

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

PEDRO DE MORAES REIS E SILVA

**FOTODEGRADAÇÃO DO PEUAPM ADITIVADO COM EXTRATO DE
URUCUM**

BELO HORIZONTE

2018

PEDRO DE MORAES REIS E SILVA

**FOTODEGRADAÇÃO DO PEUAPM ADITIVADO COM EXTRATO DE
URUCUM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação de Engenharia de materiais do Centro Federal de Educação tecnológica de Minas Gerais. Requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: João Paulo Ferreira Santos

Belo Horizonte,

2018

PEDRO DE MORAES REIS E SILVA

**FOTODEGRADAÇÃO DO PEUAPM ADITIVADO COM EXTRATO DE
URUCUM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação de Engenharia de materiais do Centro Federal de Educação tecnológica de Minas Gerais. Requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 05/12/2018

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos

Prof. Dra. Aline Bruna da Silva

Prof. Dra. Roberta Viana Ferreira

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela minha vida e saúde.

Aos meus pais, Francisco e Conceição, pelo amor e incentivo incondicionais dados durante toda minha vida.

Ao Prof. Dr. Alexandre Rangel de Sousa, pela concepção da ideia deste trabalho e pela orientação na primeira fase. E ao Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos pela orientação e conselhos na segunda etapa do trabalho.

Resumo

A degradação polimérica é um processo inevitável que pode ser iniciado por vários fatores inclusive pela luz, principalmente na região do ultravioleta. E a aditivação polimérica é um recurso que pode retardar tal processo funcionando como estabilizante ou antioxidante. Este trabalho teve o objetivo de observar a atuação do pigmento proveniente da semente de urucum como fotoestabilizante, portanto adicionou-se ao pó de PEUAPM (polietileno de ultra alto peso molecular) por mistura mecânica, prensou-se termicamente e analisou-se a fotodegradação dessas amostras. Expôs-se o polímero à luz UV por 21 dias e fez-se caracterização para quantificar e qualificar a degradação. Ensaio de tração, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e calorimetria diferencial de varredura foram feitos para verificar o comportamento mecânico das amostras expostas aditivadas, constatar presença de compostos resultantes de oxidação, verificar temperatura de fusão e grau de cristalinidade das amostras, respectivamente. O resultado da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier mostrou que a amostra com 25g de extrato de urucum foi estabilizada pelo pigmento e a de 100g de extrato de urucum não, pois foi fragilizada. E a radiação UV induziu cristalização em todas amostras expostas.

Palavras chave: Polietileno de ultra alto peso molecular. Ultravioleta. Pigmentos. Fotodegradação.

Abstract

The polymeric degradation is an inevitable process that can be started by several factors, including light especially in the ultraviolet region. And polymeric additivation is a resource that can delay such a process working like stabilizer or antioxidant. This work had the objective of observing the performance of the pigment coming from urucum seed as photostabilizer, therefore was added to the UHMWP (ultra high molecular weight polyethylene) by mechanical mixing, it was pressed thermally and was analyzed its photodegradation. The specimen were exposed to UV light for 21 days and its characterization was done to quantify and to qualify the degradation. Traction test, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and differential scanning calorimetry were done to check the mechanical behavior, the degradation result compounds, the melting temperature and the degree of crystallinity of the specimen, respectively. The Fourier Transform Infrared Spectroscopy result showed that the sample with 25g of urucum extract was stabilized by the pigment and the one with 100g of urucum extract does not, as it was weakened. And the UV radiation induced crystallization in all of the specimen.

Key words: Ultra high molecular weight polyethylene. Ultraviolet. Pigments. Photodegradation.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivos Gerais	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).....	17
3.2 Fotodegradação.....	18
3.2.1 Reação Fotoquímica	19
3.2.2 Fotodegradação do PEUAPM	23
3.2.3 Mecanismos de Reticulação, Degradação Oxidativa e Estabilização do PEUAPM.....	24
3.3 Aditivação Polimérica	26
3.3.1 Antioxidantes primários e secundários.....	26
3.3.2 Fotoestabilizantes	28
3.4 Extratos Vegetais como Agentes Colorantes	32
3.4.1 Bixina e Norbixina	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.2 Métodos	36
4.2.1 Extração dos Pigmentos.....	36
4.2.2 Aditivação do PEUAPM com o extrato	37
4.2.3 Confeção dos corpos de prova	39
4.2.4 Exposição ao UV	39
4.2.5 Ensaio de Tração	40
4.2.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	40
4.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 Caracterização das Amostras.....	41
5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	43
5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	48
5.4 Ensaio de Tração	51
6 CONCLUSÃO	55
Referências Bibliografia	57

Lista de Figuras

Figura 1: Cadeia Molecular do PEUAPM.....	15
Figura 2: Tamanho de cadeia do PEUAPM em relação aos outros polietilenos e seus processamentos.....	16
Figura 3: Diagramas dos níveis de energia mostrados no Esquema 1..	19
Figura 4: Reações fotoquímicas de Norrish tipo I e tipo II em carbonilas laterais.....	20
Figura 5: Reações fotoquímicas de Norrish tipo I e tipo II em carbonilas de cadeia principal.....	20
Figura 6: Mecanismo de foto-oxidação da cadeia de etileno.	22
Figura 7: Processo primário de formação dos radicais macro alquil primário e secundário.	23
Figura 8: Reações que formam hidrogênio.....	25
Figura 9: Formas de atuação de um fotoestabilizante..	27
Figura 10: Tipos mais comuns de absorvedores de UV..	28
Figura 11: Estrutura básica do HALS..	30
Figura 12: Mecanismo de ação do HALS...	31
Figura 13: Absorbância da bixina solubilizada em clorofórmio.	32
Figura 14: Estruturas químicas da bixina e da norbixina.	33
Figura 15: Agitação da mistura (a) e pesagem do PEUAPM (b).....	34
Figura 16: Filtração da solução de extrato de semente de urucum e etanol.....	34
Figura 17: Extrato vertido no PEUAPM.	35
Figura 18: Mistura mecânica (a) e despejo nas bandejas (b)	35
Figura 19: Corpos de prova ASTM D638, da esquerda para direita: Puro, 25g e 100g de urucum.....	36
Figura 20: Corpos de prova dispostos para exposição de UV.....	37
Figura 21: Parte superior amarela indica má fusão ou degradação.....	38
Figura 22: Corpos de prova não expostos a UV à esquerda e expostos à direita.....	39

Figura 23: Corpos de proa expostos ao UV.....	39
Figura 24: Amostras expostas ao UV pós ensaio de tração.....	40
Figura 25: Curvas Tensão x Deformação amostra não expostas.....	42
Figura 26: Curvas Tensão x Deformação amostras expostas.....	43
Figura 27: Curva FTIR das amostras puras.....	44
Figura 6: Curvas FTIR das amostras com 25g.....	46
Figura 7: Curvas FTIR das amostras com 100g.....	46
Figura 30: Curvas FTIR das amostras não expostas.....	47
Figura 31: Curvas DSC do primeiro aquecimento.....	48
Figura 32: Curvas DSC do primeiro aquecimento.....	48

Lista de Tabelas

Tabela 1: Dados relevantes do Ensaio de Tração.....	40
Tabela 2: Parâmetros térmicos.....	40
Tabela 3: Grau de Cristalinidade.....	50

Lista de Esquemas

Esquema 1: Acontecimentos pós absorção luminosa.....	18
Esquema 2: Formação de radicais livres.....	19
Esquema 3: Reações realizadas pelo estabilizante primário.....	25
Esquema 4: Reações de propagação.....	25
Esquema 5: Quebra homolítica de hidroperóxido.....	26
Esquema 6: Reação do estabilizante secundário com hidroperóxido.....	26
Esquema 7: Processo de estabilização dos quenchers.....	29

Lista de Siglas e Abreviações

PEUAPM: Polietileno de ultra alto peso molecular

UV: Ultravioleta

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

DSC: Caloria Diferencial de Varredura

HALS: Estabilizantes Luz Amina (Hindered Amine Light Stabilizers)

1 INTRODUÇÃO

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) é um polímero único e com propriedades físicas e mecânicas incomuns. As mais notáveis são sua resistência química, lubrificação pelo baixo coeficiente de atrito, resistência ao impacto e à abrasão. Ele vem sendo utilizado para aplicações industriais desde os anos 50, incluindo catadores, maquinário têxtil, forro de calhas de carvão e caminhões basculantes, corredores para linhas de produção de garradas, bem como para-choques e tapume para navios e portos. Dessa forma, mais de 90% do PEUAPM produzido no mundo inteiro é destinado à indústria (KURTZ, 2016).

Esse polímero pode também ser processado em forma de fibras podendo ser utilizado em coletes à prova de balas, constituindo placas rígidas ou painéis flexíveis (BRANDÃO, PEREIRA e VIVAS, 2017). O PEUAPM é similar ao Polietileno de Alta Densidade (PEAD) em sua estrutura química e molecular (BYKOVA, WEINHARDT, *et al.*, 2014), pois pode ser sintetizado como homopolímero, sendo em maior parte linear (WANG, XU, *et al.*, 2015). Mas sua altíssima massa molar confere ao PEUAPM suas propriedades incomuns já citadas, classificando esse como um polímero de engenharia (TADDEI, FAGNANO e TONI, 2006) e não como commodity, que é o caso do PEAD (COSTA e BRACCO, 2016). A composição química simples do PEUAPM, contendo apenas carbono e hidrogênio é enganosa, pois é essa que permite a esse uma hierarquia complexa de organização estrutural (KURTZ, 2016).

Outra aplicação do PEUAPM é seu uso ortopédico em rolamento de juntas artificiais. A cada ano tem-se mundialmente cerca de 3 milhões de substituições de juntas e a maioria dessas incorporam o PEUAPM (KURTZ, 2016). Essas próteses são expostas à radiação gama e feixe de elétrons que afetam suas propriedades (TAKAHASHI, SHISHIDO, *et al.*, 2015; GEORGE, D. e BELLARE, 2014; WANG, XU, *et al.*, 2015), e esses processos permite a esterilização e promovem a reticulação que aumenta a resistência ao impacto (MODJARRAD e EBNESAJJAD, 2014). Ele é utilizado também em outdoors, o que exige sua estabilidade química sob radiação Ultravioleta (UV) e estudos mostram que a degradação dele se aproxima à do PEAD exceto a mobilidade dos radicais livres formados pela diferença de massa molar (KURTZ, 2016).

Dessa forma, como todo polímero, ele está sujeito à degradação que pode ocorrer de várias formas. Por ser um polímero com propriedades e aplicações incomuns, a extensão

de sua vida útil pode ser conferida o uso de aditivos, pois a degradação é inevitável (SOUSA, JESUS, *et al.*, 2016).

Sendo assim, entre os aditivos estão os fotoestabilizantes e antioxidantes. Eles podem ser utilizados de forma isolada ou até em conjunto podendo até atingir uma sinergia, porém depende de muitos fatores e inclusive do tipo de polímero utilizado (SARON e FELISBERTINI, 2006). Os fotoestabilizantes atuam especificamente contra a degradação proveniente de raios luminosos, inclusive UV, atuando como cromóforos que são moléculas mais estáveis e que não sofrem cisão de cadeia e formação de radicais livres (ROCHA GARCIA, 2012). Eles podem absorver diretamente a energia que iria atingir o polímero ou até retirar a energia já absorvida por um cromóforo presente na cadeia polimérica. Já os antioxidantes basicamente são doadores de hidrogênio para radicais livres formando compostos mais estáveis e evitando a propagação cíclica desses (DELGADO-VARGAS, JIMÉNEZ e PAREDES-LOPEZ, 2000).

Os vegetais são uma fonte renovável e barata de pigmentos e colorantes que atuam como antioxidantes e até como fotoestabilizantes. Entre eles está o urucum que já é conhecido pela sua coloração vermelha muito forte, e que pelas características físicas já absorve muitas regiões do visível, e em outras literaturas mostrou-se capaz de estabilizar outros polímeros e até o próprio PEUAPM (VERÍSSIMO, 2003).

Sousa e Jesus (2016) comparou o desempenho fotoestabilizante entre diferentes concentrações de extrato de semente de urucum e um estabilizante sintético comercial. Os resultados promissores motivaram esse trabalho. Além da possibilidade de se utilizar vegetais para aditivação polimérica que é um grande incentivo para pesquisas, pois trata-se de uma fonte renovável e barata quando comparada com os aditivos convencionais. Dessa forma, com a ajuda de tecnologias, pode-se otimizar as propriedades desses extratos vegetais para que a vida útil dos polímeros, principalmente os de engenharia, seja estendida.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Produzir amostras de PEUAPM aditivadas com extrato de semente de urucum e caracterizá-las quanto o desempenho fotoestabilizante desse pigmento.

2.2 Objetivos Específicos

- Extrair o pigmento da semente do urucum e incorporá-lo em diferentes teores ao PEUAPM;
- Moldar placas de PEUAPM puro e aditivados e confeccionar corpos de prova;
- Expor metade da quantidade de corpos de prova ao UV;
- Submeter amostras ao Ensaio de Tração, à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e à Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);

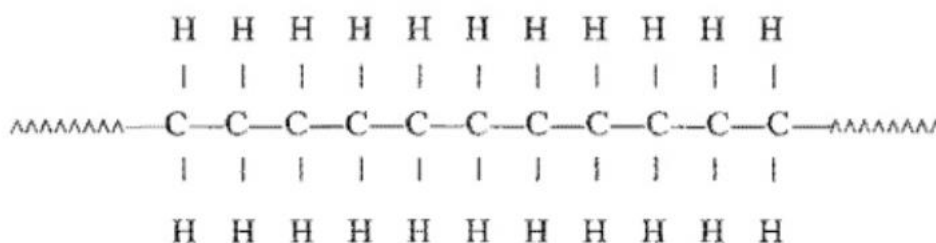
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero de engenharia obtido pela polimerização do eteno utilizando metalocenos como catalizador (WIEBECK e HARADA, 2005). É obtido na forma de pó branco com granulometria bastante reduzida e é processado por extrusão ou moldagem por compressão (COUTINHO, MELLO e MARIA, 2003). Seu processamento incomum se dá pela sua alta massa molar, na faixa dos milhões de gramas por mol, que confere a esse uma alta viscosidade e portanto dá a ele propriedades e aplicações diversas quando comparado aos polímeros *commodities*.

