

FACULDADES OSWALDO CRUZ

GIOVANNA MARTINS DE ARAUJO

JULIANA LURY KATAYAMA

RICARDO RAYOL LOPES JUNIOR

VICTOR STEPHAN DIAS

DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

SÃO PAULO

2017

GIOVANNA MARTINS DE ARAUJO
JULIANA LURY KATAYAMA
RICARDO RAYOL LOPES JUNIOR
VICTOR STEPHAN DIAS

DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Monografia apresentada às Faculdades
Oswaldo Cruz como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador Temático: Prof. MSc. Ailton Camargo

Orientadora Metodológica: Lilian Suzuki

São Paulo

2017

Araujo, Giovanna Martins de.

A689d Degradação de polímeros. / Giovanna Martins de Araujo. – São Paulo, 2017. 38f.

Monografia apresentada as Faculdades Oswaldo Cruz – FFCL, como parte dos requisitos exigidos para a Conclusão do Curso de Bacharelado em Química.

Orientador: Prof.º Me. Ailton Camargo.

1. Aditivos estabilizantes 2. Degradação 3. Polímeros I. Dias, Victor Stephan II. Katayama, Juliana Lury III. Lopes Junior, Ricardo Rayol IV. Camargo, Ailton (Orientador) V. Título.

540 CDD

GIOVANNA MARTINS DE ARAUJO
JULIANA LURY KATAYAMA
RICARDO RAYOL LOPES JUNIOR
VICTOR STEPHAN DIAS

DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Monografia apresentada às Faculdades Oswaldo Cruz como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do curso de Bacharel em Química.

Trabalho aprovado em 30, de novembro de 2017

Profª. Lilian Suzuki

Faculdades Oswaldo Cruz

Profº. MSc. Ailton Camargo

Faculdades Oswaldo Cruz

Profº. MSc. José Mauro Diniz Oliveira

Faculdades Oswaldo Cruz

São Paulo

2017

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaríamos de agradecer a Deus por ter nos dado saúde e inteligência para superar todas as dificuldades e conseguir chegar onde hoje estamos. Em segundo lugar, gostaríamos de agradecer a esta universidade e todo seu corpo docente, além da direção e a administração, que realizam seu trabalho com tanto amor e dedicação, trabalhando incansavelmente para que nós, alunos, possamos contar com um ensino de extrema qualidade. Por último, agradecemos de forma especial aos nossos pais, por não medirem esforços para que pudéssemos levar nossos estudos adiante.

RESUMO

A degradação dos polímeros é muito discutida, pois é o caminho para se diminuir os impactos causados ao meio ambiente, por meio da diminuição da quantidade de rejeitos poliméricos pós-consumo. Porém, se considerar como este afeta os bens duráveis, a degradação pode se tornar um empecilho para a utilização de polímeros. Os polímeros ao longo do tempo foram aperfeiçoados, e se tornaram muito importantes no cotidiano e são muito utilizados industrialmente. Eles ganharam espaço, principalmente, na produção de bens duráveis, por possuírem características como o baixo custo de produção. Mesmo sendo um material muito resistente, o processo de degradação é inevitável. Dependendo das condições em que o material polimérico é submetido, o processo degradativo é acelerado e sua degeneração será mais rápida, como quando entra em contato com altas temperaturas e com raios ultravioletas. Como solução para evitar a degradação, as indústrias utilizam aditivos estabilizantes para retardar o processo de degradação. Essas substâncias não conseguem eliminar por completo a degradação, mas elas podem atuar desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação. Existem vários tipos de aditivos por conta da quantidade de polímeros e pelos tipos de degradação. Neste trabalho discutimos sobre polímeros e seus processos de degradação, assim como apresentamos uma saída para o problema de degradação, utilizando aditivos.

Palavras-chave: Polímeros. Degradação. Aditivos estabilizantes.

ABSTRACT

The degradation of the polymers is much discussed since it is the way to reduce the impacts caused to the environment, by reducing the amount of post-consumer polymeric wastes. However, if one considers how this affects durable goods, degradation may become a hindrance to the use of polymers. Polymers over time have been perfected, and have become very important in our daily lives and are widely used industrially. They have gained space, mainly, in the production of durable goods, because they possess characteristics like the low cost of production. Even though it is a very resistant material, the degradation process is inevitable. Depending on the conditions under which the polymer material is subjected, the degradation process is accelerated and its degeneration will be faster, such as when it comes in contact with high temperatures and with ultraviolet rays. As a solution to avoid degradation, industries use stabilizing additives to slow down the degradation process. These substances can not completely eliminate degradation, but they can act by deactivating reactive degradation products or by consuming the products of the initiation reaction. There are several types of additives, because of the amount of polymers and types of degradation. In this work, we discuss polymers and their degradation processes, as well as present an exit to the degradation problem using additives.

Keywords: Polymer. Degradation. Stabilizing additives.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. POLÍMEROS.....	10
2.1 CONSTITUIÇÃO MOLECULAR	10
2.1.1 Polímeros orgânicos	10
2.1.2 Polímeros inorgânicos	10
2.2 TERMOPLÁSTICOS E TERMOFIXOS	10
2.3 ESTRUTURA DA CADEIA POLIMÉRICA.....	10
2.3.1 Copolímeros ao acaso	11
2.3.2 Copolímeros alternados	11
2.3.3 Copolímeros de bloco	11
2.3.4 Copolímeros enxertados	11
2.4 ESTEREOISOMERIA.....	12
2.4.1 Encadeamento molecular.....	12
2.4.2 Isomeria cis/trans/vinil para dienos	13
2.4.3. Taticidade	14
2.5 CONFORMAÇÃO DA CADEIA POLIMÉRICA	15
2.5.1 Novelo ou aleatória.....	15
2.5.2 Zig-zag planar.....	15
2.5.3 Helicoidal, Hélice ou espiral	16
3. TIPOS DE REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO.....	17
3.1 CISÃO DE CADEIA E RETICULAÇÃO	17
3.2 DEGRADAÇÃO SEM CISÃO DE CADEIA	19
3.3 AUTO-OXIDAÇÃO.....	20
3.4 DESPOLIMERIZAÇÃO	21
3.5 COPOLÍMEROS	23
4.FORMAS INDEPENDENTES DE INICIAÇÃO DA REAÇÃO DE DEGRADACÃO.	

4.1	TÉRMICA	24
4.2	FOTOQUÍMICA	24
4.3	RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA.....	25
5.	ADITIVOS ESTABILIZANTES	26
5.1.	MODO DE AÇÃO DOS ESTABILIZANTES	26
5.2	REQUISITOS DE UM ADITIVO	27
5.3	TIPOS DE ADITIVOS	28
5.3.1	Antioxidantes.....	28
5.3.2	Foto estabilizantes	29
5.3.3	Desativadores de Metais	32
5.3.4	Antiácidos e Estabilizantes de PVC	32
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	34
	REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

Polímeros são macromoléculas cuja alta massa molecular origina-se da repetição de segmentos ao longo da cadeia. (LUCAS, E. F. *et al.*, 2001)

O termo polímero foi criado pelo químico alemão J. Berzelius, em 1832, com o intuito de diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos, mas não necessariamente as mesmas propriedades. Antes de 1920 os químicos não tinham consciência sobre a estrutura macromolecular dos polímeros. Somente em 1922 o pesquisador e professor de química Hermann Staudinger conseguiu provar as macromoléculas, utilizando polímeros sintéticos para simular o comportamento das macromoléculas de amido. (HAGE; E., 1998). Desde então, os materiais poliméricos vêm revolucionando o desenvolvimento tecnológico, principalmente deste século.

A descoberta do polímero possibilitou a evolução dos setores automotivos, eletroeletrônicos, têxteis, de embalagens, entre outros. Nos últimos anos, com o desenvolvimento tecnológico, observamos uma tendência a se substituir materiais como vidros, metais e algodão, por materiais poliméricos. Esta tendência se deve por conta de os polímeros artificiais apresentarem algumas vantagens com relação aos outros materiais, por exemplo, durabilidade, resistência e baixo custo de produção.

Estima-se que a produção mundial de plásticos seja de cerca de 200 milhões de toneladas por ano. (BORGES, A.; CRUZ, C. C. V., 2016).

Tendo em vista o significativo uso de polímeros na indústria e com o constante crescimento do uso deste material, este trabalho tem como objetivo mostrar os processos que levam o polímero a degradação e como pode-se reduzir este processo.

2. POLÍMEROS

2.1 CONSTITUIÇÃO MOLECULAR

Os polímeros podem ser divididos em polímeros orgânicos e inorgânicos.

