

AURIANNY LIMA ANGULO

EFEITO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS NO MECANISMO DE
FOTODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

ORIENTADOR: PROF. DR. GUILHERMINO JOSÉ MACEDO FECHINE

São Paulo

2023

AURIANNY LIMA ANGULO

EFEITO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS NO MECANISMO DE
FOTODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como parte dos requisitos necessários à obtenção de título de Doutor em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

ORIENTADOR: PROF. DR. GUILHERMINO JOSÉ MACEDO FECHINE

São Paulo

2023

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da Mackenzie
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A594e Angulo, Aurianny Lima.
 Efeito de materiais bidimensionais no mecanismo de
 fotodegradação de materiais poliméricos : [recurso eletrônico] /
 Aurianny lima Angulo.
 4 KB ; il.

 Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) -
 Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2023.
 Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Guilhermino José Macêdo Fachine.
 Referências Bibliográficas: f. 117-130.

 1. Fotodegradação. 2. Materiais Bidimensionais. 3. Polímeros. 4.
 Nanocompósitos. I. Fachine, Guilhermino José Macêdo, *orientador(a)*.
 II. Título.

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Gabriela Brandi Teixeira - CRB 8/6339

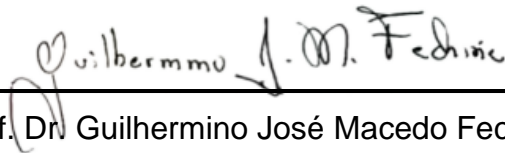
AURIANNY LIMA ANGULO

EFEITO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS NO MECANISMO DE FOTODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito à obtenção de título de Doutor em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

Aprovado em 16 de agosto de 2023

BANCA EXAMINADORA



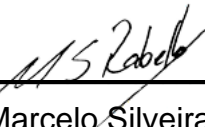
Prof. Dr. Guilhermino José Macedo Fchine
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dra. Cecília de Carvalho Castro e Silva
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Helio Ribeiro
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello
Universidade Federal de Campina Grande



Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
Universidade Federal de São Carlos

Folha de Identificação da Agência de Financiamento

Autor: Aurianny Lima Angulo

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia

Título do Trabalho: EFEITO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS NO MECANISMO DE FOTODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio de ¹:

- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- Instituto Presbiteriano Mackenzie/Isenção integral de Mensalidades e Taxas
- MACKPESQUISA - Fundo Mackenzie de Pesquisa
- Empresa/Indústria:
- Outro:

¹ **Observação:** caso tenha usufruído mais de um apoio ou benefício, selecione-os.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Guilhermino J. M. Fechine, pela orientação, apoio e principalmente sensibilidade, que foram essenciais para a realização deste trabalho.

A todo meu núcleo familiar pelo amor, incentivo e apoio ao longo das diferentes fases que essa pesquisa atravessou.

Às colegas Camila Celis, Gabriela Medeiros, Marina Gambarini e Michelle Correa por gentilmente cederem amostras de suas pesquisas para serem objeto de estudo deste trabalho.

Aos colegas de grupo e aos técnicos da Universidade Presbiteriana Mackenzie por todo auxílio ao longo da pesquisa.

Ao colega Pablo Muñoz pelo compartilhamento de conhecimentos e auxílio com os ensaios de SEC.

À Shimadzu pela infraestrutura concedida para realização dos ensaios de FTIR.

Ao Instituto Mackenzie de Pesquisa em Grafeno e Nanotecnologias (MackGraphe) pela infraestrutura concedida para desenvolver a pesquisa.

Ao MackPesquisa, uma vez que este trabalho foi financiado em parte pelo Fundo Mackenzie de Pesquisa.

Ao Instituto Presbiteriano Mackenzie pela bolsa de estudos.

À Capes pela bolsa concedida.

Esta pesquisa refere-se ao estudo dos mecanismos de degradação de nanocompósitos baseados em materiais bidimensionais. O comportamento desses materiais quando expostos à radiação ultravioleta (UV), embora pouco estudado, é uma importante ferramenta para entender a vida útil desses produtos e definir estratégias de estabilização. Neste trabalho, foi investigado o processo de fotodegradação dos polímeros puros e dos nanocompósitos, a fim de entender o comportamento oxidativo de sistemas poliméricos baseados em materiais 2D sem aditivação sob diferentes períodos de exposição ao envelhecimento acelerado. A escolha das matrizes poliméricas foi correlacionada com o setor de produção de filmes para embalagens, devido à grande importância deste produto na manutenção da qualidade e frescor dos produtos alimentícios. Os nanocompósitos foram preparados usando a técnica de mistura no estado fundido. O dissulfeto de molibdênio (MoS_2), em baixíssimos teores de carga, foi usado como material 2D em nanocompósitos de poliestireno, o grafeno (Gr) e óxido de grafeno (GO) foram adicionados em polietileno de baixa densidade (PEBD) e o nitreto de boro hexagonal (hBN) foi usado em matriz de polietileno de alta densidade (PEAD). As amostras foram produzidas com teores diversos de materiais 2D, entre 0,001 e 0,005 para os nanocompósitos à base de PS; e entre 0,05 e 0,3% em massa para poliolefinas. As amostras foram expostas à radiação ultravioleta, em uma câmara de envelhecimento acelerado, por períodos de até 8 semanas. Após os intervalos de exposição selecionados, a extensão da degradação foi avaliada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia no espectro visível (UV-vis), difração de raios-X (DRX) e ensaios térmicos (DSC), a depender da composição. A banda de carbonila foi monitorada em função do tempo de exposição à radiação por índice de carbonila e ajuste matemático de curva. A deconvolução da banda de FTIR revelou a presença dos grupos funcionais oxigenados típicos de processos foto-oxidativos: ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e ésteres. O comportamento de oxidação em relação ao tipo de nanocompósitos mostra que as composições de PS/ MoS_2 , PEBD/Gr e PEBD/0,3 GO sofrem menores taxas de oxidação quando comparadas às matrizes. Estas composições estão associadas ao efeito fotoprotetor decorrente da presença das nanoestruturas. Por outro lado, as composições de baixo teor de óxido de grafeno e hBN/PEAD aceleraram os processos de degradação.

ABSTRACT

This research refers to the study of degradation mechanisms of nanocomposites based on two-dimensional materials. The behavior of these materials when exposed to ultraviolet (UV) radiation, although little studied, is an important tool to understand the shelf life of these products and define stabilization strategies. In this work, the photodegradation process of pure polymers and nanocomposites was investigated to understand the oxidative behavior of polymeric systems based on 2D materials without additives under different periods of exposure to accelerated aging. The choice of polymer matrices was correlated with the packaging film production sector, due to the great importance of this product in maintaining the quality and freshness of products.

The nanocomposites were prepared using melt mixing technique. Molybdenum disulfide (MoS_2) was used as 2D material in polystyrene nanocomposites, Graphene (Gr) and graphene oxide (GO) were added in low-density polyethylene (LDPE) and hexagonal boron nitride (h-BN) was used in high density polyethylene (HDPE) matrix. Samples were produced with 2D materials content between 0,001 and 0,005 for PS-based nanocomposites; and content between 0.05 and 0.3 wt% for polyolefins. In this work, the photodegradation process for neat polymers and polymer-2D nanocomposites was investigated in order to understand the weathering behavior of polymer nanocomposites based on 2D materials without additives. The specimens were exposed to ultraviolet radiation in a Q-Lab weathering chamber for periods of up to 8 weeks. After the selected exposure intervals, the extent of degradation was evaluated by infrared spectroscopy (FTIR), visible spectroscopy (UV-vis), X-ray diffractometry (XRD) and thermal tests (DSC), depending on the composition. The carbonyl band was also monitored as a function of time by carbonyl index and curve fitting. The deconvolution of FTIR revealed that the band encompasses the oxidation products: carboxylic acids, ketones, aldehydes and esters. The oxidation behavior with respect to the type of nanocomposites shows that PS/ MoS_2 , LDPE/Gr and LDPE/0,3GO compositions undergoes less oxidization than the matrices. These compositions are associated with the photoprotective effect of the nanostructures. On the other hand, the low content compositions of LDPE/GO and hBN/HDPE nanocomposites accelerated the degradative processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura A. 1: Representação do processo de auto-oxidação em polímeros [3].	22
Figura A. 2: Esquema simplificado dos mecanismos de Norrish I e Norrish II em polietileno (adaptado) [5], [6].....	23
Figura A. 3: Irradiância emitida pela luz do sol em comparação às lâmpadas UVA-340.	30
Figura A. 4: Banda de carbonila de PEBD degradado. Curva ajustada matematicamente através da análise da segunda derivada (adaptado) [8].....	32
Figura A. 5: Acessório para análise de filmes finos em esfera de integração.	36

1. PS/MoS₂

Figura 1. 1: Representação da técnica de mistura liquid phase feeding (adaptado) [74].	40
Figura 1. 2: Curvas de absorbância na faixa do UV-visível para o PS e nanocompósitos sob diferentes períodos de degradação.	45
Figura 1. 3: Absorbância em 400 nm dividida pela espessura da amostra.	47
Figura 1. 4: Espectros de infravermelho de filmes de PS puro expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.	48
Figura 1. 5: Espectros de FTIR em escala ampliada dos filmes de PS.....	49
Figura 1. 6: Espectros de infravermelho dos filmes de PS/MoS ₂ expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.....	50
Figura 1. 7: Evolução dos produtos de degradação no intervalo entre 800-1850 cm ⁻¹ nos períodos de exposição ao envelhecimento acelerado.	51
Figura 1. 8: Espectros de infravermelho na região 1850-1500 cm ⁻¹ para os nanocompósitos à base de PS/MoS ₂	52
Figura 1. 9: Distribuição de produtos de oxidação determinada por deconvolução das regiões carbonila e vinílica para os períodos de 4 e 8 semanas de exposição.	53

Figura 1. 10: Curvas de distribuição de massa molar para o PS e nanocompósitos à base de PS/MoS ₂	56
Figura 1. 11: Redução percentual de <i>Mn</i> e <i>Mw</i>	57
Figura 1. 12: Número de cisões de cadeia por molécula (a) e número de eventos de cisões por grama (b).	58

2. PEBD/Gr e PEBD/OG

Figura 2. 1: Representação da técnica solid solid deposition (adaptado) [74].	61
Figura 2. 2: Espectros de infravermelho do PEBD puro exposto à radiação UV por diferentes tempos de exposição.	65
Figura 2. 3: Espectros de infravermelho dos nanocompósitos à base de PEBD/Gr expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.....	66
Figura 2. 4: Espectros de infravermelho dos nanocompósitos à base de PEBD/OG expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.....	67
Figura 2. 5: Espectros de infravermelho para PEBD na região de insaturações para diferentes tempos de exposição.	69
Figura 2. 6: Espectros de infravermelho para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG na região de insaturações para diferentes tempos de exposição.....	70
Figura 2. 7: Índice de insaturações para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr.	71
Figura 2. 8: Índice de insaturações para os nanocompósitos à base de PEBD/OG.	72
Figura 2. 9: Espectros de infravermelho para PEBD na região das carbonilas para diferentes tempos de exposição.	72
Figura 2. 10: Espectros de infravermelho para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG na região das carbonilas para diferentes tempos de exposição.....	73
Figura 2. 11: Ajuste matemático de deconvolução para as regiões das carbonilas e referência para o PEBD.	74
Figura 2. 12: Índice de carbonila para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.	75
Figura 2. 13: Índice de carbonila x índice de vinil para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.....	76
Figura 2. 14: Grupos funcionais do PEBD em função do tempo.	77
Figura 2. 15: Variação dos grupos funcionais identificados para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.	78

Figura 2. 16: Evolução dos estágios de envelhecimento do PEBD.....	79
Figura 2. 17: Evolução dos estágios de envelhecimento dos nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.....	80
Figura 2. 18: Esquema simplificado das reações de fotodegradação do PEBD.....	82
Figura 2. 19: Esquema simplificado das reações de fotodegradação do PEBD na presença de grafeno e composição PEBD/0,3 OG.	83
Figura 2. 20: Esquema simplificado das reações de fotodegradação do PEBD na presença de baixos teores óxido de grafeno.	84
Figura 2. 21: Espectros de absorção dos filmes de PEBD em diversos períodos de exposição ao envelhecimento.	85
Figura 2. 22: Espectros de absorção na faixa do UV-visível para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.....	86
Figura 2. 23: Espectros de absorção na faixa do UV-visível para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG sob diferentes períodos de degradação.....	87
Figura 2. 24: Efeito do tempo de exposição à radiação UV na temperatura de fusão (T_m) dos nanocompositos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.....	89
Figura 2. 25: Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas propriedades de cristalização - T_c (a) e X_c (b) para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.	90
Figura 2. 26: Difratoograma de Raios-X do PEBD não exposto ao envelhecimento.	92
Figura 2. 27: Difratoogramas de Raios-X dos nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG não expostos ao envelhecimento.	92

3. PEAD/h-BN

Figura 3. 1: Espectros de infravermelho do PEAD.	99
Figura 3. 2: Espectros de infravermelho dos nanocompósitos à base de PEAD/h-BN expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.....	100
Figura 3. 3: Espectros de infravermelho para o PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN na região de insaturações para diferentes tempos de exposição.	102
Figura 3. 4: Espectros de infravermelho para o PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN na região de carbonila do para diferentes tempos de exposição.	103
Figura 3. 5: Índice de insaturações para nanocompósitos à base de PEAD/h-BN em função do tempo de exposição ao envelhecimento.	104

Figura 3. 6: Índice de carbonila para PEAD/hBN em função do tempo de exposição ao envelhecimento.	104
Figura 3. 7: Variação dos grupos funcionais identificados para o PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN.	105
Figura 3. 8: Esquema simplificado das reações de fotodegradação do PEAD.	107
Figura 3. 9: Esquema simplificado das reações de fotodegradação dos nanocompósitos à base de PEAD/h-BN.	108
Figura 3. 10: Espectros de infravermelho para o PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN no intervalo entre 740-850 cm^{-1} para diferentes tempos de exposição. ..	109
Figura 3. 11: Espectros de absorção na faixa do UV-visível para os filmes de PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN não expostos à radiação UV	110
Figura 3. 12: Espectros de absorção na faixa do UV-visível para os nanocompósitos PEAD/h-BN sob diferentes períodos de degradação.	111
Figura 3. 13: Efeito do tempo de exposição à radiação UV no grau de cristalinidade (X_c).	113

LISTA DE TABELAS

Tabela A. 1: Pesquisas de origem das amostras estudadas nesta pesquisa.....	29
Tabela A. 2: Composição dos nanocompósitos.....	29
Tabela A. 3: Espessuras médias dos filmes.....	30
Tabela A. 4: Produtos carbonílicos de oxidação (adaptado) [9].....	32
Tabela A. 5: Qualidade do ajuste matemático por grupo amostral.	33
Tabela A. 6: Bandas de referência recorrentes na literatura.....	34

1. PS/MoS₂

Tabela 1. 1: Propriedades mecânicas das composições PS/MoS ₂ [71].	40
Tabela 1. 2: Análise visual dos filmes de PS e nanocompósitos de PS/MoS ₂	43
Tabela 1. 3: Dados de massas molares para o PS e nanocompósitos PS/MoS ₂	55

2. PEBD/Gr e PEBD/OG

Tabela 2. 1: Propriedades mecânicas do PEBD e dos nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.	61
Tabela 2. 2: Fotografias dos filmes PEBD antes e após o envelhecimento acelerado ...	63
Tabela 2. 3: PEBD/Gr - Fotografias dos filmes antes e após envelhecimento acelerado	63
Tabela 2. 4: PEBD/OG - Fotografias dos filmes antes e após envelhecimento acelerado	64
Tabela 2. 5: Grau de cristalinidade por DRX para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.	93

3. PEAD/h-BN

Tabela 3. 1: Fotografias dos filmes PEAD/h-BN antes e após o envelhecimento acelerado.

..... 98

Tabela 3. 2: Temperatura de fusão dos nanocompósitos à base de PEAD/h-BN em função

do envelhecimento acelerado..... 112

SUMÁRIO

Agradecimentos	6
RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	13
SUMÁRIO.....	15
Introdução.....	17
Objetivo da tese	20
Fotodegradação de nanocompósitos poliméricos à base de cargas bidimensionais	21
Contexto	21
Mecanismos de fotodegradação de materiais poliméricos:	21
Materiais bidimensionais:.....	24
Metodologia.....	29
1. PS/MoS ₂	38
1.1. Motivações deste estudo	38
1.2. Objetivo	42
1.3. Resultados e discussões	43
1.4. Conclusões do capítulo	59
2. PEBD/Gr e PEBD/OG.....	60
2.1. Motivações deste estudo	60
2.2. Objetivos.....	62
2.3. Resultados	63
1.1. Conclusões do capítulo	94
3. PEAD/h-BN.....	96

3.1. Motivações deste estudo	96
3.2. Objetivos.....	97
3.3. Resultados.....	98
3.4. Conclusões do capítulo	114
Conclusão geral	115
Referências	117

Os materiais de bidimensionais dispõem de potencial como uma nova classe de aditivos poliméricos multifuncionais. Desde o isolamento do grafeno, muitas possibilidades de avanço tecnológico impulsionaram a visibilidade de materiais cristalinos dispostos em camadas, tanto na comunidade científica quanto nos setores de produção [1]. O uso desses materiais em matrizes poliméricas está relacionado ao ganho de propriedades elétricas, mecânicas, térmicas, uso como aditivos antioxidantes, dentre outras [2]–[5]. Uma outra vantagem que esses materiais possuem é a sua elevada área superficial o que conduz à possibilidade de diminuição na concentração de aditivos.

A inserção de materiais bidimensionais em matrizes poliméricas proporciona melhoria considerável em propriedades mecânicas, elétricas e térmicas [6], [7]. Em um nanocompósito polimérico, a elevada área superficial dessas estruturas monocamada ou de poucas camadas pode também proporcionar propriedades de barreira [8]. Nesse contexto, o setor de embalagens plásticas requer soluções de inibição de difusão de gases e ao mesmo tempo reter determinados gases e componentes voláteis intrínsecos aos alimentos [9]. Entre os requisitos mais recentes em filmes para embalagens está a transparência óptica, tal característica é de grande importância, pois permite a identificação das condições do alimento, como frescor ou deterioração [10]. Nestes termos, fatores como método de mistura, espessura, tamanho lateral e a quantidade de carga definem o grau de transparência e nível de barreira a gases de nanocompósitos poliméricos.

A obtenção dos materiais monocamada e de poucas camadas permeia diversos métodos; a esfoliação em fase líquida é a técnica que propicia vias de aplicações em grande escala, além de viabilizar estruturas com uniformidade de espessura e baixa incidência de defeitos, a depender do material [11],[12]. Assim como a obtenção dos materiais bidimensionais demanda metodologia eficaz e de baixo custo, a estratégia de inserção dessas estruturas nas matrizes poliméricas são fundamentais para que a aplicação destes materiais seja economicamente viável para as indústrias transformadoras de plásticos. A mistura no estado fundido é a metodologia de preparação de nanocompósitos mais escalável industrialmente e sustentável, quando comparada às técnicas polimerização in situ e a mistura por solvente [13]–[15]. Nesse contexto, é um desafio

desenvolver métodos eficientes de mistura em estado fundido para obtenção de nanocompósitos de estrutura homogênea, com cargas bem dispersas e bem distribuídas na matriz, promovendo melhorias nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos bem como melhorias em barreira a gases [16].

A degradação de materiais poliméricos tem sido extensivamente investigada ao longo dos anos e, por esta razão, os mecanismos de degradação e estabilização estão bastante estabelecidos [17]. No entanto, no caso dos nanocompósitos, poucos estudos foram publicados sobre o efeito de materiais bidimensionais no mecanismo de fotodegradação desses polímeros. Compreender os processos resultantes da degradação de nanocompósitos com cargas bidimensionais é necessário para estabelecer as estratégias de estabilização e conseqüentemente minimizar o impacto negativo da foto-oxidação nas propriedades do material, principalmente no caso de filmes poliméricos utilizados como embalagens uma vez que estão expostos à radiação UV (artificial, principalmente) durante seu uso.

O comportamento antioxidante de materiais bidimensionais é desejado em diversas áreas do conhecimento. Materiais à base de grafeno, por exemplo, podem desempenhar a função de agentes químicos na proteção contra oxidação de corantes traçadores bioquímicos e reduzir danos foto-oxidativos em moléculas orgânicas, ao serem empregados no nanoencapsulamento de nanopartículas de TiO_2 [2]. O óxido de grafeno promove aumento da estabilidade e resistência à corrosão de tintas/revestimentos expostos ao envelhecimento acelerado [18]. Estruturas à base de BN (nitreto de boro) como carga em compósitos poliméricos apresentam proteção UV significativa [19].

Além disso, pode-se dizer que tais estruturas atribuem ao nanocompósito um sistema de proteção ativo frente à degradação, ao dificultar a permeabilidade do oxigênio [18].

O conhecimento do efeito de materiais bidimensionais no mecanismo de fotodegradação de matrizes poliméricas é de grande importância para o desenvolvimento de materiais mais resistentes à radiação UV, uma vez que pouco se sabe se esses materiais aceleram ou retardam as reações de fotodegradação. Isso se torna ainda mais importante quando do uso desses na produção de filmes poliméricos que podem ser usados como embalagens para alimentos.

Este trabalho aborda o estudo de diferentes nanocompósitos poliméricos, ou seja, combinações de diferentes matrizes e materiais bidimensionais, e tem como objetivo investigar os mecanismos de degradação de nanocompósitos provenientes de matrizes

poliméricas não estabilizadas, a fim de compreender o efeito isolado das cargas bidimensionais frente ao envelhecimento acelerado. Esta tese é subdividida em três capítulos, cada um deles aborda um tipo de matriz polimérica com adição de material bidimensional, cada capítulo contempla o histórico das amostras, revisão bibliográfica, parte experimental, resultados e conclusões parciais.

Os sistemas de nanocompósitos objetos de estudo nesta pesquisa foram produzidos em trabalhos precedentes cujos objetivos concernem: produção e/ou caracterização dos materiais dimensionais, determinação de condições de esfoliação em fase líquida; desenvolvimento de metodologias de mistura no estado fundido, obtenção de nanocompósitos poliméricos com adição de materiais 2D e avaliação das propriedades mecânicas destes. Este trabalho dá seguimento a abordagens complementares acerca da degradação de sistemas poliméricos com adição de materiais bidimensionais partindo da compreensão de fundamentos preliminares conduzidos no Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias (MackGraphe).

Os nanocompósitos investigados nesta pesquisa são: poliestireno/dissulfeto de molibdênio (PS/MoS₂), polietileno de baixa densidade/grafeno (PEBD/Gr), polietileno de baixa densidade/óxido de grafeno (PEBD/OG) e polietileno de alta densidade/nitreto de boro hexagonal (PEAD/h-BN).

Em termos de apresentação de discussões e resultados a pesquisa está organizada em função das matrizes poliméricas em capítulos separados. As metodologias de mistura no estado sólido utilizadas são distintas, o que reflete na concentração e possivelmente na dispersão de material 2D nos nanocompósitos. Além disso, a análise matemática de cada grupo amostral também se diferencia, conforme aspectos discutidos ao longo do texto.

Objetivo da tese

Avançar no conhecimento dos mecanismos de degradação de diversos nanocompósitos poliméricos à base de materiais bidimensionais expostos à radiação UV (envelhecimento artificial) e discutir, a partir desta compreensão, a estabilização destes sistemas para aplicações na área de embalagens plásticas.

Objetivos específicos

A partir de filmes de nanocompósitos produzidos previamente a esta pesquisa: (a) PS/MoS₂; (b) PEBD/Gr; (c) PEBD/OG e (d) PEAD/h-BN:

- Submeter as amostras ao envelhecimento acelerado, segundo a norma ASTM G154, a fim de se avaliar as consequências da radiação UV nas características físico-químicas desses materiais;
- Avaliar modificações químicas e estruturais dos nanocompósitos utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia no UV-Visível (UV-Vis), difratometria de raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e cromatografia de exclusão por tamanho (CET) quando submetidos ao envelhecimento acelerado;
- Investigar os grupos funcionais resultantes da fotodegradação por meio de ajuste matemático de deconvolução das bandas de carbonila presentes nos espectros de FTIR.

Fotodegradação de nanocompósitos poliméricos à base de cargas bidimensionais

Contexto

Os capítulos deste trabalho foram organizados visando a uma revisão dos aspectos que envolvem os principais temas abordados neste estudo: fotodegradação nanocompósitos e materiais bidimensionais. Para isso, algumas seções específicas para fundamentação foram criadas.

Mecanismos de fotodegradação de materiais poliméricos:

Materiais expostos à radiação solar apresentam forte tendência à fotodegradação, isso porque uma fração da radiação solar, a radiação ultravioleta, tem energia suficiente para induzir reações foto-oxidativas.

As faixas de energia eletromagnética ao longo do espectro de radiação solar estão divididas entre a radiação infravermelha, visível e ultravioleta. A maior parte da energia solar que atinge a superfície da Terra é composta de radiação infravermelha luz e visível. Enquanto cerca de 8% da radiação solar total é atribuída à radiação ultravioleta [1].

A energia da radiação associada ao infravermelho é baixa para induzir reações químicas associadas aos processos degradativos dos polímeros. Entretanto há um aumento significativo de energia com o aumento da frequência e diminuição do comprimento de onda referentes às últimas faixas do espectro visível e à radiação ultravioleta [2].

Em polímeros, como polietileno, o início do processo degradativo se dá pela existência de substâncias formadas durante alguma etapa do processamento ou remanescentes de resíduos de síntese, como os catalisadores. Esses cromóforos interagem com a luz, gerando radicais livres e macrorradicais alquila ($P\bullet$). A presença de oxigênio leva à formação de radicais peroxila ($POO\bullet$). Ao interagir com cadeias vizinhas, o radical

peroxila ($\text{POO}\cdot$) subtrai um átomo de hidrogênio formando um radical alquila ($\text{P}\cdot$) e um hidroperóxido (POOH). A energia de ligação O-O do hidroperóxido é baixa, ~ 138 kJ/mol, o que leva à decomposição deste macrorradical em um radical alcóxila ($\text{PO}\cdot$) e um hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Os grupos alcóxila e hidroxila podem abstrair um hidrogênio de alguma cadeia polimérica vizinha gerando um macrorradical alquila e um grupo álcool (POH) ou água e um outro macrorradical alquila, respectivamente. A interrupção deste processo reativo e ciclo auto catalítico poderá ocorrer pela interação entre dois radicais livres. O processo de auto-oxidação está esquematizado na Figura A. 1 [3].

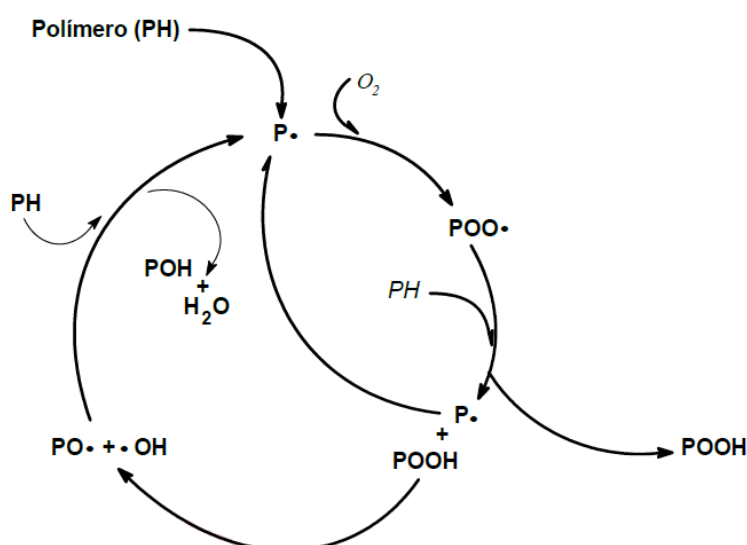


Figura A. 1: Representação do processo de auto-oxidação em polímeros [3].

As rotas de decomposição dos hidroperóxidos desempenham um papel fundamental na formação dos produtos de oxidação de concentração majoritária, cujos grupos funcionais compreendem hidroxilas, carboxilas, insaturações e carbonilas, sendo esta última objeto de estudo desta pesquisa.

A radiação ultravioleta é absorvida gerando estados excitados que se decompõem através de mecanismos classificados como Norrish I ou Norrish II. Nesse contexto, pode-se dizer que os demais compostos carbonílicos são derivados da estrutura cetona [4]. As reações aplicadas ao polietileno, por exemplo, estão esquematizadas na Figura A. 2.

