

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE ADITIVADOS COM AGENTES PRÓ-DEGRADANTES

Joacir V.G. Costa, Marcelo A.G. Bardi*, Mara M.L. Munhoz, Luci D.B. Machado

Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), Avenida Professor Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-000. Correio eletrônico: marcelo.bardi@usp.br

Recibido: Abril 2015; Aceptado: Diciembre 2015

RESUMO

O descarte de artigos de baixa vida útil (*short lifetimes products*), produzidos com materiais poliméricos tem gerado um sério problema ambiental. Visto que ainda é pouco expressiva a reciclagem destes produtos, além do que apresentam difícil degradação quando descartados em depósitos, aterros sanitários e “lixões”. Neste trabalho estudou-se a degradabilidade de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), aditivados 0,2%, em massa, de estearato de Cobalto, Cério III e Manganês, individualmente. Os filmes foram extrudados em uma mini extrusora, mono rosca, para filmes planos e o envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara tipo QUV, durante 250 horas à 58°C e à 313 nm. Os filmes obtidos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG), além dos ensaios de cor, brilho, dureza e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da mostraram que a adição dos aditivos pró-degradantes ao PECD, quando comparados com o PECD isento de modificação, sob as mesmas condições de envelhecimento causam uma redução no tempo e na temperatura de indução da degradação oxidativa.

Palavras-chaves: Polietileno de baixa densidade, estearatos metálicos, degradação.

ABSTRACT

The disposal of items of low life, produced from polymeric materials has generated a serious environment problem. Since it is still not significant recycling of these products, in addition to that present difficult to degrade when discarded in deposits, landfills and “drups”. In this work, the degradability of films of low density polyethylene (LDPE), additives 0.2% by weight of cobalt stearate, manganese and cerium III, either individually. The films were extruded in a mini extruder, single screw, for plan films and accelerated aging was realized in a chamber type QUV during 250 hours at 58°C and at 313 nm. The films were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG), in addition to the testing of color, gloss, hardness and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the addition of additives to the pro-degrading LDPE compared to the free modification under the same aging conditions cause a reduction in time and temperature of the induced oxidative degradation.

Keywords: Low density polyethylene, extrusion, metal stearates, degradation

INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos derivados de fontes petrolíferas se tornaram importantes *commodities* no mercado de bens de consumo duráveis e descartáveis. Conhecidos por poliolefinas, estes materiais possuem comportamentos que justificam aquela afirmação, como custo reduzido, alta performance, elevado ciclo de vida e facilidade de reciclagem [1–3]. Adicionalmente, pesquisas mostram a capacidade de se aprimorar ainda mais certas propriedades específicas das poliolefinas, por meio da modificação de suas arquiteturas e funcionalidades [3–5]. Neste contexto, o polietileno de baixa densidade (PEBD) tem sido muito estudado devido à simplicidade de sua macromolécula, o que facilita a elaboração de mecanismos detalhados das alterações estruturais, tal como reportado por diversos autores [2, 6–9].

As poliolefinas, em geral, possuem elevada resistência ao intemperismo e à degradação

natural, o que as tornam ideais para aplicações com alto tempo de vida [10]. Todavia, se observa o crescente mercado de embalagens que fazem uso destes materiais, em diversos segmentos, tais como alimentícios, cosméticos, higiene pessoal etc, as quais, após descarte, se tornam um grave problema ambiental em lixões e aterros sanitários [11–13].

De forma geral, a degradação de polímeros pode ocorrer por fatores físicos, químicos, ou pela ação direta de microrganismos [14]. Em geral, as poliolefinas se degradam por mecanismo de oxidação, enquanto os polímeros contendo heteroátomos, como poliésteres, amido e celulose, sofrem hidro–biodegradação [15]. Dessa forma, dependendo da estrutura do polímero, sua degradação na fase abiótica pode ocorrer por meio de oxidação, de hidrólise ou ambas. Nesta primeira fase, ocorre decréscimo da massa molar do polímero, com consequente redução das propriedades mecânicas e formação de novos grupos químicos na cadeia principal [16]. A Figura 1 ilustra a indução a processo de degradação abiótico do polietileno.

