2	0,19523	0,097613	95,14	0,000
Monômero	4	0,02629	0,006574	6,41	0,000
2-Way Interactions	20	0,29566	0,014783	14,41	0,000
Atmosfera*Temperatura	4	0,23518	0,058794	57,31	0,000
Atmosfera*Monômero	8	0,02634	0,003293	3,21	0,006
Temperatura*Monômero	8	0,03415	0,004268	4,16	0,001
3-Way Interactions	16	0,04255	0,002659	2,59	0,006
Atmosfera*Temperatura*Monômero	16	0,04255	0,002659	2,59	0,006
Error	45	0,04617	0,001026		
Total	89	0,79674			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,0320309	94,21%	88,54%	76,82%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	0,17762	0,00338	52,61	0,000	
Atmosfera					
Ar	-0,01499	0,00477	-3,14	0,003	1,33
N2	-0,04739	0,00477	-9,92	0,000	1,33
Temperatura					
23	0,06538	0,00477	13,69	0,000	1,33
35	-0,02576	0,00477	-5,39	0,000	1,33
Monômero					
0,06	0,00832	0,00675	1,23	0,224	1,60
0,08	-0,01023	0,00675	-1,52	0,137	1,60
0,10	-0,00162	0,00675	-0,24	0,811	1,60
0,12	0,02704	0,00675	4,00	0,000	1,60
Atmosfera*Temperatura					
Ar 23	-0,04751	0,00675	-7,04	0,000	1,78
Ar 35	0,02512	0,00675	3,72	0,001	1,78
N2 23	-0,05461	0,00675	-8,09	0,000	1,78
N2 35	0,02512	0,00675	3,72	0,001	1,78
Atmosfera*Monômero					
Ar 0,06	-0,00429	0,00955	-0,45	0,656	2,13
Ar 0,08	0,00810	0,00955	0,85	0,401	2,13
Ar 0,10	-0,00351	0,00955	-0,37	0,715	2,13
Ar 0,12	-0,00984	0,00955	-1,03	0,308	2,13
N2 0,06	-0,00706	0,00955	-0,74	0,464	2,13
N2 0,08	0,00700	0,00955	0,73	0,467	2,13
N2 0,10	0,00356	0,00955	0,37	0,711	2,13
N2 0,12	-0,02661	0,00955	-2,79	0,008	2,13
Temperatura*Monômero					
23 0,06	0,01634	0,00955	1,71	0,094	2,13
23 0,08	-0,01760	0,00955	-1,84	0,072	2,13
23 0,10	-0,00971	0,00955	-1,02	0,315	2,13
23 0,12	0,04196	0,00955	4,39	0,000	2,13
35 0,06	-0,01352	0,00955	-1,42	0,164	2,13
35 0,08	0,00170	0,00955	0,18	0,860	2,13
35 0,10	0,00492	0,00955	0,52	0,609	2,13
35 0,12	-0,00624	0,00955	-0,65	0,517	2,13
Atmosfera*Temperatura*Monômero					
Ar 23 0,06	-0,0004	0,0135	-0,03	0,978	2,84
Ar 23 0,08	0,0182	0,0135	1,35	0,184	2,84
Ar 23 0,10	0,0073	0,0135	0,54	0,589	2,84
Ar 23 0,12	-0,0327	0,0135	-2,42	0,020	2,84
Ar 35 0,06	-0,0120	0,0135	-0,89	0,379	2,84
Ar 35 0,08	0,0004	0,0135	0,03	0,975	2,84
Ar 35 0,10	-0,0018	0,0135	-0,13	0,895	2,84
Ar 35 0,12	0,0155	0,0135	1,15	0,256	2,84
N2 23 0,06	-0,0206	0,0135	-1,53	0,134	2,84
N2 23 0,08	0,0128	0,0135	0,95	0,347	2,84
N2 23 0,10	0,0078	0,0135	0,58	0,568	2,84
N2 23 0,12	-0,0369	0,0135	-2,73	0,009	2,84
N2 35 0,06	0,0202	0,0135	1,49	0,143	2,84
N2 35 0,08	-0,0096	0,0135	-0,71	0,482	2,84
N2 35 0,10	-0,0115	0,0135	-0,85	0,401	2,84
N2 35 0,12	0,0132	0,0135	0,98	0,333	2,84

Regression Equation

TempoPico = 0,17762 - 0,01499 Atmosfera_Ar - 0,04739 Atmosfera_N2
+ 0,06238 Atmosfera_O2

```

+ 0,06538 Temperatura_23 - 0,02576 Temperatura_35 -
0,03962 Temperatura_50
+ 0,00832 Monômero_0,06 - 0,01023 Monômero_0,08 -
0,00162 Monômero_0,10
+ 0,02704 Monômero_0,12 - 0,02351 Monômero_0,15
- 0,04751 Atmosfera*Temperatura_Ar 23
+ 0,02512 Atmosfera*Temperatura_Ar 35
+ 0,02239 Atmosfera*Temperatura_Ar 50 -
0,05461 Atmosfera*Temperatura_N2 23
+ 0,02512 Atmosfera*Temperatura_N2 35
+ 0,02949 Atmosfera*Temperatura_N2 50
+ 0,10212 Atmosfera*Temperatura_O2 23 -
0,05024 Atmosfera*Temperatura_O2 35
- 0,05188 Atmosfera*Temperatura_O2 50 - 0,00429 Atmosfera*Monômero_Ar
0,06
+ 0,00810 Atmosfera*Monômero_Ar 0,08 - 0,00351 Atmosfera*Monômero_Ar
0,10
- 0,00984 Atmosfera*Monômero_Ar 0,12 + 0,00954 Atmosfera*Monômero_Ar
0,15
- 0,00706 Atmosfera*Monômero_N2 0,06 + 0,00700 Atmosfera*Monômero_N2
0,08
+ 0,00356 Atmosfera*Monômero_N2 0,10 - 0,02661 Atmosfera*Monômero_N2
0,12
+ 0,02311 Atmosfera*Monômero_N2 0,15 + 0,01134 Atmosfera*Monômero_O2
0,06
- 0,01510 Atmosfera*Monômero_O2 0,08 - 0,00004 Atmosfera*Monômero_O2
0,10
+ 0,03646 Atmosfera*Monômero_O2 0,12 - 0,03266 Atmosfera*Monômero_O2
0,15
+ 0,01634 Temperatura*Monômero_23 0,06 -
0,01760 Temperatura*Monômero_23 0,08
- 0,00971 Temperatura*Monômero_23 0,10
+ 0,04196 Temperatura*Monômero_23 0,12
- 0,03099 Temperatura*Monômero_23 0,15 -
0,01352 Temperatura*Monômero_35 0,06
+ 0,00170 Temperatura*Monômero_35 0,08
+ 0,00492 Temperatura*Monômero_35 0,10
- 0,00624 Temperatura*Monômero_35 0,12
+ 0,01314 Temperatura*Monômero_35 0,15
- 0,00282 Temperatura*Monômero_50 0,06
+ 0,01590 Temperatura*Monômero_50 0,08
+ 0,00479 Temperatura*Monômero_50 0,10 -
0,03571 Temperatura*Monômero_50 0,12
+ 0,01784 Temperatura*Monômero_50 0,15 -
0,0004 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar
23 0,06 + 0,0182 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 23 0,08
+ 0,0073 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 23 0,10
- 0,0327 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 23 0,12
+ 0,0075 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 23 0,15
- 0,0120 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,06
+ 0,0004 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,08
- 0,0018 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,10
+ 0,0155 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,12
- 0,0022 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 35 0,15
+ 0,0124 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,06
- 0,0187 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,08
- 0,0056 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,10
+ 0,0171 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,12
- 0,0053 Atmosfera*Temperatura*Monômero_Ar 50 0,15
- 0,0206 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,06
+ 0,0128 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,08
+ 0,0078 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,10
- 0,0369 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,12
+ 0,0369 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 23 0,15

```

```

+ 0,0202 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,06
- 0,0096 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,08
- 0,0115 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,10
+ 0,0132 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,12
- 0,0123 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 35 0,15
+ 0,0005 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,06
- 0,0033 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,08
+ 0,0037 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,10
+ 0,0237 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,12
- 0,0245 Atmosfera*Temperatura*Monômero_N2 50 0,15
+ 0,0210 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,06
- 0,0311 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,08
- 0,0151 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,10
+ 0,0695 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,12
- 0,0443 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 23 0,15
- 0,0081 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,06
+ 0,0091 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,08
+ 0,0132 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,10
- 0,0288 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,12
+ 0,0145 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 35 0,15
- 0,0128 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,06
+ 0,0219 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,08
+ 0,0019 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,10
- 0,0408 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,12
+ 0,0298 Atmosfera*Temperatura*Monômero_O2 50 0,15

```

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	TempoPico	Fit	Resid	Std Resid	
5	0,3700	0,4645	-0,0945	-4,17	R
26	0,4270	0,3335	0,0935	4,13	R
54	0,5590	0,4645	0,0945	4,17	R
60	0,2400	0,3335	-0,0935	-4,13	R

R Large residual

Residual Plots for TempoPico

Residuals from TempoPico vs Monômero

Main Effects Plot for Entalpia

Interaction Plot for Entalpia

Main Effects Plot for TempoPico

Interaction Plot for TempoPico

Response Optimization: TempoPico; Entalpia

Parameters

Response	Goal	Lower	Target	Upper	Weight	Importance
TempoPico	Minimum		0,101	0,591	1	1
Entalpia	Maximum	0,2078	189,563		1	1

Solution

Solution	Atmosfera	Temperatura	Monômero	TempoPico Fit	Entalpia Fit	Composite Desirability
1	N2	50	0,15	0,113	186,195	0,978857

Multiple Response Prediction

Variable	Setting
Atmosfera	N2
Temperatura	50
Monômero	0,15

Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
TempoPico	0,1130	0,0226	(0,0674; 0,1586)	(0,0340; 0,1920)
Entalpia	186,2	10,4	(165,3; 207,1)	(149,9; 222,5)

Optimization Plot

Prediction for TempoPico; Entalpia

Multiple Response Prediction

Variable   Setting
 Atmosfera   Ar
 Temperatura   50
 Monômero   0,1

Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
TempoPico	0,1395	0,0226	(0,0939; 0,1851)	(0,0605; 0,2185)
Entalpia	138,1	10,4	(117,1; 159,0)	(101,8; 174,3)

Optimization Plot

APÊNDICE E – Resultado de Sessão em *Minitab* para estudo da influência da concentração de fotoiniciador na cura UV de revestimentos

29/05/2014 12:00:21

Welcome to Minitab, press F1 for help.
 Executing from file: C:\Program Files (x86)\Minitab\Minitab
 17\English\Macros\Startup.mac

This Software was purchased for academic use only.
 Commercial use of the Software is prohibited.

