



Influência da radiação solar na degradação do polipropileno

Larissa Stieven Montagna¹, Ruth Marlene Campomanes Santana¹

¹ Laboratório de Materiais Poliméricos/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul
(larissambiental@yahoo.com.br)

Resumo

O polipropileno (PP) é um termoplástico amplamente utilizado na indústria em diversos segmentos, porém este material por possuir um carbono terciário na sua estrutura tende a ser sensível a sua degradação. Este trabalho tem como objetivo fazer um estudo comparativo do nível da degradação de chapas de PP e PP funcionalizado processadas por moldagem por compressão térmica (MCT). Em uma primeira etapa as amostras de PP e as funcionalizadas com 4% do polipropileno graftizado com anidrido maléico foram processadas em uma extrusora de rosca simples. Após estas amostras foram processadas por MCT na forma de chapas. Na segunda etapa, estas chapas moldadas foram expostas a intemperismo natural em períodos de 10 e 120 dias. As amostras foram caracterizadas através dos ensaios físicos e morfológicos. Resultados mostram uma maior degradação das amostras expostas no maior tempo.

Palavras-chave: Polipropileno. Funcionalização. Degradação. Radiação UV.

Área Temática: Tema 12 – Impactos Ambientais.

Abstract

Polypropylene (PP) is a thermoplastic widely used in various industry segments, because this material has a tertiary carbon and the structure tends to be sensitive to degradation. This work aims to make a comparative study of the level of degradation of PP and PP plates functionalized were processed by thermal compression molding (TCM). In a first step the samples of PP and functionalized with 4% of polypropylene with maleic anhydride were processed in a single screw extruder. After these samples were processed by TCM in the plates form. In the second step, these molded plates were exposed to natural weathering on days 10 and 120 days. The samples were characterized through the relevant physical and morphological tests. Results show a greater degradation in samples exposed longer.

Key words: Polypropylene. Functionalization. Degradation. UV-irradiation

Theme Area: Theme 4 - Environmental Impacts.



1 Introdução

Os polímeros quando expostos a luz solar na presença de oxigênio são degradados, no entanto as taxas de degradação foto-oxidativa dependem fortemente da natureza química do polímero [YAKIMETS et al., 2004]. Durante o processo degradativo ocorrem mudanças físicas e químicas no polímero que levam à descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda de resistência mecânica. Tais fenômenos estão quase sempre associados a processos de cisão de cadeia e, em alguns casos, ocorrem também reticulações [WANASEKARA et al., 2011].

A fotodegradação é um processo que envolve a degradação do material através dos raios ultravioletas em uma atmosfera que contém oxigênio [QUI et al., 2005]. O PP é altamente suscetível à foto degradação, que ocorre mais rapidamente no ar que em ambiente inerte. Embora o PP não absorva no comprimento de onda acima de 290 nm, o processo oxidativo radicalar poderá ser iniciado pela absorção da luz solar. É importante ressaltar que o PP absorve fortemente a radiação UV com comprimento de onda menor que 250 nm, o que é bem inferior ao limite de comprimento de onda que atinge a superfície terrestre (cerca de 290 nm) [GEBURTING e WACHETENDORF, 2010]. A explicação mais aceita é que a substâncias como hidroperóxidos e carbonilas atuam como iniciadores da foto degradação, chamados cromóforos. Desta forma, a exposição das amostras ao intemperismo, pode causar mudanças na estrutura química dos polímeros, levando a redução no tamanho molecular e a formação desses grupos, hidroperóxidos e carbonilas [RABELLO e WHITE, 1997].

Para se avaliar a estabilidade, ou mesmo avaliar a eficiência de um polímero é necessário submetê-lo a ensaios que simulem as condições às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Estes ensaios podem ser realizados em condições reais de exposição ao intemperismo durante um determinado período. Este trabalho teve por objetivo estudar a degradação do PP e PP funcionalizado com anidrido maleico exposto a radiação UV natural e a umidade durante o período de 10 e 120 dias. Avaliaram-se as propriedades físicas (absorção de água) e morfológicas (MEV).