2.1.1 Polímeros orgânicos

Os polímeros orgânicos são os compostos mais comuns. São compostos que através da reação de polimerização formam unidade de repetição. Provenientes da combinação de átomos de carbono (C) com outros elementos (como por exemplo, os heteroátomos: Oxigênio, Nitrogênio, etc.). (CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002)

Figura 1: Exemplos de polímeros orgânicos:



Fonte: COSTA, K. C. F., 2001

2.1.2 Polímeros inorgânicos

Os polímeros inorgânicos são polímeros compostos na maior parte de átomos do grupo IV da tabela periódica, e não possuem carbono na cadeia principal. (CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002)

Figura 2: Exemplos de polímeros inorgânicos:



Fonte: CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002

2.2 TERMOPLÁSTICOS E TERMOFIXOS

Outra forma de classificação dos polímeros é através de suas características de processamento, sendo pela fusibilidade ou então pela solubilidade. Os polímeros termoplásticos são aqueles em que a forma pode ser moldada diversas vezes, através de um processo reversível de fusão (ao aquecer) e solidificação (ao resfriar). Os polímeros termofixos são aqueles que apresentam uma estrutura rígida, formada por ligações cruzadas e, com isso, após ser aquecido e, posteriormente resfriado, sua forma não poderá ser remoldada. (MANO, E. B. 2004)

2.3 ESTRUTURA DA CADEIA POLIMÉRICA

Os polímeros podem ser classificados em homopolímeros ou copolímeros.

Os homopolímeros são polímeros formados por um único tipo de unidade de repetição, que se dispõem ao longo da cadeia. Essa unidade de repetição tem origem através de um ou mais monômeros (composto químico que reage para formar polímeros) quimicamente diferentes que reagem entre si. Já os copolímeros podem ser classificados como uma “mistura de monômeros”, pois eles são formados por duas ou mais unidades monoméricas repetidoras diferentes. *Também podem ser caracterizados como um polímero que apresenta mais de um mero* (unidade de repetição, formada por ligações covalentes) *diferente na cadeia polimérica.* (CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002). Os copolímeros podem ter conformações diferentes, eles podem ser: copolímeros ao acaso, copolímeros alternados, copolímeros de bloco ou copolímero enxertado. (MANO, E. B. 2004)

2.3.1 Copolímeros ao acaso

São copolímeros que apresentam unidades estruturais ligadas de forma aleatória ao longo da cadeia. (LOVELL, P. e YOUNG, R. 2011)

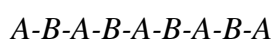
No exemplo abaixo os monômeros A e B se encaixam ao acaso:



2.3.2 Copolímeros alternados

São copolímeros nos quais as unidades estruturais sofrem uma alteração ordenada, alternada e definida ao longo da cadeia. (DEMARQUETE, N. R.)

No exemplo abaixo os monômeros A e B se encaixam de forma alternada:



2.3.3 Copolímeros de bloco

São copolímeros nos quais as unidades monoméricas aparecem em blocos (longa sequência) ao longo da cadeia. (LOVELL, P. e YOUNG, R. 2011)

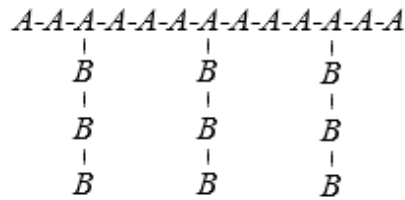
No exemplo abaixo os monômeros A e B se encaixam em forma de bloco:



2.3.4 Copolímeros enxertados

São copolímeros nos quais unidades da mesma espécie formam a cadeia principal, e outra cadeia polimérica interage com a mesma formando ramificações penduradas na cadeia principal. (MANO, E. B. 2004)

No exemplo abaixo o monômero **B** forma ramificações na cadeia principal, formada pelo monômero **A**:



2.4 ESTEREOISOMERIA

A configuração da cadeia de um polímero denomina os arranjos moleculares espaciais do mesmo, fixado por ligações químicas intramoleculares fortes. A mesma é alterada quando ocorre a degradação polimérica, isto é, a quebra de ligações químicas primárias. Portanto ela é definida na polimerização, sem haver mudanças posteriores. (MANO, E. B. 2004) São três os tipos de configuração de uma cadeia polimérica:

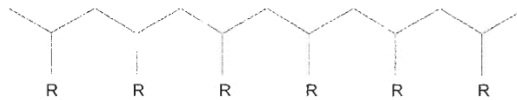
2.4.1 Encadeamento molecular

Após a polimerização, a ligação entre monômeros poderá ser feita de três formas. O monômero é dividido em dois grupos, denominados cabeça e cauda:

2.4.1.1 Encadeamento cabeça-cauda

O crescimento da cadeia polimérica será determinado sempre pela ligação do grupo “cabeça”, no grupo “cauda” do monômero.

Figura 3: Exemplo de encadeamento cabeça-cauda.

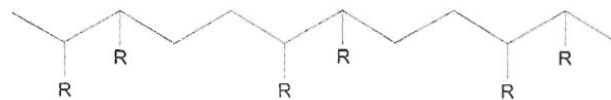


Fonte: MARQUES *et al.*, 1998

2.4.1.2 Encadeamento cabeça-cabeça (ou cauda-cauda)

O crescimento da cadeia polimérica será determinado pela ligação de um grupo “cabeça” em outro grupo “cabeça”, ou então, um grupo “cauda” em outro grupo “cauda”, do monômero.

Figura 4: Exemplo de encadeamento cabeça-cabeça.

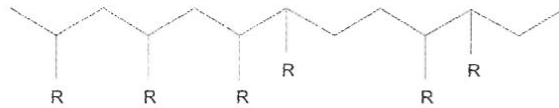


Fonte: MARQUES *et al.*, 1998

2.4.1.3 Encadeamento misto

O crescimento da cadeia polimérica será misto, ou seja, as ligações não serão, necessariamente, “cabeça-cabeça” ou “cabeça-cauda”.

Figura 5: Exemplo de encadeamento misto.



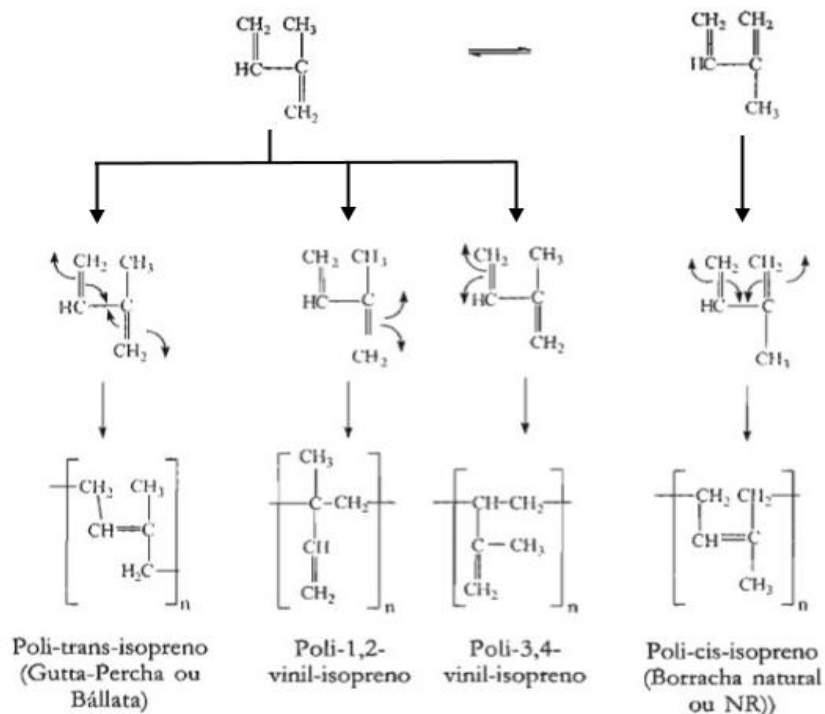
Fonte: MARQUES *et al.*, 1998

Para cadeias “R” muito substituídas, ou volumosas, ocorrerá um impedimento estéreo e a tendência natural de encadeamento será “cabeça-cauda”. Um dos exemplos é o poliestireno.

2.4.2 Isomeria cis/trans/vinil para dienos

Durante a polimerização, as duplas ligações dos dienos tendem a reagir e formar apenas uma ligação dupla no centro do monômero. Considerando a possibilidade de giro livre de carbonos ligados por ligações simples, as duplas ligações da molécula poderão se posicionar do mesmo lado ou então em lados opostos, com igual probabilidade. Com isso, as duas estruturas isômeras (cis/trans) terão a mesma probabilidade de formação. Na estrutura cis, o crescimento da cadeia será do mesmo lado. Já na estrutura trans, o crescimento será de lados opostos. Para que ocorra a formação de estruturas com isomeria do tipo vinil, apenas uma dupla ligação reagirá.

Figura 6: Polímeros isômeros formados na síntese do isopreno sem catálise.



Fonte: CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002.

“Por razões de estabilização sucessiva de duas duplas ligações e efeito estérico de grupos laterais, pode-se esperar que na síntese do isopreno sem catálise ocorra a formação de

cadeias poliméricas com aproximadamente 45% de cada isômero cis e trans, 8% de isômero 3-4 vinil e 2% de isômero 1-2 vinil, todos eles presentes em cada cadeia individualmente. ”

CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002.