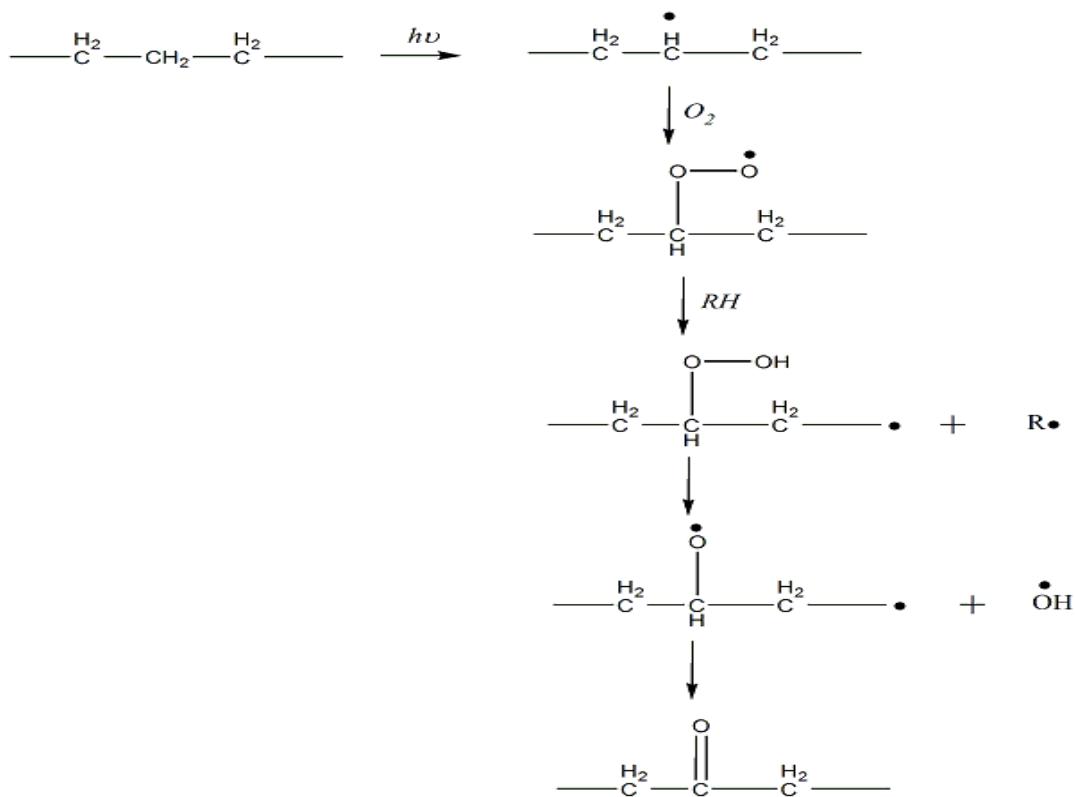


Figura 1. Indução da degradação do polietileno por foto–oxidação (adaptado de [17]).

Na degradação térmica, a combinação de oxigênio molecular e temperatura causam a degradação do polímero em quatro etapas: iniciação, propagação, ramificação e terminação. A iniciação ocorre por cisão homolítica das ligações covalentes do polímero, com formação de macro radicais (R^\bullet) altamente reativos. Os macroradicais, na presença de oxigênio, geram radicais peróxi (ROO^\bullet) que reagem novamente com o polímero gerando hidroperóxidos (ROOH) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos se decompõem facilmente dando sequência às reações de oxidação. Os

radicais hidróxi (OH^\bullet) gerados na reação são eficientes supressores de hidrogênio e atacam a cadeia do polímero introduzindo novos radicais no sistema [18, 19]. A Figura 2 ilustra o mecanismo simplificado de degradação térmica para o polietileno.

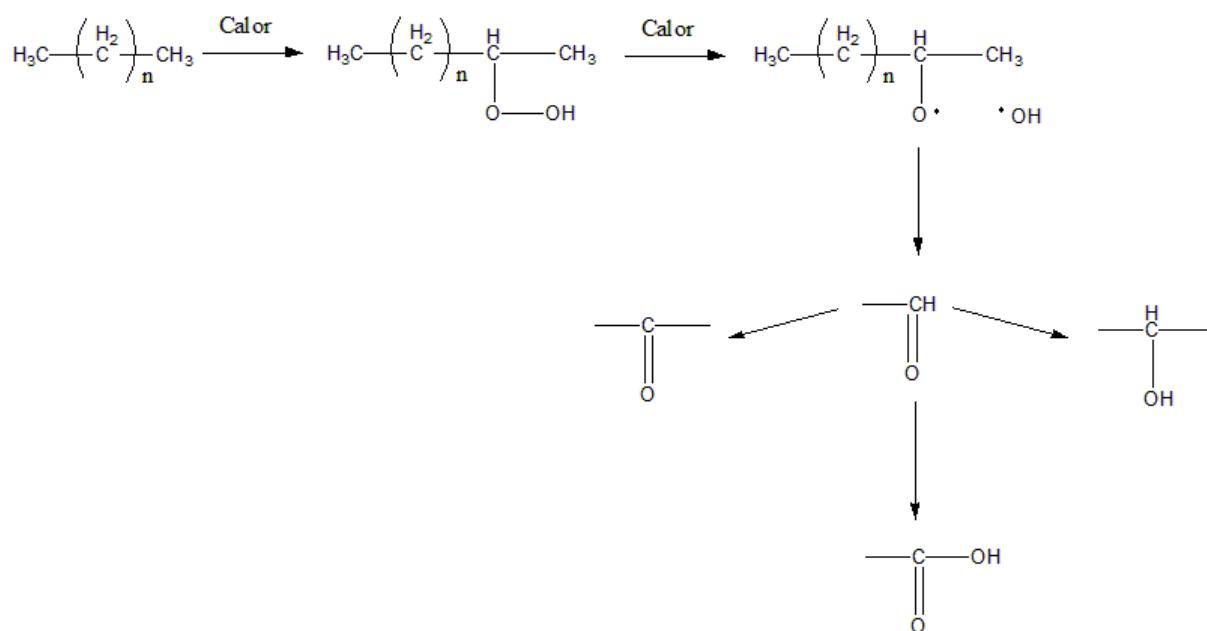


Figura 2. Mecanismo simplificado da degradação térmica do polietileno (adaptado de [20]).