2 Metodologia

Material

O polímero utilizado foi o polipropileno homopolímero (PP) da Ipiranga PH3515 de índice de fluidez (IF) de 44 g/10 min e PP-g-AM como agente de funcionalização (Polybond 3200).

Processamento

O PP foi processado em uma extrusora de rosca simples de marca Ciola (L/D=22), em duas condições de processamento, (perfil de temperatura, pT e velocidade da rosca, Vr) mostrados na Tabela 1. No segundo grupo (II), foram extrudadas a mistura PP/PP-g-AM (96/4 m/m).

Tabela 1 – Condições de processamento por extrusão.

| Grupo | Amostra | PP-g-AM (% m/m) | Velocidade da rosca (V) (rpm) | Perfil de temperatura (pT) (°C) |
|-------|---------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| I | PP1 | 0 | 30 | 180, 190, 200 |
| | PP2 | 0 | 30 | 190, 210, 240 |
| II | PP14 | 4 | 30 | 180, 190, 200 |
| | PP24 | 4 | 30 | 190, 210, 240 |



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Estas quatro amostras foram moldadas por compressão térmica (temperatura 220°C, pressão de compressão de 2 toneladas, tempo de contato 2 minutos e tempo de residência de 5 minutos) na forma de chapas de 140 mm de largura e espessura de 4 mm.

Intemperismo natural

Estas chapas foram expostas em um suporte ao intemperismo natural, como pode ser observado na Figura 1, cuja posição foi norte 45°, conforme as normas ASTM D 1435-05 e ASTM D7252 durante 10 e 120 dias (entre os meses de Março à Julho de 2010). Posição geográfica: latitude (30° 05' Sul); Longitude (51° 11' Oeste) e Altitude (174 metros).

Figura 1 – Amostras expostas ao intemperismo natural.



Caracterização

As amostras antes e após exposição ao intemperismo foram caracterizadas através das propriedades físicas e morfológicas. Entre as propriedades físicas, foi realizado um seguimento da absorção de água das amostras quando expostas ao intemperismo. A umidade foi determinada pela diferença de massa e a densidade foi analisada através do método de picnometria baseada na NBR 11936. A morfologia das amostras antes e após serem expostas ao intemperismo foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), da marca Jeol JSM, modelo 6060 com 10kv de voltagem. Cada amostra foi preparada pela deposição do material em um *stub* de alumínio e posterior metalização com ouro.

3 Resultados e discussões

Propriedades físicas

A Figura 2 mostra os resultados de absorção de água das amostras expostas ao intemperismo no período de 10 e 120 dias e a Figura 3 apresenta os valores de precipitação no tempo de 120 dias. Observa-se que as amostras expostas à intempérie nos primeiros 10 dias absorveram menor quantidade de água do que os expostos a um maior tempo (120 dias).

O índice UV é uma medida de intensidade de radiação UV que pode provocar danos à saúde e a degradação de materiais sensíveis a este tipo de radiação. Ele varia conforme a cobertura de nuvens sobre a atmosfera. Isso explica porque em determinado momento ele atinge nível extremo, e, em outros, apesar do calor e das altas temperaturas, ele atingir níveis baixos.

Na Fig. 4-a é apresentado o índice de radiação ultravioleta no seguimento de 10 e 120 dias em que as amostras ficaram expostas à intempérie. Observa-se que nos primeiros meses



(março e abril) ocorreram as maiores médias, com IUV entre 8 e 10, correspondente à categoria de risco muito alto, conforme a Fig 4-b. Os meses de junho e julho apresentaram os menores valores do IUV, em torno de 3 a 5, o fato pode ser atribuído à estações de inverno-outono e as precipitações mais freqüentes e de maior intensidade do que nos outros meses, confirmando os resultados de teor umidade (Fig. 2), onde os maiores resultados de absorção de água é observado nos últimos meses de exposição ao intemperismo.

Figura 2 – Teor de absorção de umidade no período de 10 e 120 dias.

