AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE SÃO PAULO

**Estudo da Irradiação do Polipropileno para Possibilitar o Controle de sua
Degradação Ambiental**

Rebeca da Silva Grecco Romano

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientador:

Prof. Dr. Ademar Benévolo Lugão

São Paulo

2017

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade São Paulo

**Estudo da Irradiação do Polipropileno para Possibilitar o Controle de sua
Degradação Ambiental**

Rebeca da Silva Grecco Romano

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientador:

Prof. Dr. Ademar Benévolo Lugão

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2017

Tudo posso naquele que me fortalece.

Filipenses 4:13

*Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós
mesmos.*

Friedrich Nietzsche

Aos meus pais, Roselene Grecco e Reinaldo Grecco, ao meu irmão Enrico Grecco pela formação e incentivo. Ao meu amado esposo Júlio César Romano, pelo apoio incondicional.

Agradecimentos

A Deus, pela saúde, força e tudo o mais que Ele me concedeu.

Ao Dr. Ademar Benévolo Lugão, pela orientação, apoio e incentivo à realização deste trabalho.

Ao Dr. Washington Luiz Oliani, pelo apoio científico, técnico e acompanhamento dia a dia para realização deste trabalho.

A Dra. Duclerc Fernandes Parra pelo apoio científico a este trabalho.

A Braskem, pela doação das amostras de polipropileno.

A Res Brasil Ltda., pela doação do aditivo pró-degradante.

A Faculdade Presbiteriana Mackenzie, pela injeção das amostras.

A todos os amigos do CQMA-IPEN.

Ao colega Eleosmar Gasparin, IPEN-CQMA, Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente, pelos ensaios de análise térmica.

Ao Dr. Pablo Vasquez, Centro de Tecnologia das Irradiações, pela irradiação das amostras. Ao M.e. Djalma B. Dias pelos ensaios de tração – CTR – IPEN.

Ao Me. Marco Antônio Scapin, Centro de Lasers e Aplicações – CLA – IPEN, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos colaboradores Celso Vieira de Moraes e Nildemar Aparecido Messias Ferreira, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Dr. Almir de Oliveira Neto e ao colega Eric Hossein Fontes, Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, pelos ensaios de FTIR.

A CAPES pela bolsa concedida.

Estudo da irradiação do polipropileno para possibilitar o controle de sua degradação ambiental

REBECA DA SILVA GRECCO ROMANO

RESUMO

O PP é descartado em grande quantidade no meio ambiente, tendo em vista seu consumo muito elevado derivado de suas excelentes propriedades químicas e físicas, boa processabilidade e baixo custo. As radiações ionizantes, não ionizantes (UV e infravermelho), bem como o oxigênio e os poluentes podem causar a degradação do polipropileno (PP). A exposição à radiação ionizante pode causar na molécula de PP cisão de cadeia principal, reticulação e peroxidação (na presença de ar) entre outras. Este estudo tem como objetivo, o desenvolvimento de um PP oxidegradável por meio do controle da degradação induzida por radiação ionizante. As amostras foram processadas por injeção e expostas ao envelhecimento natural durante 180 dias e ao envelhecimento acelerado em estufa á 100°C por 192 dias e depois caracterizadas por avaliação visual, ensaios mecânicos, FTIR, SEM, DSC, TGA e DRX. As amostras de PP Grão 20 kGy, após o envelhecimento natural, apresentaram maior oxidação com presença de fissuras superficiais mais intensamente do que o PP d2w®. A resistência a tração do PP irradiado foi superior ao PP d2w® e os resultados do alongamento na ruptura mostraram uma diminuição intensa se compararmos o PP irradiado e o PP d2w® com o PP. Após a exposição natural espécies os índices de vinila e carbonila aumentaram ligeiramente devido as reações *Norrish*. O grupo carbonila promove uma oxidação contínua, junto à superfície fazendo com que o polímero diminua sua massa molar. O efeito da degradação natural foi evidente na ordem PP Grão 20 kGy > PP Grão 12,5 kGy = PP d2w® > PP. Por conseguinte, este conceito pode ser utilizado para produzir um PP com propriedades oxi-degradáveis de uma forma controlável.

Palavras-chave: Polipropileno, Irradiação Gama, Envelhecimento Natural, Pró-degradante.

Study of polypropylene irradiation to ensure the control of its environmental degradation

REBECA DA SILVA GRECCO ROMANO

ABSTRACT

UV light, heat, and pollutants can interact with Polypropylene (PP) molecules, mainly with the tertiary carbon producing free radicals which can react with oxygen producing changes in its properties. PP has outstanding chemical and physical properties and a good processability at very low market price. In addition, PP is extensively used for manufacturing various kinds of products, however due to its large-scale consumption a lot of waste is generated at the end of their life cycle to the environment with low rate degradation. Controlled degradation of PP can be achieved by exposing the polymers to well defined parameters, such as absorbed dose, intemperies, oxygen, etc. In this study, structural changes in PP macro-molecule are created upon exposure to ionizing radiation such as: main chain scission, crosslinking and peroxidation (in presence of air). This study has the objective of comparing the environmental and accelerated exposures of PP neat, PP irradiated with 12,5 kGy and 20 kGy and the incorporation of the commercial pro-degradant d₂w®. Dumbbell samples were manufactured by injection molding and exposed to the environment during 180 days and to accelerated aging to 192 days. The samples were characterized by Mechanical Testing, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (DRX) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The samples previously irradiated, PP 20 kGy, after environmental aging showed higher oxidation and presence of surface cracks than the PP d₂w® and PP neat. They also showed presence of carbonyl groups, decreases in elongation at break, increase in Strength Modulus and decrease of melting temperature corroborating with degradation.

Keywords: Polypropylene, Gamma Irradiation, Environmental aging, pro-degradant.

SUMÁRIO

1. Introdução	01
2. Objetivo	04
3. Revisão Bibliográfica	05
3.1. Polímeros	04
3.2. Radiação Ionizante	09
3.3. Degradação via Radiação de Alta Energia	10
3.4. Irradiação por Raios Gama	11
3.5. Tipos de Degradação	16
3.6. Antioxidantes	28
3.7. Pró-degradantes	30
4. Materiais e Métodos	34
5. Caracterização das Amostras	39
6. Resultados e Discussões	42
6.1 Envelhecimento Natural PP Esferas	42
6.1.1 Análise Termogravimétrica	42
6.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial e Difração de Raio-X	43
6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	47
6.1.4 Espectroscopia no Infravermelho	49
6.1.5 Ensaio Mecânicos	54
6.2 Envelhecimento Natural PP Grãos	55
6.2.1 Análise Termogravimétrica	55
6.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	57
6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	60
6.2.4 Espectroscopia no Infravermelho	62
6.2.5 Ensaio Mecânicos	68
6.3 Envelhecimento Acelerado PP Esferas	71
6.3.1 Análise Termogravimétrica	71
6.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	72
6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	73
6.3.4 Espectroscopia no Infravermelho	75
6.3.5 Ensaio Mecânicos	77
6.4 Envelhecimento Acelerado PP Grão	79
6.4.1 Análise Termogravimétrica	79
6.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	80
6.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	82
6.4.4 Espectroscopia no Infravermelho	84
6.4.5 Ensaio Mecânicos	86
7. Conclusão	90
8. Referências Bibliográficas	92

ÍNDICE DE FUGURAS

FIGURA 1 – Configurações do polipropileno: a) isotática, b) sindiotática, c) atática	07
FIGURA 2 – Representação esquemática de um esferulito	07
FIGURA 3 – Radicais presentes na irradiação do PP: a) alquila, b) alila, c) polienila	12
FIGURA 4 - Mecanismo que representa a reticulação e cisão- β em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário R=H e carbono terciário R= CH ₃ , C ₆ H ₅ ou cadeias alquílicas)	19
FIGURA 5 - Equações representando o processo de auto oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e P• um macroradical alquila	21
FIGURA 6 - Mecanismo que representa a reação de degradação do PP pela ação do oxigênio e luz UV	23
FIGURA 7 - Reações fotoquímicas de Norrish I e Norrish II em grupos carbonila e em cadeias laterais	23
FIGURA 8 - Reações fotoquímicas Norrish I e Norrish II na cadeia principal	24
FIGURA 9 - Reação fotoquímica de Norrish III	25
FIGURA 10 - Reações referentes ao mecanismo de Habber-Weis	32
FIGURA 11 - Organograma da metodologia utilizada neste estudo	35
FIGURA 12 - Amostras do tipo “gravatas” montadas em um aparato para ensaio de envelhecimento natural durante 180 dias no período de maio a outubro de 2016	36
FIGURA 13 - Média da Temperatura mensal (A), Média da Umidade Relativa do Ar mensal (B) e Média Radiação Solar Total mensal (C), durante os 180 dias de envelhecimento natural no período de maio a outubro de 2015. (IAG –USP,2016)	37
FIGURA 14 - Amostras dispostas dentro da estufa a 100°C com circulação de ar	38

FIGURA 15 - Curvas de DSC de amostras retiradas de corpos de prova no formato gravatas de PP Esfera expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 dias (B).....	43
FIGURA 16 - Curvas de DSC de amostras retiradas de corpos de prova no formato gravatas de PP Esferas irradiadas com dose de 12,5 kGy expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 dias (B).....	44
FIGURA 17 - Curvas de DSC de amostras retiradas de corpos de prova no formato gravatas de PP Esferas irradiadas com dose de 20 kGy expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 dias (B).....	44
FIGURA 18 - Difração de Raio-X para o PP e PP irradiado ambos expostos ao envelhecimento natural por 90 dias.....	47
FIGURA 19 - Micrografias escala de 50µm (até 90 dias) de amostras de PP Esfera, e PP Esfera 12,5 kGy, expostas ao envelhecimento natural.....	48
FIGURA 20 - Micrografias escala de 50µm (até 90 dias) de amostras de PP Esfera 20 kGy, expostas ao envelhecimento natural.....	49
FIGURA 21 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Esfera após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B)	50
FIGURA 22 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Esfera 12,5 kGy após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B)	51
FIGURA 23 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Esferas 20 kGy após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B) e Índice de Vinila (C).....	52
FIGURA 24 - Índice de Vinila referente as amostras de PP Esfera, e PP Esfera 20 kGy, até 90 dias envelhecimento natural.....	53
FIGURA 25 - Resultados da resistência a tração (A) e do alongamento na ruptura (B) para o PP Esfera, PP Esfera 12,5 kGy e PP Esfera 20 kGy após envelhecimento natural por 180 dias.....	54
FIGURA 26 - Resultado do Módulo de Tração para o PP Esfera, PP Esfera 12,5 kGy e PP Esfera 20 kGy após envelhecimento natural por 180 dias.....	54

FIGURA 27 - Curvas de DSC de amostras de PP Grão expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 (B)	57
FIGURA 28 - Curvas de DSC de amostras de PP Grão 12,5 kGy expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 (B).....	57
FIGURA 29 - Curvas DSC de amostras de PP Grão 20 kGy expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 (B).....	58
FIGURA 30 - Curvas de DSC de amostras de PP Grão d2w® expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 (B).....	58
FIGURA 31 - Micrografias escala 200µm após envelhecimento natural por 180 dias com exceção do PP Grão e PP Grão 20kGy até 90 dias com escala de 50µm	61
FIGURA 32 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B)	63
FIGURA 33 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão 12,5 kGy após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B).....	64
FIGURA 34 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão 20 kGy após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B)	65
FIGURA 35 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão d2w® após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B).....	66
FIGURA 36 - Índice de carbonila das amostras PP Grão, PP Grão 90 dias, PPd2w® 90 dias PP Grão 12,5 kGy e 20 kGy com 90 dias de exposição ao envelhecimento natural	67
FIGURA 37 - Resultados da resistência a tração (A) e do alongamento na ruptura (B) para o PP Grão, PP Grão 12,5 kGy, PP Grão 20 kGy e PP d2w® após envelhecimento natural por 180 dias.....	69
FIGURA 38 - Resultado do Módulo de Tração para o PP Grão, PP Grão12,5 kGy, PP Grão20 kGy e PP d2w® após envelhecimento natural por 180 dias.....	70

FIGURA 39 - Curvas de DSC de amostras de PP Esferas (A), PP Esferas 12,5 kGy (B) e PP Esferas 20 kGy (C) expostas ao envelhecimento natural por 24 dias.....	72
FIGURA 40 - Microscopia eletrônica de varredura em amostras expostas ao envelhecimento acelerado por 24 dias, escala 200 µm, para amostras de PP Esferas e PP Esferas 12,5 kGy e PP Esferas 20 kGy	74
FIGURA 41 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Esfera (A), PP Esfera 12,5 kGy (B), PP Esfera 20 kGy (C) após envelhecimento acelerado em estufa por 24 dias.....	76
FIGURA 42 - Resultados da resistência a tração (A), do alongamento na ruptura (B) e do Modulo de Tração (C), para o PP Esfera, PP Esfera 12,5 kGy, PP Esfera 20 kGy após envelhecimento acelerado por 6 dias.....	78
FIGURA 43 - Curvas de DSC de amostras de PP Grão (A), PP Grão 12,5 kGy (B), PP Grão 20 kGy (C) e PPd2w (D) expostos ao envelhecimento acelerado.....	80
FIGURA 44 - Microscopia eletrônica de varredura em amostras expostas ao envelhecimento acelerado por 24 dias, escala 200 µm para amostras de PP d2w®	82
FIGURA 45 - Microscopia eletrônica de varredura em amostras expostas ao envelhecimento acelerado por 192 dias, escala 200 µm para amostras de PP Grão, PP Grão 12,5 kGy e PP Grão 20 kGy.....	83
FIGURA 46 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão (A), PP Grão 12,5 kGy (B) após envelhecimento acelerado.....	84
FIGURA 47 - Espectros no infravermelho de amostras PP Grão 20 kGy (A) e PP d2w® (B), após envelhecimento acelerado.....	85
FIGURA 48 - Resistência a Tração (A), do alongamento na ruptura (B) e Modulo de Tração (C), para o PP Grão, PP Grão 12,5 kGy, PP Grão 20 kGy e PP d2w® após envelhecimento acelerado por 144 dias	87

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Valores da temperatura inicial de decomposição (<i>Tonset</i>) em amostras de PP Esferas expostas ao envelhecimento natural até 180 dias	42
TABELA 2 - Valores da cristalinidade obtidos na análise de DSC em amostras expostas ao envelhecimento natural a partir de PP Esferas	44
TABELA 3 - Posição de pico, Intensidade, meia largura e área sob curvas de amostras de PP Esferas com e sem irradiação.....	47
TABELA 4 - Valores da temperatura inicial de decomposição (<i>Tonset</i>) em amostras de PP Grãos expostas ao envelhecimento natural.....	53
TABELA 5 - Valores obtidos na análise de DSC em amostra sob envelhecimento natural partir de PP Grão.....	59
TABELA 6 - Valores da temperatura inicial de decomposição (<i>Tonset</i>) em amostras de PP Esferas expostas ao envelhecimento acelerado por 24 dias	71
TABELA 7 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras a partir de PP Esferas, PP Esferas 12,5 kGy e PP Esferas 20 kGy expostas ao envelhecimento acelerado	73
TABELA 8 - Valores da temperatura inicial de decomposição (<i>Tonset</i>) em amostras de PP Grãos, e PP Grãos 20 kGy expostas ao envelhecimento acelerado por 96 dias.....	79
TABELA 9 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras a partir de PP Grão	81

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Formação de espécies excitadas via da radiação de alta energia por raios gama	10
QUADRO 2 - Reação em cadeia do fenômeno da degradação	10

LISTA DE ABREVIATURAS

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

CQMA-IPEN – Centro de Química e Meio Ambiente

PP - Polipropileno

PE – Polietileno

HMSPP – *High Melt Strength Polypropylene*

kGy – kilo Gray

Min – minutos

UV- Ultravioleta

T_{onset} – Temperatura de início de decomposição

T_{m2} – Temperatura de fusão cristalina

X_c – cristalinidade

°C – grau Celsius

α – alfa

β – beta

γ – gama

d2w® - aditivo pró-degradante

D – dias

1 INTRODUÇÃO

Produtos fabricados a partir do plástico vêm sendo largamente utilizados desde meados dos anos 50 do século passado. O número de aplicações para esses produtos continuou a crescer enquanto a ciência produzia novas resinas e blendas que aprimoravam suas propriedades, assim como as tecnologias para o processamento dessas resinas em produtos. Algumas das características gerais dos plásticos que os tornam interessantes para a maioria dos usos comuns a que estão associados, incluindo embalagens, são a sua resistência, durabilidade, excelente barreira contra água e gases, resistência à maioria dos agentes químicos, excelente processabilidade e baixo custo. Essas propriedades fazem do plástico o material de escolha para várias aplicações, mas também são um problema ao final da vida útil desses produtos, especialmente o uso único em produtos como sacolas e outras formas de embalagem (KARIAN, 2003).

Segundo (MANRICH, 2005), o Polipropileno (PP) é uma resina termoplástica de grande aceitação no mercado devido a sua versatilidade e propriedade excepcionais derivadas de sua estrutura molecular. Possui propriedades como, boa processabilidade, ótima estabilidade dimensional, elevada resistência química e mecânica, é um ótimo isolante elétrico além de ser atóxico e possuir um baixo custo. Essas propriedades são adequadas para a maioria das aplicações comerciais, portanto é encontrado em abundância no mercado sendo considerada como uma **commodity**.

Apesar de suas vantagens, as consequências em relação ao seu descarte não podem ser ignoradas, pois os polímeros necessitam de um longo período para a sua decomposição e quando descartados de forma inadequada, podem resultar em efeitos danosos ao meio ambiente e à saúde humana.

As embalagens plásticas são utilizadas para transporte e acondicionamento de vários tipos de produtos nos supermercados e demais estabelecimentos comerciais. As embalagens plásticas constituem um dos principais responsáveis para o aumento da poluição devido ao seu consumo exacerbado e descarte indevido, causando diversos danos, tais como entupimento dos esgotos e reservatórios.

Várias alternativas vêm sendo avaliadas para minimizar a quantidade de materiais poliméricos desperdiçados e descartados. Uma delas é a utilização dos polímeros que degradam mais rapidamente.

Segundo (CANEVAROLO, 2007), degradação é o conjunto de reações que envolvem quebra de ligações primárias de cadeia principal do polímero e formação de outras, com mudanças da estrutura química e redução da massa molar. Isto é uma alteração química que normalmente implica em mudanças nas propriedades físico-químicas.

Os polímeros são sempre suscetíveis às reações de degradação oxidativa, geralmente a degradação ocorre durante a estocagem, transporte, na transformação em produtos e continuamente ao longo de sua vida útil. Neste contexto existem técnicas que aceleram o processo de degradação de polímeros dentre as quais se destaca a degradação por meio de radiação ionizante. As transformações estruturais, tipicamente cisão de cadeia e reticulação, induzidas pela radiação ionizante, causam mudanças nas propriedades físicas dos materiais irradiados. Ainda que as reações de degradação do tipo reticulação ou de cisão de cadeia ocorram simultaneamente durante a irradiação do polímero, um destes processos é geralmente predominante, dependendo da estrutura química do polímero, da dose, da taxa de dose e tipo de radiação e das condições do meio (pressão e temperatura) nas quais o material é irradiado (BILLINGHAM e CALVERT, 1983).

Os tipos de radiação ionizantes mais empregados em processos industriais são a radiação gama, proveniente de fontes radioisotópicas, e feixe de elétrons de alta energia proveniente de aceleradores (BOLT, 1991).