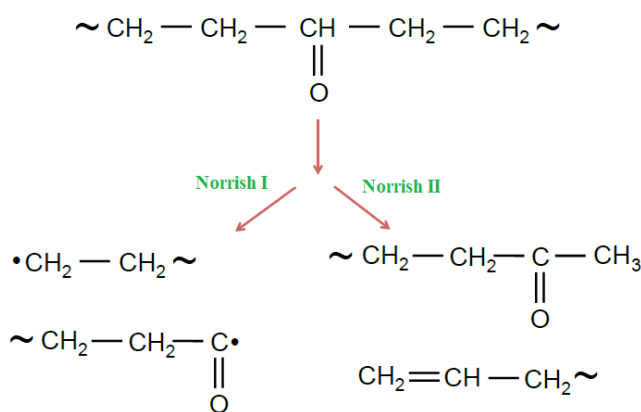


Figura A. 2: Esquema simplificado dos mecanismos de Norrish I e Norrish II em polietileno (adaptado) [5], [6].

Na reação Norrish I há formação de grupo cetona instável que pode se estabilizar formando: ácido carboxílico, éster, lactona. Na reação Norrish II, o grupo cetona se mantém e ocorre a formação de um grupo de menor massa molar com uma insaturação vinílica no fim da cadeia.

As vias de interações alcóxis desempenham um papel fundamental na formação dos grupos funcionais carbonílicos [7]. Por se tratar de um grupo cromóforo, as carbonilas estão sujeitas a reações fotoquímicas, o ambiente oxidativo leva à formação desses produtos de degradação, por meio de cisão β . Tais funções químicas absorvem em comprimentos de onda mais longos que a faixa do UV-visível. Entretanto, por FTIR é possível identificá-los e distingui-los. Os grupos químicos carbonílicos e respectivos comprimentos de onda são: cetona (1722 cm^{-1}), aldeído (1733 cm^{-1}), ácido carboxílico ($1756 / 1767 \text{ cm}^{-1}$), ésteres ($1739 / 1777 \text{ cm}^{-1}$) e lactonas (1785 cm^{-1}).

No entanto, a interpretação da ocorrência desses grupos funcionais não é simples, devido à sobreposição dos diferentes tipos de espécies carbonílicas na mesma faixa de frequência. Uma maneira de qualificar as mudanças químicas e a ocorrência de cada um desses grupos oxigenados é a deconvolução da banda da carbonila no espectro de FTIR.

Alguns dos softwares utilizados para a deconvolução de bandas de FTIR reportados na literatura são: GRAMS/AI (Thermo Galactic, USA) [8], OriginPro Software [9], [10], Fityk [6], PeakFit [11], Spectracorr (OMNIC 8.1) [9]. Além da diversidade de softwares, há os critérios variados de ajuste matemático. Entre os mais recorrentes, pode-se citar: quantidade de picos que compõem a banda, posições dos picos, tipo de curva que descreve o ajuste, largura a meia altura do pico.

Muitos trabalhos abordam o comportamento de degradação dos polímeros em termos de índice de degradação o qual trata da razão entre bandas de interesse. Alguns

autores definem como a razão das absorbâncias antes e depois da degradação [12]. A maior parte das referências mensura a degradação com o índice de carbonila pela razão da banda de interesse ($1800-1680\text{ cm}^{-1}$) e uma banda constante no mesmo espectro, ou seja, uma banda de referência. Nesse contexto, podem-se avaliar as bandas tanto em termos de intensidade quanto de área.

As mudanças físicas dos processos degradativos são evidenciadas pelas cisões das cadeias, que induz à redução de massa molar. A formação dos grupos carbonílicos ácido e cetona nas cadeias poliméricas está relacionada à diminuição do tamanho das partículas e com a ocorrência de reticulações [13].

Ao longo dos anos, diversas pesquisas foram conduzidas com o objetivo de investigar a estabilidade de compósitos com cargas inorgânicas convencionais frente à degradação [14], [15]. Durante as últimas décadas, muito se estudou sobre o acréscimo de partículas nanodimensionais, incluindo montmorillonita, hidróxidos duplos em camadas, materiais a base de carbono em diversas matrizes poliméricas [16], [17]. E mais recentemente, materiais com a capacidade de esfoliação visando proporcionar melhoria em diversas propriedades [18].

Como já mencionado, a elevada área superficial dos materiais 2D possibilita a diminuição na concentração destas nanocargas quando comparadas aos nanocompósitos com cargas inorgânicas convencionais [17], [19]. Pode-se observar que altas concentrações de materiais 2D estão associadas a incrementos pontuais de propriedade ou até mesmo ao decréscimo destas, uma vez que estão associadas a aglomerações, heterogeneidades e conseqüentemente redução da área superficial ativa [20], [21]. Fatores como tratamento superficial e teor de funcionalidade superficial podem impactar a estabilidade do compósito, ao promover melhor compatibilidade entre as fases presentes [22], [23].

Materiais bidimensionais:

As propriedades distintas de materiais com estrutura lamelar não se restringem ao grafeno, mas se estendem a um grupo mais amplo de sólidos ligados por interações de van der Waals. Os nanomateriais de interesse emergente abordados neste trabalho são o

dissulfeto de molibdênio (MoS_2), grafeno (Gr), óxido de grafeno (OG) e nitreto de boro hexagonal (h-BN).

Dissulfeto de molibdênio (MoS_2)

O MoS_2 sintético ou proveniente da molibdenita, representante nesta pesquisa dos metais de transição dicalcogenados (TMDs), pode ser encontrado nas fases cristalinas trigonal, hexagonal e romboédrica, 1T, 2H e 3R, respectivamente. Sendo, 2H o polimorfo mais estável, de caráter semicondutor (tipo n) [24], [25], e aplicado na parte experimental desta pesquisa. Em matrizes poliméricas, a recorrência do uso de MoS_2 está relacionada à propriedade de lubrificação [26]–[30]. Ainda em poliestireno e polimetilmetacrilato observou-se incremento na estabilidade térmica [31].

À medida que o material bulk é reduzido à nanoescala, as características físicas, ótica e eletrônicas diferenciam-se, devido à mudança nos níveis de energia e disponibilidade de elétrons. O material não exfoliado tem um bandgap de 1,20 eV, enquanto o 2D alcança gap de 1,90 eV. Naturalmente, tais propriedades variam com a quantidade de camadas [25], [32]. Em termos de aplicabilidade, o material bidimensional amplia e diversifica as possibilidades do convencional lubrificante a seco, estabelecido na indústria [33], para utilização em tratamento de água, sensores [32], eletrônica [34], correção ambiental [35], [36], produção de hidrogênio [35], catálise [37], entre outras.

Quando na forma bidimensional, possui capacidade de emissão de luz. Parte significativa da oxidação e dissolução observada para o material esfoliado ocorre apenas sob iluminação e, portanto, pode ser atribuída ao efeito da luz. O MoS_2 bidimensional chama atenção pelo seu potencial de utilizar toda a faixa de luz visível do espectro solar, possibilitando aplicações como agente fototérmico e fotocatalisador em meio aquoso. [32]. Devido a esta característica, o 2D MoS_2 é um componente fotocatalisador relevante na degradação de poluentes orgânicos via oxidação fotocatalítica. Foi observado que a oxidação de um corante catiônico não ocorre no escuro, apenas na presença de luz. O que confirma que a degradação se deve à propriedade fotocatalítica dos materiais testados e não à propriedade de adsorção dos materiais [35]. Foi constatado, inclusive, que o comportamento fotoquímico depende da espessura da nanofolha de MoS_2 [24], [38].

Em contextos em que a nanopartícula é relevante na degradação de moléculas orgânicas, via oxidação fotocatalítica, o MoS_2 alcança eficiência de degradação em torno

de 60 %, enquanto o sulfeto ZnS chega a 49%. Quando em heteroestruturas como MoS₂/ZnS [35], MoS₂/Cu₂O [25], Ag₃PO₄/TiO₂.MoS₂ [39], MoS₂/Bi₂MoO₆ [40], MoS₂/rGO [41], o efeito catalítico do MoS₂ é expressivo, com valores acima de 90%. Nesses estudos, a abordagem é avaliar a atividade fotocatalítica do agente oxidante. A partir do enfoque na estabilidade da heteroestrutura de interesse, Shao e colaboradores observaram que após ciclos sucessivos, o compósito cerâmico com MoS₂ diminui 10 % em massa, enquanto a taxa de fotodegradação da molécula alvo permanece acima de 80% [39].

Como um fotocatalisador semiconductor, o 2D MoS₂ pode gerar pares elétron-lacuna absorvendo fótons da luz solar. Esses elétrons e lacunas excitados estão envolvidos em reações redox com oxigênio, produzindo espécies reativas de oxigênio, como o superóxido (O₂⁻), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e hidroxila (OH[•]) [35], [37], [42]. Essas espécies reativas de oxigênio são observadas em sistemas poliméricos em ambientes e condições de envelhecimento distintos, e são típicas em cargas pró-oxidantes, uma vez que estão implícitas em uma variedade de importantes processos de fototransformação [43]–[46].

Entretanto, a depender do contexto, o comportamento do MoS₂ pode ser atribuído a mecanismos de proteção à degradação. Sob condições fisiológicas, por exemplo, as nanofolhas de MoS₂ já foram relacionadas à desativação de radicais livres [47]–[49]. O desempenho da radiação UV do MoS₂ mostrou estar relacionado às suas estruturas cristalinas, concentração de partículas e nível de estruturas em camadas [50]

Grafeno (Gr) e óxido de grafeno (OG)

O grafeno é uma camada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal hibridizados em sp², sua área superficial chega a 2360 m²/g. As diferenças entre as cargas utilizadas incluem polaridade, sendo o grafeno apolar e seu óxido polar devido aos grupos oxigenados (carbonila, carboxila, epóxi e hidroxila) resultantes do processo de oxidação da superfície basal por permanganato [51]. Os processos oxidativos para obtenção do óxido de grafeno também são responsáveis pela maior densidade de defeitos que este material apresenta em relação ao grafeno [52]–[55].

Grafeno e seus derivados também possuem propriedades de barreira anticorrosiva [21]. Estudo recente mostrou uma eficiência de proteção contra corrosão aumentada de

37,9% de PS puro para 99,53% com a incorporação de 2% em peso de OG modificado [56].

Ojeda *et al* observaram que o grau de cristalinidade, temperatura de fusão e a temperatura de cristalização do PP, sem aditivação, diminuíram ao longo do tempo de degradação sob exposição ao envelhecimento natural [57]. Por outro lado, ao incorporar 0,1% óxido de grafeno ao polipropileno é possível atingir melhor desempenho mecânico e proteção frente ao envelhecimento acelerado [58], [59].

Quando em uma heteroestrutura com outro material 2D, como o óxido de grafeno reduzido (MoS_2/rOG), observa-se que o derivado do grafeno promove melhoria na durabilidade frente efeito fotocatalítico do MoS_2 [41]. O epóxi desenvolve alta condutividade térmica com o grafeno, nanotubos de carbono e dissulfeto de molibdênio (Grafeno/CNT/ MoS_2). Nessa configuração, os CNTs recebem e transportam calor do MoS_2 e do grafeno, facilitando a dissipação de calor [60].

Nitreto de boro hexagonal (h-BN)

O nitreto de boro (BN) é um material de cor branca, em alguns casos transparente, de elevada dureza e apresenta-se em três formas cristalinas: cúbico, hexagonal e wurtzita, sendo a hexagonal a mais estável. No polimorfo de interesse (h-BN), os átomos de boro e nitrogênio estão ligados em um padrão hexagonal por ligações covalentes, enquanto as camadas são mantidas por forças de van der Waals, o padrão de empilhamento consiste em átomos B localizados exatamente acima dos átomos N nas camadas adjacentes [61], [62].

Quando em sua forma bidimensional ou em poucas camadas o BN está associado a propriedade intrínseca de isolamento elétrico elevadíssima e estabilidade térmica, uma vez que apresenta amplo band gap, em torno de 5,6 eV [63], [64].

A depender das condições de atmosfera oxidante o h-BN monocamada é estável até cerca de 840 °C e o acréscimo de camadas pouco altera este valor [65].

As aplicações incluem desde dispositivo emissores de luz ultravioleta até substratos de alta qualidade eletrônica [66], [67]. A adição do h-BN em compósitos de matriz polimérica é recorrentemente atrelada à propriedade de isolamento elétrico. Entretanto, as concentrações são significativamente mais elevadas [68]–[70].

Outros trabalhos também apontam o nitreto de boro como carga de reforço em compósitos de matriz polimérica. A adição de 2% desse material em polimetilmetacrilato (PMMA) incrementa a tensão máxima de ruptura em 155% e o módulo em 148% [71].

Nanocompósitos à base de PEAD/h-BN apresentam efeito antagônico frente à degradação, entretanto quando aditivados com teores variáveis de antioxidantes, absorvedor de UV e amina estericamente impedidas, tais efeitos são minimizados [72].

Metodologia

Histórico das amostras

As amostras objeto de estudo desta pesquisa foram preparadas em trabalhos anteriores conduzidos no Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias (MackGraphe) sob supervisão do prof. Guilhermino J. M. Fachine. A Tabela A. 1 relaciona os sistemas investigados às respectivas autorias.

Tabela A. 1: Pesquisas de origem das amostras estudadas nesta pesquisa.

Sistema	Pesquisa de origem	Autoria	Ref
PS/MoS ₂	<i>“Dissulfeto de molibdênio (MoS₂) bidimensional como carga para matrizes poliméricas”</i>	Camila Laura Celis Rodriguez	[73]
PEBD/Gr PEBD/OG	<i>“Nanocompósitos à base de polietileno de baixa densidade utilizando óxido de grafeno e grafeno como cargas”</i>	Gabriela Santos Medeiros	[74]
PEAD/h-BN	<i>“Nanocompósitos de polietileno de alta densidade/ nitreto de boro hexagonal para aplicações em embalagens”</i>	Michelle Cristina Corrêa dos Santos	[75]

Os nanocompósitos foram produzidos pelo método de mistura no estado fundido utilizando estratégias desenvolvidas por Muñoz et al [76]. Para o processamento foi utilizado uma extrusora dupla rosca modelo Process 11, da marca *ThermoScientific*, com diâmetro de rosca de 11mm e relação L/D de 40. A Tabela A. 2 apresenta as composições de cada sistema.

Tabela A. 2: Composição dos nanocompósitos.

Matriz Polimérica	Material 2D	Fração mássica (%)
PEAD	h-BN	0,05; 0,1; 0,3; 0,5
PEBD	OG	0,05; 0,1; 0,3
PEBD	Gr	0,05; 0,1; 0,3
PS	MoS ₂	0,001; 0,002; 0,003; 0,005

As amostras em estudo nesta pesquisa são filmes finos, a Tabela A. 3 apresenta os valores das espessuras média de cada sistema. Os filmes dos nanocompósitos PS/MoS₂ foram obtidos em uma prensa hidráulica uniaxial *solab*, à 230 °C por 3 minutos. Os filmes

de composições PEBD/Gr, PEBD/OG e PEAD/h-BN foram processados em uma extrusora plana mono rosca, L/D 24, (ChillRoll) acoplada com uma matriz de fenda da marca AX Plásticos. Neste tipo de montagem são produzidos filmes estirados em uma única direção.

Tabela A. 3: Espessuras médias dos filmes.

Nanocompósito	Espessura média (μm)
PEBD e PEBD/OG	145
PEBD e PEBD/Gr	110
PEAD e PEAD/h-BN	40

Exposição artificial na câmara de envelhecimento

A exposição dos filmes à radiação solar simulada se dá em uma câmara de envelhecimento acelerado comercial. A câmara da marca Q-Lab atende à norma ASTM G-154, com ambiente de condensação e controle de radiação e temperatura

A fonte de radiação UV do sistema consiste em lâmpadas fluorescentes UVA-340, modelo H578 da Q-Lab, comprimento de 1,2 m, emissão de $0,89 \text{ W/m}^2$ e $\lambda = 340 \text{ nm}$. A Figura A. 3 ilustra a radiação emitida pelas lâmpadas utilizadas em comparação à radiação solar na faixa do ultravioleta. A intensidade da radiação à que são submetidas as amostras é dada em função da distância entre a fonte artificial de radiação e as amostras. Os porta-amostras ficam a uma distância de 70 mm das lâmpadas. A esta distância a intensidade irradiada sobre as amostras é de cerca de $3,2 \text{ W/m}^2$ [26].

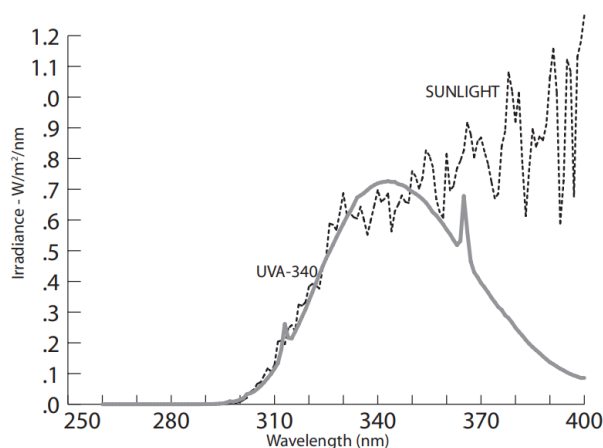


Figura A. 3: Irradiância emitida pela luz do sol em comparação às lâmpadas UVA-340.

O equipamento opera em ciclos de 8 horas com as lâmpadas ligadas à 60 °C, seguido de 4 horas de lâmpadas desligadas sob condensação à 50 °C.

Os nanocompósitos deste trabalho foram produzidos na forma de filmes finos devido ao objetivo de sua aplicação ser a produção de embalagens. Tal escolha, entretanto, também corrobora com a maximização dos efeitos degradativos causados pelas condições de temperatura, humidade e radiação ultravioleta, reduzindo assim a influência da espessura e, como consequência, da heterogeneidade da degradação que ocorre, por exemplo, com corpos de prova espessos.

As retiradas das amostras da câmara de envelhecimento ocorreram após os períodos de 1 semana (167 h), 2 semanas (333 h), 4 semanas (675 h) e 8 semanas (1.357 h). Os tempos de exposição retratados neste trabalho dizem respeito ao período total de exposição e não ao período de exposição sob radiação UV.

Para avaliar o envelhecimento acelerado, foram consideradas as seguintes técnicas de caracterização: espectroscopia no infravermelho (FTIR), cromatografia de exclusão por tamanho (CET), espectroscopia de UV-visível (UV-vis), difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Vale ressaltar que cada análise foi conduzida a depender do grupo amostral avaliado, uma vez que as matrizes poliméricas são muito diversas. Da mesma forma, os períodos de exposição ao envelhecimento acelerado também foram selecionados em função da técnica de caracterização.

Análise do índice de carbonila (IC) e vinil (IV) por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises foram conduzidas em espectrofotômetro IRAffinity da Shimadzu operando em modo de refletância. O cristal utilizado no acessório de refletância total atenuada (ATR) foi o seleneto de zinco (ZnSe), com profundidade de penetração à 45° de 2 µm. As análises foram realizadas na região de 4000 a 600 cm⁻¹, resolução de 2,0 cm⁻¹ e 128 varreduras. A cada amostra medida, realizou-se uma varredura de background ou branco, com o intuito de averiguar as mudanças na atmosfera, impedindo interferência na varredura.

A determinação dos produtos de oxidação baseou-se na separação das bandas por meio do ajuste matemático dos espectros de absorção na região 1600-1850 cm^{-1} . A deconvolução das curvas foi realizada utilizando o software OriginPro (versão 2021).

Os critérios matemáticos considerados nesta etapa compreendem: (a) ajuste da linha base realizado em todo o intervalo do espectro de absorção; (b) o software define as posições dos picos a partir da análise da função derivada de segunda ordem, de modo que as posições correlacionam pontos de mínimo predominantes, conforme Figura A. 4; (c) tipo de curva que descreve o ajuste dos picos Gaussiana e Lorentziana [6], [77].

Assim, a localização dos grupos funcionais é dada pela similaridade entre a análise das curvas experimentais com os principais grupos funcionais relatados na literatura. A Tabela A. 4 traz a listagem das frequências carbônicas em função do grupo funcional.

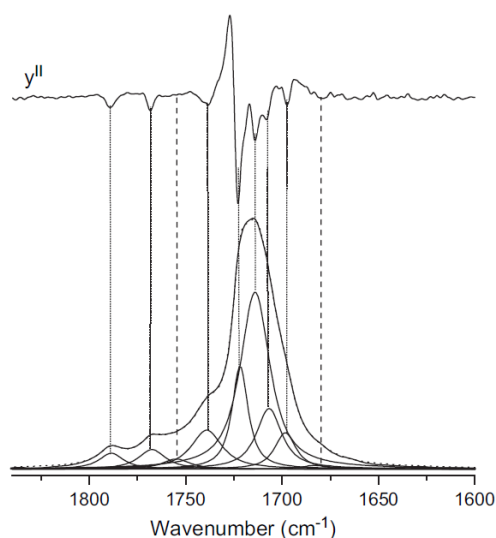


Figura A. 4: Banda de carbonila de PEBD degradado. Curva ajustada matematicamente através da análise da segunda derivada (adaptado) [8].

Tabela A. 4: Produtos carbonílicos de oxidação (adaptado) [9].

Frequência (cm^{-1})	Grupo funcional
1686	Cetona, insaturações ácidas α,β
1697	γ -Cetoácido, grupo cetona
1702	Cetona conjugada
1708	γ -Cetoácido, grupo ácido
1714	Ácido carboxílico conjugado
1722	Cetona
1733	Aldeído
1739	Éster
1750	Perácido
1756	Ácido carboxílico
1767	Ácido carboxílico (isolado)
1777	Peréster
1785	γ -Lactona

As derivadas de segunda ordem são úteis na identificação de picos ocultos e sobrepostos. Os espectros IR das derivadas de segunda foram obtidos usando o algoritmo Savitzky Golay. A inspeção visual do ajuste da curva e a derivada de segunda ordem e positivas são usadas para identificar a existência e a posição de quaisquer subabsorções dos possíveis produtos de oxidação.

Ademais, pode-se observar que a análise matemática de cada grupo amostral também se diferencia, de acordo com particularidades a seguir:

- A análise dos índices de degradação do poliestireno e polietileno é bastante distinta pois a banda de referência do poliestireno fica em uma região onde diversos produtos de degradação se desenvolvem com bastante intensidade e, diferentemente da região das carbonilas, não é possível diferenciar todas as bandas da região. Desta forma, a análise da banda de referência do poliestireno não é viável por meio da área da banda, e sim por sua intensidade. Por outro lado, a análise da banda de referência do polietileno pode ser realizada tanto em termos de área quanto de intensidade.

- Em termos de diferenciação dos grupos amostrais, o perfil da curva de ajuste do poliestireno é a curva Gaussiana enquanto os polietilenos ajustam-se à curva Lorentziana-Gaussiana.

- Todas as amostras foram estudadas na forma de filme. Entretanto, a depender do grupo amostral, as espessuras se diferenciam e conseqüentemente toleram diferentes períodos de exposição ao envelhecimento acelerado.

A qualidade do ajuste matemático é controlada pelo coeficiente de determinação (R^2) e soma residual dos quadrados ($\chi^2 < 10^5$), de forma que o R^2 esteja próximo ao valor 1, e o $\chi^2 < 10^5$ seja o menor possível. Os valores que indicam a qualidade do ajuste matemático de cada grupo amostral estão apresentados na Tabela A. 5.

Tabela A. 5: Qualidade do ajuste matemático por grupo amostral.

Grupo amostral	Curva	R^2	χ^2
PS e PS/MoS ₂	Gauss	> 0,998	< 10 ⁻⁵
PEBD e PEBD/Gr	Gaussiana e Lorentziana	> 0,999	< 10 ⁻⁷
PEBD/OG	Gaussiana e Lorentziana	> 0,999	< 10 ⁻⁷
PEAD e PEAD/h-BN	Gaussiana e Lorentziana	0,999	< 10 ⁻⁸

A qualidade do ajuste matemático depende muito do perfil da banda de carbonila analisada e no contexto dessa pesquisa encontramos diferentes cenários de precisão e confiabilidade.

A partir dos espectros de FTIR foi possível calcular os índices de carbonila (IC) e de insaturações (IV) pela razão entre a banda de interesse e uma banda não afetada por vibrações moleculares típicas de processos oxidativos, denominada aqui banda de referência (A_{ref}).

$$IC = \frac{A_{C=O}}{A_{ref}}$$

$$IV = \frac{A_{C=C}}{A_{ref}}$$

Em que, $A_{C=O}$ e $A_{C=C}$ são as áreas da banda de carbonila (1600-1850 cm^{-1}) e de grupos insaturados (965 cm^{-1} , 909 cm^{-1} e 888 cm^{-1}), respectivamente.

A Tabela A. 6 apresenta as bandas de referência das matrizes poliméricas estudadas neste trabalho. O polietileno apresenta recorrência de diferentes bandas utilizadas como referência. Neste trabalho adotou-se a banda em 730 cm^{-1} .

Tabela A. 6: Bandas de referência recorrentes na literatura.

Matriz	Bandas (cm^{-1})	Atribuição	Ref
PS	1450	Vibração da ligação C=C do anel benzênico do estireno	[78]
PE*	720, 730	Vibração dos grupos CH_2	[5], [6]
	1472	Vibração dos grupos CH_2	[79]
	2017	Estiramento dos grupos CH_2	[14], [80]

* 730 cm^{-1} equivale à banda de referência selecionada para os índices calculados neste trabalho.

Análise de massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho (CET)

As análises de massa molar relativa foram determinadas por cromatografia por exclusão de tamanho, as medidas foram realizadas em um equipamento da marca Malvern, modelo Viscotek GPC-HT 350 A, equipado com um detector de índice de refração, pré-coluna e 3 colunas K-806M da marca Shodex. A calibração foi realizada com padrões de poliestireno da marca PSS Polymer Standards Service GmbH com 12 padrões de poliestireno na faixa de 370 - 2.520.000 Dalton.

As temperaturas de solubilização e análise dos nanocompósitos de PS/MoS₂ foram mantidas em 40 °C, e tetrahydrofurano (C₄H₈O) como fase móvel. Vale ressaltar que a solução não foi submetida a filtração e foi diretamente injetada no equipamento.

As formulações de PS/MoS₂ foram analisadas com concentração de 1 mg/mL, o fluxo de solvente foi mantido em 1 mL/min e volume de injeção de 100 μL .

Os valores de massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e polidispersidade (\bar{M}_w/\bar{M}_n) foram determinados usando o software Viscotec - Malvern. O número de cisões de cadeia (S) e o número de eventos de cisões por grama de polímero (N_t), são determinados conforme equações a seguir.

$$S = \frac{(\bar{M}_n)_0}{(\bar{M}_n)_t} - 1$$

$$N_t = \left[\frac{1}{(\bar{M}_n)_t} \right] - \left[\frac{1}{(\bar{M}_n)_0} \right]$$

Em que $(\bar{M}_n)_0$ e $(\bar{M}_n)_t$ são as massas molares numérica média antes e após t horas de radiação, respectivamente.

Os grupos amostrais PEBD/Gr, PEBD/OG e PEAD/h-BN não foram testados.

Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As propriedades térmicas dos polímeros puros e dos nanocompósitos foram avaliadas por Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC). Foi utilizado o equipamento de análise térmica modelo DSC-60 Plus da Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foram usadas entre 5 e 7 mg de amostra. A partir das transições térmicas foi calculado o grau de cristalinidade para os nanocompósitos a partir da Equação 1.

$$X_c = 100 \times \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \cdot (1 - w)} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

ΔH_m : Entalpia de fusão (J/g);

ΔH_m° : Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (J/g), 293 J/g [81];

w: fração mássica de carga e/ou aditivo, quando houver.

Espectroscopia no UV-Vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta (UV-vis) dos filmes puros e envelhecidos foram medidos usando um espectrofotômetro UV-Vis NIR Shimadzu modelo UV-3600 Plus operando na faixa de 190 nm a 800 nm. As análises foram realizadas diretamente nos filmes.

As amostras de poliestireno foram analisadas com uma esfera de integração acoplada ao espectrofotômetro. O acessório utilizado é mostrado na Figura A. 5 – a, a abertura é cerca de 1 cm x 2,5 cm. Para as análises deste grupo amostral faz-se necessário delimitar a área de incidência do feixe, Figura A. 5 – b, pelos seguintes motivos: (i) os filmes de poliestireno apresentam grande variação de espessura, 260 μm – 559 μm , isso porque os filmes foram obtidos via prensagem uniaxial. Embora todas as amostras tenham sido processadas sob mesmas condições de permanência (3 minutos) e temperatura (230 $^{\circ}\text{C}$), o método não permite reprodutibilidade nas espessuras obtidas; (ii) o material degradado tende a fragmentar quando manipulado. Neste contexto, ao delimitar a área analisada para cerca de 0,5 cm (Figura A. 5 – c), a espessura de cada amostra é medida pontualmente e garante-se a homogeneidade na análise dos fragmentos analisados.

