



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PEBD
ADITIVADOS COM FOTOESTABILIZANTES PARA A PROTEÇÃO
DE ESPUMANTES ROSE

KÉLEN CRISTOFOLI

Caxias do Sul

2012

KÉLEN CRISTOFOLI

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PEBD ADITIVADOS COM
FOTOESTABILIZANTES PARA A PROTEÇÃO DE ESPUMANTES ROSE

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de
Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.
Orientadora: Prof^a Dr^a Mara Zeni Andrade
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Rosmary N. Brandalise

Caxias do Sul

2012

"Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivados com fotoestabilizantes para a proteção de espumantes rose.

Kélen Cristófoli

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 03 de maio de 2012.

Banca Examinadora:



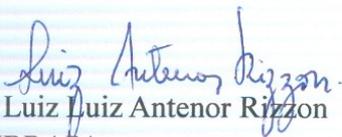
Profa. Dra. Mára Zeni Andrade (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul



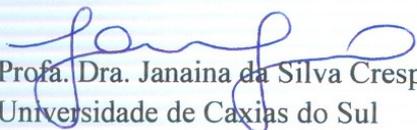
Prof. Dr. Rosmary Nichele Brandalise (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli
Universidade Estadual de Campinas



Dr. Luiz Luiz Antenor Rizzon
EMBRAPA



Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

C933p Cristofoli, Kélen, 1985-
Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivados
com fotoestabilizantes para proteção de espumantes rose / Kélen
Cristofoli. - 2012.
132 f. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2012.
“Orientação: Prof.^a Dr.^a Mara Zeni Andrade, co-orientação:
Prof.^a Dr.^a Rosmary N. Brandalise”

1. Polietileno. 2. Fotoestabilizantes. 3. Embalagens - Vinho. 4.
Materiais. I. Título.

CDU 2.ed.: 678.742.2

Índice para o catálogo sistemático:

1. Polietileno	678.742.2
2. Fotoestabilizantes	544.527.25
3. Embalagens - Vinho	621.798 :663.2
4. Materiais	678

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Cleoni Cristina G. Machado CRB - 10/1355

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento muito especial a algumas pessoas que de alguma forma ou de outra me ajudaram para que a realização deste trabalho fosse possível:

Aos meus pais pelo estímulo, incentivo e apoio durante todo o trabalho.

À minha irmã pela amizade e por ter dedicado seu tempo e paciência em me ajudar.

À Profa. Dra. Mára Zeni Andrade pela orientação, dedicação, profissionalismo e pela oportunidade concedida.

À Profa. Dra. Rosmary Nichele Bransalise pela co-orientação, dedicação e auxílio.

À Jocelei e Margarida por terem me auxiliado em diversas tarefas.

Ao laboratório de polímeros pela disponibilidade e assistência na realização das análises.

Aos meus colegas de profissão pelas explicações relativas à enologia.

À Vinícola Salton pelo incentivo financeiro e doação de amostras.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- 1 – CRISTOFOLI, K.; ZENI, M. Avaliação do comportamento de fotoestabilizantes em PEBD na fotoproteção de fermentados de uvas rosados. Trabalho apresentado no 11º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL), Campos do Jordão, 2011.

- 2 – CRISTOFOLI, K.; ZENI, M. Fotoestabilização de filmes de LDPE para proteção de espumantes rose em garrafas incolores. Trabalho apresentado na 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, 2011

- 3 – CRISTOFOLI, K.; ZENI, M. Studies of LDPE photo-degradation with light stabilizers in accelerated ageing. Trabalho apresentado no 3rd French Brazilian Meeting on Polymers (FBPOL). Florianópolis, 2011.

- 4 – CRISTOFOLI, K.; ZENI, M. Análise da fotoestabilização de filmes de polietileno de baixa densidade para proteção de espumantes rose em garrafas incolores. Trabalho apresentado na XVIII SBQ-Sul, Curitiba, 2010.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. VINHOS E COMPOSTOS POLIFENÓLICOS	20
3.1.2. Antocianinas.....	23
3.1.2. Taninos.....	26
3.1.3. Reações de degradação das antocianinas	27
3.1.3.1. Degradação oxidativa das antocianinas	27
3.1.3.2. Reações de condensação e polimerização	30
3.2. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	32
3.2.1. Tipos de degradação	33
3.2.2. Polietileno – Conceitos e degradação	36
3.2.1 Envelhecimento acelerado	47
3.3. FOTOESTABILIZAÇÃO	48
3.3.1 Tipos de fotoestabilizantes	49
3.3.1.1 Absorvedores de UV	49
3.3.1.2 HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)	52
3.3.2. Ação dos fotoestabilizantes	56
3.3.3 Combinação entre <i>Absorvedor UV + HALS</i>	58
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
4.1. MATERIAIS	60
4.2. MÉTODOS	61
4.2.1. Preparação dos filmes de PEBD com e sem aditivos	61
4.2.2. Preparação das amostras para o teste de envelhecimento acelerado em câmara de UVB ...	63
4.2.3. Técnicas de caracterização dos filmes de PEBD	64
4.2.3.1. Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-Vis)	64
4.2.3.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	65
4.2.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	66
4.2.3.4. Ângulo de contato com água (WCA).....	68
4.2.4. Técnicas de caracterização para os espumantes	68
4.2.4.1. Índice de Polifenóis Totais (IPT)	68
4.2.4.2. Intensidade colorimétrica (ICM).....	69

4.2.4.3. Tonalidade	69
4.2.4.4. Índice de Antocianinas	70
5. DISCUSSÃO E RESULTADOS.....	71
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PEBD PURO E ADITIVADO COM FOTOESTABILIZANTES	71
5.1.1. Caracterização por espectroscopia UV	71
5.1.2. Caracterização por FTIR	78
5.1.3. Caracterização térmica por DSC.....	90
5.1.4. Caracterização pela técnica de ângulo de contato	98
5.2. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CROMÁTICOS DOS ESPUMANTES ROSE	102
5.2.1. Índice de Polifenóis Totais (IPT).....	102
5.2.2. Intensidade Colorimétrica (ICM).....	105
5.2.3. Tonalidade.....	108
5.2.4. Antocianinas.....	110
6. CONCLUSÃO	114
REFERÊNCIAS.....	116
ANEXOS	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comercialização de espumante rose no estado do Rio Grande do Sul, de 2004 a 2011. ...	20
Figura 2 - Parte e componentes do cacho de uva em geral.	22
Figura 3 - Estruturas das principais antocianidinas encontradas nos vinhos.	24
Figura 4 - Estrutura das principais antocianinas presente em vinhos tintos.	25
Figura 5 - Formas de equilíbrio das antocianinas.	26
Figura 6 - Mecanismo de degradação proposto para a antocianina malvidina	29
Figura 7 - Reação de condensação entre tanino (catequina) e antocianina (malvidina-3-glicosídeo).	30
Figura 8 - Regiões do espectro eletromagnético.	35
Figura 9 - Etapas do processo de auto-oxidação sendo RH = poliolefina	38
Figura 10 - Formação dos radicais livres no PE pela fotólise de grupos C – C e C – H	38
Figura 11 - Mecanismo de reação de clivagem dos hidroperóxidos	39
Figura 12 - Mecanismo de reticulação e de cisão- β em cadeias substituídas (carbono secundário R=H e carbono terciário R=CH ₃ , C ₆ H ₅ ou cadeia alquílica)	40
Figura 13 - Termogramas de DSC para PEBD não exposto e exposto a diferentes períodos de envelhecimento	41
Figura 14 - Mecanismo de reação do tipo Norrish I e II	42
Figura 15 - Reação de foto-oxidação do tipo Norrish I para o PE	43
Figura 16 - Mecanismo do tipo Norrish II para a fotodegradação do PE	43
Figura 17 - Mecanismo de reação de degradação do tipo Norrish III.	44
Figura 18 - Principais grupamentos responsáveis pela absorção na região do Infravermelho do PE após processos de degradação	44
Figura 19 - Ângulo de contato formado entre uma superfície sólida molhável um líquido.....	45
Figura 20 - Variações de ângulos que uma gota pode assumir em (a) e (b) superfície hidrofóbica, de (c) a (e) superfície hidrofílica	46
Figura 21 - Estrutura do absorvedor de UV do tipo hidroxifenilhidrazina.....	50
Figura 22 - Fórmula estrutural do absorvedor UV Tinuvin 1577 FF.	50
Figura 23 - Mecanismo de ação para absorvedores UV do tipo hidrofêniltiazinas. *R = C ₆ H ₁₃ para o Tinuvin 1577.....	51

Figura 24 - Espectro de UV-Vis para o PE em diferentes tempos de exposição (I, 0 dias; II, 14 dias; III, 28 dias; IV, 56 dias).	52
Figura 25 - Estrutura geral dos HALS.	53
Figura 26 - Mecanismo proposto para a ação de HALS.	53
Figura 27 - Estrutura do Chimassorb 2020.	55
Figura 28 - Estrutura do HALS Chimassorb 944.	55
Figura 29 - Variância da ação do estabilizante em função da concentração.	59
Figura 30 - Extrusão a sopro dos filmes de PEBD.	61
Figura 31 - Foto do tubo com espumante envolvido com filme de PEBD aditivado.	63
Figura 32 - Fluxograma das etapas de caracterização dos filmes antes e após a exposição, para filmes de PEBD com e sem aditivos.	64
Figura 33 - Espectro de UV-Vis com os comprimentos de onda máximos apresentados pelos filmes PEBD (puro), PEA (AUV, 0,8% m/m), PEH ₁ (HALS ₁ – 0,75% m/m) e PEH ₂ (HALS ₂ – 0,5% m/m) antes da exposição ao envelhecimento.	72
Figura 34 - Espectro do ultravioleta com os comprimentos de onda máximos apresentados pelos filmes de PEBD para as amostras: PEAH ₁ -2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁); e, PEAH ₂ -5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₂), antes da exposição.	73
Figura 35 - Espectro de absorção do filme de PEBD antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.	74
Figura 36 - Espectro de absorção do filme de PEBD aditivado com: a) AUV (0,8% m/m); b) HALS ₁ (0,75% m/m); e c) HALS ₂ (0,5% m/m) antes e após tempos de exposição.	75
Figura 37 - Espectros da cinética de degradação do PEBD aditivado com combinação entre HALS ₁ e AUV para as amostras: a) amostra PEAH ₁ -1 (0,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁); b) amostra PEAH ₁ -2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁); e c) amostra PEAH ₁ -3 (1,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁) de acordo com o período de exposição.	76
Figura 38 - Espectros de acompanhamento das absorbâncias do PEBD aditivado com combinação entre HALS ₂ e AUV para as amostras: a) amostra PEAH ₂ -4 (0,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₂); b) amostra PEAH ₂ -5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₂); e c) amostra PEAH ₂ -6 (1,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₁) de acordo com o período de exposição.	77
Figura 39 - Espectros de FTIR das amostras: PEBD, PEA (0,8% m/m AUV), PEH ₁ (0,75% m/m de HALS ₁) e PEH ₂ (0,5% m/m HALS ₂).	79

Figura 40 - Espectros no FTIR dos filmes de PEBD aditivados com HALS ₁ para as amostras: PEAH ₁ -1 (0,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁); PEAH ₁ -2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁); e PEAH ₁ -3 (1,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁) antes da exposição.....	80
Figura 41 - Espectros no FTIR para os filmes de PEBD aditivados com HALS ₂ para as amostras: PEAH ₂ -4 (0,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₂); PEAH ₂ -5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₂); e PEAH ₂ -6 (1,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₁) antes da exposição.	81
Figura 42 - Espectros de FTIR destacando a região de 2100 a 600 cm ⁻¹ para o PEBD antes e após a exposição em envelhecimento acelerado UVB.	81
Figura 43 - Espectros de FTIR das amostras dos filmes de PEBD aditivado com fotoestabilizantes: a) PEA (0,8% m/m AUV); b) PEH ₁ (0,75% m/m de HALS ₁); e, c) PEH ₂ (0,5% m/m HALS ₂) antes e após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.	83
Figura 44 - Índice de carbonila das amostras PEBD e PEA durante o período de exposição em câmara de envelhecimento acelerado.	84
Figura 45 - Comportamento da diminuição da concentração do aditivo na amostra PEH ₁ de acordo com o tempo de exposição em câmara de UVB por meio do índice de aditivo.....	86
Figura 46 - Índice de vinil terminal das amostras PEBD e PEA (0,8% m/m AUV) durante o período de exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB.....	87
Figura 47 - Espectros de FTIR dos filmes de polietileno fotoestabilizados para as amostras: a) PEAH ₁ -1 (0,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁); b) PEAH ₁ -2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁); e, c) PEAH ₁ -3 (1,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁) antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.	88
Figura 48 - Espectros de FTIR para as amostras de polietileno fotoestabilizados: a) amostra PEAH ₂ -4 (0,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₂); b) amostra PEAH ₂ -5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₂); e c) amostra PEAH ₂ -6 (1,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₁) de acordo com o período de exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB.....	89
Figura 49 - DSC dos filmes de PEBD antes e após diferentes tempos de exposição à degradação em câmara de envelhecimento UVB.....	93
Figura 50 - Comportamento e grau de cristalinidade das amostras PEA (0,8% m/m AUV); PEH ₁ (0,75% m/m de HALS ₁); e, PEH ₂ (0,5% m/m HALS ₂) antes e após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.	95
Figura 51 - Comportamento e grau de cristalinidade das amostras: a) PEAH ₁ -1 (0,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁), PEAH ₁ -2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁) e PEAH ₁ -3 (1,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS ₁); b) PEAH ₂ -4 (0,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₂), PEAH ₂ -5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₂) e PEAH ₂ -6 (1,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS ₁) antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.	97

Figura 52 - Índice de polifenóis totais (IPT) para as amostras de espumantes rose protegidas pelos filmes de PEBD puro (E-PEBD); com a adição de absorvedor UV (E-PEA); com HALS ₁ (E-PEH ₁); e, com HALS ₂ (E-PEH ₂) em comprimento de onda de 280 nm.	103
Figura 53 - Índice de polifenóis totais para as amostras de espumantes rose expostas ao envelhecimento acelerado UVB e protegidas pelos filmes fotoestabilizados: a) E-PEAH ₁ -1, E-PEAH ₁ -2 e E-PEAH ₁ -3; b) E-PEAH ₂ -4, E-PEAH ₂ -5 e E-PEAH ₂ -6.....	105
Figura 54 - Absorbâncias dos espumantes rose protegidos pelos filmes de PE puro e com PE estabilizado (a) em 420 nm e (b) 520 nm.	106
Figura 55 - Absorbâncias das amostras de espumantes rose fotoprotégidas e expostas em câmara de envelhecimento acelerado UVB de acordo com o período de exposição; a) em 420 nm; b) 520 nm.	107
Figura 56 - Tubos de ensaio contendo espuma rose após 168 h de exposição em câmara de envelhecimento UVB para as amostras: E-PEBD (polietileno de baixa densidade não fotoestabilizado); E-PEAH ₁ -1 (espumante protegido pelo filme de PEBD com 0,5% de AUV e 0,5 de HALS ₁); E-PEAH ₁ -2 (espumante protegido pelo filme de PEBD com 1,0% de AUV e 0,5 de HALS ₁); e, E-PEAH ₁ -3 (espumante protegido pelo filme de PEBD com 1,5% de AUV e 0,5 de HALS ₁).....	108
Figura 57 - Tonalidade das amostras de espumantes rose protegidas e submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.....	109
Figura 58 - Razão entre as absorbâncias em 420 e 520 nm para as amostras de espumantes rose protegidos pelos filmes de polietileno aditivado: E-PEAH ₁ -1, E-PEAH ₁ -2 e E-PEAH ₁ -3.	109
Figura 59 - Tonalidade das amostras de espuma rose fotoprotégidas pela combinação entre absorvedor UV e HALS ₂	110
Figura 60 - Índice de antocianinas das amostras de espuma rose submetidas à exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV e fotoprotégidas pelo filme aditivado.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Influência do tempo de armazenamento em condições ambiente em soluções modelo de antocianinas de 500 mg/L	28
Tabela 2 -	Propriedades físicas do PEBD	37
Tabela 3 -	Aditivos utilizados na composição dos filmes de PEBD.....	60
Tabela 4 -	Composição e codificação das amostras do estudo	62
Tabela 5 -	Principais bandas de absorção do PEBD nos respectivos números de onda	78
Tabela 6 -	Características térmicas do PEBD puro e aditivado antes da exposição.....	91
Tabela 7 -	Parâmetros térmicos relativos às amostras dos filmes aditivadas somente com cada aditivo individualmente antes e após exposição à degradação.	94
Tabela 8 -	Parâmetros térmicos relativos às amostras dos filmes que possuem combinação de aditivos, antes e após exposição à degradação.	96
Tabela 9 -	Ângulo de contato de água com os filmes de PE puro e aditivado antes da exposição à degradação	99
Tabela 10 -	Imagem e ângulo de contato da água com filmes de PE de acordo com o tempo de exposição em câmara de envelhecimento UVB	100
Tabela 11 -	Ângulos de contato para as amostras de polietileno aditivado antes e após exposição em câmara de envelhecimento acelerado UV.	101

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ABS	- Absorbância
ATR	- Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada
AUV	- Absorvedor de radiação ultravioleta
A ₄₂₀	- Absorbância em 420 nm
A ₅₂₀	- Absorbância em 520 nm
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HALS	- Estabilizador de luz do tipo amina estericamente impedidas (<i>Hindered Amine Light Stabilizer</i>)
IA	- Índice de antocianinas
IC	- Índice de carbonila
ICM	- Intensidade Colorimétrica
ID	- Índice do aditivo
IPT	- Índice de polifenóis totais
IV	- Índice de vinil terminal
L/D	- Relação comprimento/diâmetro da extrusora
PA	- Padrão analítico
PE	- Polietileno
PEAD	- Polietileno de alta densidade
PEBD	- Polietileno de baixa densidade
PELBD	- Polietileno linear de baixa densidade
PP	- Polipropileno
S ₁	- Primeiro estado excitado singlete
T	- Tonalidade
T _m	- Temperatura de fusão
UV	- Região do espectro eletromagnético (200 – 400 nm)
UVA	- Radiação UV na faixa de 400 – 315 nm
UVB	- Radiação UV na faixa de 315 – 280 nm
UVC	- Radiação UV na faixa de 280 – 200 nm
UV-Vis	- Espectroscopia de Ultravioleta-Visível
WCA	- Ângulo de contato com água
X _c	- Grau de cristalinidade
β	- Beta
ΔH _f	- Entalpia de fusão

RESUMO

O vinho espumante rose é um produto derivado de uvas tintas e/ou brancas que, após ser fermentado e elaborado, é envasado em garrafas de vidro. A utilização de garrafas incolores para armazenamento de espumantes do tipo rose é útil, pois permite a visualização do produto pelo consumidor, porém tem desvantagens uma vez que pode desencadear a degradação do vinho espumante rose pela ação da luz, causando alterações em suas características organolépticas, principalmente, na coloração e desta forma promover mudanças no gosto. A mudança na estabilidade da cor do vinho espumante rose está diretamente relacionada com a exposição à luz. A utilização de aditivos fotoestabilizantes em polímeros, especialmente no polietileno de baixa densidade (PEBD), tem se mostrado uma alternativa para melhorar a proteção dos produtos, aliada à embalagem. Absorvedores de ultravioleta (AUV) e *Hindered Amine Light Stabilizer* (HALS) foram testados sozinhos ou combinados, em filmes de PEBD, para evitarem a absorção de radiação UV pelo vinho espumante rose. Neste trabalho, filmes de PEBD extrusados, com diferentes percentuais de absorvedor UV (AUV) e dois tipos de HALS (HALS₁ e HALS₂) foram estudados como proteção de espumantes rose. O teste de exposição à degradação (filme e espumante) foi realizado em câmara de envelhecimento acelerado UVB nos períodos de 0, 72, 168, 264, 360 e 912 h. Para caracterização das amostras de filmes e do espumante as propriedades químicas, térmicas e físicas foram avaliadas com o auxílio de técnicas como espectroscopia UV-Vis (UV-Vis), espectroscopia de infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ângulo de contato com água (WCA). Análises de UV-Vis mostraram maior consumo e perda de aditivo ao longo do período de exposição para o polietileno aditivado somente com AUV. Foi observada a formação de grupamentos carbonílicos e vinílicos nas amostras de PEBD puro e aditivado com o AUV (PEA). Por DSC foram obtidos graus de cristalinidade (X_c) menores para as amostras aditivadas com os fotoestabilizantes testados individualmente o que sugere que o aditivo tem influência na estrutura molecular do polímero. Análises de WCA mostraram superfícies hidrofóbicas para filmes de PEBD puro e com AUV após períodos de exposição, e superfícies hidrofílicas nos filmes de polietileno com concentrações percentuais maiores de aditivos. Quanto ao espumante rose análises de tonalidade, índice de polifenóis totais (IPT), intensidade colorimétrica (ICM) e índice de antocianinas (IA) permitiram a avaliação dos parâmetros cromáticos da bebida. A ICM mostrou que dentre os três aditivos estudados o HALS₂ foi o que apresentou a menor perda de pigmentos vermelhos, redução de 48,3% dos pigmentos iniciais, enquanto que o PEBD apresentou uma perda de 69,8%. A amostra que possibilitou a melhor persistência da coloração em 912 horas de exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB foi a amostra PEAH₂-6 com um perda de somente 24,6% da coloração inicial. Pode-se concluir que filmes de polietileno de baixa densidade fotoestabilizados podem contribuir para o aumento do 'tempo de prateleira' de 6 para, aproximadamente, 12 meses do espumante rose que tiver em sua embalagem a proteção de filmes aditivado com a combinação de dois tipos de fotoestabilizantes ou então somente com o tipo HALS, sendo que o uso somente de AUV não é recomendado.

Palavras-chaves: fotoestabilizantes, HALS, absorvedores UV, espumante rose, fotodegradação, polietileno, polifenóis.

ABSTRACT

Rosé sparkling wine is a product derived from red and/or white grapes, which after being fermented and elaborated is stored in colorless glass bottles. Colorless bottles are useful to store rosé type sparkling wines because they allow the consumer to see the product, but the disadvantage is that the wine may begin to photo-oxidize causing changes in the organoleptic characteristics, especially color, and thus changes in taste. Change in the stability of the rose sparkling wine color is directly related to exposure to light. The use of light stabilizing additives in polymers, especially in low density polyethylene (LDPE) has proved an alternative to improve the protection of product packaging. Ultraviolet absorbers (AUV) and *Hindered Amine Light Stabilizer* (HALS) were tested alone or combined, in LDPE films, to avoid UV radiation absorption by the rosé sparkling wine. In this study, extruded LDPE films with different percentages of UV absorber (AUV) and two types of HALS (HALS₁ and HALS₂) were studied to protect rosé sparkling wines. The test of exposure to degradation (film and sparkling wine) was performed in a UVB accelerated aging chamber for periods of 0, 72, 168, 264, 360 and 912 h. To characterize the film and sparkling wine samples, the chemical, thermal and physical properties were evaluated with the help of techniques such as UV-Vis spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and water contact angle (WCA). UV-Vis analyses showed a higher consumption and loss of additive during the period of exposure polyethylene additivated only with AUV. FTIR showed the formation of carbonyl and vinylic groups in the sample of pure LDPE additivated with AUV (PEA); DSC was used to obtain lower degrees of crystallinity (X_c) for samples additivated with individually tested light stabilizers, which suggests that the additive influences the molecular structure of the polymer; and WCA analysis analyzed surfaces hydrophobic for LDPE and films containing AUV, after periods of exposure and hydrophilic surfaces in the polyethylene films with higher percentages of additive concentrations. As to rosé sparkling wine, analysis of shade, total polyphenol index (IPT), colorimetric intensity (ICM) and anthocyanin index (IA) allowed the evaluation of the chromatic characteristics of the beverage, showing that among the 3 additives studied, HALS₂ presented the smallest loss of red pigments, 48.3%, while LDPE had a loss of 69.8%, and the sample that allowed the best persistence of color in 912 hours of exposure in an accelerated aging chamber UVB was the PEAH₂-6 sample with a loss of only 24.6% of the initial color. It may be concluded that the low density polyethylene films light stabilized used can enabled extend its 'shelf life' from a period of 6 to approximately 12 months of the rosé sparkling wine, 12 months of sparkling rose that has in its packaging to protect films added with the combination of two different types of light estabilizantes or HALS alone used, being that the use only of AUV is not recommended.

Key words: light stabilizers, HALS, UV absorbers, rosé sparkling wine, photo- degradation, polyethylene, polyphenols

1. INTRODUÇÃO

O vinho espumante rose (espumante rose) é uma bebida fermentada de uva e obtido a partir de uvas de castas tintas que permanecem por um curto período de tempo em contato com as cascas para adquirirem uma leve coloração rosada e/ou entre o corte de um vinho base branco com um vinho base tinto, e posteriormente fermentado em tanques de aço-inoxidável pressurizados. A partir de 2007, o consumo desta bebida no Rio Grande do Sul teve um aumento de aproximadamente 1000% comparado ao ano anterior, representando assim, a sua aceitação pelo consumidor, e finalizando 2011 com um valor de 951 543 mil litros produzidos [1].

O tempo de vida deste produto é limitado pelas reações químicas a que possam ser submetidos, entre elas, as causadas pela radiação luminosa. A diversificação no uso de garrafas incolores para o espumante rose, a partir de 2007, acelerou a necessidade de consumo em curtos espaços de tempo, pois perdem tempo de prateleira, ou seja, ficam expostos à luz e calor, fatores estes que aceleram a fotodecomposição dos compostos fenólicos nele presentes.

Mudanças no sabor, odor e, principalmente, na estabilidade da coloração são induzidas pela luz e estão diretamente relacionadas ao tipo de embalagem em que estes produtos estão armazenados para comercialização. Garrafas de vidro incolor são ótimos recipientes, pois não permitem a permeabilidade de gases e suportam pressões internas altas, 6 atm, porém não fornecem barreiras à luz [2]. O mais importante efeito da luz no tempo de vida do espumante rose é a sua influência no desenvolvimento de produtos derivados da oxidação dos compostos fenólicos, descolorindo e produzindo precipitados.

A utilização de polímeros nos diversos segmentos da indústria tem aumentado consideravelmente nas últimas décadas por possuírem características, em geral, de boa processabilidade, leveza, versatilidade de uso e baixo custo [3]. De acordo com a utilização a

que se destinam, os polímeros devem apresentar propriedades características seja para a indústria alimentícia, para de embalagens, de medicamentos, automobilística, eletroeletrônico ou têxtil entre outros.

Filmes de PE aditivados com fotoestabilizantes podem ser utilizados para a proteção de produtos na indústria vinícola, mais precisamente na proteção de espumantes rose, armazenados em garrafas incolores, ou seja, podem ser utilizados para reduzir a transmissão de luz através deste material. Os vinhos e/ou espumantes roses e tintos, por possuírem coloração acentuada, são mais suscetíveis à foto-oxidação que os brancos. O teor de matéria corante presente nestes espumantes, composta basicamente por polifenóis e antocianinas, é altamente instável [4].

Uma das formas de degradação mais comum entre os polímeros é a fotodegradação, causada principalmente pela exposição à radiação ultravioleta (UVB). Este tipo de degradação ocorre pela formação de radicais livres de grupos cromóforos presentes na estrutura do polímero [5].

O procedimento mais utilizado para melhorar a resistência de materiais poliméricos ao ataque de diferentes tipos de radiação é incorporar fotoestabilizantes na matriz polimérica, atenuando os fenômenos de degradação do polímero e protegendo os produtos que podem envolver [6,7].

Dentre os polímeros, o de maior aplicação, considerando os volumes pós-consumo, é o polietileno (PE). O baixo custo e a versatilidade, como consequência das boas propriedades mecânicas, processabilidade e leveza, proporcionaram ao PE, em seus diferentes tipos, sua ascensão no mercado de *commodities* para uso em embalagens [8]. Em sua estrutura química o PE não possui grupos cromóforos, portanto, não deveria absorver radiação na região do UVB e ser, portanto, fotoestável, contudo contaminações ou defeitos em sua cadeia podem

absorver luz em determinada região do espectro solar e com isso, iniciar a reação de fotodegradação [5,9].

Vários fotoestabilizadores de UV podem ser adicionados nos materiais poliméricos com a finalidade de prolongar suas propriedades e a vida útil de produtos protegidos por eles [10-12]. Absorvedores de UV (AUV) e *Hindered Amine Light Stabilizer* (HALS) são utilizados na matriz polimérica, sozinhos ou combinados, com a finalidade de proteger o material da foto-oxidação [13]. Enquanto o absorvedor de UV protege o polímero da radiação UV, os HALS inibem a formação dos radicais livres na matriz polimérica [14].

Diante do exposto, este estudo se propôs a avaliar os efeitos de diferentes tipos e concentrações de absorvedores de UV e HALS sozinhos e/ou combinados adicionados ao PEBD, para produção de filmes a serem utilizados na proteção de produtos fotossensíveis como o vinho espumante rose, desde que aliado à sua garrafa de vidro. Visando simular condições ambientais, a câmara de envelhecimento acelerado foi utilizada para promover a degradação de ambos, filme e espumante, e para avaliar o “tempo de prateleira” da bebida. Características cromáticas como índice de polifenóis, antocianinas, tonalidade e cor do vinho espumante rose, expostos na câmara, serão avaliadas, bem como as propriedades químicas, físicas e térmicas dos filmes de polietileno expostos à degradação acelerada.

Com este trabalho pretende-se contribuir com o conhecimento das características resultantes do uso de filmes fotoprotetores em embalagens de vidros, nos quais espumantes rose são armazenados de forma a propiciar produtos consumíveis com maior tempo de prateleira, garantindo a qualidade do produto até o consumo. Evitando, desta forma, a troca de produtos por parte da empresa produtora por alteração das características organolépticas do produto e de sua embalagem, e de alguma forma fornecer dados para os produtores e consumidores sobre o alerta do “tempo de prateleira” dos produtos, na rotulagem e escolha dos mesmos.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito protetor de filmes extrusados de PEBD, aditivados ou não por diferentes fotoestabilizantes e concentrações, nos vinhos espumantes rose comercializados em garrafas incolores, após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a ação de diferentes fotoestabilizantes e suas concentrações na proteção de espumantes rose quando utilizados e incorporados em filmes de PEBD nas embalagens e expostos ao envelhecimento em câmara de UVB;

- determinar a eficiência da ação de fotoestabilizantes na fotoproteção de filmes de PEBD pelas propriedades químicas, térmicas e físicas (UV-Vis, FTIR, DSC e WCA), em comparação com os filmes não aditivados, antes e após exposição em envelhecimento acelerado UVB;

- avaliar a ação dos fotoestabilizantes nos mecanismos de degradação dos filmes de PEBD em função do consumo dos aditivos antes e após o envelhecimento acelerado UVB;

- caracterizar a ação dos fotoestabilizantes em relação às propriedades dos componentes cromáticos do espumante rose antes e após exposição em envelhecimento acelerado UVB;

- propor “tempo de prateleira” para os vinhos espumantes rose jovens embalados em garrafas incolores e protegidos por filmes de PEBD formulados com aditivos protetores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. VINHOS E COMPOSTOS POLIFENÓLICOS

O vinho é uma bebida obtida da fermentação alcoólica da uva sã, fresca e madura, e o espumante por sua vez, é o vinho gaseificado cujo dióxido de carbono é obtido, única e exclusivamente, de uma segunda fermentação alcoólica do vinho, seja ele em garrafas (método Champenoise/Tradicional) ou em tanques herméticos (método Charmat) e que contenha no mínimo 4 atmosferas de pressão [2].

O Rio Grande do Sul é o maior produtor de uvas do Brasil e conseqüentemente representa a maior produção de vinhos e espumantes do país. O espumante tem encontrado um mercado cada vez mais promissor para sua apreciação, entre eles o espumante rose se destaca pelo aumento no consumo, principalmente a partir de 2007, Figura 1 [1].

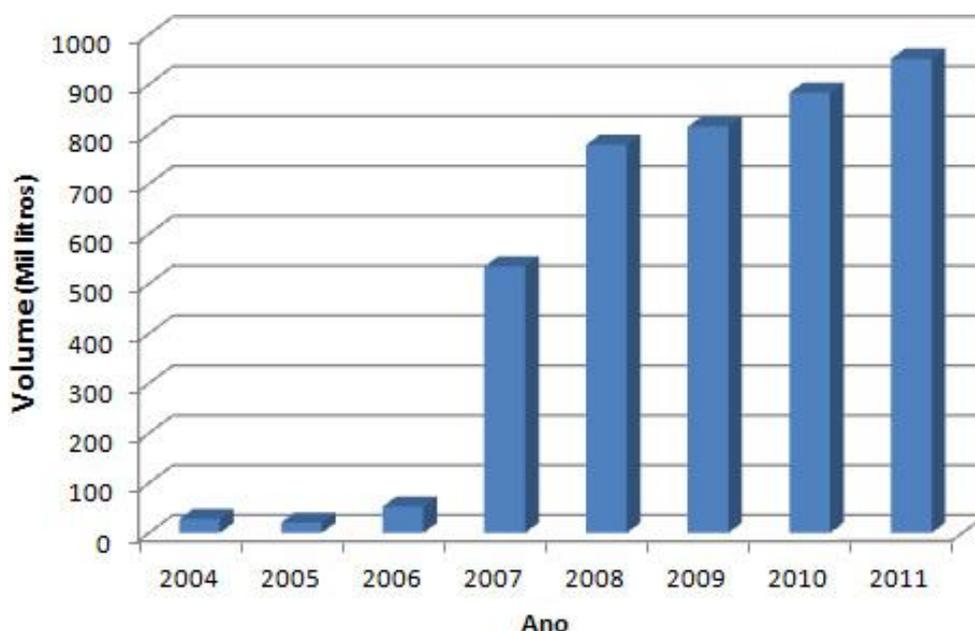


Figura 1: Comercialização de espumante rose no estado do Rio Grande do Sul, de 2004 a 2011.

Garrafas de vidro são utilizadas para o armazenamento e comercialização de espumantes, justamente por suportarem a pressão que os espumantes contêm. No caso do espumante rose, muitas marcas comerciais optam por utilizarem garrafas de vidro incolores,

que destacam ainda mais a coloração do produto. O vidro, em geral, não é um elemento capaz de filtrar de forma completa os raios ultravioleta, e a luz do dia e a luminosidade de lâmpadas fluorescentes podem contribuir para possíveis alterações na bebida. A utilização deste tipo de garrafa torna o espumante mais suscetível à oxidação pela luz promovendo no produto mudanças em sua estabilidade organoléptica e, principalmente, em sua coloração. Por isso é conveniente evitar a exposição das garrafas a luz durante um período prolongado, porém isto nem sempre é possível. O principal efeito da luz no ‘tempo de vida’ do espumante rose é a sua influência nos compostos fenólicos (antocianinas e sua relação com taninos), entre outros, presentes neste produto provocando a descoloração destes pigmentos.

Os compostos fenólicos são de fundamental importância para a enologia uma vez que estão relacionados, direta ou indiretamente, com a qualidade dos vinhos e espumantes. Tais compostos são responsáveis pela cor, nível de oxidação, corpo e adstringência dos vinhos e espumantes, e principalmente pelas diferenças entre os vinhos brancos, roses e tintos, pela presença ou ausência de antocianinas [15]. A formação e estabilidade da cor são dependentes da composição fenólica do vinho, pois agem contra a oxidação [16,17].

Na composição química da uva existem diversos compostos orgânicos como os compostos fenólicos que são influenciados pela interação da variedade da uva com o clima e podem estar dispostos em diversas partes do cacho. A Figura 2 representa as partes integrantes do cacho de uva.

Esses compostos são encontrados na película, grão e nas sementes, principalmente nas células epidérmicas, e sua concentração pode variar de acordo com a influência da qualidade do material vegetal, o solvente, o tempo de extração (maceração) e a temperatura, podendo ser originários da própria uva ou, então, produzidos durante a vinificação. Dentre suas funções podem ser citadas a proteção contra os raios ultravioleta, pigmentação e proteção contra doenças [19].