Os chamados plásticos oxibiodegradáveis, que são compostos de termoplásticos baseados nas poliolefinas comerciais usuais (polietileno, polipropileno ou poliestireno) contendo aditivos à base de compostos de metais de transição (catalisadores) que aceleram a sua degradação oxidativa em determinadas condições específicas de temperatura, umidade e/ou presença de luz. Eles promovem a formação de grupos oxigenados que viabilizam a metabolização pelos microrganismos. Uma outra alternativa são os polímeros biodegradáveis, fenômeno que ocorre quando o polímero é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos (bactérias, fungos ou

algas) existente no meio ambiente onde o material vai ser degradado. Para que essa colônia de microrganismos cresça usando o material como nutriente é necessário que eles produzam as enzimas adequadas para quebrar alguma das ligações químicas da cadeia principal do polímero. Além disso, é necessário ter as condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio (KRZAN, et al., 2006; RUDNIK e BRIASSOULLIS, 2011).

As propriedades do PP atendem exigências de produção industrial dos mais diversos produtos domésticos e industriais com baixo custo e desempenho adequado. Nossa motivação é o desenvolvimento de um tipo (**grade**) de polipropileno de baixo custo que mantenha essas propriedades físicas e químicas usuais e possua degradação acelerada no meio ambiente. Portanto pode-se dizer que por meio do estudo da resistência ao intemperismo do PP irradiado desenvolveremos uma nova variedade de polipropileno, que conserva suas excepcionais propriedades físicas e químicas e tem como característica a degradação acelerada, fazendo com que os resíduos de polipropileno descartados no meio ambiente possam ser eliminados de rapidamente.

2 OBJETIVOS

Desenvolvimento de um PP oxidegradável por meio do controle da degradação induzida por radiação ionizante

Os objetivos específicos são:

- Comparação entre a radiação ionizante e o uso da presença de pró-degradantes nas propriedades do PP sujeito ao envelhecimento natural e térmico.
- Avaliar a degradação natural e térmica do polipropileno isostático (iPP) puro; do iPP com antioxidantes de processo e do iPP irradiado com radiação gama de dosagem de 12,5 kGy e 20 kGy.
- Possibilitar o controle da degradação do PP via radiação ionizante quando submetido a envelhecimento natural e térmico.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Polímeros

Uma vez que apresentam a mais variada gama de aplicações, os materiais poliméricos fazem parte dos materiais mais utilizados pela sociedade. Na antiguidade já eram usados polímeros naturais como amido, celulose, seda, entre outros e na segunda metade do século XX uma enorme quantidade de novos polímeros foi introduzida no mercado. Desde então o estudo, tanto dos polímeros naturais como dos sintéticos, tem se desenvolvido cada vez mais. Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e inter-moleculares. Possuem unidades químicas básicas (monômeros) interligadas por ligações covalentes que se repetem regularmente ao longo da cadeia. O número de meros da cadeia polimérica é denominado grau polimerização, sendo geralmente simbolizado por n ou GP (“Grau de Polimerização”). Os polímeros podem ser divididos em três classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (MANO e MENDES, 1999).

Segundo RABELLO (2000), a ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos é possível pela síntese de novos polímeros (com estrutura química diferenciada) e pela modificação de polímeros já existentes. Neste último caso, têm-se como exemplos os copolímeros, as misturas poliméricas (blendas), os compósitos e, principalmente, os aditivos. Os aditivos têm exercido uma função técnica importante neste desenvolvimento, desde a etapa de polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos polímeros originais. Através da escolha e dosagem adequada dos componentes, pode-se obter materiais poliméricos feitos sob medida (*tailor-made*) para aplicações específicas. Por exemplo, um mesmo polímero-base pode ser usado para fabricação de produtos diferentes como esquadrias para construção civil e luvas flexíveis.

MOORE (1996), mostrou que de fato que os aditivos permitem o uso de plásticos em aplicações onde, sem o uso dos mesmos, teriam reduzidas chances de sucesso; daí serem vistos hoje como componentes indispensáveis.

3.1.1 Polipropileno

Polipropileno (PP) é um dos plásticos convencionais de maior importância devido as suas propriedades intrínsecas, tais como a alta temperatura de fusão, alta resistência química e baixa densidade. É um material versátil, pois permite a produção de compósitos com altas quantidades de carga, agentes de reforço e outros materiais poliméricos. É um termoplástico semicristalino, produzido através da polimerização do monômero propeno usando um sistema catalítico estereo-específico que permite a obtenção de massas molares elevadas. O termo catalisador estereo-específico se refere à característica de controlar a configuração dos grupos reativos, no caso as metilas dos monômero propileno que formam nas cadeias poliméricas ordenadas (BRANDUP, 1999).

Todos os polímeros sintéticos consistem de um grupo de moléculas de mesma estrutura química, porém com diferentes tamanhos ou massa molares. Alguns polímeros como o PP, possuem uma ampla distribuição de massa molar. As práticas industriais analisam a massa molar em função da viscosidade do fundido, ou melhor, do índice de fluidez. Ele expressa a massa de polímeros extrudada em 10 minutos, com padrões de pressão e temperatura constante. A fluidez dos polímeros é inversamente proporcional à sua massa molar (CANEVAROLLO, 2007).

Além da massa molar, as características conformacionais e configuracionais são importantes, pois estas determinam as características morfológicas de um material.

Segundo MANRICH (2005), em relação a morfologia o PP é um polímero semicristalino que possui fases cristalina e amorfa. Os cristais são formados pelas cadeias de PP que dobram sobre si mesmas repetidas vezes formando um retículo ou célula cristalina. O polipropileno pode apresentar três tipos de configurações (isotático, sindiotático e atático), dependendo das posições relativas dos grupos metila laterais e estão exemplificados pela FIG.1. Existem condições de cristalinidade particularmente altas para o iPP (PP isotático) podendo atingir 60% ou mais do material.

FIGURA 1 - Configurações do polipropileno: (a) isotática (b) sindiotática (c) atática (Adaptado de MARK, 2007).

A cinética de cristalização, distribuição da massa molar, grau de orientação molecular, massa molar, presença de aditivos e o efeito de cisalhamento na indução de cristalização são fatores que influenciam na cristalinidade do iPP que varia em média de 30 a 65%.

O polímero semicristalino cristalizado a partir do estado fundido, comumente gera estruturas tridimensionais, denominadas esferulitos, com dimensões milimétricas, que são constituídos por vários conjuntos de fibrilas, com orientação radial em relação ao núcleo do esferulitos. As fibrilas de tamanho micrométrico são constituídas por conjuntos de lamelas cristalinas organizadas. As lamelas com aproximadamente 5 a 20nm de espessura são formadas por cadeias poliméricas dobradas. Este comportamento pode ser visto na FIG.2.

FIGURA 2 - Representação esquemática de um esferulito. (Adaptado de CALLISTER, 2008).

O PP possui uma estrutura de cristais predominantemente como forma- α e em menor proporção β e γ . A forma α apresenta uma conformação helicoidal de cadeia, que dobram sobre si mesmas para formar lamelas, formando uma estrutura condensada e é a mais comum no PP. A forma β em relação à fase α não obedece às regras da cristalografia clássica que postula a equivalência estrutural ou simetria e comumente é encontrada na literatura como unidade celular hexagonal. Na análise de DSC o iPP pode apresentar 2 picos de fusão: um em torno de 152°C, relacionada à fase β e outro em torno de 167°C relacionado à estrutura cristalina α . (MOORE, 1996; MINARDI et al., 1997; LOTZ et al., 1996)

O PP pertence à classe dos polímeros chamados poliolefinicos, dos quais os polietilenos foram os primeiros a serem produzidos, por meio do processo catalítico desenvolvido por Karl Ziegler. Em 1954 o professor Giulio Natta adaptou-o para a polimerização do propeno em massa, obtendo um polímero rígido, com temperatura de amolecimento de 170°C e densidade de 0,905 g.cm⁻³. Esse processo ficou conhecido como polimerização estereoespecífica (MACHADO e PINTO, 2011).

O polipropileno isotático é o de maior interesse prático, é altamente cristalino, apresenta alto ponto de fusão, é rígido e insolúvel a temperatura ambiente, tendo boa solubilidade em alguns solventes como xileno, decalina e outros hidrocarbonetos e também possui boa resistência química a solventes a temperatura ambiente e é um ótimo isolante elétrico. Além disso esses polímeros são translúcidos, facilmente coloridos e possui boa estabilidade dimensional (MALPASS e BAND, 2012).

Devido a sua temperatura de fusão cristalina ser relativamente alta, quando em comparação a outros plásticos, sua fase cristalina lhe confere uma certa resistência mecânica até altas temperaturas. Entretanto a utilização do polipropileno se limita devido a sua fragilidade na faixa da temperatura de transição vítrea. As propriedades mecânicas do polipropileno isotático são muito influenciadas por sua cristalinidade (KIRK-OTHMER, 2007).

Os fatores que mais influenciam as propriedades do polipropileno são a taticidade e a massa molar, sendo que a processabilidade e as propriedades

reológicas são dependentes do segundo enquanto que as propriedades mecânicas são dependentes de ambos (KARGER-KOCSIS, 1999).

3.2 Radiação Ionizante

Segundo CNEN (2013) a radiação ionizante é aquela que tem força suficiente para arrancar um elétron de seu orbital já que sua energia é maior do que a energia de ligação do elétron com o núcleo do átomo. Os principais tipos de radiação ionizante ou de alta energia são: radiação- γ , raios-X, feixe de nêutrons e feixe de elétrons.

Os comprimentos de onda destas radiações podem chegar a 100nm, conferem a elas altas energias da ordem de 10^8 a 10^{12} eV, sendo possível atravessar a estrutura molecular dos materiais provocando alterações nas mesmas (DROBNY, 2003).

A quantidade de energia que é absorvida pela molécula, após a irradiação pode ser medida e expressa em G (Gray) Joule/ Quilo (BRADLEY, 1984).

Uma molécula pode se tornar ionizada quando a quantidade de energia transferida é menor que o potencial de ionização da molécula ocorrendo uma excitação eletrônica que torna a molécula instável e reativa quimicamente, ou quando a quantidade de energia transferida é maior que a energia de ligação dos elétrons na molécula conseguindo arrancar um elétron de seu orbital. Portanto, um elétron pode ser ejetado, levando consigo uma carga positiva ionizando a molécula. (CHAPIRO, 1969; CLEGG e COLLYER, 1991)

A interação com a matéria pode acontecer por três maneiras: o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares, a predominância do efeito irá depender da quantidade de energia e átomo (CHAPIRO, 1979)

O efeito fotoelétrico promove uma mudança eletrônica na molécula, pois sua energia é capaz de retirar um elétron de seu orbital. Os fótons descarregam toda sua energia no elétron para ejetá-lo. A diferença entre a energia do fóton e a de ligação do elétron com o núcleo se converte em energia cinética e acompanha o elétron para fora da órbita do átomo. A viabilidade para que este fenômeno aconteça aumenta conforme o aumento do número atômico do átomo. O efeito Compton ocorre em camadas mais próximas ao núcleo do átomo

e, portanto, não consegue retirar o elétron de seu orbital, gerando elétrons mais acelerados e um fóton secundário com menor energia que o inicial. Já na produção de pares o fóton atinge o núcleo do material perdendo toda sua energia e criando um par elétron-pósitron (CLELAND et al., 2003; O'DONNEL e SANGSTER, 1970)

3.3 Degradação via Radiação de Alta energia

Quando uma macromolécula (M) é submetida a radiação ionizante ocorre a formação de espécies muito reativas com por exemplo íons e moléculas no estado excitado. Os radicais livres são formados principalmente pelo retorno das espécies excitadas para o estado fundamental, como mostrados na reação 3 no Quadro 1.

Na reação 1 a radiação expulsa um elétron produzindo uma molécula com carga positiva. Essa molécula pode reagir com um elétron se tornando excitada – reação 2.

A cadeia molecular longa excitada de um polímero (Mn) tem uma energia que excede a força da ligação C-C covalente que rompe por cisão de cadeia formando macroradicais livres (reação 3), alguns dos quais podem reagir com a macromoléculas (M) produzindo ramificação.

O fenômeno de degradação na presença de oxigênio inclui os passos: iniciação, propagação e terminação – Quadro 2 (GUVEN, 2003)

Os radicais, alquila ($P\bullet$) formados pela abstração de hidrogênio da cadeia polimérica principal são a espécie primária da reação em cadeia que leva a uma extensa degradação. Na presença de oxigênio ele pode reagir com os radicais de alquila que formam radicais peroxila que abstraem um H produzindo hidroperóxido (passo de propagação). O mecanismo de terminação é a formação de produtos oxidados, ramificações e reticulações. No caso do processo de irradiação com feixe de elétrons ou raios gama, as transformações preferencias dependem da estrutura polimérica e das condições de tratamento utilizadas antes, durante e após o processo de irradiação. No caso do polipropileno o mecanismo da cisão de cadeias é predominante (RATZSCH et al., 2002; SINGH e SHARMA, 2008).

QUADRO 1 - Formação de espécies excitadas via da radiação de alta energia por raios gama.

QUADRO 2 - Reação em cadeia do fenômeno da degradação.

3.4 Irradiação por Raios Gama.

Raios gama são ondas eletromagnéticas de alta energia da mesma natureza da luz visível ou ultravioleta, porém com menor comprimento de onda. A radiação gama consiste na liberação de energia em excesso presente no núcleo de um átomo, sendo gerada por núcleos de isótopos radioativos naturais. A fonte gama mais usada é o Cobalto 60, devido à sua meia vida de 5,3 anos, Quando o polímero é irradiado em ar atmosférico pode-se ter a cisão da cadeia principal com a formação de radicais livres. (BRADLEY, 1984).

Os radicais livres são átomos ou moléculas que têm um ou mais elétrons sem par e disponível para formar as ligações químicas. Esses radicais podem se recombinar, reagir com oxigênio do ar ou promover a reticulação entre as cadeias poliméricas. Se o polímero irradiado for um sólido os radicais livres podem ficar aprisionados por um tempo considerável após a irradiação e

poderão causar, algum tempo depois, transformações químicas no polímero (DE PAOLI, 2008).

A dose total e a taxa de dose vão determinar o teor de radicais livres formados em função do tempo influenciando na ocorrência de cisão de cadeias ou reticulação. A maior ou menor mobilidade dos macrorradicais formados impedirá ou favorecerá a recombinação. A associação da radiação com o aquecimento aumentará a mobilidade dos radicais livres e reduzirá as recombinações (BUSSFIELD, 1996).

Os três tipos de radicais formados durante a irradiação de polipropileno: a- alquila, b- alila, e c- polienila, estão representados na FIG.3.

FIGURA 3 - Radicais presentes na irradiação do PP (a) alquila (b) alila e (c) polienila (DUNN, 1982)

Segundo LUGÃO (2004), esses radicais se propagam devido à oxidação e se recombina posteriormente. Esses radicais são criados nas fases cristalina e amorfa, mas a fase cristalina os mantém seguros até que a temperatura crie brecha nos cristais, onde eles podem vir a se acumular ou podem migrar até a fase amorfa do polímero. Este fenômeno pode continuar a ocorrer mesmo depois de cessada a irradiação. Os radicais migram para fase amorfa, pois o oxigênio não difunde pelo cristal.

Os radicais gerados e que migram para fase amorfa, reagem rapidamente com o oxigênio e se propagam via oxidação ou se recombina por reações de terminação.

Os radicais tendem a se modificarem buscando a estrutura mais estável, ou seja, alquila<alila<polienila. Caso a irradiação seja feita na presença de ar, outro radical pode ser formado, a peroxila.

O principal efeito da radiação no PP é a decomposição mesmo quando irradiado a baixa dose. Este efeito é por causa do carbono terciário existente em sua estrutura (PEREIRA et al., 2004).

Estudos de SKIENS (1980) mostram que a interação da radiação gama com polímeros resulta em modificações na estrutura polimérica que irão se apresentar na forma de variações nas propriedades, químicas e físicas. Geralmente, estas modificações nas propriedades são indesejáveis, uma vez que se procura alta durabilidade. Por outro lado, essas modificações podem ser desejáveis, pois quando descartado o polímero poderá ocasionar um aumento da poluição nos esgotos e reservatórios prejudicando o meio ambiente. Os efeitos da radiação gama no polímero serão beneficiários ao meio ambiente, pois está pode vir a causar uma degradação acelerada eliminando mais rápido o polímero do meio ambiente.

Os dois maiores mecanismos de degradação ou alteração da estrutura polimérica, quando o polímero é submetido a radiação gama são cisão de cadeias, ou seja, ruptura aleatória de ligações, as quais reduzem a massa molar média do polímero e reticulação que resulta na formação de redes tridimensionais no polímero aumentando assim sua massa molar média (SCHNABEL, 1981). Algumas das propriedades que podem ser afetadas pela radiação gama são: cristalinidade, degradação do material polimérico, densidade do polímero e decréscimo das propriedades mecânicas.

Em seus estudos ROSA et al., (1991), mostrou que quanto maior a dose de irradiação o índice de carbonila aumentava para o iPP. Os valores dos índices de carbonilas encontradas confirmaram que o polipropileno era suscetível a degradação. ROSA et al., (1991), demonstrou também que para o PP a dose de irradiação que possibilita tensão máxima é de 75 kGy e que para valores maiores de irradiação as propriedades mecânicas decrescem significativamente.

Estudo feito por GEORGE et al., (2007), verificou que a permeabilidade a gases de filmes feitos de polipropileno não é alterada após a radiação, porém há uma pequena perda nas propriedades térmicas e mecânicas

do material que propõe uma decomposição oxidativa das amostras. Para os espectros de infravermelho do PP irradiado foi evidente que em doses variadas até 10 kGy não resultam na formação de grupos carbonila e hidroxila. O aspecto visual também foi analisado, quanto a cor; antes da irradiação o material era transparente e depois, apresentou tons amarelados.

No trabalho de OTAGURO et al., (2010), foi estudado o efeito da radiação gama no PP em atmosfera inerte. Observou-se que em doses menores como de 5 kGy ocorre uma diminuição da massa molar evidenciando a cisão de cadeias enquanto que nas doses acima de 12,5 kGy ocorre ramificações e ou reticulação.

Em seu trabalho KLEPAC et al., (2014), estudou filmes de polipropileno irradiado com raios gama com altas doses variando de 50 a 200 kGy. As amostras irradiadas a 60 kGy mostraram severa degradação indicada por alguns fatores, tais como: decréscimo do alongamento na ruptura, aumento da cristalinidade e aumento no índice de carbonila, acompanhado de redução da massa molar, consequência da cisão de cadeias. A irradiação do PP provoca a formação de radicais que reagem com o oxigênio e produzem peróxidos ou radicais peroxila que atuam como oxidantes fortes e atacam as moléculas do PP (BERNSTEIN et al., 2007).

É possível também que a degradação do material causada pela radiação de alta energia, produza fragmentos de cadeias que podem ser reorganizados de forma que eles sejam parcialmente incluídos na fase cristalina (GORELIK et al., 1993).

Em sua pesquisa, YOSHI et al., (1995), estudou o comportamento do PP após radiação gama em doses de 10, 30, 50 e 100 kGy e envelhecimento natural por 6 meses. No caso das doses de 10 e 30 kGy o alongamento diminuiu com o aumento do tempo de exposição e aproxima-se de zero após 4 e 2 meses respectivamente. Por outro lado, após a irradiação de 50 e 100 kGy o alongamento cai para zero ao final de 2 semanas. Para o PP não irradiado o alongamento caiu para zero depois de 5 meses de envelhecimento. A tensão na ruptura teve o mesmo comportamento que o alongamento. Além destes resultados a temperatura de fusão deslocou-se para temperaturas mais baixas ocorrendo também um alargamento do pico devido a uma degradação considerável.

KEENE et al., (2014), neste trabalho pode avaliar o PP em forma de tecidos que foram submetidas a radiação gama com doses até 25 kGy e caracterizados. Observou-se que o aumento do índice de carbonila e do índice de hidroxila, um decréscimo nas propriedades térmicas e mecânicas, além da diminuição da temperatura de fusão acompanhado de aumento da cristalinidade conforme o aumento da dose de irradiação. A cristalinidade é inalterada a dose de 13 kGy e aumenta 20% a 20 kGy e permanece inalterada quando se aumenta a dose para 25 kGy. Por conseguinte, o aumento da cristalinidade foi atribuído à cisão de cadeia, e ao fenômeno da quimiocristalização. A quimiocristalização é uma forma de cristalização secundária. É atribuída a cisão de cadeia do PP que libera segmentos de polímero a partir da fase não cristalina permitindo a sua cristalização (ALARIQI et al., 2006; CRAIG et al., 2005).