Quando o processo de iniciação ocorre pela interação da superfície do material com a energia radiante de fótons UV, temos o processo de foto-oxidação. Com a evolução do processo, fragmentos da cadeia polimérica são gerados, devido às quebras das ligações e ao aumento da área superficial de fragilização. A exposição do polímero à radiação UV provoca a degradação dos grupos carbonílicos através das reações de *Norrish* tipo I ou II [1,17,20,21].

Norrish tipo I



Norrish tipo II

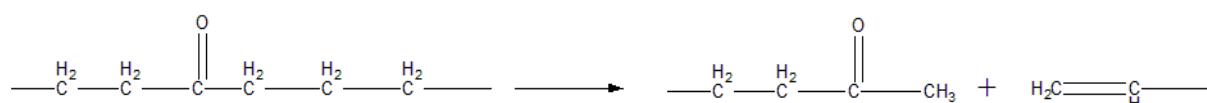


Figura 3. Equações representativas das reações *Norrish* tipo I e *Norrish* tipo II (adaptado de [20]).

A radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 190 e 400 nm, que correspondem em torno de 5% da radiação solar, é uma das principais causadoras da degradação de polímeros. A

absorção desta radiação por grupos específicos do polímero causa o aumento da excitação eletrônica resultando em cisão molecular [23].

Neste contexto, o uso de substâncias que catalisam a degradação foto-oxidativa de polímeros – os agentes pró-degradantes – geralmente metais de transição, como o zinco, cobre, prata, cobalto, níquel, manganês, cromo e vanádio, vêm sendo estudado por diversos autores [24–29]. Segundo estes autores, os complexos metálicos na forma de carbonilas, cloretos metálicos e óxidos metálicos são propícios à reação de oxidação da cadeia polimérica, pois possuem grupos cromóforos – formados por duplas ligações. Ainda, afirmam que os produtos do processo de degradação oxidativa, catalisada pelos pró-degradantes, apresentam baixa massa molar e podem ser facilmente biodegradados quando em contato com ambientes naturais, como o solo. Alguns aditivos comerciais atualmente disponíveis no mercado já apresentam esta potencialidade de auxiliar a degradabilidade de materiais poliméricos, tais como o *Addiflex* (OMYA Inc.), o qual é baseado em íons manganês (Mn^{2+}) [24,30].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é acompanhar a degradação acelerada por radiação ultravioleta de filmes de polietileno de baixa densidade contendo agentes pró-degradantes por meio de suas propriedades estruturais, térmicas e óticas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais utilizados

Polietileno de baixa densidade (PEBD), tipo EB-853/72, lote RSAB2A096E, na forma de *pellet*, adquirido da *Braskem S/A (São Paulo, SP, Brasil)*. De acordo com o fabricante, o material possui as seguintes propriedades: densidade de $0,923\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, índice de fluidez de $2,7\text{ g}\cdot(10\text{ min})^{-1}$, aditivado com agentes específicos para a produção de filmes, incluindo deslizante e anti-bloqueio. Os seguintes materiais foram empregados como aditivos pró-degradantes:

- Estearato de cobalto (*CoSt*), na forma de *pellet*, lote B9408026, adquirido da *Strem Chemicals Inc (Newburyport, MA, USA)*, com densidade de $1,71\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e ponto de fusão entre 109–112°C.
- Estearato de cério III (*CeSt*), na forma de pó, lote A7591069, adquirido da *Strem Chemicals Inc. (Newburyport, MA, USA)*, com ponto de fusão entre 120–124°C.
- Aditivo d2w®, fornecido pela *RES Brasil (Valinhos, SP, Brasil)*, que contém sais de metais de transição, principalmente manganês, enxertados em matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) [30].

Obtenção dos filmes. O material puro e as misturas preparadas com 2%, em massa, de aditivo pró-degradante, foram processadas em uma extrusora monorosca, de 16 mm de diâmetro (ϕ), para filmes planos, em um cilindro de aquecimento com $L/D = 26$ de comprimento, sem tela,

modelo *Chillroll* (AX Plásticos Máquinas Técnicas Ltda, São Paulo, SP, Brasil). O equipamento foi operado nas seguintes condições de aquecimento: zonas 1, 2, e 3 à 178, 185 e 190°C, respectivamente; a rotação da rosca, dos cilindros de refrigeração 1 e 2, do puxador e do bobinador foi 80, 23, 23, 43, e 98 rpm, respectivamente.

Envelhecimento acelerado. Os filmes puros e aditivados foram acondicionados em câmara de envelhecimento acelerado tipo QUV, modelo EQUV (*Equilam Ind. e Com. Ltda., Diadema, SP, Brasil*) e expostos à radiação UVA, com comprimento de onda de 340 nm, por cerca de 250 horas, com irradiância de $0,89 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{nm})^{-1}$ e temperatura de $58 \pm 2^\circ\text{C}$, conforme indica [30]. Metodologia semelhante pode ser encontrada em [32].