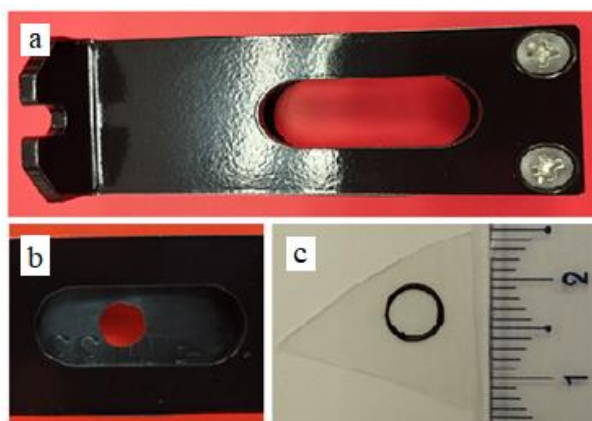


Figura A. 5: Acessório para análise de filmes finos em esfera de integração.

Difração de Raios X (DRX)

Difratômetro de raios X, modelo Rigaku Miniflex II, com a utilização de radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,42 \text{ \AA}$). O intervalo de varrimento utilizado foi de 0° a 50° , taxa de varredura de $3^{\circ}/\text{min}$. O grau de cristalinidade foi calculado pela integração da região cristalina de acordo com a Equação 2.

$$X_c = 100 \times \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

Equação 2

Em que:

Xc: grau de cristalinidade

Ic: intensidade da região cristalina

Ia: intensidade da região amorfa.

1. PS/MoS₂

1.1. Motivações deste estudo

O poliestireno é um polímero inerte atóxico de bastante relevância industrial e comercial devido ao seu baixo custo e diversificação dos materiais obtidos a partir desta matriz. Entre suas aplicações pode-se citar: painéis, divisórias, luminárias, solados para calçados, molduras, rodapés, insumos para construção civil, utensílios descartáveis, embalagens térmicas, entre outras [77].

Estudos acerca da aplicação de materiais bidimensionais como cargas de reforço em nanocompósitos à base de poliestireno demonstram acréscimo de desempenho às propriedades da matriz; entretanto poucos estudos relatam o comportamento desses materiais frente à degradação [82]–[85].

Visto a importância do PS tanto como material usado para geração de diversos produtos plásticos como também por ser um polímero que já tem seu mecanismo de fotodegradação bastante conhecido, esse se torna um candidato ideal para o estudo em questão desta tese. Os nanocompósitos utilizados neste capítulo foram produzidos por Camila Laura Celis Rodriguez durante sua tese de doutorado intitulada “Dissulfeto de molibdênio (MoS₂) bidimensional como carga para matrizes poliméricas” [73].

Em pesquisas anteriores, conduzidas sob supervisão do prof. Guilhermino J. M. Fachine no Instituto Mackenzie de pesquisas em grafeno e nanotecnologias (MackGraphe) foram realizados estudos sistemáticos de metodologias para esfoliação em fase líquida de diversos materiais bidimensionais e obtenção de nanocompósitos poliméricos com esses materiais por mistura no estado fundido [73]–[75], [86].

A investigação de estratégias de esfoliação líquida se justifica com base no alto rendimento e baixo custo que a técnica proporciona. Nesta metodologia o distanciamento entre as camadas de material lamelar em meio aquoso se dá por ultrassonicação, e a estabilização da suspensão ocorre a partir da baixa energia superficial estabelecida entre solvente e o material esfoliado [10],[88].

Rodriguez *et al* realizaram um estudo de esfoliação líquida em diferentes solventes e demonstraram experimentalmente a eficácia da esfoliação líquida do MoS₂ em água. A esfoliação líquida do MoS₂, que inicialmente tinha 6 - 40 µm de espessura, foi realizada em água deionizada com concentração de 0,1 mg/mL via sonicação por um período de 3 horas. As partículas obtidas apresentaram tamanho da dimensão média lateral de 0,1-0,2 µm, o que indica partículas com 3-13 camadas. A concentração de MoS₂ da dispersão foi de 0,018 mg/mL, estimada através da Lei de Lambert-Beer [73], [89]. Além do baixo custo e pouca complexidade, a esfoliação em fase líquida está associada a um processo de obtenção mais sustentável, aplicado inclusive industrialmente.

No mesmo trabalho, foi aplicada a técnica de processamento de mistura no estado fundido através da metodologia *liquid phase feeding*, ou deposição em fase líquida, desenvolvida por Muñoz *et al.*, representada na Figura 1. 1 [76]. No funil de entrada de uma extrusora dupla rosca, Thermo Scientific Proccess 11 L/D = 40 o polímero alimentado foi previamente moído de modo que a granulometria estivesse em torno de 600 µm. A suspensão foi mantida sob agitação constante, evitando assim precipitação do material previamente exfoliado. A suspensão foi continuamente dosada por uma bomba peristáltica diretamente na terceira zona da extrusora, L/D = 10.

A matriz polimérica utilizada no estudo foi o poliestireno ($\bar{M}_n = 114,6$ g/mol; $\bar{M}_w = 226,920$ g/mol), doado pela empresa INNOVA. O dissulfeto de molibdênio (MoS₂), com 99% de pureza foi fornecido pela Sigma Aldrich. Os nanocompósitos à base de PS/MoS₂ foram preparados nas concentrações de 0,001; 0,002; 0,003 e 0,005% em massa de MoS₂.

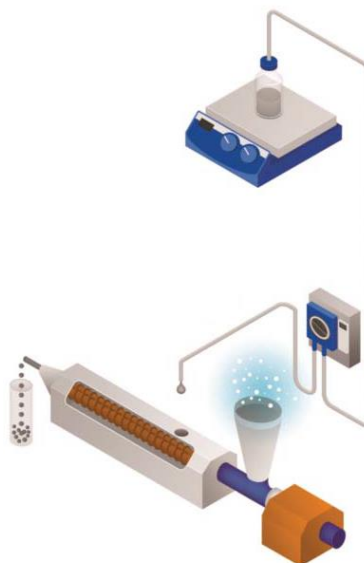


Figura 1. 1: Representação da técnica de mistura liquid phase feeding (adaptado) [76].

Partindo-se dessas composições, os nanocompósitos foram caracterizados por meio de ensaio de tração, a Tabela 1. 1 apresenta os resultados de módulo de Young, tensão na ruptura (σ), deformação na ruptura (ϵ) e tenacidade (área sob a curva).

Tabela 1. 1: Propriedades mecânicas das composições PS/MoS₂ [73].

Composição	Módulo de Young (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)	Tenacidade (J/m ³)
PS	3.767,20 \pm 396,2	42,8 \pm 3,1	1,6 \pm 0,2	40,0 \pm 7,4
PS/0,001 MoS ₂	3.464,60 \pm 194,3	46,5 \pm 1,5	2,2 \pm 0,2	67,7 \pm 7,7
PS/0,002 MoS ₂	3.693,80 \pm 137,6	54,6 \pm 2,2	3,1 \pm 0,2	81,5 \pm 19,9
PS/0,003 MoS ₂	3.259,10 \pm 131,5	43,9 \pm 1,5	2,2 \pm 0,2	61,0 \pm 8,7
PS/0,005 MoS ₂	3.321,40 \pm 326,1	50,5 \pm 2,3	2,1 \pm 0,2	62,7 \pm 14,9

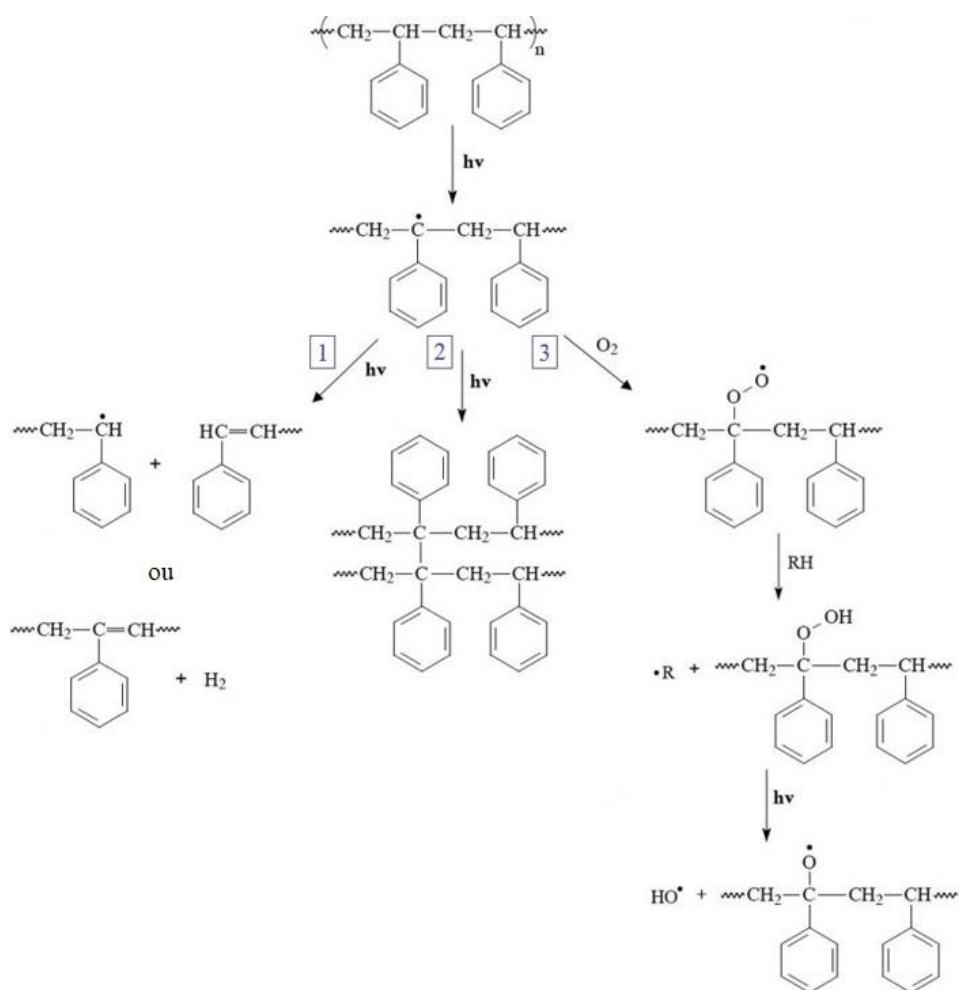
O conteúdo do material bidimensional utilizado neste trabalho foi suficiente para melhorar as propriedades mecânicas do PS, ao adicionar 0,005% em massa de MoS₂ o valor da resistência à tração aumenta 18%, o alongamento na ruptura aumenta 31%; a tenacidade aumenta 57% e o módulo de Young mostrou uma pequena diminuição na rigidez PS, em torno de 11%. Pesquisas conduzidas com nanocompósitos de natureza semelhante, e maior teor de carga aglomerada, 0,1% em massa de óxido de grafite, desenvolvem maior deformação de ruptura devido ao fenômeno de superlubrificação das cargas aglomeradas [90].

A estabilidade térmica dos nanocompósitos utilizados neste trabalho foi avaliada por meio da análise termogravimétrica (TGA). A temperatura inicial do processo de perda

massa aumentou cerca de 10 °C pela presença das partículas de MoS₂, as temperaturas correspondentes ao avanço do processo de perda de massa não tiveram alterações significativas. Embora as composições não possam estar associadas a um melhor desempenho de estabilidade térmica, vale ressaltar que os resultados indicam atraso na degradação térmica dos nanocompósitos quando comparado ao material puro, o que pode ser resultado de uma melhor dissipação de calor entre a matriz polimérica e o MoS₂ [91]

Em função dos resultados muito satisfatórios de resistência mecânica, mesmo em concentrações muito baixas de MoS₂, é interessante avaliar como essa carga bidimensional pode interferir no mecanismo de fotodegradação do PS, uma vez que a maioria das aplicações do polímero são submetidas à radiação UV e presença de oxigênio.

O Esquema 1. 1 apresenta algumas das possíveis rotas de reações de degradação do poliestireno. No primeiro estágio de degradação, tem-se a formação do radical poliestiril. A abstração do átomo de hidrogênio ocorre preferencialmente no carbono terciário [92], [93]. A primeira possibilidade seria a formação de radicais, por meio de cisão β (1). As ligações cruzadas também são esperadas na recombinação entre radicais poliestiril (2), ocasionando o aumento da massa molar [13]. Conforme citado anteriormente na Figura A. 1, em um ambiente com oxigênio a rota (3) mostra a formação de radicais peroxil (POO•) e consecutivamente hidroperóxidos (POOH), após a dissociação da ligação O-O, formam-se os radicais alcóxi (PO•) e hidroxila



Esquema 1. 1: Mecanismo simplificado das reações de foto-oxidação do PS.

As composições obtidas por Rodriguez no presente trabalho foram estudadas como filmes finos, para maximizar os efeitos degradativos. As amostras foram, portanto, obtidas em uma prensa hidráulica uniaxial solab, a 230 °C por 3 minutos.

Portanto, o presente capítulo é uma análise do comportamento dos nanocompósitos obtidos por Rodriguez frente ao envelhecimento acelerado. A compreensão dos mecanismos degradativos dos nanocompósitos pode auxiliar na estratégia de aditivção de composições de mesma procedência.

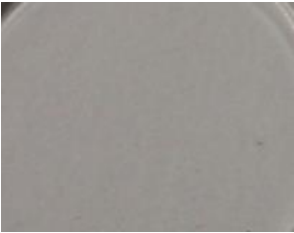














1.2. Objetivo

O presente capítulo tem como objetivo investigar o processo fotodegradativo de nanocompósitos de PS com baixíssimos teores de MoS₂ em diferentes tempos de exposição ao UV por meio das técnicas de espectroscopia no UV-Vis, cromatografia de exclusão por tamanho (CET) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

1.3. Resultados e discussões

A Tabela 1. 2 trata do registro fotográfico dos filmes não degradados e das amostras expostas por 4 e 8 semanas dos filmes de PS e nanocompósitos PS/MoS₂.

Tabela 1. 2: Análise visual dos filmes de PS e nanocompósitos de PS/MoS₂.

	Filme não exposto	4 semanas	8 semanas
PS			
PS/0,001 MoS ₂			
PS/0,002 MoS ₂			
PS/0,003 MoS ₂			
PS/0,005 MoS ₂			

Entre as amostras não degradadas pode-se observar alta translucidez e pouca variação no aspecto de cor entre as composições, o que indica as baixíssimas concentrações de MoS₂. Ao longo do período de exposição ao envelhecimento pode-se observar uma mudança visual acentuada, a evolução da degradação é acompanhada pelo amarelecimento dos filmes sem exibir fragmentação, rachaduras ou dobras durante a irradiação

Espectroscopia no UV-Vis

A partir das análises de espectroscopia na faixa do visível é possível identificar as transições no espectro de absorção referentes a características das ligações químicas. Nesse contexto de degradação tais ligações químicas evidenciam a formação de grupos carbonila, anéis aromáticos, duplas ligações e mudança de cor [94]–[96].

Pode-se observar na Figura 1. 2 o aumento da absorbância na faixa de $\lambda = 500$ -280 nm; conforme o tempo de exposição à radiação UV evolui, a absorbância aumenta intensamente. De forma geral, todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento.

Os diferentes espectros de absorção dos materiais degradados podem ser atribuídos à formação de produtos de degradação que absorvem em comprimentos de onda abaixo de $\lambda = 300$ nm, como acetofenona, benzaldeído e ácido benzóico. [97]. A partir desse valor, o aumento na absorbância se deve ao desenvolvimento de ligações insaturadas conjugadas e ligações duplas alifáticas (conforme Esquema 1. 1 - Rota 1). Tais espécies são intermediárias estáveis na formação de polienos com diferentes números de ligações duplas, conforme Esquema 1. 2 [95], [98], [99].

Tais espécies contribuem para o amarelamento dos filmes e são típicas em processos degradativos do poliestireno sob radiação UV, conforme observado no registro fotográfico dos filmes expostos ao envelhecimento acelerado na Tabela 1. 2 [100], [101].

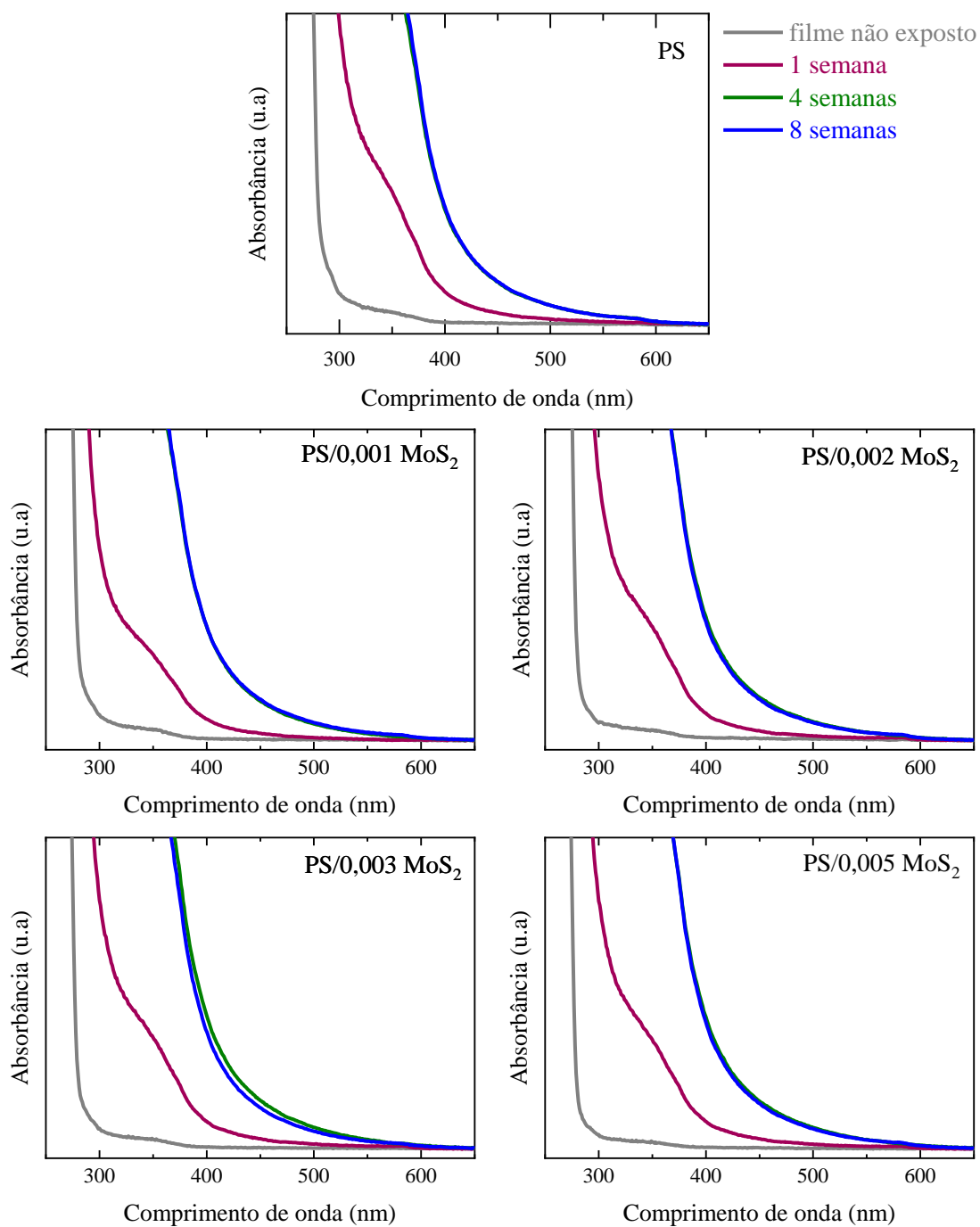
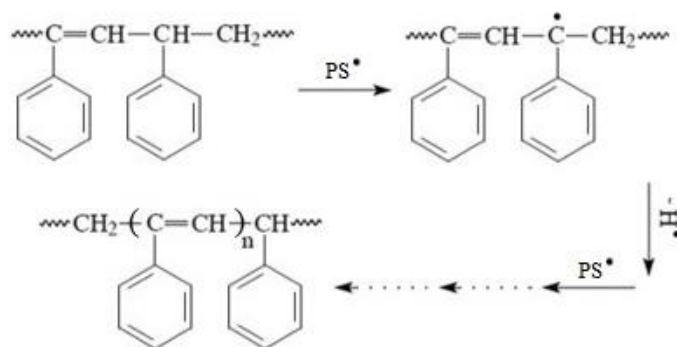


Figura 1. 2: Curvas de absorbância na faixa do UV-visível para o PS e nanocompósitos sob diferentes períodos de degradação.



Esquema 1. 2: Formação de polieno durante a fotodegradação de poliestireno(adaptado) [95], [98].

Pode-se observar que não há máximos claros nos espectros obtidos, entretanto pode-se destacar a região no domínio do UV próximo, em torno de 400 nm.

Segundo a lei de Lambert-Beer, a absorvância é proporcional à concentração do analito, uma vez que os fótons do feixe de luz irão encontrar maior ou menor quantidade de espécies químicas absorventes ao incidir por uma solução ou filme [102]. Nesse contexto, a Figura 1. 3 ilustra a relação entre absorvância/espessura em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado, considerando especificamente o comprimento de onda de 400 nm. Ao considerar a espessura na análise da absorvância na faixa do UV-Vis pode-se observar para o período de 8 semanas que a absorvância é menor para os nanocompósitos quando comparado aos valores do PS puro. Assim como observado no registro fotográfico, uma baixa transmitância foi observada no filme de PS após o último período de irradiação. Esse resultado pode ser um indicativo do poder de fotoproteção oriundo das partículas de MoS₂.

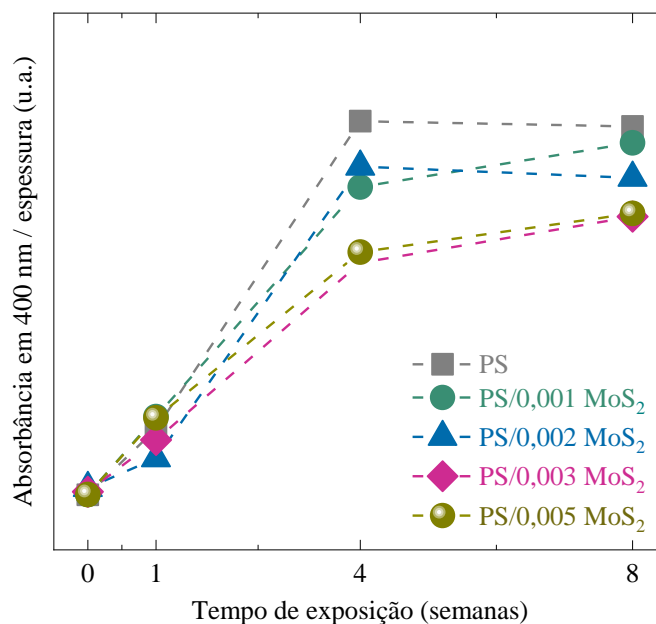


Figura 1. 3: Absorbância em 400 nm dividida pela espessura da amostra. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As mudanças químicas decorrentes da fotodegradação também foram aferidas via espectroscopia de infravermelho. A Figura 1. 4 apresenta a evolução do espectro de absorção do PS não exposto à degradação e exposto ao envelhecimento acelerado nos períodos de 1, 4 e 8 semanas. A banda de absorção mais intensa, localizada em 694 cm^{-1} corresponde às ligações $=\text{C}-\text{H}$, os espectros foram normalizados considerando a intensidade deste sinal. O espectro medido antes da exposição ao envelhecimento acelerado, mostra as bandas típicas de poliestireno, as vibrações de alongamento $\text{C}-\text{H}$ (3082 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} e 3025 cm^{-1}), vibração de alongamento $\text{C}-\text{H}_2$ (2922 cm^{-1} , 2849 cm^{-1}), alongamento (1600 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} , 1452 cm^{-1}) e vibração de flexão (755 cm^{-1} , 695 cm^{-1}) do anel de benzeno [103].

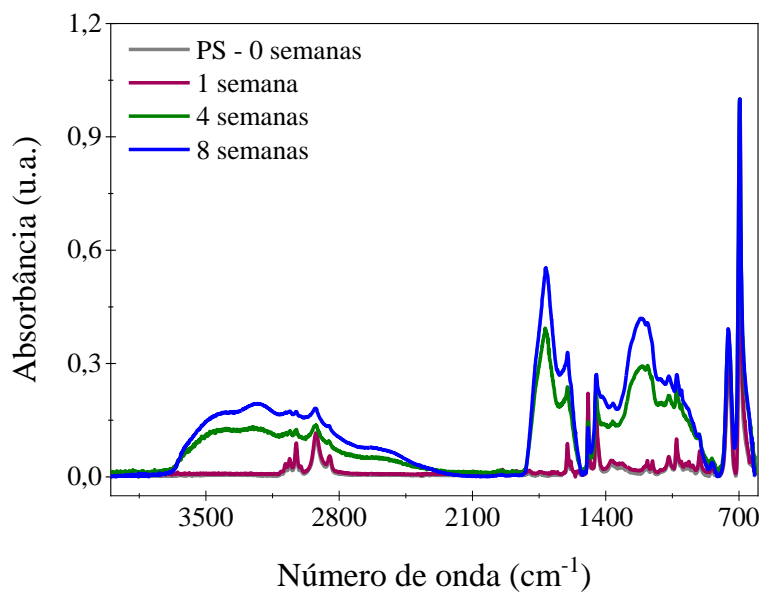


Figura 1. 4: Espectros de infravermelho de filmes de PS puro expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.

A irradiação dos filmes provocou o aumento da intensidade de algumas bandas e a formação de novas bandas de absorção, como resultado dos processos de fotodegradação das cadeias poliméricas. A partir de 4 semanas de envelhecimento, três regiões podem ser destacadas. As ilustrações em escala ampliada da Figura 1. 5 mostram as regiões que sofreram modificação ao longo do período de envelhecimento acelerado para o PS puro; essas bandas tendem a ser consideravelmente amplas pois são resultado da formação de diferentes grupos de oxidação. Pode-se observar que os períodos de exposição prolongados estão associados a absorções mais intensas desses grupos [2].

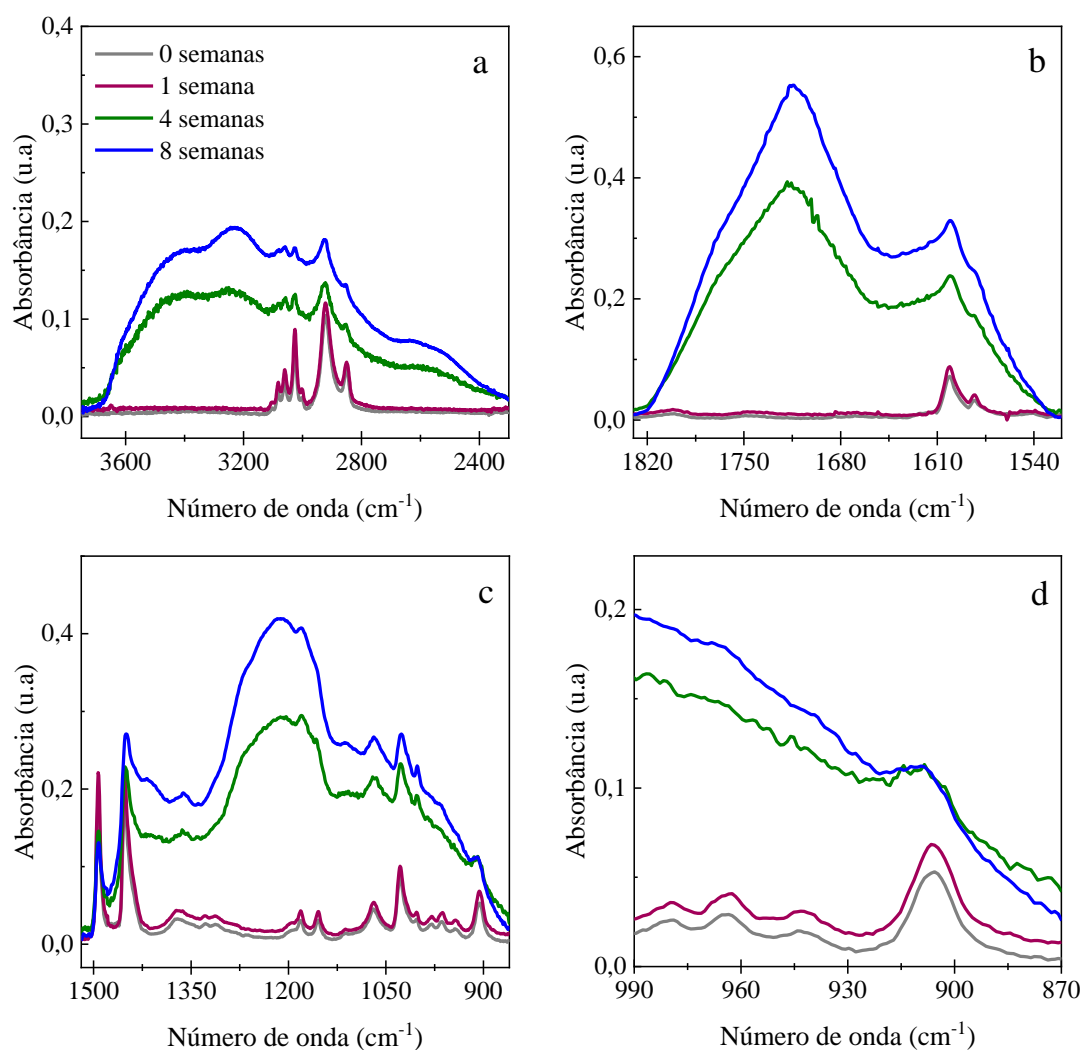


Figura 1. 5: Espectros de FTIR em escala ampliada dos filmes de PS.