Multilevel Factorial Design

Factors: 3 Replicates: 2
 Base runs: 45 Total runs: 90
 Base blocks: 1 Total blocks: 1

Number of levels: 3; 3; 5

Results for: Worksheet 3

General Factorial Regression: Entalpia versus Atmosfera; Temperatura; Foto-iniciador

Factor Information

Factor	Levels	Values
Atmosfera	3	Ar; N2; O2
Temperatura	3	23; 35; 50
Foto-iniciador	5	0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 1,00

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	100365	2281,0	5,82	0,000
Linear	8	65517	8189,6	20,88	0,000
Atmosfera	2	49633	24816,7	63,27	0,000
Temperatura	2	6272	3135,8	8,00	0,001
Foto-iniciador	4	9612	2402,9	6,13	0,001
2-Way Interactions	20	20654	1032,7	2,63	0,004
Atmosfera*Temperatura	4	5597	1399,3	3,57	0,013
Atmosfera*Foto-iniciador	8	6014	751,7	1,92	0,081
Temperatura*Foto-iniciador	8	9043	1130,3	2,88	0,011
3-Way Interactions	16	14195	887,2	2,26	0,016
Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador	16	14195	887,2	2,26	0,016
Error	45	17650	392,2		
Total	89	118015			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
19,8044	85,04%	70,42%	40,18%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	122,65	2,09	58,75	0,000	
Atmosfera					
Ar	-8,44	2,95	-2,86	0,006	1,33
N2	32,04	2,95	10,85	0,000	1,33
Temperatura					
23	-7,37	2,95	-2,50	0,016	1,33
35	-4,30	2,95	-1,46	0,153	1,33
Foto-iniciador					
0,01	-14,48	4,18	-3,47	0,001	1,60
0,03	-7,87	4,18	-1,89	0,066	1,60
0,05	0,75	4,18	0,18	0,859	1,60
0,07	7,05	4,18	1,69	0,098	1,60
Atmosfera*Temperatura					
Ar 23	-7,31	4,18	-1,75	0,087	1,78
Ar 35	10,12	4,18	2,42	0,019	1,78
N2 23	3,22	4,18	0,77	0,444	1,78
N2 35	-13,70	4,18	-3,28	0,002	1,78
Atmosfera*Foto-iniciador					
Ar 0,01	-11,41	5,90	-1,93	0,060	2,13
Ar 0,03	0,80	5,90	0,14	0,893	2,13
Ar 0,05	-8,80	5,90	-1,49	0,143	2,13
Ar 0,07	9,13	5,90	1,55	0,129	2,13
N2 0,01	3,53	5,90	0,60	0,553	2,13
N2 0,03	8,68	5,90	1,47	0,148	2,13
N2 0,05	9,66	5,90	1,64	0,109	2,13
N2 0,07	-7,99	5,90	-1,35	0,183	2,13
Temperatura*Foto-iniciador					
23 0,01	-0,58	5,90	-0,10	0,922	2,13
23 0,03	7,37	5,90	1,25	0,218	2,13
23 0,05	-7,74	5,90	-1,31	0,196	2,13
23 0,07	10,70	5,90	1,81	0,077	2,13
35 0,01	-2,45	5,90	-0,42	0,680	2,13
35 0,03	12,27	5,90	2,08	0,044	2,13
35 0,05	10,30	5,90	1,74	0,088	2,13
35 0,07	-17,84	5,90	-3,02	0,004	2,13
Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador					
Ar 23 0,01	-36,07	8,35	-4,32	0,000	2,84
Ar 23 0,03	15,38	8,35	1,84	0,072	2,84
Ar 23 0,05	12,90	8,35	1,54	0,129	2,84
Ar 23 0,07	-4,64	8,35	-0,56	0,582	2,84
Ar 35 0,01	11,22	8,35	1,34	0,186	2,84
Ar 35 0,03	-9,20	8,35	-1,10	0,276	2,84
Ar 35 0,05	-7,09	8,35	-0,85	0,400	2,84
Ar 35 0,07	9,00	8,35	1,08	0,287	2,84
N2 23 0,01	19,53	8,35	2,34	0,024	2,84
N2 23 0,03	-8,82	8,35	-1,06	0,296	2,84
N2 23 0,05	-14,30	8,35	-1,71	0,094	2,84
N2 23 0,07	23,23	8,35	2,78	0,008	2,84
N2 35 0,01	-14,61	8,35	-1,75	0,087	2,84
N2 35 0,03	4,53	8,35	0,54	0,590	2,84
N2 35 0,05	8,25	8,35	0,99	0,328	2,84
N2 35 0,07	-14,69	8,35	-1,76	0,085	2,84

Regression Equation

$$\text{Entalpia} = 122,65 - 8,44 \text{ Atmosfera\_Ar} + 32,04 \text{ Atmosfera\_N2} - 23,59 \text{ Atmosfera\_02} \\ - 7,37 \text{ Temperatura\_23} - 4,30 \text{ Temperatura\_35} + 11,67 \text{ Temperatura\_50}$$

- 14,48 Foto-iniciador_0,01 - 7,87 Foto-iniciador_0,03 + 0,75 Foto-
 iniciador_0,05
 + 7,05 Foto-iniciador_0,07 + 14,56 Foto-iniciador_1,00
 - 7,31 Atmosfera*Temperatura_Ar 23 + 10,12 Atmosfera*Temperatura_Ar 35
 - 2,81 Atmosfera*Temperatura_Ar 50 + 3,22 Atmosfera*Temperatura_N2 23
 - 13,70 Atmosfera*Temperatura_N2 35 + 10,47 Atmosfera*Temperatura_N2
 50
 + 4,09 Atmosfera*Temperatura_O2 23 + 3,58 Atmosfera*Temperatura_O2 35
 - 7,66 Atmosfera*Temperatura_O2 50 - 11,41 Atmosfera*Foto-iniciador_Ar
 0,01
 + 0,80 Atmosfera*Foto-iniciador_Ar 0,03 - 8,80 Atmosfera*Foto-
 iniciador_Ar 0,05
 + 9,13 Atmosfera*Foto-iniciador_Ar 0,07 + 10,28 Atmosfera*Foto-
 iniciador_Ar 1,00
 + 3,53 Atmosfera*Foto-iniciador_N2 0,01 + 8,68 Atmosfera*Foto-
 iniciador_N2 0,03
 + 9,66 Atmosfera*Foto-iniciador_N2 0,05 - 7,99 Atmosfera*Foto-
 iniciador_N2 0,07
 - 13,89 Atmosfera*Foto-iniciador_N2 1,00 + 7,89 Atmosfera*Foto-
 iniciador_O2 0,01
 - 9,48 Atmosfera*Foto-iniciador_O2 0,03 - 0,87 Atmosfera*Foto-
 iniciador_O2 0,05
 - 1,14 Atmosfera*Foto-iniciador_O2 0,07 + 3,61 Atmosfera*Foto-
 iniciador_O2 1,00
 - 0,58 Temperatura*Foto-iniciador_23 0,01 + 7,37 Temperatura*Foto-
 iniciador_23
 0,03 - 7,74 Temperatura*Foto-iniciador_23 0,05
 + 10,70 Temperatura*Foto-iniciador_23 0,07 - 9,75 Temperatura*Foto-
 iniciador_23
 1,00 - 2,45 Temperatura*Foto-iniciador_35 0,01
 + 12,27 Temperatura*Foto-iniciador_35 0,03 + 10,30 Temperatura*Foto-
 iniciador_35
 0,05 - 17,84 Temperatura*Foto-iniciador_35 0,07
 - 2,27 Temperatura*Foto-iniciador_35 1,00 + 3,03 Temperatura*Foto-
 iniciador_50
 0,01 - 19,64 Temperatura*Foto-iniciador_50 0,03
 - 2,56 Temperatura*Foto-iniciador_50 0,05 + 7,14 Temperatura*Foto-
 iniciador_50
 0,07 + 12,02 Temperatura*Foto-iniciador_50 1,00
 - 36,07 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 0,01
 + 15,38 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 0,03
 + 12,90 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 0,05
 - 4,64 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 0,07
 + 12,43 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 1,00
 + 11,22 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 0,01
 - 9,20 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 0,03
 - 7,09 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 0,05
 + 9,00 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 0,07
 - 3,92 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 1,00
 + 24,85 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 0,01
 - 6,18 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 0,03
 - 5,81 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 0,05
 - 4,36 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 0,07
 - 8,50 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 1,00
 + 19,53 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 0,01
 - 8,82 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 0,03
 - 14,30 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 0,05
 + 23,23 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 0,07
 - 19,63 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 1,00
 - 14,61 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 0,01
 + 4,53 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 0,03
 + 8,25 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 0,05
 - 14,69 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 0,07
 + 16,51 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 1,00

```

- 4,92 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 0,01
+ 4,30 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 0,03
+ 6,05 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 0,05
- 8,54 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 0,07
+ 3,12 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 1,00
+ 16,54 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 0,01
- 6,56 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 0,03
+ 1,40 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 0,05
- 18,59 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 0,07
+ 7,20 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 1,00
+ 3,39 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 0,01
+ 4,67 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 0,03
- 1,16 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 0,05
+ 5,69 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 0,07
- 12,59 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 1,00
- 19,93 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 0,01
+ 1,89 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 0,03
- 0,24 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 0,05
+ 12,90 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 0,07
+ 5,38 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 1,00

```

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	Entalpia	Fit	Resid	Std Resid	
6	63,6	103,2	-39,7	-2,83	R
9	124,9	158,5	-33,6	-2,40	R
19	192,1	158,5	33,6	2,40	R
21	139,1	106,7	32,4	2,32	R
61	142,9	103,2	39,7	2,83	R
87	74,2	106,7	-32,4	-2,32	R

R Large residual

Residual Plots for Entalpia

Residuals from Entalpia vs Foto-iniciador

General Factorial Regression: TempoPico versus Atmosfera; Temperatura; Foto-iniciador

Factor Information

Factor	Levels	Values
Atmosfera	3	Ar; N2; O2
Temperatura	3	23; 35; 50
Foto-iniciador	5	0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 1,00

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	5,2504	0,11933	8,32	0,000
Linear	8	3,2156	0,40195	28,04	0,000
Atmosfera	2	2,3418	1,17092	81,68	0,000
Temperatura	2	0,4014	0,20071	14,00	0,000
Foto-iniciador	4	0,4724	0,11809	8,24	0,000
2-Way Interactions	20	1,4945	0,07473	5,21	0,000
Atmosfera*Temperatura	4	0,3184	0,07960	5,55	0,001
Atmosfera*Foto-iniciador	8	0,8308	0,10385	7,24	0,000
Temperatura*Foto-iniciador	8	0,3454	0,04317	3,01	0,009
3-Way Interactions	16	0,5402	0,03376	2,36	0,012
Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador	16	0,5402	0,03376	2,36	0,012
Error	45	0,6451	0,01434		
Total	89	5,8955			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,119730	89,06%	78,36%	56,23%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	0,2550	0,0126	20,20	0,000	
Atmosfera					
Ar	-0,0994	0,0178	-5,57	0,000	1,33
N2	-0,1281	0,0178	-7,18	0,000	1,33
Temperatura					
23	0,0880	0,0178	4,93	0,000	1,33
35	-0,0142	0,0178	-0,79	0,431	1,33
Foto-iniciador					
0,01	0,0644	0,0252	2,55	0,014	1,60
0,03	0,1058	0,0252	4,19	0,000	1,60
0,05	-0,0279	0,0252	-1,10	0,275	1,60
0,07	-0,0691	0,0252	-2,74	0,009	1,60
Atmosfera*Temperatura					
Ar 23	-0,0311	0,0252	-1,23	0,224	1,78
Ar 35	-0,0066	0,0252	-0,26	0,795	1,78
N2 23	-0,0713	0,0252	-2,83	0,007	1,78
N2 35	0,0095	0,0252	0,38	0,708	1,78
Atmosfera*Foto-iniciador					
Ar 0,01	-0,0461	0,0357	-1,29	0,203	2,13
Ar 0,03	-0,1049	0,0357	-2,94	0,005	2,13
Ar 0,05	0,0248	0,0357	0,69	0,491	2,13
Ar 0,07	0,0597	0,0357	1,67	0,101	2,13
N2 0,01	-0,0562	0,0357	-1,58	0,122	2,13
N2 0,03	-0,1078	0,0357	-3,02	0,004	2,13
N2 0,05	0,0323	0,0357	0,91	0,370	2,13
N2 0,07	0,0666	0,0357	1,87	0,069	2,13
Temperatura*Foto-iniciador					