Caracterização dos filmes não-envelhecidos e envelhecidos por câmara UV. Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados em calorímetro modelo DSC 50 (*Shimadzu Corporation, Tóquio, Japão*), com fluxo constante de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar sintético como gás de arraste. Os ensaios foram conduzidos com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, de temperatura ambiente à 600°C . Foram empregadas cápsulas de alumínio: uma vazia como referência e a outra contendo a amostra, de acordo com [33]. Foram obtidos resultados de temperatura e entalpia de cristalização (T_C e ΔH_C , respectivamente) e de fusão (T_M e ΔH_M , respectivamente). Ainda foram realizados ensaios para se determinar a temperatura de indução da degradação oxidativa (OOT), de acordo com o procedimento descrito em [34].

Micrografias foram obtidas por meio de microscópio eletrônico de varredura modelo TM 3000 (*Hitachi Ltd., Tóquio, Japão*), em modo normal e topografia, com aumentos de 150 e 2000X.

Os ensaios de cor e brilho foram realizados em um espectrofotômetro portátil *Spectro-Guide® Sphere Gloss* (*BYK-Gardner GMBH, Geretsried, Alemanha*), com medidor simultâneo de índice de brilho a 20° , conforme [35,36]. Detalhes da metodologia empregada podem ser encontrados em [37].

Os valores médios de dureza superficial foram obtidos utilizando-se pêndulo do tipo *König*. As recomendações para esse ensaio são descritas na norma ISO 1522:2006(E). Esse método avalia a dureza medindo o tempo de amortecimento da oscilação de um pêndulo contendo duas bolas de aço inoxidável apoiadas sobre a superfície do substrato. Há uma relação física entre o tempo de oscilação, a amplitude e a dimensão do pêndulo. Quando o pêndulo é colocado em movimento, as esferas de aço deslizam sobre o substrato pressionando-o contra a superfície, dependendo da elasticidade, o amortecimento será mais forte ou fraco.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os dados de temperatura e entalpia de cristalização e de fusão obtidos

por DSC para as amostras de PEBD puro e aditivado.

Tabela 1. Resultados obtidos por DSC para amostras de PEBD.

Material	Não-Envelhecido				Envelhecido (250h)			
	T _C (°C)	ΔH _C (J·g ⁻¹)	T _M (°C)	ΔH _M (J·g ⁻¹)	T _C (°C)	ΔH _C (J·g ⁻¹)	T _M (°C)	ΔH _M (J·g ⁻¹)
PEBD	96,9	-89,0	110	93,5	97,2	-88,8	110	88,0
PEBD+CeSt	96,5	-87,7	110	89,6	100	-93,7	110	100
PEBD+CoSt	101	-80,1	111	96,7	101	-97,7	111	101
PEBD+MnSt	96,7	-56,7	108	60,6	96,3	-60,1	109	62,6

Pelos resultados observados na Tabela 1, verifica-se que nos filmes não envelhecidos houve mudança na temperatura de cristalização somente do polímero aditivado com estearato de cobalto. O fato indica que, durante o processo de extrusão, houve ativação da ação pró-degradativa do cobalto. Este processo é desencadeado pela formação de radical livre, devido aos efeitos de esforços e radiação térmica, o radical livre após formado se combina rapidamente com o oxigênio disponível formando um radical peróxi. Consequentemente, tal radical abstrai um H da cadeia polimérica mais próxima transformando-se em radicais hidroperóxi. Sob influência do calor ou radiação UV, esta última cliva para formar dois radicais livres adicionais. Esta reação em cadeia provoca uma rápida proliferação dos radicais livres, que finalmente, resulta na cisão da cadeia polimérica levando a perda de propriedades mecânicas [38–40].

Para a amostra de PEBD aditivado com estearato de manganês nota-se uma diferença tanto na temperatura de fusão quanto na entalpia de fusão. Este fenômeno da fusão está associada apenas com as regiões cristalinas do polímero, que permanece inalterada durante a degradação, uma vez que se limita apenas as regiões amorfas. O aumento da fusão endotérmica pode ser parcialmente atribuído às mudanças no tamanho dos cristais, as diferenças de peso molecular, que resultam na quebra da cadeia e cristalização secundária. [41]. Em uma análise geral constata-se que o processamento de extrusão modificou as propriedades das amostras aditivadas com CoSt e MnSt, e que a radiação UV alterou as propriedades das amostras de PEBD aditivadas com MnSt.

A Tabela 2 apresenta os dados de OOT obtidos por DSC para as amostras de PEBD não-envelhecidas e envelhecidas em câmara UV.

Conforme os valores da OOT fornecidos pela Tabela 2, verifica-se que a temperatura de oxidação das amostras aditivadas e não envelhecidas foi menor que a temperatura de oxidação da amostra de PEBD puro, o mesmo fato foi observado nas amostras envelhecidas. Isto indica que em altas temperaturas os aditivos catalisam a degradação térmica.