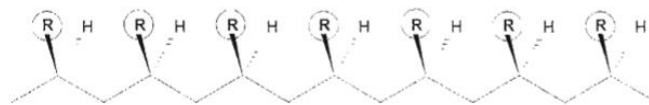
2.4.3. Taticidade

A taticidade define a posição espacial ocupada pelos grupos laterais na cadeia polimérica. Existem duas posições que poderão ser ocupadas pelos grupos laterais (R). Considerando a ligação tetraédrica dos carbonos e que os carbonos da cadeia principal estão inseridos no plano do papel, as posições possíveis para a cadeia lateral será acima do plano ou abaixo do plano do papel, alternando a posição com o H ligado ao mesmo carbono. Como a cadeia polimérica apresenta uma longa sequência de carbonos e cadeias laterais, três tipos de arranjo tático são possíveis:

2.4.3.1. Isotático

Os grupos laterais da cadeia polimérica se encontram todas no mesmo lado do plano, sendo acima ou abaixo.

Figura 7: Exemplo de grupos laterais isotáticos.

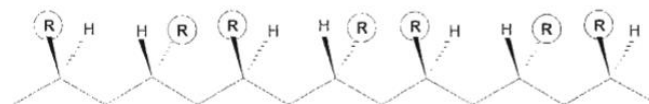


Fonte: CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002.

2.4.3.2. Sindiotático

Os grupos laterais se encontram alternadamente nos lados do plano, sendo um acima e outro abaixo do plano.

Figura 8: Exemplo de grupos laterais sindiotáticos.

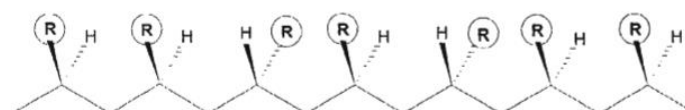


Fonte: CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002.

2.4.3.3. Atático

A disposição dos grupos laterais não é regular, podendo se encontrar grupos alternados ou no mesmo plano, simultaneamente.

Figura 9: Exemplo de grupos laterais atáticos.



Fonte: CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002.

2.5 CONFORMAÇÃO DA CADEIA POLIMÉRICA

“A conformação descreve arranjos geométricos espaciais que a cadeia polimérica pode adquirir, que podem ser mudados através de simples rotações das ligações simples C-C, sendo, portanto, reversíveis.”

CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002.

Os carbonos se ligam uns nos outros através de ligações covalentes simples, possibilitando rotações livres, mas que respeitem a geometria tetraédrica do carbono, mantendo fixos o ângulo de rotação e a distância da ligação entre seus átomos. Com a ocorrência da ligação, o carbono poderá ocupar quatro opções no espaço, sendo duas posições no plano, uma acima, ou outra abaixo do plano. Uma cadeia polimérica, por apresentar inúmeras ligações entre carbonos, apresentará uma mobilidade enorme, e poderá mostrar empacotamento molecular de três formas diferentes:

2.5.1 Novelo ou aleatória

Devido a razões termodinâmicas envolvendo a cadeia polimérica, a mesma tende a se enrolar de forma aleatória, como um novelo, não obedecendo nenhuma periodicidade. Esse empacotamento é muito observado em cadeias amorfas no estado sólido, ou então, no estado fundido.

Figura 10: Exemplo de conformidade aleatória.

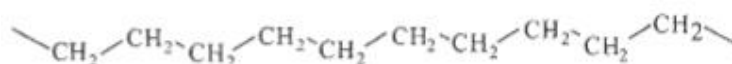


Fonte: CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002.

2.5.2 Zig-zag planar

Este tipo de empacotamento é verificado em cadeias de carbonos, no estado sólido, que não apresentam grupos laterais e mantêm os ângulos e distâncias de ligação constantes. A cadeia principal desses polímeros dispõe espacialmente, em uma forma característica de um zig-zag, mantendo-se em um único plano.

Figura 11: Exemplo de conformidade zig-zag planar.

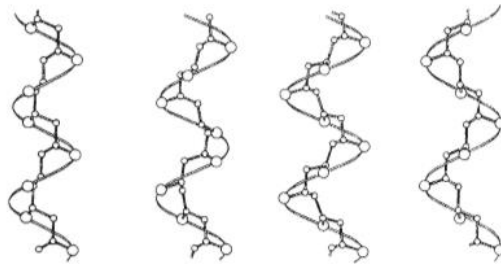


Fonte: CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002.

2.5.3 Helicoidal, Hélice ou espiral

Também ocorre em cadeias de carbonos no estado sólido, porém essas apresentam grupos laterais, gerando uma distorção na conformação zig-zag planar. Para que ocorra essa distorção gerando uma conformação helicoidal, o grupo lateral deverá apresentar uma disposição sindiotática ou isotática ao longo da cadeia. Com o volume, a forma e a posição espacial da cadeia, pode-se definir o diâmetro e o passo da hélice formada (CANEVAROLO Jr. Sebastião V. 2002).

Figura 12: Exemplo de conformidade helicoidal.



Fonte: SEYMOUR, R. B. e CARRAHER, C. E., 2002.

3. TIPOS DE REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO

A degradação de polímeros é uma alteração nas propriedades de um polímero (resistência mecânica, cor, forma, entre outras), seja ela matéria-prima ou produto acabado, sob a influência de um ou mais fatores ambientais, tais como calor, luz ou a ação de produtos químicos, tais como ácidos, álcalis e alguns sais.

3.1 CISÃO DE CADEIA E RETICULAÇÃO

A cisão da cadeia (quebra da ligação covalente) é uma degradação de nível estrutural, causando uma redução drástica de massas moleculares das cadeias poliméricas (VIANA, H.; ANTUNES, R. A.). A cisão ocorrerá quando a energia localizada em uma determinada ligação química for superior à energia da ligação. Esta energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico).

Na fotólise ocorre rompimento de ligação química por reação fotoquímica, ou seja, reação com fótons. Essa reação é causada por absorção de luz de energia correspondente a uma transição de nível eletrônico. Ela não se limita somente à luz visível, também pode ocorrer com os raios ultravioleta, raios-x e raios gama.

A radiólise ocorre por rompimento de ligações químicas resultantes da exposição ao fluxo de radiação de alta energia. Não é específica e ocorre de forma totalmente aleatória. (PAOLI, M. A; 2008).

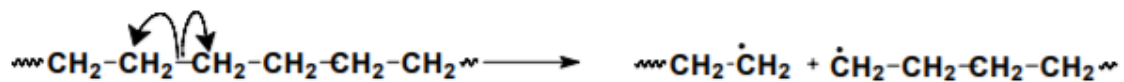
A termólise consiste no rompimento de ligação química (deterioração molecular) causada por um superaquecimento da cadeia principal. Em altas temperaturas, os componentes da cadeia principal (longa) do polímero começam a ser “quebrados” e reagem uns com os outros, alterando as propriedades do polímero. A termólise depende também da forma como esta energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer o rompimento da cadeia mesmo à temperatura ambiente.

No cisalhamento o rompimento ocorrerá dependendo do tipo de polímero. Para as poliolefinas (polímeros formados a partir de processos de polimerização por reações de adição) a quebra da ligação química é na cadeia principal, ou seja, quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molecular da cadeia polimérica. Para as poliamidas, poliéster ou policarbonato (polímeros formados por reações de condensação) a cisão pode ocorrer na cadeia principal, mas o maior efeito causador poderá ser a hidrólise.

A reação de hidrólise consiste no uso de uma molécula de água para “quebrar” as ligações dos polímeros, formando assim dois monômeros (um com adição de Hidrogênio e o outro com adição de Hidroxila). As reações de hidrólise quebram ligações e liberam energia.

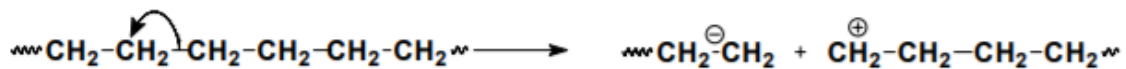
A cisão das ligações C-C podem ser homolíticas ou heterolíticas, depende da forma como se inicia a degradação. Na cisão homolítica ocorre à quebra da ligação covalente com um elétron permanecendo ligado a cada fragmento, ou seja, os elétrons são “divididos” igualmente entre os produtos (formando dois radicais livres). A cisão homolítica pode ocorrer na cadeia principal como também em grupos laterais. Já na cisão heterolítica, a ligação se rompe de modo que o par de elétrons fique ligado a um dos fragmentos (este terá carga negativa por ter excesso de elétrons e será um ânion) e o outro fragmento ficará deficiente de elétrons (este terá carga positiva e será um cátion). (PAOLI, M. A.; 2008)

Figura 13: Cisão homolítica da ligação C-C.



Fonte: PAOLI, M. A., 2008.