23 0,01	0,0545	0,0357	1,53	0,134	2,13
23 0,03	0,1326	0,0357	3,71	0,001	2,13
23 0,05	-0,0336	0,0357	-0,94	0,352	2,13
23 0,07	-0,0750	0,0357	-2,10	0,041	2,13
35 0,01	0,0235	0,0357	0,66	0,513	2,13
35 0,03	-0,0681	0,0357	-1,91	0,063	2,13
35 0,05	0,0142	0,0357	0,40	0,692	2,13
35 0,07	0,0145	0,0357	0,41	0,686	2,13
Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador					
Ar 23 0,01	-0,0287	0,0505	-0,57	0,572	2,84
Ar 23 0,03	-0,1034	0,0505	-2,05	0,046	2,84
Ar 23 0,05	0,0237	0,0505	0,47	0,641	2,84
Ar 23 0,07	0,0525	0,0505	1,04	0,304	2,84
Ar 35 0,01	-0,0406	0,0505	-0,80	0,426	2,84
Ar 35 0,03	0,0719	0,0505	1,42	0,161	2,84
Ar 35 0,05	-0,0120	0,0505	-0,24	0,814	2,84
Ar 35 0,07	-0,0069	0,0505	-0,14	0,892	2,84
N2 23 0,01	-0,0487	0,0505	-0,96	0,340	2,84
N2 23 0,03	-0,1366	0,0505	-2,71	0,010	2,84
N2 23 0,05	0,0391	0,0505	0,77	0,443	2,84
N2 23 0,07	0,0720	0,0505	1,43	0,161	2,84
N2 35 0,01	-0,0233	0,0505	-0,46	0,646	2,84
N2 35 0,03	0,0694	0,0505	1,38	0,176	2,84
N2 35 0,05	-0,0194	0,0505	-0,38	0,703	2,84
N2 35 0,07	-0,0157	0,0505	-0,31	0,758	2,84

Regression Equation

$$\begin{aligned} \text{TempoPico} = & 0,2550 - 0,0994 \text{ Atmosfera\_Ar} - 0,1281 \text{ Atmosfera\_N2} \\ & + 0,2275 \text{ Atmosfera\_O2} \\ & + 0,0880 \text{ Temperatura\_23} - 0,0142 \text{ Temperatura\_35} - \\ & 0,0738 \text{ Temperatura\_50} \\ & + 0,0644 \text{ Foto-iniciador\_0,01} + 0,1058 \text{ Foto-iniciador\_0,03} \\ & - 0,0279 \text{ Foto-iniciador\_0,05} - 0,0691 \text{ Foto-iniciador\_0,07} \\ & - 0,0731 \text{ Foto-iniciador\_1,00} - 0,0311 \text{ Atmosfera*Temperatura\_Ar 23} \\ & - 0,0066 \text{ Atmosfera*Temperatura\_Ar 35} \\ & + 0,0377 \text{ Atmosfera*Temperatura\_Ar 50} \\ & - 0,0713 \text{ Atmosfera*Temperatura\_N2 23} \\ & + 0,0095 \text{ Atmosfera*Temperatura\_N2 35} \\ & + 0,0618 \text{ Atmosfera*Temperatura\_N2 50} \\ & + 0,1024 \text{ Atmosfera*Temperatura\_O2 23} \\ & - 0,0029 \text{ Atmosfera*Temperatura\_O2 35} - \\ & 0,0995 \text{ Atmosfera*Temperatura\_O2 50} \\ & - 0,0461 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_Ar 0,01} - 0,1049 \text{ Atmosfera*Foto-} \\ & \text{iniciador\_Ar} \\ & 0,03 + 0,0248 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_Ar 0,05} \\ & + 0,0597 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_Ar 0,07} + 0,0664 \text{ Atmosfera*Foto-} \\ & \text{iniciador\_Ar} \\ & 1,00 - 0,0562 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_N2 0,01} \\ & - 0,1078 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_N2 0,03} + 0,0323 \text{ Atmosfera*Foto-} \\ & \text{iniciador\_N2} \\ & 0,05 + 0,0666 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_N2 0,07} \\ & + 0,0651 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_N2 1,00} + 0,1023 \text{ Atmosfera*Foto-} \\ & \text{iniciador\_O2} \\ & 0,01 + 0,2127 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_O2 0,03} \\ & - 0,0571 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_O2 0,05} - 0,1264 \text{ Atmosfera*Foto-} \\ & \text{iniciador\_O2} \\ & 0,07 - 0,1315 \text{ Atmosfera*Foto-iniciador\_O2 1,00} \\ & + 0,0545 \text{ Temperatura*Foto-iniciador\_23 0,01} \\ & + 0,1326 \text{ Temperatura*Foto-iniciador\_23 0,03} \\ & - 0,0336 \text{ Temperatura*Foto-iniciador\_23 0,05} \\ & - 0,0750 \text{ Temperatura*Foto-iniciador\_23 0,07} \\ & - 0,0786 \text{ Temperatura*Foto-iniciador\_23 1,00} \end{aligned}$$

```

+ 0,0235 Temperatura*Foto-iniciador_35 0,01
- 0,0681 Temperatura*Foto-iniciador_35 0,03
+ 0,0142 Temperatura*Foto-iniciador_35 0,05
+ 0,0145 Temperatura*Foto-iniciador_35 0,07
+ 0,0158 Temperatura*Foto-iniciador_35 1,00
- 0,0781 Temperatura*Foto-iniciador_50 0,01
- 0,0645 Temperatura*Foto-iniciador_50 0,03
+ 0,0193 Temperatura*Foto-iniciador_50 0,05
+ 0,0604 Temperatura*Foto-iniciador_50 0,07
+ 0,0628 Temperatura*Foto-iniciador_50 1,00
- 0,0287 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 0,01
- 0,1034 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 0,03
+ 0,0237 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 0,05
+ 0,0525 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 0,07
+ 0,0560 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 23 1,00
- 0,0406 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 0,01
+ 0,0719 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 0,03
- 0,0120 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 0,05
- 0,0069 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 0,07
- 0,0124 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 35 1,00
+ 0,0693 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 0,01
+ 0,0316 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 0,03
- 0,0118 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 0,05
- 0,0455 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 0,07
- 0,0435 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_Ar 50 1,00
- 0,0487 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 0,01
- 0,1366 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 0,03
+ 0,0391 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 0,05
+ 0,0720 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 0,07
+ 0,0742 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 23 1,00
- 0,0233 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 0,01
- 0,0694 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 0,03
- 0,0194 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 0,05
- 0,0157 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 0,07
- 0,0110 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 35 1,00
+ 0,0720 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 0,01
+ 0,0671 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 0,03
- 0,0197 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 0,05
- 0,0563 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 0,07
- 0,0631 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_N2 50 1,00
+ 0,0774 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 0,01
+ 0,2400 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 0,03
- 0,0628 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 0,05
- 0,1244 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 0,07
- 0,1301 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 23 1,00
+ 0,0639 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 0,01
- 0,1413 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 0,03
+ 0,0314 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 0,05
+ 0,0226 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 0,07
+ 0,0234 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 35 1,00
- 0,1413 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 0,01
- 0,0987 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 0,03
+ 0,0315 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 0,05
+ 0,1019 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 0,07
+ 0,1067 Atmosfera*Temperatura*Foto-iniciador_O2 50 1,00

```

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	TempoPico	Fit	Resid	Std Resid	
20	0,8290	1,3640	-0,5350	-6,32	R
74	1,8990	1,3640	0,5350	6,32	R

R Large residual

Residual Plots for TempoPico

Residuals from TempoPico vs Foto-iniciador

Main Effects Plot for Entalpia

Interaction Plot for Entalpia

Main Effects Plot for TempoPico

Interaction Plot for TempoPico

Response Optimization: TempoPico; Entalpia

Parameters

Response	Goal	Lower	Target	Upper	Weight	Importance
TempoPico	Minimum		0,033	1,899	1	1
Entalpia	Maximum	15,7989	215,376		1	1

Solution

				TempoPico	Entalpia
Composite				Fit	Fit
Solution	Atmosfera	Temperatura	Foto-iniciador		
Desirability					
1	N2	50	1	0,1065	192,646
0,922609					

Multiple Response Prediction

Variable	Setting
Atmosfera	N2
Temperatura	50
Foto-iniciador	1

Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
TempoPico	0,1065	0,0847	(-0,0640; 0,2770)	(-0,1888; 0,4018)
Entalpia	192,6	14,0	(164,4; 220,9)	(143,8; 241,5)

Optimization Plot

Prediction for TempoPico; Entalpia

Multiple Response Prediction

Variable	Setting
Atmosfera	Ar
Temperatura	50
Foto-iniciador	0,07

Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
TempoPico	0,1250	0,0847	(-0,0455; 0,2955)	(-0,1703; 0,4203)
Entalpia	142,0	14,0	(113,8; 170,2)	(93,2; 190,9)

APÊNDICE F – Resultado de Sessão em *Minitab* para estudo da influência da concentração de agente pró-degradante na cura UV de revestimentos

---

30/05/2014 09:28:59

Welcome to Minitab, press F1 for help.
 Executing from file: C:\Program Files (x86)\Minitab\Minitab
 17\English\Macros\Startup.mac

This Software was purchased for academic use only.
 Commercial use of the Software is prohibited.

Multilevel Factorial Design

Factors: 3 Replicates: 2
 Base runs: 45 Total runs: 90
 Base blocks: 1 Total blocks: 1

Number of levels: 3; 3; 5

Results for: Worksheet 3

General Factorial Regression: Entalpia versus Atmosfera; Temperatura; Pró-degradante

Factor Information

Factor	Levels	Values
Atmosfera	3	Ar; N2; O2
Temperatura	3	25; 35; 50
Pró-degradante	5	0,002; 0,004; 0,008; 0,012; 0,015