A Figura 1 ilustra a cadeia molecular do PEUAPM.

Figura 1: Cadeia Molecular do PEUAPM



Fonte: WIEBECK e HARADA, 2005.

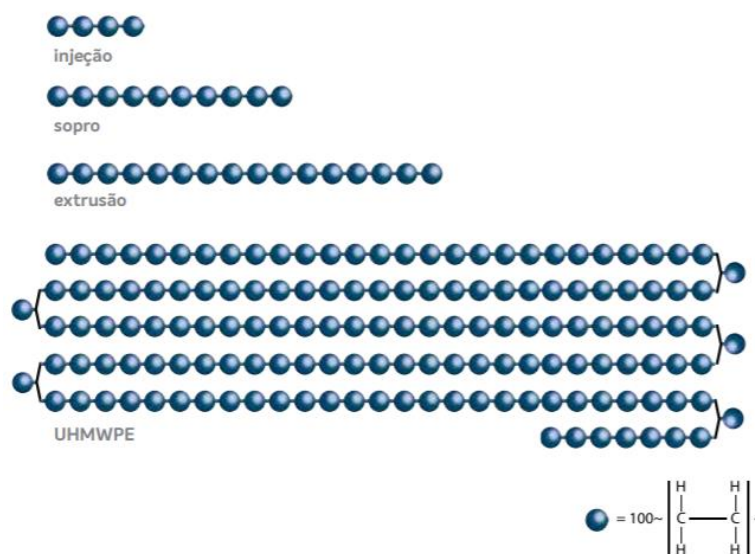
As longas cadeias moleculares transferem as cargas de maneira mais eficaz devido o maior número de interações intermoleculares, fazendo com que o PEUAPM apresente a maior resistência ao impacto, entre os termoplásticos (GUO, SUN, *et al.*, 2016).

As principais propriedades do PEUAPM são ótima resistência à abrasão, alta resistência ao impacto e excelente resistência ao *stress cracking* (YANG, HUI, *et al.*, 2017). Quando fabricado na forma de fibras o PEUAPM pode substituir o *kevlar* no colete à prova de balas, e devido à sua alta resistência à abrasão e baixo coeficiente de atrito, pode ser utilizado em pistas de patinação, substituindo o gelo (WIEBECK e HARADA, 2005).

Devido seu método de polimerização, o PEUAPM possui poucas ramificações que possibilitam a esse uma grau de cristalinidade (%GC) considerável, porém por causa de sua massa molar, sua cristalinidade ainda é menor do que a do polietileno de baixa densidade (PEBD) que é bastante ramificado.

A Figura 2 ilustra a relação de tamanho de cadeia entre os polietilenos.

Figura 2: Tamanho de cadeia do PEUAPM em relação aos outros polietilenos e seus processamentos.



Fonte: (BRASKEM, 2016)

Como já foi dito anteriormente, por ser um polímero de engenharia, o PEUAPM possui outras aplicações específicas, como sua utilização em *outdoors*. Portanto sua estabilidade química frente raios UV proveniente do sol é de grande interesse, e dessa forma é comum esse ser aditivado com frequência. Sendo assim, outros estudos que tinham a preocupação de analisar a degradação do PEUAPM concluíram que o comportamento da degradação do PEUAPM é semelhante ao do polietileno de alta densidade (PEAD), porém tinham uma diferença que era a mobilidade dos radicais que era influenciada pela tamanho das cadeias, e como a do PEUAPM é maior, a mobilidade tende a ser menor (MORAIS, MEDEIROS, *et al.*, 2017)

3.2 Fotodegradação

A degradação é uma reação química que pode levar, entre outras coisas, à cisão de cadeias poliméricas, podendo essa ser em uma cadeia principal ou em um grupo lateral. Esse fenômeno pode ter a iniciação gerada por diversos agentes físicos e químicos que dão origem a espécies reativas, geralmente radicais livres, e essas espécies são responsáveis pela propagação do processo. Isso acarreta em mudanças irreversíveis nas propriedades dos polímeros (DE PAOLI, 2009). A degradação polimérica pode ser classificada de diversas formas como: severidade (superficial ou estrutural), mecanismos das reações (cisão, despolimerização, reticulação, entre outros), atuação dos agentes (processamento,

condições de uso ou após o uso do polímero) e tipos de agentes (físicos, químicos ou biológicos) (KELEN, 1983).

A fotodegradação é causada principalmente pela luz solar e é provocada pela absorção de fótons que possuem diferentes comprimentos de onda, podendo esses serem: radiação infravermelha, luz visível e luz ultravioleta (UV). Tal fenômeno causa primeiro a quebra de ligações covalentes que podem gerar cisão ou não, além de mudar a morfologia das cadeias, sendo a oxidação a reação mais comum (YOUSIF e HADDAD, 2013).

A susceptibilidade de um polímero vir a sofrer fotodegradação, principalmente quando submetido a luz UV está diretamente ligada à sua natureza, a presença de impurezas e/ou aditivos que podem funcionar como cromóforos. Isso está ligado à absorção da luz por uma molécula que consiste na interação de um grupo que funciona como cromóforo com um fóton de energia compatível. A absorção de luz não gera instantaneamente mudanças na molécula e esse acontecimento é proporcional à quantidade de cromóforos (FELDMAN, 2002).

3.2.1 Reação Fotoquímica

Como já foi abordado a degradação é desencadeada por grupos reativos (radicais livres), podendo causar perda de propriedades via cisão de cadeia, formação de novos grupos laterais, reticulação e despolimerização. As reações desse processo podem ser divididas em iniciação, propagação e terminação (RABEK, 1995). O processo de degradação via radicais livres, na presença de oxigênio, podem ser iniciada ou intensificada pela luz UV, fenômeno conhecido como fotooxidação (RANBY e RABEK, 1975).

A reação fotoquímica é um fator isolado de iniciação de degradação em que a absorção de luz de diversos comprimentos de onda (UV ao visível) ou pela energia liberada por reações químicas geram uma espécie química no estado excitado. Essa pode retornar ao seu estado fundamental emitindo luz ou propiciando reações químicas. A formação da espécie química no estado excitado é essencial para que o início da reação fotoquímica ocorra (DE PAOLI, 2009).

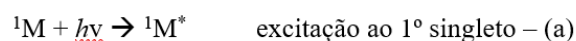
Os polímeros em muitas ocasiões e finalidades estão sendo expostos à luz solar ou à luzes fluorescentes, essas são fontes que emitem radiação na região do ultravioleta e portanto são as que mais prejudicam os polímeros sensíveis. As estruturas capazes de absorver luz são cromóforos, podendo ser divididos entre intrínsecos e extrínsecos. Cromóforos intrínsecos são aqueles pertencentes ao próprio polímero, ou seja, regiões de cadeia que

sofrem mudanças eletrônicas ao absorver luz na faixa do UV. Já cromóforos extrínsecos são impurezas presentes propositalmente ou não (aditivação, resquícios de processamento, entre outros) que também absorvem luz na faixa do UV (DE PAOLI, 2009; SANTOS, 2008).

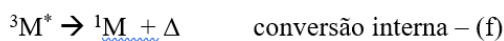
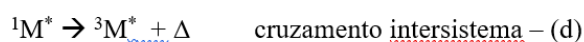
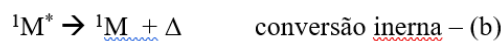
De Paoli (2009) fez um esquema (Esquema 1) em que mostra de forma didática os acontecimentos logo após a absorção luminosa. Nesse esquema 1M refere-se a uma molécula no estado fundamental singleto; $^1M^*$ e $^3M^*$ estão nos primeiros estados excitados, um no singleto e outro no tripleto respectivamente; $h\nu$ refere-se ao fóton e Δ a energia liberada em forma de calor.

Esquema 1: Acontecimentos pós absorção luminosa

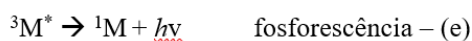
Absorção de fóton:



Transições não radiativas



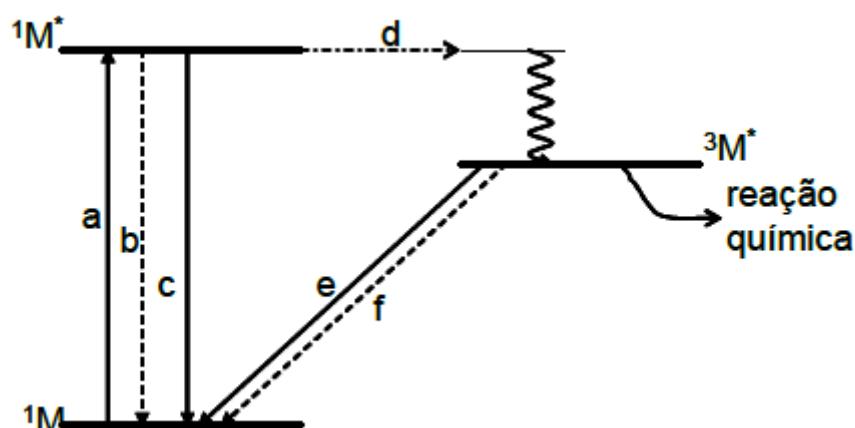
Luminescência ou Transições radiativas:



Adaptado de (DE PAOLI, 2009)

A energia liberada em cada processo fotoquímico é mostrada conforme a Figura 3.

Figura 3: Diagramas dos níveis de energia mostrados no Esquema 1.

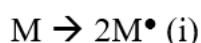
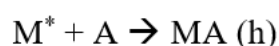
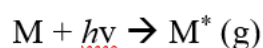


Fonte: (DE PAOLI, 2009)

Tanto nos polímeros quanto nas impurezas os grupos químicos mais responsáveis pela absorção de luz são as ligações duplas (C=C) conjugadas, os anéis aromáticos (C₆H₅) ou a ligação carbonila (C=O). Essas ligações possibilitam transições π (orbital molecular na dupla ligação) em π^* ou n (par de elétrons não compartilhado) em π^* , dando origem ao primeiro estado excitado singleto, reação (a) do Esquema 1, e com o cruzamento intersistema ao excitado tripleto, reação (d) do Esquema 1, que possui um tempo de vida mais longo (DE PAOLI, 2009).

Após a formação do estado excitado ocorrem reações de dois tipos, Esquema 2: uma reação com a molécula em seu estado fundamental (M) e uma outra com o envolvimento de radicais livres (M^{*}). Se o cromóforo for intrínseco a formação dos radicais livres pode causar reticulação ou oxidação, e se esse for extrínseco esses radicais podem atacar uma região da molécula polimérica gerando uma reação radicalar em cadeia (BRANDALISE, 2008; DE PAOLI, 2009).

Esquema 2: Formação de radicais livres.

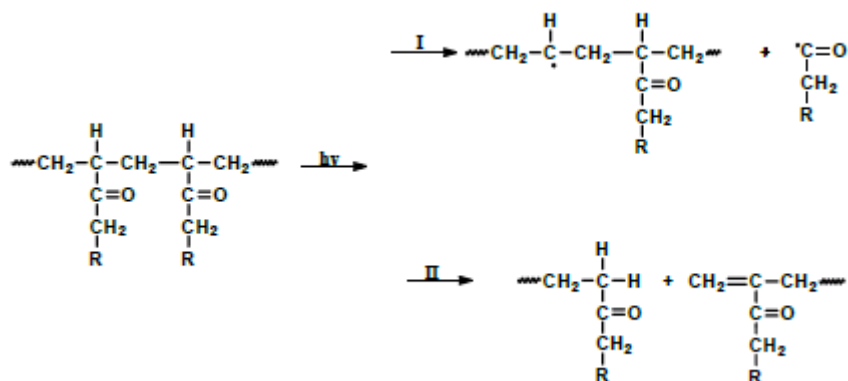


Fonte: (DE PAOLI, 2009)

Os grupos contendo ligações C=O (carbonilas) são os que mais originam as reações fotoquímicas e esses podem ser extrínsecos ou não. As reações possíveis de serem

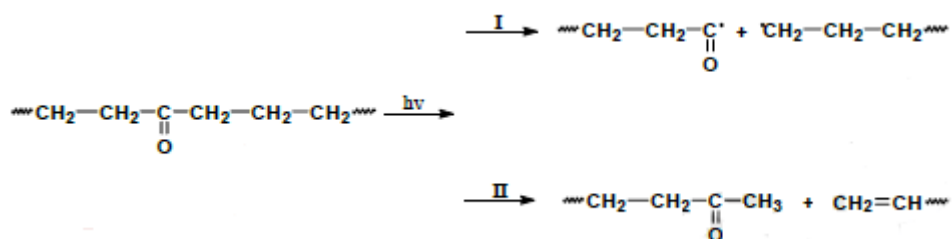
sofridas por esses grupos são chamadas de reações de Norrish tipo I e tipo II e essas reações podem ocorrer em grupos carbonila em cadeias laterais (Figura 4) ou substituintes (Figura 5) (DE PAOLI, 2009).

Figura 4: Reações fotoquímicas de Norrish tipo I e tipo II em carbonilas laterais.



Fonte: (DE PAOLI, 2009)

Figura 5: Reações fotoquímicas de Norrish tipo I e tipo II em carbonilas de cadeia principal.



Fonte: (DE PAOLI, 2009)

Percebe-se que mesmo uma quantidade muito baixa de carbonilas é bastante prejudicial ao polímero, pois iniciam processos reativos auto-catalíticos. As reações de Norrish tipo I sempre formarão radicais livres que na presença de oxigênio iniciarão a reação oxidativa em cadeia e na ausência desse gás poderá haver a formação de reticulações ou iniciar o processo de cisão de cadeia. Já na reação de tipo II há a formação de uma ligação dupla C=C na extremidade da cadeia e também haverá um favorecimento à reação de oxidação. Portanto grupos carbonila absorvem luz na faixa de comprimentos de onda solares tornando a macromolécula fotoquimicamente instável (DE PAOLI, 2009; KHOLODOVYCH, 2007).