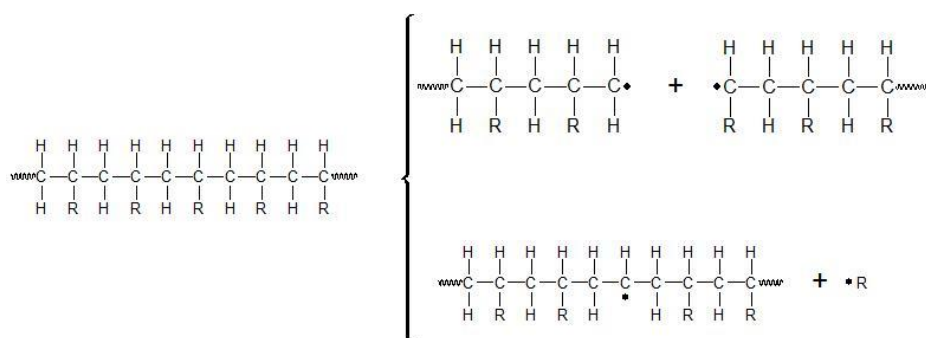
Figura 14: Cisão heterolítica da ligação C-C.



Fonte: PAOLI, M. A., 2008.

Na cisão homolítica da cadeia principal, a ligação C-C se rompe formando dois macrorradicais alquila, que podem se recombinar ou se difundir na massa polimérica (nesse caso ocorrerá redução da massa molar do polímero). Já na cisão dos grupos laterais, no rompimento da ligação C-C, formando um macrorradical alquila (no carbono secundário) e um radical de massa molar baixa.

Figura 15: Exemplo de cisão homolítica da cadeia principal e do grupo lateral:



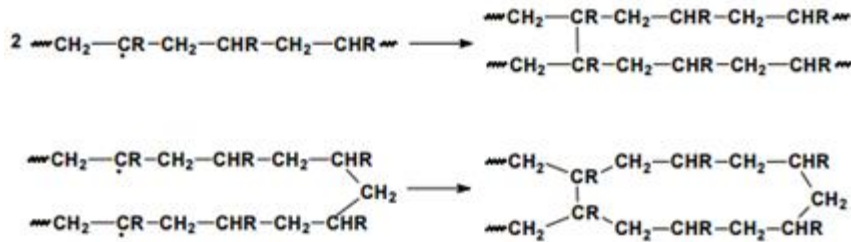
Fonte: PAOLI, M. A.; 2008.

Depois da formação dos radicais livres, a reação radicalar pode se propagar ou pode haver recombinação. Essa recombinação pode ser intramolecular (ocorrendo assim a ciclização da cadeia polimérica), ou intermolecular (ocorrendo assim a reticulação). O processo de reticulação ocorre quando as cadeias poliméricas são interligadas por ligações covalente

(crosslinking ou ligação cruzada), produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molecular. A reticulação é a reação predominante na irradiação de poliestireno, polietileno, borrachas naturais e sintéticas, entre outros.

O processo de reticulação é mais comum e provoca um aumento da massa molar média. (Stevens, M.P;1999).

Figura 16: Exemplo de reação de reticulação:



Fonte: PAOLI, M. A; 2008.

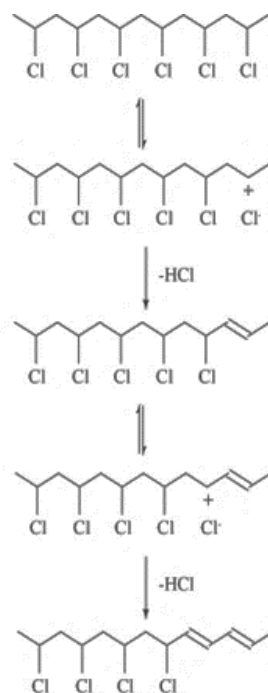
O mais comumente observado é a cisão homolítica, que gera macrorradicais alquila. A cisão heterolítica ocorre em algumas situações onde o material polimérico está exposto a energias muito superiores às energias de ligação e produzem íons (cátions, ânions ou radicais), geralmente ocorre na radiólise.

3.2 DEGRADAÇÃO SEM CISÃO DE CADEIA

A degradação sem cisão também pode ser chamada de reação de eliminação porque não ocorre uma redução na massa molar média dos polímeros. Na maioria dos casos, pode-se observar mudanças nas propriedades físicas e químicas, por exemplo, a mudança de coloração no poli (cloreto de vinila), esse polímero adquire uma coloração avermelhada devido ao tempo de degradação (JR., A. R *et al.*, 2007).

A degradação ocorre devido ao rompimento na ligação C-C da cadeia principal com um substituinte. Por conta da modificação na cadeia principal, a ligação C-H é quebrada e forma uma ligação dupla entre os carbonos da cadeia principal. A reação é autocatalítica e se propaga formando uma sequência de ligações duplas conjugadas (PAOLI, M.A; 2008).

Figura 17: Exemplo de degradação sem cisão de cadeia:



Fonte: JR., A. R. *et al.*; 2007.

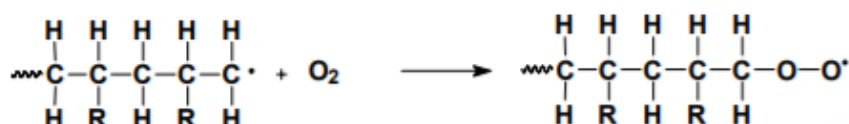
Nesse tipo de degradação pode ocorrer formação de ligações cruzadas, substituição ou eliminação de grupos laterais e reações entre os próprios grupos laterais, incluindo ciclização. Vale lembrar que a degradação sem cisão de cadeia pode evoluir para uma degradação com cisão de cadeia (PEZZIN, S. H.).

3.3 AUTO-OXIDAÇÃO

O processo de auto-oxidação ocorre através de uma reação com oxigênio, gerando o radical peroxila, responsável pela propagação da degradação. É necessário ocorrer cisões na cadeia, gerando macrorradicais, e também estar na presença de Oxigênio (O_2), para que se tenha a degradação. Por se tratar de um processo auto catalítico, ele se divide em três etapas: iniciação, propagação e terminação.

A iniciação se dá por defeitos presentes na cadeia polimérica, ou então, contaminações existentes no processo de polimerização. Nela, o macro-radical alquila formado reagirá com o O_2 , gerando o primeiro radical peroxila. A formação do radical peroxila poderá ocorrer na extremidade ou no centro da cadeia polimérica, sendo determinado pela presença ou falta de carbonos terciários na molécula.

Figura 18: Formação do radical peroxila.



Fonte: PAOLI, M. A; 2008.

Após a formação do radical peroxila, temos, na etapa de propagação, a reação do mesmo com outro segmento da cadeia polimérica, gerando um hidro peróxido e outro radical alquila. Como o hidro peróxido apresenta baixa energia de ligação O-O, o mesmo pode se decompor à temperatura ambiente, gerando os radicais alcoxila e hidroxila. Podemos ter a reação do radical alcoxila com outro segmento da cadeia polimérica, onde se retira um hidrogênio, gerando um grupo álcool e outro macro-radical alquila, dando continuidade à propagação. Outra probabilidade de dar continuidade é a reação do radical hidroxila com outro segmento da cadeia, onde, retirando o hidrogênio, gera-se um grupo água e outro macro-radical alquila.

Figura 19: Retirada do H no centro de outro segmento da cadeia, gerando um hidroperóxido e um novo macro-radical alquila.



Fonte: PAOLI, M. A; 2008.

Para interromper o ciclo de propagação, pode-se optar pela recombinação de dois macroradicaís livres, ou então, pela reação dos radicais alquila e peroxila com uma água (H₂O), formando um grupo álcool terminal e um hidro peróxido.