No trabalho de PARPARITA et al., (2015) amostras de PP em forma de “gravatinhas” foram irradiadas nas doses de 30 a 60 kGy. Observou-se o aparecimento de trincas para ambas as doses. O maior valor encontrado para o módulo de Tração após exposição a raios gama foi para dose de 30 kGy. A resistência a tração e o alongamento na ruptura diminuíram após irradiação devido à degradação da matriz polimérica gerada pela cisão de cadeia. As amostras não irradiadas apresentaram valores de resistência a tração de 31,4 MPa decaindo para 11,2 MPa. Quanto ao alongamento na ruptura, de 12,5 % o valor caiu para 0,9%, ambos os resultados foram para dose de 60 kGy. O efeito dos raios gama induziram a cisão de cadeia resultando em severa fragilização, paralelamente a isso o antioxidante presente no PP quando oxidado provoca o amarelecimento da amostra.

As mudanças nas propriedades mecânicas induzidas pela radiação gama podem estar associadas com mudanças na cristalinidade e na morfologia do polímero. O grau de cristalinidade diminui com o aumento da dose de radiação. A diminuição da cristalinidade pode ser explicada pelo tamanho reduzido dos cristalitos das amostras devido ao processo de degradação que ocorre durante a radiação, o que resulta em um aumento da região amorfa (ALARIQI et al., 2009)

Outra consequência da radiação gama é a formação de grupos carbonila e hidroxila. A formação de grupos carbonila ocorre com a cisão de cadeia que são parcialmente responsáveis pela formação de fissuras levando a

degradação de algumas propriedades mecânicas. Isto pode ser explicado pelo fato de que na presença de ar os radicais livres reagem peroxilas formadores de oxigênio que são ainda submetidos a rearranjos intramoleculares ou com macromoléculas com abstração de hidrogênios. (TAYEL et al., 2014)

A oxidação do PP irradiado conduz à alta concentração de radicais devido ao elevado número de carbonos terciários disponíveis. A formação de grupos carbonila como resultado da degradação oxidativa permite observar o progresso da oxidação (KLEPAC et al., 2014).

3.5 Tipos de Degradação

Segundo CANEVAROLLO (2007) a degradação de um material polimérico pode se originar de várias formas e por meio de diferentes reações combinadas. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza e outras, como parâmetros para avaliar a degradação do material.

Cada tipo de material polimérico poderá sofrer diferentes reações de degradação, dependendo da sua estrutura química, do seu modo de processamento e da sua forma de uso. Portanto, antes de se iniciar a produção de um artefato polimérico é necessário saber (ou simular) o seu comportamento, do ponto de vista da estabilidade, nas condições em que será usado. Para poder avaliar esta estabilidade, ou mesmo avaliar a eficiência de determinados componentes de uma formulação, é necessário submeter o material a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Estes ensaios podem ser feitos em estações de exposição natural (envelhecimento ambiental) ou em laboratório (envelhecimento acelerado). Também são feitos ensaios para verificar o efeito das diversas etapas de processamento na estabilidade de polímeros (DE PAOLI, 2008).

As causas de degradação podem ser resultantes dos seguintes fatores:

I-) Fotodegradação; é causada por exposição à luz visível ou ultravioleta.

II-) Foto-oxidativa ou Oxidativa; é resultante da ação do oxigênio ou por combinação da ação da luz com oxigênio.

III-) Termoquímica; Degradação induzida por ação ou calor (Térmica) ou por combinação de efeitos de agentes químicos.

IV-) Termo-oxidativa; Degradação induzida por ação de combinação de calor (Térmica) e oxigênio (DE PAOLI, 2008).

Os pesquisadores SNIGH e SHARMA (2008) mostraram que, a degradação de um composto polimérico se dá pela mudança da sua estrutura química com o passar do tempo, ou seja, após sua exposição a efeitos como calor, luz, tensão mecânica, radiação de alta energia, poluentes e umidade, dos quais promovem alterações propriedades mecânicas e estéticas.

As interações que influenciam a degradação podem ocasionar a quebra da ligação covalente da cadeia polimérica ou de grupos laterais da macromolécula e podem levar à despolimerização, formação de moléculas insaturadas, de grupos oxigenados, cisão e reticulação de cadeias. Essas reações dependem da estrutura química de cada polímero, bem como dos agentes de degradação a elas associados (SCOTT, 2002).

I-) Cisão de cadeias; a cisão (lisis em grego) de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior a energia da ligação. Esta energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz, radiação gama, calor ou cisalhamento (DE PAOLI, 2008).

O termo “cisão de cadeias” pode ser sinônimo de “degradação”, já que este processo reduz a massa molar dos polímeros. Os produtos de baixa massa molar produzidos podem “plastificar” o material. Como resultado o polímero pode perder suas propriedades mecânicas (KELLEN, 1983).

A reação mais comum durante a radiação é a cisão, e o número de cisões é diretamente proporcional à dose. Normalmente o símbolo G(s) é utilizado para representar o número de cisões por 100 ev absorvidos. Para uma dose de “r” kGy o número de cisão é $6,24 \times 10^{16} G(s).r$, onde “r” é a dose em kGy. Através da irradiação em ar ou oxigênio, uma degradação em cadeia pode ser obtida com doses muito reduzidas (DE PAOLI, 2008).

A cisão das ligações C-C depende da forma como a degradação se iniciará e pode ser dividida em homolítica e heterolítica. A cisão homolítica se dá quando ocorre a quebra da ligação e um elétron permanecerá em cada segmento formado, originando em macrorradicais alquila. Se essa quebra ocorrer na cadeia principal os radicais alquila podem se recombinar ou se difundir, dependendo da temperatura, cristalinidade e estado físico, tendo como consequência perda de massa molar (GRASSIE e SCOTT, 1985)

Já a cisão heterolítica ocorre principalmente quando o polímero é exposto a radiação de alta energia, onde o par de elétrons permanece ligado a um dos segmentos formados e outro segmento fica com falta de elétrons, ou seja, um será ânion e outro cátion respectivamente (SCOTT, 1990).

II-) Reticulação de cadeias; quando ocorre a formação dos radicais livres após a cisão, as reações radicalares podem se propagar e gerar uma recombinação intermolecular dos radicais resultando em reticulação que terá como consequência o aumento da massa molar. O uso de radiação de alta energia para promover reticulação em muitos polímeros de alta massa molar é uma das mais bem-sucedidas aplicações desta radiação. A reticulação pode causar grandes variações em suas propriedades (DE PAOLI, 2008).

A reação de reticulação tem como resultado o aumento da massa molar e conseqüentemente formação de uma rede macroscópica dificultando a solubilidade do polímero (CHARLESBY, 1991).

Na molécula de Polipropileno (PP) encontram-se carbonos terciários C-H com energia de ligação menor do que os outros, a quebra homolítica irá ocorrer nessa ligação. Quando se forma radicais livres pode ocorrer reticulação ou cisão- β , porém no PP e na ausência de oxigênio a cisão- β prevalece e resultada em insaturações terminais e redução da massa molar. A cisão- β é intensamente dependente da temperatura, sendo que abaixo de 60°C, as reações de recombinação preponderam promovendo a reticulação e acima desta temperatura, a reação de cisão aumenta e a massa molar do PP decresce. O mecanismo de cisão- β é apresentado pela FIG.4 (RATZSCH et al., 2002).

FIGURA 4 - a-) Mecanismo que representa a reticulação e b-) cisão- β em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário $\text{R}=\text{H}$ e carbono terciário $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ou cadeias alquílicas) (Adaptado de DE PAOLI, 2008).

3.5.1 Termo-oxidação

A degradação termooxidativa é o processo causado pela ação da luz, calor e oxigênio, resultando em perda de propriedade e formação de produtos de oxidação se caso a energia fornecida for superior a energia de ligação do polímero (RANBY e RABEK, 1975).

A combinação de oxigênio e temperatura resulta na degradação do polímero por um mecanismo que se dá em três etapas denominadas: iniciação, propagação e terminação. A 100°C ainda não há energia o suficiente para quebra de ligação, porém isto pode ocorrer. Este fato é explicado devido certa fração de ligação na molécula estar em um estado vibracional excitado, o rompimento da ligação ocorre com o aumento da temperatura, tendo como consequência uma rápida propagação das reações radiculares (RABELLO, 2000).

Conforme SANTOS (2013), o polipropileno isotático (iPP) é extremamente suscetível a oxidação devido á presença do carbono terciário existente na cadeia polimérica, pois a energia da ligação C-H varia na seguinte ordem carbono primário 431 kJ/mol, secundários 411 kJ/mol e terciário 404 kJ/mol. A energia de ligação do carbono terciário é a menor, facilitando o rompimento de ligações químicas quando uma energia localizada nesta determinada ligação química supere a energia de ligação. Esta energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz, radiação gama, calor ou cisalhamento. O polímero pode sofrer ação de calor e essa energia poderá gerar quebra no

carbono terciário formando um macroradical $P\bullet$. A partir desse macroradical $P\bullet$ o oxigênio irá interagir com este e irá formar um peróxido que é representado por $POO\bullet$. É preciso que ocorra uma cisão homolítica de uma ligação química na cadeia polimérica ou grupo lateral para que se forme este primeiro macroradical. Ainda na macromolécula existe a presença de macroradicais, pois pode haver outros pontos que pode ter ocorrido formação de peróxidos. Em um primeiro momento, o oxigênio interage com o radical metila, e em um segundo momento ele pode interagir com o hidrogênio formando um hidroperóxido representado por $POOH$. A energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa e os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente. O rompimento dessa ligação por termólise à temperatura ambiente também é homolítica, formando dois radicais, um alcóxila e uma hidroxila ($POOH\bullet \rightarrow PO\bullet + \bullet OH$). O radical alcóxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila.

A terminação, ou interrupção do ciclo autocatalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. Também pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido. As reações são mostradas abaixo pela FIG.5, onde P representa a cadeia polimérica e $P\bullet$ o macro radical alquídic:

1 - Iniciação

Radical Alquila

Radical Peroxila

2- Propagação

Macroradical Alquila + Hidroperóxido

2 - Terminação

(Recombinação de 2 radicais livres)

(álcool) (hidroperóxido)

FIGURA 5 - Equações representando o processo de auto oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e P• um macroradical alquila. (Adaptado de RABELLO, 2000).

3.5.2 Foto-oxidação

As poliolefinas são polímeros de cadeia saturada e não possuem grupos funcionais, portanto não deveriam absorver radiação UV presente na luz solar pois os comprimentos de onda que atingem a superfície da Terra são superiores a 290 nm, como o infravermelho ($\lambda \geq 700$ nm), o visível ($700 \geq \lambda \geq 400$ nm) e o ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm). A região do ultravioleta é dividida em UV-A (entre 315-400 nm), UV-B (entre 290 e 315 nm) e UV-C (menor que 290 nm). O PP só

absorve a radiação UV com comprimentos de onda menores que 250 nm, porém a radiação UV-C não atinge a superfície da Terra.

Para que ocorra uma reação foto-oxidativa é fundamental que haja a presença de luz e oxigênio. A foto-oxidação é consequência de reações fotoquímicas que se desencadeiam a partir de um estado excitado que ocorre por incidência da luz sobre o polímero gerado pela transição eletrônica de uma espécie química proporcionada pela absorção de luz entre o ultravioleta e o visível (entre 200 e 700nm) (POSPSIL et al., 2006) (GUGUMUS, 1990).

Hidroperóxidos, grupos carbonila e resíduos de catalisadores são impurezas geradas durante a fabricação de produtos que podem atuar como facilitadores da fotodegradação chamadas de grupos cromóforos, pois absorvem rapidamente luz UV e promovem os estados excitados com facilidade (SCOTT, 1993).

A foto-oxidação difere da termo-oxidação na etapa de iniciação as outras são como as esquematizadas na FIG.5. Além disso elas diferem na decomposição fotoquímica dos grupos hidroperóxido e carbonílicos e no comportamento autocatalítico mais intenso da foto-oxidação em relação à termo-oxidação. Na presença de oxigênio e exposição UV ocorre a geração de ácido carboxílico e alceno, enquanto que na presença de oxigênio e exposição térmica forma-se éster e ácido carboxílico (AMMALA, 2011).

A foto-oxidação ocorre na superfície do polímero, ao contrário da termo-oxidação que pode acontecer na superfície e em regiões abaixo dela.

A FIG.6 mostra os produtos da reação de degradação do PP quando exposto a radiação UV na presença de oxigênio. Após a energia de radiação UV ser absorvida pelos grupos cromóforos, as moléculas ficarão em estado excitado e a energia será dissipada e causará cisão de ligação química, este processo é denominado de reação fotoquímica (SHUBHRA et al., 2010).

FIGURA 6 - Mecanismo que representa a reação de degradação do PP pela ação do oxigênio e luz UV.

As FIG. 7 e 8 apresenta os mecanismos das reações de Norrish I e II. A decomposição dos grupos cromóforos se dá por reações fotoquímicas de nome Norrish I, Norrish II e Norrish III, que podem ocorrer em grupos carbonila, cadeias laterais, substituintes ou em grupos carbonila presentes na cadeia principal.

FIGURA 7 - Reações fotoquímicas de Norrish I e Norrish II em grupos carbonila e em cadeias laterais (Adaptado de DE PAOLI, 2008).

FIGURA 8 - Reações fotoquímicas Norrish I e Norrish II na cadeia principal
(Adaptado de DE PAOLI, 2008).

Nas reações de Norrish I a ligação entre um grupo carbonila e um hidrogênio do carbono α -adjacente é quebrada por cisão homolítica, gerando radicais livres que iniciarão a reação oxidativa em cadeia. A fotodegradação por reação de Norrish I produz radicais carbonílicos os quais podem reagir com radicais alcóxi, formando grupos éster, como por exemplo carbonila éster. Que por sua vez promovem o início das reações autocatalíticas além da formação de monóxido de carbono. (GRASSIE e SCOTT, 1985)

As carbonilas de éster e cetona se manifestam no infravermelho nas bandas de 1740 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} respectivamente (ALBERTSSON et al., 1987)

Na reação Norrish II ocorre a formação de uma ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ na extremidade da cadeia podendo facilitar a reação de oxidação ou a cisão- β . Durante esses processos a abstração de hidrogênio também acontece junto com a formação de uma olefina e um álcool ou cetona. Os radicais gerados pela decomposição de hidroperóxido são espécies multiplicadoras do processo.

A FIG. 9 apresenta a reação Norrish III. Nessa reação ocorre a cisão intramolecular da ligação $\text{C}-\text{C}$ adjacente ao grupo carbonila que compreende a transferência de um átomo de hidrogênio do carbono β , resultando na formação de uma olefina e de um grupo aldeído. (SEVERINI et al., 1987) (GLUSKENS e KABAMBA, 1982)

FIGURA 9 - Reação fotoquímica de Norrish III. (Adaptado de BRADALISE, 2008).

O PP é um polímero semicristalino, quando este é exposto a radiação UV as reações de oxidação podem ocorrer resultando em cisões de cadeia que ocorrem preferivelmente na fração amorfa devido à alta permeabilidade do oxigênio e também a maior presença das impurezas cromóforas que ocorre durante a cristalização, pois impurezas são excluídas do cristal e se localizam na fração amorfa.

RABELLO e WHITE (1997), analisaram os efeitos da fotodegradação no PP. As amostras foram expostas a radiação ultravioleta em laboratório por um período de 48 semanas, onde foi observado o processo de quimicristalização em amostras, encontrando uma forte ligação entre o aumento do grau da cristalinidade durante a exposição e a diminuição da massa molar.

O aumento da cristalinidade foi restringido pela presença de irregularidade químicas como grupos carbonila e hidroperóxido que se formaram gradativamente na foto-oxidação independente da porcentagem cristalina inicial. O processo de quimicristalização foi definido como sendo um aumento da cristalinidade diretamente proporcional ao aumento de tempo de exposição.

No trabalho de OJEDA et al., (2011), o PP foi exposto ao envelhecimento natural por 1 ano e como consequência houve uma grande perda de suas propriedades mecânicas, resultado de uma severa degradação oxidativa que acarretou também em uma redução da massa molar acompanhado por um aumento no índice de carbonila e declínio do grau de cristalinidade.

Em estudos conduzidos por WANASEKARA et al., (2011) o PP foi exposto a radiação UV, porém em laboratório. Os resultados apontaram o aparecimento de carbonilas no espectro de infravermelho e um que o módulo de

Tração aumenta com o tempo de exposição, porém diminui a partir de 120h. A cristalinidade, aumentou até 120h e ocorreu destruição após 144h.

Na pesquisa de YAKIMETS et al., (2004) placas extrudadas de PP de 4mm de espessura foram expostas à radiação UV por 7 semanas. A partir de 5 dias até 3 semanas ocorreram a formação de fissuras nas superfícies dos materiais. No período entre 3 e 5 semanas as superfícies de maior número de fissuras ofereceram as condições ideais para o desenvolvimento da quimiocristalização que, produzindo pequenos cristalitos, ocasionaram a perda intensa das propriedades mecânicas. Na sétima semana as superfícies foram totalmente afetadas pela quimiocristalização e não foram mais observadas fissuras. Superfícies expostas do PP foram completamente foto oxidadas.

No trabalho de FECHINE et al., (2006) o PP foi avaliado quando exposto a foto-oxidação natural por 180 dias. O valor do índice de fluidez aumenta bastante, consequência da cisão- β de radicais alcóxi gerados pela autooxidação, tendo como subprodutos grupos carbonila e redução da massa molar. A resistência a tração do PP começou a diminuir a partir de 42 dias de exposição e a fragmentação do material ocorreu ao toque aos 175 dias.

Em outro estudo GALLO e SEVERINI (2013), amostras de PP em forma de placas foram avaliadas após envelhecimento natural. Após 4800h de exposição as placas perderam todas as propriedades mecânicas. A queda da rigidez possibilitou processos de recozimento de segmentos separados de domínios não cristalinos e daqueles que participavam das estruturas cristalina originais. Está reorganização foi possível uma vez que a oxidação interna é lenta. Consequentemente a cristalinidade total aumentou progressivamente devido a homogeneização de todos os domínios cristalinos. O aparecimento de fissuras superficiais suporta a difusão de oxigênio dentro da amostra e a análise no infravermelho revelou um crescimento lento de grupos carbonila dentro da espessura da amostra.

LV et al., (2014) submeteu amostras de PP, na forma de “gravatinhas”, ao envelhecimento natural em algumas cidades da China no período de 30 a 720 dias. Observou-se que áreas das regiões da carbonila aumentaram com o tempo de envelhecimento. Além do grupo carbonila, grupos vinila foram identificados.

A formação de grupos vinil podem ser resultado da reação de Norrish II. O desaparecimento do grupo vinil também ocorre e justifica-se pela transformação desses em cetonas saturadas ou grupos trans-vinileno. A concentração do grupo vinil dependem dos efeitos competitivos da luz e temperatura enquanto que a oxidação térmica facilita seu desaparecimento. Além disso, a temperatura de fusão diminui continuamente acompanhado pelo decréscimo da cristalinidade (JANIMAK et al., 1992).

LV et al., (2014) observou que a quimiocristalização predominou até 180 dias e está relacionada com a redução da massa molar. Os aparecimentos de fissuras ocorreram aos 90 dias de exposição, e podem ser atribuídos ao efeito competitivo entre a resistência mecânica deteriorante na camada superficial e ao estresse interno existente nas amostras. Uma vez que a resistência mecânica não suportou mais o esforço interno, as fissuras apareceram (YANG et al., 2008; OBADAL et al., 2005).