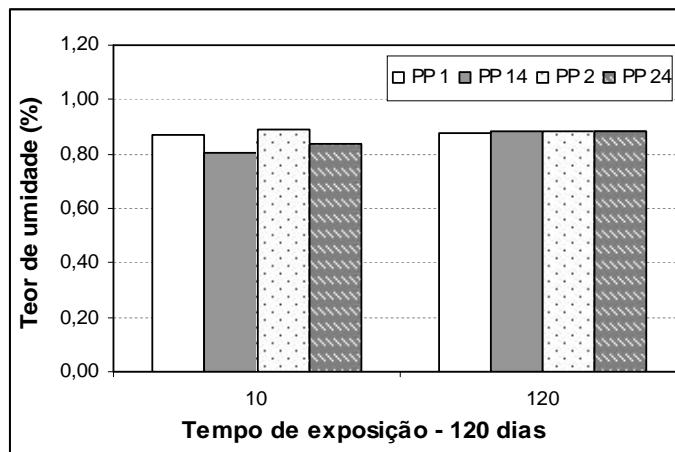


Figura 3 - Precipitação durante os 120 dias que as amostras ficaram expostas.

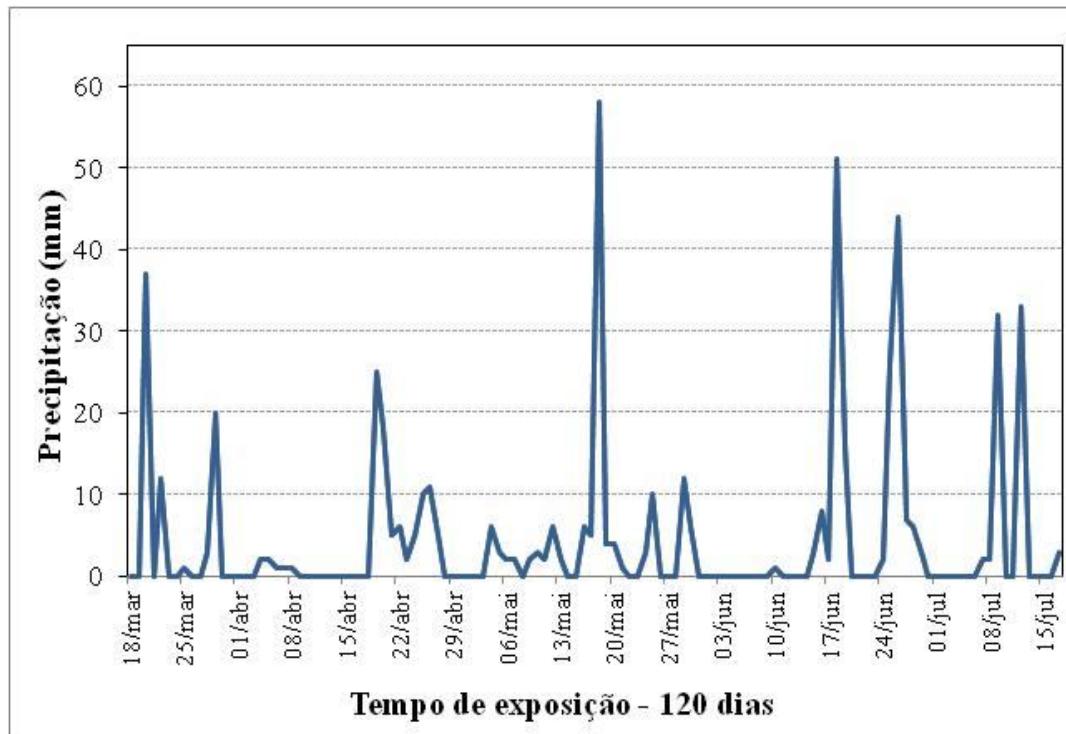
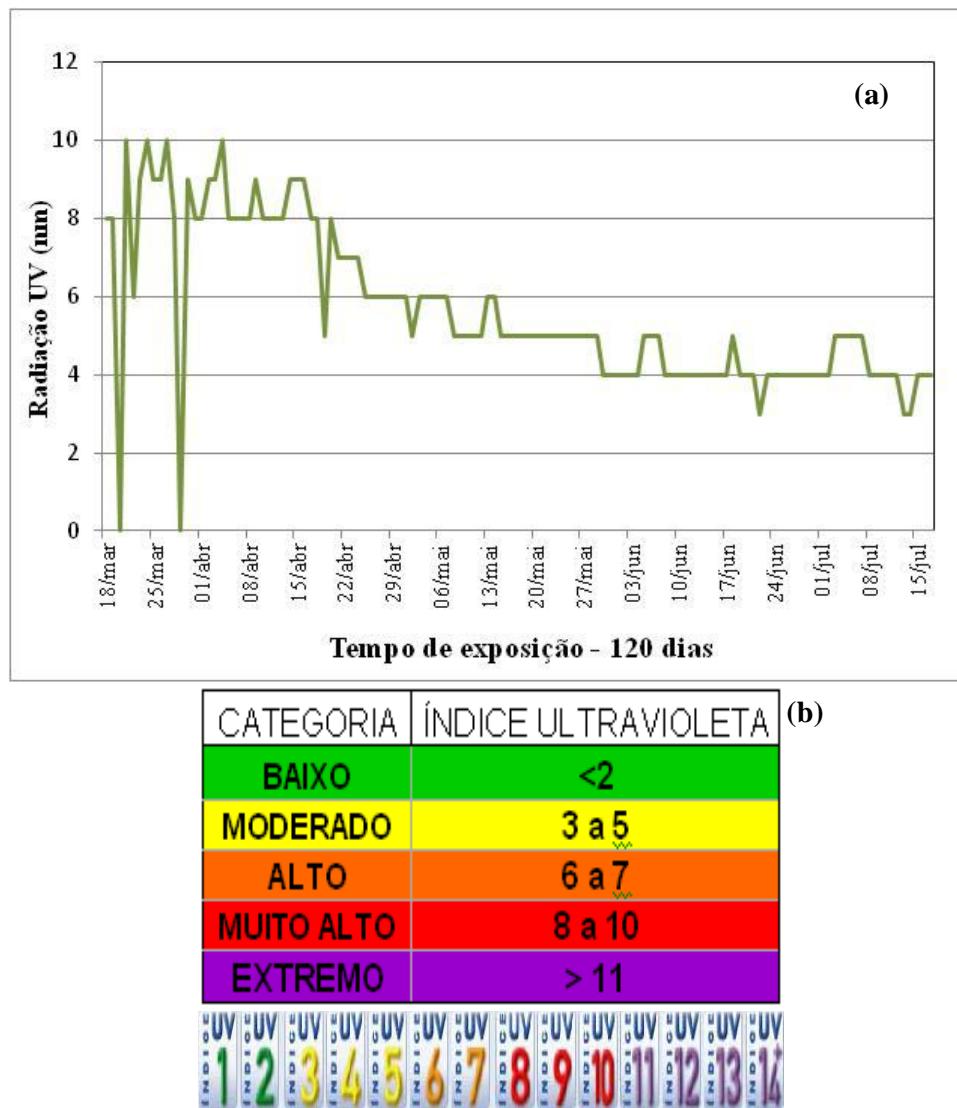