O estado tripleto tem um tempo de vida longo que muitas vezes é suficiente para que os grupos prestes a reagir atinjam uma conformação de geometria favorável. Segundo De

Paoli (2009), podem ocorrer dois processos: entre moléculas diferentes pode haver transferência de energia e, dentro da mesma molécula, a migração de energia; e no caso de uma molécula excitada transferir energia para o polímero, haverá sensibilização, e, se ocorrer o processo inverso, a estabilização. Em um polímero contendo vários grupos cromóforos, há um processo específico por haver possibilidade de ocorrer dissipação não radiativa de energia. Para que haja a desativação, ou *quenching*, necessita-se da sobreposição do espectro de absorção do desativador e de emissão do polímero.

Há uma relação entre iniciadores ou sensitizadores e o uso de corantes e pigmentos. Os últimos absorvem luz de todos os comprimentos de onda, exceto o da sua própria cor que é refletido. Esses podem então evitar a degradação fotoquímica agindo como um filtro ou formando estados excitados que não oferecem perigo ao polímero, ou até mesmo agindo como iniciadores ou sensitizadores. Segundo De Paoli (2009) os agentes de cor podem iniciar reações fotoquímicas das seguintes formas.

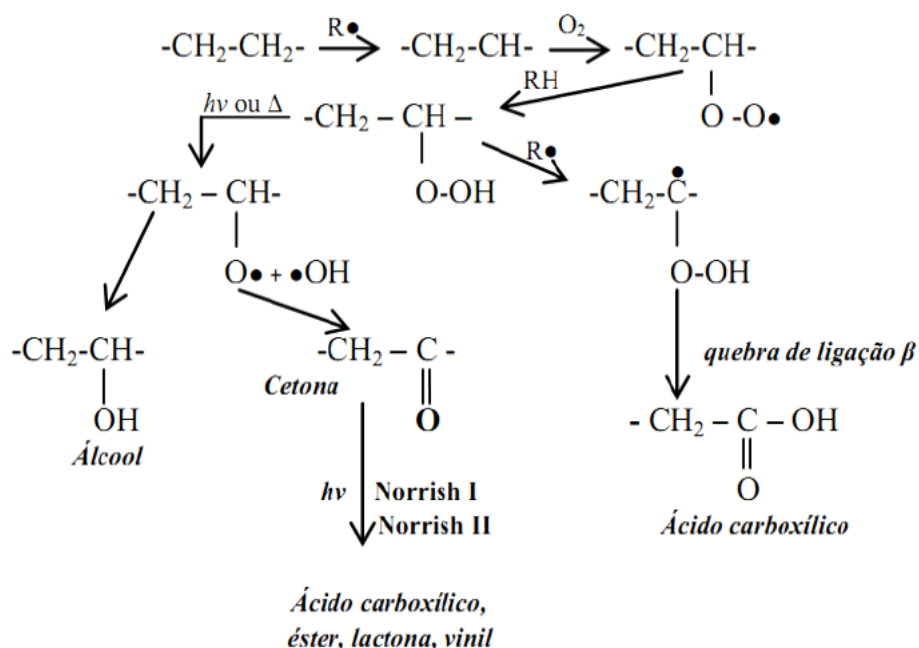
- Pode haver transferência de energia do estado tripleto para um oxigênio, ocasionando no alcance do estado singleto excitado, possibilitando reação com a água ou insaturações do polímero.
- Pode haver formação de radicais livres levando a um processo auto-catalítico.
- Pode haver decomposição da água pelo corante no estado excitado que reage com o oxigênio formando radicais livres e ocasionando na degradação da cadeia.

Para entender o papel dos agentes de cor na degradação dos polímeros precisa-se conhecer os mecanismos de degradação do polímero específico. O início da degradação é singular para cada polímero porém na maioria há a formação de radicais livres que ocasiona em uma reação auto-catalítica (KELEN, 1983)

3.2.2 Fotodegradação do PEUAPM

A Figura 6 mostra como ocorre a foto-oxidação do etileno.

Figura 6: Mecanismo de foto-oxidação da cadeia de etileno.



Fonte: (LIU, JIN, *et al.*, 2010)

Os radicais alquila iniciados pela absorção de UV podem reagir com oxigênio formando peróxidos. Esses se não sofrerem cisão homolítica podem roubar hidrogênios formando hidroperóxidos que são instáveis, podendo se decompor em éteres, cetonas, lactonas e ácidos carboxílicos (RATANAKAMNUAN e AHT-ONG, 2006).

2.2.3 Mecanismos de Reticulação, Degradação Oxidativa e Estabilização do PEUAPM

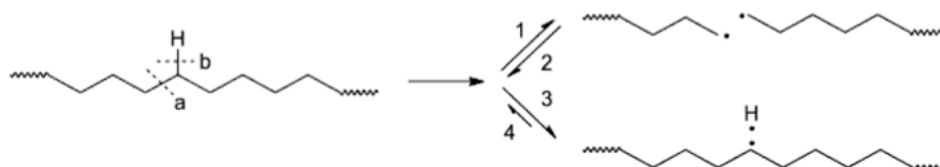
Radicais livres são responsáveis pela reticulação, degradação e estabilização do PEUAPM. Esses macro radicais surgem por radiação de alta energia, como a radiação UV que leva a foto decomposição de hidro peróxidos e peróxidos que causam a cisão homolítica das ligações formando os macro radicais. Esse processo é autocatalítico, ocorrendo portanto uma cascata de reações que dependem da condição do meio, principalmente a energia irradiada e a quantidade de oxigênio disponível (COSTA e BRACCO, 2016).

2.2.3.1 Mecanismo de Formação de Macrorradicais Durante Irradiação de UV

Os raios UV têm energia maior do que as ligações químicas e sua interação com o PEUAPM leva a uma transferência de energia para a cisão de ligações C-C e C-H,

formando hidroperóxidos e macrorradicais alquil (COSTA e BRACCO, 2016), conforme a Figura 7.

Figura 7: Processo primário de formação dos radicais macro alquil primário e secundário.

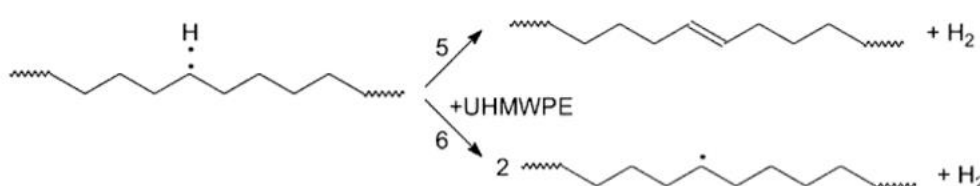


Fonte: (COSTA e BRACCO, 2016)

O PEUAPM possui uma fase intermediária, entre as fases cristalina e amorfa, significativa, e os macrorradicais são formados em todas as fases. (COSTA e BRACCO, 2016). O processo de ruptura da ligação C-C é um processo aleatório que pode formar macrorradicais primários a partir da Reação 1 (Figura X), pode sofrer recombinação, pode restaurar a ligação C-C dissipando energia no polímero, conforme a Reação 3 (Figura X) (PEREZ e VANDERHART, 1988).

O PEUAPM devido a sua alta massa molar é bastante viscoso, inclusive no estado líquido, portanto os macrorradicais alquil possuem mobilidade baixa, já os hidroperóxidos por serem pequenos difundem até na fase cristalina onde a distância entre carbonos é menor. Os peróxidos são móveis e podem retirar hidrogênio da cadeia e produzi-lo na forma gasosa (COSTA e BRACCO, 2016), conforme a Figura 8.

Figura 8: Reações que formam hidrogênio.



Fonte: (COSTA e BRACCO, 2016)

A Reação 5 (Figura X) é exotérmica e com baixa variação de entropia, sendo, portanto, fácil de ocorrer. Os macrorradicais secundários decaem, formando insaturações vinileno e hidrogênio que difunde no polímero. As ligações trans de vinileno são mais estáveis. (COSTA e BRACCO, 2016).

3.3 Aditivação Polimérica

Na maioria das vezes é praticamente impossível obter-se um polímero com desempenho satisfatório sem a adição de substâncias extras classificadas como aditivos. Esses aditivos podem ser utilizados para facilitar o processamento, aumentar a vida útil (estabilizantes) e até para melhorar ou adicionar propriedades a esse polímero. Estabilizante é um termo usado para um grande grupo de compostos químicos utilizados para a inibição de processos degradativos, independente do processo de iniciação (GRASSIE e SCOTT, 1988; ZWEIFEL, 2001). Os estabilizantes devem ser usados desde a armazenagem do monômero até o uso final do polímero e sua reciclagem, porém não classifica-se os estabilizantes quanto à etapa de utilização, pois um mesmo estabilizante pode ser usado em diferentes etapas, variando somente o teor e sua combinação com outros aditivos.

Sabe-se que o processo de degradação de polímeros é inevitável e a intensidade desse processo dependerá do tipo e do uso desse polímero, e esses aditivos estabilizantes retardarão o tempo do processo de degradação. Os estabilizantes impedem a reação de iniciação consumindo seus produtos impedindo a sua propagação, ou desativam os produtos de degradação reativos e, em ambos, esse aditivo retarda o processo, mas não o elimina. Em suma, esses aditivos funcionam desativando radicais livres ou decompondo hidroperóxidos e sua eficiência está ligada à capacidade de autorregeneração em um ciclo catalítico. Os estabilizantes podem ser classificados pelo mecanismo de estabilização que esse possui, porém muitas vezes dois desses podem possuir mecanismo de ação comum como foto-estabilizantes e antioxidantes. Os foto-estabilizantes são aqueles que retardam os processos de degradação fotoquímica possuem ação específica e os antioxidantes são os que inibem especificamente as reações de oxidação (DE PAOLI, 2009).

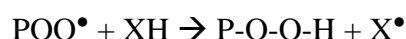
3.3.1 Antioxidantes primários e secundários

Na maioria das vezes a degradação ocorre inicialmente pela formação de radicais livres que posteriormente, ao reagir com o oxigênio, formam peróxidos. Assim os estabilizantes primários participam da desativação de radicais livres e os estabilizantes secundários desativam ou decompõem hidroperóxidos (DE PAOLI, 2009). A própria ação dos estabilizantes primários pode formar peróxidos que são anulados pela ação dos estabilizantes secundários. Portanto os antioxidantes já possuem uma combinação de ambos estabilizantes buscando dessa forma um efeito sinérgico contra o processo degradativo. Fenóis e aminas são bastante usados como estabilizantes primários e sulfitos

e fosfitos como secundários. Utiliza-se geralmente estabilizantes de massa molar elevada, pois ao desativar radicais livres e peróxidos esses formam moléculas de baixo coeficiente de difusão e alto impedimento estérico, em que a massa molar é inversamente proporcional a tendência de difusão da molécula. Além de evitar perdas de aditivo no polímero por lixiviação e volatilização, pois sabe-se que a diminuição da massa molar dessas moléculas pode diminuir a eficiência do estabilizante pelos motivos já citados anteriormente.

A ausência do estabilizante secundário faria com que o produto resultante da ação do estabilizante primário (Esquema 3) reiniciasse as reações de degradação do polímero e diminuísse a eficiência do aditivo.

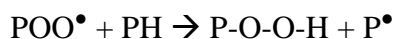
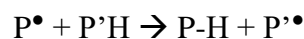
Esquema 3: Reações realizadas pelo estabilizante primário



Adaptado de (DE PAOLI, 2009)

O P^{\bullet} corresponde a um radical alquila e o POO^{\bullet} a um radical peroxila. O estabilizante primário possui um hidrogênio disponível que é incorporado pelos radicais desativando-os. Como resultado forma-se um novo radical X^{\bullet} que é menos reativo do que os radicais iniciais, tem maior impedimento estérico além de um menor coeficiente de difusão. Essas reações mostradas no Esquema 3 tentam evitar as reações de propagação mostradas no Esquema 4.

Esquema 4: Reações de propagação.

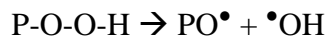


Adaptado de (DE PAOLI, 2009)

Sabe-se que a desativação dos radicais livres alquilas e peroxilas realizada pelos estabilizantes primários formam hidroperóxidos. Nesses hidroperóxidos há a presença de ligações O-O (ligação simples entre oxigênios) que possuem uma energia de ligação relativamente baixa podendo ocorrer uma quebra homolítica dessa ligação em que cada

oxigênio fica com seu respectivo elétron desemparelhado que pertencia anteriormente ao par eletrônico. Essa quebra forma novos radicais livres que podem causar cisão de cadeia ou reticulação conforme o Esquema 5:

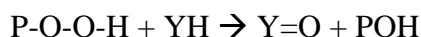
Esquema 5: Quebra homolítica de hidroperóxido.



Adaptado de (DE PAOLI, 2009)

Esses novos radicais formados, PO^\bullet e $\bullet\text{OH}$, podem reagir com o hidrogênio ligado a carbonos terciários e formar novos radicais alquilas. O antioxidante secundário irá transformar esses hidroperóxidos em compostos que são radicais livres e possuem maior estabilidade química e térmica, como mostrado no Esquema 6, em que a molécula YH representa o estabilizante secundário.

Esquema 6: Reação do estabilizante secundário com hidroperóxido.