Em estudo conduzido por SONG et al., (2014) foram expostas placas de PP ao envelhecimento natural por 2 anos. A resistência à tração exibiu um pequeno decréscimo nos primeiros 3 meses, enquanto que o alongamento decaiu mais intensamente, isto foi atribuído a oxidação do polímero, e a uma extensa cisão de cadeia, causando degradação da cadeia principal e de emaranhados que são prejudiciais a ductibilidade do polímero. Isso combinado com os hidroperóxidos e grupos carbonila que podem se formar durante a foto oxidação são a principal razão da fragilização do material.

No trabalho de OLIANI et al., (2016) amostras em formato “gravatinhas” de PP e de HMSPP irradiadas com raios gama nas doses de 5, 12,5 e 20 kGy foram expostas ao envelhecimento térmico em atmosfera de ar durante 20 dias a 120°C. Observou-se que o índice de carbonila aumenta com a dose. Este grupo funcional é produzido por radicais alquila e reações de oxigênio. O grupo oxidado é transformado em carbonila e a cadeia polimérica sofre cisão- β . Observou-se o efeito da degradação termooxidativa no PP irradiado a partir do aparecimento de fissuras o que faz com que aumente a porosidade do polímero para uma difusão mais extensa do oxigênio. A temperatura de fusão diminuiu à medida que ocorreu a cisão de cadeia resultado de uma significativa oxidação. A progressiva cisão de cadeia facilitou a

mobilidade da cadeia resultando em maior cristalinidade. O efeito da aceleração da degradação foi mais evidente na ordem HMSPP 20 > 12,5 > 5 kGy > PP.

No envelhecimento térmico de polímeros semicristalinos, a mobilidade de segmentos moleculares é aumentada por ativação térmica mesmo sem mudanças no tamanho molecular. O recozimento subsequente leva à cristalização secundária que é facilitada pela cisão cadeia oxidativa. Isto ocorre em taxas diferentes dependendo da profundidade abaixo da superfície e é influenciado pela difusão e consumo de oxigênio no polímero. (ZWEIFEL, 1998).

Em outro estudo realizado por OLIANI et al., (2015) amostras em formato “gravatinhas” de PP e de HMSPP irradiadas com raios gama nas doses de 5, 12,5 e 20 kGy foram expostas ao envelhecimento térmico em atmosfera de ar durante 20 dias á 90°C. Observou-se alterações intensas nas propriedades dos materiais após envelhecimento térmico, assim como a cor amarelada, formação de fissura, perda de massa molar e rugosidade da superfície. O efeito do envelhecimento térmico em PP e HMSPP foi principalmente a formação de fissuras intensas. A cisão de cadeia e a difusão de oxigênio foram mais evidentes no PP. As fissuras superficiais mostraram propagação com o aumento do tempo de envelhecimento. Além disso segmentos de cadeia degradados deslocaram a temperatura inicial de decomposição (Tonset) para temperaturas menores. As amostras de PP evidenciaram maior degradação termooxidativa e consequente cisão de cadeia do que o HMSPP 12 e 20 kGy. A propagação das fissuras foi limitada nas amostras modificadas por irradiação como efeito da reticulação promovida pela irradiação.

Portanto os fatores que influenciam o ciclo de vida dos polímeros estabilizados são: radiação solar, oxigênio, temperatura, humidade, entre outros poluentes atmosféricos que podem reduzir a durabilidade de polímeros expostos a eles.

3.6 Antioxidantes

Os polímeros estão sujeitos a degradação durante sua vida útil, ou seja, mudanças da estrutura química, provocada por agentes físicos ou químicos que podem causar modificações irreversíveis nas propriedades destes. Essas

mudanças podem vir a ocasionar características indesejáveis ao seu desempenho (FRANCHETTI e MARCONATTO, 2006).

Conforme RABELLO (2000) a utilização de antioxidantes nos polímeros pode diminuir ou até mesmo eliminar os efeitos da degradação, a que estes estão sujeitos. Porém a escolha deste estabilizante deve satisfazer as condições necessárias à atuação do polímero. Os antioxidantes não devem promover modificações nas propriedades físicas dos polímeros de modo a prejudicá-los. Os antioxidantes são substâncias que quando presentes em um sistema inibem ou retardam o processo oxidativo, estes se dividem em:

A-) antioxidantes primários: que são os que interrompem o ciclo de propagação, reagindo com radicais R' e ROO' por meio de reações de terminação.

B-) antioxidantes secundários que destroem os hidroperóxidos um dos principais iniciantes da oxidação. Os antioxidantes atuam como estabilizadores pois retardam a oxidação reagindo mais lentamente com os radicais prolongando a vida útil do material.

Os estabilizantes podem atuar como absorvedores de UV, na reação com os radicais livres como antioxidantes primários e na desativação de hidroperóxidos com antioxidantes secundários. Os absorvedores de ultravioleta impedem que o polímero ou suas impurezas absorva a radiação dentro da faixa de comprimento de onda por volta de (295 nm - 380 nm), as benzofenonas e as benzotriazolas se destacam nesta classe (GUGUMUS et al., 2000).

Portanto segundo RABELLO (2000) a estabilização, vai inibir o processo de degradação, mas é necessário que para cada polímero e tipo de aplicação adotar uma estratégia para inibir totalmente ou não a degradação, dependendo da utilização do material.

No presente trabalho o PP na forma de grão contém em sua formulação o antioxidante fenólico Irganox 1010 altamente efetivo para a proteção de longo prazo do PP e do polietileno (PE), além de sua baixa volatilidade em função de sua massa molar e composição química, seu nome químico é pentaeritritol Tetraakis (3-(3,5-di-ter-butil-hidroxifenil) propionato).

3.7 Pró-degradantes

Com base na premissa de que as criações de novos produtos devem ser ecologicamente corretas a incorporação de aditivos pró-degradantes pode ser uma alternativa para acelerar a degradação de poliolefinas como o Polipropileno, que é hidrofóbico e possui alta massa molar além da inexistência de grupos funcionais compatível ao sistema enzimático microbiano (CORTI et al., 2010)

Para tornar a estrutura química de uma poliolefina semelhante á apresentada por polímeros intrinsecamente biodegradáveis, aditivos pró degradantes contendo metais de transição tais como Manganês (Mn), Ferro (Fe) e Cobalto (Co) são incorporados ao seu processamento com uma variação de 1% á 5% (WILES e SCOTT, 2006)

ROY et al., (2009) mostrou que a habilidade de acelerar e iniciar a degradação deve-se a capacidade dos metais de transição de alternar entre dois estados de oxidação, o que leva a decomposição de hidroperóxidos. Os três tipos de metais presentes no aditivo comercial d2w® usado no presente estudo, possuem forte natureza foto-oxidante em ambos os estados de oxidação comum. Entretanto o estudo apontou que na degradação termooxidativa seguia a ordem: cobalto > manganês > ferro.

AGNELLI et al., (2015) também identificou que o pró-degradante d2w® acelera a termo-oxidação do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) quando exposto a 80°C.

Os plásticos aditivados com esses catalisadores são chamados de “oxibiodegradáveis” e podem interagir com o ecossistema por meio de duas etapas: abiótica e biótica. A degradação abiótica pode ser controlada pela intensidade da radiação UV, calor e do oxigênio e a biótica onde o polímero sofre ação de microrganismos que secretam enzimas que são capazes de realizar a quebra de ligações e consequente queda da massa molar. (MONTAGNA et al., 2015).

A aceleração da degradação oxidativa é iniciada pela radiação UV e pelo calor resultando na cisão em moléculas menores que reagem com o oxigênio, ou seja, a chave para que ocorra a degradação das poliolefinas é a

reações de oxidação inicial por fatores abióticos. Alguns autores demonstraram que poliolefinas que possuem metais de transição em sua formulação, a foto-oxidação e a termo-oxidação aumenta em função do aumento da concentração de pró-degradantes em sua composição. Assim quanto maior a temperatura e exposição UV maior a degradação abiótica (FONTANELLA et al.; 2010, JAKUBOWICZ, I., 2003, ROY et al.; 2010 e MUTHUKUMAR et al.; 2010)

Os resultados da etapa abiótica são essenciais para evolução da etapa biótica, onde microrganismo consomem os segmentos oxigenados produzidos na etapa abiótica, logo qualquer processo que origine a degradação abiótica oxidativa deste polímero, também originará a degradação biótica, desde que a degradação biótica tenha como resultados produtos assimiláveis por microrganismos como água e biomassa além da liberação de CO₂. (OJEDA et al., 2009)

Durante a exposição UV, o oxigênio reage com os radicais livres gerados nos átomos de carbono com o início de uma reação em cadeia de radicais livres levando a hidroperóxidos e peróxidos que tendem a romper com fragmentos oxigenados da cadeia de PP. Isto provoca uma degradação oxidativa gradual das cadeias poliméricas (FONTANELLA et al., 2013).

A reação oxidante através da transição entre os estados de oxidação do metal promove o mecanismo de decomposição de hidroperóxidos pelos metais, uma vez que seus cátions podem iniciar as reações de degradação oxidativa, resultando na produção de radicais alcóxi e peróxi e grupos carbonila (OSAWA et al., 1988). As reações estão apresentadas a seguir na FIG. 10.

Em um primeiro momento no processo de autooxidação ocorre a reação direta do íon metálico, formando macroradicais que podem atacar a cadeia novamente e formar ramificações conforme reação (5).

Em um segundo momento ocorre a decomposição de hidroperóxidos, produzindo radicais alcóxi e peróxi, conforme a sequências de reações. As reações representam o mecanismo de Habber-Weis para reação de um metal de transição com um hidroperóxido onde (R= macromolécula, M= Metal de Transição).

Por fim a interação direta do íon metálico com oxigênio, oxidando o metal, reação (9) que pode decompor hidro peróxidos conforme reação 6, ou formação de um radical ânion de oxigênio reativo capaz de romper novas ligações R-H que está mostrado nas reações (10) e (11).

FIGURA 10 - Reações referentes ao mecanismo de Habber-Weis.

O aditivo pró-degradante age como iniciador da oxidação dos polímeros levando ao decréscimo da massa molar. A redução da massa molar e a formação de produtos oxidativos são os principais responsáveis pela degradação quando o PP é exposto a radiação UV. O pró-degradante provocará um aumento na ocorrência de cisão de cadeia, de grupos carbonila e hidroxila. Os estudos mostraram que após o envelhecimento PP com d2w®, ocorre aumento na cristalinidade, diminuição da temperatura de fusão, além da diminuição no alongamento, justificado pela formação de pequenos cristais gerada pela cisão da cadeia (CARVALHO e ROSA, 2014; CONTAT-RODRIGO, 2013; FECHINE et al, 2009).

Neste trabalho foi escolhido o aditivo pró-degradante d2w® da empresa RES BRASIL representante legal da empresa Symphony fornecedora do aditivo. A incorporação de pró-degradante contendo metais de transição na formulação de polímeros, mostrou uma alternativa para a decomposição de PP descartado no ambiente. A empresa afirma que o descarte do polímero com pró-

degradante é seguro para o contato com alimentos além de não produzir metano em sua biodegradação (RES BRASIL, 2017).

FRANCHETTI e MARCONATTO, (2006) afirmam que o que realmente acontece é a fragmentação em pequenos segmentos de material aditivado que se dispersam no meio ambiente tornando sua coleta e reciclagem inviáveis ocasionando poluição invisível promovendo problemas ao meio ambiente.

Além disso há uma preocupação com a presença de metais pois apesar de os metais de transição serem essenciais para os seres humanos no que se diz respeito a conservação das funções fisiológicas, pois em pequenas quantidades alguns metais como o zinco, manganês, ferro e cobalto são apontados como nutrientes para seres vivos. Entretanto em maiores concentrações podem acabar se tornando nocivos para seres humanos se descartados em grandes concentrações, o acúmulo de metais em solos e lençóis freáticos irá contaminar animais e vegetais que são fontes de alimentação para seres humanos (DALL'AGNESE, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O PP usado neste estudo foi o homopolímero H503 fornecido pela Braskem em forma de grãos, de densidade $0,905 \text{ g cm}^{-3}$ com índice de fluidez 3,5g/10min, ponto de fusão na faixa de 160°C a 170°C , indicado para moldagem por injeção e com a presença de aditivos antioxidantes. Além desse, usou-se o PP H503 virgem que não contém antioxidantes e possui índice de fluidez 3,5 g/10 min em forma de esferas.

Foram produzidos corpos de prova contendo aditivo oxidegradante para efeito de comparação por meio da incorporação de um masterbatch pró-degradante comercial a base de polietileno de nome d2w® contendo metais de transição como Manganês (Mg), Ferro (Fe) e Cobalto (Co) fornecido pela empresa RES BRASIL – Plásticos.

4.2 Métodos

As amostras foram confeccionadas por processo de injeção em uma injetora modelo ROMI PRIMAX – 65R, localizada no Laboratório de Materiais na Universidade Presbiteriana Mackenzie, na temperatura de processamento de 180°C , com dimensões correspondentes ao Tipo I conforme ASTM D638-14.

A irradiação gama foi realizada em um irradiador industrial de armazenamento de fontes húmidas panorâmicas de Categoria IV (classificação IAEA) concebido para aplicações multiuso, na temperatura ambiente em ar atmosférico com taxa de dose de 5 kGy h^{-1} nas doses totais de 12,5 kGy e 20 kGy. Para o monitoramento utilizou-se um dosímetro marca Harwell Perspex 4034. As fontes consistem em 48 lápis de ^{60}Co colocados e alinhados em dois suportes de metal. O irradiador é localizado no Centro de Tecnologia das Radiações -CTR

A aditivação do polipropileno foi feita pela mistura física de 1% do de aditivo pró-degradante comercial d2w® (masterbatches) com os pellets de PP grão, sendo a seguir processado em uma extrusora de rosca simples. O material extrusado foi cortado na forma de pellets e injetado com dimensões correspondentes ao Tipo – I na norma ASTM D638-14.

Os corpos de prova foram caracterizados após envelhecimento natural e após envelhecimento acelerado. Durante a espera para realização dos ensaios os corpos de prova foram colocados em saco plástico lacrado e guardado dentro de caixas protegidas de luz. O fluxograma da metodologia deste estudo é apresentado pela FIG.11.

FIGURA 11 – Fluxograma da metodologia utilizada neste estudo.

4.2.1 Envelhecimento Natural

Os corpos de prova foram preparados por injeção conforme norma a ASTM D638-14. Foram expostos ao ensaio de envelhecimento natural por 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias no período de maio a outubro de 2015. As amostras foram colocadas em um aparato tipo varal conforme FIG.12, confeccionado no Laboratório de Polímeros do CQMA (Centro de Química e Meio Ambiente), e expostos na posição norte 45°, conforme norma ASTM D 1435-05, sendo a posição geográfica: latitude (23° 33' Sul), longitude (46° 44' Oeste) e altitude (750 metros).

FIGURA 12 - Amostras do tipo “gravatas” montadas em um aparato para ensaio de envelhecimento natural durante 180 dias no período de maio a outubro de 2015.

O envelhecimento natural depende completamente das condições de exposição: temperatura, umidade, radiação solar, e posição geográfica. Para este trabalho foram coletados dados meteorológicos, registrados pelo Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo – IAG-USP conforme apresentado na FIG. 13.

FIGURA 13 - Média da Temperatura mensal (A), Média da Umidade Relativa do Ar mensal (B) e Média Radiação Solar Total mensal (C), durante os 180 dias de envelhecimento natural no período de maio a outubro de 2015. (IAG – USP, 2016).

4.2.2 Envelhecimento Acelerado em Estufa

As amostras foram fixadas por meio de arame flexível de aço inoxidável em um suporte vazado tipo bandeja que foi colocado dentro da estufa a 100°C com circulação de ar, conforme FIG.14. A estabilidade térmica foi avaliada em diferentes períodos: 6, 12, 24, 48, 96, 144 e 192 dias, conforme norma ASTM D 3045-03.

FIGURA 14 - Ilustração das amostras dispostas dentro da estufa a 100°C com circulação de ar.

5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a observação das alterações morfológicas e estimativa da quantidade de oxigênio após envelhecimento natural e térmico, realizou-se o recobrimento dos corpos de prova de tamanho 7mm x 7mm com partículas de ouro e as microscopias foram analisadas utilizando-se o equipamento *Table Top Hitachi TM 3000*.

Análise Termogravimétrica (TG). Foi utilizada para a avaliação da variação da massa em função da temperatura. As curvas termogravimétricas foram obtidas com termo balança *Mettler-Toledo SDTA 851 TGA*. Utilizou-se amostras aproximadamente de $10 \pm 0,1$ mg em placas de alumínio, retiradas da superfície do corpo de prova tentando manter sempre a mesma profundidade. O aquecimento foi realizado sob atmosfera de Nitrogênio de 50 mL min^{-1} no intervalo de temperatura de 25 até 600°C , a uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Para cada amostra realizou-se a média aritmética simples de 3 medidas. A calibração do material é realizada pelo método do Ponto de Curie de materiais ferromagnéticos. O material é colocado em cadinho e submetido a ação de um campo magnético. A balança registrará a massa inicial igual a soma da massa real mais massa devido a interação entre o padrão e o ímã. Quando o padrão é aquecido, ao atingir o Ponto de Curie ele perde suas características ferromagnéticas, ou seja, a massa resultante da interação magnética é anulada. A balança registrará uma perda de massa aparente. O material utilizado é o Nickel.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Foi utilizado para a avaliação do ponto de fusão e grau de cristalinidade. Realizou-se o ensaio em um equipamento *Mettler Toledo DSC 822* sob atmosfera de Nitrogênio. As amostras em torno de 10 mg foram colocadas em cadinhos de alumínio selados e submetidos ao programa de aquecimento: aquecimento $50\text{-}280^\circ\text{C}$ a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, resfriamento a -50°C a $-5^\circ\text{C min}^{-1}$ e reaquecimento a 280°C a $10^\circ\text{C min}^{-1}$. As amostras foram retiradas dos corpos de prova pela mesma técnica já descrita acima na Análise Termogravimétrica. Para cada série de amostras realizou-se a média aritmética simples de 3 medidas. O cálculo cristalinidade foi realizada pelo

software do equipamento, considerando a entalpia de fusão ($\Delta H_0 = 209 \text{ kJ kg}^{-1}$) do PP cristalino 100% de acordo com a Equação 1 (MARK, 2007) (KONG & HAY, 2002).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_0} \quad (1)$$

Para calibração foi usado o padrão Índio que possui temperatura de fusão $156,6^\circ\text{C}$. Primeiramente colocou-se o padrão no aparelho do lado onde normalmente se coloca a amostra (lado direito). Em seguida colocou-se o cadinho de referência (vazio e selado) do lado esquerdo. Feito isso o forno foi fechado e foi feita a programação do software para dar início a análise.

Difração de Raio-X (DRX). Para determinação de estruturas cristalinas, amorfas, e formação de cristais, o estudo foi efetuado através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. As condições de análise para a obtenção dos difratogramas foram: Tubo de Cu, energia 45mA 40kV, faixa angular $2-90^\circ$ (2theta), passo angular $0,02^\circ$, com tempo /passo de 50s e amostras cortadas no tamanho $1\text{cm} \times 1\text{cm}$.