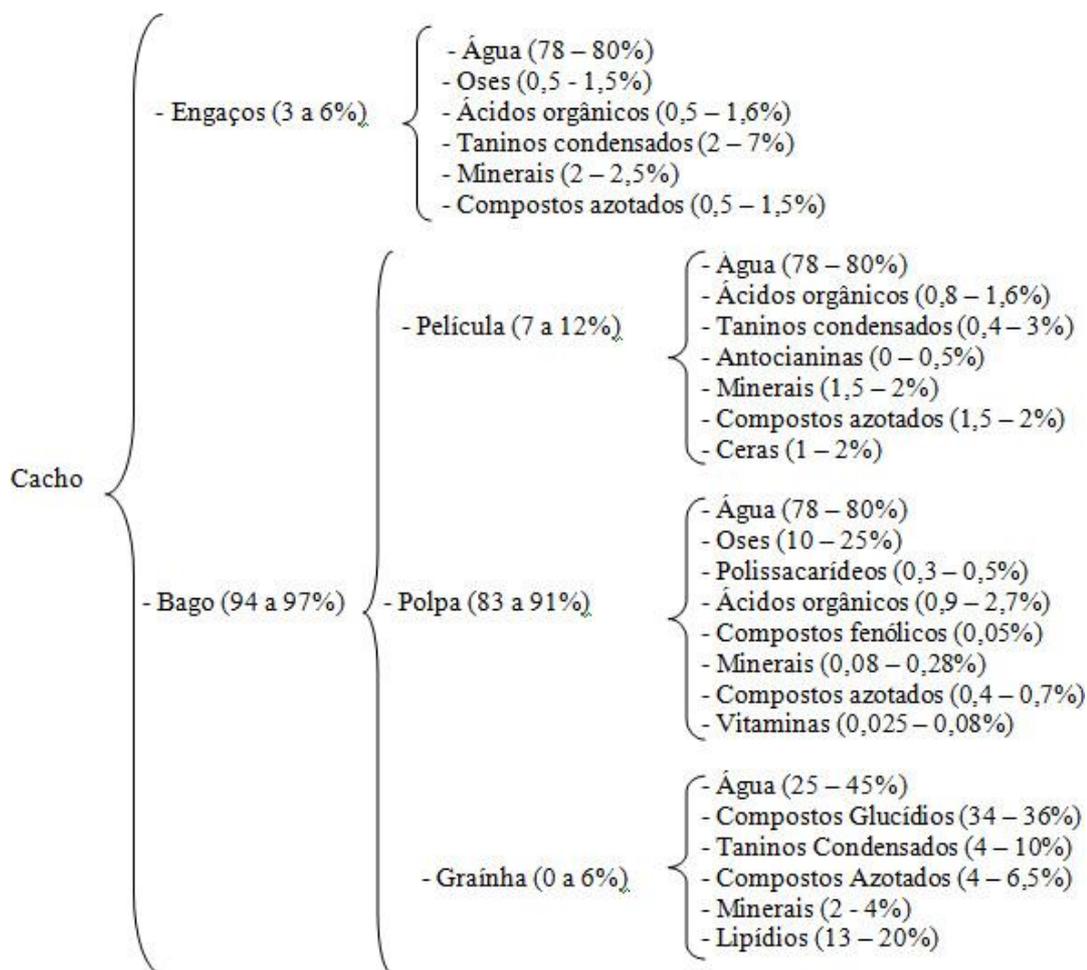


Figura 2: Parte e componentes do cacho de uva em geral [18 - adaptado].

Os compostos fenólicos são os primeiros substratos a se degradarem nos fenômenos de oxidação sendo que sua reatividade deriva da característica estrutural que é a presença de um anel aromático hidroxilado [20]. As uvas e os vinhos contêm diversos compostos fenólicos [21]. Os polifenóis apresentam-se como efetivos doadores de hidrogênio e essa capacidade antioxidante é dependente do número e da posição dos grupamentos hidroxila e seus radicais [22].

O teor de compostos fenólicos varia de acordo com a variedade de uva e a sua passagem da uva para o mosto, dependendo do grau de prensagem e do tempo de duração da operação, sendo muito importante escolher o processo de esmagamento e de vinificação para regular a quantidade no vinho. A concentração total dos compostos polifenólicos no vinho

varia entre 0,05 e 4,06 g.L⁻¹, em ácido gálico; com uma média de 2,57 g.L⁻¹ para vinhos tintos e 0,24 g.L⁻¹ para vinhos brancos [23,24], já no caso dos rose esse valor varia entre 7 a 15 unidades do índice de polifenóis totais [25].

A legislação brasileira vigente permite a elaboração de espumante rose através de dois métodos: um deles é um corte entre um vinho base branco com vinho tinto, e outro método, é a partir de uvas tintas que permaneceram por um curto período de tempo em contato com as cascas da uva, ou seja, curto período de maceração. Em ambos os métodos, a quantidade de polifenóis presentes no espumante rose final é inferior a quantidade encontrada para os vinhos tintos e superior à presente em vinhos brancos, porém muito próximo a este último [26]. Quando o parâmetro é intensidade colorimétrica para espumantes e/ou vinhos rose, não existe parâmetros numéricos de densidades óticas que limitem vinhos rose de tintos e brancos.

O vinho/espumante rose é semelhante ao vinho tinto no que tange a utilização dos mesmos varietais de uva e pela pequena presença de antocianinas e taninos no produto resultante, e semelhante também ao vinho branco devido ao seu frescor e técnicas de vinificação.

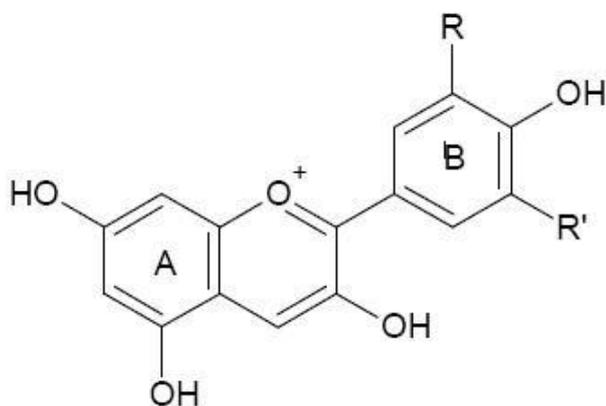
Uma das possíveis classificações dos polifenóis, das uvas e dos vinhos, é a sua divisão em compostos flavonóides e em não flavonóides [27]. Dentro da classe dos flavonóides podemos ter ainda outra classificação que compreende, entre outros grupos, as antocianinas e os taninos [25].

3.1.2. Antocianinas

Estas substâncias são as mais importantes, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, no que se refere à cor dos vinhos. Elas estão localizadas na película e nas primeiras camadas da hipoderme, além das castas tintas. Suas estruturas são glicosídeos de polihidroxila ou polimetoxi dos sais de flavilium (2-fenil-benzopirilo). Diferenciam-se entre si

pelo número de grupos hidroxílicos e o grau de metilação destes grupos no anel lateral, o número e a natureza dos açúcares ligados à molécula, e o número e natureza das cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares.

As antocianidinas se diferenciam pela substituição do grupamento hidroxila e carbonila dando origem a diferentes antocianinas. Quando em água são instáveis e muito menos solúveis que as antocianinas, porém quando sofrem glicosilação, isto as proporciona maior estabilidade, solubilidade e maior resistência a fatores como calor, luz e SO₂. [17,28]. As estruturas das antocianidinas e das antocianinas estão apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente.



Antocianidinas	R	R'
Cianidina	OH	OH
Peonidina	OCH ₃	OH
Delfinidina	OH	OH
Malvinidina	OCH ₃	OH
Petunidina	OCH ₃	OH

Figura 3: Estruturas das principais antocianidinas encontradas nos vinhos.

O grau de hidroxilação tem se mostrado muito importante na estabilidade das antocianinas sendo que as que possuem maior número de grupos hidroxilas na estrutura são menos estáveis, enquanto que alto grau de metoxilação proporciona maior estabilidade das antocianinas [29].

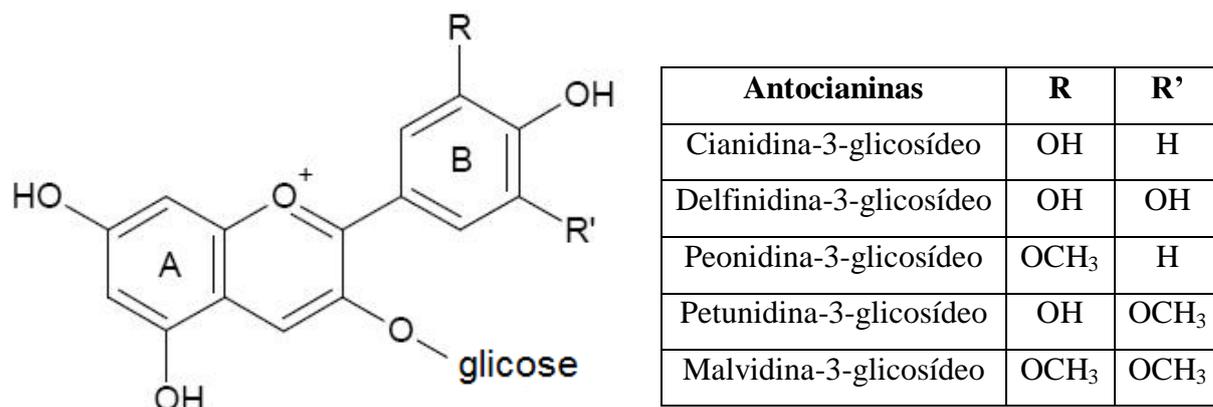


Figura 4: Estrutura das principais antocianinas presente em vinhos tintos.

A quantidade de antocianinas em uvas e vinhos são variáveis devido às diferenças nos cultivares utilizados e do processamento do vinho e/ou espumante podendo variar entre 350 e 1100 mg.L⁻¹, porém a malvidina é sempre a majoritária [30]. Para Santin [28] um conteúdo representativo de antocianina é em torno de 400 mg.L⁻¹ em um vinho tinto com menos de 6 meses de envelhecimento e 90 mg.L⁻¹ quando envelhecido por mais de 2 anos. Os vinhos brancos contêm somente pequenas quantidades. Ribereau-Gayon [31] encontrou valores de antocianinas para vinhos rose que variaram de 14 a 160 mg.L⁻¹ dependendo da variedade de uva utilizada.

De acordo com o meio em que se encontram, estes compostos podem ter comportamentos diferentes em função do pH, acidez total, SO₂ e teor alcoólico, e também em relação ao estado em que se encontram: livres, condensadas ou combinadas com os taninos. O caráter anfótero das antocianinas faz com que estes pigmentos se encontrem em diferentes formas e cores diversas. Geralmente a cor varia do rosa ao azul com o aumento dos grupos hidroxila e efeito inverso é observado quando se substituem estes grupos por grupos metoxi [32]. Em meio ácido, as antocianinas se apresentam na forma de sais de oxônio e são de cor vermelha brilhante, ou seja, é favorável para forma colorida; violeta ou púrpura em soluções neutras e azuis em pH alcalino (Figura 5).

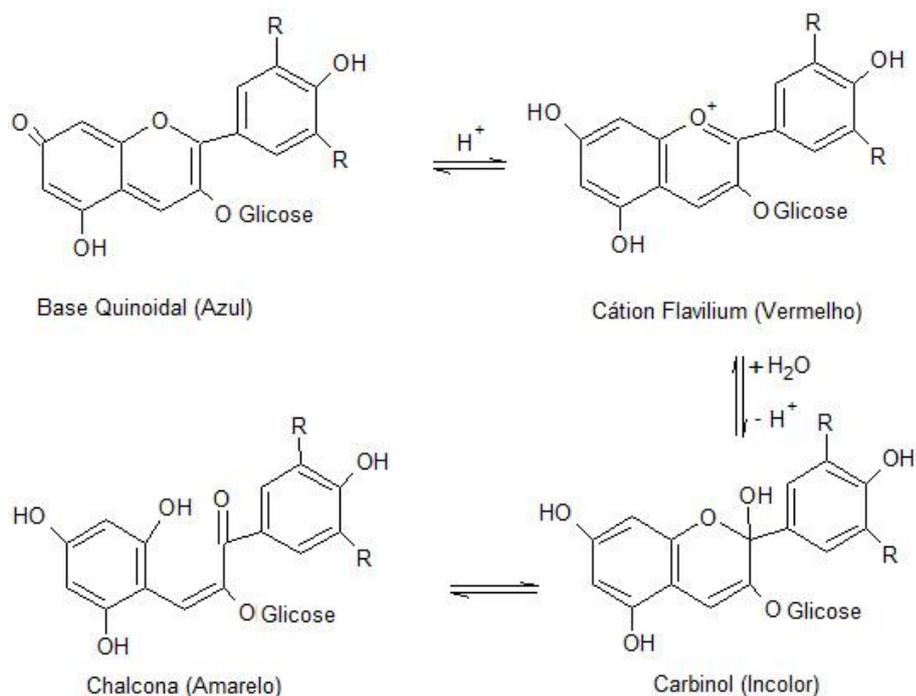


Figura 5: Formas de equilíbrio das antocianinas [25, adaptado].

Na faixa de pH dos vinhos, de 3 a 4, as formas predominantes são as bases carbinol (75-80%) e a forma de cátion flavílium (20-25%), deste modo, as demais formas que correspondem a base quinoidal e chalcona se apresentam somente em pH maiores.

3.1.2. Taninos

Os taninos são os compostos que provocam a sensação de adstringência, pois combinam-se com as proteínas e outros polímeros como os polissacarídeos [21]. Estes se encontram principalmente na semente e são chamados de procianidinas.

Durante a conservação dos espumantes e/ou vinhos a modificação no estado de condensação dos taninos influencia a sua cor em solução e, conseqüentemente, as suas características organolépticas. Com o envelhecimento os taninos que apresentavam massa molecular média vão aumentando em concentrações, provocando alterações visuais no produto, como precipitados e alterações colorimétricas.

3.1.3. Reações de degradação das antocianinas

Durante o armazenamento de vinhos com cor, principalmente tintos e rose, podem ocorrer mudanças significativas em suas propriedades organolépticas, sejam elas no sabor, aroma e cor do produto [33]. A cor dos espumantes rose é um aspecto muito importante, pois é o primeiro atributo que se observa, e segundo Hernández-Agero *et al.* [34] a tonalidade e a intensidade da cor são atributos de visão e, portanto correspondem a uma sensação psíquica, podendo fornecer informações como qualidade e/ou possíveis defeitos.

As antocianinas não são muito estáveis, seu teor no vinho pode cair de maneira notável durante seu tempo de envelhecimento. No amadurecimento do vinho grande parte das antocianinas se associam, ou seja, se condensam com taninos para formar outra classe de moléculas de cor mais estável. Estas moléculas são antocianinas combinadas que possuem estrutura complexa e são responsáveis pela cor do vinho. Outra parte das antocianinas, desaparece, podendo chegar a desaparecer quase que por completo, seja por degradação sob a ação de agentes exteriores como temperatura, luz e oxigênio, ou seja ela por precipitação [25,35].

As principais reações que podem ocorrer com as antocianinas são: de degradação, a qual é discutida na sequência; de associação entre antocianinas, que não será tratada aqui, pois o etanol se opõe a esta reação, sendo ela favorecida em sucos de uva; polimerização com flavanóis e condensação com taninos.

3.1.3.1. Degradação oxidativa das antocianinas

Alguns autores têm estudado o comportamento das antocianinas quando em meio alcoólico, acidificado e exposto a luz, tendo observado que há uma descoloração das antocianinas após alguns dias [30,33,36,37]. Estas são instáveis quando expostas à luz ultravioleta e visível, ou até mesmo outras formas de radiação ionizante, sendo que a luz atua

como um catalisador da reação [35]. As antocianinas que possuem um grupo hidroxílico substituído no C-5 apresentam uma maior susceptibilidade à decomposição fotoquímica do que as que não possuem [38].

Palamidis & Markakis [39] observaram que a presença de luz acelerou a destruição das antocianinas em bebidas carbonatadas extraídas da polpa da uva, sendo que o tempo de meia vida das antocianinas a 20°C no escuro foi de 416 dias, enquanto que para as bebidas expostas à luz ambiente nas mesmas condições de temperatura este tempo reduziu-se para 197 dias. A Tabela 1 apresenta alguns valores de densidade óptica (520 nm) para antocianinas expostas a luz e temperatura ambiente.

Tabela 1: Influência do tempo de armazenamento em condições ambiente em soluções modelo de antocianinas de 500 mg/L [25]

Tempo (dias)	Malvidina-3-glucosídeo		Cianidina-3-glucosídeo	
	ICM (%)	DO 520 (%)	ICM (%)	DO 520 (%)
0	100	100,0	100	100
6	88,1	88,9	93,5	92,1
16	71,6	71,5	86,7	84,1
24	71	70	75,8	70,1
28	70,6	70	35,9	23,6
31	68,1	67,1	28,6	20,6
35	66,2	65,6	22,6	15,4
45	62,4	60,7	19,2	11,8
59	62,7	59,9	15	7,3
63	58,6	57	13,9	6,8
66	58,6	56,5	13,9	6,3
71	40,9	38,8	16,7	8,1
89	37,4	34,2	17,4	7,5
97	34,8	31,2	22,7	10,4
111	35,1	32,2	22,8	10,2
148	-	-	23,8	11,3

*DO: densidade óptica

As reações de degradação se tornam mais rápidas quanto maior for a sua exposição à luz e a presença de certas enzimas como as glicosidases. A passagem das antocianinas na forma livre para o estado chalcona constitui a primeira etapa do processo de degradação. A

Figura 6 mostra um mecanismo de degradação da principal antocianina presente no vinho [40].

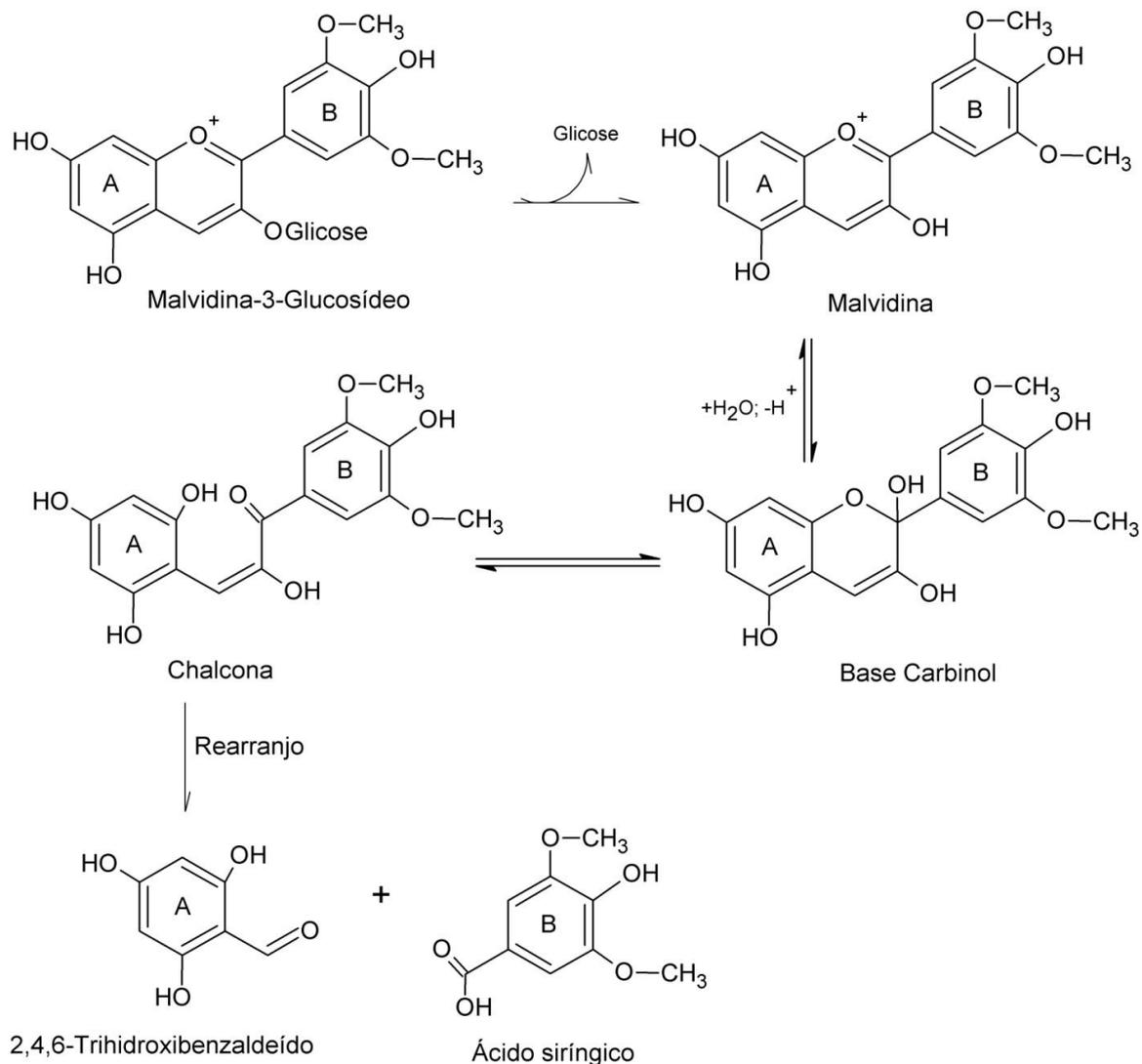


Figura 6: Mecanismo de degradação proposto para a antocianina malvidina [30 – adaptado].

Além dos produtos 2,4,6-trihidroxibenzaldeído (comum para as demais antocianinas) e do ácido siríngico (como no caso da malvidina) podem ser formados ácidos fenólicos produzidos pelo aquecimento ou por decomposição fotoquímica [41].

3.1.3.2. Reações de condensação e polimerização

As reações de condensação podem ser de três tipos, porém a reação entre tanino/antocianinas catalisada pelo acetaldeído tende a ser a reação mais importante entre os polifenóis. O mecanismo para esta reação está representado na Figura 7.

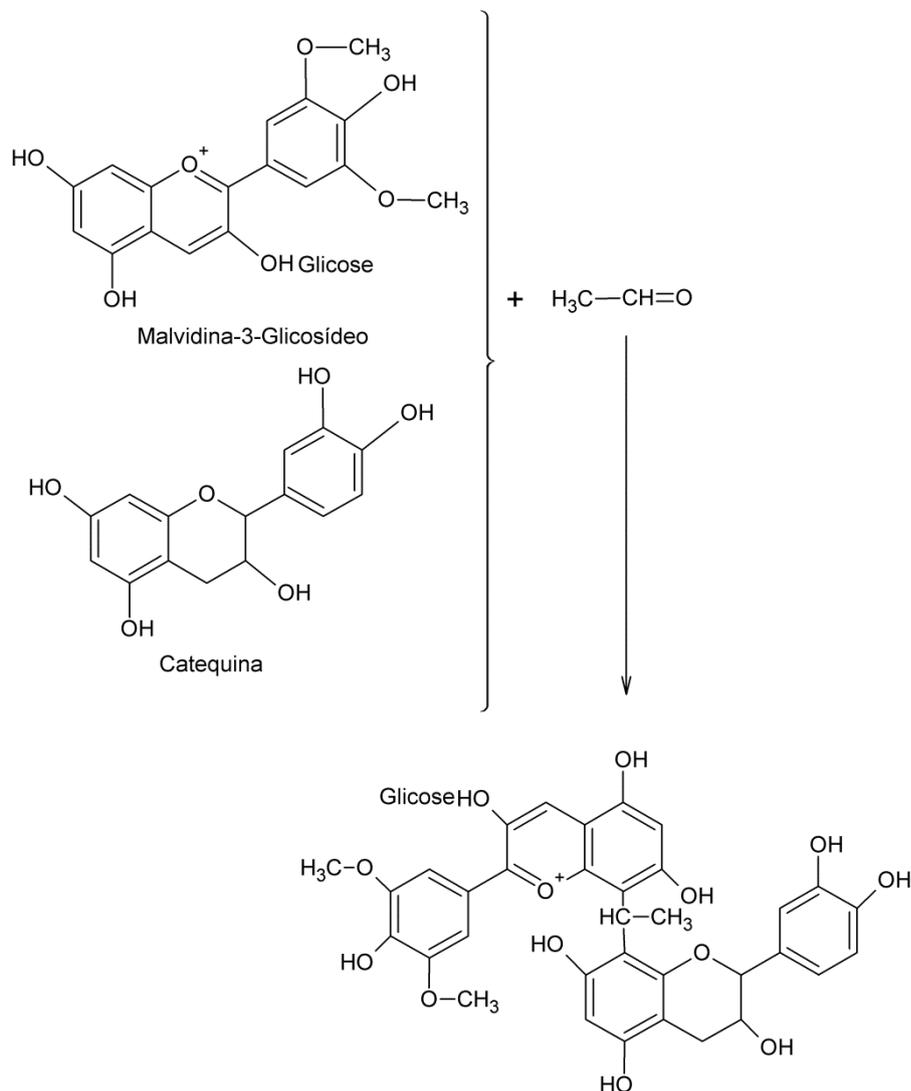


Figura 7: Reação de condensação entre tanino (catequina) e antocianina (malvidina-3-glicosídeo).

O composto formado do tipo antociana-etil-tanino é bastante estável a agentes oxidantes e possui coloração violeta. Este processo produz compostos de massa molar cada vez mais alta. Quando a reação ocorre com procianidinas dímeras B3 os pigmentos formados possuem estrutura ainda maior e a cor varia do roxo/violeta para laranja [25,30].

Com o passar do tempo, as catequinas sofrem reação de polimerização que também aumentam a sua massa molar (na ordem de 2000 – 3000 g.mol⁻¹) até se tornarem insolúveis no vinho, formando o precipitado encontrado nos vinhos após a exposição. Devido a isto, a quantidade de fenóis no vinho diminui [24,42].

A intensidade da cor dos espumantes é definida pela absorbância em 420 nm (A_{420}), referente à quantidade de taninos, polimerização dos taninos, e a combinação dos taninos com as antocianinas; e a absorbância em 520 nm (A_{520}), referente à tendência a cor vermelha e maiores quantidades de antocianinas (aumenta A_{520} e diminui a tonalidade) [37].

Fatores como a polimerização dos taninos e a combinação dos mesmos com as antocianinas aumentam a tonalidade (aumento do valor de A_{420}). Nas reações de oxidação que transformam a estrutura e a cor das diferentes moléculas tem-se: a) as antocianinas, que são particularmente degradadas em parte na cor vermelha (A_{520} diminui); b) os taninos se polimerizam e escurecem (A_{420} aumenta) e, c) as combinações taninos-antocianinas coloridas são oxidadas, sua estrutura muda e a cor evolui para o laranja (A_{420} aumenta); as moléculas formadas que são incolores (flavonas polimerizadas) e, eventualmente se colorem por oxidação (A_{520} aumenta) [43].

Com o envelhecimento a cor do espumante rose evolui do vermelho vivo para um vermelho acastanhado, correspondendo a um decréscimo do teor em antocianinas monoméricas e a um incremento em pigmentos poliméricos [44]. Vinhos com muita cor tendem a perder a cor em um tempo muito menor do que vinhos com pouca cor, visto que as moléculas dos pigmentos tendem a se unirem umas às outras formando moléculas maiores passando, assim, do estado solúvel para o estado coloidal e, depois, para o estado insolúvel [45].

O vidro apresenta-se como uma boa barreira ao oxigênio e a permeabilidade, porém se aliar a uma intensa e prolongada exposição à luz, o produto acondicionado em seu interior

pode sofrer sério risco de entrar em processo de oxidação, resultando em perda de qualidade e deterioração do produto. Entretanto, o grau de proteção promovido pela embalagem depende de suas propriedades de transmissão de luz, que, por sua vez, depende da natureza química do material. Sendo assim, utilizar filmes de PEBD aditivado com fotoestabilizantes se torna uma opção para prolongar o seu tempo de exposição, quando garrafas incolores encontram-se expostas à luz.

3.2. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Materiais poliméricos apresentam uma gama muito grande de aplicações e, dependendo destas, eles podem estar expostos a fatores que podem alterar suas propriedades prejudicando a função a que se destina. A degradação destes pode ocorrer como um ataque químico ou físico do meio ou ainda pela combinação de agentes degradantes que envolvem diversos mecanismos.

Os polímeros, desde o seu processamento até o uso, estão expostos a fatores que podem modificar e/ou alterar suas características, a radiação luminosa, seja ela natural ou artificial acelera o processo de degradação. A degradação, segundo Santos *et al.* [46], pode ser considerada como uma reação química que leva à cisão das cadeias poliméricas, podendo ser causada por diferentes tipos de agentes físicos, químicos ou biológicos, o que, conseqüentemente, pode modificar as propriedades destes materiais [9,46]. Tais reações químicas podem ser intra ou intermoleculares do tipo: cisão de cadeia principal ou grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, auto-oxidação e despolimerização. Enquanto que em relação aos processos de iniciação destas, elas podem ser: térmica, mecânica, química e biológica [47-49].

3.2.1. Tipos de degradação

Durante o processamento a degradação dos termoplásticos pode ser mecânica e/ou térmica, principalmente quando a temperatura de processamento for acima da recomendada pelo fabricante. O efeito mecânico da degradação está associado ao cisalhamento do material podendo desencadear a formação de macrorradicais, os quais podem reagir com o oxigênio, produzindo radicais peroxílicos, iniciando o processo de auto-oxidação. Dependendo da estrutura química do polímero, o esforço mecânico poderá também provocar a despolimerização ou reticulação [5,49].

A degradação química pode ser evidenciada por meio da presença de contaminantes, que podem ser resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas do monômero ou aditivos. Alguns destes contaminantes não são reativos em atmosfera inerte e no escuro, mas quando expostos à luz na presença de oxigênio se tornam eficientes pró-degradantes. Dessa forma, a degradação química é classificada como: agentes externos de ataque químico, e agentes químicos internos ao polímero [5,49].

A termodegradação se dá pela ação do calor, do ataque químico ou cisalhamento (tempo de residência). Estes fenômenos exercem um efeito marcante sobre sua estabilidade térmica, provocando a perda de propriedade pela reação com o oxigênio presente na atmosfera, formando produtos oxidados de baixa massa molar e dióxido de carbono (CO₂). A termo-oxidação ocorre devido à presença do oxigênio segundo um mecanismo que compreende quatro etapas: iniciação, propagação, ramificação e terminação [47].

Independente da forma de degradação do polímero a fase inicial de qualquer tipo de degradação está relacionada com o rompimento de uma ligação covalente tanto na cadeia principal como na lateral. A espécie gerada neste rompimento, o radical livre, é reativa e irá desempenhar o papel de propagação do processo. Tais formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ligação química específica [5].

A origem da degradação de um material polimérico pode ter diferentes aspectos combinados, dependendo da natureza do mesmo e das condições a que é submetido até a utilização de produtos que possam prolongar sua aplicação. As formas de iniciação por radiação de alta energia, térmica e fotoquímica podem ocorrer de formas independentes, enquanto que as de iniciação por forma mecânica, termo-mecânica, química e *stress-cracking* ocorrerão sempre associadas com outra forma.

A fotodegradação é o processo de decomposição do material pela ação da luz, o qual muda a estrutura primária do polímero por quebrar as cadeias ou causar reticulação [50,51]. Grande parte dos polímeros sintéticos é suscetível à degradação iniciada pela luz visível e ultravioleta, com comprimentos de onda de 400 a 700 nm e de 200 a 400 nm, respectivamente. Os estados excitados que desencadeiam as reações são gerados pela absorção de luz, nas faixas de comprimento de onda classificadas em: UVA, de 315 a 400 nm, UVB, de 280 a 315 nm e UVC, de 200 a 280 nm (Figura 8), sendo a faixa UVB a mais agressiva para polímeros [52]. A radiação UV possui energia suficiente para quebrar as ligações químicas na cadeia principal do polímero, levando a mecanismos de iniciação responsáveis pela degradação [5].

Para Dexter, as reações de degradação são iniciadas porque a quantidade de energia dos fótons encontrados na região do ultravioleta (UV) é suficiente para exceder a energia de dissociação de ligações covalentes dos polímeros. A energia de ligação entre C – H pode variar de acordo com o tipo de carbono presente no material, sendo que esta energia cresce na seguinte ordem: terciário, secundário e primário. Portanto, ligações entre hidrogênio e átomos de carbono terciário podem ter suas ligações rompidas mais facilmente. Alguns fatores podem influenciar na redução da energia de ligação na cadeia do polímero como, por exemplo, ramificações, grau de cristalinidade ou aditivos [5,54].

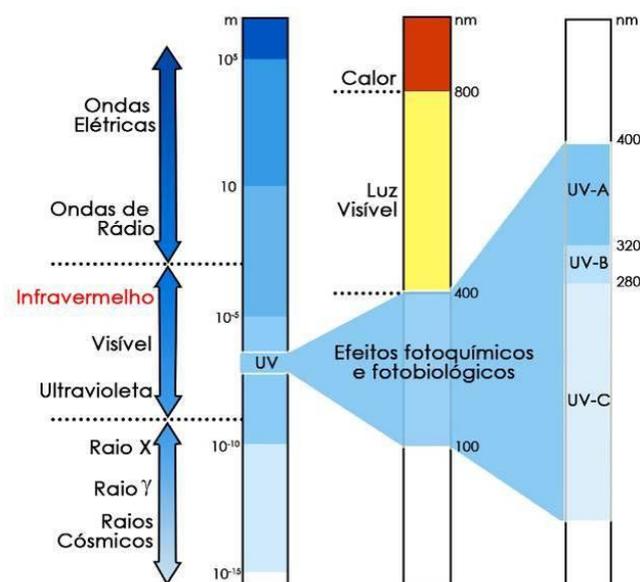


Figura 8: Regiões do espectro eletromagnético [53].

A exposição à luz pode desencadear reações que levam a formação de radicais livres e consequentemente a degradação da estrutura polimérica. A absorção de luz UV realizada por grupos cromóforos do polímero, principalmente acima de 290 nm, leva a liberação de energia que pode causar cisão de cadeias levando a formação dos radicais através de um processo homolítico [55]. Tais radicais em contato com o oxigênio podem formar mais grupos cromóforos como, por exemplo, grupamentos carbonilas e outros radicais livres [56]. Portanto, a formação de um macrorradical livre no início da degradação, com a presença de oxigênio, iniciará também um processo auto-catalítico de oxidação do polietileno, ou seja, a degradação UV é uma combinação de efeitos de fotólise e reações oxidativas [57].

Os cromóforos mais presentes nos polímeros ou em suas contaminações são: C=C conjugadas, anéis aromáticos e C=O, que originam transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente, e que formam o primeiro estado excitado singleto (S_1). O estado excitado tripleto é formado pelo cruzamento intersistema, e é o estado excitado de maior tempo de vida, a partir deste é que ocorrerão as reações fotoquímicas [48].

Outra fonte importante de luz que deve ser considerada é a luz emitida pelas lâmpadas utilizadas na iluminação artificial. As lâmpadas fluorescentes, por sua vez, acabam deixando passar linhas de emissão bem intensas na região do ultravioleta, 313 e 366 nm. [5,13,58]

3.2.2. Polietileno – Conceitos e degradação

As poliolefinas são a classe dentre os polímeros termoplásticos que possui maior destaque no cenário mundial representando 60% dos polímeros consumidos no mundo e destes, 40% são os polietilenos. Já no Brasil tem-se um consumo ainda maior de poliolefinas, 65%, dos quais 43% correspondem ao PE [59].

O processo de obtenção do polietileno de baixa densidade (PEBD) ocorre por polimerização por adição. O polímero resultante possui estrutura ramificada que confere propriedades de flexibilidade, podendo ser processado por extrusão, injeção ou sopro [60].

O PEBD é um termoplástico semi-cristalino, cuja cristalinidade situa-se em torno de 33 a 53% [61]. Tais níveis de cristalinidade se justificam pelo fato de que as ramificações das cadeias do PEBD causam certo impedimento estérico a uma maior aproximação de moléculas, o que diminui o empacotamento e reduz o ordenamento das cadeias [62]. Suas propriedades são influenciadas pelo grau de cristalinidade, e possui uma temperatura de fusão (T_m) que compreende o intervalo entre 110 a 115°C [61].

Apesar do PEBD possuir ótimas combinações de propriedades como alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade e propriedades elétricas notáveis, é atacado por agentes oxidantes. Algumas das propriedades deste polímero estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físicas do PEBD [60]

Propriedades (unidades)	Valores
Densidade, (g/cm ³)	0,912 – 0,925
Temperatura de fusão cristalina, (°C)	102 - 112
Índice de refração, (n_D)	1,51 – 1,52
Tração no escoamento, (MPa)	6,2 – 11,5
Alongamento no escoamento,(%)	100 - 800
Resistência à tração, (MPa)	6,8 – 16
Alongamento máximo,(%)	100 – 800
Módulo elástico, (MPa)	102 – 240
Dureza, (Shore D)	40 - 50

O polietileno possui somente ligações do tipo C-H e C-C que deveriam gerar somente transições eletrônicas σ e σ^* e não deveria absorver luz na região do UV, portanto, deveria ser fotoestável. A instabilidade pode estar associada aos hidroperóxidos, carbonilas e duplas ligações que foram gerados durante sua síntese ou processamento, atuantes como iniciadores da foto-degradação, chamados cromóforos [63,64]. Radiações em comprimentos de onda maiores que 290 nm também induzem a degradação de polímeros que não contém cromóforos em suas estruturas, isto é atribuído a traços de impurezas resultantes da produção de polímeros [54,64]. Conforme Briassoulis *et al.* a faixa compreendida entre 300-310 nm e 340 nm é a região de maior sensibilidade para o PEBD [51].

A maioria dos polímeros é suscetível ao ataque do oxigênio molecular em reações do tipo auto-oxidação, essas reações se iniciam lentamente por radicais, seguindo um aumento na velocidade, devido ao aumento de espécies reativas no meio. Fatores como luz, calor e impurezas levam à formação de macrorradicais alquila. Em presença de oxigênio a degradação foto-oxidativa é o processo de degradação mais presente, no qual, o mecanismo envolve ciclos de auto-oxidação que compreende os passos apresentados na Figura 9.