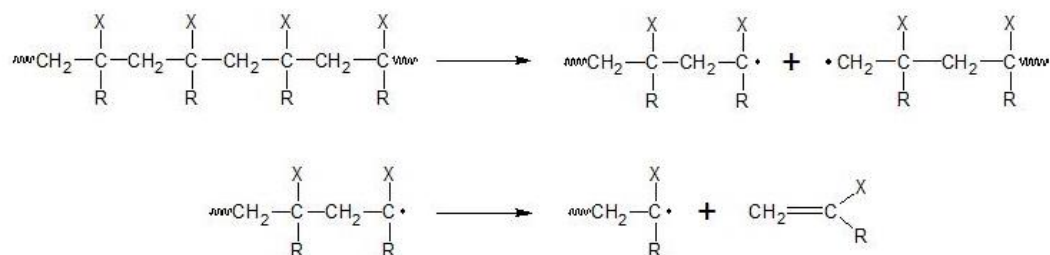
3.4 DESPOLIMERIZAÇÃO

A despolimerização se caracteriza por ser uma técnica inversa à polimerização. Nela, o objetivo é partir do polímero, já formado, e alcançar a recuperação de seus monômeros. “Na despolimerização, a cisão aleatória de ligações C-C ocorre a altas temperaturas e no estado fundido (como no processamento, por exemplo) com a formação de macroradicaís livres e o monômero.” (PAOLI; M. A., 2008)

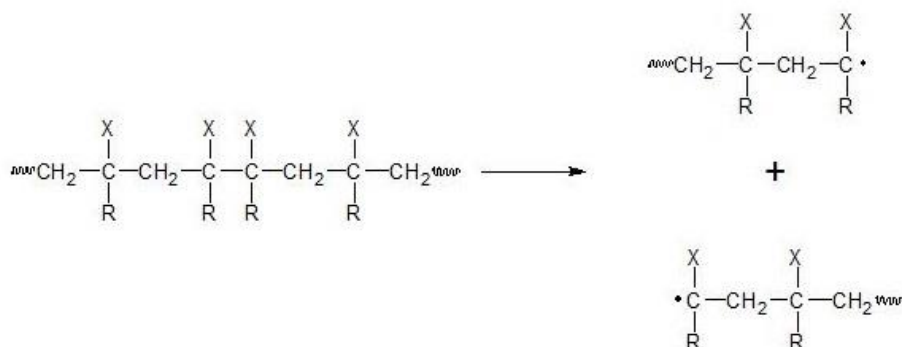
Esta técnica ocorre em polímeros que apresentam grupos substituintes em algum carbono de sua unidade de repetição monomérica. É muito utilizada na reciclagem dos mesmos, por apresentar um alto rendimento e também um baixo custo.

Se trata de um processo auto catalítico, onde possui três etapas: iniciação, propagação e terminação.

A iniciação pode acontecer através da quebra de uma ligação C-C ao longo da cadeia principal, gerando porções de macroradicaís e monômeros, ou então, em uma polimerização do tipo “cabeça-cabeça”, podem surgir defeitos que diminuem a energia necessária para efeitos estereoquímicos ou eletrônicos quebrarem a ligação C-C, dando início ao processo de despolimerização.

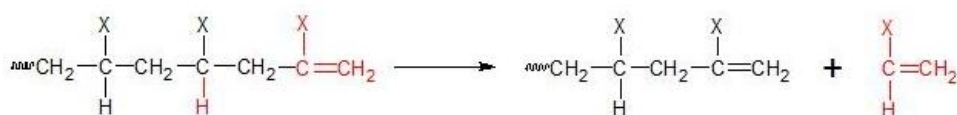
Figura 20: Formação das porções de macroradicaís livres e monômeros.

Fonte: PAOLI, M. A; 2008.

Figura 21: Geração de macroradicaís pela deformação "cadeia-cadeia".

Fonte: PAOLI, M. A; 2008.

Em unidades monoméricas mono substituídas, isto é, tendo apenas um substituinte em algum dos carbonos pode ocorrer outro método de iniciação, onde a reação se inicia através da ligação C-C adjacente à insaturação terminal do polímero. Esta ligação é enfraquecida devido à insaturação ao lado, facilitando a ocorrência da despolimerização.

Figura 22: Iniciação da despolimerização através de insaturações terminais.

Fonte: PAOLI, M. A; 2008.

O macro-radical livre formado indicará o favorecimento da reação de despolimerização. Para favorecer a reação, é necessário formar um radical estável. Caso ele seja instável, reagirá com o oxigênio, levando à oxidação. Sua estabilidade dependerá dos substituintes, sendo estabilizado por ressonância, ou então, por impedimento estérico.

Após a formação do macro-radical livre, temos a etapa de propagação, conhecida como *unzipping*, onde a cadeia polimérica vai se quebrando sequencialmente, formando mais macroradicaís livres e monômeros. Para que não ocorra reações paralelas, o macro-radical formado deve ser estável. Uma vez que o radical seja instável, ele poderá reagir com o oxigênio,

formando uma reação de auto oxidação, ou também, caso não haja oxigênio, poderá ocorrer uma recombinação dos mesmos, interrompendo a propagação.

Existem variados modos de se interromper a propagação da despolimerização. Um método mais simples é a recombinação dos macrorradicais formados, porém este pode apresentar defeitos da polimerização do tipo “cabeça-cabeça”, que reiniciaria o processo. Outro método menos usual é o chamado desproporcionamento, onde ocorre a quebra da ligação C-H adjacente à posição do radical livre, formando uma insaturação terminal. Contudo, este método apresenta outros problemas, como a liberação do radical hidrogênio que poderá vir a reagir com a cadeia polimérica, reiniciando o processo, ou então a formação da insaturação terminal, que também favoreceria a despolimerização.

Existe ainda um outro método de terminação, que implica na desativação do macrorradical livre através da retirada de um radical hidrogênio de outra macromolécula, onde dependeria do número de grupos H ativos na mesma, ou então, a presença de oxigênio que também desativaria o radical livre alquila, gerando um radical peroxila.

3.5 COPOLÍMEROS

Os copolímeros são caracterizados por apresentar ao menos duas unidades repetitivas diferentes ao longo de sua cadeia polimérica. Essas sequencias de unidades repetitivas conseguem manter suas características químicas, que referem à sua degradação, mesmo nas cadeias de copolímeros formadas.

As degradações destes co-monômeros serão iniciadas em temperaturas diferentes, devido à energia de ligação dos grupos componentes serem diferentes. Outro fator que podem afetar a degradação é a susceptibilidade à luz que alguns possuem. Além disso, existe a possibilidade de o produto da degradação de um co-monômero, afetar a degradação do outro.

Para os copolímeros aleatórios, por possuir um arranjo irregular de co-monômeros, o comportamento vai depender diretamente de sua composição, podendo afetar até a estabilidade do polímero.

4.FORMAS INDEPENDENTES DE INICIAÇÃO DA REAÇÃO DE DEGRADACÃO.

As reações de degradação podem ser iniciadas por diferentes processos, que podem ocorrer de forma independente (térmica, fotoquímica ou por radiação de alta intensidade) ou por processos que ocorrem de modo associado (mecânica, termo-mecânica, química e stress-cracking). (PAOLI, M. A.; 2008)

4.1 TÉRMICA

Os polímeros orgânicos possuem uma maior sensibilidade a temperatura do que polímeros inorgânicos, por conta de seus átomos estarem conectados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação podem variar na faixa de 300 – 850 KJ.mol⁻¹. Estas ligações podem ser rompidas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento. (PAOLI, M. A.; 2008)

A condutividade térmica do polímero irá afetar sua degradação, podendo ocorrer de forma mais rápida ou branda, de forma superficial ou mais profunda. Outros fatores que afetam a degradação são: o tempo de exposição, a velocidade de aquecimento e a mobilidade das macromoléculas.

Outro ponto a se levar em consideração é o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, ou enovelamento, que afetara a dissipação da energia térmica. Menor dissipação aumenta a probabilidade de quebra de ligações químicas.

As macromoléculas se comportam de modo diferente das moléculas de baixa massa molar em relação aos processos de decomposição térmica. A altas temperaturas ambas irão se decompor (será atingida a energia necessária para que ocorra a quebra de ligações covalentes), porem, a temperaturas mais baixas só as macromoléculas sofrem com a degradação. Uma possível explicação está associada a interação construtiva entre os movimentos vibracionais das ligações C-C ao longo da cadeia, fazendo com que seja atingida a energia necessária para o rompimento da ligação covalente da macromolécula mesmo em temperaturas baixas. Outra explicação estaria relacionada com a distribuição de energia na macromolécula. Certa fração de ligações poderá estar em um estado vibracional excitado, correspondendo a uma energia mais alta que a média, situação que se acentua com o aumento da temperatura. (PAOLI, M. A.; 2008).

4.2 FOTOQUÍMICA

Reações fotoquímicas são reações químicas provocadas pela interação de radiação eletromagnética com a matéria. (PIERRE, T. D. S.). No processo de iniciação de reações de degradação, a reação fotoquímica mais comum é a de absorção de energia.

A absorção de energia por uma espécie atômica irá gerar uma espécie atômica excitada (VIANA, H.; ANTUNES, R. A.). Quando uma espécie está em seu estado excitado ela pode decair para seu estado fundamental dissipando energia, com ou sem emissão de luz, ou pode sofrer reações químicas no grupo responsável pela absorção de luz (cromóforo) (PAOLI, M. A.; 2008). Esta reação pode ocorrer na própria cadeia polimérica (intrínsecas) ou em contaminações e defeitos na cadeia (extrínsecas).

A macromolécula em estado excitado pode reagir com outras moléculas no estado fundamental gerando um novo produto, ou então poderá haver a quebra homolítica (cisão de ligação sem perda nem ganho de elétron) de uma ligação química do cromóforo, gerando dois macrorradicais livres que poderão dar início a reações tanto na macromolécula, como com moléculas vizinhas.

A degradação fotoquímica se dá principalmente na superfície do polímero, pois depende, principalmente da profundidade de penetração da luz no material.