Tabela 2. Valores médios de OOT, e seus respectivos desvios-padrão, das amostras de PEBD não-envelhecidas e envelhecidas

Material	Não-Envelhecido °C	Envelhecido °C
PEBD	206 ± 1,56	200 ± 2,37
PEBD+CeSt	182 ± 9,95	186 ± 2,78
PEBD+CoSt	173 ± 3,25	167 ± 7,32
PEBD+MnSt	173 ± 4,47	163 ± 3,56

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de cor e brilho das amostras de PEBD antes e após envelhecimento acelerado em câmara UV.

Tabela 3. Valores dos parâmetros de cor e brilho das amostras de PEBD não-envelhecidas e envelhecidas

Material	Não-Envelhecido				Envelhecido (250 horas)			
	L*	a*	b*	Brilho	L*	a*	b*	Brilho
PEBD	89,4	0,17	2,02	91,5	89,2	0,19	2,16	79,4
PEBD+CeSt	89,0	0,05	2,59	80,8	88,8	-0,09	3,18	102
PEBD+CoSt	89,1	0,13	1,83	111	89,0	0,06	2,08	111
PEBD+MnSt	89,4	0,12	1,98	102	89,2	0,21	1,93	76

Os dados dos ensaios de cor e brilho, apresentados na Tabela 3, permitem verificar que para as amostras não envelhecidas a alteração nos índices da cor não foi significativa. Nas amostras envelhecidas percebe-se a redução nos valores do índice (b*), caracterizado pelo amarelecimento das amostras e indício que os aditivos pró-degradantes catalisaram a degradação [42].

Ao observar os valores encontrados para o brilho nota-se uma redução das amostras não envelhecidas para as envelhecidas, demonstrando a ação degradativa dos aditivos pró-degradantes e a concordância com os resultados da análise térmica.

A Tabela 4 apresenta os resultados de dureza *König* para as amostras de PEBD não-envelhecidas e envelhecidas.

A partir dos dados dos ensaios de dureza, fornecidos pela Tabela 4, pode-se observar que houve um aumento da dureza nas amostras envelhecidas de PEBD puro, e aditivadas com estearatos de cério e cobalto, indicando que as amostras tornaram-se mais frágeis e que a degradação ocorreu.

Os resultados apresentados refletem o número de oscilações (ciclos) em função do material do filme e para as condições de não envelhecimento. A medida de um ciclo equivale a $1,4 \pm 0,2$ s.

Tabela 4. Valores médios de dureza *König*, e seus respectivos desvios-padrão, das amostras de PEBD não-envelhecidas e envelhecidas

Material	Não-Envelhecido (ciclos)	Envelhecido (250 horas) (ciclos)
PEBD	$31 \pm 1,0$	$32 \pm 0,0$
PEBD+CeSt	$31 \pm 1,0$	$35 \pm 1,0$
PEBD+CoSt	$29 \pm 0,0$	$31 \pm 1,0$
PEBD+MnSt	$28 \pm 3,0$	$27 \pm 1,0$

As micrografias MEV das amostras de PEBD puro, PEBD+CoSt, PEBD+CeSt e PEBD+MnSt, não-envelhecidas e envelhecidas em câmara UV, encontram-se nas Figuras 4, 5, 6, e 7, respectivamente.

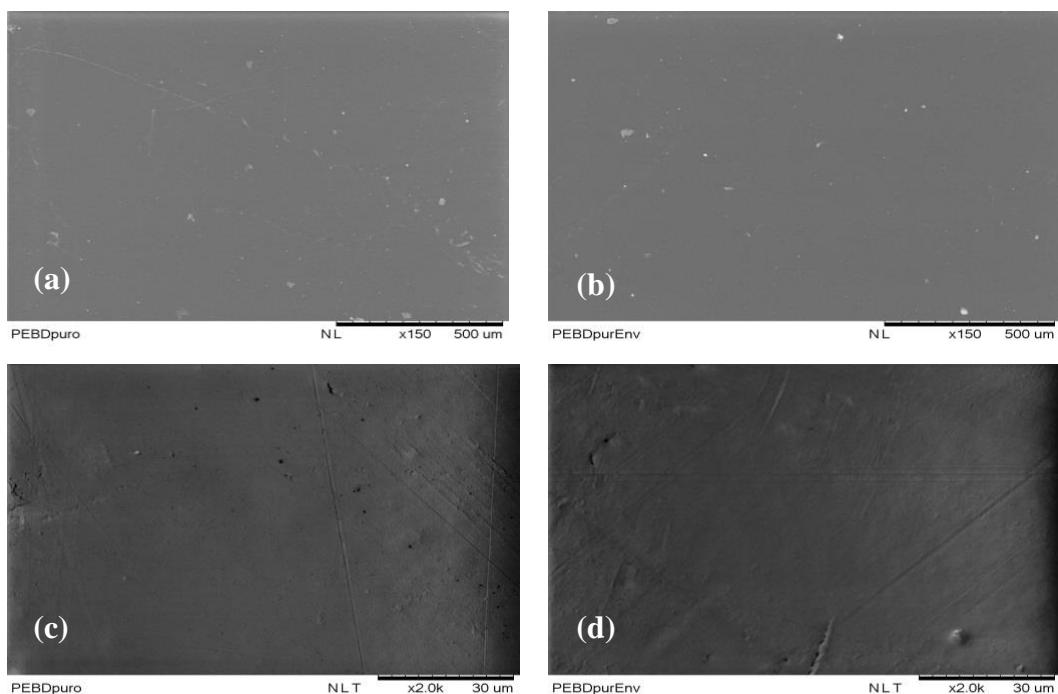


Figura 4. Micrografias (MEV) de PEBD puro (a) não envelhecido, (150X) e (b) envelhecido 250 horas, (150X) e (c) não envelhecido, (2.000X) e (d) envelhecido 250 horas, (2.000X).