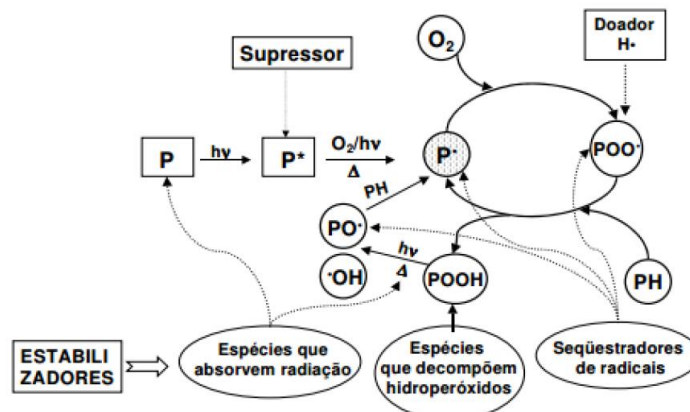
Adaptado de (DE PAOLI, 2009)

3.3.2 Fotoestabilizantes

Como já dito anteriormente, a maioria dos polímeros não é capaz de absorver luz na região do visível, porém sabe-se que esses sofrem degradação iniciada pela luz. Para diminuir a intensidade desse processo, utiliza-se fotoestabilizantes que são aditivos que retardam a degradação iniciada por radiação UV. Esses podem ser divididos em quatro grupos de acordo com sua atuação: absorvedores de UV, filtros, supressores de estados excitados HALS. Os estabilizantes antioxidantes primários e secundários podem atuar também como fotoestabilizantes (DE PAOLI, 2009). Sabe-se que muitos aditivos, incluindo os estabilizantes, podem atuar como cromóforos extrínsecos absorvendo luz UV, e um mecanismo de proteção desses é a dissipação da radiação absorvida em forma de calor, desfazendo o estado excitado e evitando a fotodegradação (SANTOS, 2008).

Santos (2008) elaborou um esquema, Figura 9, que exemplifica de forma didática as formas de atuação de um fotoestabilizante.

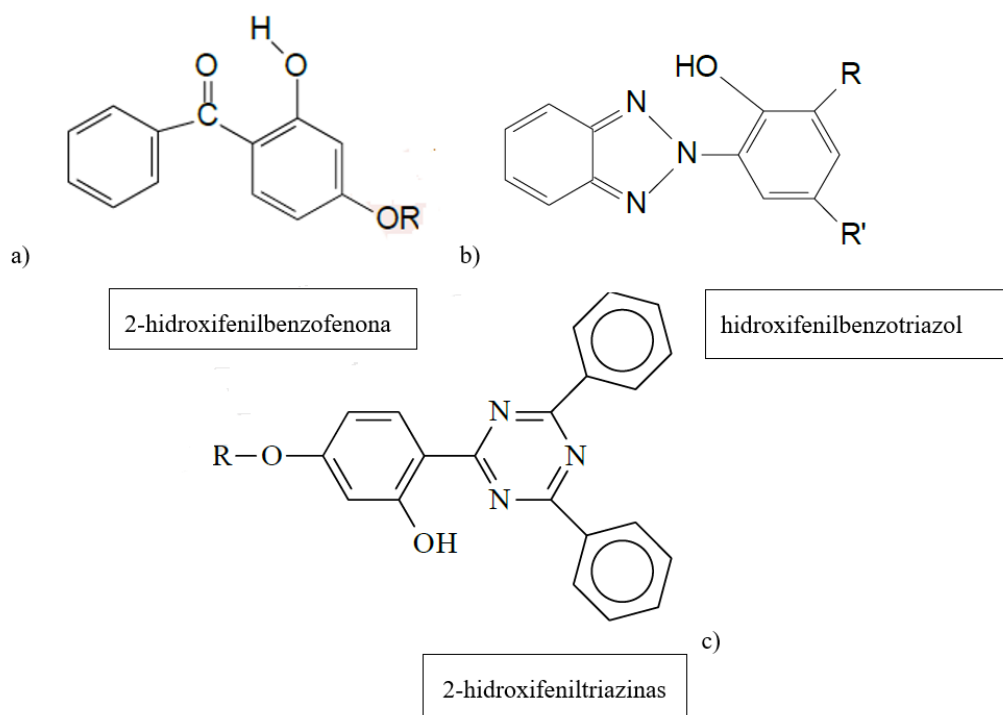
Figura 9: Formas de atuação de um fotoestabilizante.



Fonte: (SANTOS, 2008)

Os absorvedores de UV absorvem energia luminosa na faixa do UV e liberam essa na forma de calor e/ou por meio de reações químicas do estado excitado em diante. Fazendo isso, esse fotoestabilizante consegue voltar ao estado fundamental regenerando-se. Os principais representantes dos absorvedores de UV são mostrados na Figura 10 (DE PAOLI, 2009).

Figura 10: Tipos mais comuns de absorvedores de UV.



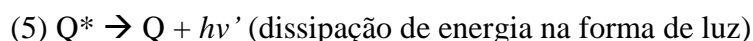
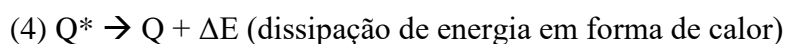
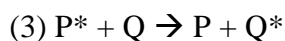
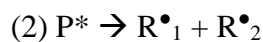
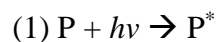
Fonte: (DE PAOLI, 2009)

No 2-hidroxibenzofenona (a) a carbonila ao absorver a luz passa para um estado excitado no tripleto, nesse ocorre uma reação e formação do enol que é menos estável termodinamicamente que a cetona, ocorrendo a regeneração do fotoestabilizante. O radical R na posição meta em relação a hidroxila tem a função de controlar o coeficiente de difusão do aditivo no polímero. No hidroxifenilbenzotriazol e no 2-hidroxifenilhidrazina o processo de absorção de dissipação é semelhante ao 2-hidroxibenzofenona decaindo para um estado fundamental sem afetar o polímero. Segundo De Paoli (2009) alguns autores defendem que esses fotoestabilizantes desativam carbonilas da cadeia polimérica, funcionando também como supressores de estados excitados, e ele diz também que as hidroxifenilhidrazinas são as mais eficientes por terem um maior coeficiente de extinção do que as demais.

Os filtros, como o nome já diz, impedem que a luzes de comprimento de onda capazes de causar reações fotoquímicas atinjam a superfície do polímero, evitando a iniciação das reações e formação de radicais livres. Geralmente utiliza-se partículas menores do que 100nm, pois se for maior poderá ocorrer um espalhamento de luz em toda faixa do visível podendo provocar pigmentação indesejada, e de coloração branca. Porém a maioria das partículas brancas possui índice de refração parecido com a dos polímeros podendo assim ambos terem o mesmo espalhamento de luz e o filtro não desempenhar sua função. O filtro mais utilizado é o rutilo (uma das fases cristalinas da titânia) que é branco mas possui um índice de refração diferente ao dos polímeros. O negro de fumo também funciona como filtro quando possui tamanho menor do que 100nm, por ser de coloração preta ele absorve toda luz na faixa do visível impedindo que essa atinja o polímero, porém esse é mais utilizado em borrachas vulcanizadas (DE PAOLI, 2009).

Já os supressores de estado excitado ou *quenchers*, sofrem um efeito fotofísico ao contrário de reações químicas que ocorrem nos absorvedores de UV por exemplo. Quando exposto à luz, o cromóforo do polímero (P) absorve-a gerando um estado excitado possibilitando a formação de radicais e a oxidação. O processo de estabilização consiste na transferência de energia do estado excitado para um *quencher* (Q) que desativa o cromóforo, e esse não gera produtos secundários pois dissipa a energia na forma de luz ($h\nu'$) ou calor (ΔE). De Paoli (2009) elaborou um esquema conforme o Esquema 7:

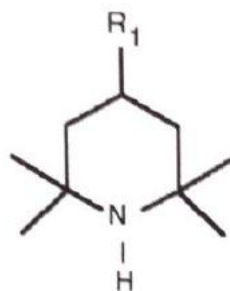
Esquema 7: Processo de estabilização dos *quencher*s.



Adaptado de (DE PAOLI, 2009)

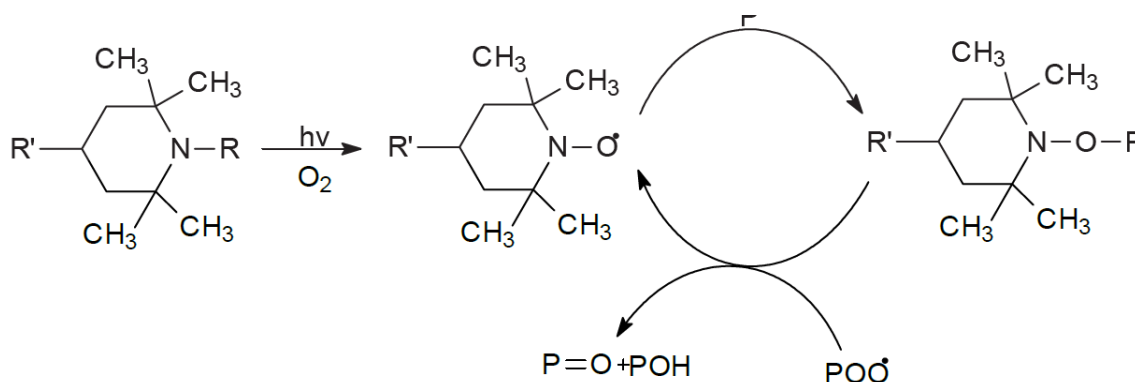
Para que o *quencher* seja efetivo sua energia do estado excitado deve ser menor do que a do cromóforo do polímero para que ocorra a transferência de energia como mostrado em (3) no Esquema 7. E sabe-se que esse fotoestabilizante possui desempenho satisfatório em qualquer espessura de polímero, podendo assim serem utilizados em fibras e filmes finos.

Por último, o HALS, *Hindered Amine Light Stabilizer*, são aminas com alto impedimento estérico e, como os absorvedores de UV, possuem sua ação estabilizante ativada por reação fotoquímica além de possuir auto-regeneração. Esses representam o maior avanço na área de estabilização anti UV e são considerados por muitos autores a classe mais importante de foto-estabilizantes (MOURA, OLIVEIRA CAMPOS e GRIFFITHSG, 1997). Os HALS disponíveis no mercado são aminas de alta massa molecular e consequentemente de baixo coeficiente de difusividade no polímero (DE PAOLI, 2009). Sua alta eficiência está ligada à possibilidade desse de possuir mais de um mecanismo de estabilização e por necessitar de uma menor quantidade quando comparado com os demais foto-estabilizantes. A estrutura básica do HALS é mostrada na Figura 11.

Figura 11: Estrutura básica do HALS.

Fonte: (RABELO, 2000)

O HALS tem atuação parecida à de antioxidantes pois também fazem a supressão de radicais livres, porém a espécie ativada formada pela absorção de luz é recuperada a cada ciclo, como ocorre nos demais fotoestabilizantes. Com a absorção de luz na presença de oxigênio tem-se a formação da nitroxila que é recuperada após reação com radicais alquila e peroxila. E a estabilidade desse radical nitroxila durante a desativação dos demais radicais é garantida pelo impedimento estérico realizado pelos grupos metila, conforme a Figura 12.

Figura 12: Mecanismo de ação do HALS.

Fonte: (DE PAOLI, 2009)

3.4 Extratos Vegetais como Agentes Colorantes

Os agentes colorantes podem ser de dois tipos: corantes e pigmentos. A diferença entre eles está no tamanho da molécula e na solubilidade desses no polímero, em que os pigmentos são aqueles insolúveis, sem migração, com difícil dispersão e gerando um polímero opaco. Além de ter um preço mais baixo (SARON e FELISBERTINI, 2006).

Pigmentos são compostos químicos inorgânicos, minerais ou orgânicos capazes de absorver a luz na região do visível, excitando seus elétrons para um orbital mais externo e esse ao retornar emite cores de acordo com a sua estrutura cromófora. Esses podem ser classificados, quanto a estrutura química de seus cromóforos, em cromóforos de sistemas conjugados ou em porfirinas de metais ou de coordenação (DELGADO-VARGAS, JIMÉNEZ e PAREDES-LOPEZ, 2000).

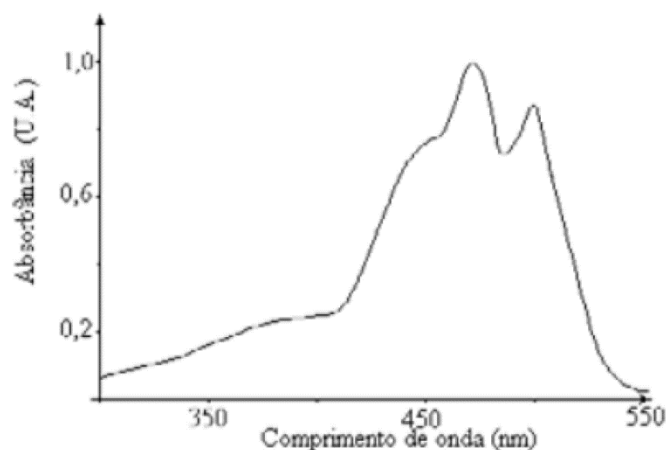
Os pigmentos podem funcionar como estabilizantes (agentes de ocultação) em que quanto mais escuro, absorvem radiações mais energéticas (mais degradantes) e emitem radiações menos energéticas (menos degradantes). Já os pigmentos brancos refletem as radiações também funcionando como agentes de ocultação, mas os estabilizantes escuros são mais eficientes (SARON e FELISBERTINI, 2006).

Pigmentos cromóforos de sistemas conjugados podem ser usados para a estabilização do EVA quanto à fotodegradação, principalmente os carotenoides e betalaínas. Esses atuam bem como fotoestabilizantes por serem capaz de doar hidrogênio e de sequestrar radicais livres presentes e por absorverem radiação UV. Além de serem abundantes e de fácil extração. Os carotenoides e betalaínas podem também funcionar como antioxidantes, principalmente quando o polímero é exposto a um meio biológico (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009; ZABOTTI e GENENA, 2013; ROCHA GARCIA, 2012). Esses pigmentos que absorvem UV precisam que a peça possua uma certa espessura para poderem assim ter uma influência satisfatória, portanto a proteção em filmes poliméricos não é muito efetiva (FELDMAN, 2002).