A ampla faixa de frequência entre 3600-2600 cm^{-1} (Figura 1. 5 - a) é típica da função orgânica hidroxila, relacionada à formação de ácidos carboxílicos (3350 cm^{-1}) [104], hidroperóxidos monoméricos (3550 cm^{-1}), álcoois ligados por ligação de hidrogênio e hidroperóxidos (3450 cm^{-1}) [5], [105]. Devido a quantidade de produtos encontrados nesta faixa de frequência a distinção entre os mesmos não é clara [106].

Na Figura 1. 5 – b uma ampla região em 1850-1650 cm^{-1} pode ser destacada, como mencionado anteriormente, no Esquema 1, a função C=O é o principal grupo químico gerado durante a foto-oxidação do PS. Entretanto, nessa região também podem ser encontradas bandas relacionadas ao alongamento C=C do anel fenílico em 1600 cm^{-1} e às ligações C=C na porção alifática da cadeia PS, visto em 1650 cm^{-1} .

A ampla região destacada na Figura 1. 5 - c está relacionada à notável formação de novas bandas largas centradas em 1250 cm^{-1} devido a grupos de flexão C-H e vibração C-O-C [103], [104], esta última banda está relacionada com contribuições de éster [8].

A região típica de insaturações vinílicas, 909 cm^{-1} é destacada na Figura 1. 5 – d. Todas as bandas características encontradas para os nanocompósitos (Figura 1. 6) foram idênticas às do PS puro quando exposto à radiação UV. No entanto, pode-se observar que as amostras com teor 2D de 0,003 e 0,005 apresentaram semelhanças, em termos de intensidade, nas curvas de absorção dos últimos períodos de degradação que pode estar relacionado à menor formação de produtos de oxidação.

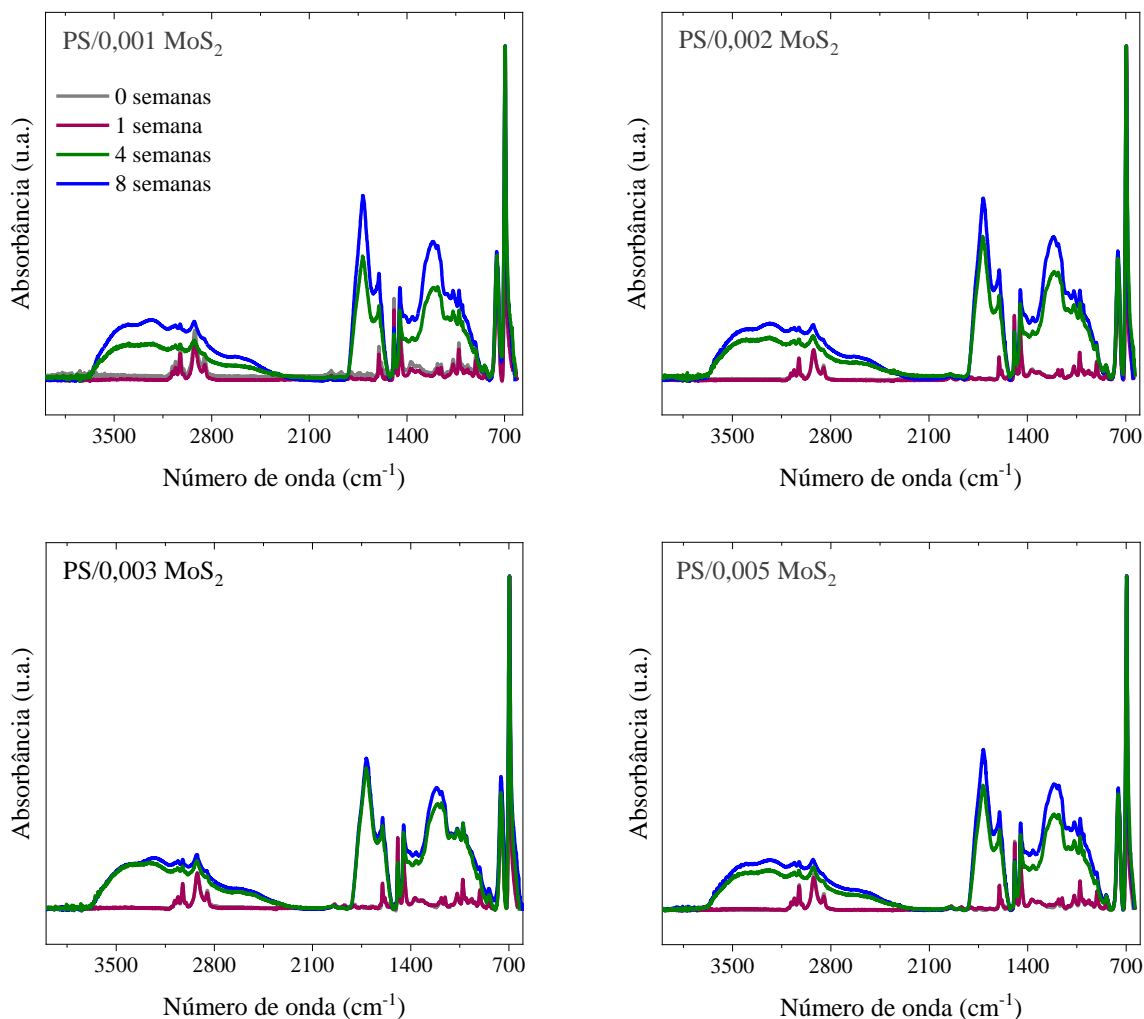


Figura 1. 6: Espectros de infravermelho dos filmes de PS/MoS₂ expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.

O progresso de C=O, C=C e C-O-C observados na região entre $1840\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, estão apresentadas na Figura 1. 7. Tais estimativas foram baseadas na relação entre as áreas sob as curvas das bandas encontradas nas amostras expostas à radiação (A) e das amostras não envelhecidas (A_0). Como pode ser visto, a taxa de formação dos grupos oxigenados e alcenos é praticamente a mesma para tempos iniciais de exposição; a partir

de 4 semanas o índice se diferencia entre as composições e, com 8 semanas, a formação dessas ligações é consideravelmente maior para o poliestireno.

Esse índice demonstra que vários produtos de degradação do poliestireno, como grupos funcionais oxigenados e insaturações, se desenvolvem menos na presença de MoS_2 .

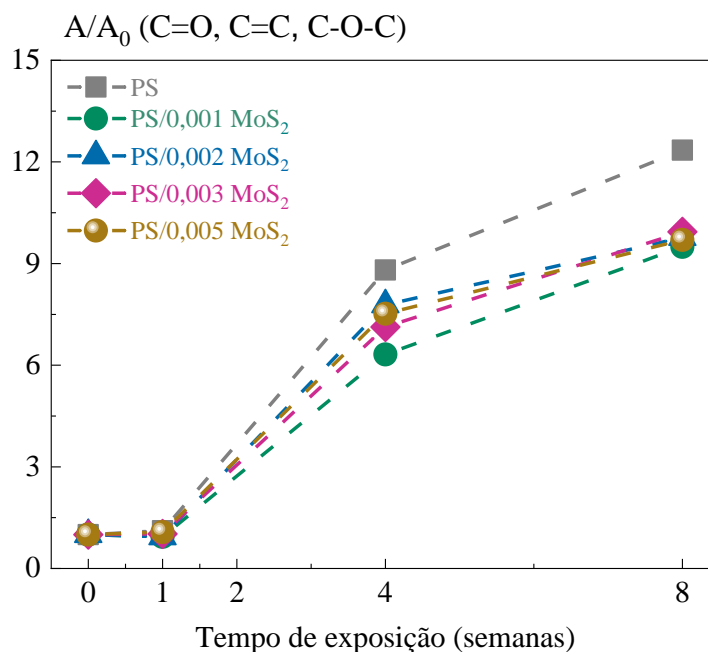


Figura 1. 7: Evolução dos produtos de degradação no intervalo entre $800\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ nos períodos de exposição ao envelhecimento acelerado.

Uma análise adicional da região carbonila foi realizada por meio de deconvolução de bandas usando a curva de distribuição gaussiana como função de ajuste. O método matemático foi aplicado na região do espectro entre $1850\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, para os espectros relacionados aos períodos de 4 e 8 semanas de exposição, uma vez que a região do espectro é bem definida para estes intervalos. Por outro lado, nos períodos iniciais de exposição ao envelhecimento, observados no detalhe da Figura 1. 8, as bandas não apresentam intensidade razoável para serem consideradas. A análise fornece um ajuste razoável em termos de precisão e confiabilidade, a qualidade matemática do procedimento é controlada pelos coeficientes $R^2 > 0,998$ e $\chi^2 < 10^{-5}$.

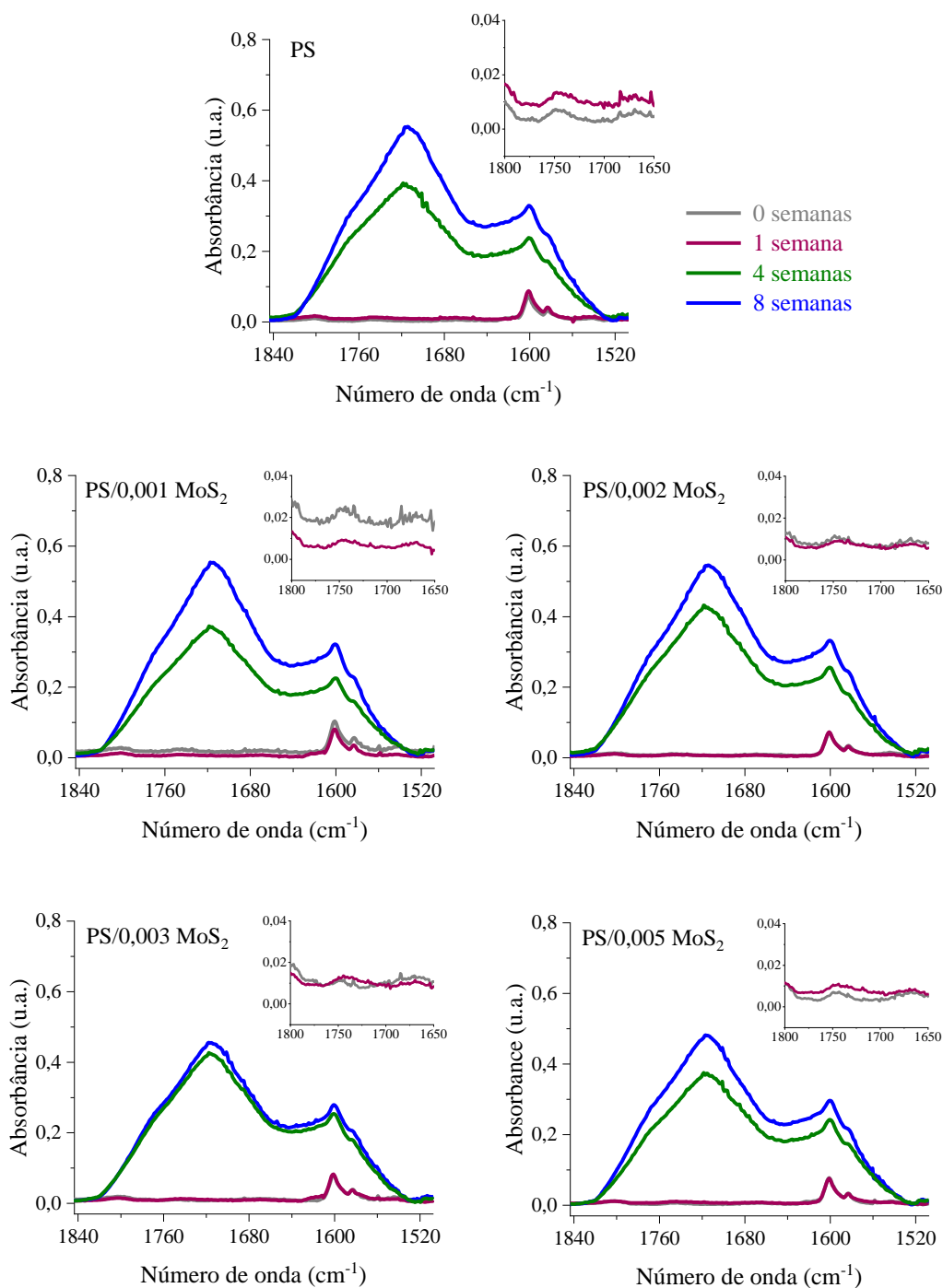


Figura 1. 8: Espectros de infravermelho na região 1850-1500 cm^{-1} para os nanocompósitos à base de PS/MoS₂.

A Figura 1. 9 permite observar a variação dos grupos carbonílicos para o PS e composições na presença de MoS₂, por ajuste de curva para amostras de intemperismo de 8 semanas, bem como as áreas normalizadas observadas para cada pico identificado. O ajuste matemático revelou três bandas principais para PS puro e nanocompósitos, as diferentes posições de pico são observadas em cerca de 1770, 1714, 1660 e 1600 cm^{-1} são atribuídas a ácidos carboxílicos isolados, ácidos associados, alcenos conjugados e dupla

ligação no anel aromático. O pico de maior intensidade está relacionado aos ácidos carboxílicos associados, observado em 1712 cm^{-1} , nesse contexto as ligações conjugadas estão relacionadas ao aumento de ligações duplas, conforme observado nos ensaios de espectroscopia UV-vis.

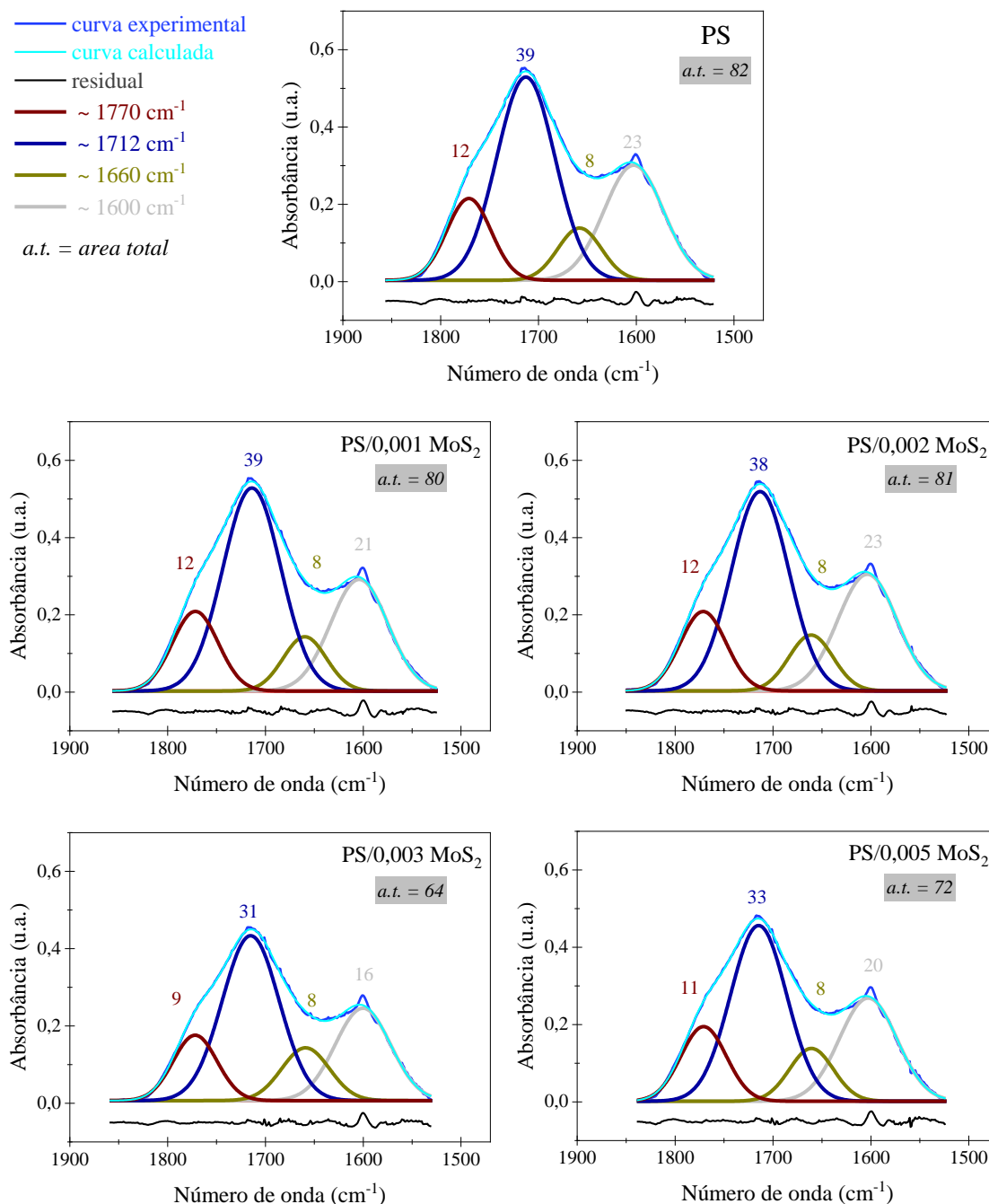


Figura 1.9: Distribuição de produtos de oxidação determinada por deconvolução das regiões carbonila e vinílica para os períodos de 4 e 8 semanas de exposição.

As carbonilas de grupos funcionais cetonas, aldeídos e ésteres não foram observadas. Isto porque, conforme os processos degradativos evoluem, ocorre a

decomposição de grupos cetônicos através dos mecanismos de Norrish I e, portanto, o consumo de produtos intermediários diminui a variedade de grupos funcionais [9], [107].

Nota-se a predominância de ácidos carboxílicos [45],[109]. Estes grupos também podem ser observados em 3350 cm^{-1} , banda relacionada às vibrações -OH típicas dos ácidos carboxílicos [104]. Esses grupos químicos são formados em condições de envelhecimento menos severas pois, à medida que a radiação se torna mais intensa, há maior formação de grupos ésteres [110].

As carbonilas identificadas nos nanocompósitos não se diferenciam dos produtos observados para o PS, o que permite afirmar que o mecanismo de degradação segue as mesmas rotas do PS. No entanto, as áreas dos produtos carbonílicos na presença de MoS_2 são claramente menores quando comparadas ao PS puro.

As amostras com teores de carga 0,003 e 0,005 apresentaram menor formação de grupos carbonila. Entretanto, a tendência de desenvolvimento dessas fases não é linear. Nesse sentido, a eficácia do PS/0,003 MoS_2 no desempenho frente foto-oxidação pode estar relacionada a uma melhor dispersão de suas nanofolhas, uma vez que a performance dos compósitos está correlacionada ao grau de dispersão das cargas na matriz polimérica [61], [111].

O desempenho do MoS_2 frente à degradação se deve à sua estabilidade química, adsorvidade e capacidade de receber de elétrons. Nos nanocompósitos a retenção de elétrons do MoS_2 contribui para a transferência de carga interfacial dos radicais fotogerados, o que diminui as concentrações de espécies disponíveis para a formação de produtos oxigenados [47], [48], [112].

Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Para o presente trabalho utilizou-se o poliestireno, doado pela empresa INOVA. As massas molares medidas, por meio de SEC em alta temperatura, foram $\bar{M}_n = 114,6\text{ g/mol}$; $\bar{M}_w = 226,920\text{ g/mol}$ (polidispersidade de 1,98).

A Tabela 1. 3 apresenta os resultados de massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w), índice de polidispersidade e número de cisões de cadeia (S) obtidos pela análise de SEC. Além das amostras de PS e nanocompósitos PS/ MoS_2 , antes

e após o envelhecimento acelerado; também foram avaliados os grânulos do PS antes do processamento.

Tabela 1. 3: Dados de massas molares para o PS e nanocompósitos PS/MoS₂.

Sistema	Exposição (semanas)	\bar{M}_n (Da)	\bar{M}_w (Da)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Grânulo de PS como recebido	-	114,6	226,920	1,98
PS	0	73.033	169.530	2,3
	1	50.615	127.206	2,5
	8	22.871	76.998	3,4
PS/MoS ₂ 0,001	0	72.563	168.947	2,3
	1	56.024	139.200	2,5
	8	24.156	72.920	3,0
PS/MoS ₂ 0,002	0	71.499	161.681	2,3
	1	72.247	148.225	2,1
	8	29.438	97.328	3,3
PS/MoS ₂ 0,003	0	77.421	170.730	2,2
	1	58.888	149.415	2,5
	8	32.387	109.711	3,4
PS/MoS ₂ 0,005	0	75.750	161.050	2,1
	1	51.002	131.176	2,6
	8	32.817	89.719	2,7

A Figura 1. 10 apresenta os perfis cromatográficos de distribuição de massa molar do PS e nanocompósitos. Pode-se observar que não há diferença significativa entre as massas molares do material puro e nanocompósitos não expostos à degradação, o que indica que a presença das partículas não altera a resposta dos nanocompósitos ao processamento proposto. Entretanto, ao comparar os valores de massa molar do grânulo com o PS e nanocompósitos não expostos à degradação, pode-se observar que o processamento via *liquid phase feeding* seguido pela moldagem dos filmes gera amostras com menores massas molares, indicando um processo degradativo durante o processamento.

A redução de massa molar após exposição à radiação UV é evidenciada pelo deslocamento das curvas de distribuição de massa molar para valores menores.

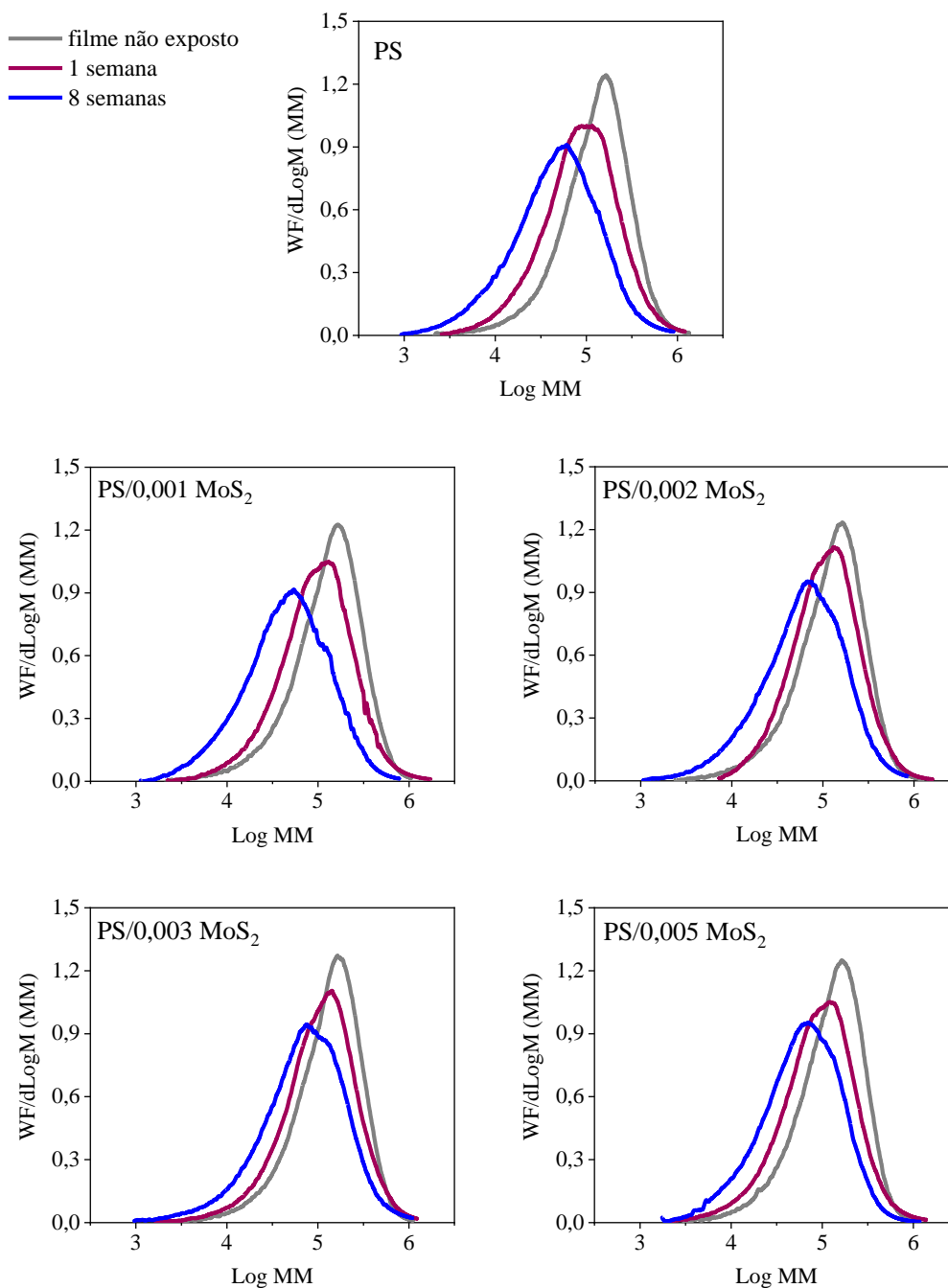


Figura 1. 10: Curvas de distribuição de massa molar para o PS e nanocompósitos à base de PS/MoS₂.

A Figura 1. 11 trata de análise complementar, pois ilustra como se dá a redução percentual de (a) \bar{M}_n e (b) \bar{M}_w . Pode-se observar que os períodos de exposição avaliados apresentam queda acentuada nos valores de massa molar; de forma geral, a redução de \bar{M}_n é mais acentuada que \bar{M}_w . O que explica tal discrepância é o fato de que a \bar{M}_n está mais associada a cadeias de menor massa molar, o que, neste caso, indica que houve grande número de cisão molecular; e, por sua vez, a queda de \bar{M}_w indica que não ocorre reticulação significativa.

O PS é o material avaliado com maior redução de \bar{M}_n . Após 8 semanas de envelhecimento acelerado há redução de praticamente 70% na \bar{M}_n e de 55% na \bar{M}_w . Para os nanocompósitos pode-se observar que as composições com maiores quantidades de MoS₂ apresentaram menor redução de massa molar.

A amostra com 0,003% de carga apresenta a menor redução de \bar{M}_n e \bar{M}_w ao final de 8 semanas de degradação, o que fortemente sugere a maior estabilidade desta amostra. Tais resultados corroboram com a análise de carbonilas usando espectros de FTIR, o nanocompósito com 0,003% de MoS₂ apresenta menor formação de grupos carbonila, e consequentemente menor perda de massa molecular, indicando que esse teor ultrabaixo de MoS₂ pode retardar o mecanismo de fotodegradação do PS.

Em termos de número de cisões de cadeia (S) e número de eventos de cisões por grama de polímero (N_t), esses valores foram estimados em relação ao PS processado e não exposto ao envelhecimento acelerado e estão dispostos na Figura 1. 12. A redução de \bar{M}_n para o PS/MoS₂ 0,005 é cerca de 12% menor do que a observada para o PS. Tais resultados são decorrentes do número de cisões de cadeias que, em 8 semanas, é 1,31 para o PS/MoS₂ 0,005, enquanto para a matriz o valor chega a 2,19.