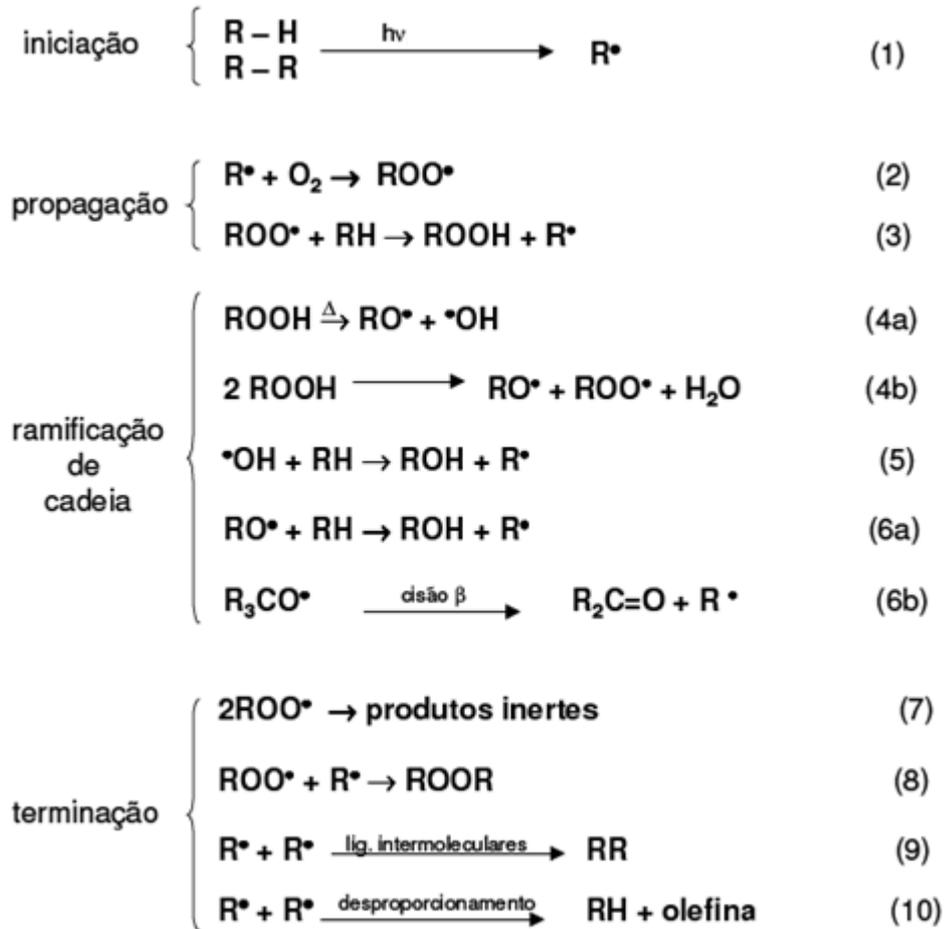


Figura 9: Etapas do processo de auto-oxidação sendo RH = poliolefina [48].

Na etapa de iniciação, ocorre a formação de radicais livres devido a reações de fotólise de um dos grupos cromóforos presentes no polímero, sendo neste caso, iniciada via radiação UV em C – C (375 kJ/mol) e C – H (420 kJ/mol), o que corresponde a radiação UV na faixa de 320 a 290 nm. A reação entre estes átomos do polímero estão representadas na Figura 10.

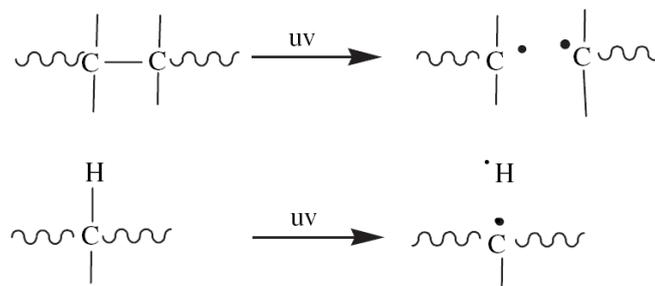


Figura 10: Formação dos radicais livres no PE pela fotólise de grupos C – C e C – H [9].

Os radicais livres são afetados por parâmetros estruturais tais como: defeitos em cadeia, insaturações e ramificações. As ramificações representam as ligações relativamente fracas, suscetíveis à absorção de oxigênio para originar hidroperóxidos e quebrar as ligações. Segundo Chiellini *et al.* [65], a hierarquia suscetível à oxidação das poliolefinas é a seguinte: PP > PEBD > PELBD > PEAD. Radicais de carbonos terciários são mais suscetíveis do que os secundários e primários, embora requeiram menor energia de ativação para ser formado [66].

Durante a propagação, as reações que ocorrem entre o oxigênio e os radicais alquila são térmicas e rápidas, formando macrorradicais alquilperoxílicos (Reação 2, Figura 9). Na sequência, tais macrorradicais abstraem um hidrogênio de outra macromolécula para formar hidroperóxidos, o que acarreta na quebra de uma ligação C-H [48,67].

A energia de ligação O-O dos hidroperóxidos é muito baixa e eles podem se decompor por homólise sob o efeito do calor ou da luz, Figura 11, formando macrorradicais hidroxila e alcoxila (Reação 4, Figura 9). Os radicais (\bullet OH) gerados na decomposição dos hidroperóxidos são eficientes abstratores de hidrogênio e conseguem atacar a cadeia do polímero, dando origem a novos radicais no sistema, (Reações 5 e 6, Figura 9) [9,57].

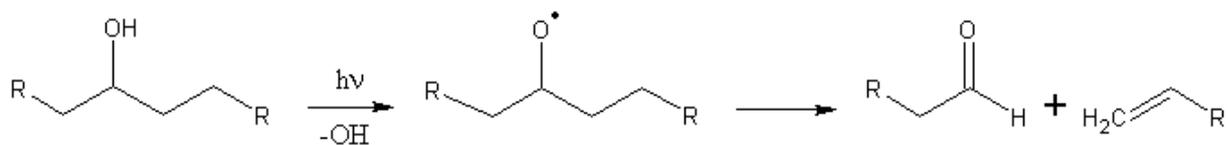


Figura 11: Mecanismo de reação de clivagem dos hidroperóxidos [9-adaptado].

Deste modo, dois processos de propagação tornam-se evidentes: reticulação e a cisão- β [5,9]. Na Figura 12 são apresentados os mecanismos de reticulação e cisão- β em cadeias poliméricas de PE.

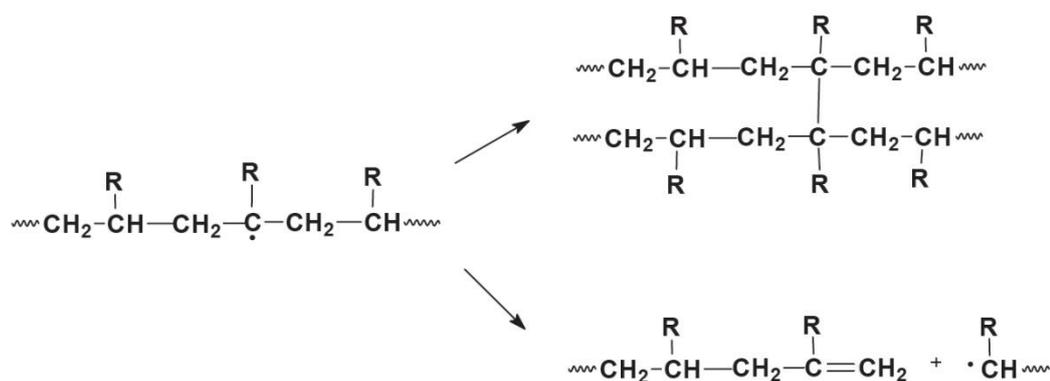


Figura 12: Mecanismo de reticulação e de cisão- β em cadeias substituídas (carbono secundário R=H e carbono terciário R=CH₃, C₆H₅ ou cadeia alquílica) [5].

A etapa de terminação das reações de oxidação ocorre pelo acoplamento de dois radicais livres, podendo formar produtos estáveis, como os compostos ROH e R-R, ou não estáveis, tais como os peróxidos, o que evidencia a natureza autocatalítica do processo [5,55].

A Reação 3 (Figura 9) é a etapa determinante da velocidade das reações. Na presença de oxigênio, cisão de cadeia é a reação predominante e na ausência de oxigênio, predomina a reticulação com um aumento da massa molar em função da degradação [67,68]. Durante a oxidação térmica as poliolefinas geralmente induzem a cisão da cadeia principal, enquanto que na fotodegradação ocorre aumento na quantidade de material com baixo peso molecular, aumento da área de superfície (fragilização) e aumento da hidrofília (devido a grupamentos carbonílicos) [58].

Segundo Stark & Matuana [69], durante o processo de fotodegradação do polietileno, os mecanismos de cisão de cadeia e reticulação competem entre si, ocorrendo simultaneamente. A radiação causadora da degradação dos polímeros resulta em dois principais tipos de reações: o cruzamento intercadeias e a quebra de ligações, sendo assim, para o PE, por ser obtido por processo de polimerização por adição, a cisão de cadeia implica em uma quebra de ligação C – C simples, o que causará a redução da massa molar da cadeia polimérica, enquanto que o processo de reticulação é mais comum do que a ciclização, e provocará um aumento da massa molar média do polímero [5,70].

A fase cristalina do polietileno torna-se impermeável ao oxigênio uma vez que é mais ordenada que a fase amorfa e seus domínios cristalinos impedem a difusão do oxigênio limitando a degradação química [69,71]. Sendo assim, a cisão de cadeia ocorre na fase amorfa do polímero e a reticulação induzida pela radiação UV ocorre em regiões cristalinas imperfeitas [72].

O comportamento de cristalização do PEBD depende de dois fatores: taxa de resfriamento e taxa de cristalização, podendo ser realizado a partir de um controle de transferência de calor da amostra para o meio e por orientação molecular [73]. A Figura 13 mostra o surgimento de diferentes picos nas curvas de DSC do PEBD exposto ou não ao envelhecimento acelerado que estão associados aos diferentes cristais que se formam durante o processo de degradação [66].

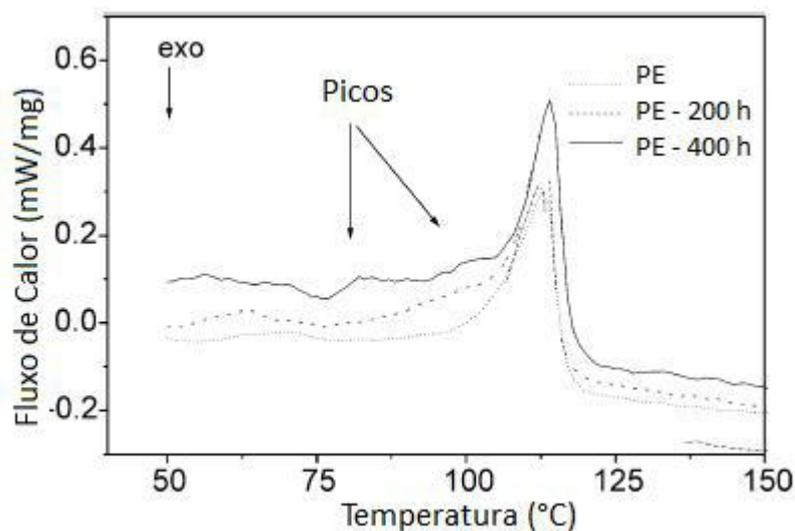


Figura 13: Termogramas de DSC para PEBD não exposto e exposto a diferentes períodos de envelhecimento [66].

Na fotodegradação, reações do tipo cisão de cadeia diminuem a massa molar do polietileno, uma vez que torna as cadeias menores, com maior mobilidade e maior facilidade de cristalização resultando em perda de brilho. Kaci *et al.* [74] e Stark & Matuana [69] sugerem que o envelhecimento do PE promove um aumento na cristalinidade o que corrobora para indicar que houve cisão de cadeia durante a exposição. Por outro lado, a reticulação de

cadeia não afeta a cristalinidade do polímero [75]. Brisssoulis *et al.* [51] destacam a relação de aumento da cristalinidade com o surgimento de grupos que contém oxigênio.

A quebra de cadeia que contém grupos carbonila se dá através dos mecanismos Norrish I e II, conforme a Figura 14. Alguns autores têm proposto que grupos carbonilas (já como sub-produtos da primeira etapa da foto-oxidação do PE) são a principal espécie responsável pelas reações de fotoiniciação do polietileno [74,75].

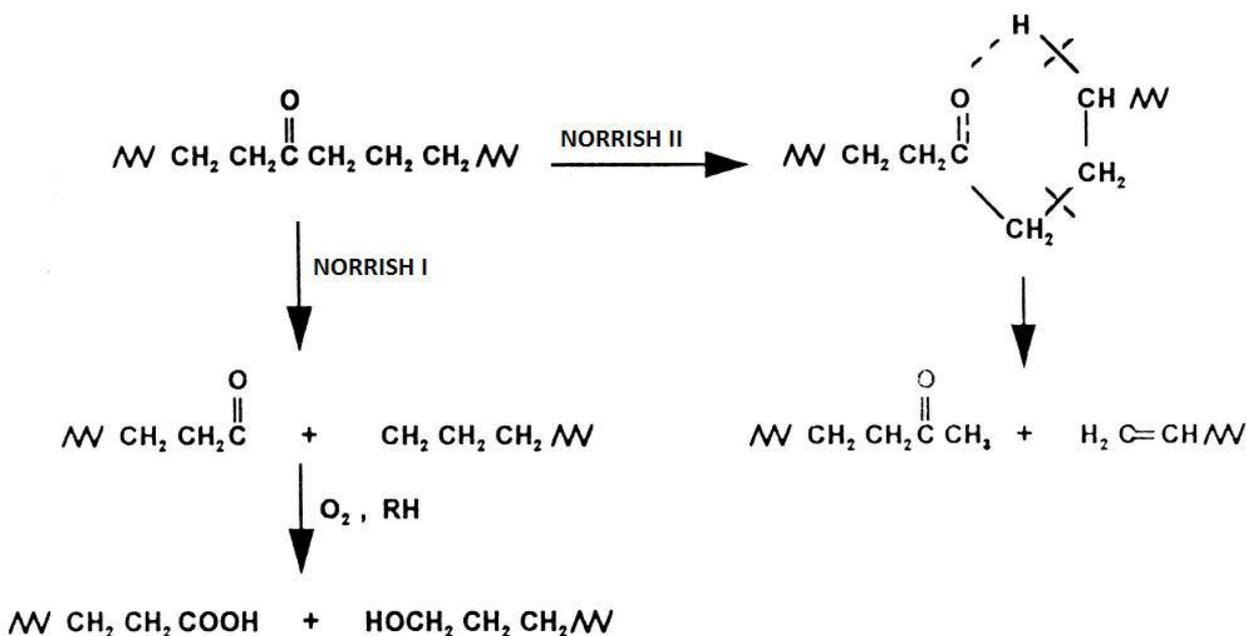


Figura 14: Mecanismo de reação do tipo Norrish I e II [76].

O mecanismo de reação do tipo Norrish I, conforme Jabarim & Lofgrem [77], tem como resultado a quebra de cadeia com cisão α , homolítica, entre a carbonila e o átomo adjacente do carbono. Como consequência, há o surgimento de um novo pico em 1740 cm^{-1} no espectro de infravermelho, evidenciando a formação de éster [78]. A reação do tipo Norrish I caracteriza-se usualmente pela formação de monóxido de carbono (CO), Figura 15. Se a degradação dos grupos carbonílicos procede de acordo com reações do tipo Norrish I, há a formação de radicais livres que atacam a poliolefina, levando à terminação via reticulação ou cisão de cadeia [75,76].

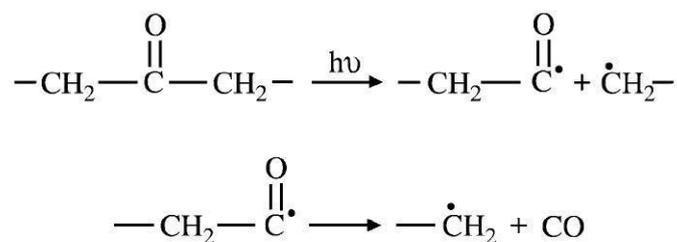


Figura 15: Reação de foto-oxidação do tipo Norrish I para o PE [75].

Outra forma de decomposição fotoquímica é a ocorrência de reação com mecanismo do tipo Norrish II (Figura 16), com cisão intramolecular, não radicalar, que ocorre pela formação de um estado de transição de seis membros; a abstração de um átomo de hidrogênio do carbono γ resulta em decomposição por cisão α , formando uma olefina e um álcool ou cetona; para polietilenos grupos carbonílicos (1715 cm^{-1}) e vinil terminal ($905 - 915\text{ cm}^{-1}$) são formados [69,78]. Há ainda a formação de um enol que gera uma metilcetona por meio de um equilíbrio cetoenólico, se a metilcetona reagir novamente através de mecanismo Norrish II outro grupamento vinil será formado [79].

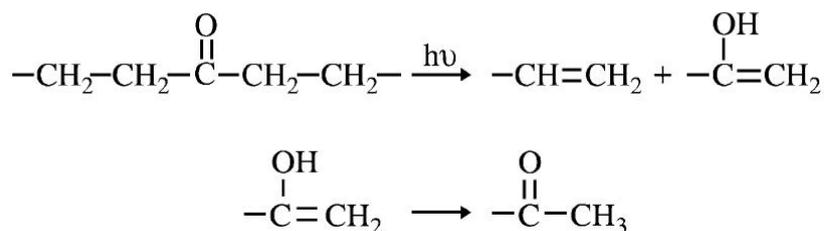


Figura 16: Mecanismo do tipo Norrish II para a fotodegradação do PE [75].

Já nas reações de fotodegradação tipo Norrish III ocorre a cisão intramolecular não radicalar da ligação C–C adjacente à carbonila, o que envolve a transferência de um átomo de hidrogênio do carbono β , e conduz à formação de uma olefina e de um grupo aldeídico. O mecanismo de reação tipo Norrish III está representado na Figura 17.

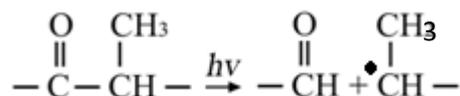


Figura 17: Mecanismo de reação de degradação do tipo Norrish III [76].

Cetonas, ácidos carboxílicos e grupos vinil terminais são os principais grupos funcionais que se formam com a fotodegradação do polietileno. Grupos carbonílicos e grupos vinil terminal podem ser uma indicação direta de mecanismos de cisão de cadeia e de reação de degradação do tipo Norrish II [80].

Os grupos carbonílicos presentes no polietileno podem sofrer degradação via mecanismos já citados como o Norrish. Por estes mecanismos podem surgir picos adicionais nos espectros de infravermelho do polietileno, como ligações duplas ($-\text{C}=\text{C}-$) que podem ser observadas em 1640 cm^{-1} , grupamentos ésteres derivados dos radicais carbonílicos com radicais alcoxi em 1740 cm^{-1} , e, cetonas em 1715 cm^{-1} , e vinil terminal ($-\text{C}=\text{CH}_2$) [81], alguns destes grupos estão apresentados na Figura 18.

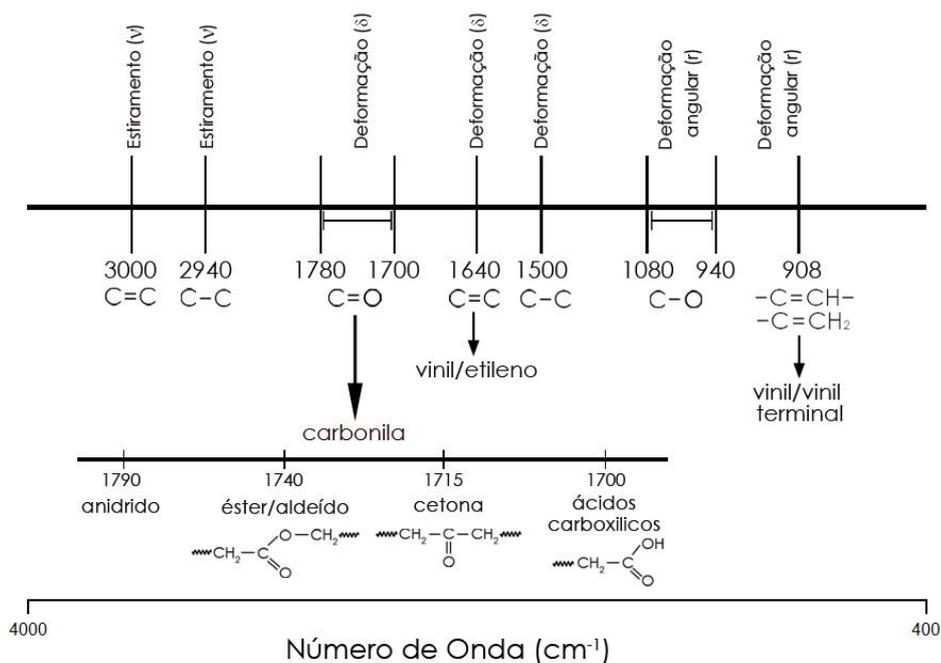


Figura 18: Principais grupamentos responsáveis pela absorção na região do Infravermelho do PE após processos de degradação [82].

Polímeros semi-cristalinos podem apresentar mudanças químicas irreversíveis em sua estrutura após foto-oxidação assim como algumas propriedades físicas de perda de brilho, rachaduras na superfície, descoloração, e mudanças na cristalinidade [84].

Devido ao fato da degradação ser um processo superficial, este pode afetar a superfície do material modificando a sua estrutura e o seu caráter hidrofílico. Filmes de PEBD assim como os demais materiais poliméricos podem apresentar comportamentos distintos quando sua superfície entra em contato com uma gota de água, ou seja, ele pode comportar-se como uma superfície hidrofílica ou hidrofóbica alterando o ângulo formado pela gota na superfície. A Figura 19 representa o ângulo de contato que se forma durante a interação entre a água e o filme (sólido), sendo o ângulo resultante da linha tangente entre o líquido e o vapor na parte inferior da gota [85].

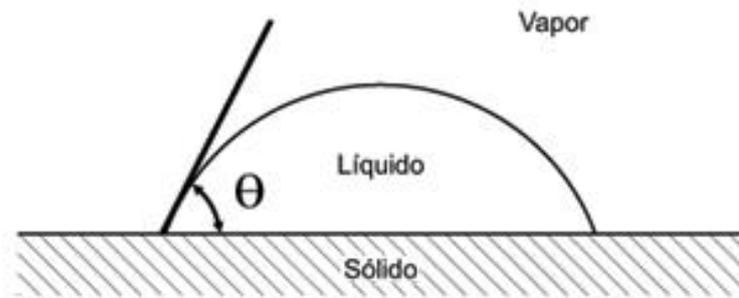


Figura 19: Ângulo de contato formado entre uma superfície sólida molhável um líquido [85].

Um material é considerado hidrofílico quando apresenta ângulo de contato menor que 90° , ou seja, sua superfície pode ser molhada pela gota devido a interação molecular, enquanto que aquelas com ângulo de contato maior que 90° são classificadas como hidrofóbicas e por isso não permitem uma molhabilidade da superfície [86,87]. Poliolefinas como o PE apresentam cadeias apolares e conseqüentemente uma superfície hidrofóbica [88]. A Figura 20 representa a variação do ângulo de contato entre diferentes superfícies.

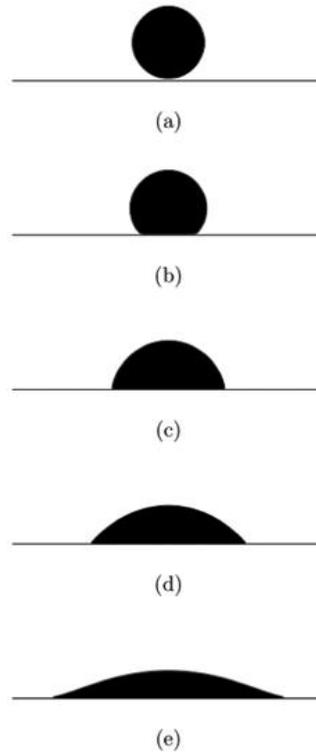


Figura 20: Variações de ângulos que uma gota pode assumir em (a) e (b) superfície hidrofóbica, de (c) a (e) superfície hidrofílica [85].

O ângulo de contato da gota de água diminui com o aumento da formação de grupos hidrofílicos, o que por sua vez provoca o aumento da cristalinidade [51,87]. O aumento das forças de adesão pode levar a uma diminuição do ângulo de contato entre o líquido e o sólido até atingir o ponto de equilíbrio [85].

Gotoh *et al.* em seus trabalhos sobre molhabilidade em PE obtiveram resultados de ângulo de contato para filmes de PE não exposto ao UV que variaram de $102,8^\circ$ à $90,5^\circ$ em um período de 1200 segundos [89]. Enquanto que Kim *et al.* obteve um valor de 85° para filmes de polietileno de baixa densidade com 0,5 mm de espessura [90]. Matsunaga & Whitney verificaram a diminuição do ângulo de contato em amostras de PEBD tratadas com UV, provocando um aumento na molhabilidade da superfície polimérica [91].

3.2.1 Envelhecimento acelerado

Testes de envelhecimento acelerado e natural do PEBD são comumente utilizados para auxiliar no estudo do tempo de vida do material. O estudo de envelhecimento acelerado é de grande importância para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e de aditivos que possam fornecer ao polímero um tempo de vida útil mais prolongado, assim como a eficiência e comparação de formulações de determinados componentes do material [5,50,51].

Alguns autores como Delprat & Gardette evidenciaram que o envelhecimento acelerado sob condições controladas podem prever a vida útil de um material polimérico por extrapolação. Fatores como, difusão, permeabilidade, pressão e taxa de consumo de oxigênio; espessura do material; e, presença de aditivos, devem ser levados em conta [92].

A diversidade de foto-estabilizantes que existe hoje no mercado aliado com as mais diversas aplicações dos polímeros necessita ser testado para que se obtenha melhores resultados de combinações e formulações, sendo para isto, segundo De Paoli [5], a técnica de envelhecimento acelerado uma ótima alternativa para obtenção de resultados em um período de tempo mais curto.

Os tipos de lâmpadas utilizadas em câmaras de envelhecimento acelerado determinam a irradiância espectral e, conseqüentemente, o comprimento de onda das radiações que atingem as amostras [74]. Algumas câmaras trabalham com ciclos de condensação e irradiância, a umidade provoca a tensão mecânica pelo inchamento e contração do material, causados pela flutuação do conteúdo de água, o que colabora na degradação do polímero; e participa nas reações do polímero, como hidrólise da cadeia formando radicais hidroxila e peroxila. A temperatura também é importante neste processo, pois um aumento de cerca de 10°C provoca um aumento na velocidade das reações na ordem de dois [93]. Para polímeros

parcialmente cristalinos ou amorfos, a temperatura de transição vítrea é muito importante na mobilidade das cadeias e difusão do oxigênio.

A radiação UVB, presente em alguns tipos de câmara de envelhecimento UV, altera negativamente as propriedades mecânicas dos polímeros, com conseqüente redução de suas vidas úteis, causando a degradação com cisão de cadeias por formação de radicais livres [94].

3.3. FOTOESTABILIZAÇÃO

De acordo com De Paoli [5], a palavra estabilizante pode ser conceituada como sendo aditivos que são utilizados para inibir processos de degradação em polímeros que possam ser causados por qualquer tipo de iniciação, porém quando se trata de uma degradação via radiação luminosa, chamamos estes aditivos de fotoestabilizantes.

A necessidade de proteção aos polímeros para evitar a sua degradação traz ao mercado à inserção de aditivos fotoestabilizantes que previnem o “envelhecimento” ou então retardam o processo de degradação, absorvendo a luz. Tais aditivos atuam desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo sua propagação [56].

Os aditivos podem ser incorporados aos polímeros durante o processo de fabricação destes com a finalidade de se obter uma melhor homogeneização do material e uniformidade das propriedades [95]. Dentre os requisitos mais importantes que um aditivo deve contemplar está a efetividade para o objetivo proposto, ser economicamente viável, não volatilizar, não apresentar risco a saúde do consumidor, não deve sofrer migração, e possuir estabilidade ao ultravioleta permanecendo ativo na massa polimérica o maior tempo possível, sendo que para isto, tem que ser estável por si mesmo [5,96].

3.3.1 Tipos de fotoestabilizantes

Segundo Coltro [13], existem algumas categorias de aditivos para a fotoestabilização classificadas de acordo com o seu mecanismo de ação, entre eles pode-se destacar: os absorvedores de UV (AUV) e as aminas estericamente impedidas (HALS).

3.3.1.1 Absorvedores de UV

Este tipo de aditivo atua na absorção da radiação UV proveniente da energia luminosa dissipando-a na forma de energia térmica, através de reações químicas, prevenindo a formação de radicais livres e atuando na fase inicial do processo de degradação [5,13]. Ainda, segundo Alves [97] este tipo de fotoestabilizante é específico para retardar as reações químicas que iniciam devido a incidência de radiação UV na superfície do polímero.

Absorvedores de UV estão entre os fotoestabilizantes primeiramente utilizados em poliolefinas. Entre os principais absorvedores de UV pode-se citar os que pertencem a classe dos hidroxibenzofenonas, hidroxifenilhidrazinas e os hidroxifenilbenzotriazóis [64]. A Figura 21 apresenta a estrutura de um absorvedor UV. Estes compostos têm a capacidade de dissipar a energia que foi absorvida por meio de um mecanismo de rearranjo reversível de um anel que possui ligações intramoleculares do tipo pontes de hidrogênio e regenerar o estado fundamental da molécula do absorvedor fazendo com que muito menos energia chegue no produto [5,97,98].

A principal desvantagem dos absorvedores de UV está na necessidade de uma dada profundidade de absorção, como a espessura do filme, para uma boa proteção poder ser conferida ao polímero. Estas substâncias precisam ser altamente estáveis para que não sejam consumidas tão rapidamente em reações secundárias que não as de estabilização [65,99].

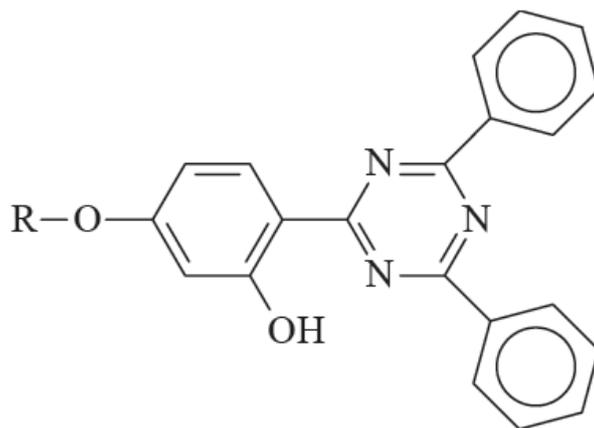


Figura 21: Estrutura do absorvedor de UV do tipo hidroxifenilhidrazina [5].

Absorvedores de UV do tipo hidroxifeniltriazina, como por exemplo o Tinuvin 1577 FF da BASF (AUV), são bastante utilizados em poliolefinas por ter um coeficiente de extinção mais alto do que a maioria de outros absorvedores a base de benzofenonas, o que o torna mais eficiente [5,65] Além de absorver fortemente na faixa de 250 a 350 nm, reage no estado excitado e decai para o estado fundamental sem emitir energia ou formar produtos que possam interagir com o polímero. A estrutura do Tinuvin 1577 está representada na Figura 22.

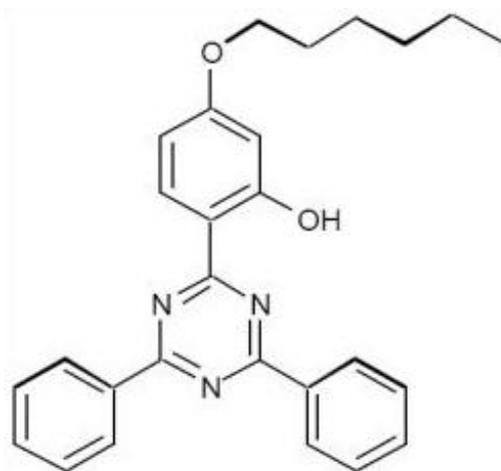


Figura 22: Fórmula estrutural do absorvedor UV Tinuvin 1577 FF.

O mecanismo proposto para hidroxifeniltriazinas está apresentado na Figura 23. A reação é baseada em um equilíbrio tautomérico de transferência de prótons entre uma cetona e um enol sob a absorção de luz UV [100].

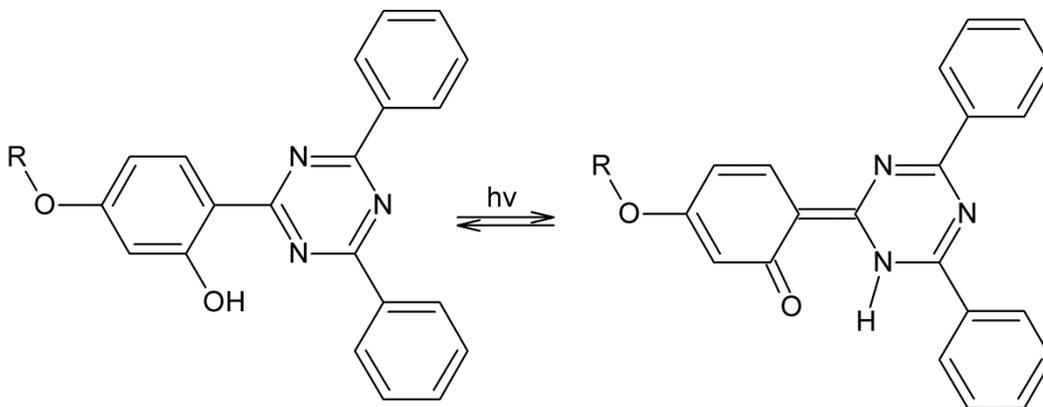


Figura 23: Mecanismo de ação para absorvedores UV do tipo hidroxifeniltriazinas. *R = C₆H₁₃ para o Tinuvin 1577 [5].

Hoekstra *et al.* [101] estudaram o comportamento do polietileno aditivado com absorvedor UV exposto ao envelhecimento artificial UV por determinado período por meio da técnica de espectroscopia de UV-Visível e observaram que, de acordo com o tempo de exposição dos filmes o pico de absorção máxima correspondente ao estabilizador UV diminuiu a intensidade linearmente em 56 dias de exposição, Figura 24, o que sugere que o aditivo foi consumido por mecanismos de foto-oxidação seguindo para uma reação de ordem zero.

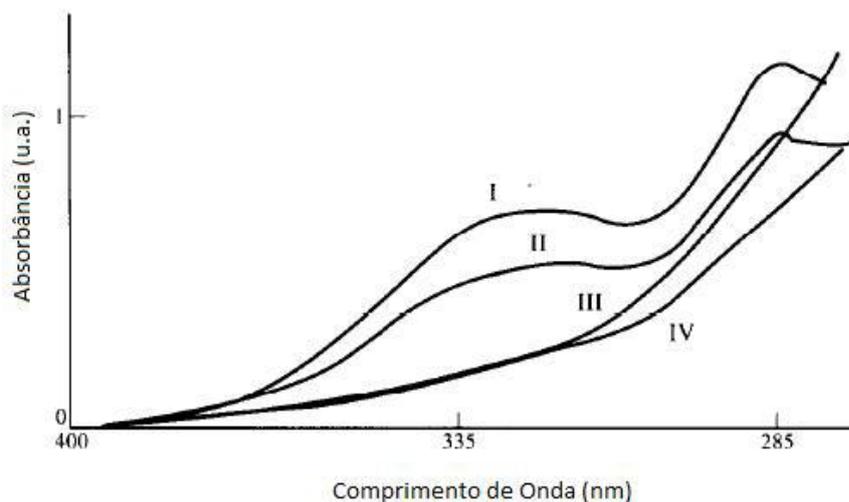


Figura 24: Espectro de UV-Vis para o PE em diferentes tempos de exposição (I, 0 dias; II, 14 dias; III, 28 dias; IV, 56 dias) [101].

A diminuição da concentração do aditivo foi observada por autores, como Pickett [102], que atribuiu ao fato da adição do absorvedor UV ser realizada dentro da massa do polímero e não como superfície, pois isto não impede a penetração da luz, ficando limitada a espessura do filme para poder atuar. Maria *et al.* [103] observaram que a radiação UV diminui claramente a concentração do aditivo no polietileno cujo lado foi exposto a tal radiação em uma intensidade muito maior que a do lado não exposto, encontrando o mesmo comportamento para o polietileno exposto à umidade.

3.3.1.2 HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*)

HALS significa estabilizantes de luz do tipo aminas impedidas, ou seja, os grupamentos NH estão impedidos estericamente pelos quatro radicais metilas nos carbonos adjacentes, Figura 25. Conforme Rabello [63], os HALS são considerados também antioxidantes primários, derivados do 2,2,6,6-tetrametil piperidina e são estabilizadores eficientes contra a luz e radiação [104].

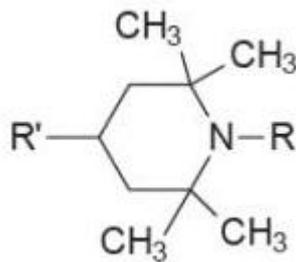


Figura 25: Estrutura geral dos HALS.

A proteção ao polímero é conferida pela inibição de radicais livres formados pelas reações térmicas e/ou oxidativas, e a espécie ativa é regenerada ao final de cada ciclo da reação [105]. Devido a sua alta eficiência são bastante utilizados em poliolefinas e tem sido utilizados largamente nas indústrias, pois ajudam a manter o brilho e flexibilidade por consumir os radicais peroxilas [5,58].