Figura 4 – (a) Índice ultravioleta no período de 10 a 120 dias de exposição das amostras; (b) Categoria de risco da radiação ultravioleta.



O IUV é um índice do nível de energia de radiação UV, e quando este atinge valores altos (8-10) da categoria MUITO ALTO, entende-se que a energia desta radiação é elevada, capaz de quebrar ligações C-C, C-H, CO, OH. Portanto é possível a degradação do PP por cisão das cadeias C-C, já que esta macromolécula possui o carbono terciário sensível à cisão.

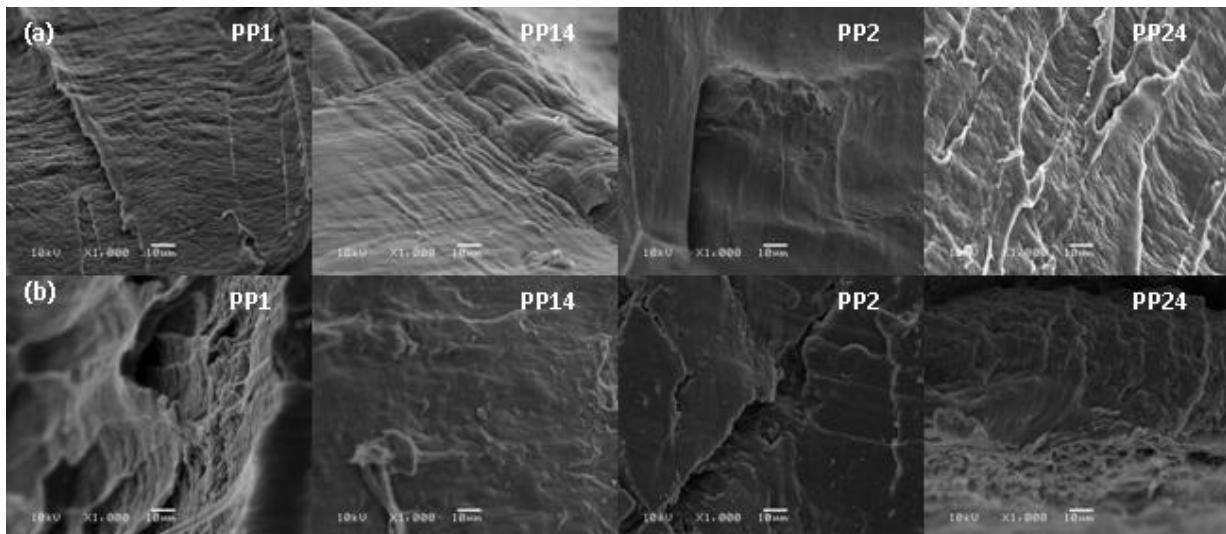
Propriedades morfológicas

Uma maneira de se investigar o nível de degradação fotoquímica dos materiais poliméricos é quando expostos ao envelhecimento natural, onde os diversos fatores ambientais, como radiação ultravioleta, luz visível, temperatura e umidade, afetam a estrutura química do polímero provocando a degradação. Na Figura 5 é possível observar a degradação das amostras expostas no período de 10 e 120 dias. Ao comparar as amostras expostas no período de 10 e 120 dias é possível observar as mudanças morfológicas na superfície das amostras. Na amostra PP5-b, por exemplo, foi constatado fraturas na amostra, devido a cisões



da cadeia sob efeito fotoquímico com consequente penetração do oxigênio e propagação de reações oxidativas.

Figura 5 - Micrografias das amostras de PP após exposição à intempéries com ampliação de 1000x. (a) 10 dias de exposição; (b) 120 dias de exposição.



4 Conclusões

Os resultados deste trabalho mostraram uma maior umidade nas amostras expostas no maior tempo (120 dias) e uma menor umidade nas amostras expostas durante 10 dias, devido a essas amostras estarem expostas no período de menor precipitação, e maior radiação ultravioleta.

Durante o processo degradativo natural ocorreram mudanças físicas e químicas nas amostras que levaram a diferenciação do nível de degradação das amostras pela fragilidade e ao fissuramento superficial. Tais circunstâncias estão associadas a processos de cisão de cadeias (fraturas) das amostras nos quais são perceptíveis e bem definidas através do estudo morfológico.

Referências

GEBURTING, A., WACHETENDORF, V. “*Determination of the spectral sensitivity and temperature dependence of polypropylene crack formation caused by UV-irradiation*”. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, Junho de 2010, pg. 2118-2123.

QUI, W., ENDO, T., HIROTSU, T. “*A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins*”. **European Polymer Journal**, v. 41, Maio de 2005, pg. 1979-1984.

RABELLO, M., WHITE, J. R. “*Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene – I. Chemi-crystallization*”. **Polymer**, v. 8, Maio de 1997, pg. 6379–6387.

WANASEKARA, N., CHALIVENDRA, V., CALVERT, P. “*Sub-micron scale mechanical properties of polypropylene fibers exposed to ultraviolet and thermal degradation*”. **Polymer Degradation and Stability**, Janeiro de 2011, pg. 1-6.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

YAKIMETS, I., LAI, D., GUIGON, M. “*Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples*”. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, Dezembro de 2004, pg. 59-67.