Espectroscopia no Infravermelho. Para avaliação da formação de grupos funcionais foram obtidos os espectros de absorbância no infravermelho. Os ensaios foram realizados em um *Espectômetro Nicolet 6700*, no intervalo de 800 a 4000 cm^{-1} , com ATR Pike Miracle sendo ZnSe o elemento de reflexão. O espectro final foi obtido a partir da média de 128 interferogramas. O índice de carbonila (IC) foi calculado de acordo com a absorbância da banda da carbonila 1715 cm^{-1} , onde foi usada a área de absorbância correspondente a banda 2970 cm^{-1} ligação C-H como banda de referência de acordo com a Equação 2. Para calcular o índice de vinila (IV), a absorbância utilizada a banda do grupo vinila 1640cm^{-1} onde foi usada a área de absorbância correspondente a banda de 2970 cm^{-1} , ligação C-H como banda de referência de acordo com a Equação 3 (ARGOLO, 2002).

$$\text{IC} = (\text{área da absorbância } 1715 \text{ cm}^{-1}) / (\text{área da absorbância } 2970 \text{ cm}^{-1}) \quad (2)$$

$$\text{IV} = (\text{área da absorbância } 1640\text{cm}^{-1}) / (\text{área da absorbância } 2970 \text{ cm}^{-1}) \quad (3)$$

Ensaaios Mecânicos. Para avaliação das alterações de desempenho do PP, além de relaciona-las com as mudanças estruturais foram realizados os ensaios de tração. Para cada amostra foram analisados 8 corpos de prova. A média foi calculada através da soma dos 8 valores numéricos de cada amostra e dividindo-se o resultado por 8, após isso calculou-se o desvio padrão. Os ensaios foram realizados no equipamento *Instron Universal - 5567* com célula de carga 10 kN.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Envelhecimento Natural de Amostras PP Esferas

É importante ressaltar que o PP na forma de esferas é um material sem antioxidantes de processo.

6.1.1 Análise Termogravimétrica (TG)

Os resultados de termogravimetria obtidos para amostras de PP esferas submetidas ao envelhecimento natural são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores da temperatura inicial de decomposição (Tonset) em amostras de PP Esferas expostas ao envelhecimento natural até 180 dias.

<i>Tonset</i> / °C	zero	90 dias	180 dias
PP Esfera	397,9	376,0	374,0
PP Esfera 12,5 kGy	391,3	375,4	368,3
PP Esfera 20 kGy	374,0	364,0	320,8

Pode se observar a partir da Tabela 1 que no tempo de exposição zero a *Tonset* diminui com o aumento da dose de radiação. A diminuição foi proporcionalmente menor para a dose de 12,5 kGy, pois de 12,5 kGy a 20 kGy a diminuição foi bem mais intensa. A queda significativa da *Tonset* pode ser explicada pela cisão de cadeia e abstração de H radicalar seguido de imediata oxidação durante a irradiação. Também é possível afirmar que o envelhecimento natural reduz a estabilidade térmica do polipropileno deslocando a *Tonset* para temperaturas mais baixas. Além disso em amostras irradiadas, a *Tonset* também diminui com o aumento da dose de irradiação.

O estudo relatado por MUTHUKUMAR et al., (2010) revelou diferentes resultados de exposição à radiação UV em PP. Os autores mostraram que para o polipropileno o deslocamento da *Tonset* ocorre após 60 dias de exposição natural. OLIANI ET AL., (2008). Em outro estudo, demonstrou-se que a radiação gama reduziu a estabilidade térmica do HMSPP (High Melt Strength) com deslocamento intenso da *Tonset* a partir de 20 kGy. Na Tabela 1 observou-se uma mudança pronunciada de 46,4 °C para PP 12,5 kGy após 90 dias de envelhecimento natural, identificando a aceleração dos processos de oxidação

e como resultado um deslocamento maior da *Tonset* para temperaturas mais baixas. A literatura relata uma notável perda de massa na decomposição térmica, após envelhecimento natural (OLIANI, ET AL., 2015 & OLEWINK-KRUSZKWOSKA, 2015).

Resultados não mostrados relativos a exposições durante períodos intermediários (30, 60, 120, 150 dias) apresentaram resultados conflitantes que se devem principalmente à dificuldade de se extrair amostras homogêneas da superfície dos corpos de prova, pois a foto-oxidação é um fenômeno dependente da difusão do oxigênio e da penetração da luz, portanto a profundidade de extração das amostras superficiais é crítica para obtenção de resultados coerentes.

6.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difração de Raio-X (DRX)

Os resultados obtidos no DSC de temperaturas de fusão e entalpia de fusão do segundo aquecimento nos permitem avaliar o efeito da irradiação e da exposição natural na morfologia do polipropileno. Os resultados de DRX nos permitem uma avaliação mais detalhada da morfologia desses cristais.

Os resultados da Calorimetria Exploratória Diferencial estão apresentados a seguir nas FIG.15, 16 e 17, Tabela 2 e Tabela 3.

FIGURA 15 - Curvas de DSC de amostras retiradas de corpos de prova no formato gravatas de PP Esfera expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 dias (B).

FIGURA 16 - Curvas de DSC de amostras retiradas de corpos de prova no formato gravatas de PP Esferas irradiadas com dose de 12,5 kGy expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 dias (B).

FIGURA 17 - Curvas de DSC de amostras retiradas de corpos de prova no formato gravatas de PP Esferas irradiadas com dose de 20 kGy expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 dias (B).

TABELA 2 – Valores da cristalinidade obtidos na análise de DSC em amostras expostas ao envelhecimento natural a partir de PP Esferas.

$X_C / \% (\pm 0.5\%)$			
Amostras	PP	PP 12,5 kGy	PP 20 kGy
Zero	41.5	43,3	44.9
30 dias	47.7	44,2	48.1
60 dias	47.5	43,9	41.4
90 dias	44.5	41,7	48.2
120 dias	42.0	46,6	43.1
150 dias	44.2	45,4	40.7
180 dias	47.0	44,5	44.0

A partir da Tabela 2 pode-se observar que a cristalinidade aumenta e a T_m diminui com o aumento da dose de radiação no tempo zero, 90 e 180 dias de exposição. Após exposição natural devido a progressiva oxidação o número de eventos de cisão de cadeia causa o deslocamento da T_m para temperaturas mais baixas, acompanhado pelo aumento da cristalinidade (RABELLO, M.S e WHITE, J.R., 1997)

PERERA et al., (2004) e ABIONA et al., (2010) identificaram em seus resultados a diminuição da T_m e do grau de cristalinidade com o aumento da dose de radiação para o PP 25 kGy e para o PP 21 kGy respectivamente

Quando o PP é exposto à radiação gama e envelhecimento natural ocorre uma diminuição da massa molar causada por cisão de cadeia (GEORGE, 2007) (SONG, 2014).

Conforme Tabela 2 o aumento na cristalinidade ocorre e pode ser justificada pelo mecanismo de cisão de cadeia, onde segmentos de moléculas tornam-se parte dos cristais.

As alterações da cristalinidade induzidas pela radiação podem ser explicadas por alguns mecanismos opostos a seguir:

Interação direta da radiação com as moléculas do cristal criando defeitos na estrutura e consequentemente diminuição da cristalinidade. Por outro lado, a ação da radiação na fase amorfa do polipropileno é associada com intensa cisão de cadeia já reportado por alguns autores (PARPARITA et al., 2015, RABELLO, M.S. e WHITE, J.R., 1997), onde fragmentos de baixa massa molar podem fazer parte das lamelas existentes, aumentando sua espessura, consequentemente o seu ponto de fusão e cristalinidade total.

Já a alteração da temperatura de fusão e cristalinidade induzida pelo envelhecimento natural pode ser explicada também por mecanismo opostos tais como:

A criação de grupos peroxídicos acarretam reações em cadeia de cisão molecular que criam inúmeros fragmentos de baixa massa molar de alta mobilidade que podem aumentar as lamelas cristalinas. Por outro lado, a reação oxidativa em cadeia muito intensa de cisão pode causar oxidação nas superfícies

cristalinas e conseqüentemente redução da cristalinidade e das dimensões lamelares. O aumento da cristalinidade deve-se á cisão da cadeia seguida de quimiocristalização aumentando as dimensões dos esferulitos.

Aos 90 dias de exposição o PP 12,5 kGy assim como o PP 20 kGy aos 120 dias de envelhecimento natural mostrou uma diminuição do grau cristalinidade, o que pode ser justificado por reações de cisão em cadeia acompanhadas de reticulação. A reticulação pode restringir o crescimento de esferulitos diminuindo o grau de cristalinidade. O aumento da região amorfa permite uma maior difusão de oxigênio (MUTHUKUMAR et al., 2010; KRUPA e LUYT, 2001).

Os difratogramas a $2\theta = 16.1^\circ$ e 22° são atribuídos a (300) β e (131) + (041) β indicam, respectivamente, a presença de cristais β . Os padrões de raios-X de PP não irradiados e irradiados são ilustrados na FIG. 18. Os picos a $2\theta = 14,1^\circ$ e $18,5^\circ$ atribuídos a (110) α e (130) α também indicam a presença de cristais alfa.

Os valores da posição de pico, intensidade, meia largura e área sob curvas de amostras de com e sem irradiação gama após envelhecimento natural estão dispostos na Tabela 3. Estes resultados sugerem que a fase β diminui após 90 dias de exposição natural e também com o aumento da dose de irradiação até 12,5 kGy. Considerando que α -fase aumentou no final de 90 dias de exposição natural no PP não irradiado, se compararmos o PP com PP 12,5 kGy a α -fase diminui com o aumento da dose de irradiação e apresenta aumento da fase α após 20 kGy

Tanto a fase α como a β foi revelada por DRX evidenciados no próximo tópico. Em última análise nem a radiação nem o envelhecimento mostraram a formação de cristais defeituosos (RABELLO, M.S. e WHITE, J.R., 1997). Ambas as fases foram observadas após radiação e envelhecimento.

FIGURA 18 - Difração de Raio-X para o PP e PP irradiado ambos expostos ao envelhecimento natural por 90 dias.

Tabela 3 - Posição de pico, Intensidade, meia largura e área sob curvas de amostras de PP Esferas com e sem irradiação.

Amostras	$2\theta / ^\circ$	Intensidade / %	FWHM ($2\theta/^\circ$)	Área (CTS $2\theta/^\circ$)
PP β	15.9	61	0.1840	3068 β
PP α	16.7	100	0.2676	7333 α
PP 90 days β	16.0	35	0.2175	2277 β
PP 90 days α	16.8	100	0.3346	9883 α
PP 12.5 kGy 90 days β	15.9	32	0.2007	1228 β
PP 12.5 kGy 90 days α	16.7	100	0.1673	3151 α
PP 20 kGy 90 days β	16.0	40	0.2342	1990 β
PP 20 kGy 90 days α	16.8	100	0.2844	5999 α

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.

As micrografias das amostras a partir de esferas após envelhecimento natural estão apresentadas nas FIG. 19 e 20.

FIGURA 19 - Micrografias escala de 50μm (a dias) de amostras de PP Esfera, e PP Esfera 12,5 kGy, expostas ao envelhecimento natural.

FIGURA 20 - Micrografias escala de 50µm (até 90 dias) de amostras de PP Esfera 20 kGy, expostas ao envelhecimento natural.

O efeito da radiação gama, raios UV e outros fatores ambientais são registrados nos resultados de MEV. Para o PP Esferas, as trincas manifestaram-se a partir de 90 dias de envelhecimento natural. No entanto para o PP Esfera 12,5 kGy e o PP Esfera 20 kGy o aparecimento de trincas se dá aos 60 dias demonstrando uma taxa de degradação mais rápida. A presença de trincas no PP irradiado sugere o efeito de contração entre as camadas oxidadas da superfície das amostras. A contração pode ser ocasionada pelo aumento da cristalinidade que gera tensão internas que contribuirão para formação de trincas. Outra explicação pode ser a formação de produtos oxidados de baixa massa molar que se difundem causando fissuras na camada superficial, consequência da cisão de cadeias e formação de radicais livres, provocada pela prévia exposição á raios gama acrescida de envelhecimento natural (OGIER et al., 1995)

6.1.4 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros obtidos pela análise de infravermelho do PP são apresentados pelas FIG.21 22 e 23 e o Índice de Vinila pela FIG. 24.

FIGURA 21 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Esfera após envelhecimento natural até 90 dias (A) até 180 dias (B).

FIGURA 22 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Esfera 12,5 kGy após envelhecimento natural até 90 dias (A) e até 180 dias (B).

FIGURA 23 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Esferas 20 kGy após envelhecimento natural até 90 dias (A) e até 180 dias (B).

FIGURA 24 – Índice de Vinila referente as amostras de PP Esfera, e PP Esfera 20 kGy, até 90 dias envelhecimento natural.

Após a exposição natural o polipropileno irradiado com raios gama sofre degradação oxidativa. Nas FIG.21, 22 e 23 é evidente a presença de picos na região de 1714 cm^{-1} que correspondem a grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e 1650 cm^{-1} para grupos insaturados ($\text{C}=\text{C}$) é evidente. Na FIG. 21 nota-se que somente aos 90 dias de envelhecimento natural o PP Esfera manifesta a presença de carbonila e grupos insaturados de modo que ao final dos 180 dias de exposição natural somente grupos insaturados são observados. Na FIG. 22 o PP Esfera 12,5 kGy apresenta o mesmo comportamento. Na FIG. 23 (A) o PP Esfera 20 kGy Zero apresentou grupos insaturados e com o passar dos dias do envelhecimento natural a intensidade do pico diminuiu, enquanto que o pico da carbonila aumenta. Na FIG. 24 nota-se que do PP Esfera para o PP Esfera 90 dias houve o aumento do índice de vinila assim como para o PP Esfera 20 kGy aos 90 dias. A formação de grupos vinila pode ser resultado de reações de *Norish II*. Após a exposição natural espécies oxidativas aumentam ligeiramente (LV et al., 2015).

A radiação ionizante interagindo com a molécula polimérica provoca a criação de íons e espécies excitadas que promovem a formação de radicais livres na cadeia do polímero. As moléculas de PP se organizam em fase amorfa e fase cristalina. A radiação, portanto, gera radicais livres em ambas as fases.

Os radicais da fase amorfa são oxidados quase imediatamente, enquanto os radicais livres formados na fase cristalina sofrem sucessivas reações de abstração e ficam disponíveis para oxidação na interface cristalina (RIVATON et al., 2004).

6.1.5 Ensaio Mecânicos

Os resultados da resistência a tração, do alongamento na ruptura e do módulo de Tração, para o PP Esfera, PP Esfera 12,5 kGy e PP Esfera 20 kGy são apresentados nas FIG. 25 e 26.

FIGURA 25 - Resultados da resistência a tração (A) e do alongamento na ruptura (B) para o PP Esfera, PP Esfera 12,5 kGy e PP Esfera 20 kGy após envelhecimento natural por 180 dias.

FIGURA 26 - Resultado do Módulo de Tração para o PP Esfera, PP Esfera 12,5 kGy e PP Esfera 20 kGy após envelhecimento natural por 180 dias.

É conhecido que a radiação gama em presença de ar atmosférico provoca mudanças nas propriedades mecânicas do polipropileno devido a cisão de cadeia, reticulação e oxidação com formação de produtos de degradação

como por exemplo a carbonila como identificada no item 6.1.4. Na análise da FIG. 25 (A e B) e na FIG.26 no tempo zero nota-se o efeito isolado da irradiação gama onde para o PP irradiado os valores de resistência a tração é maior e o alongamento é menor em comparação ao PP não irradiado e o módulo de Tração aumenta com a dose de irradiação, indicando a fragilidade do material que se rompe rapidamente. Na FIG. 25 (A) observou-se que o PP Esfera e o PP Esfera 12,5 kGy houve um aumento do valor de resistência a tração nos períodos intermediários e uma diminuição ao final da exposição, enquanto que o PP 20 kGy manteve-se constante. Na FIG.25 (B) os resultados mostram valores aproximados após 60 dias até o final do envelhecimento natural, estes resultados podem ser explicados pela reticulação em concorrência com o mecanismo de cisão de cadeia (KOMATSU et al., 2014).

Na FIG. 26 observa-se que ocorre um aumento do Módulo de Tração ao decorrer do envelhecimento natural para o PP Esfera e para o PP Esfera 20 kGy, enquanto que após 90 dias o PP Esfera 12 kGy manteve-se com valores aproximados até ao final da exposição. Em estudos conduzidos por DENAC et al., (2013) e por ABIONA e OSINKOLU (2010), o polipropileno irradiado a 25 kGy e 13kGy respectivamente mostraram que a resistência a tração tende a permanecer constantes em doses mais baixas enquanto que o alongamento na ruptura diminui e os valores do Módulo de Tração aumentam confirmando a ocorrência de cisão de cadeias assim como os resultados nas FIG. 25 e 26.

6.2 Envelhecimento Natural PP Grãos

É importante lembrar que o PP Grão desde o seu processo de fabricação contém aditivos antioxidantes.

6.2.1 Análise Termogravimétrica

Os valores da Temperatura inicial de decomposição (Tonset) das amostras após envelhecimento natural são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores da temperatura inicial de decomposição (Tonset) em amostras de PP Grãos expostas ao envelhecimento natural.

Tonset / °C	zero	90 dias	180 dias
PP Grão	394,4	377,1	385,0
PP Grão 12,5 kGy	401,0	392,0	390,5
PP Grão 20 kGy	387,2	374,0	364,8
PP d2w®	416,1	409,0	406,6

Uma diminuição da *Tonset* para o PP não irradiado com o aumento do tempo de exposição é identificada na Tabela 4. O PP é intrinsecamente susceptível á oxidação podendo ocorrer alterações na sua estrutura devido aos efeitos da dose absorvida como por exemplo a cisão de cadeia. Estudos realizado por ALFARO et al., 2013 relataram que o polipropileno irradiado de 50 kGy até 100 kGy tem a sua *Tonset* deslocada para temperaturas mais baixas indicando uma diminuição da estabilidade térmica.

KRUPA e LUYT (2011) demonstraram que a irradiação do polipropileno a dose de 25 kGy desloca a *Tonset* para valores menores. No presente estudo o mesmo ocorre para as doses de 12,5 kGy e 20 kGy após 90 dias de envelhecimento natural e após o ciclo completo de 180 dias registrando que o mecanismo de degradação e cisão de cadeias foi observado.

A presença de pró-degradantes, como o d2w®, contendo metais de transição na formulação de polímeros, tem se mostrado uma boa alternativa para decomposição de polímeros descartados no meio-ambiente. Com a ativação do processo de desintegração da cadeia polimérica por meio do oxigênio, raios UV e calor, o pró-degradante irá gerar grupos carboxila e hidroxila acelerando a degradação do PP. Comparando-se os resultados da *Tonset* do PP d2w® com o PP 12,5 kGy e PP 20 kGy as amostras modificadas por irradiação apresentam uma estabilidade térmica inferior evidenciadas pelos valores mais baixos da *Tonset*. Este fato mostra a maior eficiência nos processos de oxidação quando induzidos por radiação gama.

De acordo com CORTI et al., (2010) as poliolefinas com pró-degradantes incorporados em sua formulação, quando expostas ao envelhecimento natural tem como consequência o deslocamento da Tonset para temperatura menores o aumento da cristalinidade e o decréscimo da massa molar justificada pela formação de pequenos cristais gerados por cisão de cadeia (CARVALHO e ROSA, 2014). Na Tabela 4 o PPd2w® exposto ao envelhecimento natural após 90 dias mostrou um deslocamento de 7°C da Tonset, e ao final de 180 dias um deslocamento de 3°C (CONTAT-RODRIGO, 2013). Portanto, a exposição ao envelhecimento natural causa notável oxidação no polipropileno.

6.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas da Calorimetria Exploratória Diferencial estão apresentadas a seguir nas FIG.27, FIG.28, FIG.29, FIG.30 e Tabela 5.

FIGURA 27 - Curvas de DSC de amostras de PP Grão expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 (B).

FIGURA 28 - Curvas de DSC de amostras de PP Grão 12,5 kGy expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 (B).

FIGURA 29 - Curvas DSC de amostras de PP Grão 20 kGy expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 (B).

FIGURA 30 - Curvas de DSC de amostras de PP Grão d2w® expostas ao envelhecimento natural por 90 dias (A) e 180 (B).

Tabela 5 - Valores obtidos na análise de DSC em amostra sob envelhecimento natural a partir de PP Grão.