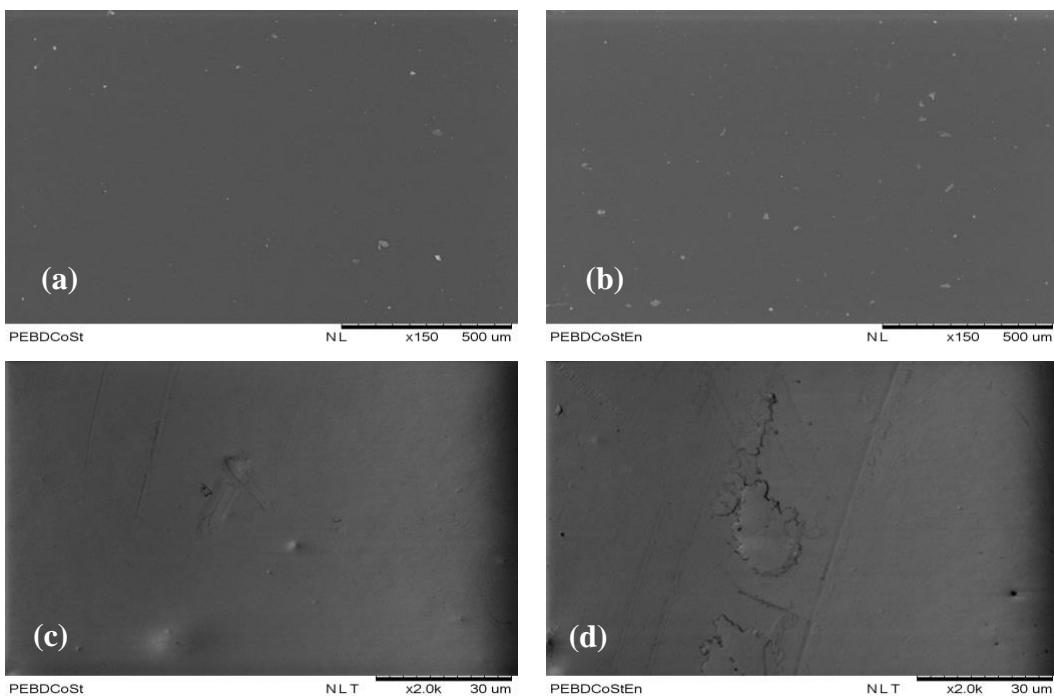


Figura 5. Micrografias (MEV) de PEBD aditivado com CoSt (a) não envelhecido, 150X e (b) envelhecido 250 horas, (150X) e (c) não envelhecido, (2.000X) e (d) envelhecido 250 horas, (2.000X).