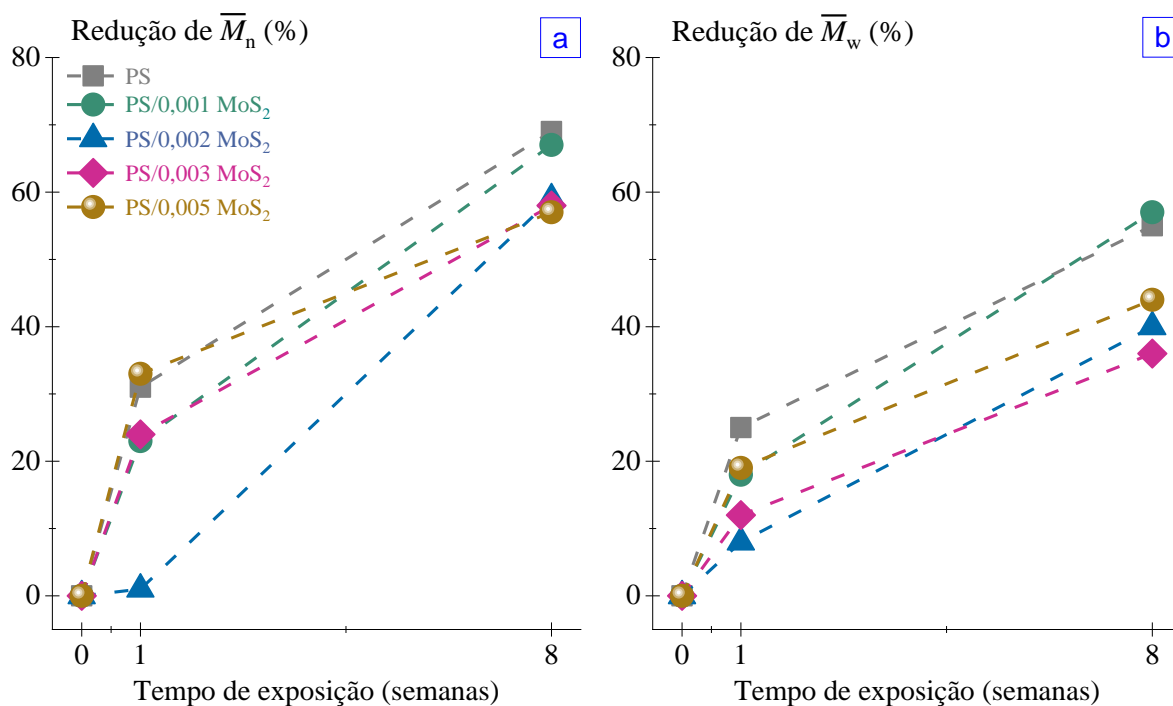


Figura 1. 11: Redução percentual de \bar{M}_n e \bar{M}_w .

Pode-se observar que, em tempos prolongados de exposição (8 semanas), os nanocompósitos com menor quantidade de carga apresentam maior quantidade de cisões

de cadeia, conseqüentemente as maiores adições de material 2D estão relacionadas a reações com menos cisões de cadeia. Novamente, os dados indicam que a utilização de MoS₂ retarda as reações de cisão de cadeia, o que se reflete em composições com massa molar maiores, se comparados aos produtos obtidos na ausência do MoS₂.

O aumento no tempo de exposição levou a uma diminuição nos valores de \bar{M}_n e \bar{M}_w , e um aumento no valor da polidispersidade. Esse comportamento é característico de polímeros que apresentam mecanismo de cisão de cadeias ao serem submetidos à radiação UV.

Com base nesses resultados, pode-se dizer que o material 2D não interfere nas rotas do mecanismo de degradação da matriz polimérica, uma vez que os produtos de degradação identificados são os mesmos para o PS puro. No entanto, o MoS₂ pode interferir na desativação de radicais. As nanofolhas de MoS₂ fotoinduzidas poderiam desativar os radicais intermediários e, assim, atuar como um antioxidante. Vale ressaltar que, embora o material 2D esteja em um nível muito baixo, o efeito fotoprotetivo observado se deve à alta área superficial das nanofolhas de MoS₂ [47], [49].

O comportamento dos nanocompósitos diante da degradação acelerada indica que a desativação dos radicais intermediários pelo MoS₂ atrasou as reações de cisão do PS, gerando menos grupos carbonila e ligações duplas conjugadas, pois havia menos espécies reativas disponíveis no meio de fotodegradação. Da mesma forma, essas composições também foram suficientes para melhorar as propriedades mecânicas.

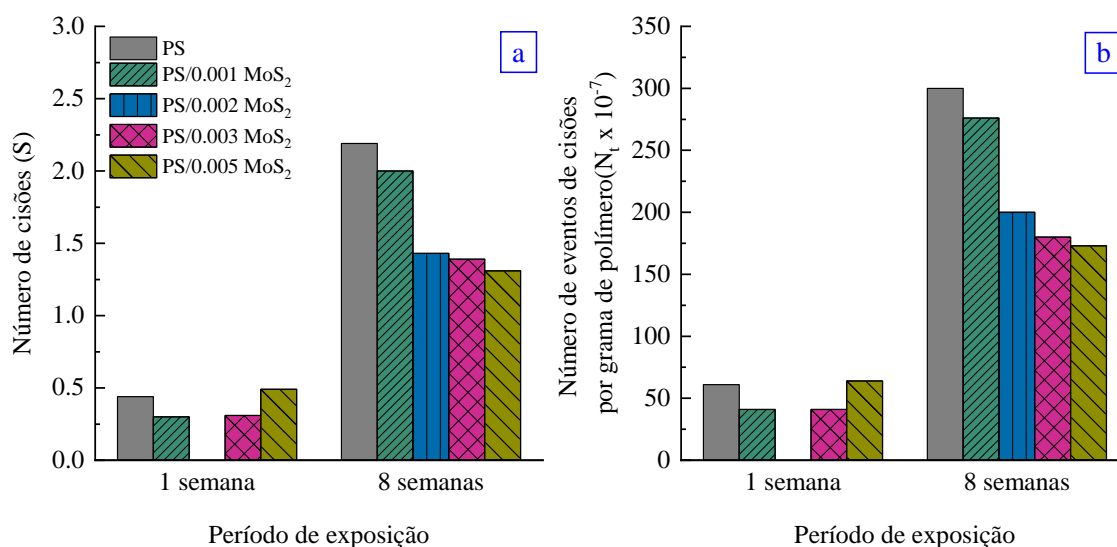


Figura 1. 12: Número de cisões de cadeia por molécula (a) e número de eventos de cisões por grama (b).

1.4. Conclusões do capítulo

Em nanocompósitos à base de poliestireno, o dissulfeto de molibdênio apresenta atividade antioxidante sob radiação UV, mesmo considerando a quantidade ultrabaixa de filler.

Com base nos resultados de FTIR e UV/Vis, o mecanismo de degradação do PS não foi alterado pela presença das nanopartículas de MoS₂. No entanto, para os nanocompósitos, a taxa de reação de degradação foi diminuída. As análises de massa molar mostraram aspectos complementares em relação a cisão de cadeias. A adição de dissulfeto de molibdênio ao poliestireno mostrou-se eficiente em retardar os processos de cisões de cadeia, elevando a concentração de grupos funcionais estáveis, as amostras com maiores concentrações de MoS₂ apresentam perda de massa menos severa.

O ajuste matemático dos espectros de FTIR distingue os grupos funcionais formados durante a fotodegradação do PS e seus nanocompósitos. A partir disso, foi possível identificar os grupos funcionais majoritários e acompanhar o desenvolvimento desses produtos para os tempos de envelhecimento avaliados. As maiores concentrações de MoS₂ apresentaram menor formação de grupos carbonila em função do tempo de exposição à radiação UV. Entre as diferentes espécies químicas, os ácidos carboxílicos chamam a atenção em termos de intensidade de sinal e representam a maior população de produtos oxigenados.

A combinação de propriedades mecânicas e desempenho foto-oxidativo torna os nanocompósitos com teor ultrabaixo de MoS₂ promissores para potenciais aplicações de materiais de alta qualidade. Nas concentrações aqui utilizadas, o material 2D pode ser considerado um estabilizador nos processos fotodegradativos do poliestireno.

2. PEBD/Gr e PEBD/OG

2.1. Motivações deste estudo

Nesta sessão, o polietileno de baixa de densidade (PEBD) é a matriz polimérica aplicada nos nanocompósitos com inserção de grafeno (Gr) e óxido de grafeno (OG). Os nanocompósitos utilizados neste capítulo foram produzidos por Gabriela Santos Medeiros em sua dissertação de mestrado intitulada “Nanocompósitos à base de polietileno de baixa densidade utilizando óxido de grafeno e grafeno como cargas” [74].

Os nanomateriais foram selecionados com o objetivo de melhorar as propriedades de barreira de filmes finos, uma vez que cargas bidimensionais bem distribuídas e dispersas inibem a difusão molecular dos gases na matriz polimérica [23], [113]. Outro fator muito significativo para a aplicação desejada é a manutenção das propriedades mecânicas e translucidez dos filmes finos.

O grafeno utilizado é comercializado pela 2DM, 90% do material possui menos de 10 camadas com 1 μm de tamanho de folha. O óxido de grafeno (OG) foi obtido por meio de esfoliação química. Nesta técnica, conhecida como método de Hummers modificado, obtém-se o óxido de grafite (GrO), a partir da oxidação do grafite com o Mn_2O_7 [114], [115]. O óxido de grafeno (OG) é obtido a partir da sua esfoliação em fase líquida. O material obtido possui cerca de 10 camadas e tamanho lateral de 100 nm; no entanto, como a dispersão não foi centrifugada e a oxidação não foi completa, é esperado que a dispersão contenha resíduos de grafite e óxido de grafite de tamanho nanométrico e micrométrico.

Os nanocompósitos foram obtidos via mistura no estado fundido, utilizando a técnica de *solid solid deposition* (SSD), Figura 2. 1 [76], com teores de cargas iguais a 0,05; 0,1 e 0,3% em massa para as duas cargas 2D.

Nesta técnica, a partir de um equipamento de evaporação rotativa, uma dispersão líquida de nanopartículas esfoliadas é misturada aos grânulos do polímero previamente

cominuído. A moagem do polímero foi realizada em um moinho de facas após imersão do material em nitrogênio líquido durante uma hora. O processo de rotoevaporação garante que as partículas de material 2D sejam depositadas na superfície do polímero cominuído com o aquecimento.

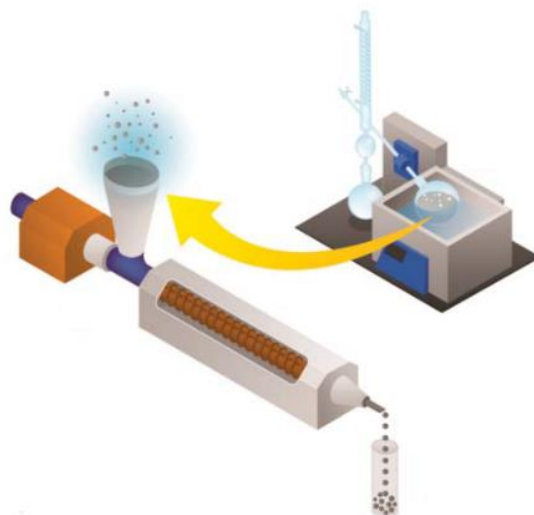


Figura 2. 1: Representação da técnica solid solid deposition (adaptado) [76].

A composição é definida com base no volume da dispersão de Gr/OG em H₂O. O sistema foi mantido sob rotação constante e temperatura de 50 °C. Finalmente, o material recoberto com material 2D foi seco e processado via extrusão [76]. Medeiros observou aumento na cristalinidade, boa distribuição e orientação das partículas de reforço e, por fim, melhor desempenho mecânico para os nanocompósitos. A Tabela 2. 1 apresenta os valores de módulo de Young, tensão máxima na ruptura (σ), deformação na ruptura (ϵ) e tenacidade (área sob a curva) das composições obtidas.

Tabela 2. 1: Propriedades mecânicas do PEBD e dos nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.

Materiais	Módulo de Young (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)	Tenacidade (J/m ³)
PEBD puro	194,4 ± 64,8	26,4 ± 1,1	46,6 ± 5,4	975,3 ± 86,9
PEBD/0,05 Gr	368,9 ± 54,6	29,4 ± 0,8	51,0 ± 4,8	1102,4 ± 92,4
PEBD/0,1 Gr	371,3 ± 45,0	29,1 ± 1,0	48,8 ± 0,4	1128,8 ± 56,9
PEBD/0,3 Gr	307,9 ± 47,8	28,8 ± 0,3	51,1 ± 4,9	1121,9 ± 96,6
PEBD/0,05 OG	286,9 ± 93,4	28,6 ± 0,6	48,4 ± 3,0	1087,0 ± 33,1
PEBD/0,1 OG	275,9 ± 71,4	29,1 ± 1,4	47,0 ± 3,6	1050,3 ± 95,4
PEBD/0,3 OG	326,2 ± 68,9	27,1 ± 1,4	48,8 ± 3,6	1010,8 ± 80,3

Observou-se aumento, para todas as composições, no módulo de Young, tensão máxima na ruptura, deformação na ruptura, bem como dos valores de tenacidade. Geralmente o aumento da rigidez está atrelado à diminuição do alongamento do material. No entanto pode-se constatar que, mesmo em baixas concentrações, tanto o Gr quanto o OG apresentam incremento na resistência à tração, atuando como cargas de reforço na matriz de PEBD. Outros autores também obtiveram incremento em propriedades mecânicas em composições com a mesma ordem de grandeza de carga de óxido de grafeno [116].

Em termos de avaliação de propriedades mecânicas as cargas proporcionam incremento, entretanto o aumento observado é bastante próximo. Este capítulo investiga e compara o comportamento à degradação foto-oxidativa dos nanocompósitos no que diz respeito às propriedades das cargas e respectivos teores. Além da indústria de embalagens, o polietileno é comumente utilizado como material de cobertura de estufas e como filmes *mulch*, exposto portanto a intempéries típicas de envelhecimento natural. Nesse contexto, ampliar as estratégias de estabilização destes materiais expandem as possibilidades para aplicações externas.

2.2. Objetivos

O presente capítulo tem como objetivo investigar o processo fotodegradativo de nanocompósitos à base de PEBD, com adição de grafeno comercial (Gr) e óxido de grafeno (OG), sob diferentes tempos de exposição à radiação UV. A avaliação das composições foi realizada por meio das técnicas de calorimetria diferencial exploratória (DSC), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

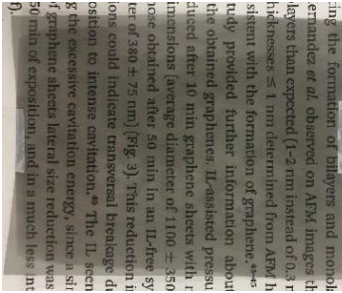


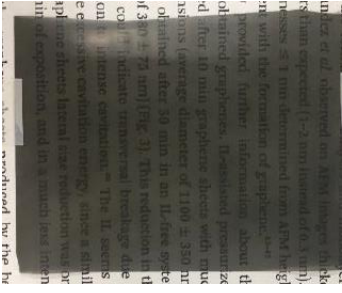


2.3.Resultados

Seguem abaixo, os registros fotográficos dos filmes de PEBD (Tabela 2. 2) e nanocompósitos PEBD/Gr (Tabela 2. 3) e PEBD/OG (Tabela 2. 4), de espessura média 110 μm e 145 μm , respectivamente. Nessas tabelas estão apresentadas imagens dos filmes não degradados e as amostras expostas por 4 e 8 semanas. Pode-se observar que a evolução da degradação é acompanhada por fragmentação das amostras e pouca alteração de cor.

Tabela 2. 2: Fotografias dos filmes PEBD antes e após o envelhecimento acelerado

	0 semanas	4 semanas	8 semanas
PEBD			

Tabela 2. 3: PEBD/Gr - Fotografias dos filmes antes e após envelhecimento acelerado

	0 semanas	4 semanas	8 semanas
PEBD/0,05 Gr			
PEBD/0,1 Gr			

PEBD/0,3 Gr

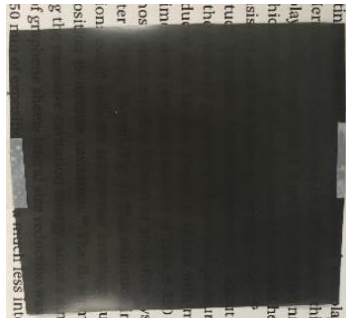


Tabela 2. 4: PEBD/OG - Fotografias dos filmes antes e após envelhecimento acelerado

	0 semanas	4 semanas	8 semanas	
PEBD/0,05 OG	<p>Thus, the amount of graphene layers could in fact indicate the formation of oligomers and monolayer more, Hernandez <i>et al.</i> observed on AFM images thick monolayers than expected (1–2 nm instead of 0.3 nm); the thicknesses ≤ 1 nm determined from AFM height study provided further information about the formation of the obtained graphenes. IL-assisted pressurized graphene sheets with lateral dimensions (average diameter of 1100 ± 350 nm) to those obtained after 50 min in an IL-free system (diameter of 380 ± 75 nm) (Fig. 3). This reduction in lateral dimensions could indicate transversal breakage during exposition to intense cavitation.⁶⁶ The IL seems to assist the excessive cavitation energy, since a similar reduction of the lateral size was observed after 50 min of exposition, and in a much less intense manner (Fig. 2f).</p>			
PEBD/0,1 OG	<p>Thus, the amount of graphene layers could in fact indicate the formation of oligomers and monolayer more, Hernandez <i>et al.</i> observed on AFM images thick monolayers than expected (1–2 nm instead of 0.3 nm); the thicknesses ≤ 1 nm determined from AFM height study provided further information about the formation of the obtained graphenes. IL-assisted pressurized graphene sheets with lateral dimensions (average diameter of 1100 ± 350 nm) to those obtained after 50 min in an IL-free system (diameter of 380 ± 75 nm) (Fig. 3). This reduction in lateral dimensions could indicate transversal breakage during exposition to intense cavitation.⁶⁶ The IL seems to assist the excessive cavitation energy, since a similar reduction of the lateral size was observed after 50 min of exposition, and in a much less intense manner (Fig. 2f).</p>			
PEBD/0,3 OG	<p>Thus, the amount of graphene layers could in fact indicate the formation of oligomers and monolayer more, Hernandez <i>et al.</i> observed on AFM images thick monolayers than expected (1–2 nm instead of 0.3 nm); the thicknesses ≤ 1 nm determined from AFM height study provided further information about the formation of the obtained graphenes. IL-assisted pressurized graphene sheets with lateral dimensions (average diameter of 1100 ± 350 nm) to those obtained after 50 min in an IL-free system (diameter of 380 ± 75 nm) (Fig. 3). This reduction in lateral dimensions could indicate transversal breakage during exposition to intense cavitation.⁶⁶ The IL seems to assist the excessive cavitation energy, since a similar reduction of the lateral size was observed after 50 min of exposition, and in a much less intense manner (Fig. 2f).</p>			

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As bandas usuais do PEBD não expostos à degradação estão localizadas nas regiões: 3000-2800, 1550-1400 e 750-700 cm^{-1} , e são ilustradas na Figura 2. 2. As duas bandas do duplete 3000 e 2800 cm^{-1} , correspondem ao modo de vibração dos grupos CH_2 da cadeia, respectivamente atribuídos à vibração de alongamento C-H assimétrico e simétrico de metileno. As duas bandas do duplete 1550 e 1400 cm^{-1} correspondem à deformação por flexão dos grupos CH_2 de metileno nos domínios cristalino e amorfo, respectivamente. Os dois picos do duplete 750 e 700 cm^{-1} são atribuídos à deformação oscilante de CH_2 nos domínios cristalino e amorfo, respectivamente.

Pode-se observar que os nanocompósitos PEBD/Gr (Figura 2. 3) e PEBD/OG (Figura 2. 4) não envelhecidos apresentam também as bandas já mencionadas. No caso das amostras envelhecidas, não foi possível realizar a análise com o PEBD/0,1 GO após 8 semanas de exposição. Os fragmentos coletados não possuem tamanho suficiente para cobrir o cristal do acessório de refletância total atenuada.

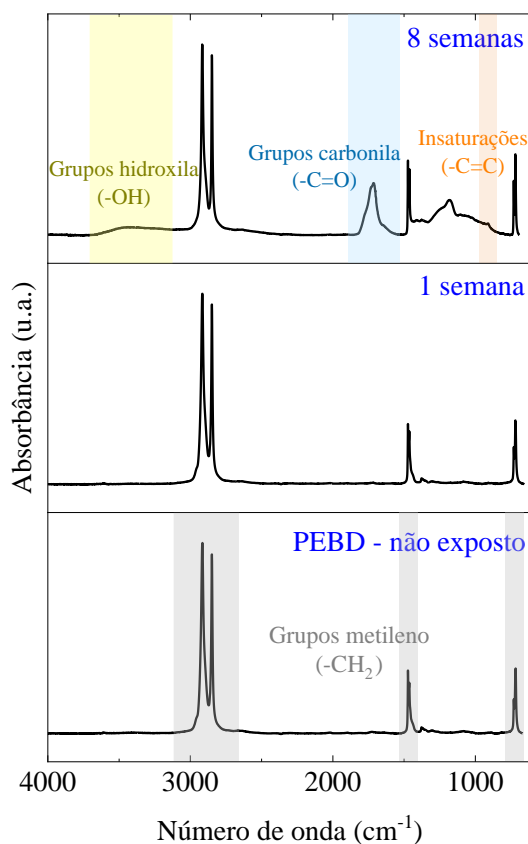


Figura 2. 2: Espectros de infravermelho do PEBD puro exposto à radiação UV por diferentes tempos de exposição.

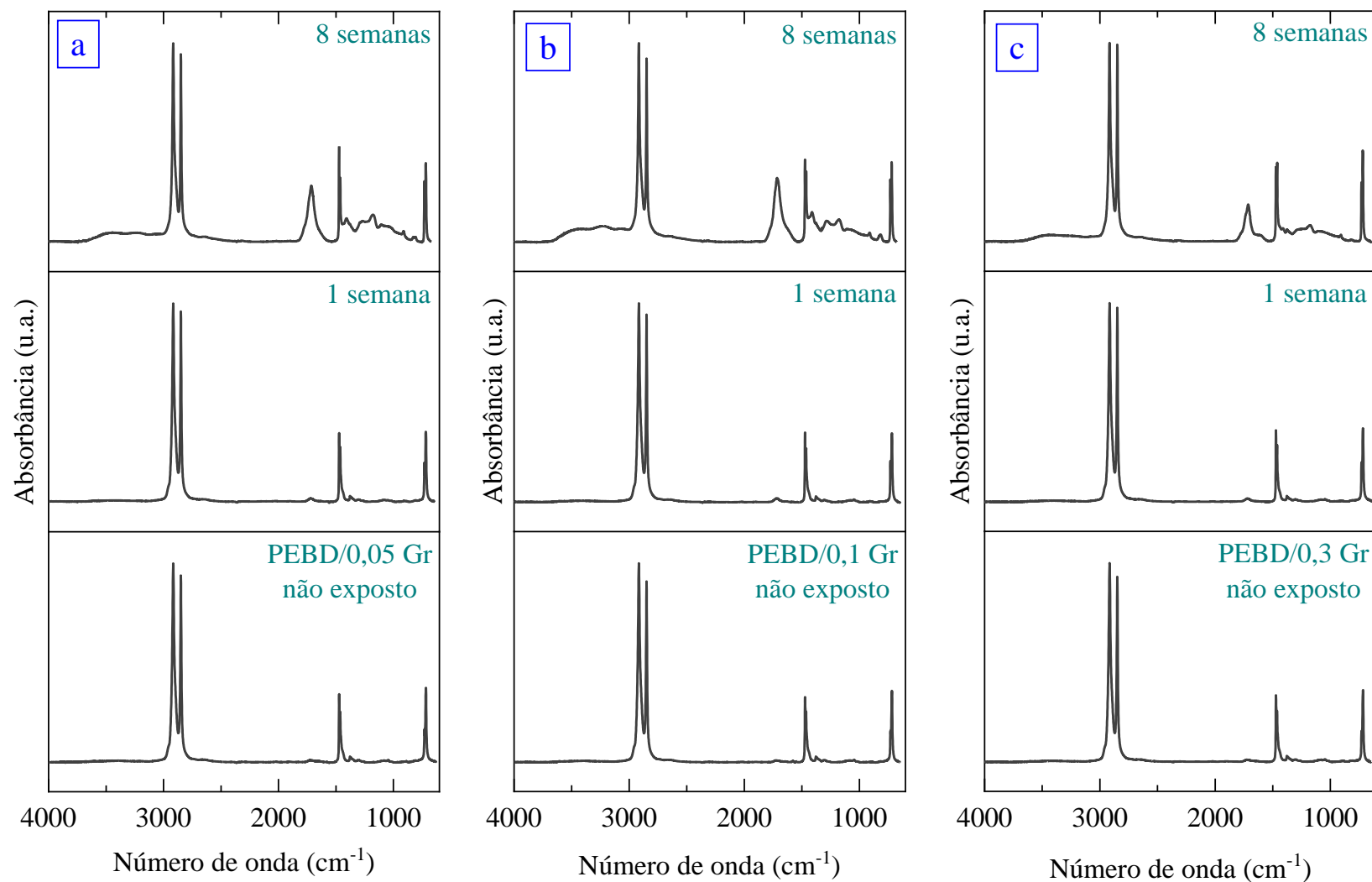


Figura 2. 3: Espectros de infravermelho dos nanocompósitos à base de PEBD/Gr expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.

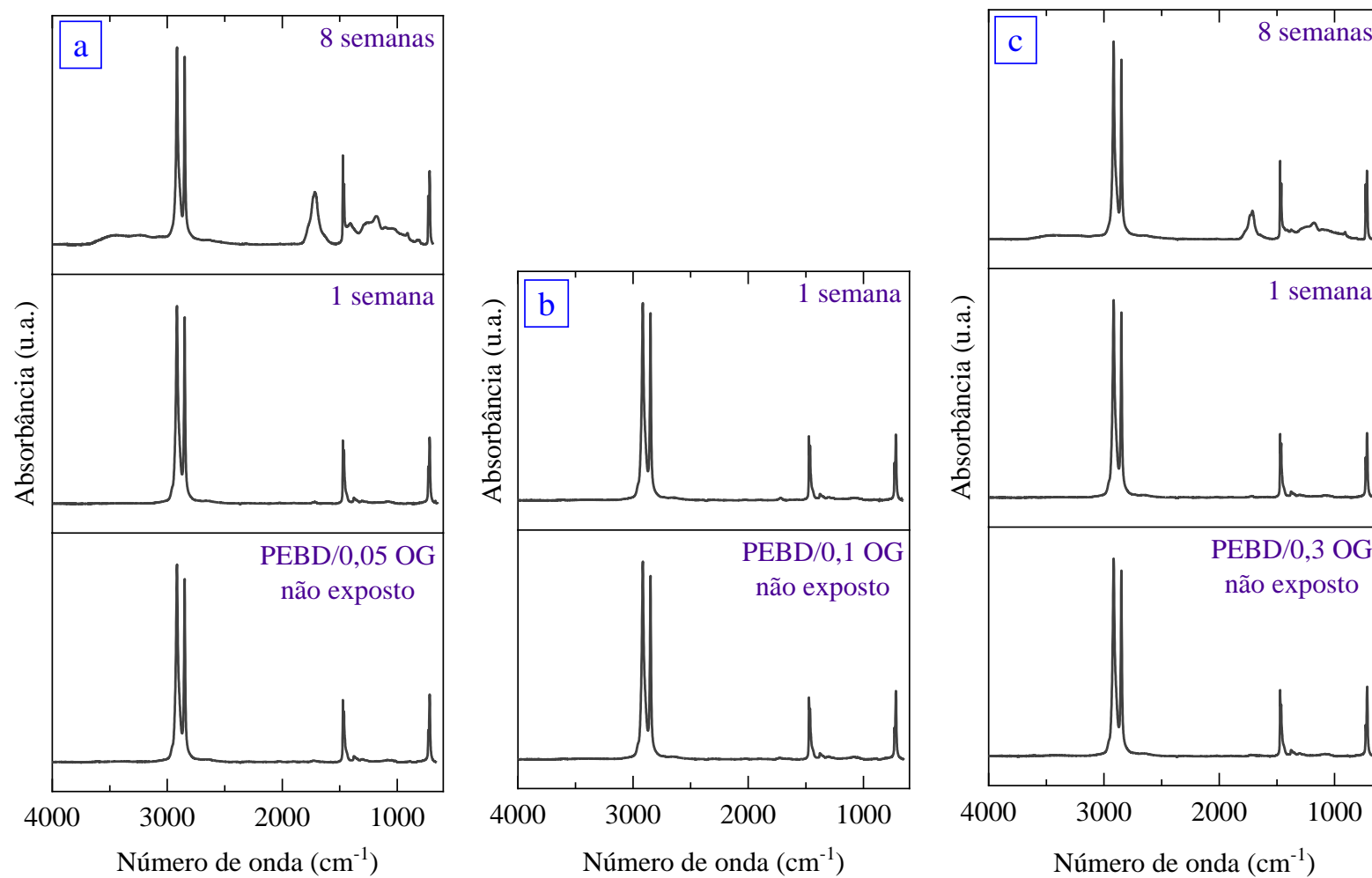


Figura 2. 4: Espectros de infravermelho dos nanocompósitos à base de PEBD/OG expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.