4.3 RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA

A radiação de alta energia (radiação gama, raio-X, feixe de elétron) é todo tipo de radiação eletromagnética com energia quântica ou cinética apreciavelmente maior que as energias de dissociação de ligações químicas (PAOLI, M. A.; 2008). Este tipo de radiação é usado em esterilização de embalagens e equipamentos médicos, por exemplo.

Não há cromóforos para a radiação de alta energia e ela é absorvida de forma não específica. Ela possui um alto poder de penetração, sendo necessário uma blindagem de chumbo para barra-la e proteger o operador de um raio-X, por exemplo.

A absorção ocorre por interação da radiação com os núcleos dos átomos e as nuvens eletrônicas

No caso de polímeros, onde os átomos predominantes são: C, H, O, N, P e S, a radiação de alta energia interage com os elétrons em orbitais moleculares ou atômicos de um modo também aleatório. A partir da interação com estes elétrons podemos ter 3 efeitos principais: efeito fotoelétrico, efeito Compton e formação de pares de íons. Cada um vai depender da energia da radiação incidente, número atômico do núcleo envolvido e da densidade de elétrons do sistema irradiado. Em todos os casos ainda haverá ejeção de elétrons secundários com energia cinética suficiente para induzir ionizações adicionais ou excitação eletrônica nas macromoléculas da vizinhança. (PAOLI, M. A.; 2008)

Portanto a incidência desta energia sempre provocará algum tipo de reação química, ou seja, neste caso não existem espécies absorvedoras que iniciarão as reações. A reação ocorrerá de forma aleatória.

5. ADITIVOS ESTABILIZANTES

Os aditivos estabilizantes são utilizados para retardar o processo de degradação, porém não conseguem eliminar de vez a degradação dos polímeros. Eles poderão atuar desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação.

5.1. MODO DE AÇÃO DOS ESTABILIZANTES

O processo de estabilização acontece em todas as etapas de produção de um material polimérico, desde a armazenagem do monômero, produção da resina, processamento, produção do artefato final e até o seu uso final e reciclagem.

Durante o tempo de armazenamento dos monômeros pode ocorrer uma pré-polymerização ou oxidação, alterando as propriedades da matéria-prima. Para evitar essas reações usam-se estabilizantes.

O estabilizante vai suprir os radicais livres que poderão reagir com as ligações duplas (C=C, iniciando a formação de oligômeros (estrutura composta por uma pequena quantidade de monômeros de um ou mais tipos, ligados de forma repetitiva).

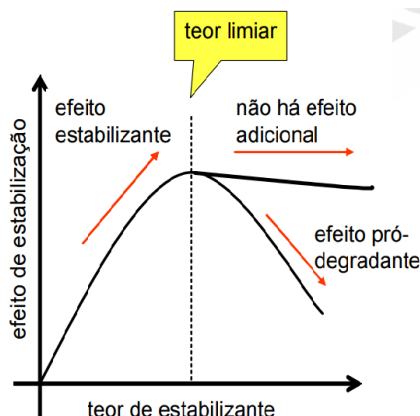
Normalmente, depois da polimerização vem o processo de granulação. Nessa etapa é adicionado estabilizante para assegurar a estabilidade da matéria-prima antes de seu primeiro processamento. De modo geral é adicionado um “pacote” de estabilizantes (união de aditivos estabilizantes com proporções pré-determinadas) em baixa concentração, podendo considerar esse polímero como não estabilizado.

No processamento, seja o processo final de produção ou em um pré-processamento, o material passará por um processamento em extrusora “mono-“ ou “dupla-“ rosca sofrendo degradação termomecânica. (PAOLI, M. A; 2008). Então é necessário o uso de aditivo estabilizante (ou combinação de estabilizantes) antes do processamento. Se for o processo final de produção de uma peça acabada, adiciona-se maior quantidade de estabilizante do que se for um pré-processamento, para garantir a qualidade da peça durante o tempo de uso pelo consumidor.

O material polimérico ao ser reprocessado ou reciclado recebe novos estabilizantes porque sua matéria-prima irá passar por novos ciclos de processamento e uso.

A concentração de estabilizante que deve ser usado depende do polímero, do modo de processamento, da aplicação, do estabilizante e do efeito desejado. Após o aditivo sofrer mudanças com as reações de estabilização e ser consumido, ele se transformará em um novo composto químico. O produto formado pode formar produtos ou atuar como um pró-degradante.

Figura 23: Representação esquemática da variação do efeito do estabilizante em função da sua concentração.



Fonte: PAOLI, M. A; 2008.

5.2 REQUISITOS DE UM ADITIVO

Os aditivos devem atender alguns requisitos que serão listados abaixo:

- Não ter cor, gosto, odor e devem contribuir pouco para a descoloração do substrato. Condições importantes quando utilizados principalmente em contato com alimentos, medicamentos e brinquedos. Se esse requisito não for respeitado poderá ocorrer à oxidação do substrato (e/ou dos antioxidantes).

- Possuir baixo custo. Deve-se tentar combinar eficiência tecnológica com o baixo custo do aditivo utilizado.

- Deve ter pouca tendência a migração. Deve-se escolher um aditivo que seja compatível com o polímero, isto é, que ele apresente solubilidade no mesmo (não migrando). Um exemplo do uso incorreto é a utilização de aditivos polares em polímeros apolares. (RABELLO, M. 2000)

- Devem ser eficientes na sua função. Para o aditivo conferir as propriedades exigidas ao produto ele deve ser usado na menor quantidade possível. Com isso, os aditivos estarão exercendo menor influência em outras propriedades dos polímeros.

- Devem ser solúveis ou de fácil dispersão. Um aspecto fundamental dos aditivos é a boa homogeneidade dos mesmos nos polímeros.

- Devem ser estáveis nas condições de processamento. Os aditivos precisam ter essas características para conseguirem suportar os processos industriais, como mistura, temperaturas elevadas e processamento. (NISHIKANTS).

- Devem ter baixa volatilidade. A alta solubilidade dos ativos pode vir combinada com a migração o que pode ocasionar problemas para os polímeros, mesmo em temperaturas mais baixas.
- Devem ser estáveis nas condições de serviço. Deve-se levar o efeito do tempo em consideração, pois ele pode causar alterações (química e/ou físicas) nos aditivos.

5.3 TIPOS DE ADITIVOS

5.3.1 Antioxidantes

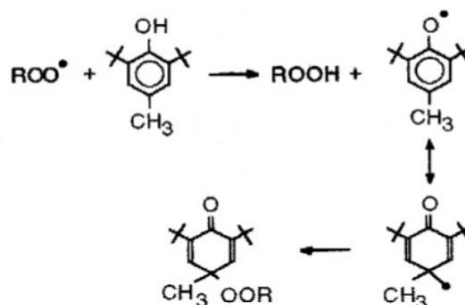
Os antioxidantes são classes de aditivos estabilizantes que tem por objetivo inibir ou então retardar o processo oxidativo da degradação nos polímeros.

A maioria dessas degradações poliméricas tendem a ser iniciadas com a formação de radicais livres, que podem reagir com oxigênio, gerando hidroperóxidos. Como resultado se tem um ciclo de degradação do polímero. Os antioxidantes podem interromper esse processo de duas formas: reagir com os radicais livres e gerar novas reações de terminação do processo, sendo classificados como antioxidantes primários, ou então podem reagir com os hidroperóxidos, proporcionando sua desativação ou decomposição, sendo classificados como antioxidantes secundários.

Existe ainda uma terceira reação de antioxidantes, que consiste em uma reação mais lenta com os radicais, formando novas reações de propagação, para que se retarde a oxidação do polímero, prolongando assim sua vida útil.

Os antioxidantes primários, também conhecidos como bloqueadores de cadeia, apresentam um hidrogênio em sua estrutura, que será captado pelos radicais livres, tornando-os inativos. Essa reação irá formar um radical livre do antioxidante, porém este é estável e pouco reativo, não apresentando riscos de gerar novas reações oxidativas.

Figura 24: Reação de formação do radical livre no antioxidante.



Fonte: RABELLO, Marcelo. 2000.

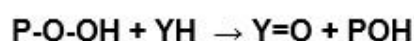
Dentre os antioxidantes primários, os principais tipos são as aminas e os fenóis (normalmente apresentam dois substituintes iguais na posição 2 e 6 do anel aromático e outro substituinte diferente na posição 4) por apresentarem átomos de hidrogênio que serão mais

reativos com os radicais livres alquila ou peroxila do que os átomos de hidrogênio da cadeia polimérica.

Por apresentar menor tendência a descoloração, os fenóis são os antioxidantes mais utilizados, mesmo que em temperaturas mais elevadas ele não seja eficaz. Outro problema apresentado pelos fenóis como antioxidantes é que o produto formado ao final da reação com o radical livre, pode agir como cromóforo na fotodegradação, ou seja, absorver luz e com isso iniciar o processo de degradação. As amins são utilizadas como antioxidantes, principalmente em materiais de borracha, como pneus, por ter uma maior eficiência neste tipo de polímero.