	X _c / % (±0.5%)			
Amostra	PP	PP 12,5 kGy	PP 20 kGy	PP d2w®
Zero	50.1	46,0	48.4	30,5
30 dias	53.2	54,8	44.4	23,8
60 dias	48.6	49,1	47.6	27,4
90 dias	48.7	51,8	52.6	31,0
120 dias	44.4	58,0	45.2	25,0
150 dias	45.1	53,5	47.2	35,6
180 dias	40.2	35,8	42.3	31,0

O aumento da cristalinidade ao final de 90 dias de envelhecimento natural para o PP 20 kGy e o PP 12,5 kGy consta na Tabela 5. Esses dados são consequência da diminuição da massa molar, da formação de novos cristais defeituosos (fenômeno da quimiocristalização) e da presença de grupos carbonila, indicando um aumento provável do número de eventos de cisão de cadeia, cujo efeito é predominante sobre outras irregularidades morfológicas. O mecanismo de cisão de cadeias ocasiona um aumento no número total de moléculas seguido de recristalização dessas cadeias menores assim o polímero terá uma maior tendência a reorganização o que explica o aumento da cristalinidade especialmente nos casos da exposição a curto prazo, até 90 dias (RABELLO e WHITE, 1997) (KOMATSU et al., 2016).

Nota-se que para o PP não irradiado, não houve aumento da cristalinidade nos períodos intermediários pois devido à presença de antioxidantes criou-se uma barreira (proteção) contra os eventos de cisão de cadeia. Porém ao final dos 180 dias observou-se a diminuição da cristalinidade a partir do tempo zero para o PP, PP 12,5 kGy e PP 20 kGy.

Um pequeno deslocamento da temperatura de fusão para o PPd2w® com 90 dias de exposição devido ao mecanismo de cisão de cadeia, e uma diminuição da cristalinidade aos 30, 60 e 120 dias de envelhecimento natural,

em que devido ao grande número de defeitos químicos na cadeia, a cristalização é impedida, são apresentados pela FIG.30 e Tabela 5.

O deslocamento da T_m2 sugere uma redução da massa molar com geração de lamelas cristalinas de menor espessura que precisam de menor energia para se decompor justificando assim o deslocamento. A ação do pró-degradante também promove a diminuição da temperatura de fusão a medida que a massa molar diminui. Esse comportamento é semelhante ao encontrado por FECHINE et al., (2009) e MONTAGNA et al., (2015).

Ojeda et al., (2011) mostraram que após 365 dias de envelhecimento natural do PP, a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade diminuem com o tempo de exposição. Esses resultados são atribuídos a cisão de cadeia e a degradação oxidativa (CRAIG et al., 2005). Embora a incorporação de pró-degradante tenha sido eficaz na promoção de uma degradação acelerada a degradação por raios UV foi mais eficaz quando o PP foi previamente irradiado com raios gama.

6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias de amostras a partir de PP Grão sob envelhecimento natural são apresentadas na FIG. 31.

FIGURA 31 - Micrografias escala 200μm após envelhecimento natural por 180 dias com exceção do PP Grão e PP Grão 20kGy até 90 dias com escala de 50μm.

Ao contrário do PP Esfera e do PP Esfera 12,5 kGy as amostras de PP Grão aos 90 dias de envelhecimento natural e as amostras de PP Grão 12,5 kGy aos 60 dias de envelhecimento natural não apresentaram trincas isto mostra claramente o efeito da presença dos antioxidantes. As micrografias apresentadas pela FIG. 31 identificam que o efeito dos raios UV, oxigênio e umidade foram mais intensos no PP Grão 20 kGy do que o PP Grão e o PP Grão 12,5 kGy com aparecimento de trincas aos 60 dias de envelhecimento natural. As imagens mostraram a formação de trincas superficiais como resultado do processo de cisão de cadeia e o aumento delas com o tempo de envelhecimento (YAKIMETS et al., 2004). Uma possível explicação para este fato é que a radiação gama acelerou a degradação devido á formação de radicais livres. Estes resultados

estão de acordo com BUTNARU et al., (2016) onde PP irradiado com dose de 30 kGy apresenta trincas intensas.

Por outro lado, a amostra de PP d2w®, envelhecida por 90 dias de natural não apresentou trincas manifestando-se somente a partir de 120 dias. Em estudos realizados por MONTAGNA et al., (2015) ocorreu formação de trincas em PP d2w® após 180 dias de envelhecimento natural. A presença de fissuras no PP irradiado implica o efeito de contração das camadas superficiais oxidadas. Portanto, em 180 dias de envelhecimento natural, a radiação gama promoveu uma degradação decrescente na seguinte ordem PP 20 kGy > PP 12,5 kGy e PP d2w® > PP.

6.2.4 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho para PP Grão, PP Grão 12,5 kGy, PP Grão 20 kGy, PP d2w® e Índice de carbonila são apresentados pelas FIG.32, 33, 34, 35 e 36

FIGURA 32 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B).

FIGURA 33 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão 12,5 kGy após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B).

FIGURA 34 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão 20 kGy após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B).

FIGURA 35 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão d2w® após envelhecimento natural de 90 dias (A) e 180 dias (B).

FIGURA 36 - Índice de carbonila das amostras PP Grão, PP Grão 90 dias, PP d2w® 90 dias PP Grão 12,5 kGy e 20 kGy com 90 dias de exposição ao envelhecimento natural .

É digno de nota que a FIG.34 o PP 20 kGy apresenta bandas de absorção típicas de grupos carbonila e grupos insaturados na região 1714 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} respectivamente, formadas devido à reação do oxigênio com radicais livres e a decomposição de hidroperóxidos formados devido à prévia radiação gama e exposição ao envelhecimento natural. A decomposição dos produtos nas amostras irradiadas promove um intenso aumento na formação de grupos carbonila (KOMATSU et al., 2014). Observa-se que a carbonila manifestou-se no PP Grão e no PP d2w® somente aos 90 dias, enquanto que no PP Grão 12,5 kGy e PP Grão 20 kGy a partir de 60 dias além de ter aumentado com o tempo de envelhecimento.

A FIG. 34 verificou também que o aumento substancial dos grupos carbonila com irradiação gama para PP 20 kGy a 90 dias de exposição natural poderia estar associada à oxidação. O resultado do envelhecimento natural do polipropileno segue a ordem decrescente de degradação: PP Grão 20 kGy > PP Grão 12,5 kGy = PP d2w® > PP Grão).

SALAH et al., (2016) mostrou que quando o PP exposto a degradação acelerada por raios UV à 65°C , o índice de carbonila aumenta com o aumento

do tempo de exposição, assim como para o PP com pró-degradante exposto à 40°C (GONZALEZ-CALDERON et al., 2015).

Em estudos realizados por PARPARITA et al., (2015), verificou-se que o PP irradiado por raios gama à dose de 30 kGy e exposto à degradação acelerada por raios UV, o número de grupos carbonila aumenta com o aumento da dose absorvida, devido à formação de radicais livres e ao mecanismo de cisão da cadeia.

Os resultados mostraram que quando as amostras de PP são expostas à radiação gama em presença de ar, ocorre a formação de radicais livres, ligações duplas C=C e grupos carbonila, evidenciadas no Índice de Carbonila na FIG.36, juntamente com a cisão da cadeia principal, reticulação e reações oxidativas de acordo com SCHNABEL, (1981). Entretanto, a formulação PP Grão d2w® possui metais de transição como o manganês (Mn), ferro (Fe) e cobalto (Co) que através dos estados de oxidação promove a degradação do polímero por meio da decomposição de hidroperóxidos e da cisão da cadeia, resultando num aumento do índice de carbonila, aumento nos valores de resistência a tração durante períodos curtos de exposição e uma diminuição gradual no alongamento à ruptura quando PP Grão d2w® é comparado com PP Grão (OSAWA, 1988).

6.2.5 Ensaio Mecânicos

Os resultados da resistência a tração, do alongamento na ruptura e o módulo de Tração para o PP Grão, PP Grão 12,5 kGy, PP Grão 20 kGy e PP d2w® são apresentados pelas FIG. 37 e 38.

FIGURA 37 - Resultados da resistência a tração (A) e do alongamento na ruptura (B) para o PP Grão, PP Grão 12,5 kGy, PP Grão 20 kGy e PP d2w® após envelhecimento natural por 180 dias.

FIGURA 38 - Resultado do Módulo de Tração para o PP Grão, PP Grão12,5 kGy, PP Grão20 kGy e PP d2w® após envelhecimento natural por 180 dias.

As Poliolefinas perdem rapidamente a maior parte de suas propriedades mecânicas após exposição severa a raios UV e calor. Na FIG. 37, o PP 12,5 kGy e o PP 20 kGy mostraram valores mais altos de resistência à tração até 90 dias e uma diminuição do alongamento até o final do envelhecimento. Devido ao elevado estágio de degradação do PP 12,5 kGy e do PP 20 kGy a partir dos 120 dias envelhecimento natural ao iniciar-se o ensaio as amostras já se rompiam. O PP d2w® tornou-se mais frágil (perda de força e alongamento) também a partir dos 90 dias de envelhecimento natural, apesar das amostras aos 90 dias não terem apresentado trincas (ROE-SOSA et al., 2015).

Na FIG. 37B os resultados de PP 12,5 kGy, PP 20 kGy e PP d2w® mostraram uma clara diminuição no alongamento à ruptura após 90 dias de envelhecimento natural. Por conseguinte, estes resultados podem ser explicados pela oxidação do PP irradiado e do PP d2w® que resulta na cisão da cadeia após 90 dias, mesmo se o nível de resistência à tração for maior para o PP irradiado (devido a reticulações) e menor para PP d2w (devido à oxidogradação). De acordo com ALBANO et al., (2011) e SAMEH et al., (2009) a resistência à tração e o alongamento à ruptura diminuem quando PP é exposto a radiação ionizante a 25 kGy e a 10 kGy respectivamente como consequência da degradação oxidativa e pela cristalização induzida por cisão de cadeia.

Em seus estudos ZHANG e CAMERON, (1995) apontou que de 10 kGy a 50 kGy o módulo de Tração do Polipropileno aumenta com o aumento da dose absorvida. O mesmo acontece a partir do tempo zero, apontado na FIG.38 e ao final dos 180 dias de envelhecimento natural. Nota-se que para o PP d2w® e o PP 12,5 kGy a diferença dos valores do módulo comparando-se 90 dias com 180 dias foi muito menor que para o PP 20 kGy demonstrando uma taxa maior de perda de propriedades para esta dose (ROE-SOSA et al. 2015). Portanto o envelhecimento natural faz com que o material se torne quebradiço e resulta em um aumento do módulo de Tração, queda do alongamento e aumento na tensão na ruptura atribuído ao mecanismo de cisão de cadeia e reações de oxidação quando o PP é previamente irradiado ou incorporado com pró-degradante.

6.3 Envelhecimento Acelerado em Estufa - Amostra em Esferas

É importante lembrar que o PP na forma de esferas é um material sem antioxidantes de processo.

O envelhecimento acelerado em estufa foi interrompido aos 30 dias de exposição devido ao elevado estágio de degradação das amostras.

6.3.1 Análise Termogravimétrica

Os resultados das amostras a partir de esferas submetidas ao envelhecimento acelerado estão a seguir na Tabela 6.

TABELA 6 - Valores da temperatura inicial de decomposição (*Tonset*) em amostras de PP Esferas expostas ao envelhecimento acelerado por 24 dias.

<i>Tonset</i> / °C	zero	6 dias	24 dias
PP Esfera	397,8	393,8	389,4
PP Esfera 12,5 kGy	391,2	392,0	378,5
PP Esfera 20 kGy	395,7	397,5	379,6

Sabe-se que iniciação da degradação resulta da dissociação térmica de ligações químicas, enquanto que a propagação da termo oxidação depende das reações de radicais alquila com o oxigênio para formação de radicais peróxidos, grupos carbonila e outros produtos de oxidação. Os deslocamentos da *Tonset* para temperaturas mais baixas mostra a ação da termo oxidação sob as amostras. Ao final dos 24 dias nota-se os efeitos da radiação gama, com o

deslocamento da temperatura de 389,4°C (PP Esfera) para 379,7 (PP Esfera 20 kGy). Aos 30 dias de exposição as amostras PP Esfera, PP Esfera 5 kGy, PP Esfera 12,5 kGy, PP Esfera 20 kGy se desprenderam da bandeja devido ao elevado estágio de degradação não sendo possível dar continuidade as análises. Estes resultados concordam com o estudo conduzido por OLIANI (2015), onde o HMSPP foi submetido ao envelhecimento acelerado á 90°C por 20 dias e ocorreu um deslocamento da Tonset de 20°C para temperatura menores, e com KOMATSU (2016), em que o HSMPP com argila foi submetido á 110°C por 14 dias e houve um deslocamento de 200°C.

6.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os gráficos obtidos das amostras submetidas ao envelhecimento acelerado estão ilustrados a seguir na FIG.40 e na TABELA 7.

FIGURA 39 - Curvas de DSC de amostras de PP Esferas (A), PP Esferas 12,5 kGy (B) e PP Esferas 20 kGy (C) expostas ao envelhecimento acelerado por 24 dias.

TABELA 7 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras a partir de PP Esferas, PP Esferas 12,5 kGy e PP Esferas 20 kGy expostas ao envelhecimento acelerado.

Amostra	$T_{m2} / ^\circ\text{C} (\pm 0.1\%)$			$X_C / \% (\pm 0.5\%)$		
	PP Esf.	PP Esf. 12,5 kGy	PP Esf. 20 kGy	PP Esf.	PP Esf. 12,5 kGy	PP Esf. 20 kGy
Zero	161.6	157,0	159.0	41.5	43,3	44.9
6 dias	157.2	156,4	155.0	39.5	39,6	38.6
24 dias	142.0	141,8	142.6	37.7	35,7	35.1

Observou-se nos resultados de DSC que no tempo zero a temperatura de fusão diminui com o tempo e com a dose de radiação. Este comportamento é consequência da degradação termo oxidativa do PP quando exposto à temperatura, oxigênio e irradiação gama, resultando em reações de cisão de cadeia. Nota-se que no tempo zero houve um aumento da cristalinidade com a dose de radiação, porém com o tempo de exposição ao envelhecimento térmico ocorreu a diminuição em virtude do grande número de defeitos químicos na cadeia em um tempo muito rápido, a cristalização é impedida. Como já retratado anteriormente o aparecimento de picos duplos pode ser devido a decomposição de produtos oxidativos e a reações de radicais livres, nota-se a intensa oxidação para o PP Esfera e para o PP Esfera 20 kGy onde se observa na curva de 24 dias a pronunciada fusão de cristais defeituosos como efeito das cisões de cadeia.

6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras após 24 dias de envelhecimento acelerado estão ilustradas na FIG. 40.

FIGURA 40 - Microscopia eletrônica de varredura em amostras expostas ao envelhecimento acelerado por 24 dias, escala 200 μ m, para amostras de PP Esferas e PP Esferas 12,5 kGy e PP Esferas 20 kGy.

No envelhecimento acelerado o padrão das trincas é bem mais deteriorado, o que mostra a ideia da sensibilidade do polímero a este processo de envelhecimento além da eficiência dos antioxidantes quando comparado ao PP Grão exposto às mesmas condições de envelhecimento. Nota-se que as

trincas no envelhecimento térmico, além de surgirem com menos tempo de exposição, possuem maior profundidade. As trincas e rachaduras são devido a penetração do oxigênio e propagação das reações oxidativas pelos eventos de cisão de cadeia provocados por ação da temperatura e circulação do oxigênio durante os 24 dias de exposição. Os resultados estão de acordo com a literatura (ROSA et al., 2005).

6.3.4 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho do PP Esfera, PP Esfera 12,5 kGy e PP Esfera 20 kGy submetidos ao envelhecimento acelerado estão apresentados na FIG. 41.

FIGURA 41 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Esfera (A), PP Esfera 12,5 kGy (B), PP Esfera 20 kGy (C) após envelhecimento acelerado em estufa por 24 dias.

O envelhecimento acelerado em estufa do PP resultou na formação de grupos carbonila ($C=O$) e vinila ($C=C$). Estudos conduzidos por RIVATON et al., (2004) demonstraram que após a exposição a raios gama nas doses de 48 e 75 kGy, a concentração de espécies oxidativas aumenta. A FIG. 41 apresenta grupos carbonila na região de $1715-1740\text{ cm}^{-1}$ e grupos vinila por volta de $1620-1680\text{ cm}^{-1}$ em todas as amostras a partir de 6 dias de envelhecimento, enquanto que no envelhecimento natural os grupos se manifestam no PP Esfera aos 90 dias, no PP Esfera 12,5 kGy aos 60 dias e no PP Esfera 20 kGy tempo zero. O grupo funcional carbonila é produzido por radicais alquila e reações com oxigênio em que o grupo oxidado é transformado em carbonila e a cadeia polimérica sofre a cisão de cadeia. Estes resultados estão de acordo com OLIANI et al., (2016) em que o HMSPP (High Melt Strength) foi exposto a 120°C durante 20 dias e com PARPARITA et al., (2015) onde o PP irradiado com gama a 30 kGy e 60 kGy apresentaram os mesmos grupos.

6.3.5 Ensaios Mecânicos

Os resultados da resistência a tração, do alongamento na ruptura e do módulo de Tração para o PP Esfera, PP Esfera 12,5 e PP Esfera 20 kGy estão apresentados pela FIG. 42.

FIGURA 42 - Resultados da resistência a tração (A), do alongamento na ruptura (B) e do Modulo de Tração (C), para o PP Esfera, PP Esfera 12,5 kGy, PP Esfera 20 kGy após envelhecimento acelerado por 6 dias.

Observa-se na FIG. 42 (A) que no tempo zero a resistência a tração aumenta com o aumento da dose de irradiação demonstrando a ocorrência de crosslink e que aos 6 dias de envelhecimento ocorre o decréscimo demonstrando da perda da propriedade consequência da cisão de cadeia. Já na FIG. 42 (B) nota-se que no tempo zero quanto maior a dose menor o alongamento e com o envelhecimento a perda do alongamento ocorre e proporções semelhantes. Na FIG. 42 (C) no tempo zero o Módulo de Tração possui valores baixos, porém aumenta com o aumento da dose de radiação enquanto que aos 6 dias de envelhecimento todas as amostras tiveram um aumento, porém as amostras irradiadas apresentaram valores menores do que a não-irradiada. Estes resultados estão em acordo com KEENE et al., (2014), onde o PP foi irradiado a 25 kGy, com Butnaru et al, (2016) onde o PP/biomassa foi irradiado a 30 e a 60 kGy e com OLIANI (2008), onde o HMSPP 12,5 kGy e HMSPP 20 kGy a partir de esferas foi submetido ao envelhecimento acelerado por 6 dias. Aos 24 dias de exposição foi impossível a realização do ensaio mecânico devido ao elevado estágio de degradação das amostras.

6.4 Envelhecimento Acelerado PP Grãos

6.4.1 Análise Termogravimétrica

Os resultados das amostras a partir de grãos, sob envelhecimento acelerados estão a seguir na Tabela 8.

TABELA 8 - Valores da temperatura inicial de decomposição (*Tonset*) em amostras de PP Grãos, e PP Grãos 20 kGy expostas ao envelhecimento acelerado por 96 dias.