Após definir as bandas características da amostra de PEBD e nanocompósitos que não sofreram envelhecimento acelerado, pode-se observar o progresso da degradação, com o tempo de exposição. Como já mencionado, devido ao envelhecimento, novas bandas se desenvolvem. As três regiões do espectro cujas bandas variaram claramente com o progresso da degradação estão relacionadas ao desenvolvimento de grupos hidroxilas, insaturações e carbonilas.

A intensidade das bandas na faixa de frequências entre 3550-3420 cm^{-1} é baixa, confirmando pouca formação de grupos hidroxila.

As insaturações do PEBD não aditivado, em todos os períodos de exposição ao envelhecimento acelerado estão localizadas na região 980-860 cm^{-1} (Figura 2. 5). Observa-se a ocorrência da banda de 888 cm^{-1} no filme não exposto à degradação. Após a primeira semana de exposição ao envelhecimento, a evolução das bandas se diferencia, surgem bandas de baixa intensidade em 965 cm^{-1} e 909 cm^{-1} , a banda de 888 cm^{-1} desaparece. A banda de 909 cm^{-1} progride, conforme o período de exposição ao envelhecimento acelerado aumenta. As bandas em 965 cm^{-1} , 909 cm^{-1} e 888 cm^{-1} correspondem ao transvinileno ($\text{RCH}=\text{CHR}$), vinil ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) e vinilideno ($-\text{CH}=\text{CR}_1\text{R}_2$), respectivamente.

O consumo do vinilideno (888 cm^{-1}) é dado a partir de sua interação com radicais alquila ($\text{P}\bullet$), que leva à formação de reticulações. Por outro lado, o aumento da intensidade da banda de 909 cm^{-1} indica a formação de novas insaturações vinílicas. Esses resultados também foram observados por Hamzah *et al* [7]. Gardette acompanhou a taxa de formação do vinilideno e constatou que é aproximadamente 1/10 da taxa observada para as insaturações vinílicas. O que faz sentido, uma vez que o vinilideno, decorre dos grupos vinil [5].

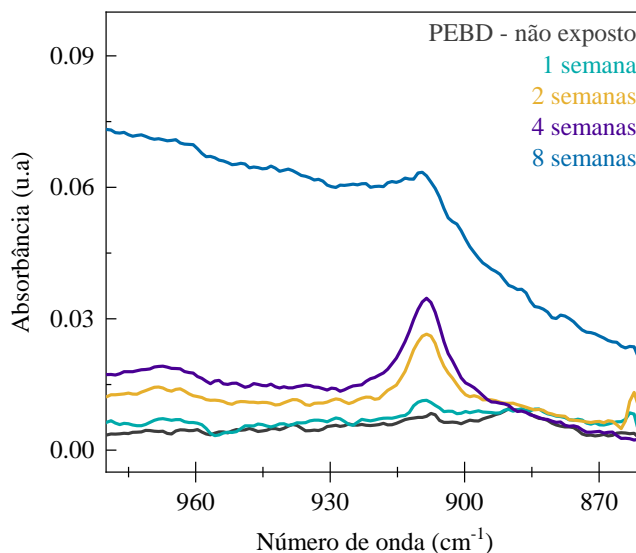


Figura 2. 5: Espectros de infravermelho para PEBD na região de insaturações para diferentes tempos de exposição.

A Figura 2. 6 exibe as modificações que ocorrem na faixa de absorção das insaturações para os nanocompósitos PEBD/Gr e PEBD/OG, respectivamente. Os grupos insaturados de PE, transvinileno, vinil e vinilideno, para essas amostras, se comportam de maneira diferente durante a foto-oxidação.

Nos nanocompósitos não expostos à degradação, a banda de vinilideno é mais intensa que a banda de vinil. Pode-se observar maior concentração dos grupos vinilideno nos compósitos do que no PEBD não expostos à degradação. Desta forma pode-se inferir que a presença dos materiais 2D promove a formação de insaturações do tipo vinilidenos. As bandas de vinil se desenvolvem gradativamente conforme a evolução das reações de degradação, a partir da exposição ao envelhecimento acelerado, assim como observado para o PEBD.

Para a composição de maior concentração de grafeno (0,3%) o grupo transvinileno não se desenvolve. Na composição com maior teor de óxido de grafeno (0,3%) o transvinileno se desenvolve após 2 semanas.

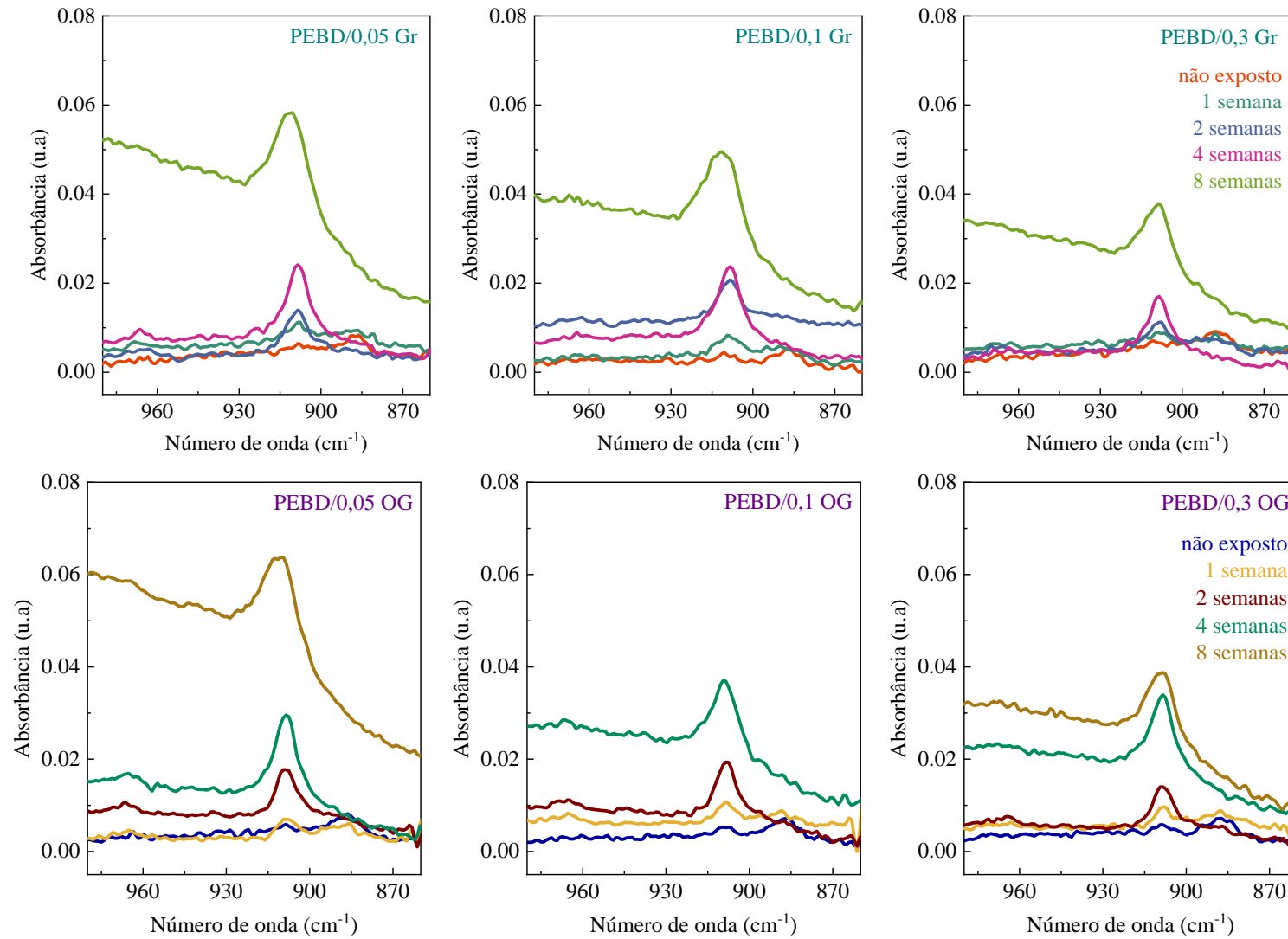


Figura 2. 6: Espectros de infravermelho para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG na região de insaturações para diferentes tempos de exposição.

Os índices de insaturações (transvinileno e vinil) dos nanocompósitos PEBD/Gr e PEBD/OG em função do tempo de envelhecimento estão apresentados na Figura 2. 7 e na Figura 2. 8, respectivamente. O índice de vinilideno não foi estimado, pois este grupo é rapidamente consumido na primeira semana de degradação para os dois grupos amostrais analisados.

Os índices demonstram que tanto o grupo transvinileno como o vinil se desenvolvem menos para as composições de PEBD na presença de Gr, quando comparadas ao PEBD não aditivado. Pode-se observar, inclusive, o menor desenvolvimento para as formulações com teores mais altos de material 2D.

Entretanto os nanocompósitos PEBD/OG não permitem tais conclusões, o desenvolvimento das insaturações não demonstra nenhuma tendência em função do teor de material bidimensional.

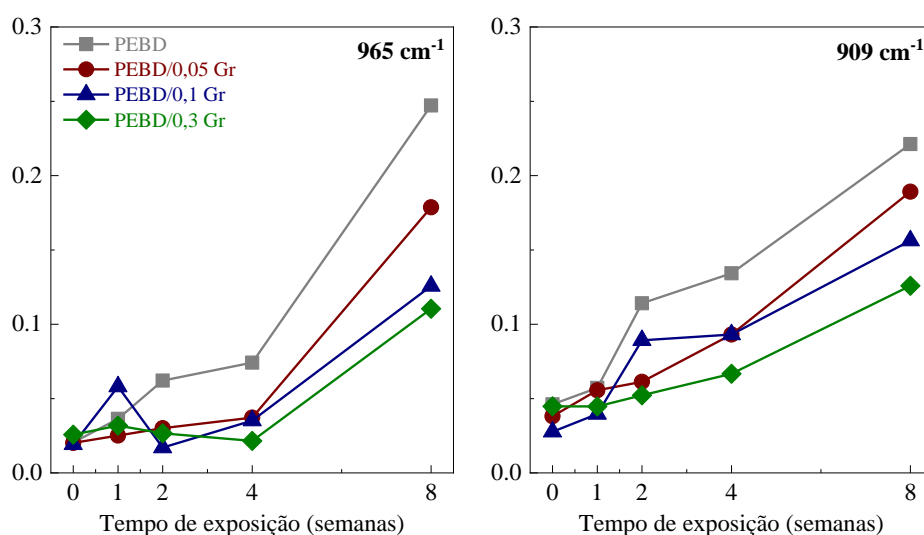


Figura 2. 7: Índice de insaturações para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr.

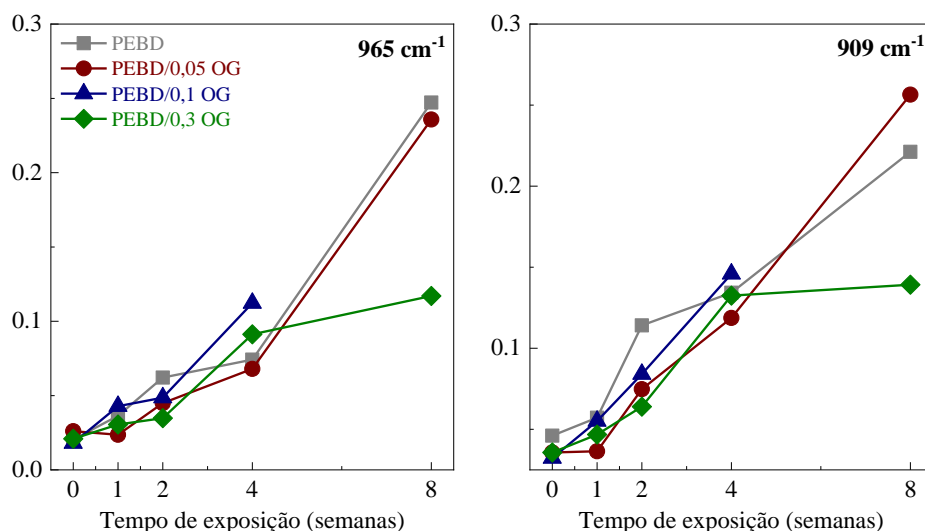


Figura 2. 8: Índice de insaturações para os nanocompósitos à base de PEBD/OG.

A banda de grupos carbonila está localizada no intervalo entre $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. As imagens a seguir, permitem a comparação entre os perfis de carbonila para o PEBD (Figura 2. 9) e nanocompósitos (Figura 2. 10).

Pode-se observar que os perfis da banda de carbonila são bastante distintos a depender do teor de material bidimensional e período de exposição ao envelhecimento. As composições com maior concentração de material 2D, por exemplo, exibem proeminência na região de baixo número de onda. A banda de carbonila da composição PEBD/0,1 Gr apresenta um perfil bastante alongado, mais intenso inclusive que a banda do PEBD.

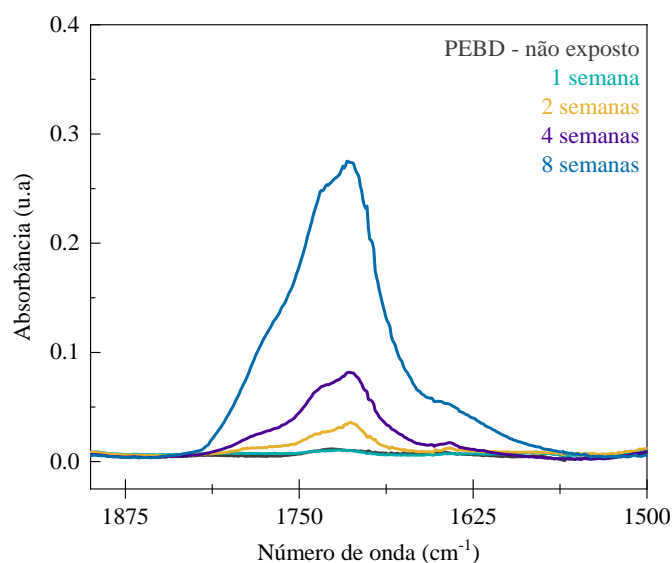


Figura 2. 9: Espectros de infravermelho para PEBD na região das carbonilas para diferentes tempos de exposição.

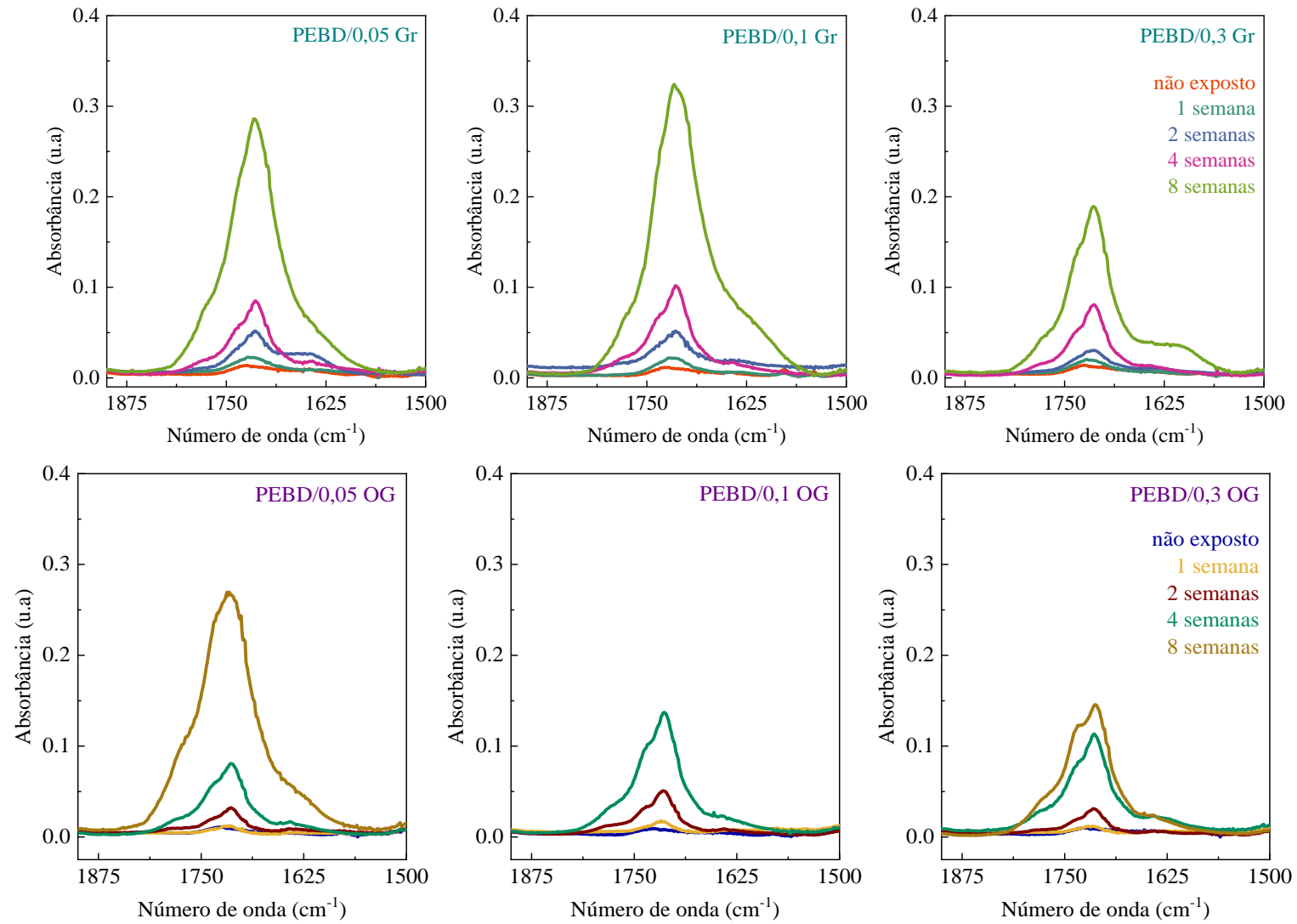


Figura 2. 10: Espectros de infravermelho para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG na região das carbonilas para diferentes tempos de exposição.

Através do ajuste matemático é possível analisar os diferentes produtos da degradação que compõem a banda de carbonila. A função de ajuste aplicada ao método matemático na região das carbonilas é a curva de distribuição Lorentziana-Gaussiana e aplicada aos espectros relacionados aos períodos de 2, 4 e 8 semanas de exposição, uma vez que a região do espectro é bem definida para estes intervalos, nos períodos iniciais de exposição ao envelhecimento as bandas não apresentam intensidade razoável para serem consideradas. A análise fornece um ajuste razoável em termos de precisão e confiabilidade para os períodos de 4 e 8 semanas com coeficientes $R^2 > 0,999$ e $\chi^2 < 10^{-7}$, entretanto para 2 semanas o coeficiente atinge $R^2 > 0,99$.

A banda de referência considerada nesta análise é um duplete que compreende as bandas de 730 e 720 cm^{-1} ; nesse contexto, a deconvolução é uma ferramenta para estimar a área da banda de interesse.

A Figura 2. 11 é um exemplo de deconvolução da região das carbonila e da banda de referência da amostra PEBD puro após 4 semanas de exposição ao envelhecimento acelerado.

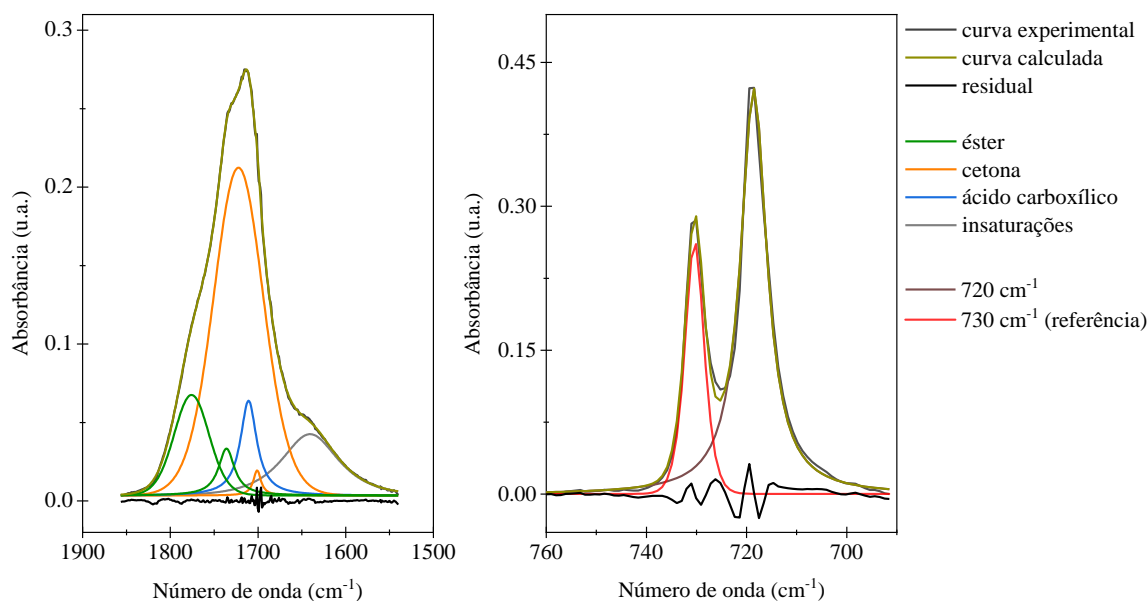


Figura 2. 11: Ajuste matemático de deconvolução para as regiões das carbonilas e referência para o PEBD.

Com base nos resultados de deconvolução é possível constatar que as bandas de carbonila de algumas composições são bastante amplas e compreendem outros grupos resultantes de processos degradativos, como insaturações, por exemplo.

Dessa forma, no cálculo do índice de carbonila, cujos resultados podem ser observados na Figura 2. 12, apenas as bandas resultantes de grupos funcionais C=O foram consideradas.

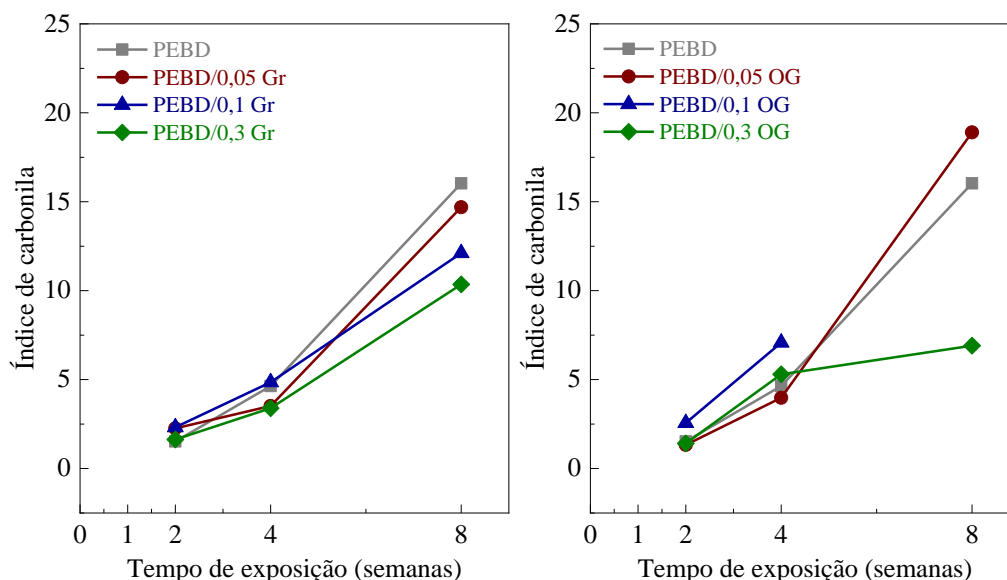


Figura 2. 12: Índice de carbonila para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.

Os nanocompósitos à base de PEBD/Gr desenvolvem menor teor de carbonilas quando comparados ao PEBD. Em 8 semanas as amostras com maiores quantidades de Gr apresentam menor índice de carbonila.

A composição PEBD/0,1 OG não foi mensurada após 8 semanas de degradação por apresentar pedaços muito fragmentados, o que indica que esta composição está associada a maiores taxas de degradação. A amostra 0,05 apresenta índice de carbonila maior que o PEBD. Por outro lado, a composição com 0,3% de OG apresenta o menor índice de carbonilas entre as amostras dos sistemas avaliados neste capítulo.

Pode-se observar na Figura 2. 13 certa correlação entre os índices de carbonila e vinil para os dois grupos amostrais. Desta forma, pode-se dizer que os dois grupos analisados se desenvolvem com taxas similares ao longo do processo fotodegradativo.

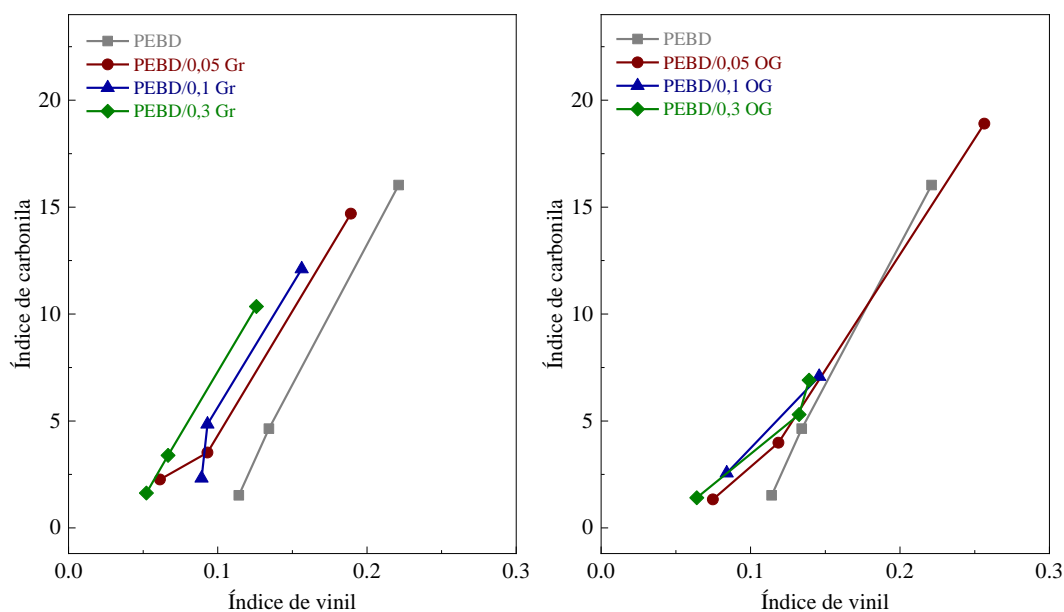


Figura 2. 13: Índice de carbonila x índice de vinil para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.

O ajuste matemático de deconvolução permitiu identificar os produtos carbonílicos resultantes da oxidação. Os grupos funcionais encontrados para o PEBD e nanocompósitos estão na Figura 2. 14 e Figura 2. 15, respectivamente.

Para o PEBD as cetonas são os grupos funcionais de ocorrência majoritária. Enquanto para os dois grupos amostrais com Gr e OG os ácidos carboxílicos apresentam maior recorrência. Conforme citado anteriormente, as rotas de decomposição dos hidroperóxidos desempenham um papel fundamental na formação dos produtos de oxidação. A análise dos períodos avaliados não considera a variedade de ácidos carboxílicos; as concentrações reportadas são resultado da somatória de diversos produtos de mesmo grupo funcional. Esta forma de representação é recorrente na literatura [6], [8].

O ajuste matemático não apontou a formação de aldeídos, isto se deve a alta incidência de hidroperóxidos em carbonos terciários, uma vez que a decomposição deste produto intermediário favorece a formação de cetonas [117].

Pode-se observar a ocorrência de lactonas nas composições PEBD/0,05 OG e PEBD/0,1 OG. Este grupo funcional está associado a maiores taxas de degradação. Assim, pode-se inferir que este subproduto esteja relacionado a mecanismos de reação pró-degradantes.