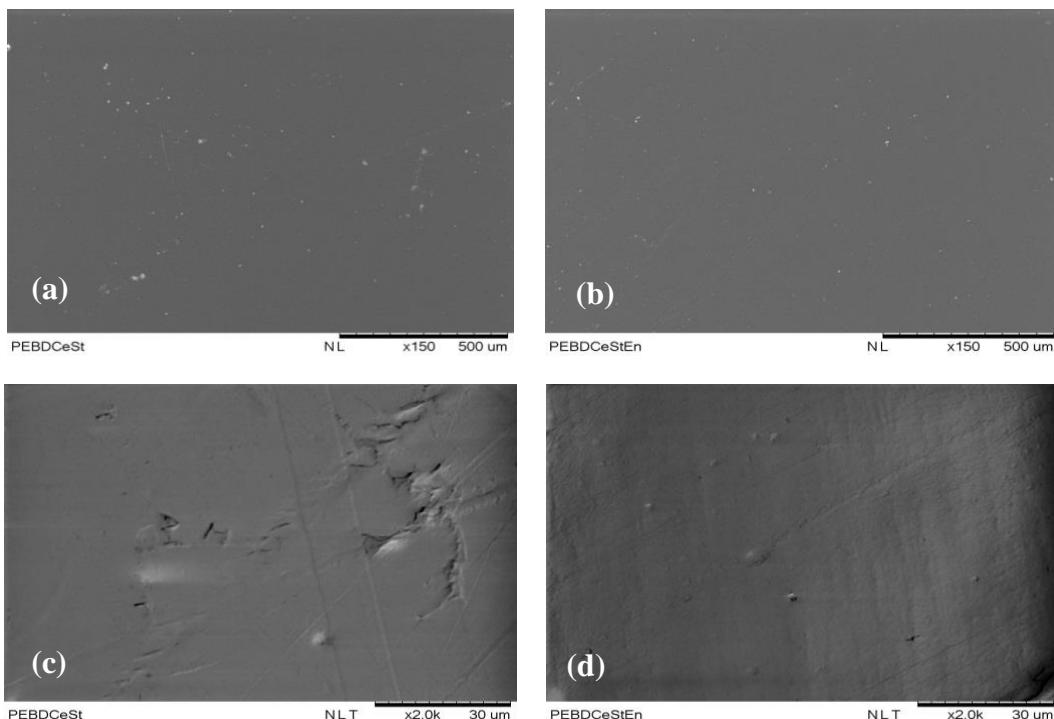


Figura 6. Micrografias (MEV) de PEBD aditivado com CeSt (a) não envelhecido, 150X e (b) envelhecido 250 horas, (150X) e (c) não envelhecido, (2.000X), e (d) envelhecido 250 h, (2.000X).

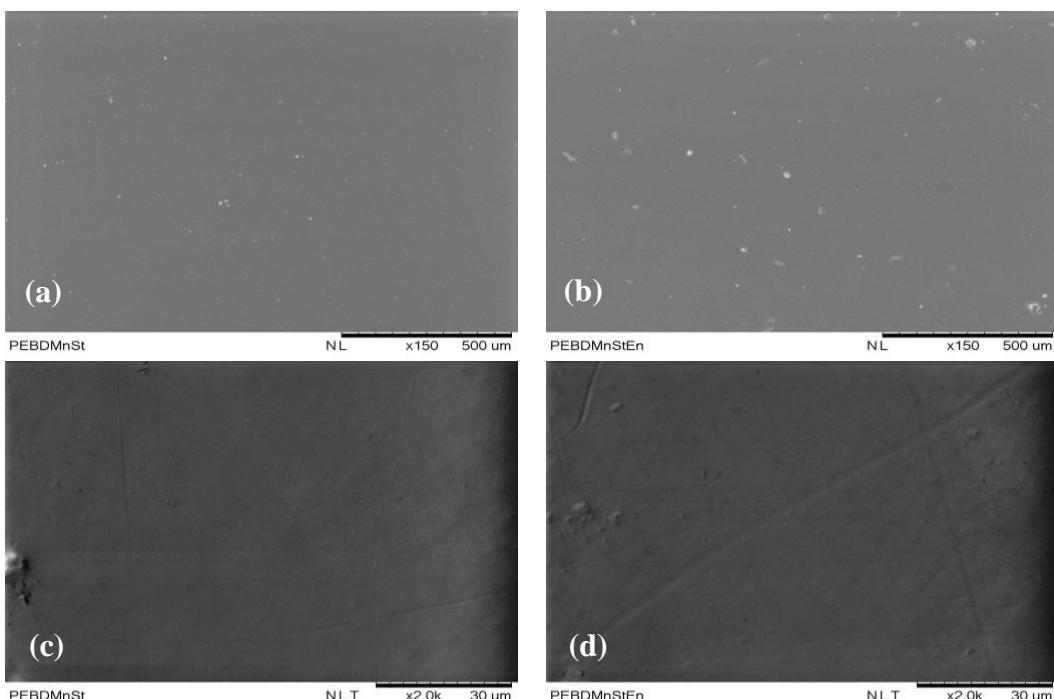


Figura 7. Micrografias (MEV) de PEBD aditivado com MnSt (a) não envelhecido, (150X) e (b) envelhecido 250 horas, (150X) e (c) não envelhecido, (2.000X), e (d) envelhecido 250 horas, (2000X).

A partir das imagens, pode-se observar o aumento da rugosidade superficial nas amostras de PEBD puro, PEBD aditivadas com estearato de manganês e estearato de cério e a alteração pouco significativa na superfície da amostra de PEBD aditivada com estearato de cobalto. As imagens obtidas estão em plena concordância com os resultados de retenção de brilho já apresentados.

CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido permitiu alcançar os objetivos descritos no item dois, uma vez que foi possível obter os filmes poliméricos a partir do polietileno de baixa densidade (PEDB) puro e modificados com aditivos pró-degradantes. Os resultados dos ensaios permitiram comprovar a eficiência da degradabilidade das amostras contendo aditivos pró-degradantes, comparado com a degradação do polietileno puro sob as mesmas condições de envelhecimento.

AGRADECIMENTOS. Os autores agradecem à *Universidade Presbiteriana Mackenzie* pelo uso da extrusora, ao *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)* e à *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)* pelos auxílios financeiros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chrissopoulou K, Anastasiadis SH, *Eur. Polym. J.*, **47**(4), 600 (2011)
- [2] Encinas N, Díaz-Benito B, Abenojar J, Martínez MA, *Surf. Coat. Tehcnol.*, **205**(2), 396 (2010)
- [3] Guo N, DiBenedetto AS, Tewari P, Lanagan MT, Ratner MA, Marks TJ, *Chem. Mater.*, **22**(4), 1567 (2010)
- [4] Opper KL, Markova D, Klapper M, Müllen K, Wagener KB, *Macromol.*, **43**(8), 3690 (2010)