Sua ação pode ser explicada através de mais do que um mecanismo [14,63,100], porém acredita-se que este tipo de fotoestabilizante age por supressão de radicais livres, em que, a nitroxila é formada pela ação da luz na presença de oxigênio e é regenerada pela reação do produto final com radicais peroxila, conforme o mecanismo a seguir sugerido por Kurumada *et al.* [14], conforme Figura 26:

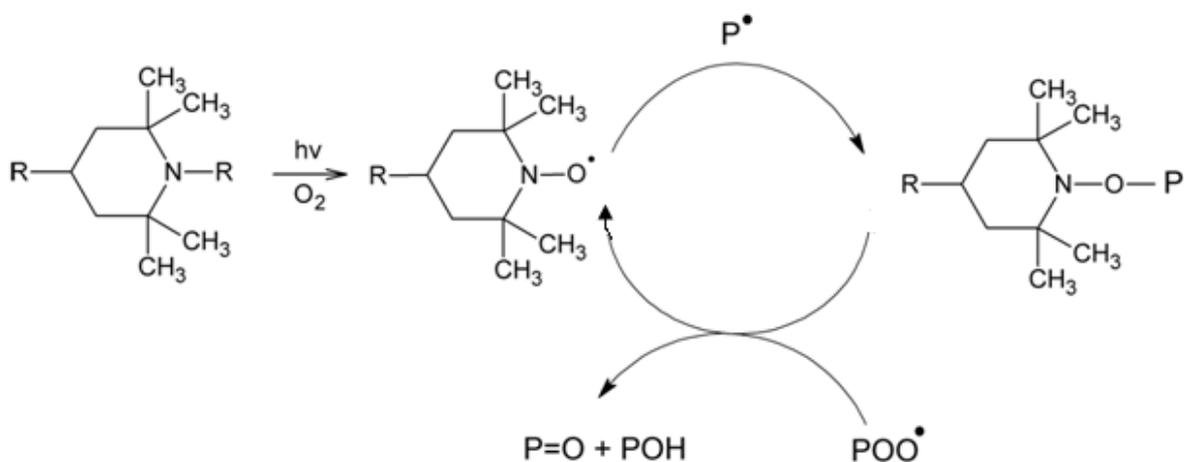


Figura 26: Mecanismo proposto para a ação de HALS [14].

Avaliando os HALS, estes se apresentam muito eficientes na estabilização da luz ultravioleta e em relação ao seu modo de ação na transformação dos seus produtos, além de poderem atuar também como estabilizantes térmicos [63]. As espécies que estão envolvidas no mecanismo de ação são os radicais nitroxilas, os quais agem aprisionando radicais alquil para então formar alqui hidroxilaminas e/ou hidroxilaminas. Os grupamentos $\text{NO}\cdot$ são os mais reativos com os radicais livres então formados, os produtos destas reações também atuam como antioxidantes primários. Toda esta alta eficiência dos HALS pode ser atribuída a regeneração dos radicais nitroxilas e remoção (agem desativando) dos hidroperóxidos formados durante o processo [106].

A maioria dos HALS são moléculas de alta massa molar e consequentemente baixo coeficiente de difusão dentro da matriz polimérica, por este motivo são mais indicadas para materiais de baixa espessura, como os filmes. HALS do tipo oligoméricos podem ser utilizados em poliolefinas, como por exemplo, o Chimassorb 2020 e o Chimassorb 944 (BASF, ambos), pois possuem mobilidade limitada conferida no polímero e suas perdas são mínimas [105]. Embora, estes estabilizantes atuem interceptando os eventos e produtos da fotólise que resultam da cisão de cadeias, o polímero ainda pode degradar [56].

As Figuras 27 e 28 apresentam a estrutura de dois HALS de estrutura oligomérica.

Estudos voltados à perda deste aditivo em filmes de PEBD expostos ou não a diferentes formas de envelhecimento foram relatados por Haider & Karlsson [58], os quais atribuíram esta perda ao ataque a cadeia de radicais peroxi e hidroperóxidos induzindo a cisão de cadeias destes estabilizadores oligoméricos com uma subsequente difusão e volatilização de fragmentos do aditivo.

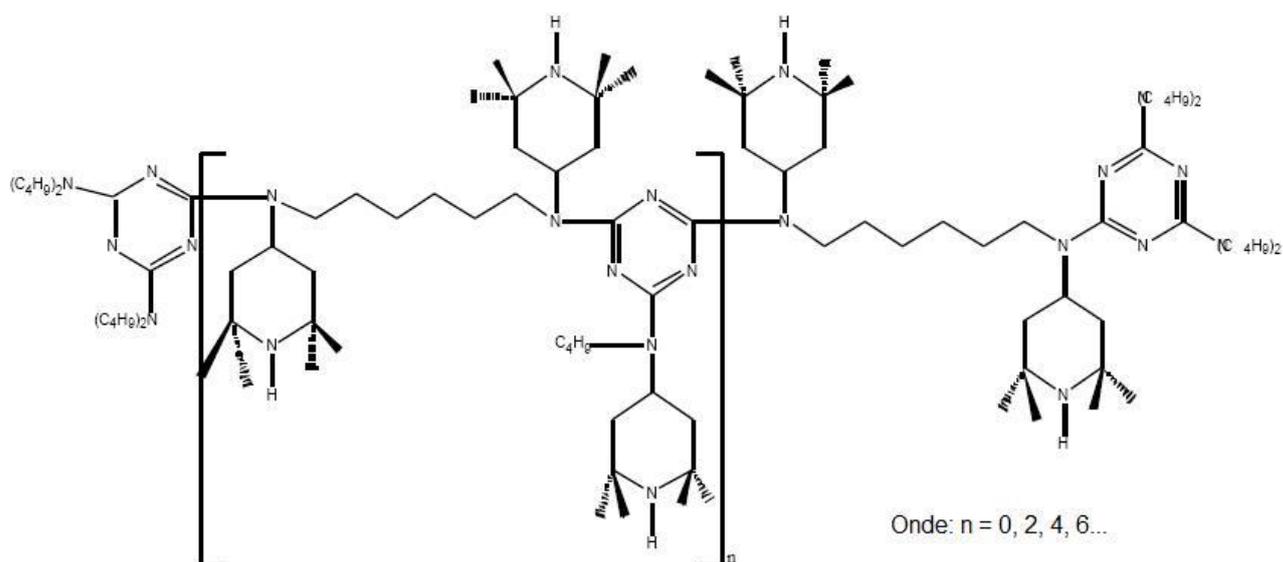


Figura 27: Estrutura do Chimassorb 2020.

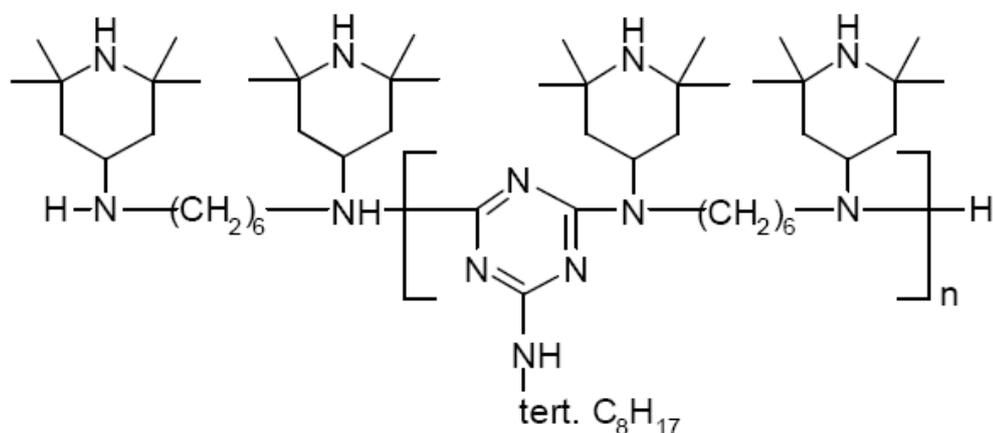


Figura 28: Estrutura do HALS Chimassorb 944.

Kaci *et al.* [74] e Bortolus *et al.* [107] estudaram a fotodegradação de filmes de PEBD com e sem a adição de fotoestabilizantes, do tipo HALS, e atribuíram ao HALS a diminuição de processos oxidativos relativos à formação de grupos cetônicos e vinílicos por meio de reações do tipo Norrish II, e estabeleceram uma relação linear entre a formação de grupos carbonílicos e vinílicos.

Os anéis piperidínicos impedidos e os produtos formados de suas reações fotoquímicas com radicais e/ou espécies moleculares presentes na poliolefina durante a exposição,

desativam eficientemente os estados excitados singlete e triplete dos grupos carbonílicos, principalmente os de cetonas. Bigger & Delatycki atribuem o mecanismo de fotoproteção dos HALS às suas habilidades de prevenir os processos do tipo Norrish I e II na conversão de espécies carbonilas α , β -insaturados em espécies β , γ -insaturados [108].

3.3.2. Ação dos fotoestabilizantes

A degradação do PEBD, mesmo com a adição de fotoestabilizantes, é esperada nas imperfeições das regiões cristalinas do polímero menos protegidas causando reticulação entre as cadeias. Os pontos não protegidos na região amorfa, devido a não homogeneização da distribuição dos estabilizadores na matriz, são atacados pela radiação UVB através de quebra de cadeias [109]. Desta forma, a fotoestabilidade dos polímeros depende significativamente do uso de absorvedores UV para minimizar a formação de radicais livres intermediários [110].

Para qualquer um destes fotoestabilizantes, o aditivo age retardando o processo de degradação, mas não o eliminando, e o mecanismo de ação deles envolve desativação de radicais livres ou decomposição de hidroperóxidos. Segundo De Paoli [5], os aditivos mais eficientes são aqueles que podem se auto-regenerar em um ciclo catalítico. Além de atuarem como supressores de estados excitados, a maioria destas moléculas desativa grupos carbonila excitados ligados à cadeia polimérica.

O estabilizante pode ser consumido durante o tempo de uso do polímero (via reação química) e/ou pode ocorrer a sua perda física dependendo da sua natureza química, da natureza e geometria do polímero, da solubilidade do aditivo no polímero, do ambiente no qual está inserido e devido à difusão do aditivo para a superfície do polímero durante a exposição e sua evaporação. O consumo e a perda dos estabilizadores fazem com que o polímero sofra um envelhecimento mais acelerado do que um processo de termo-oxidação ou

foto-oxidação [58,64,98,99,111]. Por meio da copolimerização do estabilizador de UV com a cadeia do polímero é possível alcançar uma redução significativa na extratibilidade, volatilidade e na migração do estabilizador de UV [10].

Para Konstantinova [112] aditivos estabilizantes de radiação ultravioleta que possam ser copolimerizados evitam problemas com volatilidade, incompatibilidade e migração do estabilizante para a superfície por causa das ligações covalentes. A utilização de fotoestabilizantes depende da compatibilidade com o polímero, formação de cor, fotodecomposição ou fotoestabilidade do estabilizante, difusão pela matriz e a absorção ou não deste pelas cargas do polímero.

Mudanças na estrutura química de filmes de PEBD contendo HALS e expostos ao ar e luz solar foram relatados por Haider & Karlsson [58] por DSC, como por exemplo, aumento na cristalinidade e na temperatura de fusão do PEBD. Filmes de PEBD contendo 900 ppm de HALS₂ não envelhecido apresentaram baixos índices de cristalinidade, 31,00% enquanto que filmes envelhecidos ao ar por um período de 4 anos apresentaram um pequeno aumento na cristalinidade para 31,91%. Além disso, o ponto de fusão destas amostras apresentou aumento de 108,85°C para 111,70°C, respectivamente. Estes fatos foram atribuídos a uma possível ampliação das interações intermoleculares da matriz polimérica causadas por interações de hidrogênio e do tipo dipolo-dipolo que permitem um aumento no ponto de fusão.

Khraishi & Robaidi [109] obtiveram redução na temperatura de fusão e, conseqüentemente, na cristalinidade do PEBD fotoestabilizado com absorvedor UV exposto ao envelhecimento natural ao incluir o aditivo no polímero. Isto é atribuído a tendência das partículas do fotoestabilizante se acumularem na região amorfa do polímero ocasionando uma maior proteção contra a fotodegradação. Altas concentrações de estabilizadores UV tendem a apresentarem menor cristalinidade, pois as partículas dos aditivos interferem no processo de ordenação do polímero.

3.3.3 Combinação entre *Absorvedor UV + HALS*

Para melhorar a fotoestabilidade de uma grande variedade de polímeros tem-se utilizado largamente uma combinação de dois ou mais estabilizadores de luz, visando obter um efeito sinérgico [63]. De Paoli [5] e Ávar [113] citam que para um bom resultado o ideal é a utilização em conjunto de um HALS e de um absorvedor de UV para aumentar a durabilidade do polímero e para proteção que este polímero concede a algum outro produto. Basfar *et al.* [114] citam que a combinação de absorvedor UV com HALS reforça a fotoestabilidade do PEBD.

Jia *et al.* [104] em seus estudos de interação entre UVA e HALS em poliolefinas encontraram valores de índice de carbonila aproximadamente 25% menores para os filmes com combinação de ambos aditivos do que nos filmes com a presença de um único aditivo fotoestabilizante.

Nem sempre a combinação de HALS com absorvedor UV tem um efeito positivo na fotoestabilização. Jia *et al.* [104] estudaram o efeito sinérgico entre HALS, absorvedor UV e PEAD, no qual não houve sinergismo entre o grupamento N-CH₃ do HALS polimérico e a triazina do absorvedor UV, porém o grupamento N-H do HALS polimérico interagiu com o absorvedor UV dando sinergismo e antagonismo dependendo da porcentagem de cada aditivo. Níveis de 0,2 % (m/m) de estabilizante já evidenciaram um forte sinergismo com HALS monomérica.

A concentração ideal para a utilização de estabilizantes na matriz polimérica vai depender do polímero utilizado, do processamento, da aplicação, do estabilizante e do efeito desejado. Concentrações altas podem levar a formação de produtos que também atuam como pró-degradantes, ou seja, há uma concentração limiar acima da qual o efeito é constante ou pode ser revertido. A Figura 29 apresenta esquematicamente a ação do estabilizante em função da concentração.

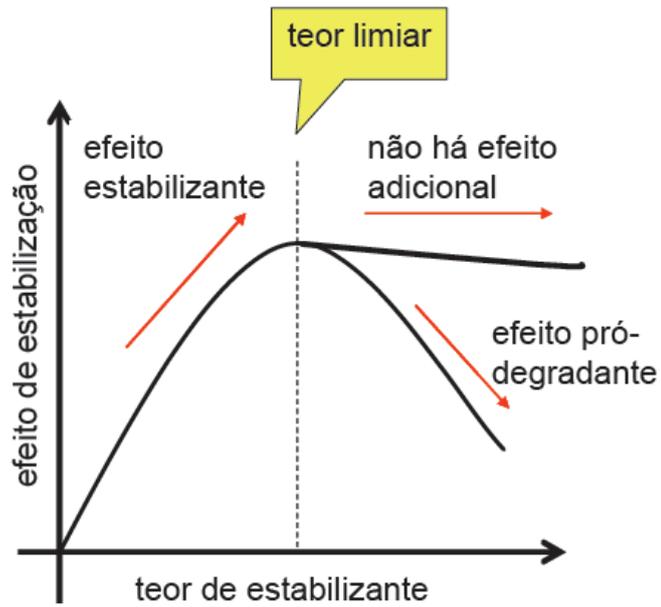


Figura 29: Variância da ação do estabilizante em função da concentração [5].

Em poliolefinas como o PEBD e PP a quantidade de HALS utilizada pode ser tão alta quanto 3% (m/m) enquanto que nos demais termoplásticos a quantidade não excede 0,5% (m/m) [105].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos de preparo dos filmes de PEBD com e sem fotoestabilizantes e a exposição ao envelhecimento acelerado UVB. Posteriormente, os filmes foram caracterizados por análises químicas, físicas e térmicas de acordo com as condições descritas a seguir a fim de avaliar o processo de degradação do polímero e/ou proteção do espumante.

4.1. MATERIAIS

- Polietileno de baixa densidade, EB-853/72 da marca Braskem, com índice de fluidez de 2,7 g.10 min⁻¹.

- Solução etanol/ácido clorídrico, na proporção de 70:30:1 (água destilada, etanol (99,9%), ácido clorídrico PA 37%) respectivamente, da marca Merck.

- Espumante rose, marca Poética, fornecido pela Vinícola Salton (Safra/Ano 2008).

A marca e características dos aditivos deste estudo encontram-se apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Aditivos utilizados na composição dos filmes de PEBD

Código	Nome químico	Marca comercial	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Ponto de Fusão (°C)
AUV*	2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]-fenol	Tinuvin 1577 (BASF)	416	149
HALS ₁ **	1,6-hexanodiamina, polímero N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) com 2,3,6-tricloro-1,3,5-triazine, produtos da reação com, N-butil-1-butanamina e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina	Chimassorb 2020 (BASF)	3500-3900	130-136
HALS ₂ ***	Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-diyl]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imina]-hexametileno-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imina]]	Chimassorb 944 (BASF)	2000-3100	100-130

* [115]; **[116], ***[117]

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Preparação dos filmes de PEBD com e sem aditivos

Os filmes de PEBD foram preparados em extrusora monorosca da marca Seibt, modelo: ES35F-R, diâmetro da rosca de 35 mm, relação diâmetro/comprimento (L/D) igual a 32, a velocidade da monorosca foi de 43 rpm; diâmetro matriz: 40 mm; abertura (lábio matriz): 0,75 mm, com perfil de temperatura de processamento de: 110, 150, 150, 150 e 160°C. Para cada formulação extrusada foi utilizado 2 kg de material, sendo que cada pré-mistura foi preparada manualmente antes de alimentar o equipamento. A Figura 30 ilustra o processamento dos filmes.



Figura 30: Extrusão a sopro dos filmes de PEBD.

Os filmes foram processados por extrusão a sopro tendo sua espessura monitorada durante a extrusão para obter filmes com espessura de 20 μm e aditivados com fotoestabilizantes pertencentes às classes de HALS e absorvedor UV com diferentes concentrações, conforme a Tabela 4. Foi mantida a concentração do HALS em cada formulação variando a quantidade de absorvedor UV.

Tabela 4: Composição e codificação das amostras do estudo

Amostra	Descrição
PEBD	PEBD sem fotoestabilizante
PEAH ₁ -1	PEBD com 0,5% de absorvedor UV e 0,75% de HALS ₁
PEAH ₁ -2	PEBD com 1,0% de absorvedor UV e 0,75% de HALS ₁
PEAH ₁ -3	PEBD com 1,5% de absorvedor UV e 0,75% de HALS ₁
PEAH ₂ -4	PEBD com 0,5% de absorvedor UV e 0,5% de HALS ₂
PEAH ₂ -5	PEBD com 1,0% de absorvedor UV e 0,5% de HALS ₂
PEAH ₂ -6	PEBD com 1,5% de absorvedor UV e 0,5% de HALS ₂
PEA	PEBD com 0,8% de absorvedor UV
PEH ₁	PEBD com 0,75% de HALS ₁
PEH ₂	PEBD com 0,5% de HALS ₂
E-PE	Espumante protegido pelo filme de PEBD
E-PEAH ₁ -1	Espumante protegido pelo filme de PEBD com 0,5% de absorvedor UV e 0,75% de HALS ₁
E-PEAH ₁ -2	Espumante protegido pelo filme de PEBD com 1,0% de absorvedor UV e 0,75% de HALS ₁
E-PEAH ₁ -3	Espumante protegido pelo filme de PEBD com 1,5% de absorvedor UV e 0,75% de HALS ₁
E-PEAH ₂ -4	Espumante protegido pelo filme de PEBD com 0,5% de absorvedor UV e 0,5% de HALS ₂
E-PEAH ₂ -5	Espumante protegido pelo filme de PEBD com 1,0% de absorvedor UV e 0,5% de HALS ₂
E-PEAH ₂ -6	Espumante protegido pelo filme de PEBD com 1,5% de absorvedor UV e 0,5% de HALS ₂
E-PEA	Espumante protegido pelo filme de PEBD com 0,8% de absorvedor UV
E-PEH ₁	Espumante protegido pelo filme de PEBD com 0,75% de HALS ₁
E-PEH ₂	Espumante protegido pelo filme de PEBD com 0,5% de HALS ₂

* Cada amostra foi exposta ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB, em triplicata, por 72, 168, 264, 360 e 912 h, e codificadas com o tempo de horas em exposição nas figuras (ex. PEBD – 72 h)

As concentrações utilizadas dos fotoestabilizantes foram especificadas pelo fornecedor dos aditivos, o qual sugere um intervalo de concentração de acordo com a utilização do filme. Para o absorvedor UV o intervalo a ser utilizado é de 0,1 a 8,0% (m/m); HALS₁ o intervalo sugerido pelo fornecedor para filmes de PEBD entre 0,1 a 0,6% (m/m); e para o HALS₂ para uso em filmes de PEBD o intervalo compreende 0,1 a 1,0% (m/m), sendo este permitido para o uso em materiais que tenham contato direto com alimentos [115-117]. Coulier *et al.* [105] sugerem a utilização de HALS em uma concentração de 3% (m/m) em poliolefinas, enquanto que Pas *et al.* [56] citam um intervalo de 0,1 a 1,0% (m/m) também para poliolefinas.

4.2.2. Preparação das amostras para o teste de envelhecimento acelerado em câmara de UVB

Os tubos de ensaio de vidro alcalino, de diâmetro igual a 1,5 cm e com tampas de baquelite, contendo 30 mL de espuma rose foram envolvidos pelos filmes com e sem aditivos conforme a Figura 31. Cada amostra foi ensaiada em triplicata e dispostas em um suporte de tubos de ensaio na parte central da câmara de envelhecimento UVB.



Figura 31: Foto do tubo com espuma envolvido com filme de PEBD aditivado.

A degradação dos filmes de PEBD que envolvem o tubo de espuma rose foi realizada por meio de um processo de envelhecimento acelerado em câmara de UVB com comprimento de onda de 313 nm, da marca Comexim Matérias Primas Ind. Com. Ltda.. Este equipamento intercala sessões de exposição à atmosfera de condensação a 40 °C e radiação UVB a 60 °C, a cada 4 horas, finalizando o ciclo a cada 8 horas. Na câmara foram utilizadas 8 lâmpadas fluorescentes com vapor de mercúrio, modelo UVBTL 40W/12, da marca Philips. As amostras foram dispostas na câmara de UVB, buscando melhorar a área de contato dos polímeros com as condições de atmosfera do ensaio.

As amostras foram retiradas após 72, 168, 264, 360 e 912 horas de exposição para que fosse realizada a sua caracterização da fotodegradação promovida. De acordo com o manual do equipamento (Anexo 1) da câmara de envelhecimento UVB utilizada, 240 horas de exposição do PEBD a radiação UVB corresponde a 06 meses de exposição ao intemperismo.

4.2.3. Técnicas de caracterização dos filmes de PEBD

Na Figura 32 está apresentado o fluxograma das técnicas utilizadas para a caracterização do PEBD com e sem aditivos, antes e após a exposição em câmara de envelhecimento acelerado por UVB.

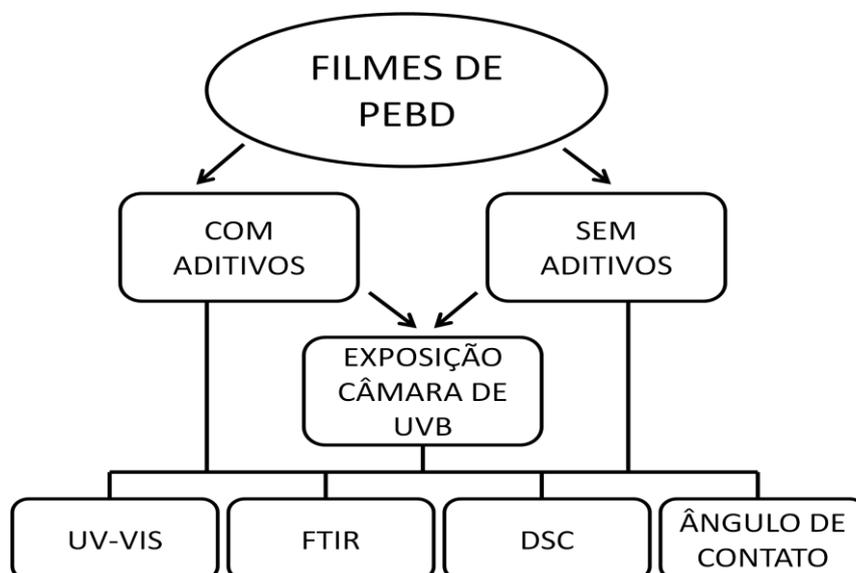


Figura 32: Fluxograma das etapas de caracterização dos filmes antes e após a exposição, para filmes de PEBD com e sem aditivos.

Os filmes de PEBD foram submetidos ao ensaio de fotodegradação, e os resultados da degradação fotoquímica foram avaliados nas propriedades químicas, físicas e térmica, antes e após a exposição.

4.2.3.1. Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Esta técnica pode ser utilizada para a detecção de espécies formadas durante o período de exposição e que absorvem nesta faixa de comprimento de onda, principalmente em relação à formação de cor, grupos carbonilas, anéis aromáticos ou duplas ligação C=C. A comparação de espectros pode dar noções da quantidade de aditivos presente no polímero, além de indicar a extensão do processo de degradação. Porém cabe ressaltar que para a utilização desta técnica é necessário filmes finos e transparentes [5], a espectroscopia UV-Vis viabiliza a

detecção de níveis de aditivos em uma faixa de concentração de 0,002 a 1,0% no polietileno [118].

Neste sentido, para a caracterização dos filmes de PEBD aditivados com absorvedor UV e HALS utilizou-se um espectrofotômetro UV/Vis modelo DU-530 Marca Beckman. As leituras foram realizadas com uma resolução de 5 nm, no intervalo de comprimento de onda entre 400 e 200 nm, pelo modo de *scanning*.

Foi realizada uma leitura no intervalo de comprimento de onda de 200 à 700 nm para uma amostra da garrafa de vidro incolor do espumante rose a fim de verificar a transmitância de luz que esta permite passar e entrar em contato com a bebida.

4.2.3.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises estruturais foram realizadas em um espectrofotômetro da Thermo Scientific Nicolet™, modelo IS™10, no modo FTIR, na forma de filmes por transmissão para os filmes processados, e na forma de pastilhas de KBr para os aditivos puros. Os espectros foram tomados como uma média de 32 varreduras com 4 cm⁻¹ de resolução, no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹.

Para os filmes que foram expostos na câmara de envelhecimento UV procedeu-se a análise por FTIR logo que as amostras foram retiradas da câmara de envelhecimento para uma obtenção mais fiel dos possíveis grupamentos formados durante a exposição.

O índice de carbonila foi determinado levando em consideração as bandas correspondentes a ácidos (1712 cm⁻¹), cetonas (1723 cm⁻¹), aldeídos (1730 cm⁻¹) e lactonas (1780 cm⁻¹) [66,68,119], pois há uma sobreposição destas bandas, e a partir dessa absorção é possível calcular o nível de oxidação do material através do índice de carbonila (IC) conforme equação (1):

$$IC = \frac{A_1}{A_2} \quad (1)$$

sendo: A_1 é área de absorção da banda entre 1700 e 1780 cm^{-1} , referente aos picos dos grupos carbonílicos [119], e A_2 é a área da banda em 1463 cm^{-1} , considerada uma das bandas características do polietileno que não sofre alteração [66,77,81].

O índice de vinil terminal (IV) pode ser calculado conforme equação (2):

$$IV = \frac{A_3}{A_2} \quad (2)$$

sendo: A_3 é a área de absorção da banda em 908 cm^{-1} [64], e A_2 é área da banda em 1463 cm^{-1} , correspondente ao polietileno [66,77,81].

O consumo dos aditivos durante o período de exposição em câmara de envelhecimento UVB pode ser calculado através do Índice de aditivo (ID) presente nos filmes aditivados através da razão entre área da banda de absorção na região de 1534 cm^{-1} relativo aos aditivos (A_4), e a área da banda de 1463 cm^{-1} (A_2) relativo ao polietileno.

$$ID = \frac{A_4}{A_2} \quad (3)$$

4.2.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas das amostras, antes e após a exposição, foram avaliadas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a determinação de parâmetros como grau de cristalinidade (X_c) e a temperatura de fusão cristalina (T_m) do polímero.

Esta técnica fornece a quantidade de calor absorvido ou liberado por um material durante o seu processo de aquecimento e resfriamento como função do tempo, e como consequência disto é possível calcular o grau de cristalinidade em uma amostra a partir do

calor de fusão assim como os diferentes tipos de cristalitos através da área sob os picos endo e exotérmicos ou, então, pelo surgimento de novos ombros em picos que já existiam. As análises de DSC podem ainda fornecer dados relativos ao início das reações de degradação e a quantidade de calor liberado durante a reação de degradação, uma vez que, as reações de degradação geralmente são exotérmicas [5,66].

Para a realização das análises de DSC foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de -20 até 200°C (primeira corrida), mantido por 1 minuto nesta temperatura, posteriormente resfriadas a -20°C (isoterma de 1 minuto) e reaquecidas até 200°C (segunda corrida). As amostras para o ensaio de DSC foram retiradas, na forma de lâminas de aproximadamente 10 mg de amostra do filme, de diferentes porções dos filmes.

O grau de cristalinidade das amostras, antes e após a exposição, foi calculado de acordo com a Equação (4):

$$X_c = \frac{\Delta H_{f(\text{polímero})}}{\Delta H_{f()}^{\circ}} \times 100 \quad (4)$$

sendo X_c é o grau de cristalinidade do polímero, ΔH_f é a entalpia de fusão do polímero, em J.g⁻¹ lido no termograma; o valor de ΔH_f° foi determinado usando a entalpia de fusão para o polietileno hipoteticamente 100% cristalino $\Delta H_f^{\circ} = 289 \text{ J.g}^{-1}$ [90].

O grau de cristalinidade das amostras foi determinado com base no pico de fusão do primeiro aquecimento no DSC, porque esse evento térmico está associado à cristalinidade dos polímeros, sem alterações da história térmica.

4.2.3.4. Ângulo de contato com água (WCA)

Medidas de ângulo de contato foram realizadas a temperatura de aproximadamente 23°C com água destilada nos filmes de PEBD com e sem fotoestabilizantes expostos e não ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB através do método de gota Sessile [89]. A imagem da gota depositada é capturada por uma câmera digital e analisada pelo *software* SurfTens, que ajusta o perfil da gota e determina o ângulo de contato. Medidas do ângulo foram tomadas a cada 15 minutos durante um período de 60 minutos em três pontos distintos do material, sendo que cada ângulo foi obtido através de uma média de 5 medidas. O tamanho da gota foi de 5,0 µL.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no lado dos filmes que foi exposto a fotodegradação.

4.2.4. Técnicas de caracterização para os espumantes

As características cromáticas do espumante rose foram determinadas medidas por meio de intensidade colorimétrica, tonalidade, índice de antocianinas e índice de polifenóis totais. As análises foram monitoradas logo após a retirada das amostras da câmara de envelhecimento acelerado, e centrifugadas durante 5 minutos, para precipitação da matéria corante em suspensão, a uma velocidade de 5000 rpm, em centrífuga da marca Bio Eng BE-5000 [45-adaptado]. A retirada do gás carbônico do espumante se deu antes de sua exposição à câmara de envelhecimento acelerado UV.

4.2.4.1. Índice de Polifenóis Totais (IPT)

A determinação dos compostos fenólicos foi realizada a partir da quantificação de grupos com propriedades químicas semelhantes (flavonóides totais, flavonóides não antociânicos, flavonóides antociânicos, polifenóis totais, polifenóis polimerizados,

antocianinas totais, antocianinas livres), em que o resultado é expresso por um índice conforme Rizzon [120]. O vinho é diluído em água em uma proporção de 5 mL da amostra em balão volumétrica de 50 mL com água destilada e realizada leitura em comprimento de onda de 280 nm, utilizando água destilada como branco e cubetas de 1 cm de caminho ótico. Sendo que cada 20 unidades do IPT representa aproximadamente 1g.L^{-1} de ácido gálico [120].

4.2.4.2. Intensidade colorimétrica (ICM)

A quantificação dos índices de intensidade de cor foi efetuado através de espectrofotômetro UV/Vis modelo DU-530 Marca Beckman e determinadas segundo o método descrito pela OIV e Rizzon [120,121], através das leituras das densidades óticas nos comprimentos de onda medidos em nm (nanômetros) nas absorbâncias de 420 nm (A_{420}), que corresponde a coloração amarela, e 520 nm (A_{520}) que corresponde ao vermelho, medidas em cubetas de 1 cm de caminho ótico. A ICM foi calculada através da Equação 5:

$$\text{ICM} = A_{420} + A_{520} \quad (5)$$

Para a avaliação da cor em vinhos jovens, Glories [37], destaca que deve-se realizar leitura em absorbância de 620 nm além das duas anteriormente citadas, o que é atribuído às formas quinonas das antocianinas livres e combinadas, ou então, para vinhos com pH próximo a 4,0. Para este caso utilizou-se somente os comprimentos de onda de 420 e 520 nm.

4.2.4.3. Tonalidade (T)

A quantificação da tonalidade dos espumantes foi efetuada de acordo com a OIV [121] através da razão entre as absorbâncias de 420 nm (A_{420}) e 520 nm (A_{520}), conforme a Equação (6):

$$T = A_{420} / A_{520} \quad (6)$$

4.2.4.4. Índice de Antocianinas (IA)

Cinco mililitros da amostra diluídas em balão volumétrica de 50 mL com solução etanol/ácido clorídrico, deixadas reagir por 30 minutos e efetua-se a leitura em comprimento de onda de 540 nm, com solução etanol/ácido clorídrico como branco com cubetas de 1 cm de caminho ótico [120,121-adaptado]. O resultado é obtido a partir da Equação (7):

$$IA = ABS \times 20 \times \text{diluição} \quad (7)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do estudo sobre a degradação dos filmes de PEBD puro e aditivado com absorvedor UV e HALS, expostos ou não ao envelhecimento acelerado em câmara de UV, estão apresentados neste item, levando-se em consideração as características químicas e térmicas dos filmes de acordo com a sua composição. Da mesma forma, os espumantes rose submetidos a tal processo de degradação foram avaliados quanto aos parâmetros de intensidade colorimétrica, tonalidade, índice de antocianinas e índice de polifenóis.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PEBD PURO E ADITIVADO COM FOTOESTABILIZANTES

5.1.1. Caracterização por espectroscopia UV

Os filmes de PEBD puro e aditivado com HALS e absorvedor UV, antes e após a exposição, foram avaliados por espectroscopia de ultravioleta-visível quanto ao comprimento de onda de absorção máxima conferido pelo aditivo ao polímero. O monitoramento da ação dos fotoestabilizantes pode ser acompanhado pela diminuição da absorção dos grupos absorvedores característicos dos aditivos por espectroscopia de UV-visível ou então pelo aumento da absorção na região de 275 e 245 nm característico de produtos formados durante a degradação do polietileno como, por exemplo, os dienos, durante a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB [113,122].

Autores como Schanabel & Kivi [123] e Henninger *et al.* [124] relatam que poliolefinas de cadeia saturada e sem grupos funcionais, como o PE, não deveriam absorver radiação UV, porém durante a síntese, processamento e uso final estes polímeros podem ter suas estruturas modificadas com a presença de impurezas ou grupos cromóforos remanescentes. No espectro obtido do PEBD puro, antes da exposição, representado na Figura 33, foi possível observar que não houve absorção de energia por grupos cromóforos

(como C=C e C=O) pelo PEBD puro, em comprimentos de onda na região do ultravioleta (220 a 400 nm).

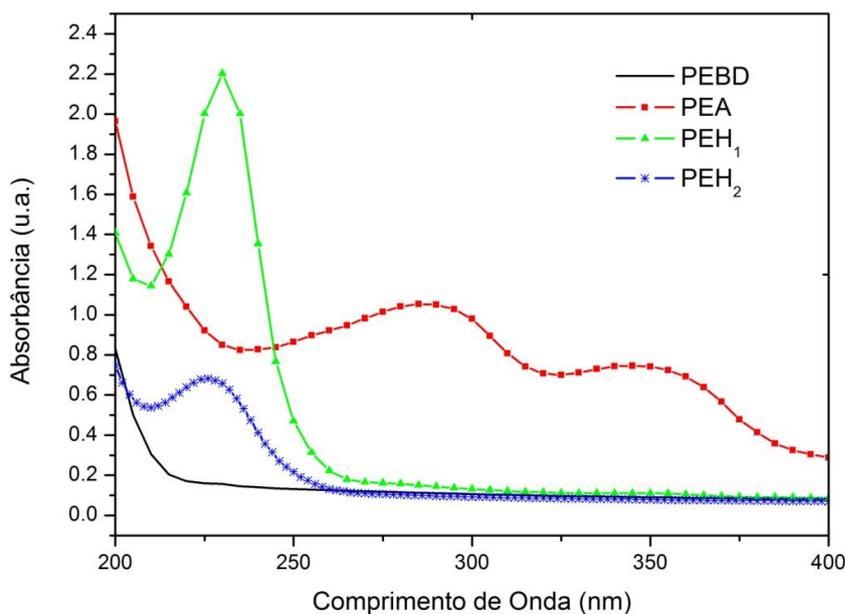


Figura 33: Espectro de UV-Vis com os comprimentos de onda máximos apresentados pelos filmes PEBD (puro), PEA (AUV, 0,8% m/m), PEH₁ (HALS₁ – 0,75% m/m) e PEH₂ (HALS₂ – 0,5% m/m) antes da exposição ao envelhecimento.

Os filmes de PEBD aditivados com fotoestabilizante apresentaram picos de absorção máxima de acordo com o aditivo utilizado. Fotoestabilizante do tipo absorvedor UV apresentou duas absorções máximas, uma em 345 nm e outra em 285 nm, característico deste produto; para o PEBD com os aditivos HALS₁ e HALS₂, foi possível ver somente um pico de absorção máxima em 230 nm para ambos, como mostrado na Figura 34.