A natureza polar ou até mesmo a concentração de grupos funcionais no óxido de grafeno podem agir como impurezas induzindo as reações de iniciação via radical livre [52].

Nos sistemas com maiores teores de material bidimensional (PEBD/0,3 Gr e PEBD/0,3 OG) nota-se que os índices de carbonilas são significativamente inferiores. Nesse contexto pode-se inferir que o teor 0,3% de material bidimensional oferece fotoproteção aos sistemas estudados. Outra similaridade entre estas composições de mesma concentração são os grupos carbonílicos identificados (cetona, ésteres e ácidos carboxílicos). Estas amostras apresentam a carbonila cetona na maioria dos períodos de exposição avaliados.

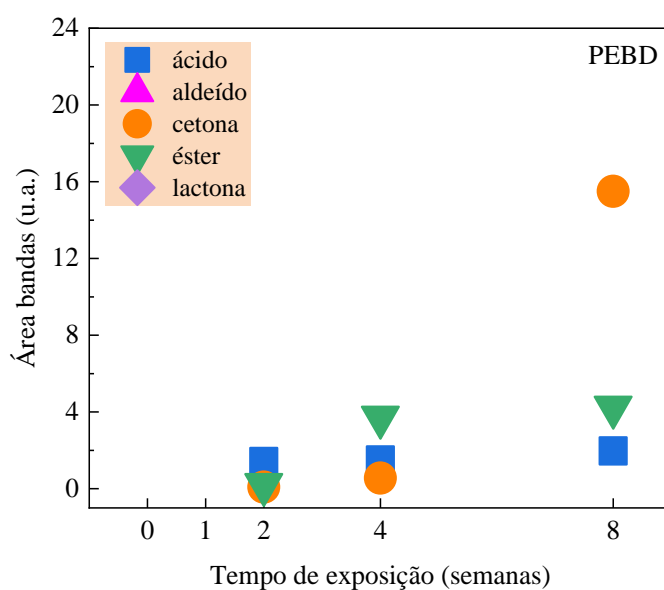


Figura 2. 14: Grupos funcionais do PEBD em função do tempo.

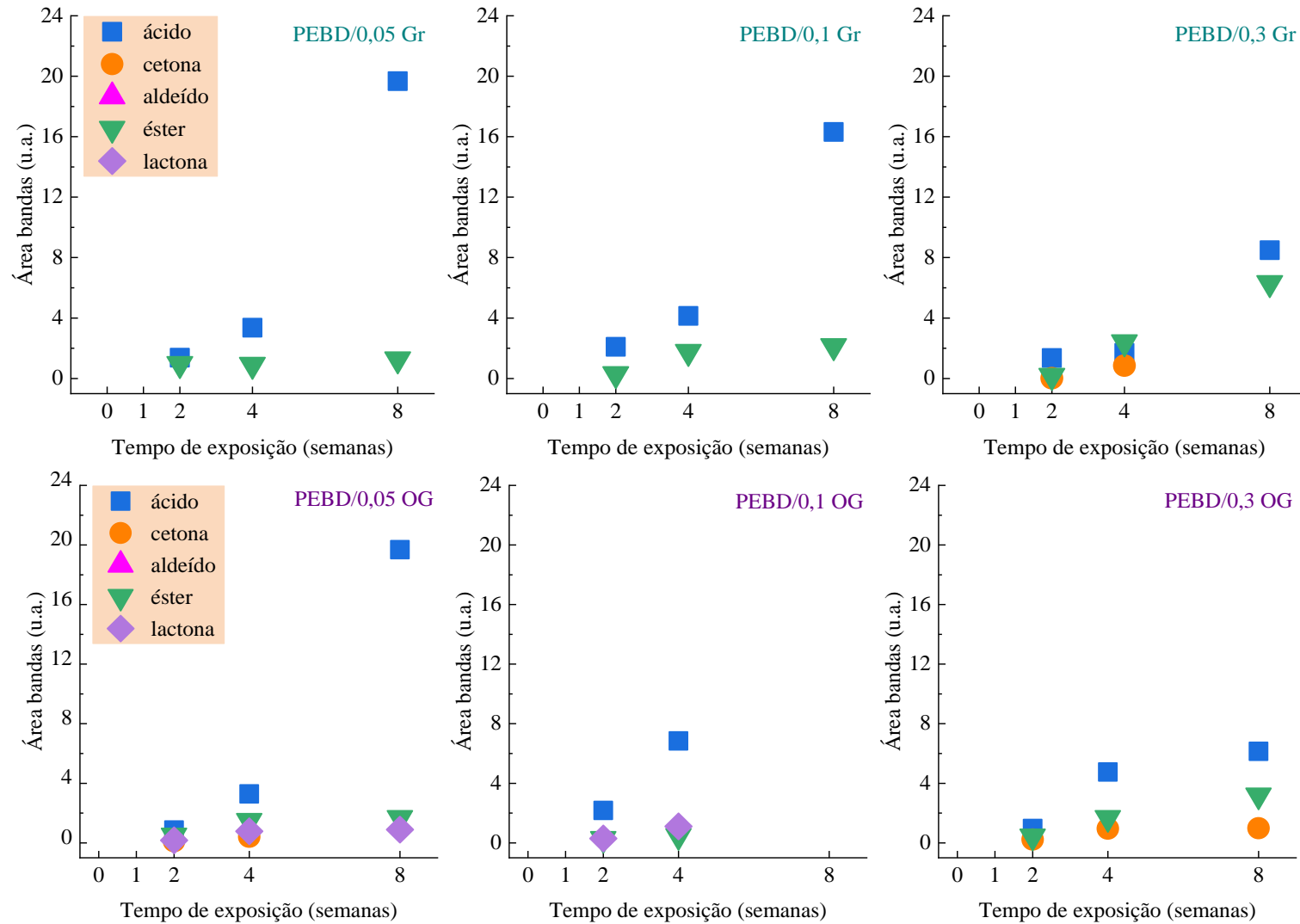


Figura 2. 15: Variação dos grupos funcionais identificados para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.

As ilustrações a seguir apresentam o consumo e/ou formação dos diferentes grupos funcionais carbonila para o PEBD (Figura 2. 16) e nanocompósitos (Figura 2. 17). A análise baseia-se na subtração de bandas de absorção de períodos de exposição consecutivos. Desta forma, ficam evidenciadas as variações ocorridas nos espectros.

Durante o primeiro estágio de envelhecimento (1 semana de exposição menos o espectro de absorção da composição não exposta à degradação) o PEBD praticamente não apresenta formação de carbonilas, assim como as amostras do grupo amostral PEBD/Gr. Entretanto, para as amostras do sistema PEBD/OG, a evolução dos grupos ácidos se diferencia, pois a região de 1714 cm^{-1} torna-se mais intensa, principalmente para a composição PEBD/0,1 OG. Este é um indicativo de maior progressão da oxidação e, portanto, formação de carbonilas.

No segundo estágio de envelhecimento (2 –1 semana), a evolução da banda se dá de forma similar em todas as composições.

Para o PEBD e composições do grupo amostral PEBD/0,05 Gr, o terceiro estágio de envelhecimento (4 – 2 semanas) aponta o consumo de grupos insaturados em torno de 1650 cm^{-1} . Este período também é característico do consumo de grupos cetona, pois há deflexão em torno de 1722 cm^{-1} .

O consumo da carbonila do tipo cetona pode ser observado em todas as composições. Tais deflexões são mais expressivas nos nanocompósitos PEBD/OG com destaque para a PEBD/0,3 OG no último estágio de envelhecimento avaliado.

Aqui vale lembrar que as reações de Norrish II promovem a redução da concentração de cetona e o aumento a quantidade de grupos vinílicos na foto-oxidação.

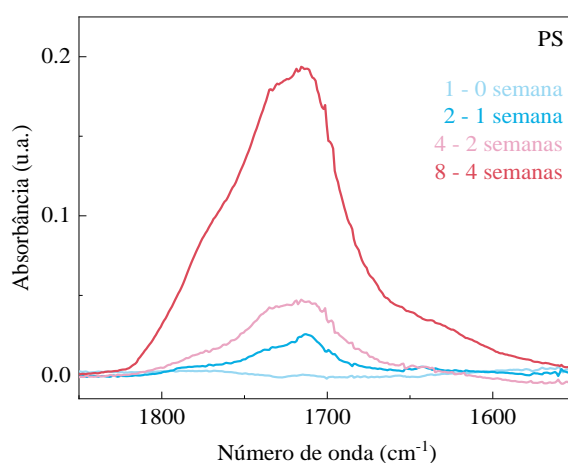


Figura 2. 16: Evolução dos estágios de envelhecimento do PEBD.

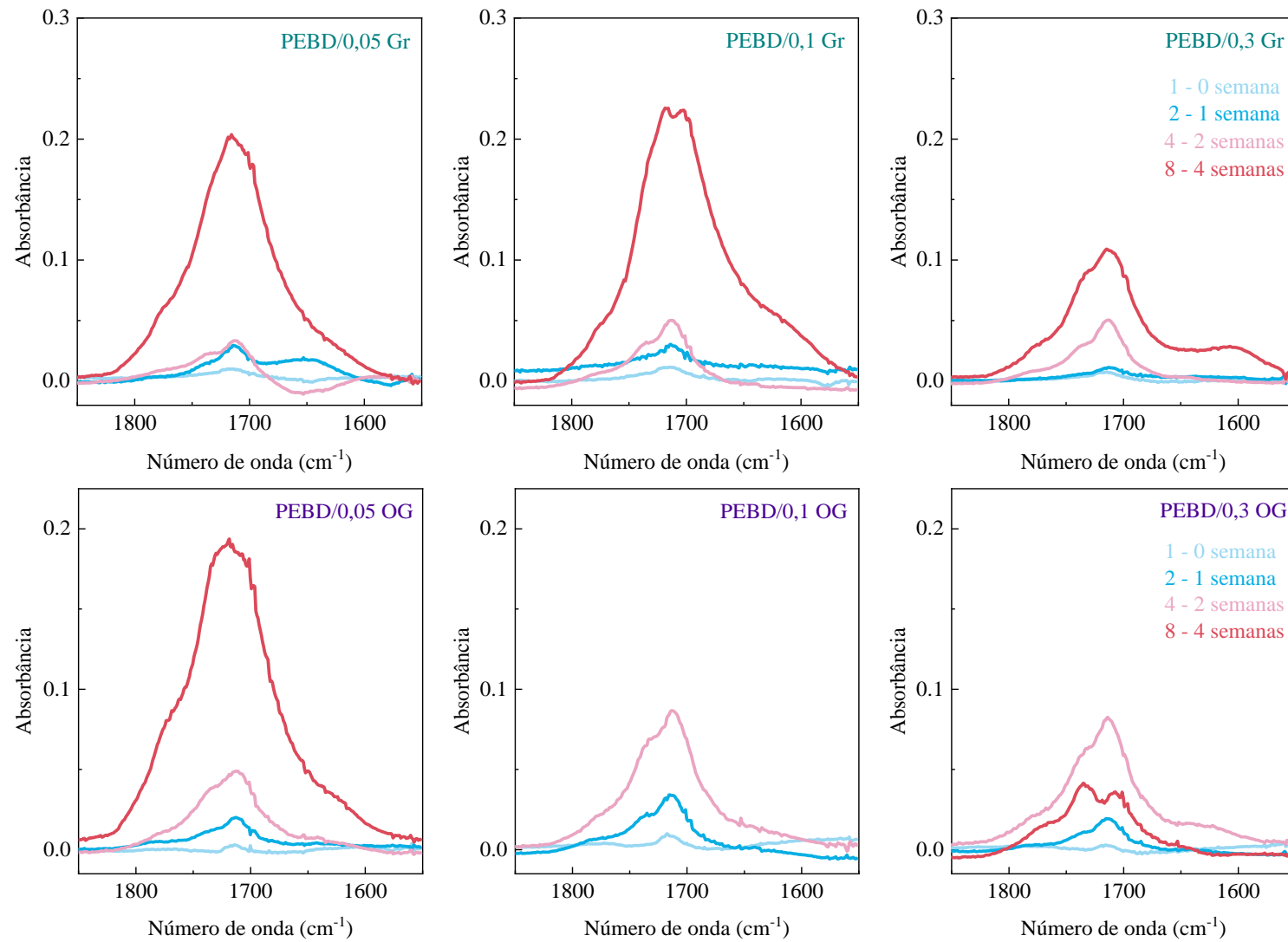


Figura 2. 17: Evolução dos estágios de envelhecimento dos nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.

A depender das condições, o mecanismo de degradação do polietileno pode promover alguma rota favorecendo determinados produtos de degradação. A partir dos resultados obtidos e recorrências na literatura, o esquema de fotodegradação do PEBD é disposto na Figura 2. 18.

A representação das reações parte da formação de um macrorradical alquila ($P\bullet$) que, ao interagir com oxigênio, forma um hidroperóxido (POOH), ocorrendo então a decomposição do grupo em alcóxila ($PO\bullet$) e hidroxila ($OH\bullet$). A estabilidade do radical alcóxila se dá a partir da formação de grupos álcool, cetona ou de um aldeído acompanhado de um grupo com insaturação no final da cadeia.

Na rota (1) já mostrada no esquema da Figura A. 1, um grupo álcool e um radical alquila são gerados a partir da subtração de um hidrogênio da mesma cadeia ou de cadeia polimérica vizinha. Na rota (2), ocorre a formação de um grupo aldeído, uma insaturação no final de cadeia através da cisão- β . Conforme citado anteriormente a cisão das cadeias promove a redução na massa molar. Finalmente, o grupo cetona é gerado a partir da interação entre oxigênio e radical alcóxila. A formação de cetonas pode estar próxima a outro grupo funcional; neste caso o grupo funcional é denominado cetona conjugada e está atrelada aos estágios iniciais do processo de auto-oxidação [5].

A estabilidade dos grupos cetona se dá a partir das reações de Norrish. Segundo os mecanismos de Norrish I (N.I), radicais promovem a formação de grupos como o ácido carboxílico, éster e lactona, entre outros. Entretanto há diversas possibilidades de rotas de formação desses produtos. O ácido carboxílico, por exemplo, pode ser produto da estabilização de hidroperóxidos secundários [117]. Gugumus propõe a rota de formação de éster a partir da interação de hidroperóxidos com grupos aldeídos [118]. Nas reações de Norrish II (N.II) há formação de grupos aldeído, cetona e vinila; que podem se oxidar novamente.

Desta forma, para o PEBD, o mecanismo simplificado demonstra a formação dos grupos observados na Figura 2. 14, ou seja, a depender do período de exposição obtêm-se cetonas, insaturações, ácidos carboxílicos e ésteres.

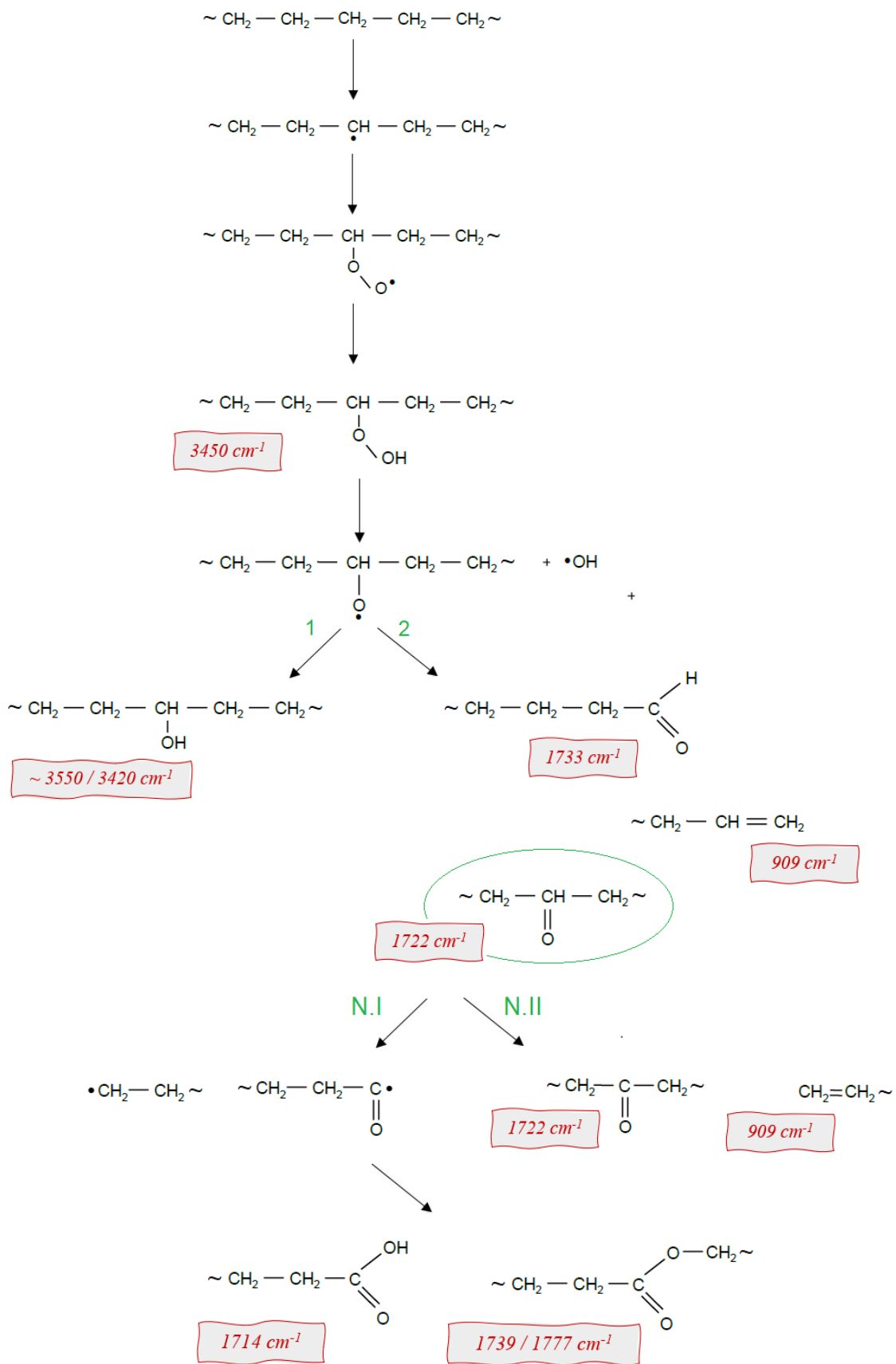


Figura 2. 18: Esquema simplificado das reações de fotodegradação do PEBD.

Entretanto, quando na presença dos materiais 2D, observa-se que os produtos da fotodegradação para os grupos amostrais estudados neste capítulo apresentam diferenças quando comparadas ao PEBD puro. A Figura 2. 19 e a Figura 2. 20 ilustram os mecanismos de fotodegradação a partir da estabilização dos grupos cetona para os nanocompósitos que oferecem certo nível de fotoproteção (PEBD/Gr e PEBD/0,3 OG) e nanocompósitos que aceleram os processos degradativos (baixos teores de OG), respectivamente.

O PEBD/0,1OG e teores de PEBD/Gr tendem a gerar ésteres identificados em números de onda em torno de 1739 cm^{-1} . Enquanto os nanocompósitos com baixos teores de OG formam lactonas e os ésteres identificados para o PEBD.

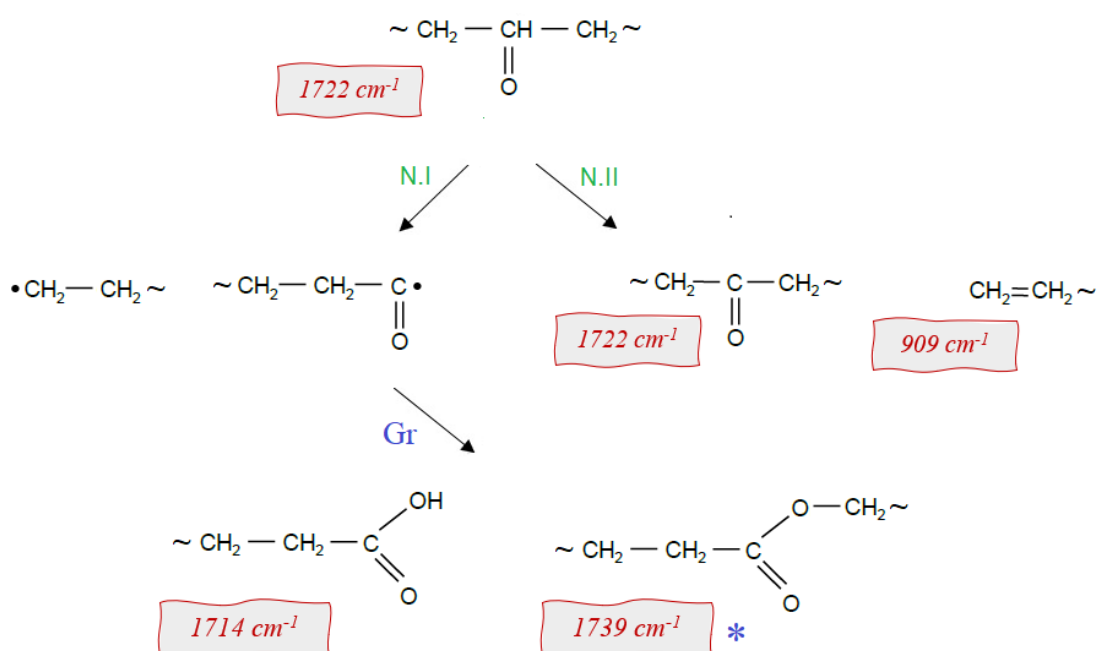


Figura 2. 19: Esquema simplificado das reações de fotodegradação do PEBD na presença de grafeno e composição PEBD/0,3 OG.

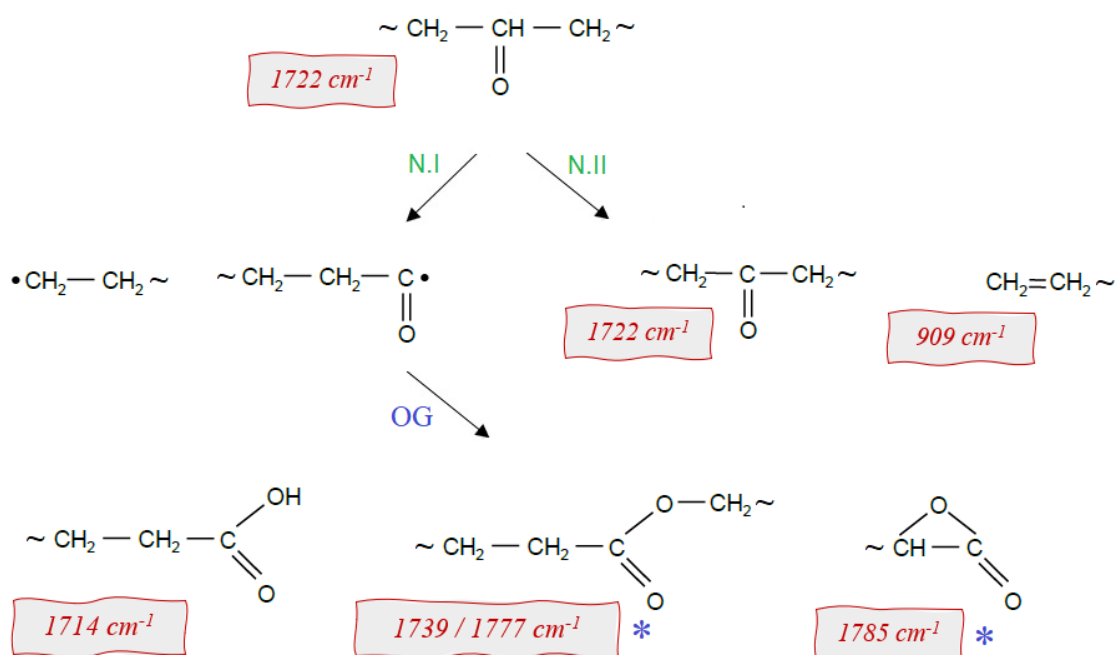


Figura 2. 20: Esquema simplificado das reações de fotodegradação do PEBD na presença de baixos teores óxido de grafeno.

Espectroscopia no UV-Vis

A Figura 2. 21 apresenta os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de PEBD expostos a diversos períodos de radiação. Os espectros do material puro, bem como compostos de PEBD em estudo, mostraram mudanças notáveis em suas bandas de absorção características após exposição à degradação. O material puro não-exposto à radiação UV não apresentou absorção de energia na região do ultravioleta. Entretanto, conforme o tempo de exposição à radiação UV evolui, a absorbância aumenta nos comprimentos de onda abaixo de 300 nm. Esse intervalo de absorção corresponde ao desenvolvimento de insaturações [119].

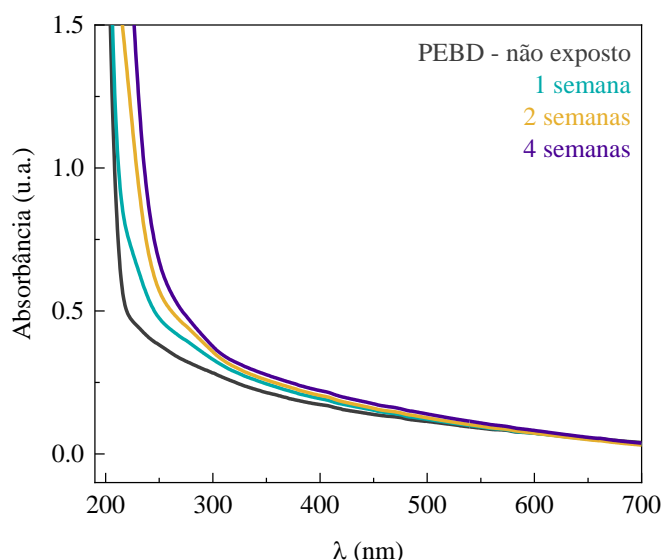


Figura 2. 21: Espectros de absorção dos filmes de PEBD em diversos períodos de exposição ao envelhecimento.

As curvas de absorção dos nanocompósitos não envelhecidos estão dispostas na Figura 2. 22. Os dois grupos amostrais apresentam acréscimo de absorção como consequência do aumento da porcentagem de material bidimensional. Além disso, as escalas são bastante distintas.

As composições com adição de Gr exibem uma ampla e bem definida banda de absorção na região do ultravioleta que se estende até a faixa do visível, com máximo em torno de 260 nm, atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C=C aromáticas [120]–[122].

No caso dos nanocompósitos com OG, as bandas observadas nos filmes são menos evidentes quando comparadas às composições com Gr. As amostras com OG apresentam bandas em 230 nm e 300 nm, atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C=C aromáticos e $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C=O, respectivamente [123], [124].

A Figura 2. 23 apresenta os espectros de UV-Vis na região do ultravioleta dos nanocompósitos PEBD/Gr e PEBD/OG expostos à radiação UV, o que permite melhor visualização dos sinais obtidos. Um aspecto entre grupos amostrais com diferença notável é a intensidade do sinal das bandas obtidas. Enquanto a absorção do pico identificado para os nanocompósitos PEBD/Gr está atrelado à quantidade de material 2D [125], o sinal designado às amostras PEBD/OG em 300 nm relaciona-se ao grau de oxidação do OG [126], [127]. Desta forma, as amostras 0,05 e 0,1 manifestam tal absorção mais claramente, enquanto a composição com 0,3 praticamente não exhibe a banda em 300 nm.

Estes resultados correspondem exatamente aos índices de degradação discutidos nos dados obtidos por FTIR.

Assim como observado para o PEBD puro, houve formação e o aumento das ligações duplas conjugadas entre os átomos de carbono ao longo do processo de envelhecimento acelerado.

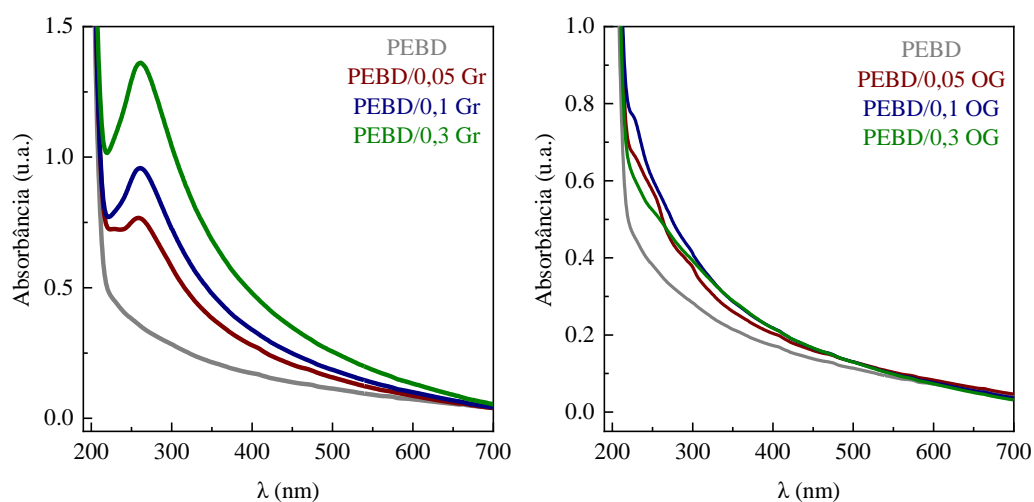


Figura 2. 22: Espectros de absorção na faixa do UV-visível para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.