3.4.1 Bixina e Norbixina

O pigmento contido no urucum é uma mistura de bixina com norbixina (carotenoides), na forma *cis* (avermelhados) ou *trans* (amarelados), sendo mais estável quando aquecido (VERÍSSIMO, 2003). Conforme a Figura 13, a absorbância máxima da bixina em clorofórmio é de 500nm.

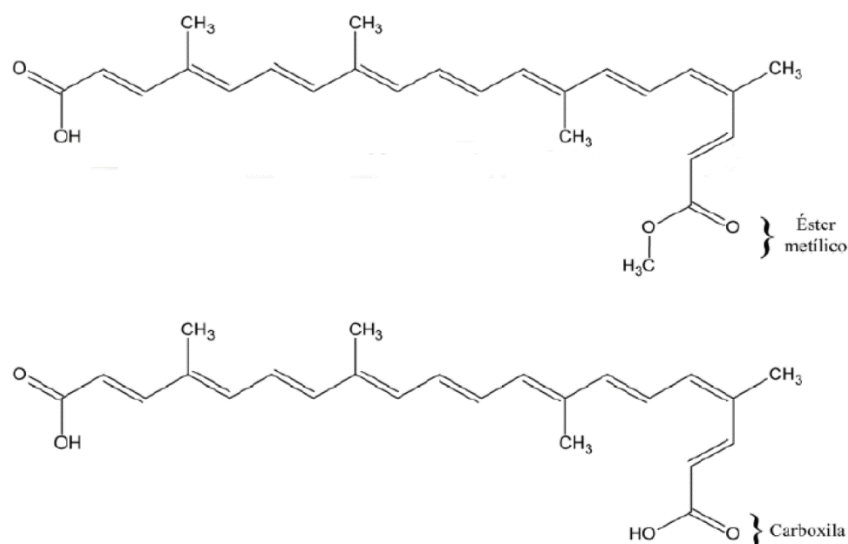
Figura 13: Absorbância da bixina solubilizada em clorofórmio.



Fonte: (VERÍSSIMO, 2003)

Ambos carotenóides possuem solubilidades diferentes em cada tipo de solvente devido a suas estruturas moleculares. As duas possuem em uma ponta um grupo funcional ácido carboxílico, mas na outra ponta a bixina possui um éster tornando-a hidrofóbica e a norbixina possui uma carboxila tornando-a hidrofílica, conforme a Figura 14.

Figura 8: Estruturas químicas da bixina e da norbixina.



Fonte: (ROCHA GARCIA, 2010)

Devido à instabilidade das insaturações, as duas moléculas podem sofrer isomerização quando submetidas a algumas solicitações. Como já dito, altas temperaturas tornam os carotenoides mais estáveis, pois esses passam de *cis* para *trans* que é um isômero mais estável, podendo assim haver mudança nas características físicas. Além disso esses

próprios caratenoides provenientes do urucum podem sofrer fotodegradação e termodegradação sendo assim importante saber as condições de extração até processamento do polímero aditivado com esses extratos (ROCHA GARCIA, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

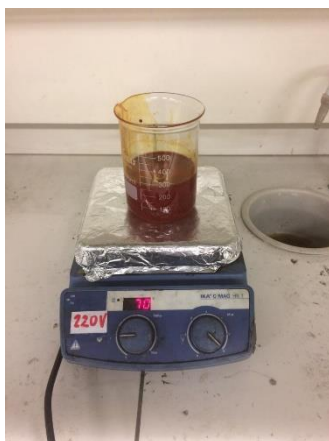
Os materiais utilizados foram: semente de urucum (comprada em loja de plantas), etanol 95% (LABSYNTH Produtos para laboratório) e PEUAPM em pó (Braskem).

4.2 Métodos

4.2.1 Extração dos Pigmentos

Primeiramente pesou-se 125g de semente de urucum em um Becker de 0,250L e adicionou-se 200ml de etanol. Logo após, submeteu-se a mistura à agitação magnética no equipamento IKA® C-MAG HS7 por 30min a 70°C, Figura 15.

Figura 15: Agitação da mistura.



Fonte: Autor

Após 30 min verteu-se a mistura das sementes com etanol em um coador com filtro de papel, para separar as sementes do extrato dissolvido no etanol, que o despejava em outro Becker de 250ml (Figura 16).

Figura 16: Filtração da solução de extrato de semente de urucum e etanol.



Fonte: Autor

4.2.2 Aditivção do PEUAPM com o extrato

Verteu-se a solução nos Béckeres contendo 250g de PEUAPM cada (Figura 17). Como tomou-se como base, para a quantidade de aditivo, as sementes de urucum, a massa inicial dessas se tornou referência durante todo o experimento. Dessa forma, para atingir *grades* com quantidades diferentes de extrato, um com quantidade de extrato referente a 25g de semente de urucum e outro referente a 100g, e sabendo que o volume de etanol foi de 200ml, fez-se uma regra de três simples para tal.

Figura 17: Extrato vertido no PEUAPM.



Fonte: Autor

Portanto verteu-se 40ml de solução em um e o restante, 160ml, noutro. Misturou-se mecanicamente a mistura com ajuda de uma espátula até ficar visualmente homogênea (Figura 18), a transparência do recipiente possibilitou que esse fim fosse atingido. Feito isso, despejou-se ambas em bandejas, deixando-as secar, para evaporar o etanol, por 2 semanas, sem nenhuma condição especial, Figura 19.

Figura 18: Mistura mecânica.



Fonte: Autor

Figura 19: Amostras dispostas para secar



Fonte: Autor

4.2.3 Confeção dos corpos de prova

Moldou-se placas de aproximadamente 3mm de espessura em uma prensa hidráulica da marca Solab. A temperatura de prensagem foi de 220°C e primeiramente não se aplicou força, fez-se um pré-aquecimento de 5 min e em seguida aplicou-se força de 5ton durante 20min. Após isso, fez-se a degasagem que consistiu em aplicar força de 10ton e retirá-la 5 vezes sucessivamente, e por fim aplicou-se essa força de 10ton durante mais 20min, totalizando 45min de prensagem.

Resfriou-se primeiramente em ambiente durante 15min, pois o resfriamento brusco poderia resultar em PEUAPM amorfo que não era desejado, e por fim resfriou-se em água corrente para possibilitar a desmoldagem.

Corpos de prova ASTM D-638 (Figura 20) foram obtidos com a prensagem da placa moldada, em uma matriz totalizando trinta corpos de prova: 10 PEUAPM Puro, 10 PEUAPM+25g e 10 PEUAPM+100g. Sendo que cinco corpos de prova de cada iriam ser expostos ao UV.

Figura 20: Corpos de prova ASTM D638, da esquerda para direita: Puro, 25g e 100g de urucum.



Fonte: Autor

4.2.4 Exposição ao UV

Dos trinta corpos de prova, quinze foram expostos ao UV durante 21 dias sob lâmpadas fluorescentes LightTech com tensão de 220V e potência de 80W. A distância entre a fonte de UV e os corpos de prova foi de aproximadamente 70 mm e a emissão foi feita em apenas uma das faces deles, conforme a Figura 21.

Figura 21: Corpos de prova dispostos para exposição de UV.



Fonte: Autor

4.2.5 Ensaio de Tração

Foi feito na máquina de ensaios universal Shumadzu Autograph AG-Z 10kN, a velocidade de ensaio foi de 50mm/min e todos os trinta corpos de prova foram submetidos ao ensaio.

4.2.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Pesou-se com ajuda de uma balança de alta precisão seis amostras, uma para cada situação: quantidade de extrato ou ausência, e se foi exposta ao UV ou não.

O ensaio foi feito com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e com duas rampas: um aquecimento primário de -20 à 220°C, mantendo a essa temperatura durante 5min para retirar a memória térmica do material, um resfriamento de 220 a -20°C, mantendo a essa temperatura por mais 5min e finalmente um novo aquecimento nas mesmas condições do primeiro. Foi feito em atmosfera de nitrogênio e com cadinho de alumínio fechado.

4.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Pesou-se com ajuda de uma balança de alta precisão seis amostras, uma para cada situação: quantidade de extrato ou ausência, e se foi exposta ao UV ou não.

A faixa de varredura na região do infravermelho médio foi de 4000 a 600cm⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Comparou-se as amostras aditivadas, expostas ou não ao UV com o PEUAPM puro não exposto.

5.1 Caracterização das Amostras

O urucum se solubiliza bem no PEUAPM, mostrando que talvez possa ser utilizado como pigmento (SOUSA, DORNAS, *et al.*, 2016). Durante a moldagem das placas, percebeu-se mudança da cor alaranjada e avermelhada para um bege e marrom respectivamente, sugerindo a transformação da bixina para norbixina. Além disso, ainda na prensagem notou-se que quanto maior a quantidade de extrato de urucum, mais difícil era a moldagem, surgindo, principalmente na extremidade das placas, zonas de pouca fusão do pó, sugerindo degradação térmica, conforme a Figura 22.

Figura 22: Parte superior amarela indica má fusão ou degradação.



Fonte: Autor

Após a exposição de alguns corpos de prova ao UV, percebeu-se uma descoloração principalmente na face voltada às lâmpadas das amostras aditivadas com extrato de urucum, quando comparadas com as amostras não expostas, pode-se dizer, então, que o urucum não é estável aos raios UV, porém em condições cotidianas essa instabilidade não seria tão evidente pois a intensidade do UV seria menor (SOUSA, JESUS, *et al.*, 2016). Visualmente a amostra pura não sofreu nenhuma mudança e a de 100g de extrato sofreu uma descoloração leve, quando comparada com a de 25g, sugerindo reação química no extrato incorporado. A bixina do urucum, molécula do pigmento, possui duplas ligações conjugadas como já mostrado (SCOTTER, WILSON, *et al.*, 1998), e a descoloração

sofrida pelas amostras aditivadas expostas indicam que após essa molécula ao absorver a energia dos raios UV funcionou como um cromóforo externo, mas não foi capaz de transformar a energia e funcionar como um estabilizante, na verdade iniciou um processo de degradação da própria bixina (SOUSA, JESUS, *et al.*, 2016). O informado anteriormente está conforme a Figuras 23 e 24.

Figura 23: Corpos de prova não expostos a UV à esquerda e expostos à direita.



Fonte: Autor

Figura 24: Corpos de proa expostos ao UV.



Fonte: Autor

Para facilitar, deu-se nomes às amostras diferenciando-as segundo o teor de pigmento e se foi exposta ao UV ou não, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Nome das amostras.

Amostra	Nome
Pura	PEUAPM
Pura exposta ao UV	PEUAPM+UV
25g de urucum	PEUAPM+25g
25g de urucum exposta ao UV	PEUAPM+25g+UV
100g de urucum	PEUAPM+100g
100g de urucum exposta ao UV	PEUAPM+100g+UV

Fonte: Autor

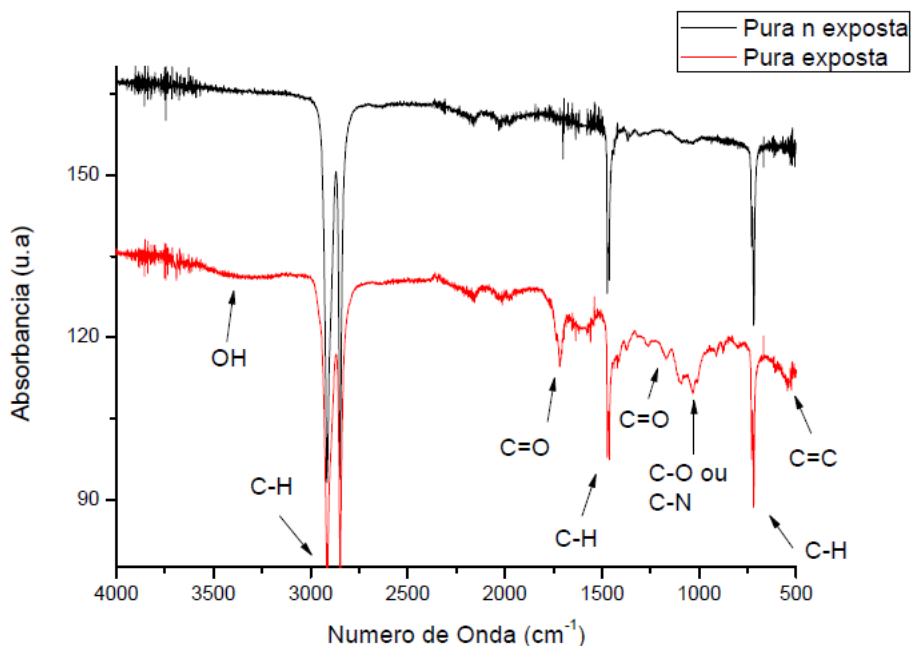
5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A melhor caracterização para constatar a presença de oxigênio na cadeia polimérica e de reticulações é o FTIR. A exposição ao UV inicia uma cadeia de reações que causam produção de radicais livres, perda de hidrogênio e rearranjo das ligações entre carbono formando reticulações. (BYKOVA, WEINHARDT, *et al.*, 2014). Esses radicais livres reagem retirando o hidrogênio e oxidando a molécula podendo gerar cisão de cadeia na presença de oxigênio na superfície do material ou próxima dela. (BUNCICK, THOMAS, *et al.*, 2000; BISTOLFI e BELLARE, 2011).

Ao se quebrar ligações C-C no polímero, forma-se radicais metil e logicamente a massa molar diminui. Como o PEUAPM tem suas propriedades incomuns ligadas à alta massa molar, essa cisão leva a perda de propriedades físicas e químicas, e essa oxidação depende do número de radicais formados com a ação do UV e a quantidade de oxigênio disponível, que no caso foi o do ar (BYKOVA, WEINHARDT, *et al.*, 2014).

A Figura 25 consiste nas curvas das amostras não expostas.

Figura 25: Curva FTIR das amostras puras.



Fonte: Autor

Como o polímero é o PEUAPM espera-se apenas bandas referentes às ligações C-H e C-C e essa última deveria ser observada nas bandas 1000-1250, mas a massa reduzida dos grupos laterais não provocam a movimentação dos carbonos (PROENÇA e SOUSA, 2017).