Para os filmes de PEBD aditivado com as combinações de AUV + HALS₁ e AUV + HALS₂ foi possível constatar o aparecimento de três picos de absorção máxima correspondente a absorção dos aditivos, 340 nm e 285 nm relativo ao absorvedor UV, e em 230 nm aos HALS. Desta forma, pode-se comprovar a incorporação dos aditivos na matriz polimérica. Conforme Coulier *et al.* [105] e Scoconi *et al.* [118] os aditivos HALS₁ e HALS₂ apresentam absorções em comprimento de onda muito próximos um do outro, 223 nm e

226 nm, respectivamente, apresentando desta forma somente um pico de absorção. Os demais espectros estão apresentados no Anexo 2.

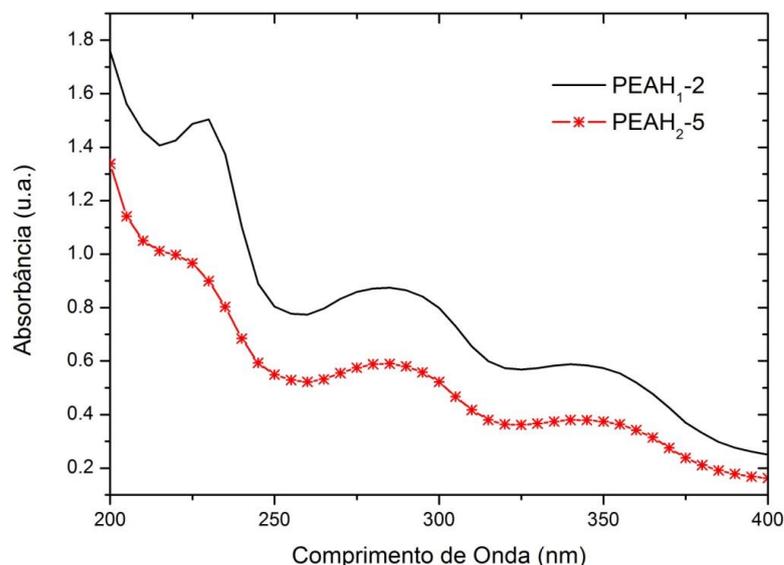


Figura 34: Espectro do ultravioleta com os comprimentos de onda máximos apresentados pelos filmes de PEBD para as amostras: PEAH₁-2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁); e, PEAH₂-5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₂), antes da exposição.

A mudança na absorção em determinados comprimentos de onda foi observada para as amostras de PEBD puro e aditivado em função da degradação. Para o PEBD puro (Figura 35) antes da exposição, não se verifica picos de absorção, porém foi possível observar mudança na inflexão da curva após 264 horas de exposição em câmara de envelhecimento UVB acelerado na região abaixo de 250 nm. Torikai *et al.* [125] em suas pesquisas sobre a fotodegradação do polietileno de baixa densidade atribui o aumento da absorção nesta região à compostos do tipo dienos formados durante a sua fotoirradiação e que absorvem fortemente nesta faixa de comprimento de onda. Uma nova banda, de baixa absorção, também foi observada após 264 horas de exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB em comprimento de onda de 275 nm [122].

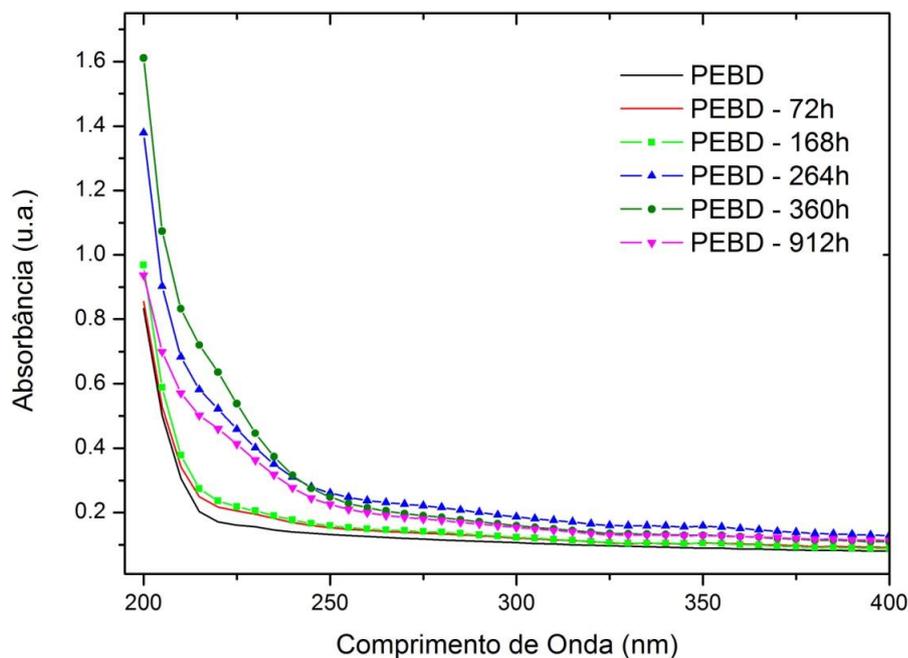


Figura 35: Espectro de absorção do filme de PEBD antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.

Para os filmes de polietileno aditivados com fotoestabilizantes foi possível observar diminuição da absorção máxima de acordo com o passar do tempo de exposição, Figura 36. Isto pode ser atribuído a vários fatores: ao consumo do aditivo HALS durante o período de exposição, estabilizando os radicais livres da degradação [126], ou devido à perda do aditivo por difusão para superfície do polímero, como também, por reações químicas de degradação; por evaporação ou então por lixiviação [74,118,127].

A perda física do estabilizante acelera o envelhecimento do polímero em uma proporção muito maior que a termo-oxidação e a foto-oxidação. Segundo Scoconi *et al.* [118], a maioria dos fotoestabilizadores comerciais possuem uma natureza oligomérica e substituintes adequados a fim de melhorar a solubilidade na matriz polimérica e não somente no estado fundido.

A Figura 37 e 38 representa os filmes que possuem os dois fotoestabilizantes em estudo combinados, para o grupo de amostras que contém a combinação entre o AUV e o HALS₁ e a combinação entre o AUV e o HALS₂, respectivamente.

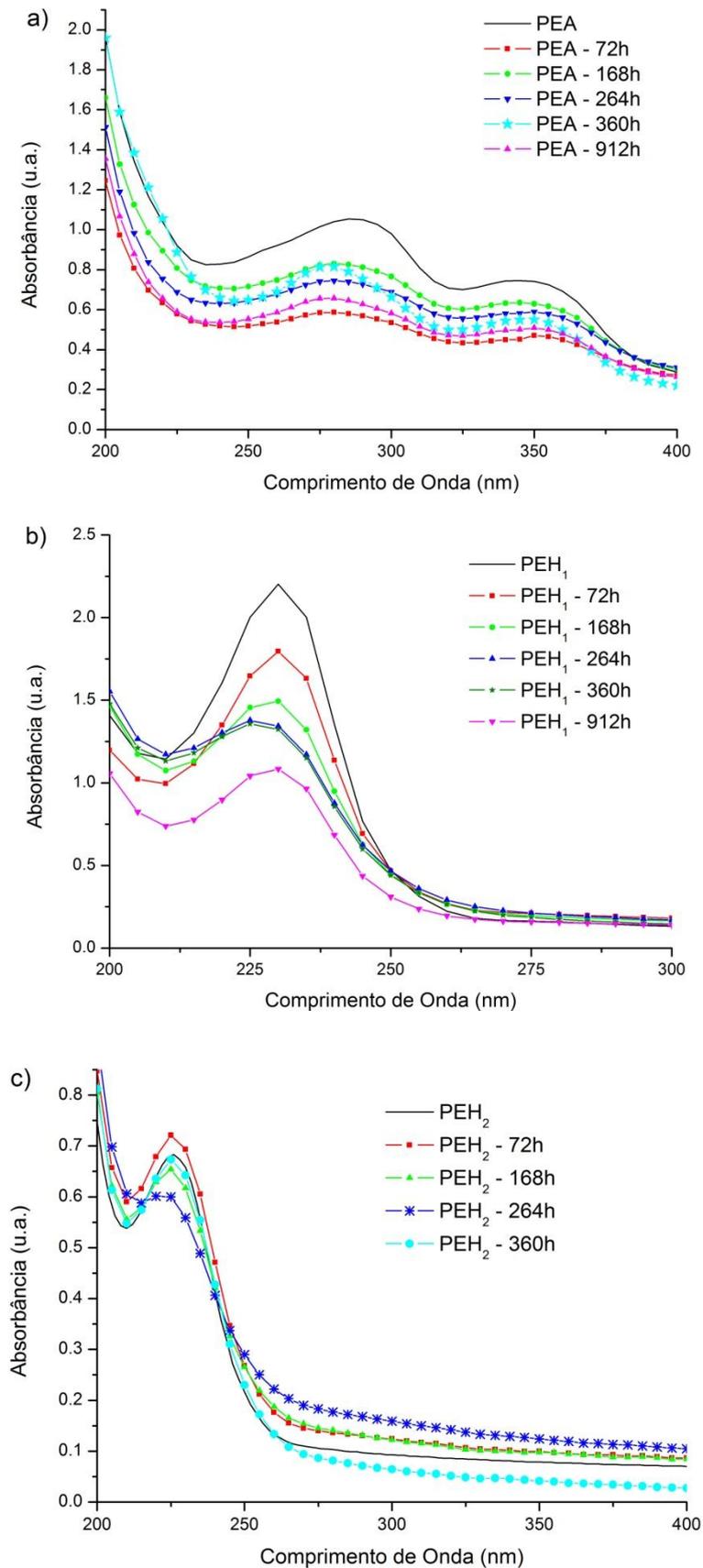


Figura 36: Espectro de absorção no UV-Vis do filme de PEBD aditivado com: a) AUV (0,8% m/m); b) HALS₁ (0,75% m/m); e c) HALS₂ (0,5% m/m) antes e após tempos de exposição.

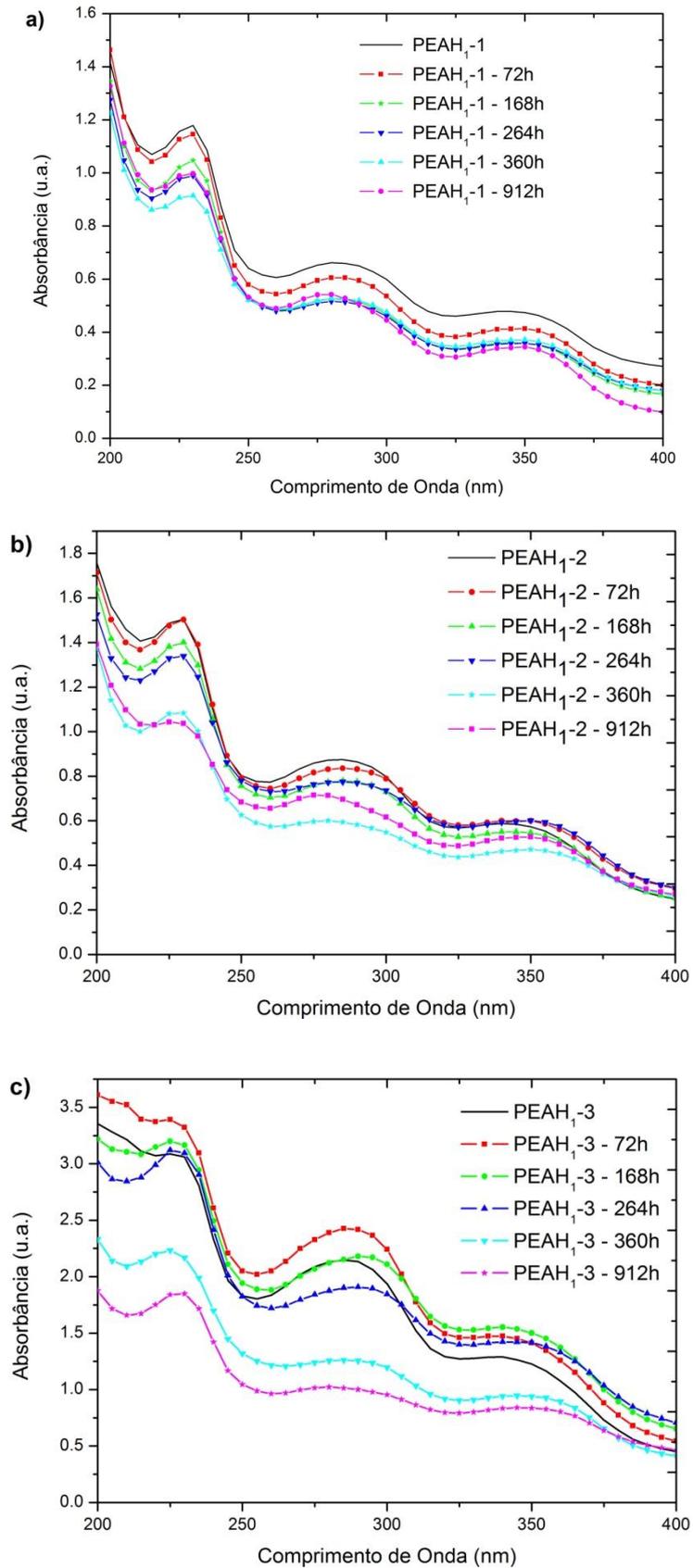


Figura 37: Espectros da degradação do PEBD aditivado com combinação entre HALS₁ e AUV para as amostras: a) amostra PEAH₁-1 (0,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁); b) amostra PEAH₁-2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁); e c) amostra PEAH₁-3 (1,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁) de acordo com o período de exposição.

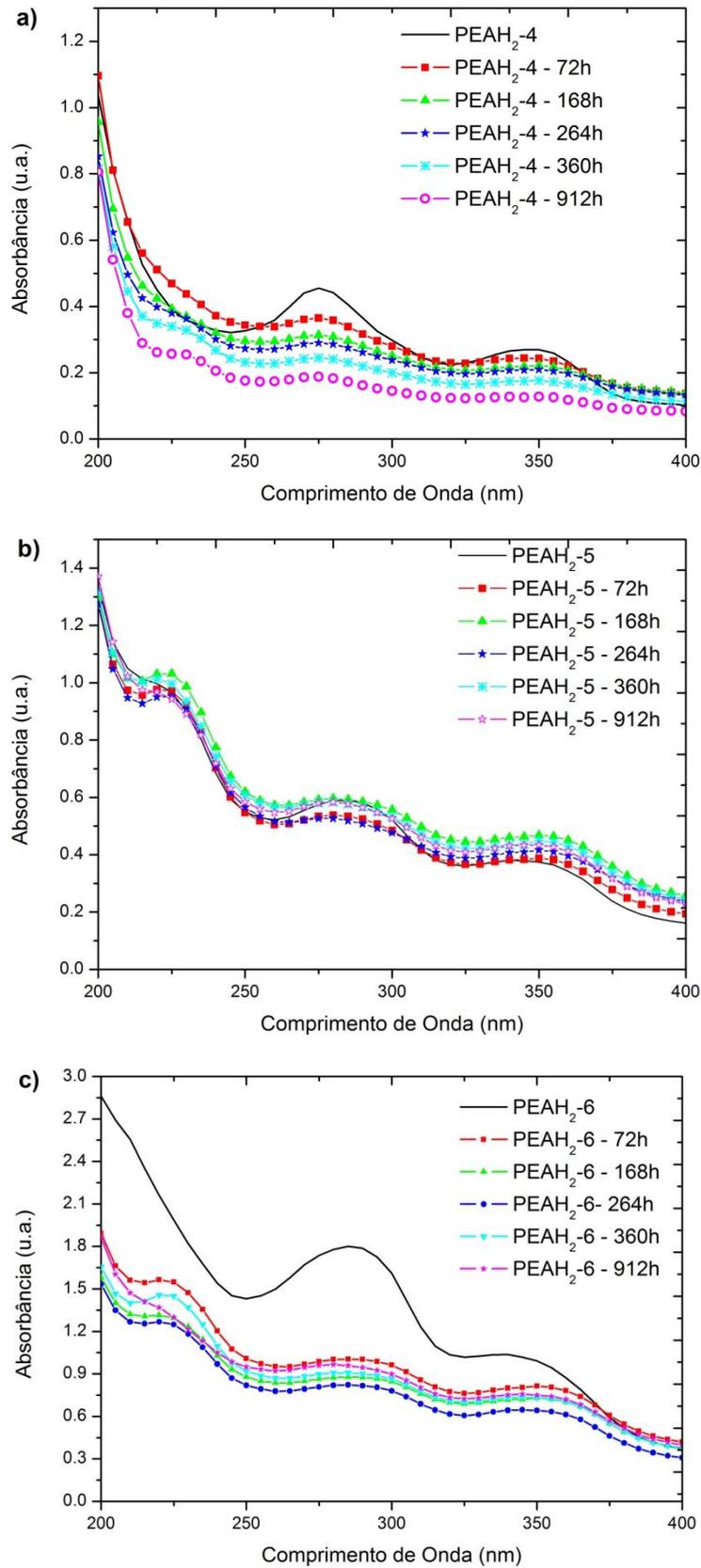


Figura 38: Espectros de acompanhamento das absorvâncias do PEBD aditivado com combinação entre HALS₂ e AUV para as amostras: a) amostra PEAH₂-4 (0,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₂); b) amostra PEAH₂-5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₂); e c) amostra PEAH₂-6 (1,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₁) de acordo com o período de exposição.

A combinação do HALS₁ com AUV (amostras PEAH₁₋₁, PEAH₁₋₂ e PEAH₁₋₃), apesar de apresentar sinergismo entre os dois aditivos, também teve suas absorções máximas diminuídas, e que segundo Ávar & Bechtold [113] esta diminuição apresenta um caráter de diminuição linear de acordo com o período de exposição.

Quando utilizado o HALS₂ comportamento semelhante é obtido, porém a amostra PEAH₂₋₅ não apresentou diferenças significativas entre as absorções dos filmes após exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB.

O espectro de varredura na região do UV-Visível para a amostra de vidro incolor da garrafa de espumante está apresentado no Anexo 3.

5.1.2. Caracterização por FTIR

As análises de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) foram relevantes, pois permitiram identificar estruturas químicas e a configuração das macromoléculas em função do período em que as amostras foram expostas ou não ao envelhecimento acelerado UVB [128].

A Tabela 5 apresenta as principais bandas de absorção do PEBD segundo Gulmine *et al.* [128].

Tabela 5: Principais bandas de absorção do PEBD nos respectivos números de onda [128]

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Intensidade
2919	CH ₂ estiramento	forte
2851	CH ₂ estiramento	forte
1473 e 1463	Estiramento de deformação	forte
1377	CH ₃ deformação simétrica	fraca
1366 e 1351	Deformação vibracional	média
1306	Deformação no plano	fraca
1176	Deformação vibracional	muito fraca
731 - 720	Deformação fora do plano	média

Gulmine *et al.* [128] citam ainda a diferença entre um espectro realizado por transmissão e outro por refletância total atenuada (ATR), sendo que para casos de aditivação de polímeros com estabilizadores de UV a técnica de ATR se mostrou mais sensível que a outra.

Os filmes produzidos a partir do PEBD puro e aditivado com os fotoestabilizantes individualmente foram caracterizados por FTIR (Figura 39).

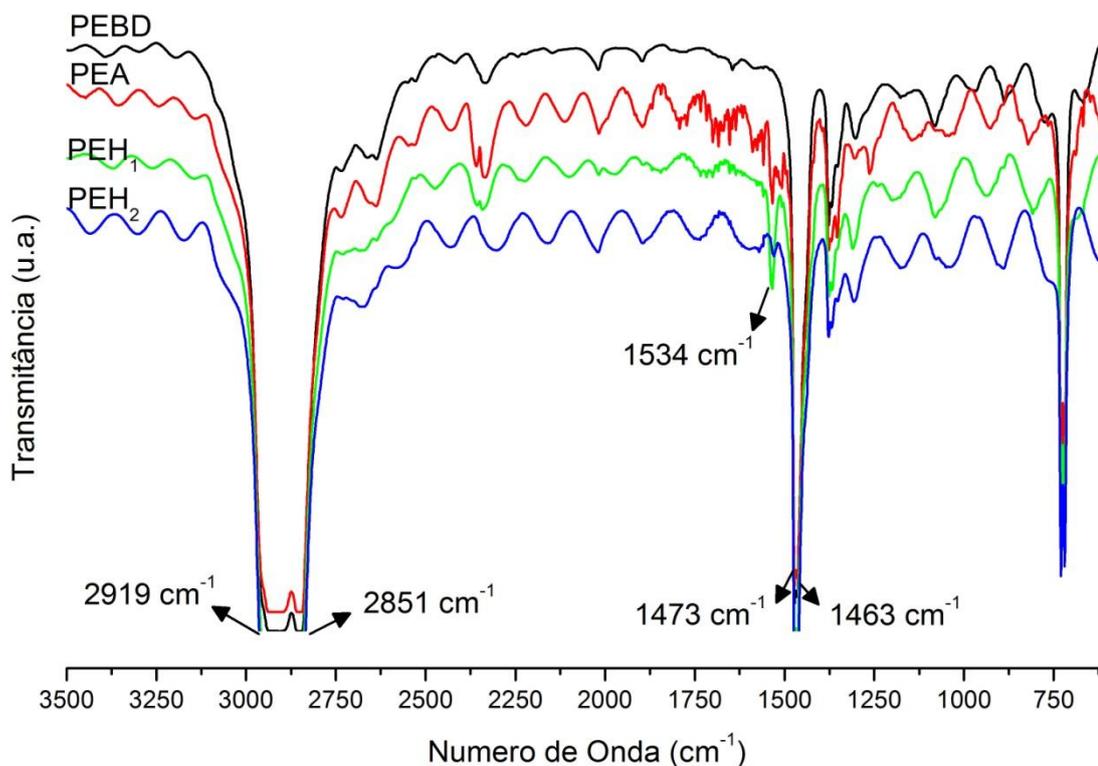


Figura 39: Espectros de FTIR das amostras: PEBD, PEA (0,8% m/m AUV), PEH₁ (0,75% m/m de HALS₁) e PEH₂ (0,5% m/m HALS₂).

Para a realização deste trabalho as figuras que seguem referentes ao FTIR foram realizadas no modo de transmissão, uma vez que, este modo provê informações da formação de grupos funcionais de todo o polímero, enquanto que a técnica de ATR se restringe mais a superfície do polímero. Já Khabbaz *et al.* em seus estudos sobre a termodegradação do PE

mostrou que não houve diferenças significativas entre os espectros de FTIR por transmissão e por ATR [68].

As bandas características do polietileno, 2919, 2851, 1473, 1463, 731 e 720 cm^{-1} (deformações angulares do CH_2) aparecem em todos os espectros dos filmes extrusados (Figura 39, 40 e 41). Os espectros das amostras com os aditivos apresentam uma banda de absorção característica dos grupamentos $-\text{NH}$ (amina) em 1534 cm^{-1} originados dos absorvedores UV e HALS [128,129].

Os espectros de FTIR dos filmes com combinação de absorvedor UV e HALS antes da exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB estão apresentados nas Figuras 40 e 41.

Nos espectros apresentados nas Figuras 40 e 41 foi possível observar as bandas características do polietileno e dos grupos amins, relativas aos aditivos. A banda em 1534 cm^{-1} atribuída ao grupo $-\text{NH}$, apresentou um aumento gradativo de acordo com o aumento da concentração do AUV incorporado nas amostras em destaque da Figura 41.

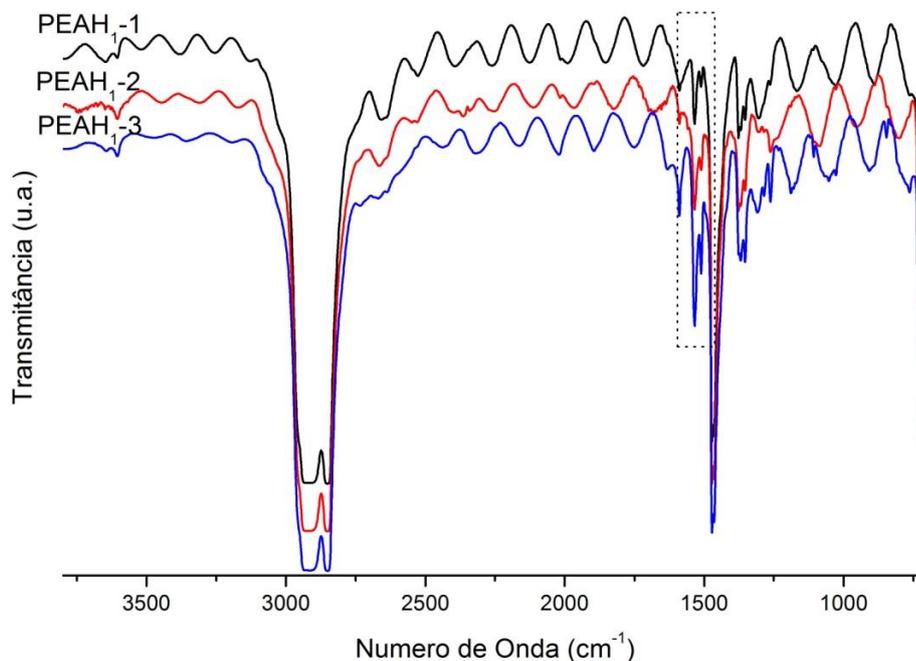


Figura 40: Espectros no FTIR dos filmes de PEBD aditivados com HALS₁ para as amostras: PEAH₁-1 (0,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁); PEAH₁-2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁); e PEAH₁-3 (1,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁) antes da exposição.

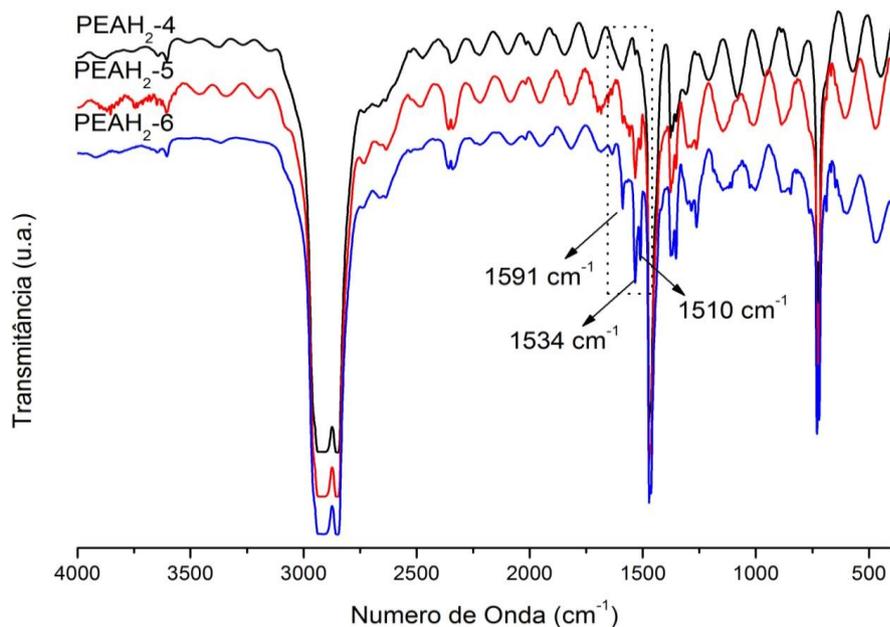


Figura 41: Espectros no FTIR para os filmes de PEBD aditivados com HALS₂ para as amostras: PEAH₂-4 (0,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₂); PEAH₂-5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₂); e PEAH₂-6 (1,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₁) antes da exposição.

A Figura 42 apresenta os espectros de FTIR das amostras de PEBD antes e após o envelhecimento acelerado em câmara de UVB por períodos de 72, 168, 264, 360 e 912 horas.

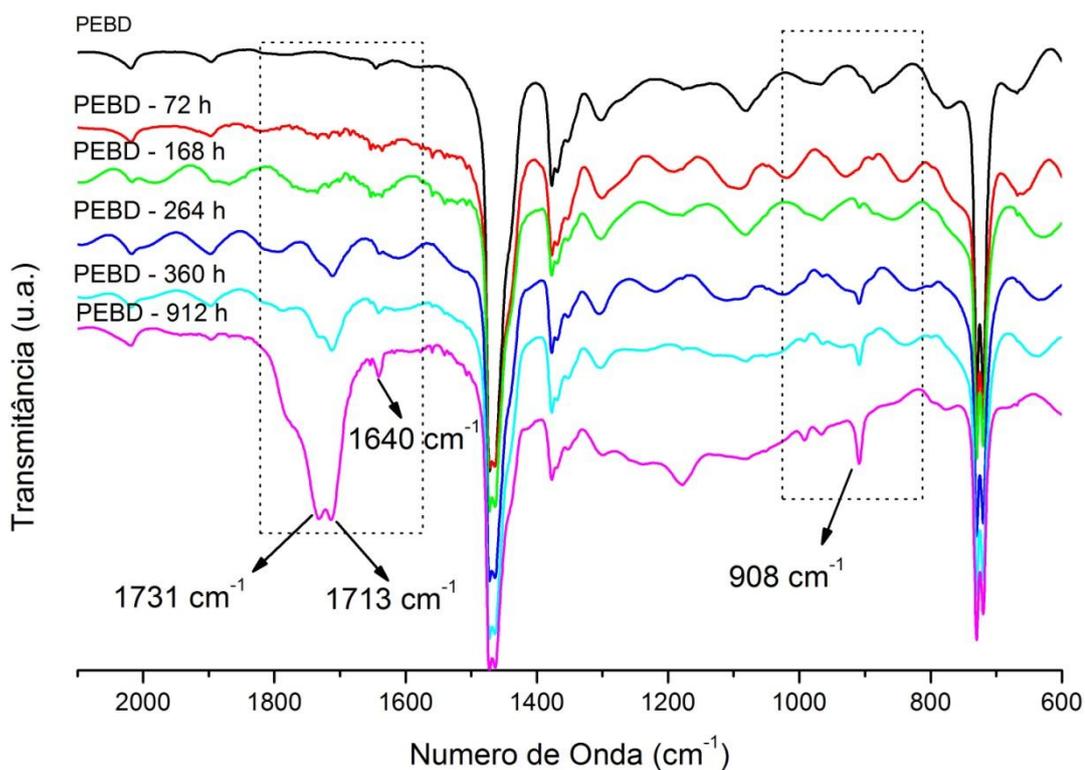


Figura 42: Espectros de FTIR destacando a região de 2100 a 600 cm^{-1} para o PEBD antes e após a exposição em envelhecimento acelerado UVB.

Com o aumento do tempo de exposição (0 a 912 h) foi possível observar a ocorrência de um aumento na absorção de diversas bandas: deformação do grupo (-C=O) em 1715 cm^{-1} , atribuída à carbonila; deformação do grupo (-C=C-) em 1640 cm^{-1} , atribuída a duplas ligações; e, deformação angular do grupo ($\text{H}_2\text{C=C-}$) em 908 cm^{-1} , atribuída a duplas ligações vinil terminal, decorrentes de reações do tipo Norrish II sobre cetonas [78,119,130].

A banda de carbonila observada foi atribuída à deformação de grupos cetona (1715 cm^{-1}), aldeídos e/ou éster (1733 cm^{-1}), decorrentes de reações de mecanismos do tipo Norrish I, de grupos de ácidos carboxílicos (1700 cm^{-1}) e anidridos (1790 cm^{-1}) [66,68,119].

As bandas em 1700 e 908 cm^{-1} referentes aos grupamentos carbonila e vinil terminal, respectivamente, foram utilizadas neste estudo para monitorar as alterações estruturais causadas nos filmes poliméricos, decorrentes dos processos de degradação e foram utilizadas para o cálculo do índice de carbonilas e índice de vinil terminal, de acordo com o que foi indicado na sessão 4.2.3.2.

Os principais compostos formados a partir de mecanismos de foto-oxidação do polietileno são os hidroperóxidos, e sua decomposição pode levar à formação de diversos produtos de oxidação como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, éster, vinil, etc. A decomposição dos hidroperóxidos, via reações fotoquímicas, evidencia a formação de reações do tipo Norrish I, II e III [130-131].

Os espectros de FTIR dos filmes contendo aditivos fotoestabilizantes estão apresentados na Figura 43.

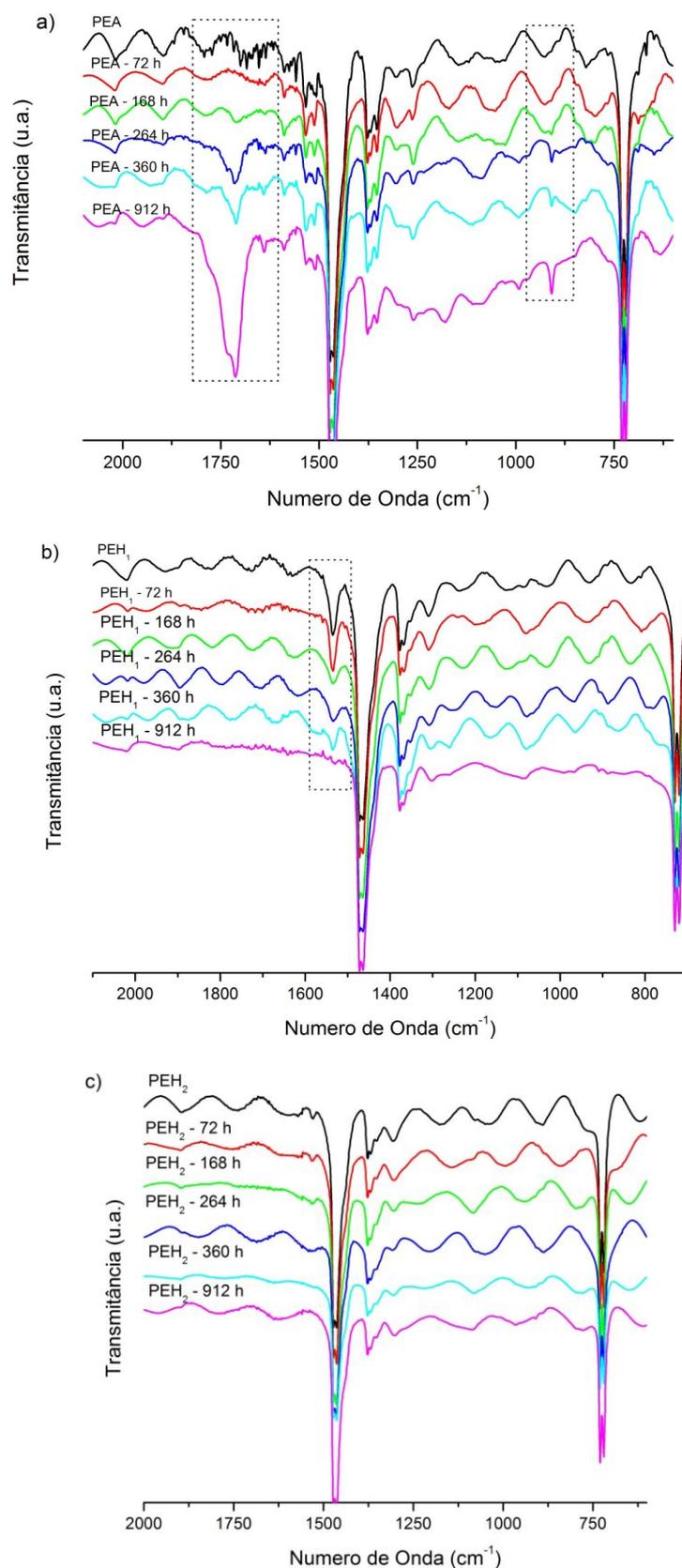


Figura 43: Espectros de FTIR das amostras dos filmes de PEBD aditivado com fotoestabilizantes: a) PEA (0,8% m/m AUV); b) PEH₁ (0,75% m/m de HALS₁); e, c) PEH₂ (0,5% m/m HALS₂) antes e após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.

O espectro de FTIR da amostra PEA, Figura 43 (a) apresentou comportamento semelhante ao obtido para o PEBD, com aumento da absorção nas bandas de 1700 e 908 cm^{-1} com o período de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB, o mesmo foi encontrado por Peña *et al.* [106] ao afirmar que o comportamento da foto-oxidação de absorvedores UV sozinhos no polietileno de baixa densidade é muito próximo ao observado no polímero sem aditivo. Neste sentido, acredita-se que o mecanismo de degradação neste filme fotoestabilizado também tenha sido por meio de Norrish I, II e III com formação de grupamentos carbonílicos derivados de aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos e/ou anidridos [109]. A correlação da absorção na faixa de 1700 cm^{-1} entre os espectros das amostras PEBD e PEA pode ser visto na Figura 44 pelo índice de carbonilas.