A utilização de antioxidantes primários em determinados polímeros pode gerar, ao final da reação, hidroperóxidos que são instáveis e podem reiniciar o processo de degradação. Para evitar essa reinicialização, existem os antioxidantes secundários que se oxidam no lugar do hidroperóxido, reduzindo o mesmo a álcool, uma espécie estável.

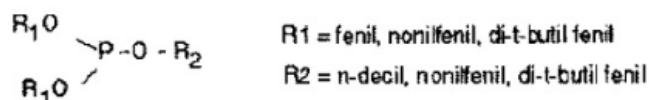
Figura 25: Reação com antioxidantes secundários para alguns polímeros.



Fonte: PAOLI, M. A; 2008.

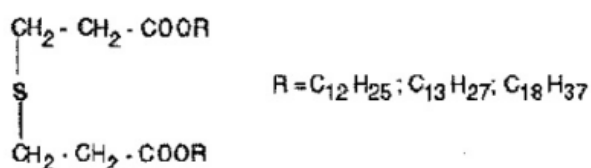
Os principais tipos de estabilizantes secundários são fosfitos, compostos que apresentam fósforo trivalente, e sulfitos, compostos orgânicos de enxofre.

Figura 26: Fosfitos (Triésteres de ácido fosfórico)



Fonte: Fonte: RABELLO, Marcelo. 2000.

Figura 27: Sulfitos (Tioéteres e ésteres de ácido tiodipropiônico).



Fonte: Fonte: RABELLO, Marcelo. 2000.

A aplicação de antioxidantes nos polímeros normalmente deve ser feita de forma conjunta para que se tenha um maior efeito sinérgico na neutralização de radicais livres e hidroperóxidos que dão início ao processo de degradação.

5.3.2 Foto estabilizantes

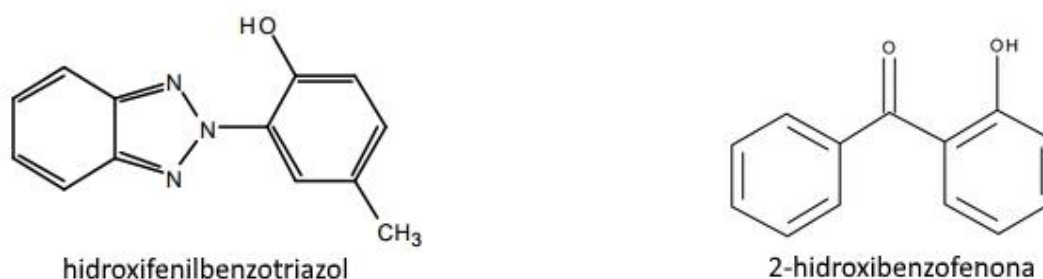
Um dos métodos de degradação se dá pela absorção de raios UV, iniciando uma serie de reações degradativas no polímero. Para que isso não ocorra, são utilizados foto estabilizantes, que apresentam quatro divisões:

5.3.2.1 Absorvedores de UV

Estes aditivos são responsáveis por absorver a radiação emitida na faixa do ultravioleta, no lugar do polímero, e converte-la na forma de calor, impedindo a degradação polimérica. Como os polímeros apresentam maior sensibilidade em um determinado comprimento de onda, dependendo de sua constituição química, estes absorvedores de UV devem ser específicos de cada material, a fim de absorver preferivelmente a radiação na faixa que mais prejudica o polímero. Um dos modos mais comuns de utilização é utilizar misturas de absorvedores, aumentando a faixa de atuação do aditivo.

As duas principais classes desses aditivos são as benzofenonas, dando-se destaque para a 2-hidroxibenzofenona, e as benzotriazolas, dando-se destaque para o hidroxifenilbenzotriazol.

Figura 28: Estrutura química da Hidroxifenilbenzotriazol e 2-hidroxibenzofenona.



Fonte: Hidroxifenilbenzotriazol: DATIQUIM (Datisorb P); 2-hidroxilbenzofenona: LOMBARDO, P. C., 2012.

Em ambos os estabilizantes, com a absorção de luz, são formados um estado excitado da molécula. Porém, como esse estado excitado é termodinamicamente menos estável, ocorre à regeneração da molécula para seu estado inicial.

Comercialmente, os aditivos absorvedores de UV, são amplamente utilizados, como exemplo da 2-hidroxibenzofenona, utilizada em protetores solares para aplicação dermatológica.

5.3.2.2 Filtros

Os filtros são estabilizantes que absorvem ou refletem a radiação UV na superfície do polímero protegido, impedindo assim a passagem dessa radiação para o interior da peça e limitando as reações de degradação para que ocorra apenas na superfície do material. Com isso, seu comportamento mecânico é menos afetado pela degradação.

Dentre os tipos de filtro, podemos destacar os pigmentos, como o dióxido de titânio e o negro de fumo, sendo o último utilizado apenas em borrachas vulcanizadas. (SARON, C.; FELISBERTI, M. I., 2006)

Estes pigmentos, ambos com tamanho de partícula abaixo de 100 µm, filtram toda radiação UV incidida sobre o polímero, e com isso diminuem o espalhamento de luz na região do visível, evitando, por exemplo, o esbranquiçar do material.

5.3.2.3 Desativadores de Estados Excitados

Estes estabilizantes, também conhecidos como “quenchers” são responsáveis por transferir, para si, o estado excitado do grupo cromóforo, proveniente da absorção de radiação UV, impedindo assim a formação de radicais livres e a degradação do polímero.

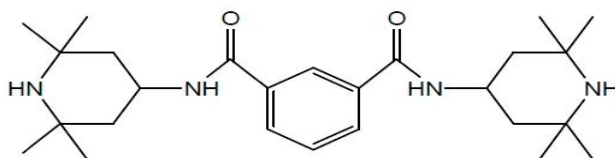
No processo de estabilização, ocorre a transferência do estado excitado do polímero, com uma determinada multiplicidade de spin, para o “quencher”, que apresenta mesma multiplicidade de spin, fazendo com que a molécula retorne para seu estado fundamental. Essa energia, absorvida pelo supressor, é liberada em forma de calor, fazendo com que o supressor também retorne ao seu estado fundamental, sem gerar produtos secundários.

Os aditivos que podem atuar como “quenchers” são, normalmente, agentes quelantes, contendo níquel e grupos aromáticos, responsáveis por aumentar consideravelmente a resistência à foto-oxidação do polímero. Um dos motivos para o bom desempenho desse tipo de estabilizante é que ele também cumpre a função dos absorvedores de UV, tendo assim, dois mecanismos de proteção do polímero. Quando existe ausência de radiação UV, na chamada termodegradação, os “quenchers” podem atuar como antioxidantes, prolongando a vida útil do polímero aditivado.

5.3.2.4 Hals

As aminas estericamente bloqueadas, ou então os aditivos, também conhecidos como HALS, tem como objetivo bloquear os radicais livres formados na degradação polimérica. São compostos de alta massa molar, que apresentam em sua estrutura uma amina impedida estericamente por quatro grupos metila, ligados aos seus carbonos adjacentes.

Figura 29: Exemplo de um estabilizante tipo Hals.



Fonte: Braschemical (Eversorb® 61).

Estes estabilizantes agem da mesma forma que os antioxidantes, tanto primários quanto secundários, suprimindo os radicais livres e hidropéroxidos. No entanto, a forma reativa é gerada pela ação da luz e regenerada em cada ciclo de reação da molécula. O mecanismo de atuação dos HALS ainda não é completamente determinado e ainda apresenta controvérsias

acerca do assunto. Uma das propostas de mecanismo para os HALS consiste no radical nitroxila sendo formado pela ação da luz e regenerado pela reação do produto final com radicais peroxila. Assim como os antioxidantes, os grupos metila que estão ligados aos carbonos adjacentes à amina, proporcionam a estabilidade do radical nitroxila durante as reações de estabilização dos radicais.

Os HALS apresentam uma eficiência muito alta, mesmo utilizado em baixas concentrações, e são altamente indicados para uso em peças de baixa espessura, ou então, onde houver constante exposição à luz. No entanto, existe uma instabilidade dos HALS na presença de agentes químicos, como agrotóxicos, pesticidas e ácidos, onde esses agentes atacam o sítio básico da molécula de HALS, impedindo a formação do radical nitroxila. Com isso, a alta eficiência dos HALS não é observada em estruturas como o PVC rígido ou em conjuntos com retardantes de chama halogenados, onde ocorre a liberação de ácidos.