No intervalo de $3450-3350\text{cm}^{-1}$ percebe-se a formação de uma curva que surge todas as amostras, exceto na Pura não exposta indicando a presença de hidroxila de radicais livres e/ou do extrato de urucum. Nas amostras aditivadas essa curva aumenta com a exposição ao UV, indicando a coexistência dos dois tipos de hidroxilas citadas, conforme a Figura X (BRACCO, BRUNELLA, *et al.*, 2007; COSTA, TROSSARELLI, *et al.*, 1998).

Os a banda $2849-2910\text{cm}^{-1}$ corresponde ao alongamento do C-H e a vibração de dobramento dessa ligação nos grupos metilenos são visíveis no pico a 1462cm^{-1} . O aumento dos picos nas banda de $1400-1180$ após a exposição ao UV corresponde a vibrações C-O-C e a banda de $800-1100\text{cm}^{-1}$ corresponde às insaturações. A absorção na banda de $1700-1750$ está relacionada às carbonilas (C=O), que indicam oxidação e são o maior sinal de degradação e influenciam nas propriedades do PEUAPM (CANCEDDA, CEDOLA, *et al.*, 2007; KURTZ, 2011).

Utilizou-se o FTIR para identificar os grupos químicos comuns de degradação e seu papel no processo degradativo, sendo bastante útil pois o PEUAPM oxidado absorve de maneira

considerável esses comprimentos de onda, tornando o processo de degradação graficamente evidente (ROCHA, MANSUR e MANSUR, 2009).

Verifica-se picos característicos do PEUAPM e da oxidação sofrida por ele, causada por radicais livres originados da molécula do pigmento ou da própria cadeia polimérica (COUTINHO, 2007; TADDEI, FAGNANO e TONI, 2006). É possível mensurar a degradação pelo índice oxidativo de acordo com a norma ASTM F2102 (BRACCO, BRUNELLA, *et al.*, 2007).

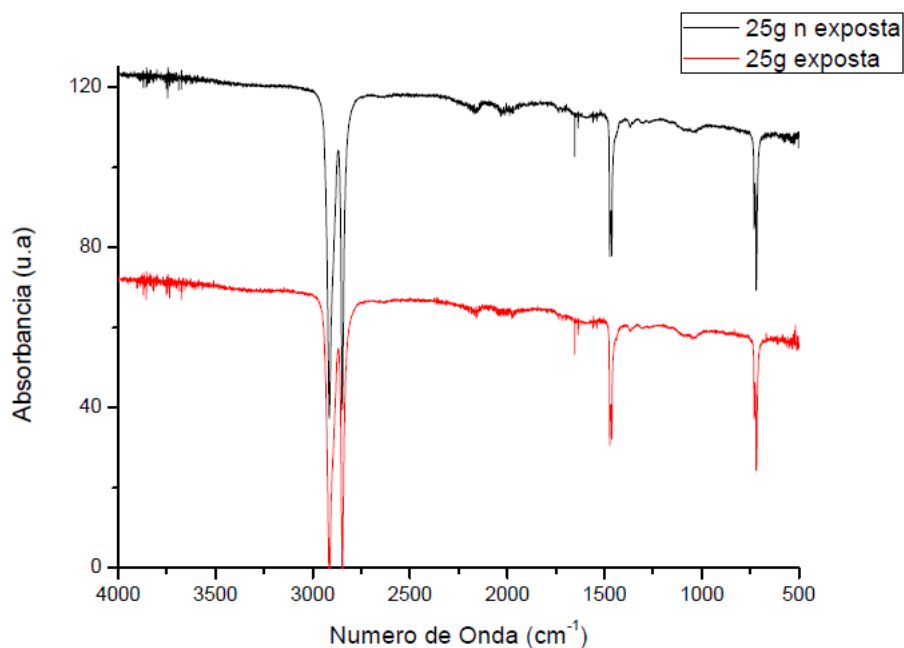
A amostra Pura exposta mostrou picos evidentes no intervalo de 1710-1720 cm^{-1} , indicando a presença de carbonila. Como a cadeia do PEUAPM é somente carbono ligado a carbono e a hidrogênio, a carbonila é um forte indício de degradação por oxidação (ROCHA, MANSUR e MANSUR, 2009).

Os picos no intervalo de 800-1000 cm^{-1} correspondem às insaturações decorrentes de rupturas na cadeia polimérica, e o grupo trans-metileno cuja absorção está inserida nesse intervalo, sugere a ocorrência de reticulação. Já os picos no intervalo de 1250-1150 cm^{-1} indicam a presença de grupos funcionais éter e éster que possuem oxigênio intermediário na cadeia polimérica (ROCHA, MANSUR e MANSUR, 2009).

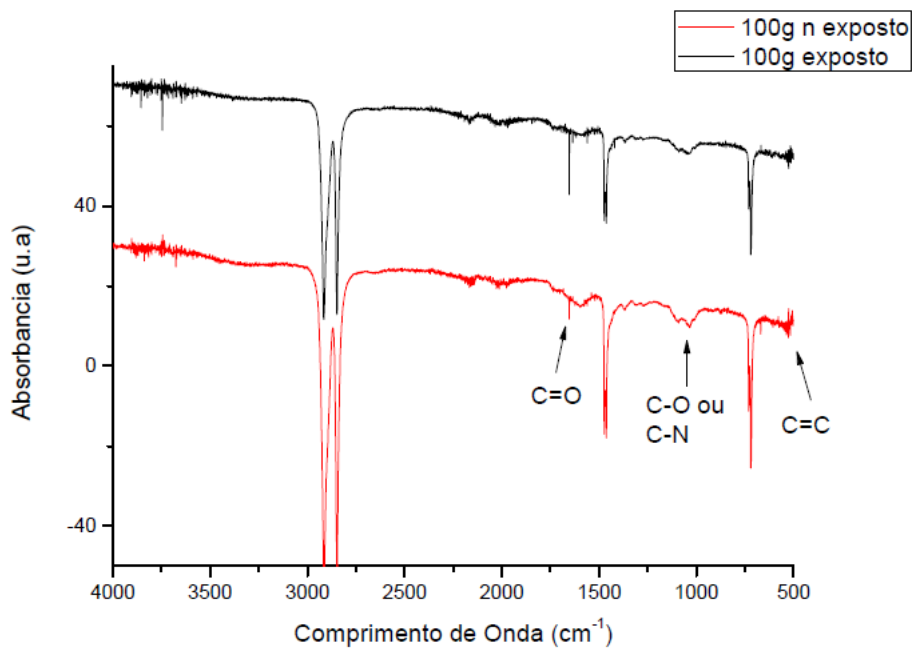
Os picos no intervalo de 1800-1650 cm^{-1} indicam que os compostos formados com a oxidação são ácidos, cetonas e ésteres originados da decomposição de peróxidos primários (TADDEI, SAVERIO, *et al.*, 2002). A energia dos raios UV é capaz de quebrar a ligação carbono-hidrogênio, o hidrogênio difunde e forma-se insaturações podendo ocorrer também reticulações, que são ligações cruzadas entre cadeias. Essas insaturações podem ser do tipo trans-vinil (TORRISI, VISCO, *et al.*, 2006).

A variação das bandas 1303 e/ou 1260 cm^{-1} quando comparadas à banda 1240 cm^{-1} indica acoplamento das bandas e modificação da estrutura, sugerindo aumento do grau de cristalinidade (BYKOVA, WEINHARDT, *et al.*, 2014).

As Figuras 26 e 27 contém curvas FTIR das amostras com 25g e 100g de urucum, respectivamente.

Figura 26: Curvas FTIR das amostras com 25g.

Fonte: Autor

Figura 27: Curvas FTIR das amostras com 100g.

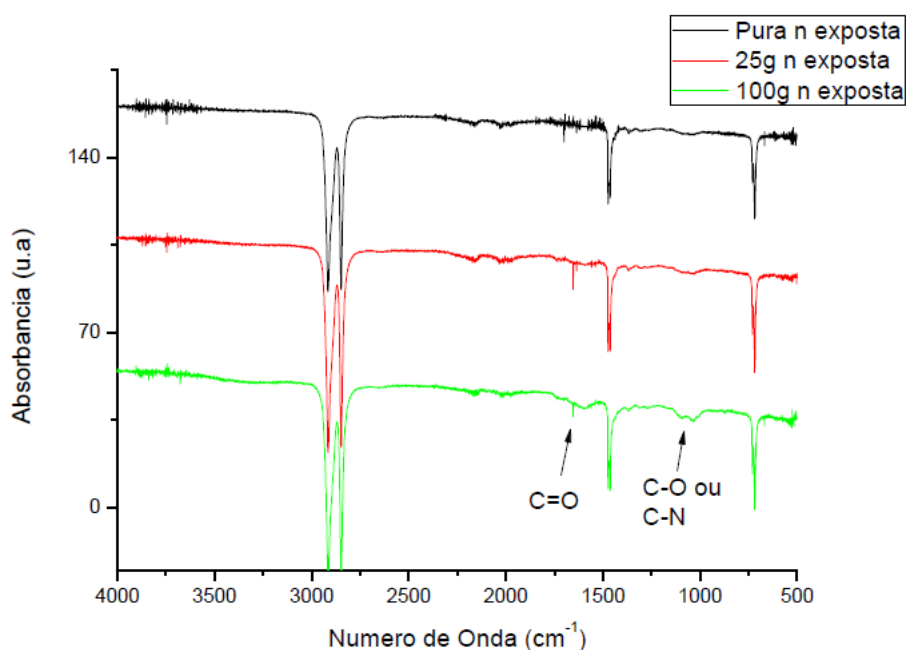
Fonte: Autor

Nas amostras com 25g de urucum, exposta ou não exposta ao UV, não se percebeu alteração nas bandas, sugerindo atuação benéfica do urucum na estabilização da degradação oxidativa. Já as amostras com 100g de urucum apresentaram perceptíveis mudanças nas bandas, sugerindo que uma quantidade superior de urucum ao invés de

realizar uma estabilização melhor, induz degradação oxidativa. Percebe-se isso pelo aumento das bandas referentes às ligações C=O e C-O. Além disso, induz a formação de insaturações resultadas pela retirada de hidrogênio pelos radicais livres formados (SOUSA, DORNAS, *et al.*, 2016).

Para analisar as consequências do extrato de urucum nas amostras independente de exposição, a Figura 28 contém as curvas FTIR das amostras não expostas.

Figura 28: Curvas FTIR das amostras não expostas.



Fonte: Autor

Ao comparar as amostras não expostas ao UV percebe-se alteração nas bandas, em que há a presença de absorção maior das ligações C=O e C-O na amostra de 100g de urucum. Isso pode ser em decorrência de degradação oxidativa, em que a partir de uma quantidade de urucum a oxidação é acelerada, ou pela ligação C=O fazer parte da composição da norbixina, que possui terminação de ácido carboxílico (SOUSA, DORNAS, *et al.*, 2016).

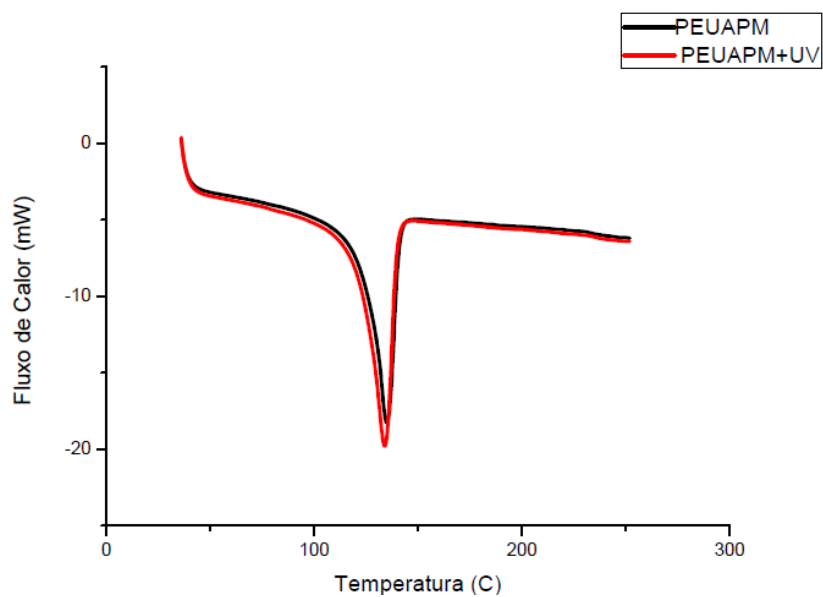
As carbonilas sugerem cisão de cadeia e as hidroxilas são de hidroperóxidos formados pela fotooxidação. Os níveis de hidroxila e de carbonila aumentam com a exposição, ou com a maior quantidade de urucum (norbixina), mas ao comparar amostras de mesma composição em situações diferentes, percebe-se que a amostra pura teve um grau significativo de degradação fotooxidativa, portanto o urucum teve função estabilizante. Em grau muito menor, a amostra de 100g de urucum quando exposta, teve um leve aumento, mostrando que a estabilização está ligada a um limite de norbixina, tendo

portanto um papel negativo, quando comparado com a amostra de 25g (SOUSA, JESUS, *et al.*, 2016).