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	46903	1066,0	2,56	0,001
Linear	8	21423	2677,8	6,43	0,000
Atmosfera	2	10198	5098,8	12,25	0,000
Temperatura	2	9975	4987,3	11,98	0,000
Pró-degradante	4	1250	312,6	0,75	0,563
2-Way Interactions	20	18839	941,9	2,26	0,012
Atmosfera*Temperatura	4	11983	2995,7	7,19	0,000
Atmosfera*Pró-degradante	8	3767	470,8	1,13	0,362
Temperatura*Pró-degradante	8	3089	386,2	0,93	0,503
3-Way Interactions	16	6642	415,1	1,00	0,477
Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante	16	6642	415,1	1,00	0,477
Error	45	18737	416,4		
Total	89	65640			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
20,4055	71,45%	43,54%	0,00%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	108,39	2,15	50,39	0,000	
Atmosfera					
Ar	-4,38	3,04	-1,44	0,157	1,33
N2	14,66	3,04	4,82	0,000	1,33
Temperatura					
25	-10,79	3,04	-3,55	0,001	1,33
35	-3,48	3,04	-1,14	0,258	1,33
Pró-degradante					
0,002	1,92	4,30	0,45	0,658	1,60
0,004	6,30	4,30	1,46	0,150	1,60
0,008	-4,13	4,30	-0,96	0,342	1,60
0,012	-1,44	4,30	-0,34	0,739	1,60
Atmosfera*Temperatura					
Ar 25	10,62	4,30	2,47	0,017	1,78
Ar 35	-5,41	4,30	-1,26	0,215	1,78
N2 25	-6,35	4,30	-1,48	0,147	1,78
N2 35	-12,12	4,30	-2,82	0,007	1,78
Atmosfera*Pró-degradante					
Ar 0,002	4,09	6,08	0,67	0,505	2,13
Ar 0,004	7,04	6,08	1,16	0,254	2,13
Ar 0,008	-8,59	6,08	-1,41	0,165	2,13
Ar 0,012	2,41	6,08	0,40	0,694	2,13
N2 0,002	-0,69	6,08	-0,11	0,910	2,13
N2 0,004	-1,16	6,08	-0,19	0,850	2,13
N2 0,008	-1,80	6,08	-0,30	0,769	2,13
N2 0,012	-8,34	6,08	-1,37	0,177	2,13
Temperatura*Pró-degradante					
25 0,002	-2,05	6,08	-0,34	0,738	2,13
25 0,004	-5,63	6,08	-0,93	0,359	2,13
25 0,008	0,92	6,08	0,15	0,880	2,13
25 0,012	8,77	6,08	1,44	0,156	2,13
35 0,002	-3,65	6,08	-0,60	0,551	2,13
35 0,004	3,39	6,08	0,56	0,581	2,13
35 0,008	4,58	6,08	0,75	0,456	2,13
35 0,012	-12,63	6,08	-2,08	0,044	2,13
Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante					
Ar 25 0,002	-5,93	8,60	-0,69	0,494	2,84
Ar 25 0,004	8,77	8,60	1,02	0,314	2,84
Ar 25 0,008	11,31	8,60	1,31	0,195	2,84
Ar 25 0,012	-8,24	8,60	-0,96	0,343	2,84
Ar 35 0,002	-7,54	8,60	-0,88	0,385	2,84
Ar 35 0,004	-7,32	8,60	-0,85	0,399	2,84
Ar 35 0,008	2,50	8,60	0,29	0,772	2,84
Ar 35 0,012	15,89	8,60	1,85	0,071	2,84
N2 25 0,002	10,81	8,60	1,26	0,215	2,84
N2 25 0,004	-8,24	8,60	-0,96	0,344	2,84
N2 25 0,008	-8,82	8,60	-1,03	0,311	2,84
N2 25 0,012	12,13	8,60	1,41	0,166	2,84
N2 35 0,002	-0,48	8,60	-0,06	0,956	2,84
N2 35 0,004	12,04	8,60	1,40	0,169	2,84
N2 35 0,008	-0,16	8,60	-0,02	0,986	2,84
N2 35 0,012	-22,94	8,60	-2,67	0,011	2,84

Regression Equation

Entalpia = 108,39 - 4,38 Atmosfera_Ar + 14,66 Atmosfera_N2 - 10,29 Atmosfera_O2
 - 10,79 Temperatura_25 - 3,48 Temperatura_35 + 14,28 Temperatura_50
 + 1,92 Pró-degradante_0,002 + 6,30 Pró-degradante_0,004
 - 4,13 Pró-degradante_0,008 - 1,44 Pró-degradante_0,012
 - 2,64 Pró-degradante_0,015 + 10,62 Atmosfera*Temperatura_Ar 25
 - 5,41 Atmosfera*Temperatura_Ar 35 - 5,21 Atmosfera*Temperatura_Ar 50
 - 6,35 Atmosfera*Temperatura_N2 25 - 12,12 Atmosfera*Temperatura_N2 35
 + 18,47 Atmosfera*Temperatura_N2 50 - 4,27 Atmosfera*Temperatura_O2 25
 + 17,52 Atmosfera*Temperatura_O2 35 - 13,25 Atmosfera*Temperatura_O2
 50
 + 4,09 Atmosfera*Pró-degradante_Ar 0,002 + 7,04 Atmosfera*Pró-
 degradante_Ar 0,004
 - 8,59 Atmosfera*Pró-degradante_Ar 0,008 + 2,41 Atmosfera*Pró-
 degradante_Ar 0,012
 - 4,94 Atmosfera*Pró-degradante_Ar 0,015 - 0,69 Atmosfera*Pró-
 degradante_N2 0,002
 - 1,16 Atmosfera*Pró-degradante_N2 0,004 - 1,80 Atmosfera*Pró-
 degradante_N2 0,008
 - 8,34 Atmosfera*Pró-degradante_N2 0,012 + 11,99 Atmosfera*Pró-
 degradante_N2 0,015
 - 3,40 Atmosfera*Pró-degradante_O2 0,002 - 5,88 Atmosfera*Pró-
 degradante_O2 0,004
 + 10,39 Atmosfera*Pró-degradante_O2 0,008 + 5,94 Atmosfera*Pró-
 degradante_O2 0,012
 - 7,05 Atmosfera*Pró-degradante_O2 0,015 - 2,05 Temperatura*Pró-
 degradante_25
 0,002 - 5,63 Temperatura*Pró-degradante_25 0,004
 + 0,92 Temperatura*Pró-degradante_25 0,008 + 8,77 Temperatura*Pró-
 degradante_25
 0,012 - 2,01 Temperatura*Pró-degradante_25 0,015
 - 3,65 Temperatura*Pró-degradante_35 0,002 + 3,39 Temperatura*Pró-
 degradante_35
 0,004 + 4,58 Temperatura*Pró-degradante_35 0,008
 - 12,63 Temperatura*Pró-degradante_35 0,012 + 8,32 Temperatura*Pró-
 degradante_35
 0,015 + 5,70 Temperatura*Pró-degradante_50 0,002
 + 2,25 Temperatura*Pró-degradante_50 0,004 - 5,50 Temperatura*Pró-
 degradante_50
 0,008 + 3,86 Temperatura*Pró-degradante_50 0,012
 - 6,31 Temperatura*Pró-degradante_50 0,015
 - 5,93 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,002
 + 8,77 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,004
 + 11,31 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,008
 - 8,24 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,012
 - 5,90 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,015
 - 7,54 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,002
 - 7,32 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,004
 + 2,50 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,008
 + 15,89 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,012
 - 3,54 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,015
 + 13,47 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,002
 - 1,45 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,004
 - 13,81 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,008
 - 7,65 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,012
 + 9,44 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,015
 + 10,81 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,002
 - 8,24 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,004
 - 8,82 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,008
 + 12,13 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,012
 - 5,88 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,015
 - 0,48 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,002
 + 12,04 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,004
 - 0,16 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,008


```

- 22,94 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,012
+ 11,54 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,015
- 10,33 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,002
- 3,80 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,004
+ 8,98 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,008
+ 10,81 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,012
- 5,66 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,015
- 4,88 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,002
- 0,53 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,004
- 2,48 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,008
- 3,89 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,012
+ 11,78 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,015
+ 8,02 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,002
- 4,72 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,004
- 2,35 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,008
+ 7,04 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,012
- 8,00 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,015
- 3,15 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,002
+ 5,25 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,004
+ 4,83 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,008
- 3,16 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,012
- 3,78 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,015

```

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	Entalpia	Fit	Resid	Std Resid	
14	145,2	115,9	29,3	2,03	R
20	59,7	92,3	-32,6	-2,26	R
25	86,6	115,9	-29,3	-2,03	R
27	109,4	62,1	47,3	3,28	R
68	29,5	81,1	-51,6	-3,57	R
73	132,6	81,1	51,6	3,57	R
83	14,8	62,1	-47,3	-3,28	R
85	124,9	92,3	32,6	2,26	R

R Large residual

Residual Plots for Entalpia

Residuals from Entalpia vs Pró-degradante

General Factorial Regression: TempoPico versus Atmosfera; Temperatura; Pró-degradante

Factor Information

Factor	Levels	Values
Atmosfera	3	Ar; N2; O2
Temperatura	3	25; 35; 50
Pró-degradante	5	0,002; 0,004; 0,008; 0,012; 0,015

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	44	21,4959	0,4885	1,01	0,484
Linear	8	2,8592	0,3574	0,74	0,656
Atmosfera	2	0,5932	0,2966	0,61	0,545
Temperatura	2	0,5950	0,2975	0,62	0,544
Pró-degradante	4	1,6710	0,4177	0,87	0,492
2-Way Interactions	20	11,0953	0,5548	1,15	0,339
Atmosfera*Temperatura	4	3,0795	0,7699	1,59	0,192
Atmosfera*Pró-degradante	8	4,1164	0,5146	1,07	0,404
Temperatura*Pró-degradante	8	3,8994	0,4874	1,01	0,442
3-Way Interactions	16	7,5414	0,4713	0,98	0,497
Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante	16	7,5414	0,4713	0,98	0,497
Error	45	21,7229	0,4827		
Total	89	43,2189			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,694789	49,74%	0,59%	0,00%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	0,2950	0,0732	4,03	0,000	
Atmosfera					
Ar	-0,115	0,104	-1,11	0,274	1,33
N2	0,062	0,104	0,60	0,551	1,33
Temperatura					
25	0,016	0,104	0,15	0,880	1,33
35	0,091	0,104	0,88	0,385	1,33
Pró-degradante					
0,002	-0,080	0,146	-0,54	0,589	1,60
0,004	-0,066	0,146	-0,45	0,657	1,60
0,008	-0,073	0,146	-0,50	0,622	1,60
0,012	0,272	0,146	1,86	0,070	1,60
Atmosfera*Temperatura					
Ar 25	0,032	0,146	0,22	0,828	1,78
Ar 35	-0,087	0,146	-0,59	0,557	1,78
N2 25	-0,220	0,146	-1,50	0,141	1,78
N2 35	0,349	0,146	2,38	0,021	1,78
Atmosfera*Pró-degradante					
Ar 0,002	0,087	0,207	0,42	0,677	2,13
Ar 0,004	0,073	0,207	0,35	0,725	2,13
Ar 0,008	0,060	0,207	0,29	0,772	2,13
Ar 0,012	-0,281	0,207	-1,36	0,181	2,13
N2 0,002	-0,135	0,207	-0,65	0,519	2,13
N2 0,004	-0,160	0,207	-0,77	0,445	2,13

N2 0,008	-0,146	0,207	-0,71	0,484	2,13
N2 0,012	0,603	0,207	2,91	0,006	2,13
Temperatura*Pró-degradante					
25 0,002	0,041	0,207	0,20	0,845	2,13
25 0,004	0,114	0,207	0,55	0,585	2,13
25 0,008	0,078	0,207	0,38	0,709	2,13
25 0,012	-0,310	0,207	-1,49	0,142	2,13
35 0,002	-0,122	0,207	-0,59	0,559	2,13
35 0,004	-0,167	0,207	-0,81	0,423	2,13
35 0,008	-0,151	0,207	-0,73	0,469	2,13
35 0,012	0,587	0,207	2,83	0,007	2,13
Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante					
Ar 25 0,002	-0,069	0,293	-0,24	0,814	2,84
Ar 25 0,004	-0,078	0,293	-0,27	0,792	2,84
Ar 25 0,008	-0,116	0,293	-0,39	0,695	2,84
Ar 25 0,012	0,311	0,293	1,06	0,295	2,84
Ar 35 0,002	0,152	0,293	0,52	0,607	2,84
Ar 35 0,004	0,144	0,293	0,49	0,625	2,84
Ar 35 0,008	0,180	0,293	0,61	0,542	2,84
Ar 35 0,012	-0,595	0,293	-2,03	0,048	2,84
N2 25 0,002	0,165	0,293	0,56	0,575	2,84
N2 25 0,004	0,109	0,293	0,37	0,712	2,84
N2 25 0,008	0,153	0,293	0,52	0,603	2,84
N2 25 0,012	-0,562	0,293	-1,92	0,061	2,84
N2 35 0,002	-0,297	0,293	-1,01	0,316	2,84
N2 35 0,004	-0,276	0,293	-0,94	0,350	2,84
N2 35 0,008	-0,294	0,293	-1,00	0,321	2,84
N2 35 0,012	1,155	0,293	3,94	0,000	2,84