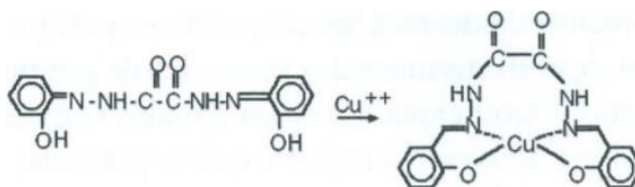
5.3.3 Desativadores de Metais

Os íons metálicos podem provocar grandes efeitos degradativos, já que eles servem como catalisador para as reações de degradação. A presença de metais de transição (como: íons ferro, cobre, manganês, entre outros) no polímero, resultante de resíduos de catalisadores, ou então, traços dos mesmos na máquina de processamento, aumenta a velocidade de decomposição dos hidroperóxidos, aumentando assim a velocidade de degradação polimérica.

Os desativadores de metais são estabilizantes, insolúveis no polímero, que funcionam como agentes quelantes complexando os metais. A característica principal de sua molécula é a presença de fenol impedido, ou então um anel aromático, e sítios de Lewis que coordenam o metal para sua desativação. (RABELLO, M., 2000)

A principal utilização deste estabilizante é em revestimentos de fios e cabos, onde há presença de metais como o cobre que degradam o polímero, como mostra a figura abaixo.

Figura 30: Complexação do íon cúprico



Fonte: RABELLO, M., 2000.

5.3.4 Antiácidos e Estabilizantes de PVC

O mecanismo da degradação do PVC consiste, principalmente, na quebra das ligações C-Cl, gerando ácido clorídrico que, mesmo que em baixa concentração, é responsável pela degradação polimérica, causando mudança de coloração do mesmo. (JR. A. R., 2007)

Os estabilizantes que agem no PVC apresentam duas classificações, divididas de acordo com seu mecanismo de atuação:

1. Preventivos, que eliminam os sítios de iniciação, agem na desativação do HCl e também previnem a oxidação.

2. Curativos que quebram a cadeia poliênica, ou seja, a sequência de ligações C=C em sequência, e atuam na destruição de sais carbênio, produtos da oxidação do PVC.

Existem estabilizantes que atuam por diversos mecanismos, chamados de universais, e outros que atuam somente por um mecanismo, sendo necessário misturas para que seja mais efetivo na estabilização.

Uma das classes principais de estabilizantes são os estearatos metálicos, onde encontramos estearatos de cádmio e bário. A atuação do estearato de cádmio faz com que ocorra a eliminação do HCl, gerando cloreto de cádmio (CdCl_2). Porém, este produto causa a desestabilização do PVC, sendo necessário a utilização conjunta do estearato de bário, em proporções balanceadas, que desativa o CdCl_2 , regenerando o estabilizante inicial de cádmio.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais poliméricos estão cada vez mais presentes em nossas vidas, seja no vestuário, na indústria automotiva ou para materiais de embalagens, devido ao seu baixo custo e excelentes propriedades. Como todo material está sujeito a degradação, é de extrema importância verificar os fatores degradantes a que o material estará exposto. Com isso será possível materiais cada vez melhores, com mais aplicações e com vida útil prolongada.

Outro fator importante a ser estudado é o tipo de estabilizante que será utilizado. A sua estabilidade, viabilidade econômica e grau de proteção são fatores fundamentais para um projeto destes materiais.

Com isso, pode-se concluir que os polímeros se desenvolveram e vão continuar se desenvolvendo devido a importância que ele tem na indústria, atualmente. Mesmo com algumas falhas na sua vida útil, que podem ser resolvidas, ele ainda é um dos mais utilizados para a produção de bens duráveis.

REFERÊNCIAS

ALVES, L. *Polímeros e poluição*. Disponível em: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/polimeros-poluicao.htm>. Acesso em: 19 maio 2017.

BORGES, A.; CRUZ, C. C. V. *Ciências da natureza e suas tecnologias: Química*. Fascículo 8, unidade 20. Rio de Janeiro: CEJA: centro de educação de jovens e adultos, 2016. Disponível em: http://cejarj.cecierj.edu.br/material_impreso/quimica/ceja_quimica_unidade_20.pdf. Acesso em: 8 de julho de 2017.

BRASCHEMICAL. *Catálogo de produtos, Eversorb® 61*. Disponível em: <http://braschemical.com.br/catalogo-produtos/produto/eversorb-61/>. Acesso em: 5 de outubro de 2017.

CANEVAROLO Jr. Sebastião V. *Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CHASIN, A. A. M. [Coord.]. *Manual para elaboração dos Trabalhos de Conclusão de Curso: normas para os cursos de graduação e de pós-graduação das Faculdades Oswaldo Cruz*. São Paulo: Faculdades Oswaldo Cruz, 2012.86p

COSTA, Karla.C de F. *Estudo da degradação de polímeros sintéticos de importância industrial por linhagens fúngicas*. 136f. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. 2001.

DATIQUIM. *Catálogo Técnico de Produtos, (Datisorb P)*. Disponível em: <http://www.datiquim.com.br/ctp-datiquim/Datisorb-P.pdf>. Acesso em: 30 de setembro de 2017.

DEMARQUETE, N. R. *Estrutura e propriedades de polímeros*. Introdução à ciência dos materiais para engenharia. 8ª aula. Disponível em: <http://www.pmt.usp.br/pmt5783/Pol%C3%ADmeros.pdf>. Acesso em: 4 de julho de 2017.

HAGE, E. *A história dos polímeros: Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros*. São Carlos, SP: Scielo, v. 8, n. 2, Abril/Junho, 1998. Disponível

em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281998000200003&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 17 de maio de 2017.

JR. A. R.; MEI, L. H. I.; *Mechanisms of PVC thermal degradation and stabilization: a review*. São Carlos, SP: Scielo, v. 17, n. 3, setembro, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282007000300018. Acesso em: 19 de julho de 2017.

LOMBARDO, P. C. *Foto-oxidação do compósito Poli(óxido de etileno)/Montmorilonita. Influência da Argila e de Foto-estabilizantes*. São Carlos, SP. 2012. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-13042012-150532/publico/PatriciaCoelhoLombardodissertacaorevisada.pdf>. Acesso em: 11 de outubro de 2017.

LOVELL, Peter. A. e YOUNG, Robert. J. *Introduction to polymers*. 3 ed. London: CRC Press, 2011. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=ImQg2MK8NtkC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false> Acesso em: 5 de julho de 2017.

LUCAS, E. F. *et al. Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. Disponível parcialmente em: https://books.google.com.br/books?id=yQ_ZS9kIpC0C&printsec=frontcover&hl=pt-BR&output=html_text. Acesso em: 5 de julho de 2017.

MANO, E. B; MENDES, L. C. *Introdução a polímeros*. 2ed. Ver. e ampl. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

NISHIKANTS. *Additives: Requeriments of additives*. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/Nishikants/additives>. Acesso em: 04 de outubro de 2017.

PAOLI, M. A. *Degradação e estabilização de polímeros*. Chemkeys, v. 2, 2008. Disponível em: <http://chemkeys.com/pdf/degradacao-e-estabilizacao-de-polimeros.pdf>. Acesso em: 20 março 2017.

PEZZIN, S. H; *Degradação e estabilização de polímeros*. Disponível em: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:vMIhVsi5HF8J:www.joinville.udesc.br/portal/professores/sergiohp/materiais/DEGRADAÇÃO+E+ESTABILIZAÇÃO+DE+POLÍMEROS.ppt+&cd=3&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br&client=firefox-b-ab>
Acesso em: 19 de julho de 2017.

PIERRE, T. D. S. *Reações fotoquímicas*. Disponível em: http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_reacoes_fotoquimicas.pdf
Acesso em: 17 de julho de 2017.

RABELLO, M., “Aditivção de polímeros”, Artliber Editora, São Paulo, 2000. Disponível em: <https://pt.scribd.com/doc/213311157/Aditivos-de-Polimeros-Rabelo-Marcelo-Silveira>. Acesso em: 4 de outubro de 2017.

RICCHINI, R. *O que é plástico biodegradável?* Disponível em: <http://www.setorreciclagem.com.br/materiais-biodegradaveis/o-que-e-plastico-biodegradavel/>. Acesso em: 22 junho 2017.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. *Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros*. Quim. Nova, vol.29, no.1 São Paulo, 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000100022. Acesso em: 10 de outubro de 2017.

SEYMOUR, Raimond. B e CARRAHER, Charles. E., *Introducción a la química de los polímeros*. 2ed. Mississipi: Reverté,S.A. 2002. Disponível: <https://books.google.com.br/books?id=FOobaAs4Wp4C&pg=PA411&lpg=PA411&dq=polimeros+inorganicos&source=bl&ots=2q3YrPvJA-&sig=5BgAARVxIFsIK3O0gykeKy9YMgA&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwigwtea3PLUAhXIF5AKHRFIDJYQ6AEIcDAM#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 29 de junho de 2017.

STEVENS, M.P. *Polymer chemistry: an introduction* 3rd ed. Oxford University Press, New York, 1999.

VIANA, H.; ANTUNES, R. A. *Degradação de Polímeros e Corrosão*. Degradação fotoquímica. Disponível em: http://www3.fsa.br/materiais/deg_fotoq1.pdf. Acesso em: 17 de agosto de 2017.