- [5] Li J, Zhao Q-L, Chen J-Z, Li L, Huang J, Ma Z, Zhong Y-W, *Polym. Chem.*, **1**, 164 (2010)
- [6] Çit İ, Simağ A, Yumak T, Uçar S, Mısırlıoğlu Z, Canel M, *Polym. Bull.*, **64**(8), 817 (2010)
- [7] Olewnik E, Garman E, Czerwiński W, *J. Them. Anal. Calorim.*, **101**(1), 323 (2010)
- [8] Shumigin D, Tarasova E, Krumme A, Meier P, *Mater. Sci.*, **17**(1), 32 (2011)
- [9] Serrano DP, Agudo J, Escola JM, Rodriguez JM, Peral A, *J. Catal.*, **276**(1), 152 (2010)
- [10] Reingruber E, Buchberger W, *J. Sep. Sci.*, **33**(22), 3463 (2010)
- [11] Czop M, Biegańska J, *Chem.*, **66**(4), 307 (2012)
- [12] Covarrubias C, Gracia F, Palza H, *Appl. Catal. A Gen.*, **384**(1–2), 186 (2010)
- [13] Rosa DS, Bardi MAG, Machado LDB, Dias DB, Silva LGA, Kodama Y, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **102**(1), 181 (2010)
- [14] Grisa AMC, Pistor V, Simioni T, Prux VB, Klein JM, Brandalise RN, Zeni M, *Rev. Iberoam. Polím.*, **11**(7), 532 (2010)
- [15] Li C, Wang J, Ning M, Zhang H, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**(5), 4127 (2012)
- [16] Dalmolin E “Avaliação da degradação de polietileno contendo aditivo pró-degradante”. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, Brasil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007
- [17] Santhoskumar AU, Palanivelu K, Sharma SK, Nayak SK, *J. Bioremed. Biodegrad.*, **1**(2), 108 (2010).
- [18] Scott G, *Trends Polym. Sci.*, **5**(11), 361 (1997)
- [19] Weon J-I, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**(1), 14 (2010)
- [20] Ammala A, Bateman S, Dean K, Petinakis E, Sangwan P, Wong S, Yuan Q, Yu L, Patrick C, Leong KH, *Prog. Polym. Sci.*, **36**(8), 1015 (2011)
- [21] Douminge L, Mallarino S, Cohendoz S, Feaugas X, Bernard J, *Curr. Appl. Phys.*, **10**(4), 1211 (2010)
- [22] Hussain I, Atiquallah M, Fazal A, Alam K, Hossaen A, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**(12), 2289 (2010).
- [23] Rabello M. *Aditivação de Polímeros*. São Carlos (Brasil): Artliber, 2007
- [24] Bikiaris D, Prinos J, Perrier C, Panayiotou C, *Polym. Degrad. Stab.*, **57**(3), 313 (1997)
- [25] Pablos JL, Abrusci C, Marín I, López-Marín J, Catalina F, Espi E, Corrales T, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**(10), 2057 (2010)
- [26] Ojeda T, Freitas A, Birck K, Dalmolin E, Jacques R, Bento F, Camargo F, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**(4), 703 (2011)
- [27] Cerruti P, Carfagna C, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**(12), 2405 (2010)
- [28] Islam NM, Othman N, Ahmad Z, Ismail H, *Polym.–Plast. Technol. Eng.*, **49**(3), 272 (2010)
- [29] Luz JMR, Paes SA, Nunes MD, Silva MCS, Kasuya MCM, *PLoS ONE* **8**(8), 1 (2013)
- [30] Bardi MAG, Rosa, DS, *R. Bras. Aplic. Vácuo*, **26**(1), 43 (2007)
- [31] Norma ASTM D 5208–09, *Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics*, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2010.
- [32] Bardi MAG, Machado LDB “Study of Accelerated Degradation of Pigmented UV–Cured Print Inks”. Em Proceedings da RadTech 2012 Technology Expo and Conference. Chicago (USA). RadTech, 2012
- [33] Norma ASTM D 3418–12, *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Diferencial Scanning Calorimetry*, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2013
- [34] Norma ASTM E 2009–08, *Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry*, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2012
- [35] Norma ASTM D 2244–11, *Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates*, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2012
- [36] Norma ASTM D 2457–08, *Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics*, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2009
- [37] Bardi MAG, Machado LDB, *Radiat. Phys. Chem.*, **81**(9), 1332 (2012)
- [38] Eltayeb E, Barikani M, Mahdavian A, Honarkar H, *Polym.–Plast. Technol. Eng.*, **49**(7), 718 (2010)
- [39] Abrusci C, Pablos JL, Marín I, Espi E, Corrales T, Catalina F, *Int. Biodegrad. Biodeterior.*, **83**, 25 (2013)
- [40] Lodi PC, Zornberg JG, Bueno BS, *Rev. Iberoam. Polím.*, **11**(3), 145 (2010)
- [41] Roy PK, Singh P, Kumar D, Rajagopal C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**(1), 524 (2010)
- [42] Mendes MWD, Neves JC, Bressiani AH, Bressiani JC, Garcia FG, *Rev. Iberoam. Polím.*, **14**(1), 1 (2013)