Regression Equation

TempoPico = 0,2950 - 0,115 Atmosfera_Ar + 0,062 Atmosfera_N2 + 0,052 Atmosfera_O2
 + 0,016 Temperatura_25 + 0,091 Temperatura_35 - 0,107 Temperatura_50
 - 0,080 Pró-degradante_0,002 - 0,066 Pró-degradante_0,004
 - 0,073 Pró-degradante_0,008 + 0,272 Pró-degradante_0,012
 - 0,054 Pró-degradante_0,015 + 0,032 Atmosfera*Temperatura_Ar 25
 - 0,087 Atmosfera*Temperatura_Ar 35 + 0,055 Atmosfera*Temperatura_Ar
 50
 - 0,220 Atmosfera*Temperatura_N2 25 + 0,349 Atmosfera*Temperatura_N2
 35
 - 0,129 Atmosfera*Temperatura_N2 50 + 0,188 Atmosfera*Temperatura_O2
 25
 - 0,262 Atmosfera*Temperatura_O2 35 + 0,075 Atmosfera*Temperatura_O2
 50
 + 0,087 Atmosfera*Pró-degradante_Ar 0,002 + 0,073 Atmosfera*Pró-
 degradante_Ar
 0,004 + 0,060 Atmosfera*Pró-degradante_Ar 0,008
 - 0,281 Atmosfera*Pró-degradante_Ar 0,012 + 0,061 Atmosfera*Pró-
 degradante_Ar
 0,015 - 0,135 Atmosfera*Pró-degradante_N2 0,002
 - 0,160 Atmosfera*Pró-degradante_N2 0,004 - 0,146 Atmosfera*Pró-
 degradante_N2
 0,008 + 0,603 Atmosfera*Pró-degradante_N2 0,012
 - 0,163 Atmosfera*Pró-degradante_N2 0,015 + 0,048 Atmosfera*Pró-
 degradante_O2
 0,002 + 0,086 Atmosfera*Pró-degradante_O2 0,004
 + 0,086 Atmosfera*Pró-degradante_O2 0,008 - 0,322 Atmosfera*Pró-
 degradante_O2
 0,012 + 0,102 Atmosfera*Pró-degradante_O2 0,015
 + 0,041 Temperatura*Pró-degradante_25 0,002 + 0,114 Temperatura*Pró-
 degradante_25
 0,004 + 0,078 Temperatura*Pró-degradante_25 0,008

```

- 0,310 Temperatura*Pró-degradante_25 0,012 + 0,077 Temperatura*Pró-
degradante_25
0,015 - 0,122 Temperatura*Pró-degradante_35 0,002
- 0,167 Temperatura*Pró-degradante_35 0,004 - 0,151 Temperatura*Pró-
degradante_35
0,008 + 0,587 Temperatura*Pró-degradante_35 0,012
- 0,146 Temperatura*Pró-degradante_35 0,015 + 0,081 Temperatura*Pró-
degradante_50
0,002 + 0,053 Temperatura*Pró-degradante_50 0,004
+ 0,074 Temperatura*Pró-degradante_50 0,008 - 0,277 Temperatura*Pró-
degradante_50
0,012 + 0,069 Temperatura*Pró-degradante_50 0,015
- 0,069 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,002
- 0,078 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,004
- 0,116 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,008
+ 0,311 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,012
- 0,048 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 25 0,015
+ 0,152 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,002
+ 0,144 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,004
+ 0,180 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,008
- 0,595 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,012
+ 0,119 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 35 0,015
- 0,083 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,002
- 0,067 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,004
- 0,064 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,008
+ 0,285 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,012
- 0,071 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_Ar 50 0,015
+ 0,165 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,002
+ 0,109 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,004
+ 0,153 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,008
- 0,562 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,012
+ 0,134 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 25 0,015
- 0,297 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,002
- 0,276 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,004
- 0,294 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,008
+ 1,155 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,012
- 0,288 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 35 0,015
+ 0,131 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,002
+ 0,167 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,004
+ 0,140 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,008
- 0,593 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,012
+ 0,154 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_N2 50 0,015
- 0,096 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,002
- 0,031 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,004
- 0,038 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,008
+ 0,251 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,012
- 0,086 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 25 0,015
+ 0,145 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,002
+ 0,132 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,004
+ 0,114 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,008
- 0,560 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,012
+ 0,169 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 35 0,015
- 0,049 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,002
- 0,101 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,004
- 0,076 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,008
+ 0,308 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,012
- 0,083 Atmosfera*Temperatura*Pró-degradante_O2 50 0,015

```

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	TempoPico	Fit	Resid	Std	Resid	
27	0,128	3,414	-3,286	-6,69	R	
83	6,700	3,414	3,286	6,69	R	

R Large residual

Residual Plots for TempoPico

Residuals from TempoPico vs Pró-degradante

Main Effects Plot for Entalpia

Interaction Plot for Entalpia

Main Effects Plot for TempoPico

Interaction Plot for TempoPico

Response Optimization: TempoPico; Entalpia

Parameters

Response	Goal	Lower	Target	Upper	Weight	Importance
TempoPico	Minimum		0,107	6,7	1	1
Entalpia	Maximum	14,7685	161,234		1	1

Solution

				TempoPico	Entalpia
Composite					
Solution	Atmosfera	Temperatura	Pró-degradante	Fit	Fit
Desirability					
1	N2	50	0,012	0,1265	160,682
0,996637					

Multiple Response Prediction

Variable	Setting
Atmosfera	N2
Temperatura	50
Pró-degradante	0,012

Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
TempoPico	0,126	0,491	(-0,863; 1,116)	(-1,587; 1,840)
Entalpia	160,7	14,4	(131,6; 189,7)	(110,3; 211,0)

Optimization Plot

Prediction for TempoPico; Entalpia

Multiple Response Prediction

Variable	Setting
Atmosfera	Ar
Temperatura	50
Pró-degradante	0,012

Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
TempoPico	0,127	0,491	(-0,863; 1,117)	(-1,587; 1,841)
Entalpia	110,3	14,4	(81,2; 139,3)	(59,9; 160,6)

Optimization Plot

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-REHIM, H. . *et al.* Synergistic effect of combining UV-sunlight–soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 163, n. 3, p. 547–556, 5 maio 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.13644>>. Acesso em: 25 maio 2014.

ABDALLA, M. *et al.* Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: The effect of nanotube surface modification. *Polymer*, v. 49, n. 15, p. 3310–3317, jul. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386108004011>>. Acesso em: 29 jan. 2014.

ALBERTSSON, A.-C.; GRÖNING, M.; HAKKARAINEN, M. Emission of Volatiles from Polymers — A New Approach for Understanding Polymer Degradation. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 14, n. 1, p. 9–13, jan. 2006. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10924-005-8702-2>>. Acesso em: 7 jan. 2015.

ALLEN, N. S. *et al.* *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints - Vol. II: Prepolymers and reactive diluents for UV and EB curable formulations*. London: SITA Technology Ltd, 1991. p. 349

ALLEN, N. S. *et al.* Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, n. 3, p. 927–946, set. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004001612>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

ALSOP, S. *Innovations in Decorating Badging Techniques*. 1996, Westerville: American Ceramic Society, 1996. p. 1–21.

AMMALA, A. *et al.* An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, v. 36, n. 8, p. 1015–1049, ago. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010001267>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

ANDERSON, J. M.; SHIVE, M. S. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, p. 72–82, dez. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169409X12002645>>. Acesso em: 22 mar. 2014.

Aparência, cor, propriedades físicas e instrumentos de laboratorio em geral. . São Paulo: [s.n.], 2007.

ASIF, A.; SHI, W. UV curable waterborne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester: effect of molecular structure on physical and thermal

properties. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 15, n. 11, p. 669–675, nov. 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pat.528>>. Acesso em: 27 fev. 2014.

AWANG, N. *et al.* Synthesis and characterization of active transition metals as pro-oxidative additives for general purpose polystyrene. Disponível em: <http://www.cheme.utm.my/cheme/images/Research/Journal_Articles/2011/journal-88-2011.pdf>. Acesso em: 6 maio 2014.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A.; DUEK, E. A. R. Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 1, p. 13–21, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v15n1/24189/pdf>>.

BARDI, M. A. G. *et al.* Effect of ionizing radiation on mechanical and thermal properties of low-density polyethylene containing pro-degradant agents. 2009, Rio de Janeiro: ABEN, 2009.

BARDI, M. A. G.; MACHADO, L. D. B. Accompanying of parameters of color, gloss and hardness on polymeric films coated with pigmented inks cured by different radiation doses of ultraviolet light. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 9, p. 1332–1335, set. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X1100466X>>. Acesso em: 14 nov. 2013.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. DOS S. AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO DE POLI (ϵ -CAPROLACTONA), ACETATO DE CELULOSE E SUAS BLENDS. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 26, n. 1, p. 43–47, 2007. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/viewFile/15/11>>.

BASTIOLI, C. (Org.). *Handbook of Biodegradable Polymers*. Shawbury: iSmithers Rapra Publishing, 2005. p. 534

BENÍTEZ, A. *et al.* Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with a pro-oxidant additive. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 2, p. 490–501, fev. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139101200479X>>. Acesso em: 3 jan. 2015.

BENTIVOGLIO RUIZ, C. S. *et al.* Oxygen Inhibition and Coating Thickness Effects on Uv Radiation Curing of Weatherfast Clearcoats Studied by Photo-DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 75, n. 2, p. 507–512, 2004. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/B:JTAN.0000027140.27560.d1>>. Acesso em: 2 jun. 2014.

BETTINGER, C. J. *et al.* Three-Dimensional Microfluidic Tissue-Engineering Scaffolds Using a Flexible Biodegradable Polymer. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, v. 18, n. 2, p. 165–169, 8 dez. 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16000219>>. Acesso em: 22 mar. 2014.

BOMBARD, I. *et al.* A model of the infrared cure of powder coatings based on surface absorptivities in-situ measurements. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 5, n. 3, p. 353–363, 20 fev. 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11998-007-9075-3>>. Acesso em: 13 jun. 2014.

BRAITHWAITE, M. *et al.* *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints - Volume IV: Formulation*. London: SITA Technology Ltd, 1991. p. 592

BRIASSOULIS, D. *et al.* Degradation Characterisation of Agricultural Low-density Polyethylene Films. *Biosystems Engineering*, v. 88, n. 2, p. 131–143, jun. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1537511004000376>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

CALIL, M. R. *et al.* Enzymatic degradation of poly (ϵ -caprolactone) and cellulose acetate blends by lipase and α -amylase. *Polymer Testing*, v. 26, n. 2, p. 257–261, abr. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941806001942>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

CAMARGO, F. *et al.* *Degradability of linear polyolefins under natural weathering. Polymer Degradation and Stability*. [S.l: s.n.], 2011

CAMPARDELLI, R. *et al.* Au–PLA nanocomposites for photothermally controlled drug delivery. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 2, n. 4, p. 409, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3tb21099e>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto basico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2002. p. 183

CANEVAROLO, S. V. Cromatografia de Exclusão por Tamanho. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (Org.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. p. 117–145.