<i>Tonset</i> / °C	zero	48 dias	96 dias	192 dias
PP Grão	394,4	368,7	392,8	388,1
PP Grão 12,5 kGy	401,0	403,1	405,3	376,0
PP Grão 20 kGy	387,2	374,3	381,4	379,3
<i>Tonset</i> / °C	zero	6 dias	24 dias	192 dias
PPd2w®	416,1	396,0	389,4	-

Ao observa os valores da Tabela 8, nota-se que para o PP Grão ao final dos 96 dias o deslocamento da *Tonset* não foi acentuado. Devido a presença de antioxidantes que agem como protetor térmico das amostras, porém

para o PP Grão aos 90 dias de envelhecimento natural o deslocamento da Tonset para temperaturas mais baixas foi bem mais acentuada, evidenciando a ação do UV sobre a estabilidade térmica. O mesmo ocorreu para o PP Grão 20 kGy quando se compara os valores da Tonset do envelhecimento acelerado com o envelhecimento natural. Para o PP d2w® ocorre um deslocamento de 26,7 °C evidenciando que a incorporação do pró-degradante acelerou a oxidação do PP (CARVALHO e ROSA, 2014). As amostras de PP d2w® aos 30 dias de envelhecimento natural estavam em elevado estágio de degradação não sendo possível dar continuidade aos ensaios.

6.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os resultados da Calorimetria Exploratória Diferencial estão ilustrados a seguir nas FIG. 43 e Tabela 9.

FIGURA 43 - Curvas de DSC de amostras de PP Grão (A), PP Grão 12,5 kGy (B), PP Grão 20 kGy (C) e PP d2w® (D) expostos ao envelhecimento acelerado.

TABELA 9 – Valores obtidos na análise de DSC em amostras a partir de PP Grão.

Amostra	$T_{m2} / ^\circ\text{C} (\pm 0.1\%)$				$X_C / \% (\pm 0.5\%)$			
	zero	48 dias	96 dias	192 dias	zero	48 dias	96 dias	192 dias
PP Grão	170,3	163,7	162,5	162,3	50,1	35,5	44,1	47,9
PP Grão 12,5 kGy	166,1	161,6	161,6	159,9	46,0	36,7	43,9	55,2
PP Grão 20 kGy	166,2	158,8	158,9	141,4	48,4	41,7	39,6	46,0
Amostra	zero	6 dias	24 dias	-	zero	6 dias	24 dias	-
PP d2w®	162,7	161,8	161,5	-	49,5	39,0	39,4	-

A Termo oxidação de poliolefinas geralmente provoca cisão de cadeias e reticulação. Na presença de oxigênio a cisão de cadeia é predominante. A termo oxidação se dá via decomposição de hidro peróxidos em radicais livres na presença de calor e oxigênio. A Tabela 9 apresenta os resultados da análise de DSC. Em estudos conduzidos por ABU-SHARKH et al., (2003), o PP é exposto ao envelhecimento acelerado á 138°C por 34 dias e ocorre um ligeiro deslocamento da T_{m2} para temperaturas menores. Na Tabela 11 observa-se que no tempo zero a T_{m2} diminui com o aumento da dose de irradiação e com o passar do tempo de envelhecimento, o mesmo aconteceu para o PP irradiado nas doses de 10 kGy e 25kGy em estudos conduzidos por GEORGE et al, (2007) e DENAC et al., (2003) respectivamente. Observa-se o PP Grão 12,5 kGy ao final dos 192 dias de envelhecimento acelerado ocorreu um aumento da cristalinidade resultante da cisão de cadeia que permite os segmentos livres resultantes cristalizem até um alto nível. Já para o PP Grão, PP Grão 20 kGy e PP d2w ocorreu a diminuição da cristalinidade devido ao elevado estágio de degradação com consequente queda da massa molar e competitividade dos efeitos da quimicristalização e da formação de impurezas onde formação de cristais é impedida por não conseguirem gerar núcleos estáveis (SANTOS et al., 2013; LV et al., 2015).

6.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras submetidas ao envelhecimento acelerado estão apresentadas pelas FIG.44 e FIG.45.

FIGURA 44 - Microscopia eletrônica de varredura em amostras expostas ao envelhecimento acelerado por 24 dias, escala 200 μm para amostras de PP d2w[®].

FIGURA 45 - Microscopia eletrônica de varredura em amostras expostas ao envelhecimento acelerado por 192 dias, escala 200 μm para amostras de PP Grão, PP Grão 12,5 kGy e PP Grão 20 kGy.

Após envelhecimento acelerado sob temperatura e circulação de ar, nota-se que para o PP Grão aos 96 dias de exposição não apresentou sinais de formação de trincas e assim permaneceu até os 192 dias, mostrando a eficácia da degradação por meio de raios UV para o PP Grão que apresentou trincas aos 120 dias de exposição ao envelhecimento natural. Quanto ao PP Grão 20 kGy as trincas manifestaram-se se a parti de 24 dias de exposição ao envelhecimento acelerado. Nota-se a presença de muitas trincas aos 48 dias e o aparecimento trincas mais intensas a partir de 96 dias retratando a facilidade de penetração do oxigênio e na propagação de reações oxidativas quando o PP é exposto a radiação gama, temperatura e oxigênio. Estes resultados diferem dos

encontrados por OLIANI (2008), em que o HMSPP 20 kGy exposto ao envelhecimento acelerado por 96 dias à 90°C não apresentavam trincas (POSPSIL et al., 2003).

6.4.4 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho, das amostras expostas ao envelhecimento acelerado estão apresentados pela FIG. 46.

FIGURA 46 - Espectros no infravermelho de amostras de PP Grão (A), PP Grão 12,5 kGy (B), após envelhecimento acelerado.

FIGURA 47 - Espectros no infravermelho de amostras PP Grão 20 kGy (A) e PP d2w® (B), após envelhecimento acelerado.

Em estudos conduzidos MONTAGNA et al. (2015), em que o PP d2w® foi exposto à degradação térmica a 40°C, 50°C e 60°C foi observado um aumento no índice de carbonila a partir dos 120 dias de exposição. SANTOS (2013) mostrou que PP com pró-degradante em sua formulação, o aumento da carbonila se dá ao final de 10 dias de envelhecimento em estufa à 90°C. Entretanto na FIG. 48 observa-se a oxidação sofrida pelo PP d2w® pela presença de grupos carbonílicos (C=O) que se manifestam na região de 1700 a

1750cm⁻¹ e pela presença de grupos instaurados (C=C) 1620-1680 cm⁻¹ a partir de 6 dias de exposição.

A incorporação do pró-degradante no PP e depois este submetido a calor e oxigênio, inicia-se o processo de degradação do polímero com a produção de radicais livres que reagem com o oxigênio para forma peróxidos e hidróxidos que agem como ativadores da auto oxidação, que tem como consequência a formação de produtos de degradação como por exemplo carbonilas e grupos vinílicos (CHIELLINI et al., 2006).

Com 30 dias de envelhecimento á 100°C as amostras foram encontradas desprendidas do suporte em um elevado estágio de degradação, não sendo possível dar continuidade ao ensaio. Nota-se que para o PP Grão e para o PP Grão 12,5 e 20 kGy não observou-se a presença de grupos oxidados, este fato pode ser devido a proteção criada pelos antioxidantes na superfície da amostras até 48 dias de envelhecimento e devido ao elevado estágio de degradação das amostras após 96 dias, não sendo possível a criação de um espectro real das amostras.

6.4.5 Ensaio mecânicos

Os resultados da resistência a tração, do alongamento na ruptura e do módulo de Tração para o PP Grão, PP Grão 12,5 kGy, PP Grão 20 kGy e PP d2w® estão apresentados na FIG.48.

FIGURA 48 - Resistência a Tração (A), do alongamento na ruptura (B) e Módulo de Tração (C), para o PP Grão, PP Grão 12,5 kGy, PP Grão 20 kGy e PP d2w® após envelhecimento acelerado por 144 dias.

Em estudos conduzidos por GEORGE et al., (2007) demonstrou que o PP irradiado com raios gama de 2,5 kGy á 10 kGy apresentam uma redução de suas propriedades mecânicas, incluindo o alongamento na ruptura, a medida que a dose irradiação aumenta, confirmando a ocorrência de cisão de cadeia, o mesmo comportamento é apresentado para doses mais altas como 60 kGy por (KLEPAC, 2014) e também na FIG 48. Observa-se que para o PP Grão 20 kGy os valores da resistência a tração eram altos no tempo zero e após 12 dias envelhecimento acelerado diminui, indicando uma fragilização maior para esta dose resultante da redução da massa molar enquanto que o PP Grão 12,5 kGy a resistência a tração continuou aumentando com o passar o envelhecimento, este resultado pode ser explicado pela formação de reticulação causada pela irradiação mas também pela cristalização induzida por cisão de cadeia. Em seu trabalho DENAC et al. (2003), apresentou como resultado para PP irradiado à 25 kGy além da diminuição da resistência a tração o aumento do módulo de Tração, assim como apresentado na FIG. 48(C) onde o Módulo de Tração aumentou com a dose de irradiação e com a incorporação do pró-degradante no tempo zero e continuou aumentando com o tempo de envelhecimento. O PP Grão 20kGy apresentou os maiores valores em comparação com o PP 12,5 kGy e o PP Grão, este fato pode ser consequência de mudanças estruturais mais acentuadas para esta dose e aumento nos eventos de cisão de cadeia.

Considerando todos os resultados acima discutidos, o grupo carbonila promove uma oxidação contínua, junto à superfície fazendo com que o polímero perca sua massa molar, cujo efeito é verificado por DSC, além do aumento de fissuras superficiais com o aumento do envelhecimento natural.

O aumento da quantidade e tamanho das fissuras permite uma maior difusão de oxigênio para as camadas mais internas, promovendo a formação de produtos oxidados e uma intensa degradação da amostra PP Grão 20 kGy quando comparada com o PP d2w®. Nestes termos, o PP Grão 20 kGy sofre mais degradação do que o PP d2w®. A morfologia das amostras mostrou uma degradação oxidativa muito grande e uma cisão da cadeia como demonstrado pela diminuição da temperatura de fusão. Além disso, a presença de grupos insaturados e o aumento do Índice de Carbonila foram mais evidentes para PP Grão 20 kGy 90 dias (envelhecimento natural). A intensa formação de fissuras

pode ser explicada pela alteração da porcentagem cristalina PP Grão 20 kGy. O efeito da degradação natural foi evidente na ordem PP Grão 20 kGy > PP Grão 12,5 kGy = PP d2w® > PP.

7 CONCLUSÃO

Conclui-se que para o PP Esfera irradiado quando exposto ao envelhecimento natural ocorrem mudanças na estrutura molecular, como por exemplo a intensificação da fase β e o aumento da cristalinidade. As alterações da cristalinidade dependem principalmente da cisão de cadeias, reticulação e da taxa de dose. No PP Esfera, PP Esfera 12,5 e 20 kGy e PP Grão 20 kGy trincas foram observadas a partir de 60 dias de envelhecimento natural, enquanto que para PP Grão 12,5 kGy somente aos 90 dias e para o PP Grão e para o PP Grão d2w® somente a partir dos 120 dias. Além disso, a diminuição da estabilidade térmica do PP irradiado confirma os mecanismos de oxidação, cisão de cadeias além da reticulação especialmente para dose de 12,5 kGy. Portanto o PP Esfera, PP Esfera irradiado e o PP Grão 20kGy sofreram degradação mais intensa que o PP Grão 12,5 kGy e que o PP d2w® sob condições ambientais.

Portanto as condições de envelhecimento natural demonstraram que a irradiação gama é um método para acelerar a degradação do PP.

Conclui-se também que houve uma intensa perda das propriedades mecânicas. A resistência à tração de PP Grão 20 kGy foi maior do que d2w® e os resultados de alongamento à ruptura mostraram uma diminuição intensa para PP Grão 20 kGy, PP Grão 12,5 kGy e PP d2w® em comparação com PP Grão. As perdas de alongamento foram em níveis semelhantes para a condição de envelhecimento natural.

O PP Grão 20 kGy e o PP Grão 12,5 kGy exibiram uma forte degradação oxidativa juntamente com a cisão de cadeias, como demonstrado pela diminuição da temperatura de fusão. Além disso a presença de grupos insaturados no PP Esfera aumentou com o aumento da dose e o mesmo aconteceu para o PP Grão no Índice de Carbonila, porém o PP Grão 12,5 kGy e o PP d2w® ficaram em um mesmo nível de degradação.

No envelhecimento acelerado as amostras a partir de esferas e d2w® chegaram a total estado de degradação com 30 dias de exposição enquanto que o PP Grão apresentaram um amarelamento, começando pelas laterais, indicando oxidação a partir de 96 dias de exposição. As amostras aditivadas com

d2w® quando expostas ao envelhecimento natural sua degradação é mais lenta que as amostras expostas a raios gama enquanto que no envelhecimento térmico o efeito degradativo de amostras com d2w® foi mais destrutivo que a radiação gama.

A intensa formação de fissuras pode ser explicada pela alteração da porcentagem cristalina no PP Grão 20 kGy. O efeito da degradação natural foi evidenciado na ordem: PP Grão 20 kGy > PP Grão 12,5 kGy = PP d2w® > PP. Por conseguinte, este conceito pode ser utilizado para produzir um PP com propriedades oxi-degradáveis de uma forma controlável.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIONA, A.A.; OSINKOLU, A.G. Gamma irradiation induced properties modification of polypropylene. *International Journal of Physics and Science*, v. 5, p. 960-967. 2010.
2. ABU-SHARKH, B.F.; HAMID, H. Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v.85, p.967-973, 2004.
3. ALARIQI, S.A.S.; KUMAR, P.A; RAO, B.S.M.; SINGH, R.P. Biodegradation of gamma sterilized biomedical polyolefins under composting and fungal culture environments. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p.1105-1116, 2006.
4. ALARIQI, S.A.S.; KUMAR, P.A; RAO, B.S.M.; SINGH, R.P. Effect of gamma dose rate on crystallinity and morphological changes of gamma sterilizes biomedical polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, v.94, 272-277, 2009.
5. ALBANO, C.; PERERA, R.; KARAM, A.; DE ABREU, L.; SANCHEZ, Y.; SILVA, P. Characterization of blends of PP with vitamins "C" and "E" exposed to gamma radiation and sterilization dose. *Polymer Bulletin*, v. 66, p. 1137-1148, 2011.
6. ALBERTSSON, A.C.; ANDERSSON, S.O.; KARLSSON, S. The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v.18, p. 73-87, 1987.
7. ALFARO, E.F.; DIAS, D.B.; SILVA, L.G.A. The study of ionizing radiation effects on polypropylene and rice husk composite. *Radiation Physics and Chemistry*, v.84, p. 163-165. 2013.
8. AMMALA, A.; BATTERMAN, S.; DEAND, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUAN, L.; PATRICK, C.; LEONG, K.H. An overview of degradable and biodegradation polyolefins. *Progress in Polymer Science*, v.36, p. 1015-1049, 2011.
9. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS - **Standard Specification for Compostable Plastics**. (ASTM 6400-04).

10. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS – **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. (ASTM D 638-03).
11. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS (Reapproved 2003) – **Standard Practice for Heat Aging of Plastics without Load**. (ASTM D 3045-92).
12. ARGOLO, E.J. Avaliação da capacidade biodegradadora de fungos em filmes poliméricos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pernambuco, Recife. 2002.
13. BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. Ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2002.
14. BERNSTEIN, R.; THORNBERG, S.M.; ASSINK, R.A.; MOWERY, D.M.; KATHLEEN ALAM, M.; IRWIN, A.N.; HOCHREIN, J.M.; DERZON, D.K.; KLAMO, S.B.; CLOUGH, R.L. Insights into oxidation mechanisms in gamma irradiated polypropylene, utilizing selective isotopic labeling with analysis by GC/MS, NMR and FTIR. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.265, 8-17, 2007.
15. BILLINGHAM N.C, CHIELLINI; A CORTI; R, BACIU; D, WILES. Environmentally degradable plastics based on oxo-biodegradation of polyolefins, In: Chiellini, E; Solano, R. Plenum Publisher, New York, **Biodegrad. Polym. Plastics**, 313-326, 2003.
16. BILLINGHAM, N.C.; CALVERT, P.D. The degradation and stabilization of polyolefins – an introduction, da in Degradation and stabilization of polyolefins, cap.1, N.S. Allen (Ed.), **Applied Science Publishers**, Essex, 1983.
17. BOLT, R.O.; CARROL, J.G. **Radiation effects on Polymers**. London: Elsevier Applied Science, 1991.
18. BRADLEY, R. **Radiation Technology Handbook**. Marcel Dekker Inc, New York: p. 1-12, 1984.
19. BRANDALISE, R.N. Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica entre de polietileno de alta densidade com poli (álcool vinílico). 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
20. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. **Polymer Handbook**. v.1. 4.ed Wiley – InterScience, 1999.
21. BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **“Reologia de Polímero Fundidos”**, EDUFSCAR, São Carlos, 2000.

22. BRITO, G. F; AGRAWAL, E. M; ARAÚJO, T; MÉLO, J. A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2, p. 127-139, 2011. Departamento de Engenharia de Materiais –Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.
23. BUSSFIELD W.K.; MORLEY- BUCHANAN T. Post-gamma-irradiation grafting of polypropylene. Part II. Butadiene: ESR Experiments. **Journal Polymer. Science and Chemistry**, v.24, p.3089-3099, 1996.
24. BUTNARU, E.; DARIE-NITA, R.N.; ZAHARESCU, T.; BALAES, T.; TANASE, C.; HITRUC, G.; DOROFTEI, F.; VASILE, C. Gamma irradiation assisted fungal degradation of the polypropylene/biomass composites. **Radiation Physics and Chemistry**, v.125, p.134-144, 2015.
25. CALLISTER JR, W. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. 7° ed, LTC, Rio de Janeiro 2008.
26. CANEVAROLLO JR, S.V. **Ciência dos Polímeros**. Síntese de Polímeros – 8 Degradação, 2ª Edição. São Paulo: ArtLiber Editora, p.122, 2007.
27. CARVALHO, C.L.; ROSA, D.S. Thermal oxidative degradation of polypropylene-containing pro-oxidants. **Journal Thermal Analysis**, v.115, 1627-1632, 2014.
28. CHAPIRO, A. Radiation induced polymerization. Radiation Physics and Chemistry, v.14, p.101-116, 1979.
29. CHAPIRO, A. Radiation induced reaction. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, John Wiley. New York, v.11, p.702-760, 1969.
30. CHARLESBY, A. The effects of ionizing radiation on polymer. In: Clegg, D.W., Collyer, A.A. (Eds), Irradiation Effects on Polymers. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1991.
31. CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; BACIU, R. Oxo-biodegradable carbone backbone polymer – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated tests conditions. **Polymer Degradation and Stability**. v.91, p. 2739-2747, 2006.
32. CLEGG, D.W.; COLLYER, A.A. **Irradiation effects on polymers**. New York, n.y.; Elsevier Science, 1991
33. CLELAND, M.R.; PARKS, L.A.; CHENG, S. Applications of radiation processing of materials. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B**, v.208, p.63-73, 2003.

34. CNEN. (s.d). Radiações Ionizantes e a vida. Acesso em 11 de Março de 2016, disponível em Comissão Nacional de Energia Nuclear: http://www.cnem.gov.br/ensino/apostilas/rad_ion.pdf.
35. CONTAT-RODRIGO, L. Thermal characterization of the oxi-degradation of polypropylene containing pro-oxidant/ pro-degradant additive. ***Polymer Degradation and Stability***, v.98, p.2117-2124, 2013.
36. CORTI, A.; MUNIYASAMY, S.; VITALI, M.; IMAN, S.H.; CHIELLINI, E. Oxidation and Biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effect of sun light exposure, thermal aging and fungal biodegradation. ***Polymer Degradation and Stability***, v.95, p. 1106-1114, 2010.
37. CRAIG, I. H.; WHITE, J. R.; KIN, P. C. Crystallization and Chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene. ***Polymer***, v. 46, 505-512, 2005.
38. DALL'AGNESE, T.M.F. Avaliação da concentração de metais pesados em dejetos de líquidos de suínos, no município de Capitão, RS, Brasil. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), da Universidade de Santa Cruz (UNISC), Santa Cruz do Sul, Brasil, 2011.
39. DE PAOLI, M.A. ***Degradação e estabilização de polímeros***. 1ª Edição. São Paulo: ArtLiber, Editora, 2008.
40. DENAC, M.; MUSIL, V.; SMIT, I.; RANOGAJEC, F. Effects of talc and gamma irradiation on mechanical properties and morphology of isotactic polypropylene/talc composites. ***Polymer Degradation and Stability***, v.82, p.263-270, 2003.
41. DUNN, T.S; WILLIAMS, E.E.; WILLIAMS, J.L. The dependence of radical termination rates on percent crystallinity in gamma irradiated isotatic polypropylene. ***Radiation Physics and Chemistry***, v.19, p. 287-290, 1982.
42. DROBNY, J.G. ***Radiation Technology of Polymers***. CRC. PRESS. LLC, 2003.
43. FECHINE, G.J.M, SANTOS, J.A.B, RABELLO, M.S. Avaliação da fotodegradação de Poliolefinas através de exposição natural e artificial. ***Química Nova***, v.29, p.674-680, 2006.
44. FECHINE, G.J.M.; ROSA, D.S.; REZENDE, M.E.; DERMAQUETTE, N.R. Effect of UV radiation and pro-oxidant on PP degradability. ***Polymer Engineering & Science***, v.49, 123-128, 2009.