5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

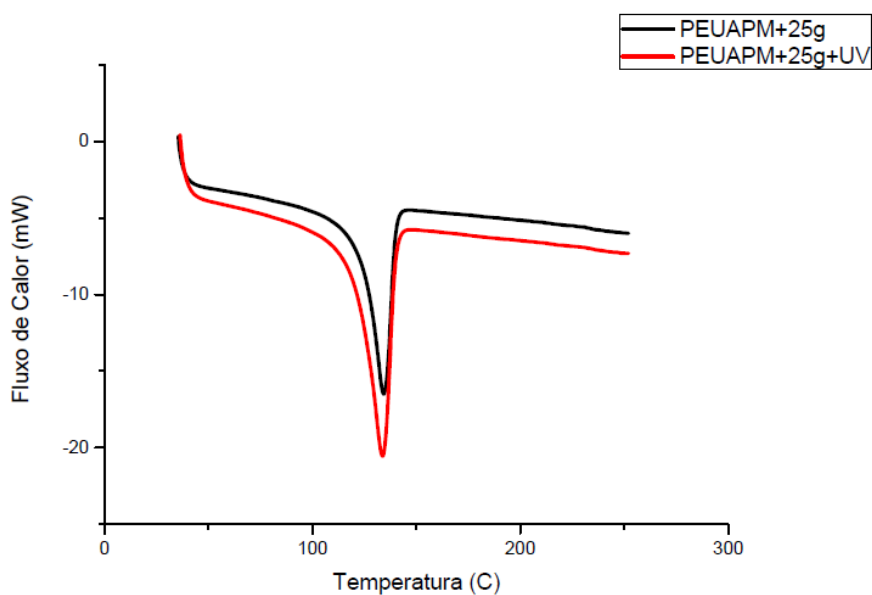
Fez-se dois aquecimentos neste ensaio e o primeiro para eliminar o histórico térmico. As Figuras 31, 32 e 33, cada uma, ilustram as curvas DSC das amostras com mesmo teor de urucum.

Figura 31: Curvas DSC das amostras puras.

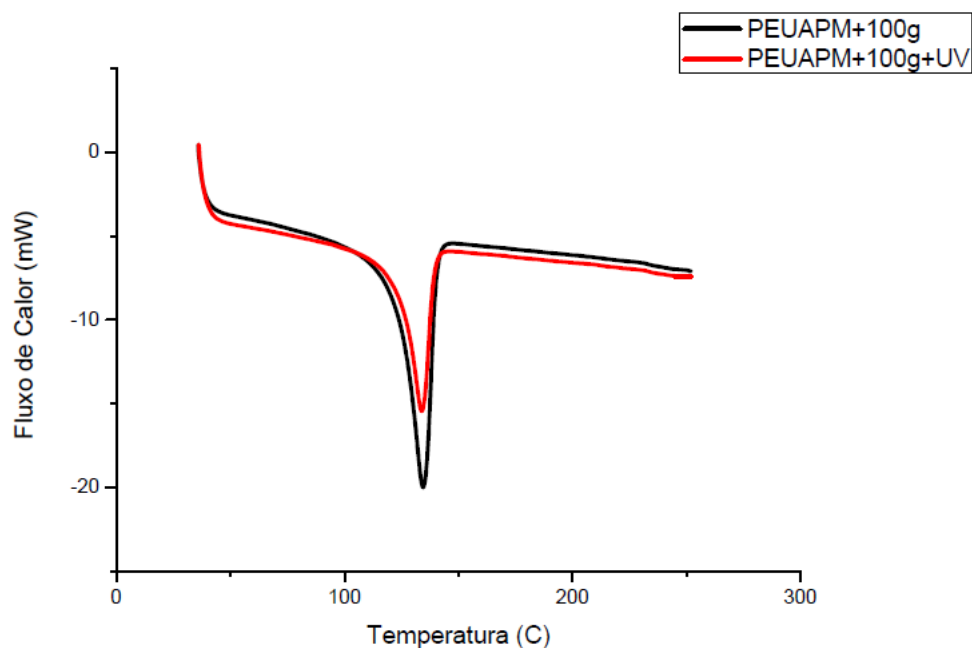


Fonte: Autor

Figura 32: Curva DSC das amostras com 25g de urucum.



Fonte: Autor

Figura 33: Curva DSC das amostras

Fonte: Autor

Das curvas do segundo aquecimento extraiu-se parâmetros térmicos importantes como a entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de fusão (T_m), temperatura de *onset* (T_{onset}) e temperatura de *endset* (T_{endset}) de fusão que são as temperaturas de início e de final da fusão, respectivamente. E esses parâmetros foram organizados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros térmicos.

Amostra	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	T_{onset} Fusão (°C)	T_{endset} Fusão (°C)
PEUAPM	186,22	134,98	122,74	141,61
PEUAPM+UV	209,82	133,98	116,74	140,55
PEUAPM+25g	165,66	134,27	121,84	141,61
PEUAPM+25g+UV	224,79	133,74	120,19	138,77
PEUAPM+100g	125,01	133,92	121,08	142,32
PEUAPM+100g+UV	208,19	134,51	119,3	140,55

Fonte: Autor

A temperatura de fusão das amostras mesmo em diversas situações de aditivção e exposiçõ apresentaram um valor em torno de 134°C, que é o valor previsto na literatura para o PEUAPM (KUHL, 2014).

O grau de cristalinidade foi dado pela Equaçõ 2, e os dados organizados na Tabela 3.

Equaçõ 2: Grau de Cristalinidade

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}}$$

Fonte: (CANEVAROLO, 2004)

O ΔH_m consiste na entalpia de fusão do PEUAPM e $\Delta H_{100\%}$ à entalpia de fusão padrão dos polietilenos que pertence ao intervalo de 276,15-292,88 J/g (CANEVAROLO, 2004).

O grau de cristalinidade das amostras está conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Grau de Cristalinidade

Amostra	Xc (%)
PEUAPM	63,58
PEUAPM+UV	71,64
PEUAPM+25g	56,56
PEUAPM+25g+UV	76,75
PEUAPM+100g	42,68
PEUAPM+100g+UV	71,08

Fonte: Autor

O aumento do grau de cristalinidade com a exposiçõ ao UV pode ser causado pela quebra de cadeias pelo processo de oxidaçõ que diminui a massa molar e possibilita o empacotamento mais ordenado dos seguimentos poliméricos (DORNA, 2016). As amostras preparadas para o ensaio DSC foram retiradas da regiõ mais superficial dos corpos de prova expostos ao UV, regiõ com maior contato com oxigênio do ar e portanto é normal essa grande quantidade de cisão de cadeias (PROENÇA e SOUSA, 2017).

Em todos os casos houve o aumento do grau de cristalinidade com a exposiçõ ao UV, pois em radiações deste nível e neste tempo de exposiçõ de 21 dias a degradaçõ predomina na fase amorfa do polímero (PROENÇA e SOUSA, 2017). Para que houvesse a diminuicãõ do grau de cristalinidade, ou seja, rompimento desta fase pela oxidaçõ, seria necessária uma radiaçõ altíssima (CRISTOFOLI, 2012).

5.4 Ensaio de Tração

Durante o ensaio notou-se um comportamento semelhante entre os tipos de amostra, mesmo entre as expostas e as não expostas, exceto a amostra pura exposta a UV que fraturou sem se deformar significativamente tendo um tempo de ensaio muito menor do que o dos demais. O aumento de extrato de urucum leva à uma diminuição do módulo de elasticidade, pois pigmento dificulta a cristalização gerando amostras com menor grau de cristalinidade (SOUSA, JESUS, *et al.*, 2016). Os resultados mais relevantes estão na Tabela 4.

Tabela 4: Dados relevantes do Ensaio de Tração.

	PEUAPM	PEUAPM+UV	PEUAPM+25g	PEUAPM+25g+UV	PEUAPM+100g	PEUAPM+100g+UV
Tensão de Escoamento (MPa)	21,94±6,26	1,79±0,17	18,54±0,53	19,59±0,28	20,75±6,51	18,19±0,38
Módulo de Elasticidade (GPa)	0,39±0,15	0,54±0,14	0,35±0,008	0,33±0,003	0,32±0,12	0,31±0,02
Limite de Resistência à Tração (MPa)	36,5±17,69	20,58±1,07	25,75±3,56	29,59±3,23	27,21±6,32	21,41±3,48
Alongamento (%)	361±117,85	43,26±7,67	307,4±63,51	375,53±35,36	308,2±18,82	267,75±66,66

Fonte: Autor

Observa-se que a adição do extrato de urucum influencia no regime de deformação plástica diminuindo a deformação na ruptura do PEUAPM ao se comparar com a amostra pura não exposta (SOUSA, DORNAS, *et al.*, 2016). Teve-se, portanto, na amostra Pura exposta, quando comparada com a Pura não exposta, uma drástica redução principalmente da Tensão de Escoamento, que indica um menor regime elástico de deformação. Além da redução nessa propriedade, houve uma diminuição de semelhante

grandeza na Enlongação, e analisando ambas em conjunto sugere-se fragilização, um forte sinal de degradação. Talvez a exposição à UV tenha causado cisão de cadeias seguida ou não de cristalização. Observou-se também uma redução no Limite de Resistência à Tração, essa de menor grau, mas significativa, que também reforça a hipótese de fotodegradação. Porém, o aumento razoável do Módulo de Elasticidade não é suficiente para sugerir degradação, pois é um sinal de aumento de rigidez mecânica que pode estar sim ligada à cristalização.

Ao se comparar a amostra Pura exposta com as demais também expostas (25 e 100g expostas), notou-se uma atuação benéfica do extrato de urucum que, independentemente da quantidade desse, diminuiu bastante a fragilização sugerindo, portanto, uma redução na degradação. Isso está conforme a Figura 34.

Figura 34: Amostras expostas ao UV pós ensaio de tração.



Fonte: Autor

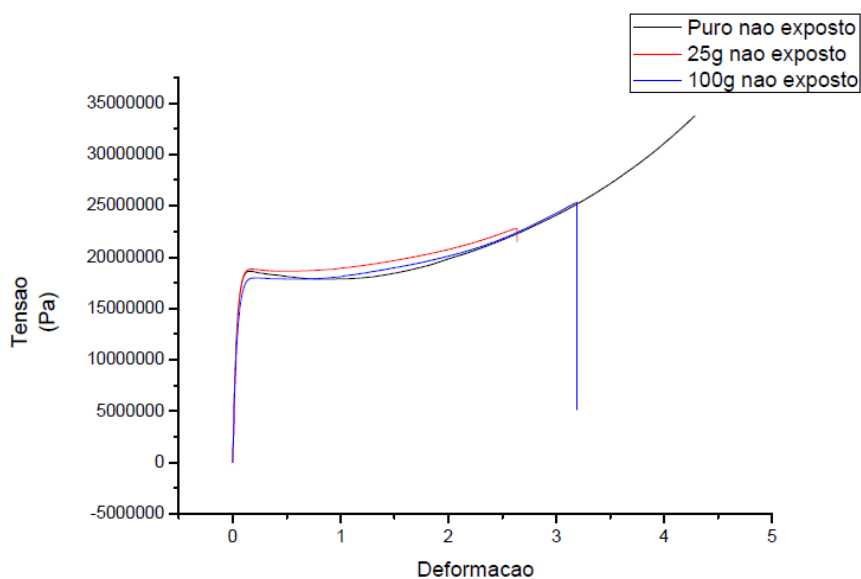
As amostras aditivadas expostas tiveram uma deformação na ruptura próxima à das amostras pura e aditivadas não expostas, mostrando que a degradação foi relativamente pequena indicando que 21 dias de exposição ao UV pode ser considerado um tempo relativamente curto para tal. Espera-se que com a degradação haja diminuição da deformação, porém quando ela, a degradação, ocorre em níveis relativamente baixos pode ocorrer o aumento dessa propriedade, devido a diminuição da quantidade de *entanglements* (JANSSEN, 2002).

Observa-se, portanto, a atuação do pigmento como cromóforo extrínseco, ou seja, absorvendo fótons, evitando que a molécula polimérica o faça. Isso poderia resultar numa proteção ao polímero, mas observa-se o inverso em que as moléculas do extrato de urucum se decompõe formando radicais, e esses acabam reagindo com a cadeia polimérica, acelerando o processo de degradação (SOUSA, JESUS, *et al.*, 2016).

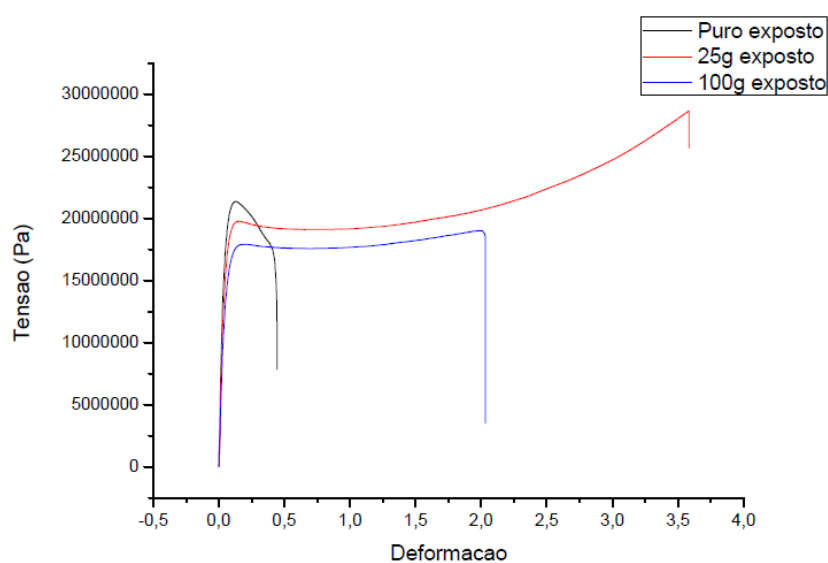
Dessa forma, ao se comparar as amostras aditivadas e expostas ao UV com a Pura também exposta, notou-se também uma redução do Módulo de Elasticidade, que como já dito não sugere ausência de degradação e sim diminuição de rigidez e consequente aumento de ductilidade. Tal fato pode estar ligado a outro efeito do extrato incorporado, ou seja, além de evitar a fragilização e de atuar na possível estabilização, pode ter também atuado de outra forma entre as cadeias poliméricas, diminuindo interações intermoleculares ou até diminuindo grau de cristalização.