CARLOS, R. M. A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1686–1694, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n7/35.pdf>>.

CeraSPERSE 164: Slip / Abrasion resistance / gloss. . Newark, NJ: [s.n.], 2006.

CHEN, F.; ZHANG, J. A new approach for morphology control of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and soy protein blends. *Polymer*, v. 50, n. 15, p. 3770–3777, jul. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386109004790>>. Acesso em: 13 jul. 2014.

CHEN, J.-H.; CHEN, C.-C.; YANG, M.-C. Characterization of Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending with Organoclay. *Journal of Polymer*

Research, v. 18, n. 6, p. 2151–2159, 11 maio 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10965-011-9625-3>>. Acesso em: 13 jul. 2014.

CHIELLINI, E. *et al.* Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 11, p. 2739–2747, nov. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391006001509>>. Acesso em: 2 jul. 2014.

Ciba(R) Irgacure(R) 379. . Basel: [s.n.], 2002.

Ciba(R) IRGASTAB(R) UV 22. . Basel: [s.n.], 2006.

COLOMBINI, A.; KAIFAS, D. Characterization of some orange and Yellow organic and fluorescent pigments by Raman spectroscopy. *e-Preservation Science*, v. 7, p. 14–21, 2010. Disponível em: <<http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2010/Colombini-02-04-2008.pdf>>.

CONSTANTINO, M. G. Espectroscopia no Infravermelho. *Química Orgânica, volume 3: Curso básico universitário*. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008a. p. 95–137.

CONSTANTINO, M. G. Espectroscopia no ultravioleta. *Química Orgânica, volume 3: Curso básico universitário*. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008b. p. 64–94.

COSTA, F. R.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G. LDPE/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n. 10, p. 1813–1823, out. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391007002236>>. Acesso em: 2 maio 2014.

CZAJKOWSKI, W.; PALUSZKIEWICZ, J. Synthesis of bifunctional monochlorotriazine reactive dyes increasing UV-protection properties of cotton fabrics. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, v. 16, n. 5, p. 122–126, 2008. Disponível em: <file:///C:/Users/Bardi/Downloads/FTEE_70_122.pdf>.

DA SILVA, R. M. P.; MANO, J. F.; REIS, R. L. Smart thermoresponsive coatings and surfaces for tissue engineering: switching cell-material boundaries. *Trends in biotechnology*, v. 25, n. 12, p. 577–83, dez. 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17997178>>. Acesso em: 9 jul. 2014.

DAVIS, G. *et al.* Open windrow composting of polymers: an investigation into the rate of degradation of polyethylene. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 40, n. 4, p. 343–357, mar. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344903000867>>. Acesso em: 27 mar. 2014.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*, v. 23, n. 2, p. 147–161, mar. 2006. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669005000658>>. Acesso em: 24 mar. 2014.

DOĞRUYOL, Z. *et al.* Investigation of PSt-MWCNT concentration on epoxyacrylate photopolymerization and conductivity of polymer films. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 6, p. 944–949, jun. 2013. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944012002755>>. Acesso em: 8 maio 2014.

DONG, W. *et al.* Effect of chain-extenders on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *International journal of molecular sciences*, v. 14, n. 10, p. 20189–203, jan. 2013. Disponível em:

<<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3821610&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>. Acesso em: 13 jul. 2014.

DROBNY, J. G. *Radiation Technology for Polymer*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. p. 284

DU, H. *et al.* Effects of pigments on the UV degradation of wood-flour/HDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, p. n/a–n/a, 2010. Disponível em:

<<http://doi.wiley.com/10.1002/app.32430>>. Acesso em: 19 jul. 2014.

Dynamitron(R) e-beam accelerator. . Edgewood: [s.n.], 2012. Disponível em:

<<http://www.iba-industrial.com/sites/default/files/ressources/Dynamitron E-beam Accelerator- Global Partner - Non-Stop Performer November 2012.pdf>>.

EBECRYL(R) 3720-TP25. . Woodland Park, NJ: [s.n.], 2009.

Ecobras(TM) - BASF & Corn Products. *Agenda Sustentável*, p. 2–11, jan. 2008.

Disponível em: <<http://www.agendasustentavel.com.br/images/pdf/002007.pdf>>.

Ecoflex. . Ludwigshafen: [s.n.], 2012. Disponível em:

<http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable_plastics/Ecoflex_Brochure.pdf>.

EL-NAGGAR, A. W. M. *et al.* Pigment colors printing on cotton fabrics by surface coating induced by electron beam and thermal curing. *Applied Surface Science*, v. 241, n. 3-4, p. 420–430, mar. 2005. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433204012097>>. Acesso em: 17 jun. 2014.

Esacure KIP 150. . Gallarate: [s.n.], 2004.

ESPOSITO CORCIONE, C. *et al.* UV-curable epoxy systems containing hyperbranched polymers: Kinetics investigation by photo-DSC and real-time FT-IR experiments. *Polymer Testing*, v. 28, n. 2, p. 157–164, abr. 2009. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941808001888>>. Acesso em: 2 jun. 2014.

FAZENDA, J. M. R. (Org.). *Tintas: Ciência e Tecnologia*. 4. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2009. p. 1124

FEYNMAN, RICHARD P. LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. No Title. *The Feynman Lectures on Physics, Volume I: Mainly Mechanics, Radiation, and Heat*. 2. ed. Indianapolis: Addison Wesley, 2005. p. 28–1 – 28–4.

GARCÍA-MONTAÑO, J. *et al.* Degradation Pathways of the Commercial Reactive Azo Dye Procion Red H-E7B under Solar-Assisted Photo-Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 17, p. 6663–6670, set. 2008. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es800536d>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

GERBER, T. C. *et al.* Ionizing radiation in cardiac imaging: a science advisory from the American Heart Association Committee on Cardiac Imaging of the Council on Clinical Cardiology and Committee on Cardiovascular Imaging and Intervention of the Council on Cardiovascular Radi. *Circulation*, v. 119, n. 7, p. 1056–65, 24 fev. 2009. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19188512>>. Acesso em: 7 fev. 2014.

GÖNEN, M. *et al.* Zinc Stearate Production by Precipitation and Fusion Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 6, p. 1627–1633, mar. 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie049398o>>. Acesso em: 9 maio 2014.

GPS Safety Summary: C.I. pigment yellow 13. . Mississauga, ON: [s.n.], 2012.

GRUPEN, C. Non-Ionizing Radiation. *Introduction to Radiation Protection*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2010. p. 238–246. Disponível em:

<http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-02586-0_15>.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V.; SHARMA, M. Formulation and Characterization of Biodegradable Packaging Film Derived from Potato Starch & LDPE Grafted with Maleic Anhydride—LDPE Composition. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 18, n. 4, p. 484–491, 10 jun. 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10924-010-0213-0>>. Acesso em: 23 jan. 2014.

HADAD, D.; GERESH, S.; SIVAN, A. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. *Journal of applied microbiology*, v. 98, n. 5, p. 1093–100, jan. 2005. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15836478>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

HAKKARAINEN, M. *et al.* Tuning the release rate of acidic degradation products through macromolecular design of caprolactone-based copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 19, p. 6308–12, 16 maio 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17439125>>. Acesso em: 7 jan. 2015.

HANCOCK, A.; LIN, L. Challenges of UV curable ink-jet printing inks – a formulator's perspective. *Pigment & Resin Technology*, v. 33, n. 5, p. 280–286, 2004. Disponível em: <<http://www.emeraldinsight.com/10.1108/03699420410560470>>. Acesso em: 29 jan. 2014.

HE, W.; YONG, T.; *et al.* Fabrication and endothelialization of collagen-blended biodegradable polymer nanofibers: potential vascular graft for blood vessel tissue engineering. *Tissue engineering*, v. 11, n. 9-10, p. 1574–88, 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16259611>>. Acesso em: 27 mar. 2014.

HE, W.; MA, Z.; *et al.* Fabrication of collagen-coated biodegradable polymer nanofiber mesh and its potential for endothelial cells growth. *Biomaterials*, v. 26, n. 36, p. 7606–15, dez. 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16000219>>. Acesso em: 19 mar. 2014.

HOPPE, C. C. *et al.* Cationic photopolymerization of epoxides containing carbon black nanoparticles. *Polymer*, v. 51, n. 26, p. 6151–6160, dez. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386110009614>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

HOSSAIN, M.; POSSART, G.; STEINMANN, P. A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part II. Viscoelasticity and shrinkage. *Computational Mechanics*, v. 46, n. 3, p. 363–375, 17 fev. 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00466-010-0479-z>>. Acesso em: 15 fev. 2014.

Hostaperm Azul B2G 01-BR. . São Paulo: [s.n.], 2008.

HSIEH, T. H. *et al.* The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. *Polymer*, v. 51, n. 26, p. 6284–6294, dez. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305707001462>>. Acesso em: 20 fev. 2014.

HU, J. *et al.* UV aging characterization of epoxy varnish coated steel upon exposure to artificial weathering environment. *Materials & Design*, v. 30, n. 5, p. 1542–1547, maio 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306908003993>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

Irgacure(R) 184. . New York, NY: [s.n.], 1994.

JANG, J.; KIM, J.; BAE, J.-Y. Effects of Lewis acid-type transition metal chloride additives on the thermal degradation of ABS. *Polymer Degradation and Stability*, v. 88, n. 2, p. 324–332, maio 2005. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139100400391X>>. Acesso em: 27 mar. 2014.

JANSEN, J. U.; MACHADO, L. D. B. A new resin for photocurable electrical insulating varnishes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 236, n. 1-4, p. 546–551, jul. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X05005495>>. Acesso em: 4 mar. 2014.

JIN, C. *et al.* Rapid measurement of polymer photo-degradation by FTIR spectrometry of evolved carbon dioxide. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 5, p. 1086–1096, maio 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005003277>>. Acesso em: 19 jul. 2014.

JØRGENSEN, M.; NORRMAN, K.; KREBS, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n. 7, p. 686–714, jul. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024808000056>>. Acesso em: 19 mar. 2014.

KALE, G.; KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R. New trends in assessment of compostability of biodegradable polymeric packages. In: PAWLEY, L. E. (Org.). *Leading-edge environmental biodegradation research*. Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, 2007. p. 297–315.

Kemira RDI-S. . Pori: [s.n.], 2007.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; ALVARADO, E.; *et al.* Atmospheric and soil degradation of aliphatic–aromatic polyester films. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 2, p. 99–107, fev. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139100900411X>>. Acesso em: 2 jun. 2014.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; *et al.* Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 12, p. 2641–2647, dez. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391010003125>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

KIJCHAVENGKUL, T. *et al.* Development of an automatic laboratory-scale respirometric system to measure polymer biodegradability. *Polymer Testing*, v. 25, n. 8, p. 1006–1016, dez. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941806001231>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

KIJCHAVENGKUL, T. *et al.* Formulation selection of aliphatic aromatic biodegradable polyester film exposed to UV/solar radiation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, n.

10, p. 1919–1926, out. 2011. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391011002291>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R. Compostability of polymers. *Polymer International*, v. 57, n. 6, p. 793–804, jun. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pi.2420>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. *Polymer Testing*, v. 27, n. 1, p. 55–60, fev. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014294180700133X>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

KIJCHAVENGKUL, T.; KALE, G.; AURAS, R. Degradation of biodegradable packaging materials in real and simulated conditions. In: CELINA, M. C.; WIGGINS, J. S.; BILLINGHAM, N. C. (Org.). *Polymer Degradation and Performance*. Oxford: Oxford University Press, 2009. p. 31–40.