45. FELDMAN, D. Polymer Weathering: Photo-Oxidation. ***Journal of Polymers and the Environment***. v.10, p. 163- 173, 2002.
46. FONTANELLA, S.; BONHOMME, S.; BRUSSON, J.M.; PITTERI, S.; SAMUEL, G.; PICHON, G.; LACOSTE, J.; FROMAGEOT, D.; LEMAIRE, J.; DELORT, A.M. Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co. ***Polymer Degradation and Stability***, v.98, p.875-884, 2013.
47. FONTANELLA, S.; BONHOMME, S.; KOUNTY, M.; HUSAROVA, L.; BRUSSON, J.M.; COURDAVAULT, J.P.; PITTERI, S.; SAMUEL, G.; PICHON, G.; LEMAIRE, J.; DELORT, A.M. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. ***Polymer Degradation and Stability***, v.95, p. 1011-1021, 2010.
48. FRANCHETTI, S. M. M.; MARCOMATO, J. C. **Polímeros Biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. Química Nova, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 811, 2006.
49. GALLO, R. & SEVERINI, F. Course of the changes in thick and thin isotactic polypropylene samples subjected to natural aging. ***Polymer Degradation and Stability***, v.98, p. 1144-1149, 2013.
50. GEORGE, J.; KUMAR, R.; SAJEEVKUMAR, V.A.; SABAPATHY, S.N.; VAIJAPURKAR, S.G.; KUMAR, D.; KCHAWAHHA, A.; BAWA, A.S. Effects of gamma irradiation on commercial polypropylene based mono and multi-layered retortable food packaging materials. ***Radiation Physics and Chemistry***, v.76, p.1205-1212, 2007.
51. GLUSKEN, G.; KAMBAMBA, M.S. Photo-oxidation of polymers. A new chain scission mechanism in polyolefins. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 4, p.69-76, 1982.
52. GORELIK, B.A.; KOLGANOVA, I.V.; MATISOVÁ-RYCHLÁ, L.; LISTVOJB, G.I.; DRABKINA, A.M.; GOLNIK, A.G. Effect of oxygen on the degradation of polypropylene initiated by ionizing irradiation. ***Polymer Degradation and Stability***, v.42, p.263–266, 1993.
53. GRASSIE, N. & SCOTT, G. ***Polymer Degradation and Stabilization***. p.114. Cambrige University Press, Reino Unido, 1985.
54. GUGUMUS, F. Light Stabilizers. In: Gachter, R.; Muller, H. (Ed.). **Plastics additives handbook**. Munique: Hanser. p.129-270, 1990.
55. GUGUMUS, F. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 5. Kinetics of hydroperoxide formation. ***Polymer Degradation and Stability***, v.68, p.327-336, 2000.

56. GUVEN, O. An overview of current developments in applied radiation chemistry of polymers. In Advances in radiation chemistry of polymers. In: Proceedings of a technical meeting published *by International Atomic Energy Agency. Indiana-USA*, p.33–39, 2003.
57. IUPAC – Definitions of Terms Relating to Degradation, Aging and Related Chemical Transformations of Polymers. *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, nº 12, p 2313-2323, 1996.
58. JAKUBOWICZ, I. Evaluations of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polymer Degradation and Stability*, v.80, p. 39-43, 2003.
59. JANIMAK, J.J.; CHENG, Z.D.S.; ZHANG, A. Isotacticity effect on crystallization and melting in polypropylene fractions: 3. Overall crystallization and melting behavior. *Polymer*, v.33, p. 728-735, 1992.
60. KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene Polymer Science and Technology*. In: Mulhaupt, R. Ziegler-Natta catalysis and polypropylene polymerization. Edited by J. Karger-Kocsis, p.897-919, 1999.
61. KARIAN, H.G. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. 2nd Edition New York: Marcel Dekker Inc., 1999.
62. KEENE, B.; BOURHAM, M.; VISWANATH, V.; AVCI, H.; KOTEK, R. Characterization of degradation of polypropylene nonwovens irradiated by gamma rays. *Journal of Applied Polymer Science*, v.131, p.1-10, 2014.
63. KELEN, T. *Polymer Degradation*. Chapter 6 – Oxidation Degradation. Van Nostrand Reinhold Company, p.107-136, 1983.
64. KIRK-OTTMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 5.ed. New Jersey: John Wiley & Sons., v.26, 2007.
65. KLEPAC, D.; SCETAR, M.; BARANOVIC, G.; GALIC, K.; VALIC, S. Influence of high doses γ -irradiation on oxygen permeability of linear low-density polyethylene and cast polypropylene films. *Radiation Physics and Chemistry*, v.97, p.304-312, 2014.
66. KOMATSU, L.G.H. *Estudo comparativo de Nanocompósitos de Polipropileno Modificado sob Condições de envelhecimento Ambiental e Acelerado*. 2016. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
67. KOMATSU, L.G.H.; OLIANI, W.L.; LUGAO, A.B.; PARRA, D.F. Environmental ageing of irradiated polypropylene/montmorillonite

nanocomposites obtained in molten state. ***Radiation Physics and Chemistry***, v.97, p.233-238, 2014.

68. KOMATSU, L.G.H.; OLIANI, W.L.; PARRA, D.F.; LUGAO, A.B. Nanocomposites of irradiated polypropylene with clay are degradable?. ***Radiation Physics and Chemistry***, v.118, p.11-15, 2016.
69. KONG, Y., HAY, J.N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. ***Polymer***, v.43, 3873-3878, 2002.
70. KRUPA, I.; LUYT, A.S. Thermal properties of isotactic polypropylene degraded with gamma rays. ***Polymer Degradation and Stability***, v.72, p. 505-508. 2001.
71. KRZAN, A.; HEMIJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, M.; CHIELLINI, E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. ***Polymer Degradation and Stability***, v.91, p. 2819-2833, 2006.
72. LOTZ, B.; WITTMANN, J.C.; LOVINGER, A.J. Structure and morphology of Polypropylenes: a molecular analysis. ***Polymer***, v.37, p. 4979-4992, 1996.
73. LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros**. Ed. Rio de Janeiro: e –Papers, p.307- 323, 2001.
74. LUGÃO, A.B (2004). **Estudos da Síntese por Irradiação, da Estrutura e do Mecanismo de Formação de Polipropileno com Alta resistência do Fundido**. 213. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
75. LV, Y.; HUANG, Y.; YANG, J.; KONG, M.; YANG, H.; ZHAO, J.; LI, G. Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study. ***Polymer Degradation and Stability***, v.112, 145-159, 2015.
76. MACHADO, F. & PINTO, J.C. Uma Revisão sobre Polimerização de Olefinas usando Catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos. ***Polímeros***, v.21, p.321-334, 2011.
77. MALPASS, D.B. & BAND, E.I. **Introduction to industrial Polypropylene: Properties, Catalysts, Process**, New Jersey. Wiley, 2012.
78. MANO, E. B e MENDES L. C. – **Introdução á Polímeros**, 2ª ed. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo, p. 3-5, 1999.
79. MANO, E.B.; PACHECO, E.B.A.V.; BONELLI, C.M.C. **Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem**. São Paulo: Edgard Blucher, 2005.

80. MANRICH, SILVIO. - **Processamento de Termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes / Capítulo 5. Exemplo de Extrusão de um produto fabricado com Polímero Termoplástico. - São Paulo: Artliber Editora, p.235, 2005.
81. MANRICH, SILVIO. - **Processamento de Termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes / Capítulo 1. Introdução à estrutura e propriedades dos polímeros- São Paulo: Artliber Editora, p.21, 2005.
82. MARK, H.F. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering** Ed.2., New York: John Wiley and Sons, v.3, 776-781, 1989.
83. MARK, J.E. *Physical of Polymer Handbook*. 2th Edition, Springer. p. 639. 2007.
84. MINARDI, A.; BOUDEUILLE, M.; DUVALE, E. The effect of the moulding conditions on the semi crystalline structure of polypropylene. **Polymer**, v.38. p.3957-3965, 1997.
85. MONTAGNA, L.S.; CATTO, L.A.; FORTE, M.M.C.; CHIELLINI, E.; CORTI, A.; MORELLI, A.; SANTANA, R.M.C. Comparative assessment of degradation in aqueous medium of polypropylene films doped with transition metal free (experimental) and transition metal containing (commercial) pro-oxidant/pro-degradant additives after exposure to controlled UV radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v.120, p.186-192, 2015.
86. MOORE, E. P. – **Polypropylene Handbook**” – Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Hanser / Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1996.
87. MUTHUKUMAR, T.; ARAVINTHAN, A.; MUKESH, D. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. **Polymer Degradation Stability**, v.95, p. 1988-1993, 2010.
88. O'DONNELL, J.A & SANGSTER, D.F. **Principles of Radiation Chemistry**. New York, N.Y.; Arnold E., 1970.
89. OBADAL, M.; CERMAK, R.; RAAB, M.; VERNEY, V.; COMMEREUC, S.; FRAISSE, F. Structure evolution of α - and β - polypropylene upon UV irradiation: A multiscale comparison. **Polymer Degradation and Stability**, v.88, p. 532-539, 2005.
90. OGIER, L.; RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. Influence of morphology and surface preparation on the weatherability of polypropylene. **Journal Material Science**, v.30, p. 2364-2376. 1995.

91. OJEDA, T.; FREITAS, A.; BIRCK, K.; DALMOLIN, E.; JACQUES, R.; BENTO, F.; CAMARGO, F. Degradability of linear polyolefins under natural weathering. ***Polymer Degradation and Stability***, v.96, 703-707, 2011.
92. OJEDA, T.F.M.; DALMOLIN, E.; FORTE, M.M.M.C.; JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; CAMARGO, F.A.O. Abiotic and biotic degradation of oxobiodegradable polythylenes. ***Polymer Degradation and Stability***, v.94, p.965-970, 2009.
93. OLEWNIK-KRUSZKWOSKA, E. Effect of UV radiation on thermal properties of nanocomposites based on polyactide. ***Journal Thermal Analysis and Calorimetry***, v.119, p. 219-228, 2015.
94. OLIANI, W.L. ***Estudo do comportamento do HMSPP (Polipropileno com alta resistência do fundido) sob condições de degradação ambiental e acelerada***. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
95. OLIANI, W.L.; KOMATSU, L.G.H.; LUGAO, A.B.; PARRA, D.F. Thermal ageing and accelerated weathering of HMSPP: Structural and Morphological Studies, ***Macromolecular Symposia***, v.367, p. 18-23, 2016.
96. OLIANI, W.L.; FERMINO, D.M.; LIMA, L.F.C.P.; LUGAO, A.B.; PARRA, D.F. Effects of accelerated thermal aging on polypropylene modified by irradiation process. TMS- Characterization of Mineral, and Material. p. 651-658. 2015. DOI: 10.1002/9781119093404.ch82.
97. OSAWA, Z. Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation. ***Polymer Degradation and Stability***, v.20, p. 203-236, 1988.
98. OTAGURO, H.; DE LIMA, L.F.C.P.; PARRA, D.F.; LUGÃO, A.B.; CHINELATTO, M.A.; CANEVAROLO, S.V. High-energy radiation forming chain scission and branching in polypropylene. ***Radiation Physics and Chemistry***, v.79, p. 318-324, 2010.
99. PARPARITA, E.; ZAHARESCU, T.; DARIE, R.N.; VASILE, C. Biomass-effect on gamma irradiation behavior of some polypropylene biocomposites. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v.54, p. 2404-2413, 2015.
100. PERERA, R.; ALBANO, C.; GONSALEZ, J.; ICHAZO, M. The effect of gamma radiation on the properties of polypropylene blends with styrene-butadiene-styrene copolymers. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 85, p. 741-750, 2004.
101. PLATZER, N.A.J. ***Irradiation of Polymers***. Washington, Wash.: American Chemical Society, 1967.

102. POSPSIL, J.; HORAK, Z.; PILAR, J.; BILLINGHAM, N.C.; ZWEIFEL, H.; NESPUREK, S. Influence of testing conditions on the performance and durability of Polymer stabilizers in thermal oxidation. ***Polymer Degradation and Stability***, v.82, 145-162, 2003.
103. POSPSIL, J.; HORAK, Z.; PILAR, J.; BILLINGHAM, N.C.; ZWEIFEL, H.; NESPUREK, S. Factors affecting accelerated testing of polymer photostability. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 91, p.417-422, 2006.
104. RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene - I. Chemi-crystallization. ***Polymer***, v. 38, p. 6379-6387, 1997.
105. RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene - II. Chemi-crystallization. ***Polymer***, v. 38, p. 6389-63399, 1997.
106. RABELLO, Marcelo Silveira. **Aditivos de Polímeros**, São Paulo: Artliber Editora, 2000.
107. RANBY, B.; RABEK, J.F. **Photodegradation, Photo-oxidation and Photo-stabilization of Polymers**. John Wiley & Sons. London, 1975.
108. RATZSCH, M.; ARNOLD, M; BORSIG, E; BUCKA, H; REICHELT, N. Radicals reactions on polypropylene in the solid state. ***Progress in Polymer Science***, v.27, p.1195–1282, 2002.
109. RIVATON, A.; LALANDE, D.; GARDETTE, J.L. Influence of the the structure on the gamma irradiation of polypropylene and the post-irradiation effects. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research***, v.222, p. 187-200, 2004.
110. ROE-SOSA, A.; ESTRADA, M.R.; CALDERAS, F.; SANCHEZ-AREVALO, F.; MANERO, O.; VELASQUEZ, M.T.O.L. Degradation and Biodegradation of polyethylene with prooxidant additives under compost conditions establishing relationships between physicochemical and rheological parameters. ***Journal of Applied Polymer Science***, v.42721, p.1-11, 2015.
111. ROSA, D.S. **Modificação de Polietileno de baixa densidade, Polipropileno isotático e suas blendas por radiação gama**. 1991. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.
112. ROSA, D.S.; ANGELINI, J.M.G.; AGNELLI, J.A.M.; MEI, L.H.I. The use of optical microscopy to follow degradation of isotactic polypropylene subjected to natural and accelerated ageing. ***Polymer Testing***, v.24, 1022-1026, 2005.

113. ROY, P.K.; SINGH, P.; KUMAR, D.; RAJAGOPAL, C. Manganese Stearate Initiated Photo-Oxidative and Thermo-Oxidative Degradation of LDPE, LLDPE and Their Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.117, p.524-533, 2010.
114. ROY, P.K.; SUREKHA, P.; RAMAN, R.; RAJAGOPAL, C. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behavior of LDPE. **Polymer Degradation and Stability**, v.94, p.1033-1039, 2009.
115. RUDNIK, E.; BRIASSOULIS, D. Comparative biodegradation in soil behavior of two biodegradable polymers based on renewable resources. **Journal of Polymer Environmental**, v.19. p.18-39, 2011.
116. SANTOS P.A., OLIVEIRA M.N, DE PAOLI, M.A, FREITAS V.G, DERVAL, S.R. Artigo Técnico-Científico, Avaliação do Efeito Pró-Oxidante no PP, em Blendas com PHB. **Polímeros**, v.23, n.3, p.432-439, 2013.
117. SANTOS, P.A.; OLIVEIRA, M.N.; DE PAOLI, M.A.; FREITAS, V.G.; ROSA, D.S. Avaliação do Efeito Pró-Oxidante no PP, em Blendas com PHB. **Polímeros**, v.23, p. 432-439, 2013.
118. SCHANABEL, W. Polymer degradation: principles and practical applications, Hanser International, Munchen, p.35 e p.227, 1981.
119. SCOTT, G. **Atmospheric oxidation and antioxidants**. v.2. Elsevier, chapters 2,4 and 8, 1993.
120. SCOTT, G. **Degradable Polymers – Principles and Applications**, 2. ed, Chapter 3 – Degradation and Stabilization of Carbon-Chain Polymers, 2002.
121. SCOTT, G. **Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation**. In: Carlsson, D.J., Chmela, S. Chapter 4 – Polymers and High-Energy Irradiation: Degradation and Stabilization., Elsevier, p. 109-133, 1990.
122. SEVERINI, F.; GALO, R.; IPSALE, S.; Environmental degradation of stabilized LDPE. **Polymer Degradation and Stability**, v.17, p.57-64, 1987.
123. SHUBHRA, Q.T.H.; ALAM, A.K.M.M.; KHAN, M.A.; SAHA, M.; SAHA, D.; GAFUR, M.A. Study of mechanical properties, environmental effects, degradation, characteristics and ionizing radiation effect on silk reinforced polypropylene/ natural rubber composite. **Composites: Part A**, v.41, p. 1587-1596, 2010.
124. SINGH, B, SHARMA, N. Mechanism implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p 561- 584, 2008.

125. SKIENS, W.E – Sterilizing Radiation Effects on Selected Polymers, ***Radiation Physic and Chemistry***, v.15, p. 47-57, 1980.
126. SONG, D.; GAO, J.; LI, X.; LU, L. Evaluation of aging behavior of polypropylene in natural environment by principal component analysis. ***Polymer Testing***, v.33, p. 131-137, 2014.
127. TAYEL, A.; ZAKI, M.F.; EL BASATY, A.B.; HEGAZY, T.M. Modifications induced by gamma irradiation to Makrofol polymer nuclear track detector. ***Journal of Advanced Research***, v.6, p. 219-240, 2014.
128. WANASEKARA, N., CHALIVENDRA, V. CALIVERT, P. Sub-micron scale mechanical properties of polypropylene fibers exposed to ultraviolet and thermal degradation. ***Polymer Degradation and Stability***, v.96, 432-437, 2011.
129. WILES, D.M. & SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 91, p.1581-1592, 2006.
130. YAKIMETS, I.; LAI, D.; GUIGON, M. Effect of photodegradation cracks on behavior of thick polypropylene samples. ***Polymer Degradation and Stability***, v.86, 59-67, 2004.
131. YANG, R.; LIU, Y.; ZHANG, D. Spatial heterogeneity of photo-oxidation and its relation with crack propagation in polyethylene composites. ***Polymer Engineering and Science***, v.48, p. 2270-2276, 2008.
132. YOSHII, F.; MELIGI, G.; SASAKI, T.; MAKUUCHI, K., RABIE, A.M.; NISHIMOTO, S. Effect of irradiation on degradability of polypropylene in the natural environment. ***Polymer Degradation and Stability***, v.49, p.315-321, 1995.
133. ZHANG, X.C.; CAMERON, R.E. The morphology of Irradiated Isotactic Polypropylene. ***Journal of Applied Polymer Science***, v.74, p.2234-2242, 1999.
134. ZWEIFEL, H. ***Stabilization of polymeric materials***. Berlin: Springer-Verlag. Chapter 1, Principles of oxidative degradation, p. 1-39, 1998.
135. ZWEIFEL, H. ***Stabilization of polymeric materials***. Berlin: Springer-Verlag. Chapter 2, Principles of stabilization, p. 41-69, 1998.