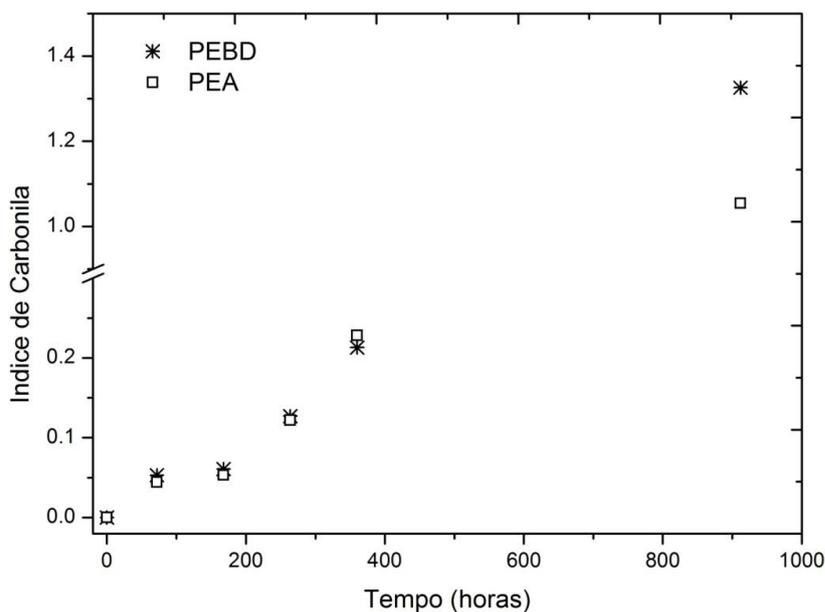


Figura 44: Índice de carbonila das amostras PEBD e PEA durante o período de exposição em câmara de envelhecimento acelerado.

Após 72 horas de exposição o aumento no índice de carbonilas tornou-se mais acentuado nas duas amostras, o que segundo Pablos *et al.* indicaram que houve a decomposição dos hidroperóxidos formados durante a foto-oxidação [132]. A amostra PEA apresentou valores de IC menores que os da amostra de PEBD não fotestabilizado o que pode

ser atribuído a ação do absorvedor UV, porém valores estes ainda elevados quando comparados aos das amostras de polietileno fotoestabilizado somente com HALS₁ e HALS₂ (Figura 43 (b) e 43 (c)), dos quais não foram calculados os IC pelo fato de não apresentarem absorbâncias significativas para serem calculadas. Kaci *et al.* [74] obtiveram resultados similares quando expuseram filmes de PEBD aditivado com HALS ao envelhecimento natural por um período de 750 dias. Grupos de carbonila (em 1715 cm⁻¹) foram considerados insignificantes durante todo o período de exposição atribuindo a desativação de carbonilas cetônicas excitadas pelo HALS, o que indica uma eficiente proteção conferida pelo HALS.

Peña *et al.* [106] encontraram valores de Índice de carbonilas para o HALS₂ bem inferiores aos demais fotoestabilizantes estudados, exibindo uma alta eficiência na estabilização fotoquímica de filmes de PEBD. Este mesmo autor cita ainda que aminas impedidas estericamente são muito mais superiores na fotoestabilização do PE do que outros fotoestabilizantes, incluindo os antioxidantes primários e secundários.

A diminuição da banda de absorção característica do aditivo, 1534 cm⁻¹, de acordo com o período de exposição em envelhecimento acelerado pode ser vista na Figura 43 (a), (b) e (c) sendo que esta diminuição ocorre de forma linear durante o período de exposição, o que está de acordo com Ávar & Bechtold [113]. Para uma melhor análise deste resultado foi utilizado uma técnica para visualizar a diminuição da concentração do aditivo, índice do aditivo (ID), que representa a razão da área relativa a absorção do aditivo e a área de absorção característica do polietileno em 1463 cm⁻¹, Figura 45.

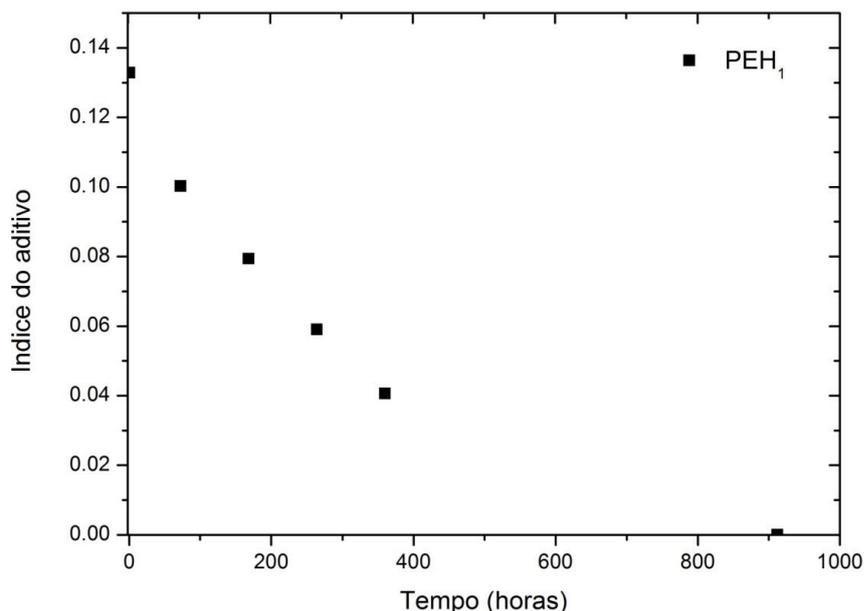


Figura 45: Comportamento da diminuição da concentração do aditivo na amostra PEH₁ de acordo com o tempo de exposição em câmara de UVB por meio do índice de aditivo.

Kaci *et al.* [74], também relataram a diminuição da banda de absorção do HALS durante o período de exposição ao envelhecimento natural e conseqüentemente a perda gradual da fotoestabilização devido à formação de derivados de nitróxido e alcoxiamina que são formados durante o envelhecimento. A alta eficiência da estabilização do polietileno de baixa densidade pelos HALS é considerada o resultado da oxidação das aminas à radical nitroxila as quais aprisionam os radicais alquilas que são formados como um resultado da hidroperoxidação de carbonos terciários formados durante a reticulação do PE [110]. Neste sentido ainda Peña *et al.* [106] comenta que sua estabilidade está associada com a melhor performance que este tipo de HALS oferece.

A Figura 46 apresenta o índice de vinil terminal com base na banda de absorção no FTIR em 908 cm⁻¹, medido durante diferentes períodos de exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB.

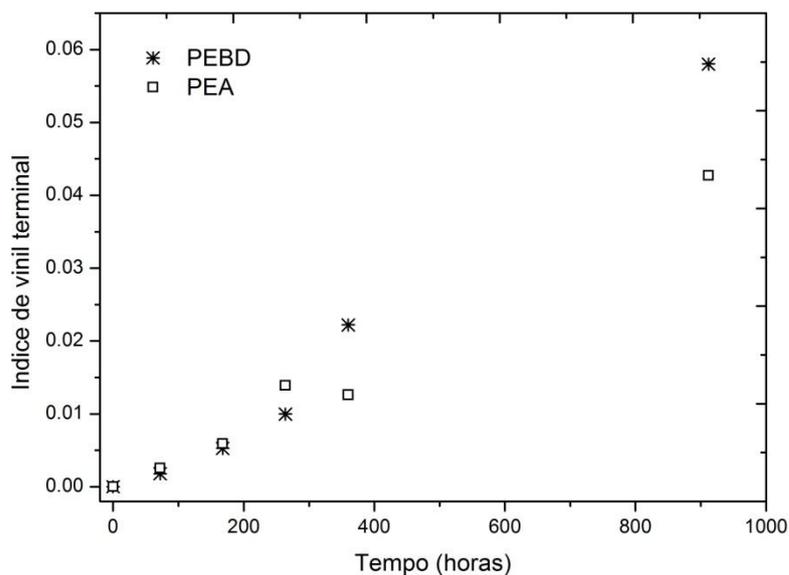


Figura 46: Índice de vinil terminal das amostras PEBD e PEA (0,8% m/m AUV) durante o período de exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB.

Tanto os grupos carbonílicos como os vinílicos, advindos dos processos de degradação, indicam ocorrência de cisão de cadeia, os quais resultam de mecanismos de degradação do tipo Norrish II [69].

O índice de vinil terminal, para ambas as amostras, apresentou valores crescentes de IV evidenciando formação de agrupamentos vinílicos, decorrentes da cisão das cadeias. Durante as primeiras 168 h de exposição as duas amostras apresentaram IV semelhantes, porém após 360 h de exposição a amostra PEBD resultou em índices de vinil maiores que a amostra PEA sendo atribuído ao processo de envelhecimento acelerado e pelo fato da amostra PEBD não possuir fotoestabilizante. Para as demais amostras não foram calculados os índices de vinil por não ser possível evidenciar a formação de bandas em 908 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR dos filmes com concentrações diferentes de absorvedor UV, em combinação com HALS₁ estão apresentados na Figura 47. Os espectros dos filmes fotoestabilizados com o HALS₂ estão apresentados na Figura 48.

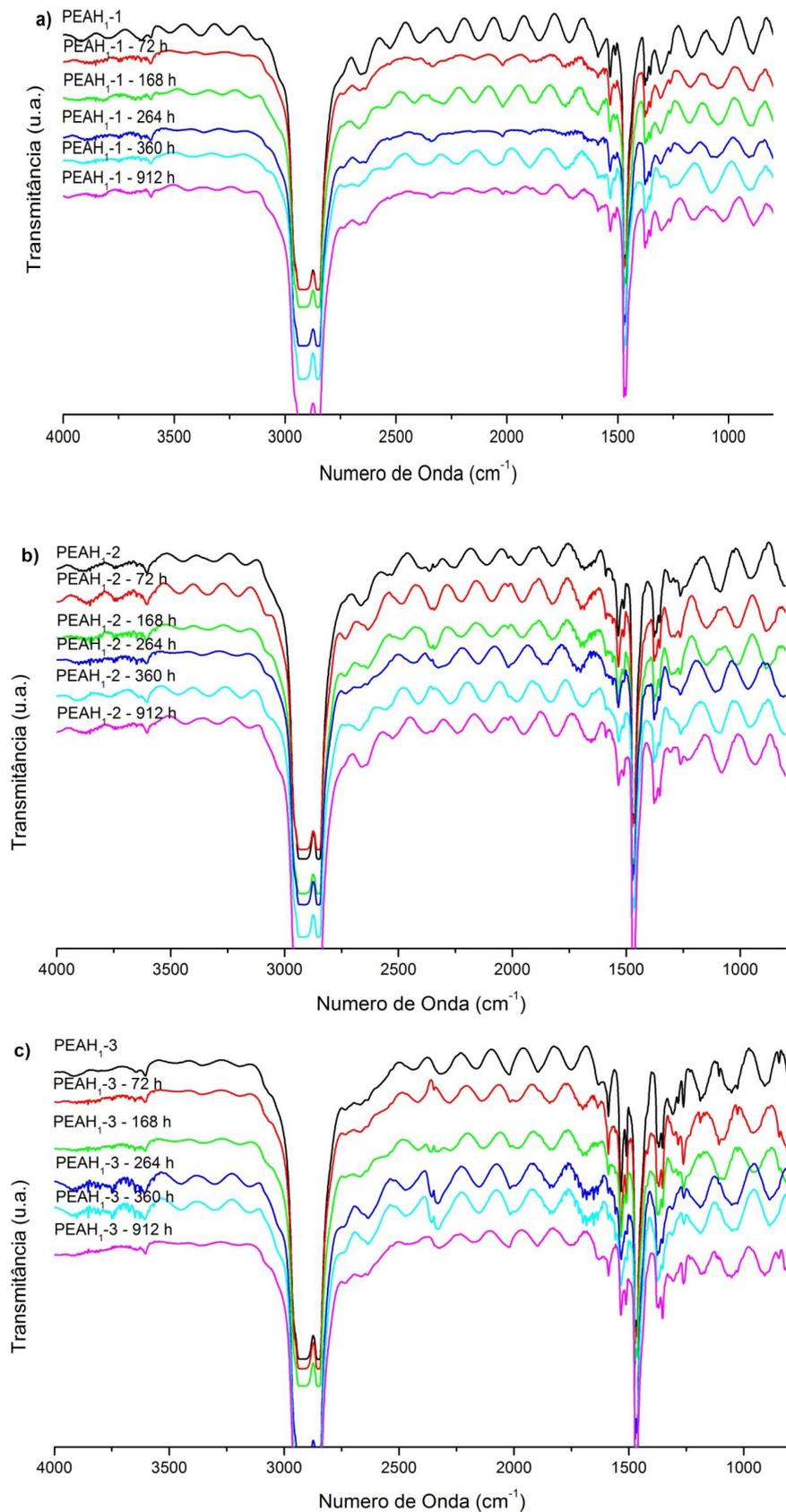


Figura 47: Espectros de FTIR dos filmes de polietileno fotoestabilizados para as amostras: a) PEAH₁-1 (0,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁); b) PEAH₁-2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁); e, c) PEAH₁-3 (1,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁) antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.

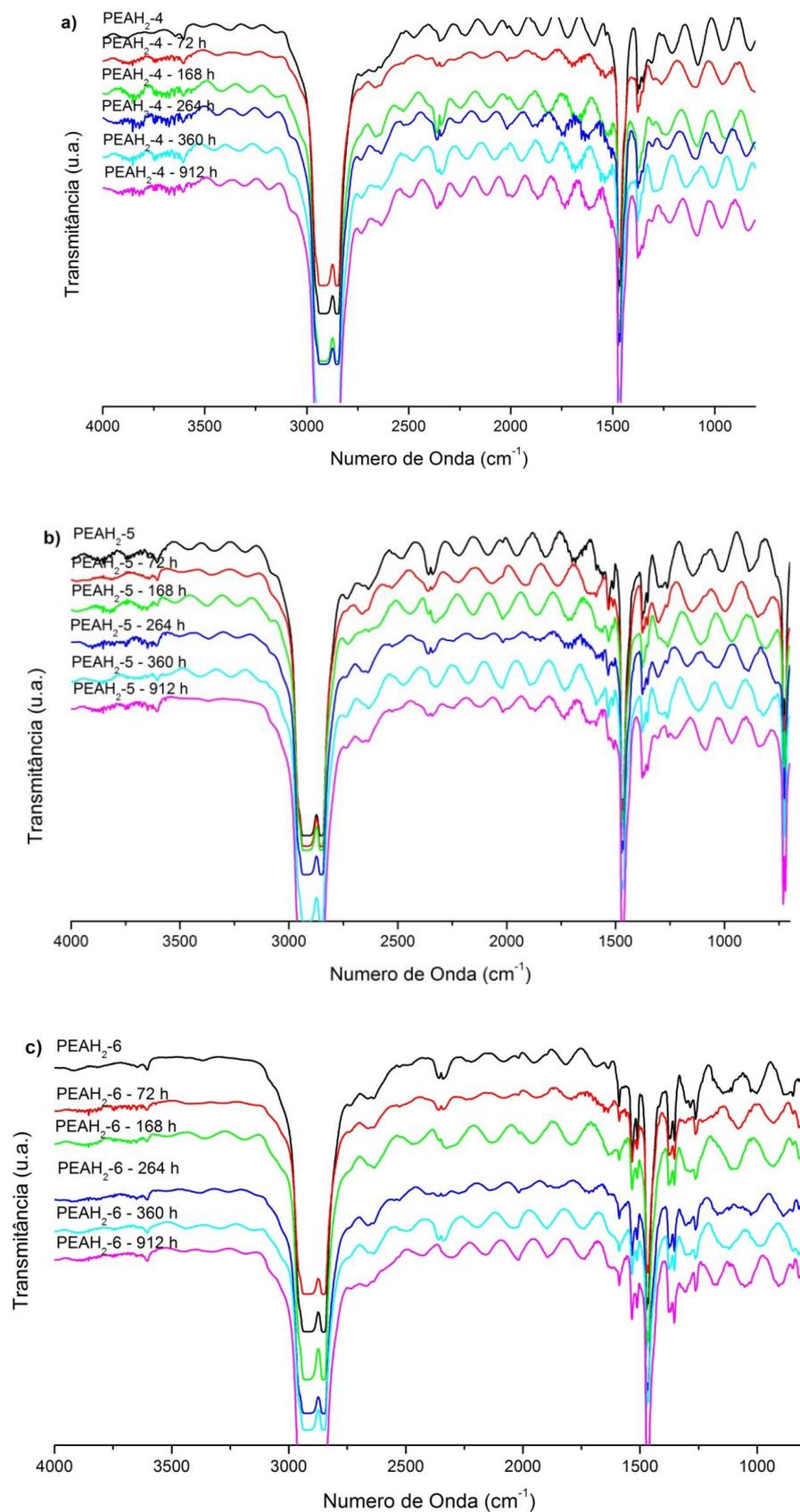


Figura 48: Espectros de FTIR para as amostras de polietileno fotoestabilizados: a) amostra PEAH₂-4 (0,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₂); b) amostra PEAH₂-5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₂); e c) amostra PEAH₂-6 (1,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₁) de acordo com o período de exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB.

Os espectros de FTIR dos filmes de polietileno fotoestabilizado com uma mistura de AUV e HALS₁ (Figura 47) assim como a mistura de AUV e HALS₂ (Figura 48) apresentaram resultados semelhantes entre si. Não foram observadas bandas significativas na faixa de 1700 e 908 cm⁻¹, bandas estas características da degradação do polietileno.

Khan & Hamid [133] observaram que nos primeiros estágios de envelhecimento, seja ele natural ou artificial, os polímeros estabilizados apresentam um baixo aumento da concentração de grupos carbonílicos devido à presença dos estabilizadores.

A utilização em conjunto de HALS e outros fotoestabilizantes pode mudar a forma das curvas de fotodegradação quando comparadas com curvas de aditivos sozinhos, como no caso do absorvedor UV sozinho [106], e assim potencializar a proteção que fornecem ao material [63,113,114]. O uso dos dois fotoestabilizantes juntos permitiu que a banda característica do aditivo permanecesse constante durante o período de exposição ao envelhecimento acelerado e desta forma ativo por um período maior de tempo na matriz do polímero.

O espectro de FTIR para a amostra não fotoestabilizada apresentou aumento significativo na banda de absorção em 908 cm⁻¹ durante o período de exposição em câmara de UVB, correspondente a grupos de vinil terminal. Kaci *et al.* [74] obtiveram bons resultados na fotoproteção do PEBD quando utilizaram uma mistura de dois HALS (Tinuvin 622 e Chimassorb 944) na prevenção da formação de grupos vinil, em que a taxa de crescimento de grupos vinil é menos pronunciada nestes filmes do que em filmes de PEBD não fotoestabilizado.

5.1.3. Caracterização térmica por DSC

A Tabela 6 apresenta parâmetros térmicos relativos ao PEBD puro e aditivado antes da exposição em câmara de envelhecimento acelerado, ou seja, os valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c) antes da eliminação do

histórico térmico das amostras. Os resultados da primeira corrida refletem a história térmica e as características dos filmes resultantes da degradação [68]. Enquanto que a segunda corrida apresenta as características próprias dos filmes.

A temperatura de fusão do PEBD obtida foi de 110°C, valor este que corrobora com alguns autores na literatura, Gulmine *et al.* [66] encontraram valores de ponto de fusão para o PEBD em 113°C, Carpentieri *et. al* [134] de 110°C e Liu *et al.* [135] encontraram valores de T_m para o polietileno pela técnica de DSC de 109,1°C.

Tabela 6: Características térmicas do PEBD puro e aditivado antes da exposição

Amostras	T_m (°C)*	ΔH_f (J/g)*	X_c (%)*
PE	110	136	47
PEAH₁-1	110	144	50
PEAH₁-2	110	131	45
PEAH₁-3	110	129	44
PEAH₂-4	110	134	46
PEAH₂-5	111	139	48
PEAH₂-6	110	139	48
PEA	111	131	45
PEH₁	108	106	36
PEH₂	108	86	30

*Dados obtidos na primeira corrida do DSC.

A cristalinidade de grande parte das amostras variou de 44% a 50%, porém para as amostras aditivadas somente com o HALS₁ (PEH₁) e com o HALS₂ (PEH₂) os valores de grau de cristalinidade foram menores 36% e 30%, respectivamente, demonstrando que o aditivo, quando utilizado sozinho, influenciou na cristalização do polímero pelo fato de se acumular na região amorfa deste [109,135].

A diferença no grau de cristalinidade das amostras contendo aditivos do tipo HALS, amostras PEH₁ e PEH₂, pode estar associada à diferença na massa molar dos aditivos, devido ao fato do aditivo HALS₁ possuir massa molecular superior ao HALS₂ e desta forma dificultar

a mobilidade das cadeias em empacotar as lamelas dos cristalitos justamente por possuir um maior impedimento estérico, causado pelo número de anéis piperidínicos presentes em sua estrutura oligomérica.

As amostras que apresentam em sua composição o HALS₁ em conjunto com o AUV (PEAH₁-1, PEAH₁-2 e PEAH₁-3) apresentaram uma pequena redução no valor de ΔH_f e por consequência, no X_c de acordo com o aumento do AUV na formulação dos filmes, enquanto que a T_m não variou para os três filmes. Para as amostras que continham o HALS₂ em sua formulação em combinação com o AUV (amostras PEAH₂-4, PEAH₂-5 e PEAH₂-6) foi observado um pequeno aumento no ΔH_f e no X_c dos filmes, porém dados estes que podem ser considerados insignificantes numericamente. Liu *et al.* [135] em seus estudos associaram o valor de ΔH_f obtido com o grau de cristalinidade, mostrando uma diminuição no ΔH_f e consequentemente na cristalinidade nos filmes de PEBD aditivado com 3 HALS diferentes antes da exposição. Isto sugere que a combinação dos dois aditivos ocupe um espaço maior na região amorfa do polímero e também dificulte a sua mobilidade para cristalizar.

De acordo com os termogramas obtidos não se observou alterações na temperatura de fusão das amostras avaliadas, sendo que para o PEBD as temperaturas de fusão para as amostras, antes e após a exposição, variaram de 110 a 112°C (Figura 49). Diferenças nas formas das curvas e novos picos foram encontrados durante a degradação, esses resultados podem contribuir para mudanças no tamanho dos cristalitos e diferenças nos pesos moleculares, que são advindos da quebra de cadeias e recristalizações secundárias [66,68].

Os demais termogramas das amostras em estudo estão apresentadas nos Anexos 4 e 5.

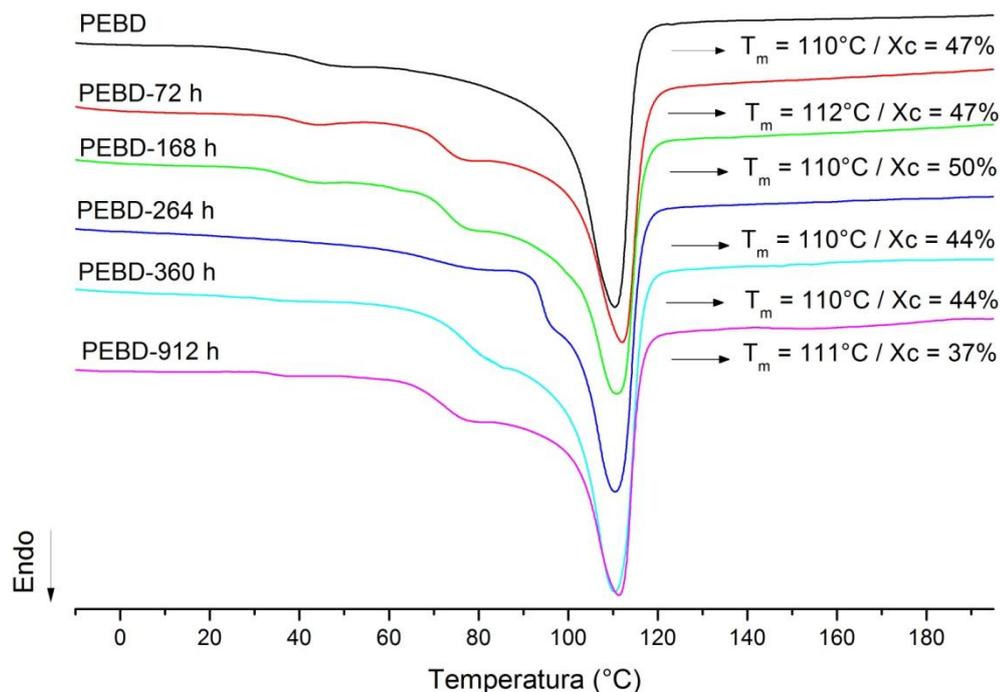


Figura 49: DSC dos filmes de PEBD antes e após diferentes tempos de exposição à degradação em câmara de envelhecimento UVB.

O PEBD não aditivado mostrou um aumento no X_c até 168 h de exposição o que foi atribuído aos fenômenos de cisão de cadeia e/ou reticulação que podem se formar durante a degradação do polietileno após o envelhecimento acelerado UVB e que promoveram alterações na mobilidade molecular do material, resultando em fragmentos livres para cristalizar, sendo que estes dois processos competem entre si neste momento. Quando as cadeias são menores, elas são mais móveis e podem favorecer a cristalização. De acordo com diversos autores [65,68,69], a formação de novas ligações intermoleculares polares, devido aos grupos carbonílicos, e o fato dos processos de degradação ocorrerem principalmente em regiões amorfas, também pode promover o aumento no grau de cristalinidade e a fragilização associada.

Após 264 h de exposição observou-se uma diminuição no grau de cristalinidade do PEBD puro, isto pode ser atribuído ao rompimento da ordem cristalina causado pelo processo de oxidação. Segundo Khabbaz *et al.* [68] e Corti *et al.* [119], além do rompimento da ordem cristalina, a formação de ligações de reticulação, ramificações de cadeias e produtos da

oxidação também podem impedir a cristalização do material, contribuindo para a diminuição do X_c . Porém em períodos mais longos 912 h a cisão prevalece novamente, pois foi observado fragmentação do filme após este período.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros térmicos relativos às amostras aditivadas antes e após exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB.

Tabela 7: Parâmetros térmicos relativos às amostras dos filmes aditivadas somente com cada aditivo individualmente antes e após exposição à degradação.

Amostras	T_m (°C)*	ΔH_f (J/g)*	X_c (%)*
PEA	111	130	45
PEA – 72h	111	132	45
PEA – 168h	111	124	43
PEA – 264h	111	106	36
PEA – 912h	109	85	29
PEH ₁	108	106	36
PEH ₁ – 72h	112	124	42
PEH ₁ – 168h	111	130	45
PEH ₁ – 264h	110	136	47
PEH ₁ – 912h	111	138	48
PEH ₂	108	89	30
PEH ₂ – 72h	112	103	35
PEH ₂ – 168h	110	121	41
PEH ₂ – 264h	111	126	43
PEH ₂ – 912h	111	126	44

A Figura 50 apresenta o comportamento da cristalinidade das amostras que apresentam em sua formulação aditivos fotoestabilizantes representado pelo grau de cristalinidade das amostras em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB.

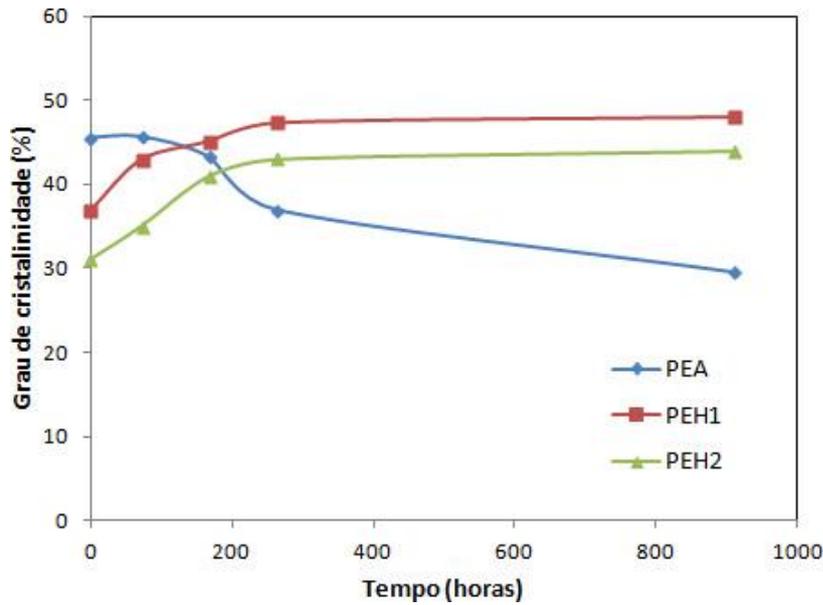


Figura 50: Comportamento e grau de cristalinidade das amostras PEA (0,8% m/m AUV); PEH₁ (0,75% m/m de HALS₁); e, PEH₂ (0,5% m/m HALS₂) antes e após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.

Foi possível observar um comportamento distinto no grau de cristalinidade entre os dois HALS e o absorvedor UV utilizados neste trabalho. Enquanto os HALS apresentaram aumento no grau de cristalinidade de acordo com o período de exposição, o AUV apresentou diminuição deste. Acredita-se que os aditivos do tipo HALS promovam um aumento na cristalinidade do polímero e desta forma, por terem uma região amorfa menor, a degradação se torna mais difícil, o que se evidencia ao contrário na amostra PEA.

A Tabela 8 apresenta todos os dados obtidos no estudo da variação dos parâmetros térmicos relativos às amostras dos filmes que possuem combinação de aditivos, antes e após exposição à degradação.

Tabela 8: Parâmetros térmicos relativos às amostras dos filmes de PEBD que possuem combinação de aditivos, antes e após exposição à degradação.

Amostras	T _m (°C)*	ΔH _f (J/g)*	X _c (%)*
PEAH ₁ -1	110	143	49
PEAH ₁ -1 - 72h	111	105	36
PEAH ₁ -1 - 168h	111	114	40
PEAH ₁ -1 - 264h	111	116	40
PEAH ₁ -1 - 360h	110	126	43
PEAH ₁ -1 - 912h	110	118	40
PEAH ₁ -2	110	131	45
PEAH ₁ -2 - 72h	110	140	48
PEAH ₁ -2 - 168h	110	102	35
PEAH ₁ -2 - 264h	110	110	38
PEAH ₁ -2 - 360h	109	115	40
PEAH ₁ -2 - 912h	109	107	37
PEAH ₁ -3	110	132	44
PEAH ₁ -3 - 72h	110	117	40
PEAH ₁ -3 - 168h	110	129	44
PEAH ₁ -3 - 264h	110	118	52
PEAH ₁ -3 - 360h	110	100	34
PEAH ₁ -3 - 912h	109	65	22
PEAH ₂ -4	110	133	46
PEAH ₂ -4 - 72h	ND	ND	ND
PEAH ₂ -4 - 168h	111	108	37
PEAH ₂ -4 - 264h	112	118	40
PEAH ₂ -4 - 360h	110	130	45
PEAH ₂ -4 - 912h	110	87	30
PEAH ₂ -5	111	139	48
PEAH ₂ -5 - 72h	111	137	47
PEAH ₂ -5 - 168h	110	119	41
PEAH ₂ -5 - 264h	110	144	49
PEAH ₂ -5 - 360h	110	131	45
PEAH ₂ -5 - 912h	111	132	45
PEAH ₂ -6	110,5	136,8	48
PEAH ₂ -6 - 72h	111,4	115,8	40
PEAH ₂ -6 - 168h	110,1	160,4	55
PEAH ₂ -6 - 264h	110,1	135,2	46
PEAH ₂ -6 - 360h	109,9	131,6	45
PEAH ₂ -6 - 912h	110,5	131,8	45

ND: não determinado

A Figura 51 apresenta o comportamento da cristalinidade nas amostras que possuem combinação de aditivos, durante o período de exposição em câmara de envelhecimento acelerado UVB.

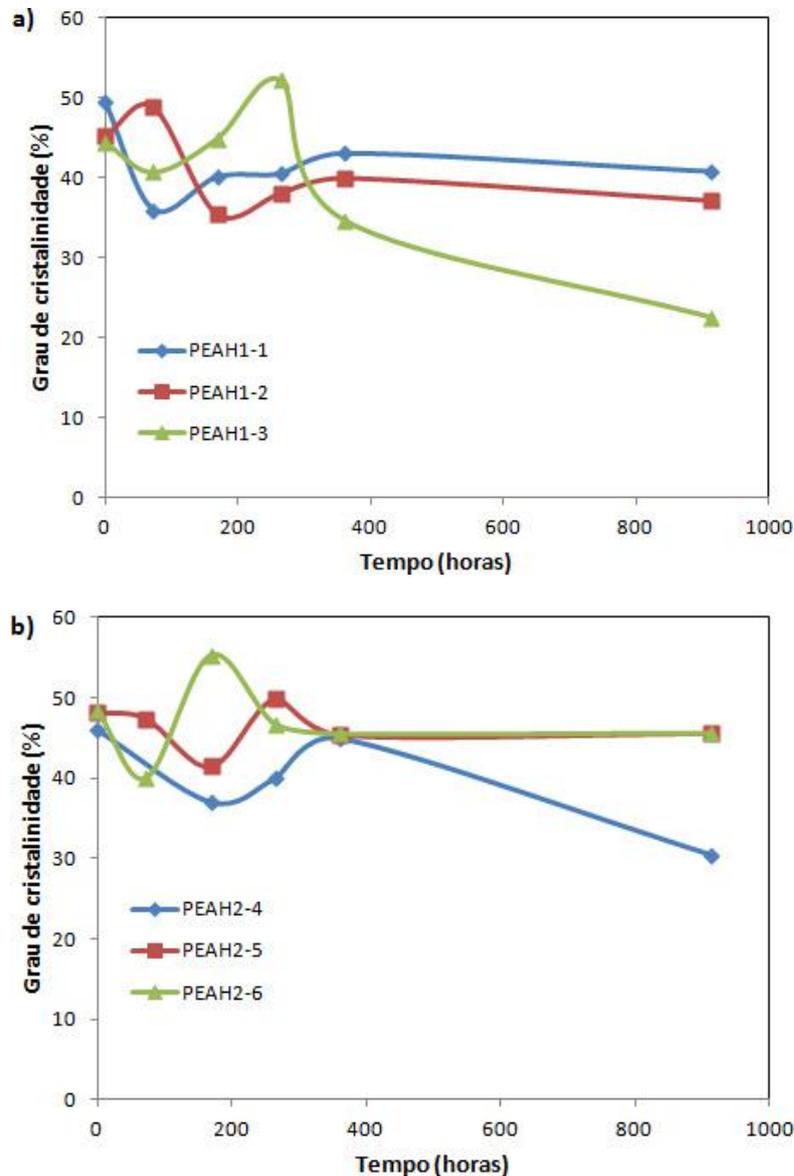


Figura 51: Comportamento e grau de cristalinidade das amostras: a) PEAH₁-1 (0,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁), PEAH₁-2 (1,0% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁) e PEAH₁-3 (1,5% m/m de AUV e 0,75% m/m de HALS₁); b) PEAH₂-4 (0,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₂), PEAH₂-5 (1,0% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₂) e PEAH₂-6 (1,5% m/m de AUV e 0,5% m/m de HALS₁) antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.

A amostra PEAH₂-6 apresentou aumento na cristalinidade durante o período inicial da exposição e então diminuiu posteriormente devido à formação de grupos oxidados acompanhada de quebra de cadeia. O aumento nos valores de ΔH é uma consequência de

recristalizações causadas por processos oxidativos iniciais do tipo Norrish II com quebra de cadeia em competição com reticulação e novamente quebra de cadeia por meio de Norrish I [109].

Khraishi & Robaidi [109] avaliando o comportamento de filmes de PEBD fotoestabilizado com absorvedor UV em concentrações que variaram de 0,1 a 2,5% e expostos ao envelhecimento natural, observou o surgimento de picos não resolvidos abaixo da temperatura de fusão, o que atribui à alta taxa de cisão macromolecular que ocorre nas cadeias com muitas ramificações e as deixam com maior mobilidade.

5.1.4. Caracterização pela técnica de ângulo de contato

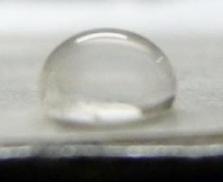
Medidas de ângulos de contato da água (θ) foram realizadas na superfície dos filmes de PEBD puro e aditivados, antes e após a sua exposição em câmara de envelhecimento acelerado de UVB. O registro fotográfico do teste foi imediatamente após a deposição das gotas em três locais distintos na superfície dos filmes e então calculado a média dos ângulos a partir do ângulo de cada gota.

Busca-se pela análise do ângulo de contato relacionar as mudanças no caráter hidrofóbico inicial dos filmes, com a cristalinidade e os processos de degradação/estabilização das amostras.

A Tabela 9 apresenta o ângulo de contato da água com os filmes de polietileno puro e aditivado (superfície externa do filme) que foram expostos em câmara de envelhecimento acelerado UVB e a imagem das gotas depositadas na superfície.

As amostras PEAH₁-1, PEAH₁-2, PEAH₂-5, PEAH₂-6, PEA, PEH₁ e PEH₂ apresentaram ângulos semelhantes ao da amostra PEBD, e por isso não estão mostradas.

Tabela 9: Ângulo de contato de água com os filmes de PE puro e aditivado antes da exposição à degradação

Amostras	Ângulo de contato (θ)	Imagem da gota
PEBD	$85,8 \pm 1,6$	 <p>PEBD</p>
PEAH ₁ -1	$82,8 \pm 1,0$	
PEAH ₁ -2	$82,8 \pm 0,5$	
PEAH ₁ -3	$112,9 \pm 0,6$	
PEAH ₁ -4	$91,4 \pm 2,3$	
PEAH ₁ -5	$89,6 \pm 0,2$	
PEAH ₁ -6	$92,5 \pm 2,1$	 <p>PEAH₁-3</p>
PEA	$87,7 \pm 1,5$	
PEH ₁	$84,9 \pm 1,5$	
PEH ₂	$85,9 \pm 0,8$	

Para a amostra de PEBD puro e não exposto foi obtido o valor de $85,8^\circ \pm 1,6$ para o ângulo de contato da água entre a gota e o filme, valor este semelhante ao obtido por Kim *et al.* [90] que foi de 85° , e por Palmers *apud* Dadbin [87] o valor de 87° para o PEBD sem modificação em sua superfície em seus trabalhos.