KNOLL, G. F. No Title. *Radiation Detection and Measurement*. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2011. p. 1;3.

KOLESKE, J. V. *Radiation Curing of Coatings*. West Conshohochen, PA: ASTM International, 2002. p. 248

KORN, David F. Recyclability of UV and EB printed on coating paper. *RadTech Report*, Bethesda, 2005. , p. 47–49Disponível em: <<http://72.52.184.8/~radtecho/pdfs/HS.pdf>>.

KOUTNÝ, M. *et al.* Characterization of oxidation progress by chemiluminescence: A study of polyethylene with pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 8, p. 1515–1519, ago. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008001523>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

KOUTNY, M.; LEMAIRE, J.; DELORT, A.-M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, v. 64, n. 8, p. 1243–52, ago. 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16487569>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

KROLL, M. *et al.* The influence of carbon black batches on the fracture behavior of glass fiber reinforced PA6/PA66 blends. *Journal of Applied Polymer Science*, p. NA–NA, 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.31611>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

KULKARNI, R. D.; CHAUDHARI, M. E.; MISHRA, S. UV cure acrylate monomers: synthesis, analysis and storage. *Pigment & Resin Technology*, v. 42, n. 1, p. 53–67, 2013. Disponível em: <<http://www.emeraldinsight.com/10.1108/03699421311288760>>. Acesso em: 6 mar. 2014.

KUMAR, A. P. *et al.* Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 6, p. 479–515, jun. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009000112>>. Acesso em: 23 jan. 2014.

KUMAR, A.; SHARMA, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas* L.): A review. *Industrial Crops and Products*, v. 28, n. 1, p. 1–10, jul. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669008000046>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

KUO, K.-H. *et al.* A novel dispersant for preparation of high loading and photosensitive carbon black dispersion. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 46, n. 18, p. 6185–6197, 15 set. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pola.22929>>. Acesso em: 7 jun. 2014.

KUO, K.-H. *et al.* Novel UV-curable and alkali-soluble resins for light-shielding black matrix application. *European Polymer Journal*, v. 45, n. 2, p. 474–484, fev. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305708005764>>. Acesso em: 7 jun. 2014.

KUO, K.-H.; CHIU, W.-Y.; DON, T.-M. Synthesis of UV-curable/alkali-soluble dispersants used for black photoresist with a high loading of carbon black. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115, n. 3, p. 1803–1813, 5 fev. 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.31304>>. Acesso em: 7 jun. 2014.

KYRIKOU, I.; BRIASSOULIS, D. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 15, n. 2, p. 125–150, 12 abr. 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10924-007-0063-6>>. Acesso em: 15 jul. 2014.

LAM, C. X. F. *et al.* Dynamics of in vitro polymer degradation of polycaprolactone-based scaffolds: accelerated versus simulated physiological conditions. *Biomedical materials (Bristol, England)*, v. 3, n. 3, p. 034108, set. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18689929>>. Acesso em: 21 mar. 2014.

LEE, H. *et al.* Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science (New York, N.Y.)*, v. 318, n. 5849, p. 426–30, 19 out. 2007. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=2601629&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>. Acesso em: 11 jul. 2014.

LEE, S.-W. *et al.* UV-curing and thermal stability of dual curable urethane epoxy adhesives for temporary bonding in 3D multi-chip package process. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 44, p. 138–143, jul. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749613000341>>. Acesso em: 7 jun. 2014.

LOWE, C.; OLDRING, P. K. T. *Test Methods for UV & EB Curable Systems*. London: SITA Technology Ltd, 1994. p. 214

LUCAS, N. *et al.* Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, v. 73, n. 4, p. 429–42, set. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18723204>>. Acesso em: 22 mar. 2014.

LUZURIAGA, S.; KOVÁŘOVÁ, J.; FORTELNÝ, I. Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 6, p. 1226–1232, jun. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005004258>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

MA, P. *et al.* Tailoring the morphology and properties of poly(lactic acid)/poly(ethylene)-co-(vinyl acetate)/starch blends via reactive compatibilization. *Polymer International*, v. 61, n. 8, p. 1284–1293, 4 ago. 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pi.4204>>. Acesso em: 13 jul. 2014.

MACARIE, L.; ILIA, G. Influence of pigment properties on UV-curing efficiency. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, n. 1, p. 247–252, 5 abr. 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.25563>>. Acesso em: 13 jun. 2014.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. DO R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratório diferencial. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (Org.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. p. 229–261.

MANO, E. B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda., 1991. p. 197

MANZUR, A.; LIM-N-GONZ-LEZ, M.; FAVELA-TORRES, E. Biodegradation of physicochemically treated LDPE by a consortium of filamentous fungi. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, n. 1, p. 265–271, 5 abr. 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.13644>>. Acesso em: 6 jul. 2014.

MATHEW, W. R.; GROSSMAN, R. F. Colorants for vinyl. In: GROSSMAN, R. F. (Org.). *Handbook of Vinyl Formulating*. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2008. p. 135–150.

MATOS, J. DO R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica - termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (Org.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. p. 209–228.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behavior. *International Journal of Plastics Technology*, v. 13, n. 2, p. 163–185, 9 fev. 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12588-009-0013-3>>. Acesso em: 2 maio 2014.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001. p. 697

MORAWIEC, J. *et al.* Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 41, n. 5, p. 1115–1122, maio 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305704004288>>. Acesso em: 4 maio 2014.

MORRIS, J. E. *et al.* Polymer cure modeling for microelectronics applications. maio 2009, [S.l.]: IEEE, maio 2009. p. 1–6. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5206929>>. Acesso em: 15 fev. 2014.

MOTTA, O. *et al.* Utilization of chemically oxidized polystyrene as co-substrate by filamentous fungi. *International journal of hygiene and environmental health*, v. 212, n. 1, p. 61–6, jan. 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18222723>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

MUNARO, M. *Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico*. 2007. Universidade Federal do Paraná, 2007. Disponível em: <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/12118/tese_marilda.pdf?sequence=1>.

MUNHOZ, M. DE M. L.; BARDI, M. A. G.; MACHADO, L. D. B. Avaliação de formulações de revestimentos poliméricos curáveis por radiação ultravioleta/feixe de elétrons e seus componentes por análise térmica. 2011, Campos do Jordão: ABPol, 2011. p. 4419–4424. Disponível em: <<http://www.ipen.br/biblioteca/2011/eventos/18010>>.

MUNIYASAMY, S. *et al.* Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 812–819, maio 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669012005018>>. Acesso em: 2 jun. 2014.

NAGAI, N.; MATSUNOBE, T.; IMAI, T. Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 88, n. 2, p. 224–233, maio 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004003672>>. Acesso em: 21 mar. 2014.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 8, n. 3, p. 199–216, 28 jul. 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10311-010-0297-8>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

NAIME, R. PANORAMA DA GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NO VALE DO PARANHAMA E PESQUISA SOBRE USO DE INSTRUMENTOS LEGAIS. *Revista Brasileira de Estudos de Segurança Pública*, v. 2, n. 2, p. 1 – 14, 2009. Disponível em: <<http://revista.ssp.gov.br/index.php/rebsp/article/view/98/0>>.

NARAYAN, R.; STAGNER, J.; ALVES, V. D. *Biodegradable thermoplasticized starch-polyester reactive blends for thermoforming applications*. . EUA: World Intellectual Property Organization. , 2009

NASEF, M. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Progress in Polymer Science*, v. 29, n. 6, p. 499–561, jun. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670004000048>>. Acesso em: 23 jan. 2014.

NAYAK, S. K. Biodegradable PBAT/Starch Nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 49, n. 14, p. 1406–1418, 23 nov. 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602559.2010.496397>>. Acesso em: 2 maio 2014.

NEBIOGLU, A.; SOUCEK, M. D. Optimization of UV curable acrylated polyester-polyurethane/polysiloxane ceramer coatings using a response surface methodology. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 3, n. 1, p. 61–68, jan. 2006. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11998-006-0006-5>>. Acesso em: 5 mar. 2014.

NEOH, K. G.; KANG, E. T. Combating bacterial colonization on metals via polymer coatings: relevance to marine and medical applications. *ACS applied materials & interfaces*, v. 3, n. 8, p. 2808–19, ago. 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21732600>>. Acesso em: 7 jul. 2014.

Nicron(R) 674. . Centennial, CO: [s.n.], 2004.

NORADOUN, C. E.; CHENG, I. F. EDTA Degradation Induced by Oxygen Activation in a Zerovalent Iron/Air/Water System. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 18, p. 7158–7163, set. 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es050137v>>. Acesso em: 27 mar. 2014.

OJEDA, T. F. M. *et al.* Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 6, p. 965–970, jun. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009000809>>. Acesso em: 21 mar. 2014.

OLIANI, W. L. *Estudo do Comportamento de HMS-PP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) sob Condições de Degradação Ambiental e Acelerada*. 2008. Universidade de São Paulo, 2008. Disponível em: <<file:///C:/Users/Bardi/Downloads/WashingtonLuizOliani.pdf>>.

OLIVEIRA, J. R. G. DE *et al.* Fungos micorrízicos arbusculares e rizobactérias promotoras de crescimento na aclimatização de *Zingiber spectabile*. *Bragantia*, v. 69, n. 3, p. 687–694, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/brag/v69n3/21.pdf>>.

ORR, I. G.; HADAR, Y.; SIVAN, A. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 65, n. 1, p. 97–104, jul. 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15221232>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

OYAMA, H. T. *et al.* Water-disintegrative and biodegradable blends containing poly(L-lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 49, n. 5, p. 342–354, 1 mar. 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/polb.22193>>. Acesso em: 13 jul. 2014.

OZAWA, M. *et al.* Continuously Growing Spiral Carbon Nanoparticles as the Intermediates in the Formation of Fullerenes and Nanooxions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 29, p. 7135–7138, jul. 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp025639z>>. Acesso em: 26 jul. 2014.

PAREJO CALVO, W. A. *et al.* Electron beam accelerators—trends in radiation processing technology for industrial and environmental applications in Latin America and the Caribbean. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 8, p. 1276–1281, ago. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X12000795>>. Acesso em: 20 jul. 2014.

PARK, J.-H.; ALLEN, M. G.; PRAUSNITZ, M. R. Biodegradable polymer microneedles: fabrication, mechanics and transdermal drug delivery. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society*, v. 104, n. 1, p. 51–66, 5 maio 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18765162>>. Acesso em: 27 mar. 2014.

PARK, Y.-J. *et al.* UV- and thermal-curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 29, n. 7, p. 710–717, out. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749609000207>>. Acesso em: 7 jun. 2014.

PENG, Z.; KONG, L. X. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n. 6, p. 1061–1071, jun. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391007000705>>. Acesso em: 27 mar. 2014.

Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008. . Rio de Janeiro: [s.n.], 2008. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf><http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>.

PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Shrewsbury: Rapra Technology, 2005. p. 306

PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, n. 3, p. 445–453, dez. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004002058>>. Acesso em: 2 jul. 2014.

PISTOR, V.; CHIESA, A.; ZATTERA, A. J. Estudo do reprocessamento de polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado do processamento de extrusão de filmes tubulares. *Polímeros*, v. 20, n. 4, p. 269–274, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282010000400007&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 4 maio 2014.

PLOEGER, R.; MUSSO, S.; CHIANTORE, O. Contact angle measurements to determine the rate of surface oxidation of artists' alkyd paints during accelerated photo-ageing. *Progress in Organic Coatings*, v. 65, n. 1, p. 77–83, abr. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944008002592>>. Acesso em: 19 jul. 2014.