Ao mudar-se o foco da análise, comparando as amostras aditivadas não expostas com a Pura também não exposta, percebeu-se alterações não tão drásticas, contudo relevantes. A propriedade com maior redução foi o Limite de Resistência à Tração que indicou uma diminuição da resistência mecânica do material, sugerindo uma participação do extrato na diminuição do grau de cristalinidade, diminuição das interações intermoleculares por afastamento físico entre as cadeias do PEUAPM pela inserção do extrato, e/ou pela diferença de polaridade entre extrato e PEUAPM acarretando em uma compatibilização não ideal e enfraquecimento entre interfaces. A redução do Módulo de Elasticidade reforça essa hipótese, pois indica diminuição da rigidez que pode ter sido causada por esses mesmos fatores. Já a diminuição na Tensão de Escoamento e no Alongamento sugerem um aumento de cristalinidade, indicando uma leve fragilização.

Contudo, o aumento do teor de extrato nas amostras não permite afirmar uma melhora progressiva quando a amostra é exposta e nem uma piora ao se comparar com a amostra Pura não exposta. As Figuras 35 e 36 ilustram isso.

Figura 35: Curvas Tensão x Deformação amostra não expostas.

Fonte: Autor

Figura 36: Curvas Tensão x Deformação amostras expostas.

Fonte: Autor

Percebe-se, portanto, que a amostra com 25g exposta teve o melhor desempenho das demais na mesma situação. A falta total e o excesso de extrato mostraram uma fragilização de diferentes dimensões, mas considerável quando comparados com a amostra de 25g. Como já dito, uma quantidade maior do que 25g de extrato de urucum sugere que houve uma diminuição das interações intermoleculares, pelo afastamento das cadeias com a presença do extrato, além da diferença de polaridade entre polímero e extrato

6 CONCLUSÃO

O urucum solubilizou-se bem no PEUAPM, podendo então ser utilizado como pigmento para esse polímero. Porém nas amostras expostas, ele não se mostrou estável ao UV, pois descoloriu o que indica reação química e, portanto, degradação. As ligações C=O e C=C (conjugada) da norbixina atuaram como cromóforo extrínseco, o que é o objetivo, mas ele não foi capaz de transformar totalmente a energia, formando radicais livres.

A amostra Pura Exposta fraturou sem deformar, e as demais tiveram comportamentos semelhantes, indicando que o extrato de urucum é um fotoestabilizante para o PEUAPM. Porém ele prejudica a cristalização e diminui a deformação na ruptura. A radiação UV causou cisão nas cadeias e essa foi amenizada com a adição de urucum.

Como o urucum se mostrou instável ao UV e o comportamento mecânico das amostras Pura não Exposta e as demais aditivadas foram semelhantes, pode-se dizer que o período de exposição de 21 dias e/ou potência da lâmpada não foram suficientes. Tais parâmetros podem ser explorados em trabalhos futuros.

As amostras aditivadas, principalmente a de 25g de urucum, tiveram aumento da deformação na ruptura com a exposição UV, pois essa diminuiu a quantidade de *entanglements*.

As amostras 25g exposta não apresentou níveis de degradação relevante quando comparada com a não exposta, como bandas correspondentes à ligações C=O, C-O e C=C, indicando que para o tempo de exposição de 21 dias o extrato de urucum degradou, pois houve descoloração, mas não gerou resquícios suficientes para degradar a cadeia polimérica. Dessa forma, essa quantidade de extrato teve desempenho superior à de 100g, indicando que a quantidade ótima de urucum está entre 25g e 100g ou pelo menos mais próxima de 25g.

A radiação UV causou cisão nas cadeias poliméricas, que diminuíram a massa molar do PEUAPM que é muito grande, permitiu o empacotamento e conseqüentemente aumentou o grau de cristalinidade das amostras expostas, tanto da pura quanto das aditivadas com extrato de urucum.

Os resultados mecânicos mostraram que o urucum pode ser bastante promissor na fotoestabilização polimérica, principalmente para alternativas biodegradáveis e para utilizações do PEUAPM como biomaterial, pois durante a esterilização expõe-se o material a radiação. E para tal necessitaria de um estudo mais minucioso, pois a

quantidade de pigmento foi de acordo com a massa das sementes, que continha outras substâncias além da bixina e posterior norbixina, portanto é uma sugestão para trabalhos futuros.

Referências Bibliografia

- ARNAUD, R.; MOISAN, J. Y.; LEMAIRE, J. **Primary hydroxperoxidation in low-density polyethylene.** *Macromolecules*, v. 3, n. 17, p. 332-336, 1984.
- BISTOLFI, A.; BELLARE, A. **The relative effects of radiation crosslinking and type of counterface on the wear resistance of ultrahigh-molecular-weight polyethylene.** *Acta Biomater*, n. 7(9), p. 3398–403, 2011.
- BOSSETI, M. et al. **In vitro evaluation of the inflammatory activity of ultra-high molecular weight polyethylene.** *Biomaterials*, n. 24, p. 1419-26, Abril 2003.
- BRACCO, P. et al. **Stabilisation of ultra-high molecular weight polyethylene with Vitamin E.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p. 2155-2162, 2007.
- BRANDÃO, D.; PEREIRA, I. M.; VIVAS, V. **Avaliação do envelhecimento acelerado com lâmpada de xenônio de fibras de PEUAPM.** *IX Encontro Técnico de Materiais e Química*, Rio de Janeiro, 22 e 23 Novembro 2017. 4.
- BRASKEM. **Braskem UTEC**, 2016. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/cms/Principal/Catalogo/Download?CodigoCatalogo=22>>. Acesso em: 20 Setembro 2018.
- BUNCICK, M. C. et al. **Structural changes of ultra-high molecular weight polyethylene exposed to X-ray flux in X-ray photoelectron spectroscopy detected by valence band and electron spin resonance spectroscopy.** *Appl Surf Sci*, n. 156, p. 97–109, 2000.
- BYKOVA, I. et al. **Physical properties and biocompatibility of UHMWPE-derived.** *Springer Science*, Nova Iorque, Maio 2014.
- CANCEDDA, R. et al. **Bulk and interface investigations of scaffolds and tissue-engineered bones by X-ray microtomography and X-ray microdiffraction.** *Biomaterials*, n. 28, p. 2505–24, 2007.
- CANEVAROLO, S. V. J. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2004. p. 430.
- COSTA, L. et al. **Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide.** *Biomaterials*, Torino, n. 19, p. 659-68, Maio 1998.

COSTA, L.; BRACCO, P. **Mechanisms of Cross-Linking, Oxidative Degradation, and Stabilization of UHMWPE**. In: KURTZ, S. M. *UHMWPE Biomaterials Handbook*. Torino: University of Torino, 2016.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. *Polímero: Ciência de Tecnologia*, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1º, p. 1-13, 2003.

COUTINHO, M. P. **Influência da Morfologia da Superfície na Molhabilidade do Titânio Comercialmente Puro**. *Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia*, Rio de Janeiro, 2007.

CRISTOFOLI, K. **Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivados com fotoestabilizantes para a proteção de espumantes rose**. *Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul*, Caxias do Sul, 2012.

CZANDERNA, A. W.; PERN, F. J. **Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as pottant: a critical review**. *Solar Energy Materials and Sollar Cells*, n. 43, p. 101-181, 1996.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 1ª. ed. [S.l.]: Artliber, 2009.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LOPEZ, O. **Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains--characteristics, biosynthesis, processing and stability**, v. 40, n. 3, p. 173-289, 2000.

DORNA, M. **Estudo da degradação da poliamida 11 pela técnica de índice de fluidez (MFI)**. *Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 2016.

FELDMAN, D. Polymer Weathering: **Photo-Oxidation**. *Journal of Polymers and Enviroment*, v. 10, p. 163-173, 2002.

GEORGE, A.; D., N. H.; BELLARE, A. **Influence of crystallization conditions on the tensile properties of radiation crosslinked, vitamin E stabilized UHMWPE**. *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, n. 40, p. 406-412, Setembro 2014.

GUO, C. et al. **Crystallization and Stress Relaxation Behaviors of UHMWPE/CNT Fibers**. *JOURNAL OF VINYL & ADDITIVE TECHNOLOGY*, Hangzhou, p. 4, 2016.

JANSSEN, R. **Deformation and Failure in Semi-Crystalline Polymer Systems**. *Eindhoven University of Technology, Master Thesis*, Eindhoven, p. 53, Outubro 2002.

KELEN, T., 1983.

KUHL, A. **Uma formulação viscoplástica não linear aplicada ao polietileno de alta densidade**. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade do Estado de Santa Catarina*, Joinville, 2014.

KURTZ, S. M. **PEEK biomaterials handbook**. In: ANDREW, W. *PEEK biomaterials handbook*. Norwich: [s.n.], 2011. p. 306.

KURTZ, S. M. **UHMWPE Biomaterials Handbook**. 3ª. ed. [S.l.]: Elsevier, 2016.

LIU, Z. et al. **Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behavior of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite**. *Polymer Degradation and Stability*, n. 96, p. 43-50, 2010.

MODJARRAD, K.; EBNESAJJAD, S. **Plastics Used in Medical Devices**. In: MCKEEN, L. W. *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*. [S.l.]: Elsevier, 2014. p. 21-53.

MORAIS, F. L. D. D. et al. **Photodegradation of UHMWPE Filled with Iron Ore Fine**. *Materials Research*, Campina Grande, v. 2, n. 20, p. 356-364, Dezembro 2017.

MOURA, J. C. V. P.; OLIVEIRA CAMPOS, A. M. F.; GRIFFITHSG, J. **The effect of additives on the photoestability of dyed polymers**. *Dyes and pigments*, 1997. 79-85.

PEREZ, D. L. E.; VANDERHART, A. C **CP-MAS NMR study of irradiated polyethylene**. *J. Polym. Sci*, v. 9, n. 26, 1988.

PROENÇA, L. B.; SOUSA, A. R. D. **Estudo da fotodegradação do PEAD aditivado com extratos de origem vegetal**. *The Journal of Engeneering and Exact Sciences - JCEC*, Belo Horizonte, v. 3, n. 8, p. 1-15, Dezembro 2017. ISSN ISSN: 2527-1075.

RABEK, J. F. **Polymer Degradation: Mechanisms and Experimental Methods**. 1ª. ed. Londres: Chapman and Hall, 1995.

RABELO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RANBY, B.; RABEK, J. F. **Photodegradation, Photooxidation and Photoestabilization of Polymer**. Londres: John Wiley and Sons LTD, 1975.

RATANAKAMNUAN, U.; AHT-ONG, D. **Photobiodegradation of low-density polyethylene/banana starch films.** *Journal of Applied Polymer Science*, n. 100, p. 2725-36, 2006.

ROCHA GARCIA, C. E. **Bixina e nobixina: os pigmentos do urucum (*Bixa orellana* L.) utilizados na indústria cárnea.** *Revista Nacional da Carne*, v. 401, p. 14-22, 2010. ISSN 1413-4837.

ROCHA GARCIA, C. E. E. A. **Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L.) como antioxidantes em produtos cárneos,** p. 1510-1517, 2012. ISSN 0103-8478. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782012000800029>. Acesso em: 30 novembro 2016.

ROCHA, M. F. G.; MANSUR, A. A.; MANSUR, H. S. **Caracterização da Degradação Oxidativa do PEUAPM Envelhecido em Peróxido e Obtido de Prótese Recuperada como Parâmetro para Predizer a Durabilidade de Implantes Ortopédicos.** *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, Outubro 2009.

SANTOS, I. C. **Fotodegradação de polímeros solúveis em água e moléculas via processos oxidativos avançados.** Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 136 f. Tese de Doutorado (Título de Doutor em Ciências-Físico-Química). 2008.

SARON, C.; FELISBERTINI, M. I. **Ação de Colorantes na Degradação e Estabilização de Polímeros.** *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 124-128, 2006.

SCOTTER, M. J. et al. **Analysis of Annatto (*Bixa orellana*) Food Coloring Formulations. 1. Determination of Coloring Components and Colored Thermal Degradation Products by High-Performance Liquid Chromatography with Photodiode Array Detection.** *Fisheries and Food*, Norwich, 18 February 1998. 1031–1038.

SOUSA, A. R. D. et al. **Fotodegradação do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Aditivado com Extrato de Urucum e um Anti UV.** *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal, 6 a 10 Novembro 2016. 8855-8865.

- SOUSA, A. R. et al. **Photodegradation of UHMWPE compounded with annatto and beetroot extracts.** *International Journal of Polymer Science*, Recife, v. 2016, p. 1-12, Agosto 2016.
- TADDEI, P. . A. S.; FAGNANO, C.; TONI, A. **Oxidation in ultrahigh molecular weight polyethylene and cross-linked polyethylene acetabular cups tested against roughened femoral heads in a hip joint simulator.** *Biomacromolecules*, v. 7, p. 1912-1920, 2006.
- TADDEI, P. et al. *Journal of Molecular Structure*, n. 121, p. 613, 2002.
- TAKAHASHI, Y. et al. **Mechanisms of plastic deformation in highly cross-linked UHMWPE for total hip components—the molecular physics viewpoint.** *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, n. 42, p. 43-53, Novembro 2015.
- TORRISI, L. et al. **Radiation effects induced by MeV electron beams irradiating dense polyethylene (UHMWPE).** *Radiation Effects and Defects in Solids* , v. 159, p. 259-271, Agosto 2006.
- VERÍSSIMO, S. A. **Extração, caracterização e aplicação do corante de urucum (Bixa Orellana L.) no tingimento de fibras naturais.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, Natal, 2003.
- WANG, H. et al. **Radiation-induced oxidation of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) powder by gamma rays and electron beams: A clear dependence of dose rate.** *Radiation Physics and Chemistry*, n. 115, p. 88-96, Junho 2015.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia Tecnologia e Aplicações*. São Paulo: Artliber, 2005.
- YANG, H. et al. **Effect of entangled state of nascent UHMWPE on structural and mechanical properties of HDPE/UHMWPE blends.** *Journal of Applied Polymer Science*, Ningbo, p. 8, Novembro 2017.
- YOUSIF, E.; HADDAD, R. **Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review.** *SpringerPlus*, v. 1, n. 2, p. 1-32, 2013.