Para o conjunto de amostras que possuía a combinação do absorvedor UV e o HALS₁, amostras PEAH₁-1, PEAH₁-2 e PEAH₁-3, apresentaram aumento nas medidas do ângulo de contato de acordo com o aumento da concentração de absorvedor UV adicionado na formulação do filme antes de sua exposição. Este aumento do ângulo de contato pode estar relacionado com a maior quantidade de aditivo no filme que pode migrar para a superfície do polímero modificando assim, a interface filme/gota.

Os filmes de PE aditivados com a combinação de fotoestabilizantes do tipo absorvedor UV e HALS₂, amostras PEAH₂-4, PEAH₂-5 e PEAH₂-6, apresentaram valores de ângulo de contato semelhantes entre si, porém maiores da que apresentado pela amostra de polietileno

puro, PEBD. Acredita-se que a combinação dos dois fotoestabilizantes podem alterar a estrutura dos filmes de forma a torná-lo mais hidrofóbico.

A utilização dos aditivos individualmente nos filmes de polietileno (PEA, PEH₁ e PEH₂) não tem influenciado significativamente nos ângulos de contato então obtidos, pois estes se apresentaram constantes.

A Tabela 10 apresenta os ângulos de contato obtidos nos filmes de PEBD após exposição ao envelhecimento em câmara UVB de acordo com o tempo de exposição.

Tabela 10: Imagem e ângulo de contato da água com filmes de PE de acordo com o tempo de exposição em câmara de envelhecimento UVB

Tempo de exposição (horas)	Ângulo de Contato (°)	Imagem da gota
0	85,8 ± 1,57	
72	86,2 ± 0,74	
168	85,2 ± 0,15	
264	82,9 ± 1,1	
360	75,3 ± 0,97	
912	70,7 ± 2,09	

O PEBD manteve os valores de ângulo de contato semelhantes até 168 h de exposição, apresentando uma diminuição deste após este período. A diminuição do ângulo de contato e consequentemente do caráter hidrofóbico de acordo com o aumento do tempo de exposição também foi observado por Gotoh *et al.* [89] e Matsunaga & Whitney [91]. Arcana *et al.* [136] atribuíram a diminuição do ângulo de contato ao grande número de carbonos terciários das ramificações presentes no polietileno de baixa densidade e que são facilmente oxidadas. Esta diminuição pode também ser relacionada com o aumento da formação de carbonilas (observado pelo índice de carbonilas) em função do processo de degradação e que torna a superfície hidrofílica.

A variação dos ângulos de contato das demais amostras de acordo com o período em que permaneceram na câmara de envelhecimento acelerado UVB estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Ângulos de contato para as amostras de polietileno aditivado antes e após exposição em câmara de envelhecimento acelerado UV.

Amostra	Antes exposição	Após 72 h	Após 168 h	Após 264 h	Após 360 h	Após 912 h
PEA	87,75 ± 1,57	93,31 ± 0,78	79,30 ± 1,48	86,74 ± 0,90	86,94 ± 1,13	101,15 ± 1,41
PEH ₁	84,91 ± 1,53	83,77 ± 1,01	89,35 ± 0,38	73,08 ± 2,16	76,04 ± 0,41	79,92 ± 1,06
PEH ₂	85,93 ± 0,81	81,55 ± 0,25	81,16 ± 0,87	66,61 ± 1,77	73,59 ± 0,72	76,03 ± 0,98
PEAH ₁₋₁	82,81 ± 1,03	92,88 ± 1,55	80,43 ± 0,64	74,81 ± 0,70	72,15 ± 1,69	98,39 ± 1,21
PEAH ₁₋₂	82,81 ± 0,52	89,38 ± 1,02	85,01 ± 1,34	71,16 ± 0,17	92,11 ± 1,72	92,99 ± 0,75
PEAH ₁₋₃	112,93 ± 0,64	111,72 ± 1,19	89,50 ± 1,19	69,89 ± 1,31	72,91 ± 1,81	87,43 ± 2,03
PEAH ₂₋₄	91,36 ± 2,27	88,41 ± 0,53	86,04 ± 0,99	86,16 ± 1,26	88,67 ± 1,80	87,93 ± 2,80
PEAH ₂₋₅	89,59 ± 0,22	83,22 ± 0,65	87,30 ± 1,45	86,11 ± 0,72	83,54 ± 0,18	88,91 ± 0,96
PEAH ₂₋₆	92,51 ± 2,11	99,27 ± 1,01	86,40 ± 0,66	107,85 ± 0,50	75,29 ± 1,81	108,33 ± 0,34

O ângulo de contato foi utilizado neste estudo porque buscava-se avaliar as alterações superficiais dos filmes, hidrofobia e/ou hidrofília, em decorrência das reações de degradação que os mesmos foram expostos. Alterações na estrutura química, como oxidação já comprovada pelo índice de carbonila e na morfologia com mudanças na cristalinidade. No

entanto, mesmo sendo a radiação UVB um processo que promove alterações superficiais, não foi possível detectar seus efeitos nos filmes estabilizados por esta técnica. Constatou-se, contudo, que os ângulos das amostras que utilizaram estabilizadores apresentaram valores superiores aos do PEBD-912h ($\theta=70,7 \pm 2,1$) e os maiores ângulos foram obtidos com os estabilizantes combinados, caracterizando a proteção dada aos filmes e por consequência ao espumante.

5.2. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CROMÁTICOS DOS ESPUMANTES

ROSE

Um dos principais atributos do espumante rose é a sua cor, tanto na tonalidade como intensidade, pois pelo seu aspecto é que são obtidas informações sobre suas qualidades e possíveis defeitos. A cor é uma consequência das particularidades das variedades das uvas, da maturação, das características edafoclimáticas, da sua forma de elaboração e, principalmente, conservação.

5.2.1. Índice de Polifenóis Totais (IPT)

O índice de polifenóis totais corresponde ao conjunto de todos os compostos fenólicos do espumante, portanto tal análise não permite a diferenciação entre as classes de polifenóis que compõem o vinho, porém permitem a determinação da longevidade e as qualidades organolépticas deste [45]. A sua diminuição apresenta perdas consideráveis em sua qualidade, principalmente no paladar e coloração.

Na maior parte dos trabalhos científicos a análise de polifenóis totais é expressa pelo Índice *Folin-Ciocalteu*, que de acordo com Togores [35] e Rizzon [120] pode ser comparado com o Índice de Polifenóis Totais utilizando um fator de divisão igual a 20, ou seja, cada 20 unidades de IPT representa 1 g.L^{-1} de ácido gálico.

A Figura 52 representa as densidades ópticas a 280 nm (IPT) para as amostras de espumantes submetidas à exposição em câmara de envelhecimento UVB e protegidas pelos filmes fotoestabilizados com aditivos, individualmente.

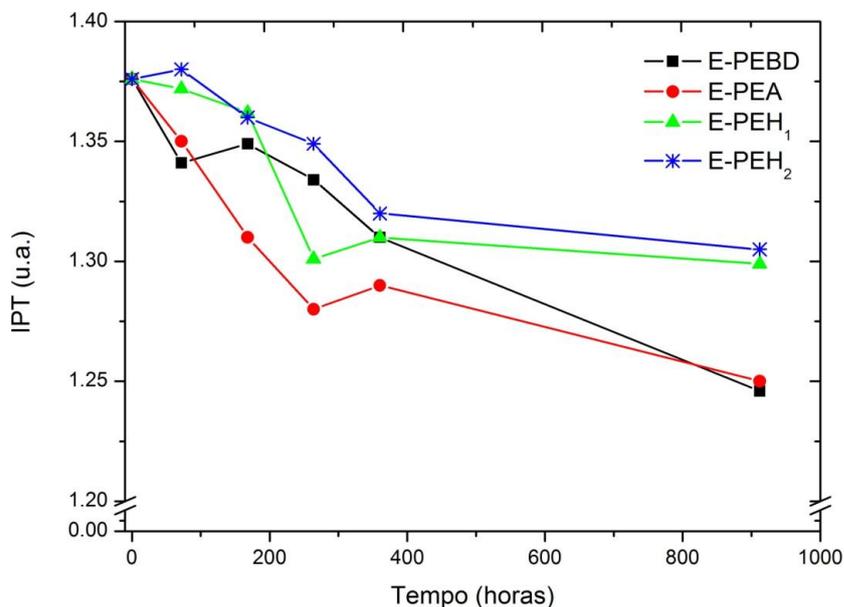


Figura 52: Índice de polifenóis totais (IPT) para as amostras de espumantes rose protegidas pelos filmes de PEBD puro (E-PEBD); com a adição de absorvedor UV (E-PEA); com HALS₁ (E-PEH₁); e, com HALS₂ (E-PEH₂) em comprimento de onda de 280 nm.

Pode ser observado que houve uma tendência na diminuição das absorbâncias neste comprimento de onda para os espumantes rose fotoprotetidos também constatado por Ribereau [25]. A amostra E-PEBD apresentou a menor absorbância para o período de máxima exposição, 912 horas. A amostra E-PEH₂ apresentou, durante a maior parte do tempo em exposição, os valores mais altos em relação as demais amostras, enquanto que o filme aditivado com HALS₂ foi o que apresentou melhor performance e permitiu uma redução menos acentuada na diminuição dos IPT.

Utilizando a conversão proposta por Rizzon [120], os espumantes antes de serem submetidos à exposição apresentaram valores de polifenóis igual a 68,8 mg.L⁻¹, e após exposição (912 h) estes valores passaram a ser de: 62,3 mg.L⁻¹ para a amostra E-PEBD; 62,5 mg.L⁻¹, E-PEA; 64,9 mg.L⁻¹, E-PEH₁; e, de 65,2 mg.L⁻¹ para a amostra E-PEH₂. Estes

valores estão muito próximos ao intervalo sugeridos por Ribereau [25] para vinhos brancos, de 50 a 250 mg.L⁻¹, uma vez que o espumante rose em estudo foi elaborado com 70% de uvas chardonnay (vinho branco) e 30% de pinot noir (vinho tinto). Os valores do eixo Y na Figura 52 e demais figuras relativas à este parâmetro estão na forma de IPT, pois foi o método utilizado; enquanto que para comparativo com a literatura foi utilizado valores na forma de concentração de ácido gálico.

A Figura 53 (a) e (b) representam os valores de IPT obtidos para o conjunto de amostras de espumante rose protegidas pelo conjunto de amostras que utilizou o AUV em combinação com o HALS₁ (E-PEAH₁-1, E-PEAH₁-2 e E-PEAH₁-3), Figura 53 (a); e o outro conjunto de amostras que utilizou a combinação de AUV e HALS₂ (E-PEAH₂-4, E-PEAH₂-5 e E-PEAH₂-6), Figura 53 (b).

O conjunto de amostras no qual foi utilizado o conjunto de aditivos AUV e HALS₁, Figura 53 (a), apresentou a amostra E-PEAH₁-3 com o valor de IPT (64,9 mg.L⁻¹ de ácido gálico) mais próxima do valor inicial (68,8 mg.L⁻¹ de ácido gálico), enquanto que a amostra E-PEAH₁-1 (56,4 mg.L⁻¹ de ácido gálico) apresentou valores de IPT inferiores ao valor da amostra de E-PEBD (62,3 mg.L⁻¹ de ácido gálico) sem nenhuma aditivação, para o período de 912 horas de exposição.

Na Figura 53 (b), a amostra E-PEAH₂-6 foi a que apresentou a menor redução de IPT durante todo o período de exposição, 68,9 mg.L⁻¹ de ácido gálico em 912 h, porém reduções nos valores de IPT seguidas de um novo aumento nos valores foram observadas para este conjunto de amostras. Sendo que, desta forma, concentrações superiores de AUV em combinação com HALS₁ foram os mais eficientes em manter a quantidade de polifenóis no espumante sem promover a sua suspensão e posterior precipitação.

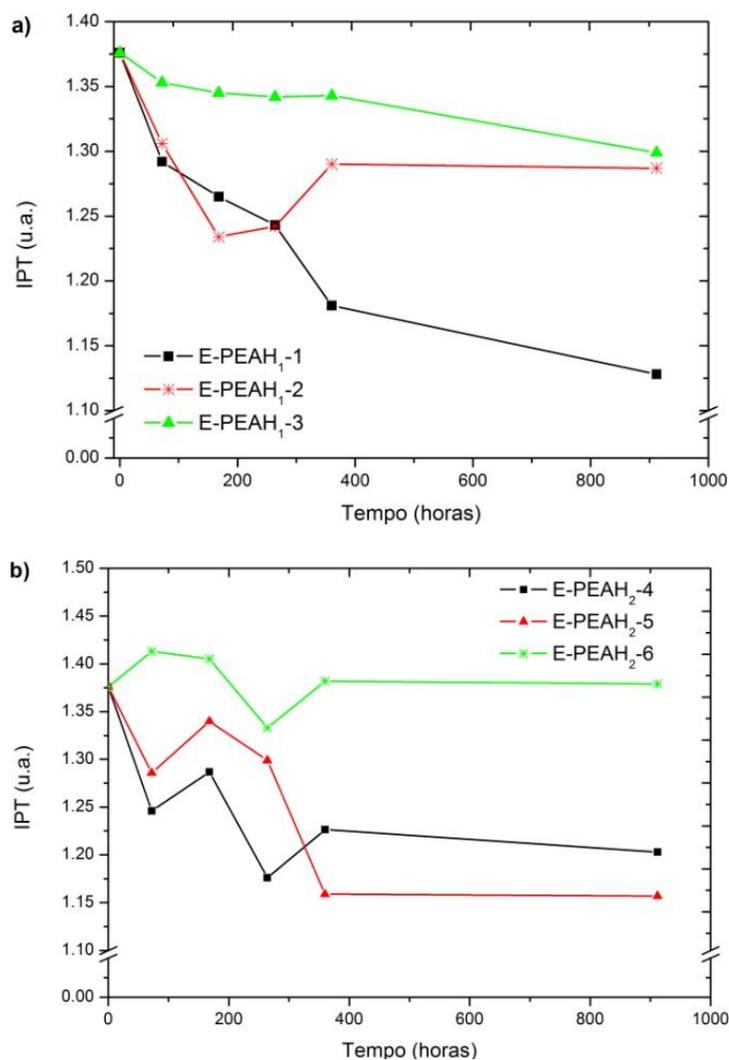


Figura 53: Índice de polifenóis totais para as amostras de espumantes rose expostas ao envelhecimento acelerado UVB e protegidas pelos filmes fotoestabilizados: a) E-PEAH₁-1, E-PEAH₁-2 e E-PEAH₁-3; b) E-PEAH₂-4, E-PEAH₂-5 e E-PEAH₂-6.

5.2.2. Intensidade Colorimétrica (ICM)

A cor por ser um dos fatores mais importantes e decisivos na escolha de um produto, pelo consumidor, se torna um parâmetro fundamental a ser avaliado e acompanhado durante o seu armazenamento. A intensidade colorimétrica é entendida como o somatório das absorvâncias em 420 e 520 nm, porém aqui foram representadas separadamente para uma melhor visualização dos efeitos do envelhecimento acelerado UVB promovido nos filmes poliméricos e por consequência no espumante. Neste sentido, foram realizadas medidas das

absorbâncias do espumante rose antes e após o envelhecimento acelerado em câmara de UVB e estão representadas na Figura 54.

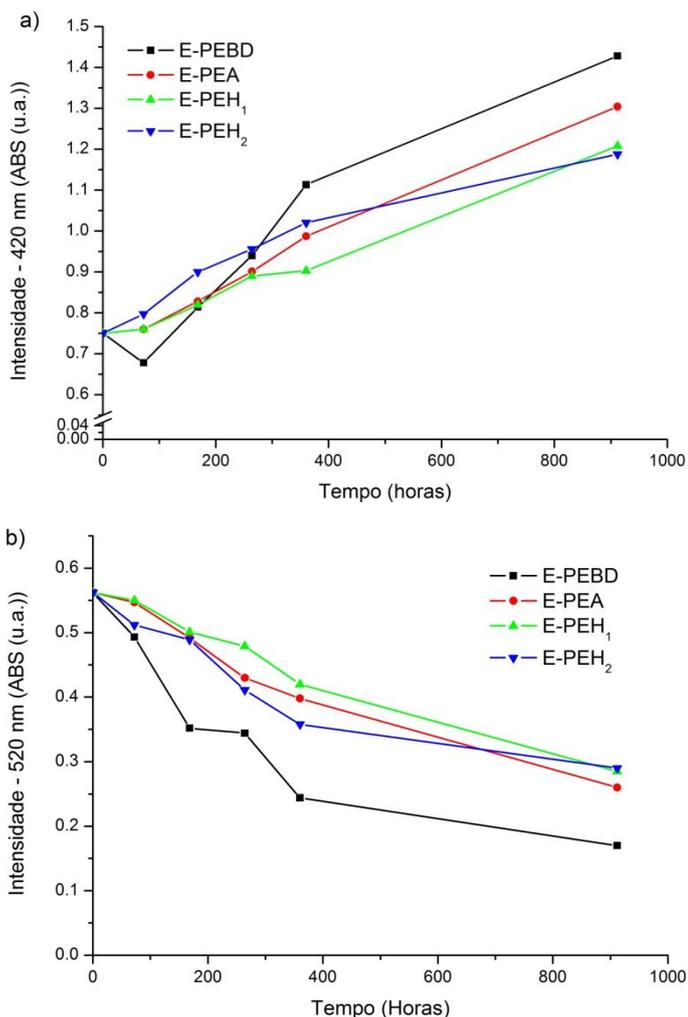


Figura 54: Absorbâncias dos espumantes rose protegidos pelos filmes de PE puro e com PE estabilizado (a) em 420 nm e (b) 520 nm.

Foi possível notar um aumento da absorbância dos espumantes em comprimento de onda de 420 nm, Figura 54 (a), referente ao aumento de pigmentos amarelos que surgiram na bebida com a exposição à luz UVB, enquanto que as absorbâncias em comprimento de onda de 520 nm dos espumantes expostos diminuíram, acarretando na perda da coloração vermelha e tendendo para a cor acastanhada [45].

Entre as amostras com combinação de aditivos foi possível observar que a amostra E-PEAH₁-1 apresentou a maior absorbância em 420 nm, Figura 55 (a), representando desta

forma, a maior quantidade de pigmentos amarelos para o período de exposição em consequência da polimerização dos taninos que promove a evolução da coloração alaranjada. Enquanto que em relação aos pigmentos vermelhos relativo à absorbância em 520 nm, Figura 55 (b), os melhores resultados são atribuídos às amostras E-PEAH₁-3 e E-PEAH₂-6.

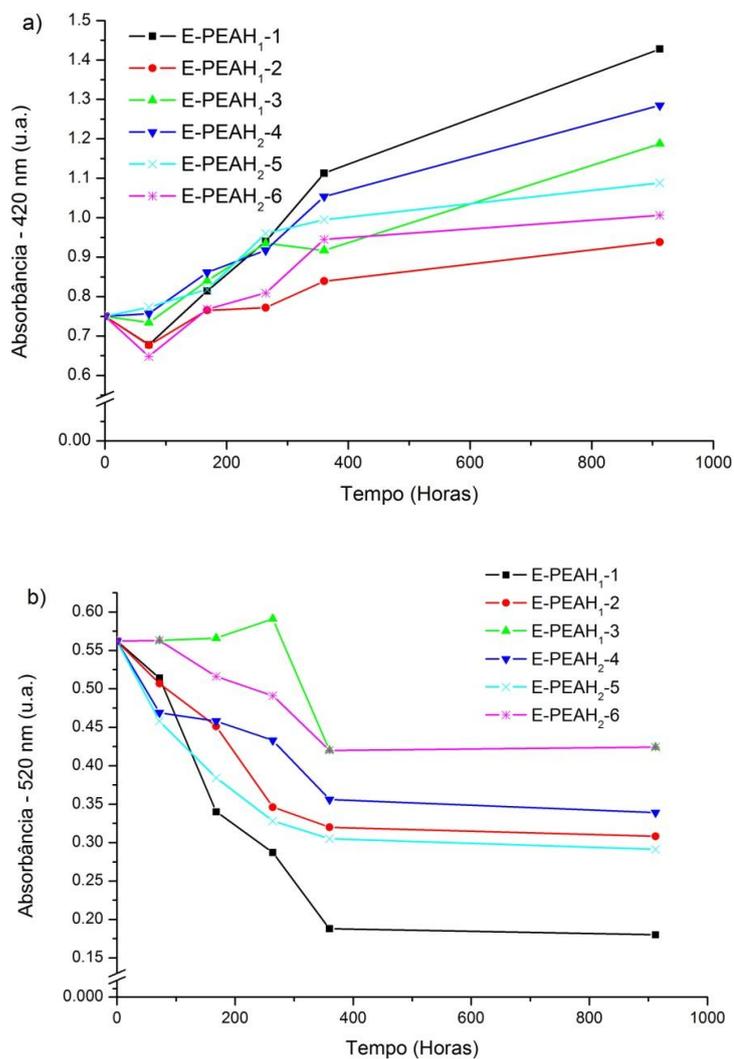


Figura 55: Absorbâncias das amostras de espumantes rose fotoprotégidas e expostas em câmara de envelhecimento acelerado UVB de acordo com o período de exposição; a) em 420 nm; b) 520 nm.

A Figura 56 representa a coloração do espumante rose nos tubos de ensaio após 168 h de exposição em câmara de envelhecimento UVB para as amostras fotoprotégidas com os filmes aditivados.

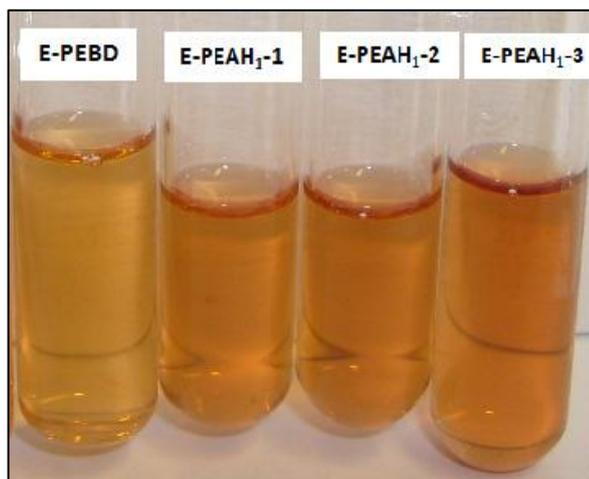


Figura 56: Tubos de ensaio contendo espuma rose após 168 h de exposição em câmara de envelhecimento UVB para as amostras: E-PEBD (polietileno de baixa densidade não fotoestabilizado); E-PEAH₁-1 (espumante protegido pelo filme de PEBD com 0,5% de AUV e 0,5 de HALS₁); E-PEAH₁-2 (espumante protegido pelo filme de PEBD com 1,0% de AUV e 0,5 de HALS₁); e, E-PEAH₁-3 (espumante protegido pelo filme de PEBD com 1,5% de AUV e 0,5 de HALS₁).

5.2.3. Tonalidade

A Figura 57 representa a tonalidade das amostras de espumantes rose expostos em câmara de envelhecimento acelerado UVB protegidos pelos filmes de polietileno aditivado.

O aumento dos valores da tonalidade observado em todas as amostras durante o período de exposição corresponde a um aumento na absorbância em 420 nm que mede a cor amarela nos vinhos, isto em decorrência da menor solubilidade das antocianinas [37]. A amostra E-PEBD apresentou, a partir de 168 horas de exposição, os valores mais altos de tonalidade comparados com as amostras que estavam protegidas pelos filmes que continham os aditivos individualmente, E-PEA, E-PEH₁ e E-PEH₂, obtendo o valor de 8,4 de tonalidade em 912 horas de exposição enquanto que a amostra E-PEH₂ apresentou o menor valor de tonalidade, 4,09 e fotoprotendendo melhor o espumante. Ribereau *et al.* [31] apresentaram valores de tonalidade para vinhos rosados franceses que ficaram entre 0,50 e 1,80.

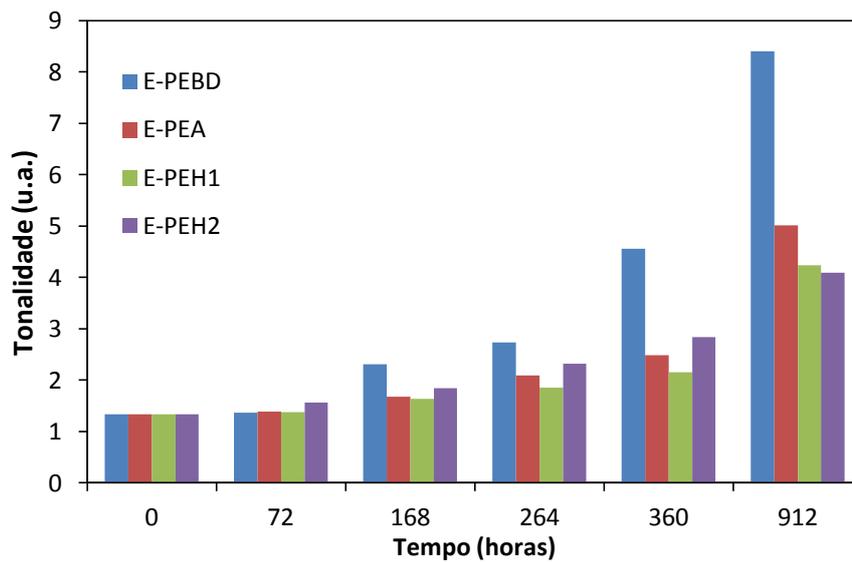


Figura 57: Tonalidade das amostras de espumantes rose protegidas e submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara de UVB.

A tonalidade das demais amostras está apresentada nas Figuras 58 e 59.

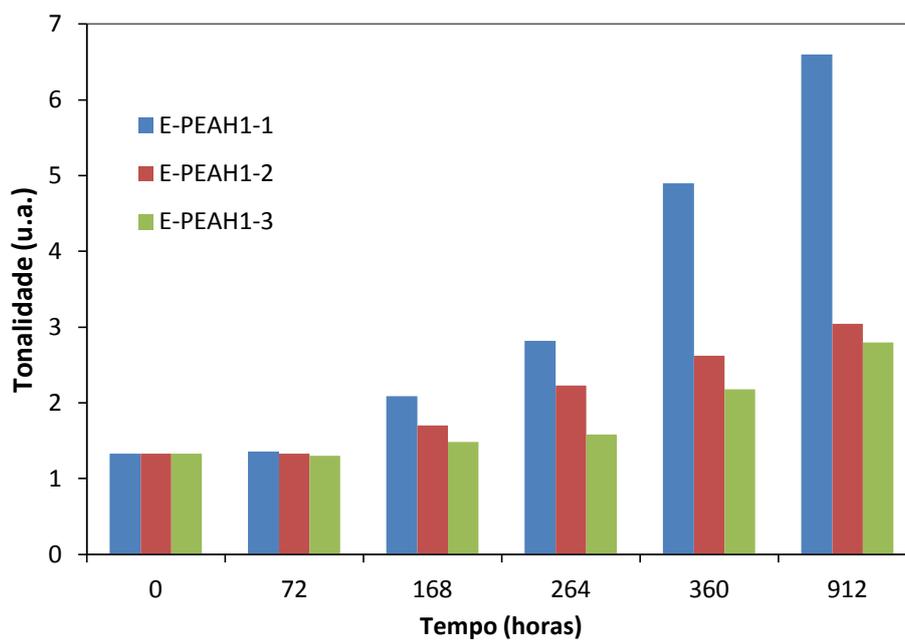


Figura 58: Tonalidade das amostras de espumantes rose protegidos pelos filmes de polietileno aditivado: E-PEAH₁-1, E-PEAH₁-2 e E-PEAH₁-3.

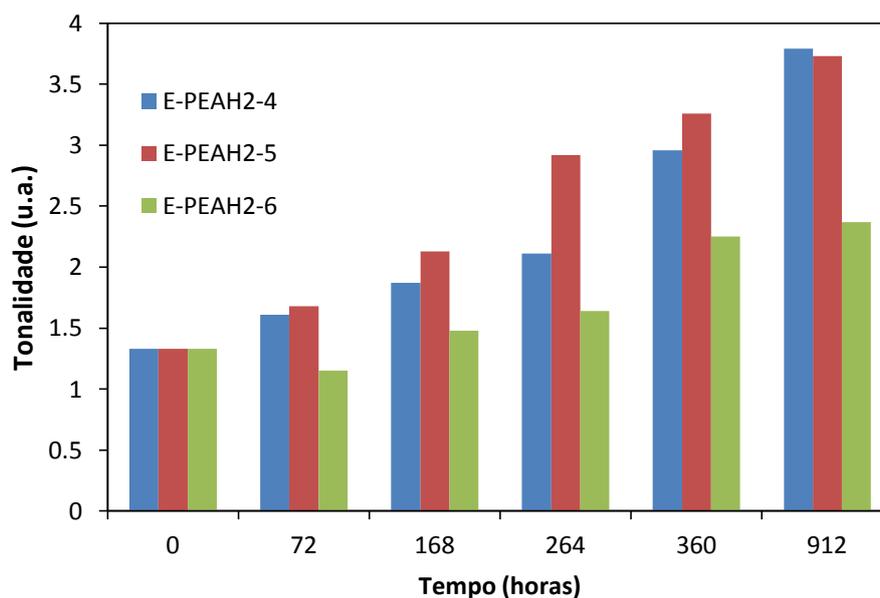


Figura 59: Tonalidade das amostras de espuma rose fotoprotetidas pela combinação entre absorvedor UV e HALS₂.

Somers [44] indicou em seus estudos que os taninos representam a porção principal dos polifenóis totais, conseqüentemente sua absorvidade é menor quando comparada ao das antocianinas, o que torna a sua contribuição na cor total do vinho relativamente pequena. As antocianinas apresentam uma elevada absorvância relativa o que aumenta o valor de A_{520} e, portanto, diminui a tonalidade; proporcionalmente, maiores quantidades de taninos aumentam o valor de A_{420} e, conseqüentemente, a tonalidade durante o envelhecimento. O aumento de tonalidade observado em todas as amostras de espumantes submetidos ao processo de envelhecimento UVB indicam que houve polimerização dos taninos e a sua combinação com as antocianinas.

5.2.4. Antocianinas

Por serem representantes majoritárias da cor dos vinhos tintos e rose fica explícita a importância de sua determinação, porém o objetivo da análise deste parâmetro foi observar o seu comportamento durante o período de exposição em câmara de envelhecimento UVB e fotoprotetido pelos filmes aditivados, sendo que seus valores são índices e não devem ser

utilizados como referência. A Figura 60 representa o comportamento das antocianinas no espumante rose em função do período de exposição.

Os valores dos índices de antocianinas para as amostras E-PEBD, E-PEA, E-PEH₁ e E-PEH₂ estão apresentadas na Figura 60 (a), sendo que os valores mínimos obtidos durante cada período de exposição foi para a amostra E-PEBD que chegou ao mínimo de 6,4 em 912 h de exposição. A avaliação do espumante rose fotoprotégido pelos filmes de cada aditivo individualmente forneceu indicativos de que o absorvedor UV (amostra E-PEA) teve comportamento semelhante ao da amostra E-PEBD, uma vez que apresentou valores de índice de antocianinas de 7,0 para 912 h de exposição. Enquanto que a amostra E-PEH₂ apresentou resultados satisfatórios, pois propiciou uma diminuição menor de antocianinas, ou seja, o percentual de perda de antocianinas na amostra E-PEH₂ foi de 62,8% e para a amostra E-PEBD, 77,8%.

A Figura 60 (b) e (c), representa as alterações observadas nas antocianinas dos espumantes rose fotoprotégidos pela combinação de absorvedor UV e HALS₁, e de absorvedor UV e HALS₂, respectivamente. Em ambas as Figuras 60 (b) e (c), observaram-se uma maior presença de antocianinas quanto maior era a concentração do absorvedor UV, ou seja, para as amostras E-PEAH₁-3 e E-PEAH₂-6 que apresentaram valores iguais de índice de antocianinas, 11,4.

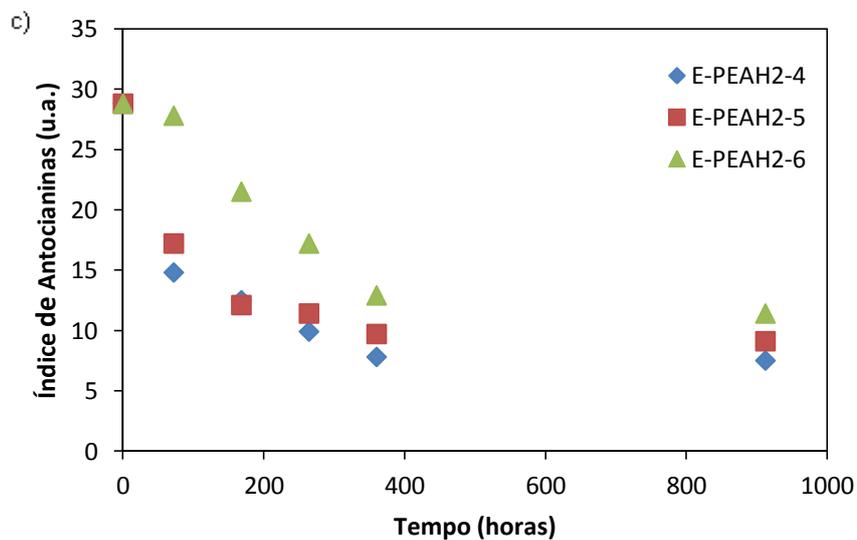
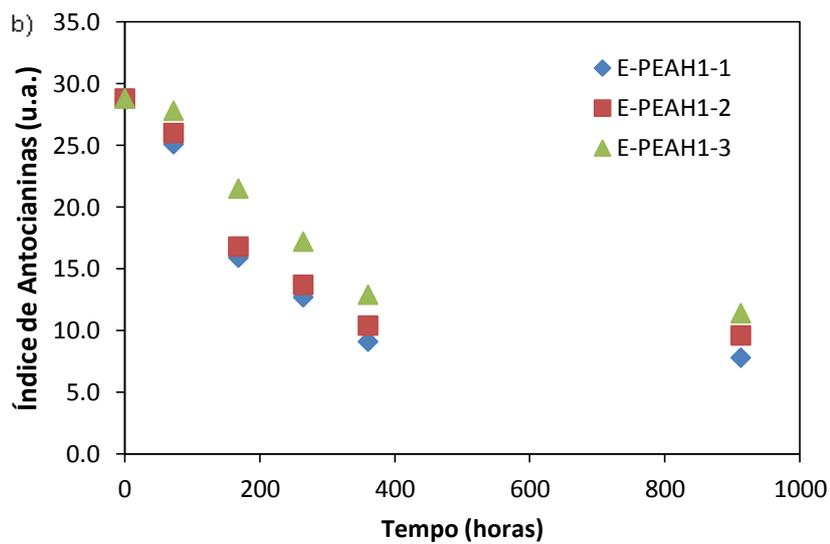
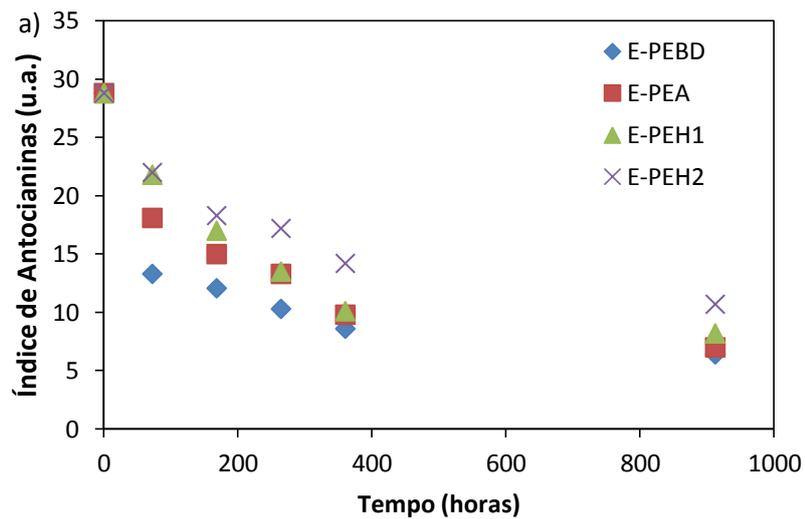


Figura 60: Índice de antocianinas das amostras de espuma rose submetidas à exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV e fotoprotégidas pelo filme aditivado.

Neste sentido, a modificação da cor pode ser explicada pela participação das antocianinas e taninos na coloração vermelho-rubi do espumante, durante sua exposição as antocianinas livres desaparecem e os complexos tanino/antocianinas condensadas conferem ao espumante a cor telha característica. Durante a polimerização, as moléculas dos pigmentos têm tendência a colarem-se umas às outras formando progressivamente moléculas maiores. As moléculas de antocianinas e de taninos podem unir-se através de polimerização direta ou por pontes de acetaldeído; enquanto que durante o período de conservação, a degradação das antocianinas, com conseqüente diminuição da cor, se deve principalmente a reações de hidrólise, de oxidação, bem como de polimerização e estabelecimento de ligações com proteínas e polissacarídeos [35,137,138]

Segundo Cabrita *et al.* [21], a variação da coloração dos vinhos tintos e rose ocorrem mais predominantemente no primeiro ano de armazenamento, sendo desta forma e conseguindo fotoproteger o espumante rose principalmente neste primeiro ano acredita-se ser possível prolongar por um período ainda maior a sua característica cromática e organoléptica inicial.