Polietileno de Baixa Densidade EB-853/72. . São Paulo: [s.n.], 2007. Disponível em: <<http://www.nutecamerica.com/contenido/files/LDPEUGENERALEB85372.pdf>>.

PRAMILA, R.; RAMESH, K. V. Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by fungi isolated from marine water– a SEM analysis. *African Journal of Microbiology Research*, v. 5, n. 28, 30 nov. 2011. Disponível em: <http://www.academicjournals.org/ajmr/abstracts/abstracts/abstract_2011/30Nov/Pramila_and_Ramesh.htm>. Acesso em: 21 jul. 2014.

Printex(R) 45 powder. . Essen: [s.n.], 2008.

Pure Silicone Fluid 100,000 cSt. . Bensalem, PA: [s.n.], 2009.

QIAN, X. *et al.* Combustion and Thermal Degradation Mechanism of a Novel Intumescent Flame Retardant for Epoxy Acrylate Containing Phosphorus and Nitrogen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 4, p. 1881–1892, 16 fev. 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie102196k>>. Acesso em: 13 nov. 2013.

RADTECH'S TECHNICAL COMMITTEE. UV/EB Technology: A Way to Reduce Greenhouse Gas Emissions. *RadTech Report*, p. 12–13, 2005. Disponível em: <<http://72.52.184.8/~radtecho/pdfs/awaytoreducegreenhousegas.pdf>>.

RAMIS, X. *et al.* Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability. *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, n. 3, p. 483–491, dez. 2004. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004002101>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

RELA, P. R. *Cura por feixe de elétrons (EB)*. Disponível em: <<http://atbcr.com.br/artigos/curaporfeixedeeletrons.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2014.

REN, J. *et al.* Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, v. 77, n. 3, p. 576–582, jul. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861709000654>>. Acesso em: 14 jun. 2014.

RIETI, S. *et al.* SNOM and AFM microscopy techniques to study the effect of non-ionizing radiation on the morphological and biochemical properties of human keratinocytes cell line (HaCaT). *Journal of Microscopy*, v. 213, n. 1, p. 20–28, jan. 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2818.2004.01279.x>>. Acesso em: 13 fev. 2014.

ROSA, D. S. *et al.* Role of polyethylene-graft-glycidyl methacrylate compatibilizer on the biodegradation of poly(◈◈-caprolactone)/cellulose acetate blends. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 20, n. 12, p. 863–870, dez. 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pat.1302>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; BARDI, M. A. G. Evaluation of thermal, mechanical and morphological properties of PCL/CA and PCL/CA/PE-g-GMA blends. *Polymer Testing*, v. 26, n. 2, p. 209–215, abr. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941806001899>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

ROY, P. K. *et al.* Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 10, p. 1917–1922, out. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008002012>>. Acesso em: 21 jul. 2014.

ROY, P. K. *et al.* Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n. 6, p. 1151–1160, jun. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391007000183>>. Acesso em: 21 jul. 2014.

RUIZ, C. S. *et al.* Characterization of a clear coating cured by UV/EB radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 63, n. 3-6, p. 481–483, mar. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X01005928>>. Acesso em: 13 jun. 2014.

RUIZ, C. S. B. *et al.* Cure Degree Estimation of Photocurable Coatings by DSC and Differential Photocalorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 67, n. 2, p.

335–341, 2002. Disponível em:

<<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1013914813678>>.

RUIZ, C. S. B.; MACHADO, L. D. B. Accelerated weathering of UV/EB curable clearcoats. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 236, n. 1-4, p. 599–605, jul. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X05005628>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

RYDHOLM, A. E.; BOWMAN, C. N.; ANSETH, K. S. Degradable thiol-acrylate photopolymers: polymerization and degradation behavior of an in situ forming biomaterial. *Biomaterials*, v. 26, n. 22, p. 4495–506, ago. 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15722118>>. Acesso em: 24 mar. 2014.

SAHA, S. *et al.* Enhancing exterior durability of jack pine by photo-stabilization of acrylic polyurethane coating using bark extract. Part 1: Effect of UV on color change and ATR–FT-IR analysis. *Progress in Organic Coatings*, v. 70, n. 4, p. 376–382, abr. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944010003413>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

SALLEH, N. G. N. *et al.* Effect of UV/EB radiation dosages on the properties of nanocomposite coatings. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 80, n. 2, p. 136–141, 2011.

SALMORIA, G. V. *et al.* Stereolithography Somos 7110 photosensitive resin: study of curing kinetic and thermal degradation. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 168, n. 1, p. 164–171, set. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013604013093>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

SANTOS ROSA, D. *et al.* Influence of thermoplastic starch plasticized with biodiesel glycerol on thermal properties of pp blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, n. 2, p. 565–570, 23 jun. 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-009-0120-6>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

SCHERZER, T. *et al.* In-line monitoring of the conversion in photopolymerized acrylate coatings on polymer foils using NIR spectroscopy. *Polymer*, v. 46, n. 18, p. 7072–7081, ago. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105007603>>. Acesso em: 17 jun. 2014.

SHAH, A. A. *et al.* Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology advances*, v. 26, n. 3, p. 246–65, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18337047>>. Acesso em: 19 mar. 2014.

SHENOY, R.; BOWMAN, C. N. Mechanism and Implementation of Oxygen Inhibition Suppression in Photopolymerizations by Competitive Photoactivation of a Singlet Oxygen

Sensitizer. *Macromolecules*, v. 43, n. 19, p. 7964–7970, 12 out. 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma1012682>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

SHYICHUK, A. V. *et al.* Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene–propylene copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 88, n. 3, p. 415–419, jun. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004004033>>. Acesso em: 26 jul. 2014.

SIGNORI, F.; COLTELLI, M.-B.; BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 1, p. 74–82, jan. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008003194>>. Acesso em: 13 jul. 2014.

SLINEY, D. *et al.* Adjustment of guidelines for exposure of the eye to optical radiation from ocular instruments: statement from a task group of the International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection (ICNIRP). *Applied optics*, v. 44, n. 11, p. 2162–76, 10 abr. 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15835362>>. Acesso em: 13 fev. 2014.

SOH, M. S.; YAP, A. U. J. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *Journal of dentistry*, v. 32, n. 4, p. 321–6, maio 2004. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5206929>>. Acesso em: 26 jan. 2014.

Solutions for Digital Printing: product selection guide. . Wyandotte, MI: [s.n.], 2011.

SOROKIN, A. *et al.* Photoelectric Effect at Ultrahigh Intensities. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 21, p. 213002, nov. 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.213002>>. Acesso em: 13 fev. 2014.

SPITZ, D. R. *et al.* Metabolic oxidation/reduction reactions and cellular responses to ionizing radiation: a unifying concept in stress response biology. *Cancer metastasis reviews*, v. 23, n. 3-4, p. 311–22, [S.d.]. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15197331>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

STAGNER, J. A.; ALVES, V. D.; NARAYAN, R. Application and performance of maleated thermoplastic starch-poly(butylene adipate- co -terephthalate) blends for films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 126, n. S1, p. E135–E142, 25 out. 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.34876>>. Acesso em: 6 jul. 2014.

Standard Practice for Calculating Property Retention Index of Plastics. . West Conshohocken: [s.n.], 2011.

Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates. . West Conshohocken: [s.n.], 2011.

Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics. . West Conshohocken: [s.n.], 2009.

Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, incorporating thermophilic temperatures. . West Conshohocken: [s.n.], 2011.

Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics. . West Conshohocken: [s.n.], 2008.

SUDHAKAR, M. *et al.* Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 61, n. 3, p. 203–213, abr. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0964830507001151>>. Acesso em: 2 jun. 2014.

SWAIN, S.; RAO, K.; NAYAK, P. Biodegradable polymers: IV. Spectral, thermal, and mechanical properties of cross-linked soy protein concentrate. *Polymer International*, v. 54, n. 5, p. 739–743, maio 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pi.1735>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

TEJKL, M. *et al.* Inhibition of premature polymerization of cationically polymerizable low viscosity systems. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, n. 1, p. 215–220, maio 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944011004139>>. Acesso em: 3 abr. 2014.

Terrestrial Plant Test: Seedling emergence and seedling growth test. . Paris: [s.n.], 2006. Disponível em: <<http://www.oecd.org/chemicalsafety/testing/33653757.pdf>>.

THOMAS, S.; STEPHEN, R. (Org.). *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications*. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2009. p. 896 Disponível em: <<http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470823453.html>>.

TMPTA. . Woodland Park, NJ: [s.n.], 2009.

TRPGDA. . Woodland Park, NJ: [s.n.], 2010.

UREN, N. C. Cobalt and Manganese. In: ALLOWAY, B. J. (Org.). *Heavy metals in soils*. 3. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. p. 335–365. Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-4470-7_12>.

VASILAKOS, S. P.; TARANTILI, P. A. The effect of pigments on the stability of silicone/montmorillonite prosthetic nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, n. 5, p. 2659–2667, 5 dez. 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.32599>>. Acesso em: 7 jun. 2014.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 27, n. 18, p. 1515–1532, 22 set. 2006. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/marc.200600404>>. Acesso em: 20 fev. 2014.

WAN, T. *et al.* Preparation of epoxy-silica-acrylate hybrid coatings. *Polymer Bulletin*, v. 59, n. 6, p. 749–758, 24 ago. 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00289-007-0816-3>>. Acesso em: 18 jul. 2014.

WANG, Y.-W. *et al.* Biodegradation studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, n. 2, p. 815–821, ago. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004000825>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

WANG, Y.-Y.; HSIEH, T.-E. Effect of UV Curing on Electrical Properties of a UV-Curableco-Polyacrylate/Silica Nanocomposite as a Transparent Encapsulation Resin for Device Packaging. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 208, n. 22, p. 2396–2402, 20 nov. 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/macp.200700229>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

WENG, Y.-X. *et al.* Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing*, v. 32, n. 5, p. 918–926, ago. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941813000962>>. Acesso em: 6 jul. 2014.

WILES, D. M.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 7, p. 1581–1592, jul. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005004295>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

WINDECKER, S. *et al.* Biolimus-eluting stent with biodegradable polymer versus sirolimus-eluting stent with durable polymer for coronary revascularisation (LEADERS): a randomised non-inferiority trial. *Lancet*, v. 372, n. 9644, p. 1163–73, 27 set. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18765162>>. Acesso em: 27 mar. 2014.

WOCHNOWSKI, C.; SHAMS ELDIN, M. A.; METEV, S. UV-laser-assisted degradation of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, n. 2, p. 252–264, ago. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004003672>>. Acesso em: 21 mar. 2014.

YE, G. *et al.* Kinetic investigation of photopolymerization initiated by oligomeric photolabile base. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 112, n. 3, p. 1499–1506, 17 out. 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-012-2698-3>>. Acesso em: 26 jul. 2014.

YE, G. *et al.* Synthesis and characterization of oligomers containing the α -aminoalkylphenone chromophore as oligomeric photoinitiator. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, n. 6, p. 3417–3424, 15 mar. 2006. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.22956>>. Acesso em: 5 abr. 2014.

ZHAO, H.; LI, R. K. Y. A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites. *Polymer*, v. 47, n. 9, p. 3207–3217, abr. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238610600262X>>. Acesso em: 5 jun. 2014.

ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: syntheses, properties, and application of organic dyes and pigments*. 3. ed. Zürich & Weinheim: VHCA & WILEY-VCH GmbH Co., 2003. p. 637