6. CONCLUSÃO

Este estudo propôs a avaliação da ação de diferentes fotoestabilizantes para o PEBD como proteção de espuma rose em garrafas incolores, expostas à ação de envelhecimento acelerado UVB.

Os filmes de PEBD formulados com AUV apresentaram proteção à fotodegradação do polímero por até 72 horas de exposição na câmara de envelhecimento acelerado UVB, sendo que após este período bandas de carbonilas e vinilas foram evidenciadas pelas técnicas de FTIR e UV-Vis, com redução no grau de cristalinidade, por DSC. Desta forma, o absorvedor UV utilizado neste estudo propiciou ao filme de polietileno aditivado com AUV, comportamento similar ao do filme de PEBD não fotoestabilizado, apresentando consumo do aditivo observado pela diminuição linear da absorção no FTIR e UV-Vis. Os mecanismos de cisão de cadeia, formação de grupos terminais e grupos insaturados ou carbonílicos mais prováveis ocorridos foram do tipo Norrish I e II observados pelos valores de IC e IV obtidos para as amostras de PEBD não fotoestabilizado e estabilizado pelo AUV.

Os aditivos do tipo aminas impedidas (HALS) quando utilizados sozinhos ou em combinação com o AUV, nos diversos tempos (0 a 912 h), foram eficientes na proteção das amostras contendo espuma rose, conferindo maior proteção contra a fotodegradação do polietileno, pois não foram observadas alterações nos espectros de FTIR e UV-Vis do filme de PEBD, independente das concentrações, fator este que pode ser atribuído ao não consumo deste aditivo. O grau de cristalinidade para estas amostras foram superiores aos obtidos para os filmes aditivados com o AUV, e o ângulo de contato apresentou superfícies hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$). Para a proteção do polietileno, concentrações baixas destas combinações são o suficiente para conferir proteção contra a fotodegradação.

Análises de polifenóis por meio da técnica de IPT dos espumantes rose mostraram redução destes na bebida em função do período de exposição para todas as amostras, e consequente redução das antocianinas, o que evidencia que essas sofrem reações de condensação e polimerização com os taninos. A minimização deste efeito pode ser obtida pelo uso de filmes que contenham combinações de concentrações superiores (1,5% de AUV e 0,75% HALS₁ ou 1,5% de AUV e 0,5% de HALS₂) de ambos os aditivos ou então pelo uso de filmes aditivados somente com HALS₂.

A diminuição da absorbância em 520 nm observada na intensidade colorimétrica e o aumento da tonalidade dos espumantes mostram que as antocianinas sofreram degradação oxidativa causada pela radiação UVB. O uso de HALS combinados com AUV, em filmes de PEBD, em concentrações maiores contribui de forma significativa para a manutenção da cor dos espumantes rose permitindo que a sua coloração permaneça rosada por mais tempo quando em exposição à luz.

Os filmes de polietileno de baixa densidade fotoestabilizados desenvolvidos neste trabalho, e nas condições específicas do estudo, podem contribuir para o aumento do ‘tempo de prateleira’ de 6 para aproximadamente 12 meses do espumante rose que tiverem em sua embalagem a proteção destes filmes com a combinação de dois tipos de fotoestabilizantes ou então somente com o tipo HALS, sendo que o uso somente de AUV em filmes de PEBD não é recomendado.

REFERÊNCIAS

1. IBRAVIN, Instituto Brasileiro do Vinho – Disponível em <http://www.ibravin.org.br>, acessado em 8 de março de 2012.
2. BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Lei Nº 7.678, de 8 de novembro de 1988. Dispõem sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho.
3. WILES, D.M.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, p. 1581-1592, 2006.
4. CASASSA, F. Polifenoles: Una aproximación crítica de su papel en los vinos tintos. **Revista Enologia**. Nº 2. Año V, p. 12-20. Mayo-Junio 2008.
5. DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª Ed. São Paulo: Artliber. 2009.
6. VOLPONI, J. E. **Utilização da Fotocalorimetria Diferencial (DPC) para a avaliação da estabilidade à luz ultravioleta do polipropileno isotático**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2002.
7. SCOTT, G. GRASSIE, N. **Polymer Degradation and Stability**. New York: Cambridge University Press; 1985.
8. ALMOLIN, E.; OJEDA, T.F.M.; CAMARGO, F.A.O.; FORTE, M.M.C. **Avaliação da degradação de poliolefinas contendo aditivos pró-degradantes**. Trabalho apresentado ao 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.
9. SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 93, p. 561-584, 2008.
10. ZHAO, Y.; DAN, Y. Synthesis and characterization of a polymerizable benzophenone derivative and its application in styrenic polymers as UV-stabilizer. **European Polymer Journal**. vol. 43, p. 4541-4551, 2007.
11. WEON, J. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 95, p 14-20, 2010.
12. DINTCHEVA, N. T.; LA MANTIA, F. P. Durability of a starch-based biodegradable polymer. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 92, p. 630-634, 2007.
13. COLTRO L.; BURATIN, A. E. P. Garrafas de Pet para óleo comestível – Avaliação da barreira à luz. **Polímeros Ciência e Tecnologia**. vol. 14. p. 206-211, 2004.

14. KURUMADA, T.; OHSAWA, H.; YAMAZAKI, T. Synergism of Hindered Amine Light Stabilizers and UV-Absorbers. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 19, p. 263-272, 1987.
15. SERRATOSA, M.P.; MAEQUEZ, A.; TOLEDANO, A.L.; MEDINA, M.; MERIDA, J. Changes in Hydrophilic and Lipophilic Antioxidant Activity in Relation to their Phenolic Composition during the Chamber Drying of Red Grapes at a Controlled Temperature. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol 59, p. 1882-1892, 2011.
16. RIBEREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Traité d'oenologie-chimie du vin stabilization et traitements**. Paris. 1998.
17. TIMBERLAKE, C.F.; BRIDLE, P. **Anthocyanins as food colors**. New York: Academic Press, 1982.
18. SILVA, J. M. R. **100º Curso Intensivo de Vinificação**. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 2006.
19. BURNS, J.; GARDNER, P. T.; MATTHEWS, D.; DUTHIE, G.G.; LEAN, M. E.; CROZIER, A. Extraction of Phenolics and Changes in Antioxidant Activity of Red Wines during Vinification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 49, p. 5797-5808, 2001.
20. WILDENRADT, H.L.; SINLETON, V.L. The production of aldehydes as a result of oxidation of phenolic compounds and its relation to wine aging. **Am. J. Enol. Vitic**, vol. 25, p. 119-126, 1974.
21. CABRITA, M.J.; SILVA, J.R.; LAUREANO, O. Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos. **I Seminário Internacional de Vitivinicultura**. México, 2003.
22. KUSKOSKI, E.M; ASUERO, A.G.; GARCIA-PARILLA, M.C.; TRONCOSO, A.M.; FETT, R. Actividad antioxidante de pigmentos antocianícos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 24, p. 691-693, 2004.
23. TREVISAN, V. **Influência do tempo de maceração na extração de compostos fenólicos e determinação do trans-resveratrol em vinhos brasileiros**. Dissertação (Mestrado). Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2003.
24. DREOSTI, I.E. Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. **Nutrition**, vol. 16, n. 7/8, p. 692-694, 2000.
25. RIBEREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEY, D. **Tratado de enologia. 2. Química Del vino estabilización y tratamientos**. 1ª Ed. Buenos Aires: Hemisferio Sur, 2003.

26. BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Decreto N° 99.066, de 8 de março de 1990, que regulamenta a Lei N° 7.678 de 8 de novembro de 1988, que dispõem sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho.
27. GONÇALVES, B.; FALCO, V.; PEREIRA, J.M.; BACELAR, E.; PEIXOTO, F.; CORREIA, C. Effects of elevated CO₂ on grapevine (*Vitis vinifera L.*): Volatile composition, phenolic content, and in vitro antioxidant activity of red wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 57, p. 265-273, 2009.
28. SANTIN, N. C. **Características químicas de vinhos cabernet sauvignon produzidos em diferentes regiões do Brasil**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.
29. FRANCIS, F.J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. **Cereal Foods World**, vol. 45, p. 208-213, 2000.
30. GUERRA, C.C. **Recherches sur les interactions anthocyanes-flavanols: application à l'interprétation chimique de la couleur des vins rouges**. Thèse de Doctorat, University Victor Segalen Bordeaux 2, Bordeaux, 1997.
31. RIBEREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; RIBEREAU-GAYON, P.; SUDRAUD, P. **Sciences et techniques du vin – Vinifications, Transformations du Vin**, vol. 2, Paris, 1976.
32. MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, vol. 25, p. 207-225, 1987.
33. MALACRIDA, C.R.; MOTTA, S. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 25, p. 659-664, out/dez 2005.
34. HERNÁNDEZ-AGERO, A.P.O.; LA PEÑA, M. E. G.; TOROGOS, J.H.; PRIEGO, P.T.; ROZALEN, P.N.; CUADRILLO, J.S. Contribución al estudio del color de los vinos españoles. **Vitivinicultura**, vol. 11012, p. 52-56, 1993.
35. TOGORES, J.H.; **Tratado de Enología**. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2003.
36. FRANCA-ARICHA, F.M.; GUERRA, M.T.; RIVAS-GONZALO, I.C.; SANTOS-BUELGA, C. New anthocyanin pigments formed after condensation with flavonols. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 45, p. 2262-2266, 1997.
37. GLORIES, Y. La couleur des vins rouges. 1^a partie: Les equilibres des anthocyanes et des tannins. **Connaiss. Vigne Vin**, France, vol. 18, p. 195-217, 1984a.
38. MALACRIDA, C.R.; MOTTA, S. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. **Boletim Ceppa**, vol. 24, p. 59-82, jan/jun 2006.

39. PALAMIDIDS, N.; MARKAKIS, P. Stability of grape anthocyanin in a carbonated beverage. **Journal of Food Science**, vol. 40, p. 1047-1049, 1975.
40. PIFFAUT, B.; KADER, F.; GIRARDIN, M.; METCHE, M. Comparative degradation pathways of mavidin 3,5-diglucoside after enzymatic and thermal treatments. **Food Chemistry**, vol. 50, p. 115-120, 1994.
41. FURTADO, P.; FIGUEIREDO, P.; NEVES, H.C.; PINA, F. Photochemical and thermal degradation of anthocyanidins. **Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry**. vol. 75, p. 113-118, 1993.
42. WATERHOUSE, A. Wine phenolics. **Annals of the New York Academy of Sciences**. vol. 957, p. 21-36, 2002.
43. GLORIES, Y. La couleur des vins rouges. 2^a partie: mesure, origine et interpretation. **Connaiss. Vigne Vin**, France, vol. 18, n.4, p. 253-271, 1984b.
44. SOMERS, T.C. Pigment development during ripening of the grape. **Vitis**. vol. 14, p. 269-277, 1976.
45. FREITAS, D.M. **Variação dos compostos fenólicos e de cor dos vinhos de uvas (Vitis vinífera) tintas em diferentes ambientes**. Tese (Doutorado). Universidade de Santa Maria. Santa Maria, 2006.
46. SANTOS A.S.F., AGNELLI, J.; TREVISAN D.W.; MANRICH, S. Degradation and stabilization of polyolefin from municipal plastics waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 77, p. 441-447, 2002.
47. SCOTT, G. Initiation processes in polymer degradation. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 48, p. 315-324, 1995.
48. SANTOS, L. C. **Fotodegradação de polímeros solúveis em água e moléculas modelo via processos oxidativos avançados**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
49. GOMES, L.B. **Avaliação da degradação em solo simulado de filmes de polietileno com aditivos pró-degradantes após exposição ao envelhecimento acelerado**. (Conclusão de curso) Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.
50. RABEK, F. J. **Photodegradation of polymers. Physical Characteristics and applications**. Springer, Berlin. 1996.
51. BRIASSOULIS, D.; ARISTOPOULOU, A.; BONORA, M.; VERLODT, I. Degradation characterisation of agricultura low-density polyethylene films. **Biosystems Engineering**. vol. 88, p. 131-143, 2004.

52. Disponível em <http://goldbook.iupac.org/UT07492.html>, acessado 25/10/2010.
53. CARRER, G.R. Avaliações deterioração natural de materiais poliméricos a partir de simulações teóricas dos níveis de R-UV observados no Brasil. **Anais In: Seminário de Iniciação científica do INPE**, São José dos Campos, SP, 2006.
54. DEXTER, M. **UV stabilizers. Encyclopedia of chemical technology**, New York: Wiley – Interscience, p. 615-627, 1983.
55. WHITE, J. R; TURNBULL, A. Review – weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modeling. **Journal of Materials Science**, vol. 29, p. 584-613, 1994.
56. PAS, S.J.; TUOMISTO, F.; SAARINEN, K.; AMMALA, A.; TURNEY, T.W.; HILL, A.J. Stabiliser distribution and efficiency examined by depth profiling polypropylene using a pósitron beam. **Surface Science**. vol. 601, p. 5750-5756, 2007.
57. GIJSMAN, P.; MEIJERS, G.; VITARELLI, G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, vol 65, p. 433-441, 1999.
58. HAIDER N.; KARLSSON S. Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 74, p. 103-112, 2001.
59. AZEVEDO, J. S. G. A Indústria de Petróleo e Gás Natural - 2008. In: IBEF – Instituto Brasileiro de Executivos de Finanças.
60. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. de M. Polietileno: Principais Tipos, propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, p. 1-13, 2003.
61. PEACOCK, A.J. **Handbook of polyethylene structures, properties, and application**. New York: Marcel Dekker, 2000.
62. MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook**. AJP Press, New York, 1996.
63. RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. Artliber. São Paulo: 2000.
64. GUGUMUS F. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2. UV absorbers in polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 75, p. 309-320, 2002.
65. CHIPELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; BACIU, R. Oxi-biodegradable carbon backbone polymers: oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, p. 2739-2747, 2006.

66. GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 79, p. 385–397, 2003.
67. RABEK, J. F.; **Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers: Theory and applications**. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1987.
68. KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A-C.; KARLSSON, S. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 63, p. 127-138, 1999.
69. STARK, N.M.; MATUANA, L.M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 86, p. 1–9, 2004.
70. ALLEN, N.S.; RABEK, J.F. **New trends in the photochemistry of polymers**. New York: Elsevier Applied Science Publishers Ltd. 1985.
71. LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, vol. 73, p. 429–442, 2008.
72. HAMID, S.H.; HUSSAIN, I. **Handbook of polymer Degradation**. 2. ed. Revised and expanded. Edited by HAMID, S.H. Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
73. HUTZLER, B.W.; MACHADO, L.D.B.; VILLAVICENCIO, A.L.C.H.; LUGÃO, A.B. Crystallization of irradiated polyethylene. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 57, p. 431-434, 2000.
74. KACI, M.; SSDOUN, T.; CIMMINO, S.; HALS stabilization of LDPE films used in agricultural applications. **Macromolecular Materials and Engineering**. vol, 278, p. 35-42, 2000.
75. MUASHER, M.; SAIN, M.; The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, p. 1156-1165, 2006.
76. CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, vol. 23, p. 1302-1304, 1998.
77. JABARIM, J.A.; LOFGREM, E.A. Photooxidative effects on properties and structure of high density polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 53, p. 411-423, 1994.

78. ALBERTSSON, A-C.; ANDERSSON, S.O.; KARLSSON, S. The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 18, p. 73-87, 1987.
79. GULMINE, J. V. **Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.
80. ARNAUD, R.; DABIN, P.; LEMAIRE, J.; AL-MALAIKA, S.; CHOCHAN, S.; COKER, M.; SCOTT, G.; FAUVE, A.; MAAROUFI, A. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 46, p. 211-224, 1994.
81. RANBY, B.; RABEK, J.F. **Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymer**. London: John Wiley & Sons LTD, 1975.
82. KLEIN, J.M. **Avaliação da degradação do polietileno contendo aditivo pró-degradante em diferentes meios de exposição**. Dissertação (Mestrado) Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.
83. BORRELLY, D. F.; **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e acelerado**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.
84. MICHÁLKOVÁ, D.; POSPÍŠIL, J., FORTELNÝ, I.; HROMÁDKOVÁ, J.; LEDNICKÝ, F.; SCHMIDT, P.; KRULIS, Z. Restabilization of the aging resistance of compatibilized blends of pre-aged low density polyethylene and high-impact polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 94, p. 1486-1493, 2009.
85. WOLF, F.G.; SANTOS, L.O.E.; PHILIPPI, P.C. Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, p. 167-175, 2006.
86. FURMIDGE, C. G. L. J. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. **Journal of Colloid Science**. vol. 17, p. 309-324, 1962.
87. DADBIN, S. Surface modification of LDPE film by CO₂ pulsed laser irradiation. **European Polymer Journal**. vol. 38. p. 2489-2495, 2002.
88. HAKKARAINEN, M.; KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A. Biodegradation of polyethylene followed by assimilation of degradation products in Matsumura, S.; Steinbuchela, A. **Biopolymers: Miscellaneous biopolymers and biodegradation of polymers**. vol. 9, p. 369-394, 2003.

89. GOTOH, K.; NAKATA, Y.; TAGAWA, M.; TAGAWA, M. Wettability of ultraviolet excimer-exposed PE, PI and PTFE films determined by the angle measurements. **Colloids and Surfaces A**, vol. 224, p. 165-173, 2003.
90. KIM, K. S.; RYU, C.M.; PARK, C.S.; SUR, G.S.; PARK, C.E. Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy. **Polymer**. vol. 44, p. 6287-6295, 2003.
91. MATSUNAGA, M.; WHITNEY, P. J. Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonization. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 70, p. 325-322, 2000.
92. DELPRAT, P.; GARDETTE, J-L. Analysis of photooxidation of polymer materials by photoacoustic Fourier transform infra-red spectroscopy. **Polymer**, vol. 34, n. 5, p. 933-937, 1993.
93. KOCKOTT, D. Natural and Artificial Weathering of Polymers. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 25, 181 – 208. 1989.
94. ANDRADY, A. L; HAMID, S.H.; HU, X.; TORIKAI, A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**. vol. 46. p. 96-103, 1998.
95. DOMENE, O.L. Migração de aditivos de embalagens flexíveis para alimentos. **Boletim da SBCTA**, Campinas, v. 16, p. 17-27, jan/mar, 1982.
96. MACHADO, M.C.M.S.T. **Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetais: metodologia analítica e estudo de migração**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1997.
97. ALVES, M. A.O. **Efeito da adição de absorvedor UV sobre a qualidade de óleo de soja embalado em polietileno tereftalato (PET)**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
98. SCULLY, A.D. GHIGGINO, K.P. Ultrafast processes in photoirradiated polymers and polymer additives. In: Allen, N.S. et al. **Current Trends in Polymer Photochemistry**. New York: Ellis Horwood. 1995.
99. DOBASHI Y. OHKATSU Y. Dependence of ultraviolet absorbers' performance on ultraviolet wavelength. **Polymer Degradation and Stability**, vol 93, p. 436-447, 2008.
100. PADRÓN, A.J.C. Mechanistic aspects of polymer photostabilization. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**. vol. 49, p. 1 – 39, 1989.

101. HOEKSTRA, H.D.; SPOORMAKER, J.L.; BREEN, J.; AUDOUIN, L.; VERDU, J. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physic-chemical characterization. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 49, p. 251-262, 1995.
102. PICKETT, J. Calculation of the efficiency of ultraviolet screeners in plastics. **Applied Polymer Science**, vol. 33, p. 525-531, 1987.
103. MARIA, R.; RODE, K.; BRÜLL, R.; DORBATH, F.; BAUDRIT, B.; BASTIAN, M.; BRENDLÉ, E. Monitoring the influence of different weathering conditions on polyethylene pipes by IR-microscopy. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 96, p. 1901-1910, 2011.
104. JIA, H; WANG, H; CHEN, W. The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the radiation resistance of polypropylene. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 76, p. 1179-1188, 2007.
105. COULIER, L.; KAAL, E.R.; TIENSTRA, M.; HANKEMEIER, T.H. Identification and quantification of (polymeric) hindered-amine light stabilizers in polymers using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ultraviolet absorbance detection-evaporative light scattering detection, **Journal of Chromatography A**, vol. 1062, p. 227-238, 2005.
106. PEÑA, J.M.; ALLEN, N.S.; EDGE, M.; LIAUW, C.M.; VALANGE, B. Studies of synergism between carbon black and stabilizers in LDPE photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 72, p. 259-270, 2001.
107. BORTOLUS, P.; DELLONTE, S.; FAUCITANO, A.; GRATANI, F. Photostabilizing mechanisms of hindered-amines light stabilizers: interaction with electronically excited aliphatic carbonyls. **Macromolecules**, vol. 19, p. 2916-2922, 1986.
108. BIGGER, S.W.; DELATYCKI, O. The effect of hindered amine light stabilizers on the photooxidative stability of high-density polyethylene. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, vol. 27, p. 63-73, 1989.
109. KHRAISHI, N.; ROBAIDI, A.A. Effect of weathering on UV-stabilized low density polyethylene films (LDPE) for a multilayer greenhouse cover. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 32, p. 105-114, 1991.
110. CHRISTENSEN, P.A.; EGERTON, T.A.; FERNANDO, S.S.; WHITE, J.R.; Photogeneration of carbon dioxide from polypropylene film stabilized by hindered amines. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 94, p. 1999-2003, 2009.
111. GERLOCK, J.L. TANG, W. M. A. DEARTH & T.J. KORNISKI. Reaction of benzotriazole ultraviolet light absorbers with free radicals. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 48, p. 121-130, 1995.

112. KONSTANTINOVA, T.; BOGDANOVA, A.; STANIMIROV, S.; KONSTANTINOV, H. Synthesis and application of UV stabilizers for polymeric materials based on triazinylaminobenzotriazole. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 43, p 187-193, 1994.
113. ÁVAR, L. BECHTOLD, K. Studies on the interaction of photoreactive light stabilizers and UV-absorbers. **Progress in Organic Coatings**, vol. 35, p. 11-17, 1999.
114. BASFAR, A.A.; ALI, K.M.I.; MOFTI, S.M. UV stability and radiation-crosslinking of linear low density polyethylene and low density polyethylene for greenhouse applications. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 82, p. 229-234, 2003.
115. Disponível em:
<http://www.nicnas.gov.au/publications/car/new/na/nafullr/na0300fr/na363fr.pdf>,
 extraído em 30 de março de 2009.
116. Disponível em:
<http://www.nicnas.gov.au/publications/car/new/na/nafullr/na0700fr/na743fr.pdf>,
 extraído em 30 de março de 2009.
117. Disponível em:
http://www.resikem.com.ar/admin/archivos/tecnica/230/TDS_Chimassorb_944.PDF,
 extraído em 30 de março de 2009.
118. SCOPONI, M.; CIMMINO, S.; KACI, M. Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications. **Polymer**, vol. 4, p. 7969-7980, 2000.
119. CORTI, A.; MUNIYASAMY, S.; VITALI, M.; IMAM, S.H.; CHIELLINI, E. Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 95, p. 1106-1114, 2010.
120. RIZZON, L.A. Metodologia para análise de vinho. **Embrapa Informação Tecnológica**; Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2010.
121. Office International de La Vigno et du Vin (OIV), **Recuell des Methodes Internationales d'Analyses des Vins et des Mouts**, Ed. 2012, Paris.
122. GEETHA, R.; TORIKAI, A.; NAGAYA, S.; FUEKI, K. Photo-oxidative degradation of polyethylene: Effect of polymer characteristics on chemical changes and mechanical properties. Part 1 –quenched polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 19, p. 279-292, 1987.

123. SCHANABEL, W.; KIVI, J. **Photodegradation – In: Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers** – Editado por H.H.G.Jellinete, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 5, p. 195-246, 1978.
124. HENNINGER, F.; GUGUMUS, F.; PEDRAZZETTI. Processing, heat and light stabilization of polyolefins – **Seminário Técnico sobre Polímeros, III**, p. 57, 1984.
125. TORIKAI, A.; ASADA, S.; FUEKI, K. Photodegradation of crosslinked polyethylene. **Polymer Photochemistry**, vol. 7, p. 1-11, 1986.
126. RICHAUD, E.; FAYOLLE, B.; VERDU, J. Polypropylene stabilization by hindered phenols – kinetic aspects. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 96, p. 1-11, 2011.
127. BELL, B.; BEYER, D. E.; MAECKER, N. L.; PAPENFUS, R.P.; PRIDDY, D.B. Permanence of polymer stabilizers in hostile environments. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 54, 1605-1612, 1994.
128. GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, vol. 21, p. 557 – 563, 2002.
129. GUGUMUS, F. The performance of light stabilizers in accelerated and natural weathering. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 50, p. 101-116, 1995
130. TIDJANI, A. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 68, p. 465-469, 2000.
131. BRANDALISE, R.N. **Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico)**. Tese (Doutorado), Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2008.
132. PABLOS, J.L.; ABRUSCI, C.; MARÍN, I.; LÓPEZ-MARÍN, J.; CATALINA, F.; ESPÍ, E.; CORRALES, T. Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 95, p. 2057-2064, 2010.
133. KHAN, J.H.; HAMID, S.H.; Durability oh HALS-stabilized polyethylene film in a greenhouse environment. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 48, p. 137-142, 1995.
134. CARPENTIERI, I.; BRUNELLA, V.; BRACCO, P.; PAGANINI, M.C.; PREVER, E.M.B.; LUDA, M.P.; BONOMI, S.; COSTA, L. Post-irradiation oxidation of different polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 96, p. 624-629, 2011.
135. LIU, M.; HORROCKS, A.R.; HALL, M.L. Correlation of physicochemical changes in UV-exposed low density polyethylene films containing various UV stabilizers. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 49, p. 151-161, 1995.

136. ARCANA, I.M.; SULAEMAN, A.; PANDIANGAN, K.D.; HANDOKO, A.; LEDYASTUTI, M. Synthesis of polyblends from polypropylene and poly (R,S)- β -hydroxybutyrate, and their characterization, **Polymer International**, vol. 55, p. 435-440, 2006.
137. VIDAL, S.; CARTALADE, D.; SOUQUET, J.M.; FULCRAND, H.; CHEYNIER, V. Changes in proanthocyanidin chain length in winelike model solutions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 50, p. 2261-2266, 2002.
138. MATEUS, N.; SILVA, A.M.S.; VERCAUTEREN, J.; FREITAS, V. Occurrence of anthocyanin-derived pigments in red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 49, p. 4836-4840, 2001.

ANEXOS

ANEXO 1 – Tabela de correlação entre o tempo real de intemperismo e a ação do sistema. (Manual do Equipamento – Câmara de UV)

Em virtude dos inúmeros parâmetros atmosféricos que influenciam sobre os efeitos destrutivos da natureza, é quase impossível se oferecer dados reais de tempo no sistemas de envelhecimento acelerado, em relação ao tempo de utilização.

Entretanto, as empresas interessadas e usuários do sistema criaram suas próprias normas internas, as quais são observadas pelos seus fornecedores, principalmente aqueles ligados à indústria automobilística.

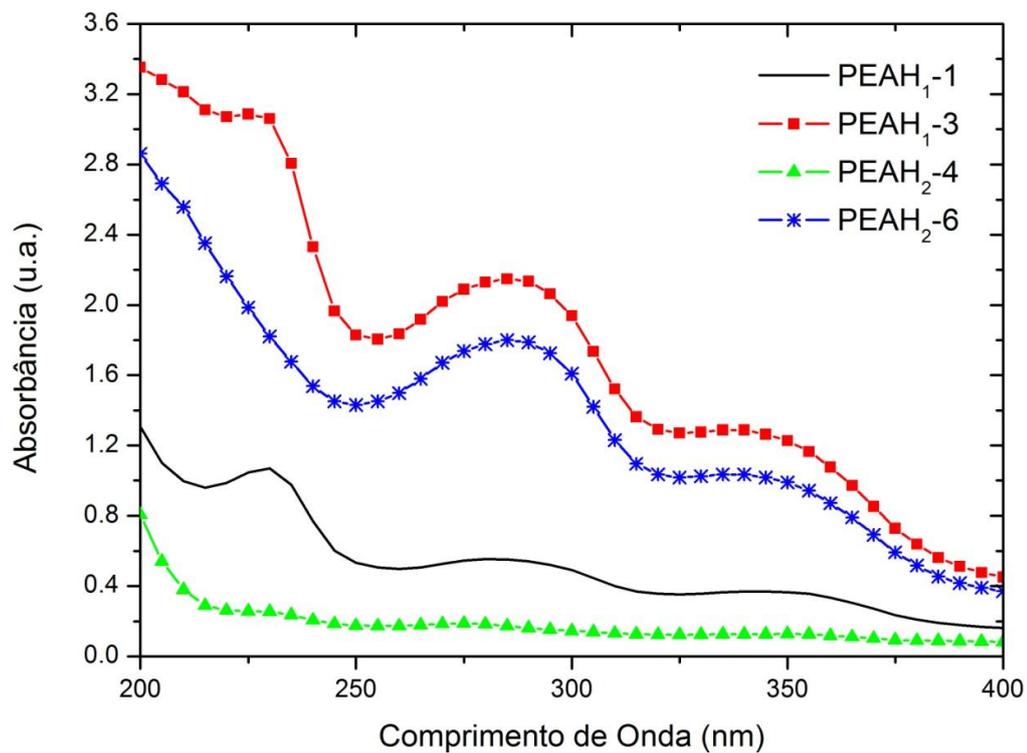
De um estudo estatístico feito nos EUA, retiramos os seguintes dados que acreditamos serem úteis com o base de informações.

Veja a tabela seguinte

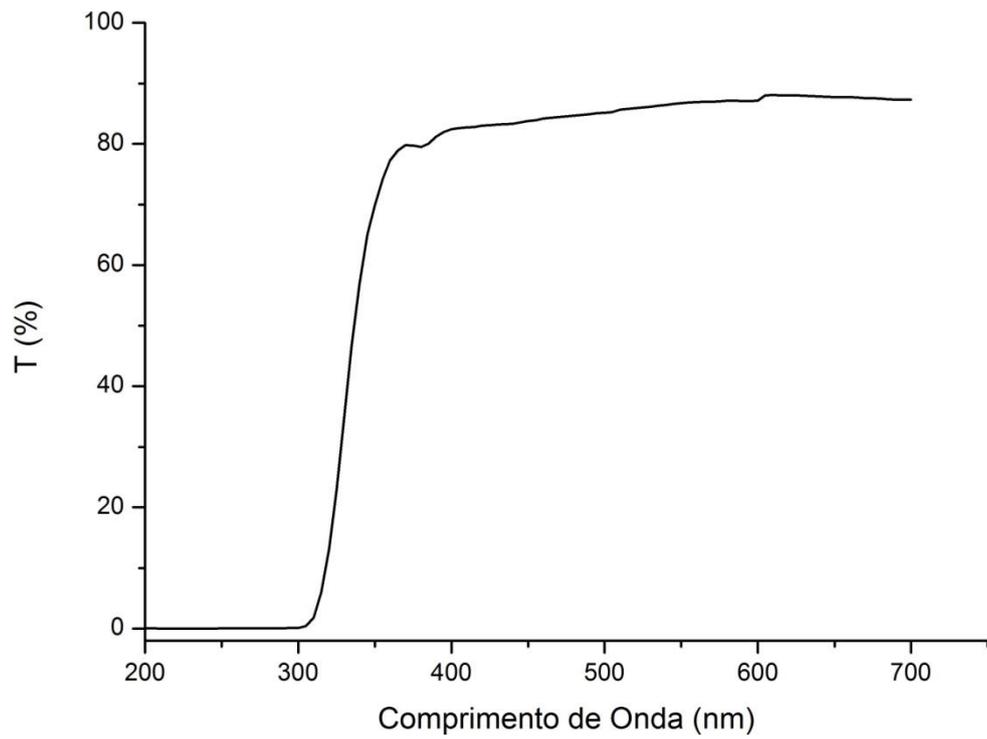
Material	Tempo de Observação em Hs
TINTAS	
Base alquídica	60hs, 90hs, 120hs, 180hs, 240hs
Acrílica Termoesável (*)	240hs, 500hs, 1000hs, 1600hs
Acrílica Termoplástica	240hs, 500hs, 750hs, 1000hs
Silicone	500hs, 1000hs, 2000hs, 3000hs
Laca Nitrocelulose	60hs, 90hs, 120hs
PLASTICOS	
PVC Rígido	500hs, 1000hs, 2000hs, 3000hs
PVC Flexível	240hs, 480hs, 720hs, 1020hs
Filme de Poliolefina (**)	120hs, 240hs, 720hs, 1020hs, 1500hs
Filme de Policarbonatos (**)	240hs, 480hs, 1020hs, 1240hs, 1500hs
Poliester	240hs, 480hs, 720hs, 1020hs
TEXTÉIS (*)	
Carpets (Sintético)	24hs, 48hs, 60hs, 72hs
Carpets (Natural)	24hs, 48hs, 60hs, 72hs
Móveis (Estofados) (*)	24hs, 48hs, 60hs, 72hs
Estofamento Automotivo	24hs, 48hs, 60hs

Valores Aproximados	
2.500 / 3.000 HS	05 ANOS
2.500 HS	03 ANOS
1.500 HS	02 ANOS
1.000 HS	01 ANO
500 HS	09 MESES
240 HS	06 MESES
120 HS	03 MESES

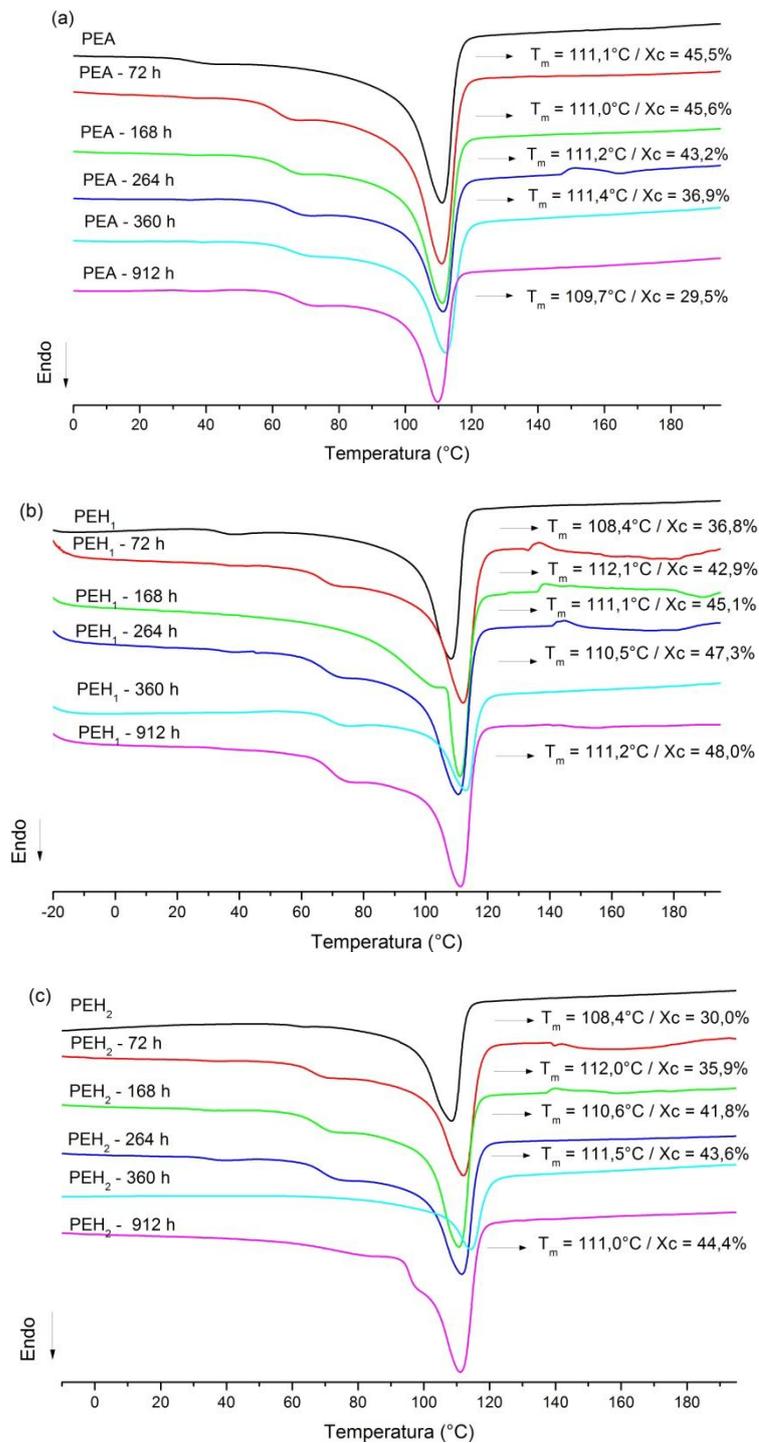
ANEXO 2 - Espectro no ultravioleta para as amostras: PEAH₁-1 (0,5% m/m de AUV e 0,75% de HALS₁); PEAH₁-3 (1,5% m/m de AUV e 0,75% de HALS₁); PEAH₂-4 (0,5% m/m de AUV e 0,5% de HALS₂), e, PEAH₂-6 (1,5% m/m de AUV e 0,5% de HALS₂), antes da exposição.



Anexo 3 – Espectro de transmitância de luz UV-Visível para a garrafa incolor de espumante rose.



Anexo 4 - Curvas de DSC das amostras (a) PEA, (b) PEH₁ e (c) PEH₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado UVB por períodos de 72, 168, 264, 360 e 912 horas.



Anexo 5 – Curvas de DSC das amostras de polietileno de baixa densidade aditivado com combinação de fotoestabilizantes antes e após exposição ao envelhecimento acelerado UVB por períodos de 72, 168, 264, 360 e 912 horas.