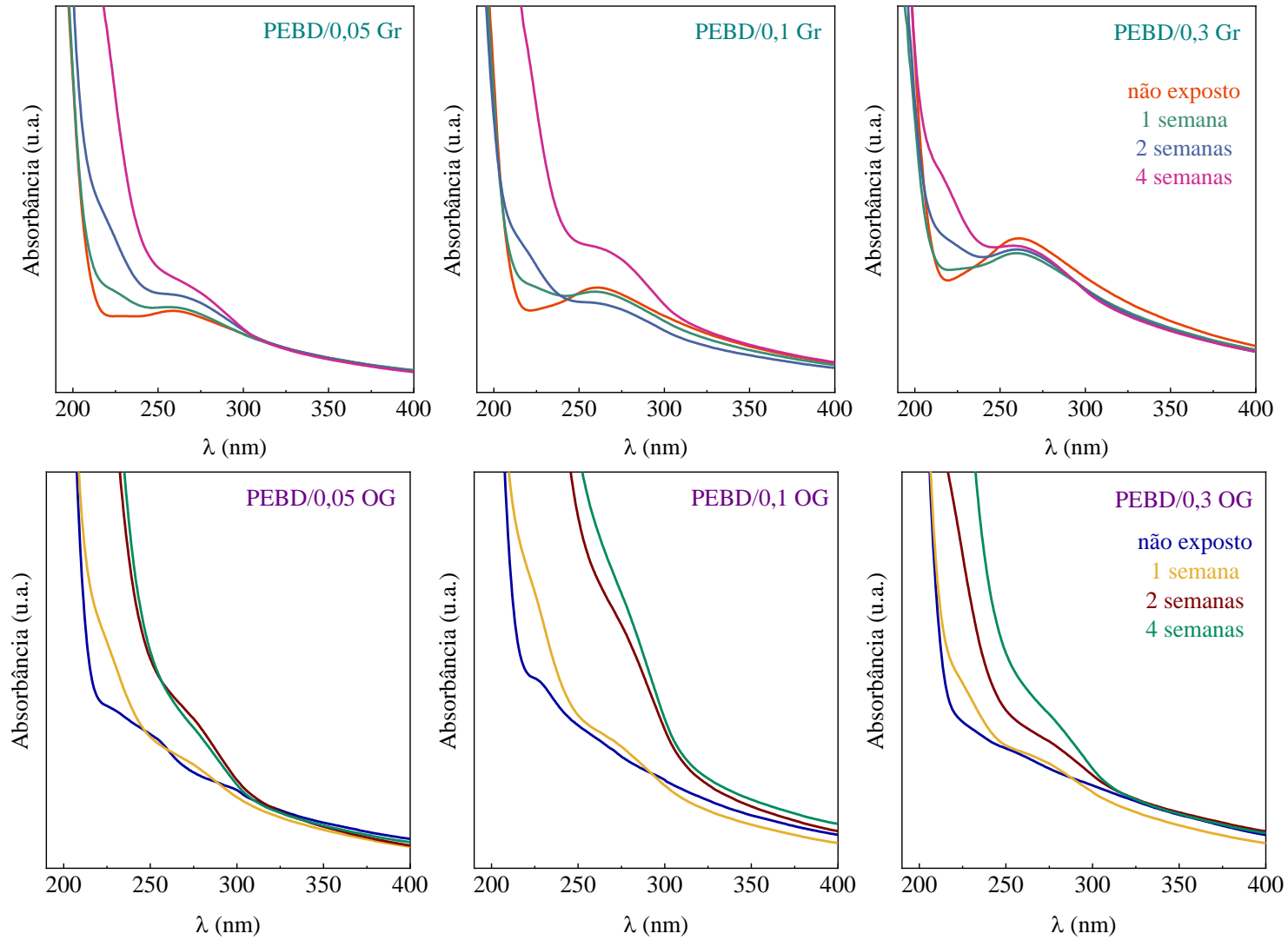


Figura 2. 23: Espectros de absorção na faixa do UV-visível para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG sob diferentes períodos de degradação.

Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A partir das análises de DSC realizadas nos filmes finos, foi possível investigar as diversas propriedades térmicas dos sistemas PEAD puro e nanocompósitos expostos a diferentes tempos de exposição à radiação UV, assim como inferir a respeito do efeito da interação dos materiais 2D com a matriz polimérica. Os resultados de temperatura de fusão (T_m), temperaturas de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) dizem respeito à primeira rampa de aquecimento.

A Figura 2. 24 mostra as temperaturas de fusão (T_m) para o PEBD e composições dos sistemas PEBD/Gr e PEBD/OG. As análises foram realizadas nas amostras não envelhecidas e expostas à degradação durante os períodos de 1 e 8 semanas.

A pequena variação no comportamento de fusão dos filmes não expostos à radiação UV sugere que a presença dos materiais bidimensionais não interfere na T_m pois a diferença está dentro da margem de erro (a T_m dos nanocompósitos é cerca de 1 °C mais baixa do que a observada para o PEBD).

No caso das amostras envelhecidas, as temperaturas de fusão dos nanocompósitos a base de PEBD/Gr (todas concentrações) e a amostra PEBD/0,3 OG indicam discreta tendência ao crescimento destes valores com o aumento no tempo de exposição. Contudo, esse resultado pode indicar que o GO só consegue agir da mesma forma que o grafeno quando em concentrações mais altas. Pode ser visto claramente que o perfil de alteração na T_m do PEBD/0,3 OG é similar ao PEBD/0,1 Gr. No caso das amostras menos concentradas contendo OG, o perfil é semelhante ao do PEBD puro.

Entretanto, as composições relacionadas a processos degradativos mais severos apresentam tendências diferenciadas em um determinado período de envelhecimento. As amostras de PEBD e PEBD/OG com baixos teores de material bidimensional, apontam sutil diminuição nas temperaturas de fusão após 1 semana de exposição ao envelhecimento. Esta tendência de diminuição da T_m está relacionada a ocorrência de cisões de cadeia na superfície dos cristalitos ou reticulação [128].

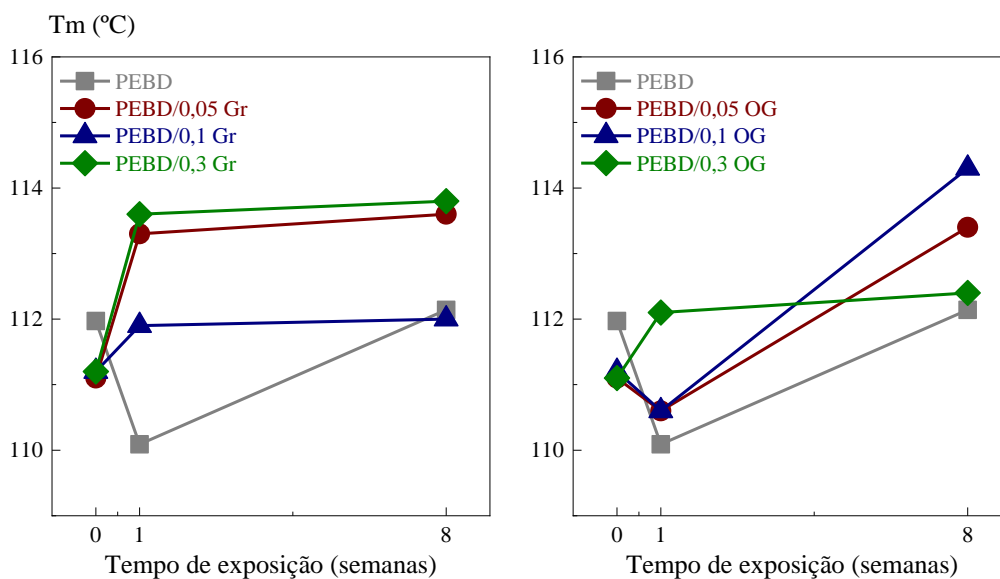


Figura 2. 24: Efeito do tempo de exposição à radiação UV na temperatura de fusão (T_m) dos nanocompositos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.

Os aspectos de cristalização das composições como temperatura de cristalização (T_c) e as fração cristalina estimada pela entalpia de fusão (X_c) estão apresentadas na Figura 2. 25.

Independente do grupo amostral, as composições não envelhecidas apresentaram elevação da temperatura de cristalização e grau de cristalinidade. Embora os teores de material 2D adicionados sejam baixos, a presença destas estruturas promoveu aumento de pouco mais de 1 °C na T_c . A cristalinidade também aumentou conforme adição de material 2D, observou-se acréscimo na X_c do PEBD/0,05 Gr de cerca de 22% e de 15% para o teor 0,05 de OG.

O decréscimo da temperatura de cristalização observado após 1 semana de exposição ao envelhecimento acelerado está relacionado ao tamanho das macromoléculas do sistema. Estruturas que sofreram redução de tamanho por conta das cisões de cadeia cristalizam mais lentamente.

O decréscimo obtido para a maioria dos nanocompósitos é superior ao observado para o PEBD. Nota-se que tal característica está alinhada aos defeitos químicos introduzidos nos processos oxidativos que geram menor regularidade molecular. Os grupos polares gerados também podem elevar a T_c . Conforme pode ser observado através da técnica de FTIR na Figura 2. 12, para o período em questão, os índices de carbonilas dos nanocompósitos foram superiores ao observado para o PEBD. Desta forma, a

presença dos materiais bidimensionais está relacionada a maior severidade dos processos degradativos.

Após 8 semanas de degradação o conjunto de resultados de Tc aponta tendências diferenciadas entre amostras que sofreram processo degradativo acentuado e as amostras que promoveram certo nível de estabilização do sistema. As amostras que retardam os processos degradativos apresentam maior acréscimo na cristalinidade, cerca de 20-22%. Enquanto as amostras com baixos teores de OG apresentam acréscimo de Tc entre 15-18%.

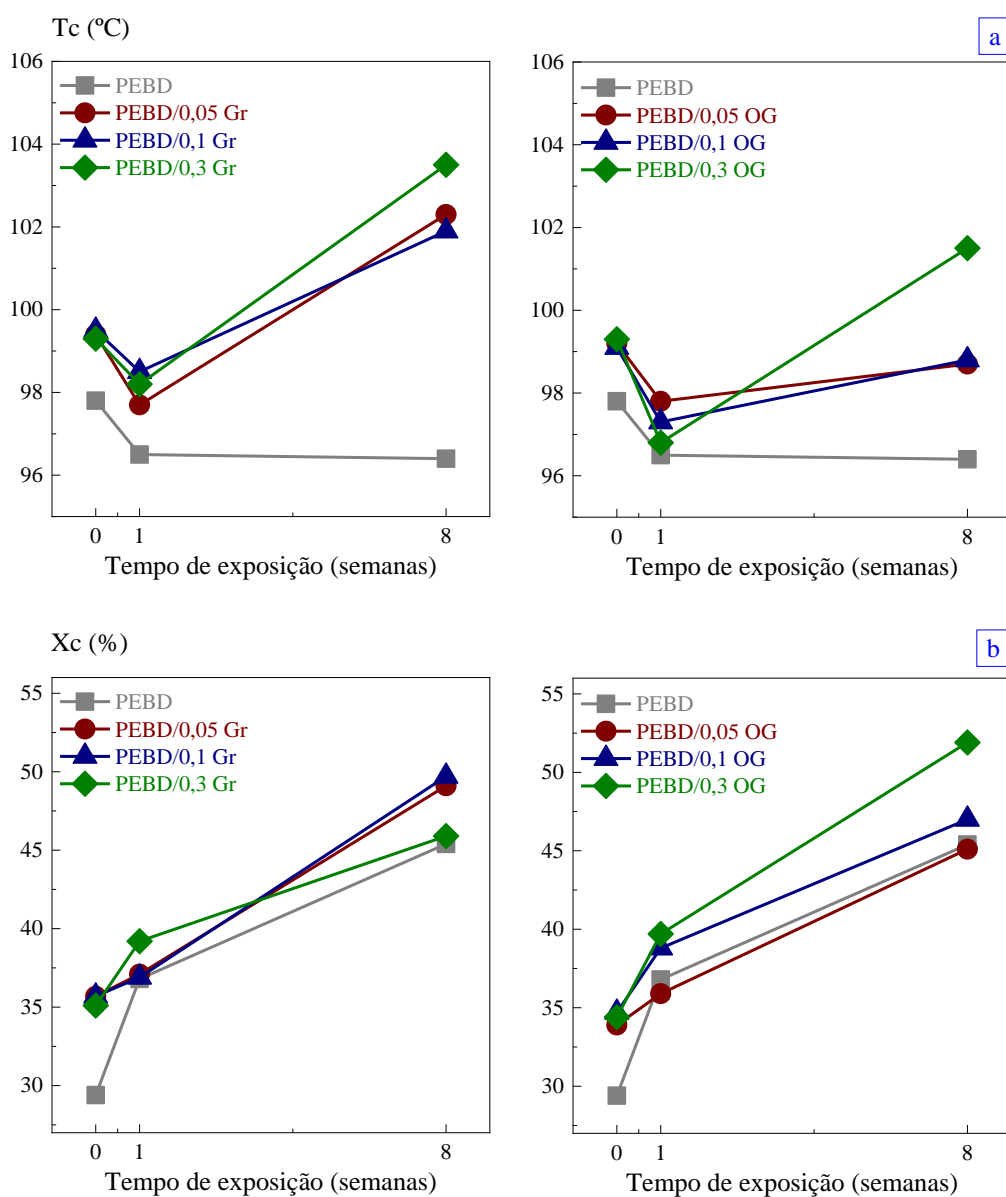


Figura 2. 25: Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas propriedades de cristalização - Tc (a) e Xc (b) para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.

Para as amostras não expostas à radiação UV nota-se o efeito das estruturas bidimensionais no desenvolvimento do grau de cristalinidade das amostras não expostas ao envelhecimento. Esse comportamento é recorrente em compósitos, inclusive nas baixas concentrações utilizadas neste estudo [58], [129].

Após 8 semanas de envelhecimento acelerado, o grau de cristalinidade aumenta. Acredita-se que a tendência de acréscimo na cristalinidade se deva ao fenômeno de quimicristalização. Os segmentos moleculares de regiões amorfas se reorganizam sobre cristais já existentes, gerando novas estruturas cristalinas [130]. A consequência do fenômeno é o aumento da cristalinidade conforme período de exposição à radiação UV

Essa diferença no X_c também pode levar à diferença no nível de degradação das amostras. Uma vez que, quanto mais cristalina a estrutura, menor a permeabilidade ao oxigênio e, conseqüentemente, e mais difícil tornam-se os processos foto-oxidativos.

Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 2. 26 pode-se observar o padrão característico da estrutura de polietileno de baixa densidade, com picos em 21° e 23° , atribuídos aos planos (110) e (200), respectivamente.

A Figura 2. 27 apresenta os difratogramas de Raios-X dos nanocompósitos PEBD/Gr e PEBD/OG.

As composições com grafeno apresentam um pico na região de 26° , atribuída a estrutura gráfitica. Assim como indicado em outras técnicas, a quantidade da carga está relacionada à intensidade e definição do pico, o que se relaciona a menores graus de esfoliação em quantidades maiores de grafeno.

Geralmente nos difratogramas de estruturas de grafite oxidado apresentam pico a 10° , referente à distância interplanar do plano de óxido de grafite (002). Entretanto não é possível observá-lo nos difratogramas das composições com OG. Dessa forma, pode-se inferir que não ocorreu uma reorganização por aglomeração das folhas do OG durante o processamento [131].

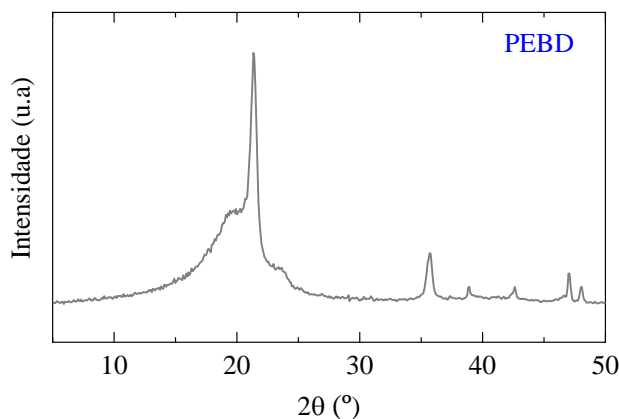


Figura 2. 26: Difratoograma de Raios-X do PEBD não exposto ao envelhecimento.

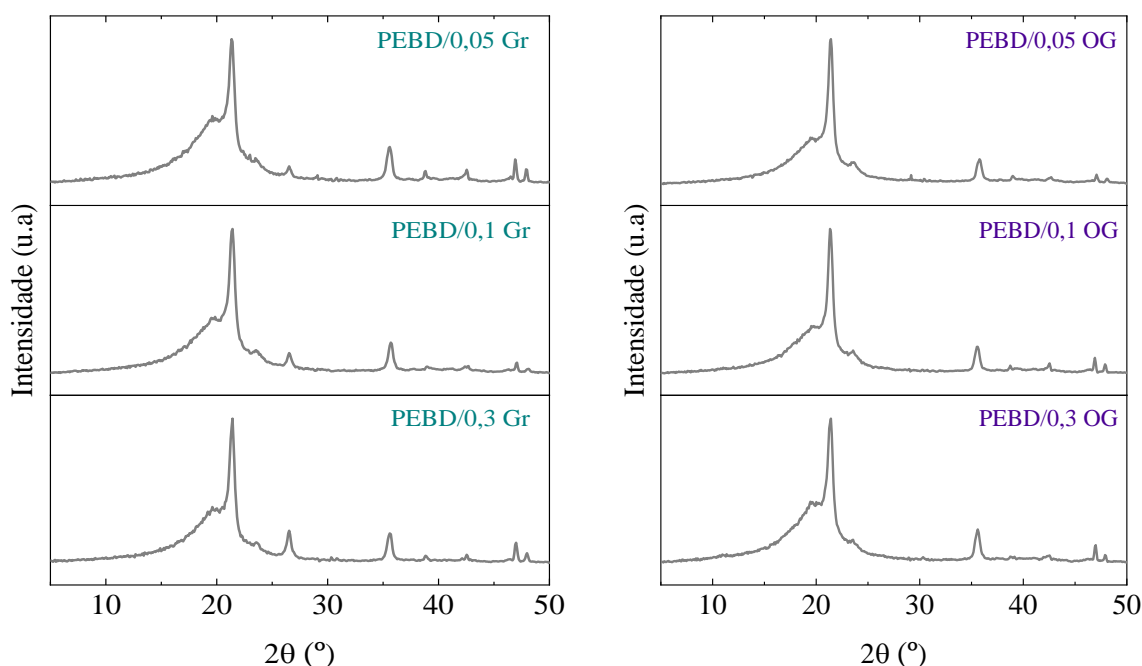


Figura 2. 27: Difratoogramas de Raios-X dos nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG não expostos ao envelhecimento.

A Tabela 2. 5 apresenta os valores de grau de cristalinidade por Difração de Raios-X das composições dos filmes e expostas à radiação durante 1 e 4 semanas. Os filmes de PEBD puro apresentaram grau de cristalinidade igual a 20, 22 e 30% nos períodos de 0, 1 e 4 semanas, respectivamente.

Nas composições com Gr, os teores de material 2D relacionam-se ao grau de cristalinidade. Por outro lado, nos nanocompósitos com OG, as amostras com maiores teores de material 2D apontam menor grau de cristalinidade. Desta forma, as amostras com menores teores de carga apresentam maior distribuição das partículas e consequente maior área de contato entre carga e matriz polimérica.

Entre os grupos amostrais em questão, a amostra com 0,3% de Gr apresentou os maiores graus de cristalinidade observados e, portanto, efeito nucleante.

Ao longo dos períodos de envelhecimento acelerado, assim como apontado nos dados de análise térmica, observou-se o aumento dos graus de cristalinidade.

Tabela 2. 5: Grau de cristalinidade por DRX para os nanocompósitos à base de PEBD/Gr e PEBD/OG.

Composição	Exposição (semana)	Xc (%)	Composição	Exposição (semana)	Xc (%)
PEBD/0.05 Gr	0	16.8	PEBD/0.05 OG	0	22.3
	1	31.9		1	29.4
	4	32.2		4	27.1
PEBD/0.1 Gr	0	20.4	PEBD/0.1 OG	0	21.0
	1	27.3		1	38.9
	4	27.8		4	45.2
PEBD/0.3 Gr	0	36.7	PEBD/0.3 OG	0	15.7
	1	42.9		1	38.7
	4	36.7		4	25.7

1.1. Conclusões do capítulo

O objetivo deste capítulo foi avaliar a influência da presença e concentração de grafeno e óxido de grafeno sobre a fotodegradação do polietileno de baixa densidade, a fim de se obter parâmetros para a identificação dos grupos oxigenados resultantes dos processos oxidativos. Desta forma, as principais conclusões deste capítulo são:

Os grupos insaturados trans vinileno e vinil foram acompanhados e se comportam de maneira diferente em função do material 2D, bem como da concentração destes. Os vinilidenos identificados nas composições não expostas ao envelhecimento foram consumidos na primeira semana de exposição à radiação UV.

O ajuste matemático de deconvolução foi aplicado tanto na banda de carbonila para identificação dos grupos oxigenados, e na região do duplete $720/730\text{ cm}^{-1}$ para diferenciação da banda de referência do polietileno. A partir do ajuste foi possível identificar os picos característicos dos grupos cetona, aldeído, ácido carboxílico, éster e lactona.

A evolução da carbonila por subtração sucessiva dos estágios de envelhecimento permitiu identificar o consumo de produtos intermediários cetonas e grupos insaturados ao longo do processo degradativo, o que auxilia na compreensão das reações envolvidas no mecanismo de degradação dos nanocompósitos avaliados.

As composições à base de grafeno se mostraram eficientes em retardar as reações de oxidação, promovendo menores índices de carbonila e insaturações, ao longo do processo degradativo, o desenvolvimento desses grupos apresentou certo nível de correlação linear. O nanocompósito de teor 0,3% de óxido de grafeno também promoveu foto-estabilização; acredita-se que nesta concentração o material bidimensional atua como bloqueador de radiações UV. Quanto ao comportamento de filtro, a carga absorve luz, ou seja, impede que a radiação atinja o polímero, ao aumentar o espalhamento de luz na região do ultravioleta

A adição de baixos teores de óxido de grafeno (0,05 e 0,1%) ao polietileno de baixa densidade promoveu as reações oxidativas evidenciadas pelo progresso nos índices de insaturações e carbonilas. O acompanhamento da formação de grupos oxigenados por deconvolução das carbonilas indica a presença de lactonas em todas as composições que sofreram processos degradativos mais severos. Isto porque tais composições apresentam maior distribuição das partículas e, conseqüentemente, as reações de geração de radicais

livres se estabelecem de forma mais intensa onde há maior área de contato entre carga e matriz polimérica.

Por fim, a partir das análises de DSC foi possível observar mudanças nas transições térmicas devido à presença dos materiais bidimensionais. Nesta análise, os nanocompósitos apresentaram comportamento distinto em função de seu comportamento estabilizante ou oxidante.

3. PEAD/h-BN

3.1. Motivações deste estudo

Os nanocompósitos utilizados neste capítulo foram produzidos por Michelle Cristina Corrêa dos Santos durante sua dissertação de mestrado intitulada “Nanocompósitos de polietileno de alta densidade/ nitreto de boro hexagonal para aplicações em embalagens” [75].

Um dos objetivos da pesquisa conduzida por Santos foi estipular condições para a esfoliação líquida do h-BN as variáveis avaliadas foram o tempo de exfoliação e definir se o material a ser empregado nos nanocompósitos seria o sobrenadante resultante da centrifugação ou a suspensão não centrifugada. Os resultados indicaram que o tempo de esfoliação afeta diretamente na qualidade das folhas obtidas. A condição selecionada, 3 horas de sonicação, produziu um material com menor número de camadas, em relação ao material sobrenadante, 7-10 camadas. Entretanto, por uma questão de rendimento, a produção dos nanocompósitos foi conduzida com as suspensões não centrifugadas, com cerca de 250 camadas e 90 nm de tamanho lateral. Desta forma, a carga adicionada dispõe de alta quantidade de *flakes* aglomerados.

Os nanocompósitos foram obtidos por mistura no estado fundido utilizando o método *solid solid deposition* - SSD, descrita no capítulo anterior, obtendo-se concentrações de carga variando entre 0,05; 0,1; 0,3 e 0,5% em massa.

A formulação PEAD/0,1 h-BN apresentou uma melhor distribuição e dispersão da carga na matriz polimérica, assim como se destacou em termos de desempenho mecânico, além de baixa permeação ao vapor d'água. O desempenho mecânico satisfatório deste teor de carga aglomerada também foi observado por outros autores em matrizes poliméricas não cristalizáveis [90].

Os ensaios reológicos conduzidos no regime permanente, apontam a ação lubrificante do h-BN multicamada, uma vez que os nanocompósitos apresentaram menor viscosidade em relação ao PEAD.



3.2. Objetivos

O presente capítulo tem como objetivo investigar o processo fotodegradativo de nanocompósitos à base de PEAD, com adição de hBN. A degradação foi conduzida em câmara de envelhecimento acelerado, e as amostras foram avaliadas em diferentes tempos de exposição ao UV por meio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e difração de raios-X (DRX).

3.3.Resultados

A Tabela 3. 1 ilustra os registros fotográficos dos filmes de PEAD e nanocompósitos PEAD/h-BN, não degradados e as amostras expostas por 4 e 8 semanas. Pode-se observar que a evolução da degradação é acompanhada pela alteração de cor das amostras, sendo mais intenso quanto maior o teor de h-BN. Essas imagens já induzem que a presença do h-BN pode estar acelerando o processo fotodegradativo do PEAD.

Tabela 3. 1: Fotografias dos filmes PEAD/h-BN antes e após o envelhecimento acelerado.

	Filme não exposto	4 semanas	8 semanas
PEAD			
PEAD/0,05 h-BN			
PEAD/0,1 h-BN			
PEAD/0,3 h-BN			



Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As bandas características do polietileno não degradado foram discutidas no capítulo anterior e estão destacadas na Figura 2. 2. Em contraste ao PEBD, o PEAD exibe absorção característica de insaturações vinílicas em 909 cm^{-1} .

As amostras do grupo amostral PEAD/h-BN foram analisadas durante 0, 1 e 4 semanas, pois os filmes coletados na câmara de envelhecimento após 8 semanas estavam muito fragmentados para cobrir a área do cristal do acessório de refletância total atenuada.

Para o PEAD e composições de PEAD/h-BN (Figura 3. 2) expostos ao envelhecimento acelerado, observa-se a baixa intensidade na formação de produtos de degradação característicos dos polietilenos, como hidroxilas e carbonilas, quando comparados ao PEBD mostrado no capítulo anterior.

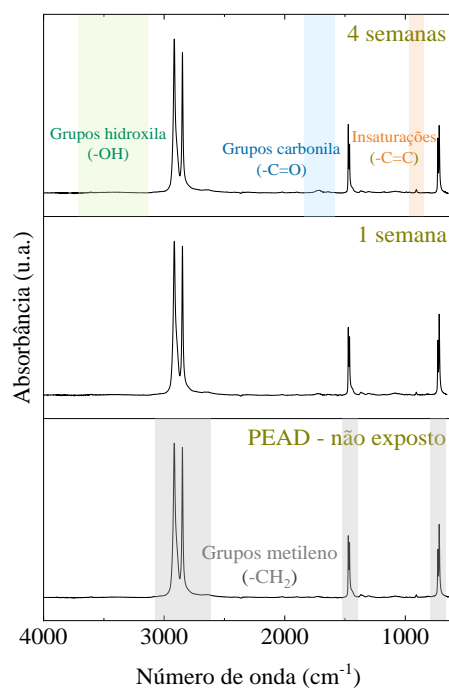


Figura 3. 1: Espectros de infravermelho do PEAD.

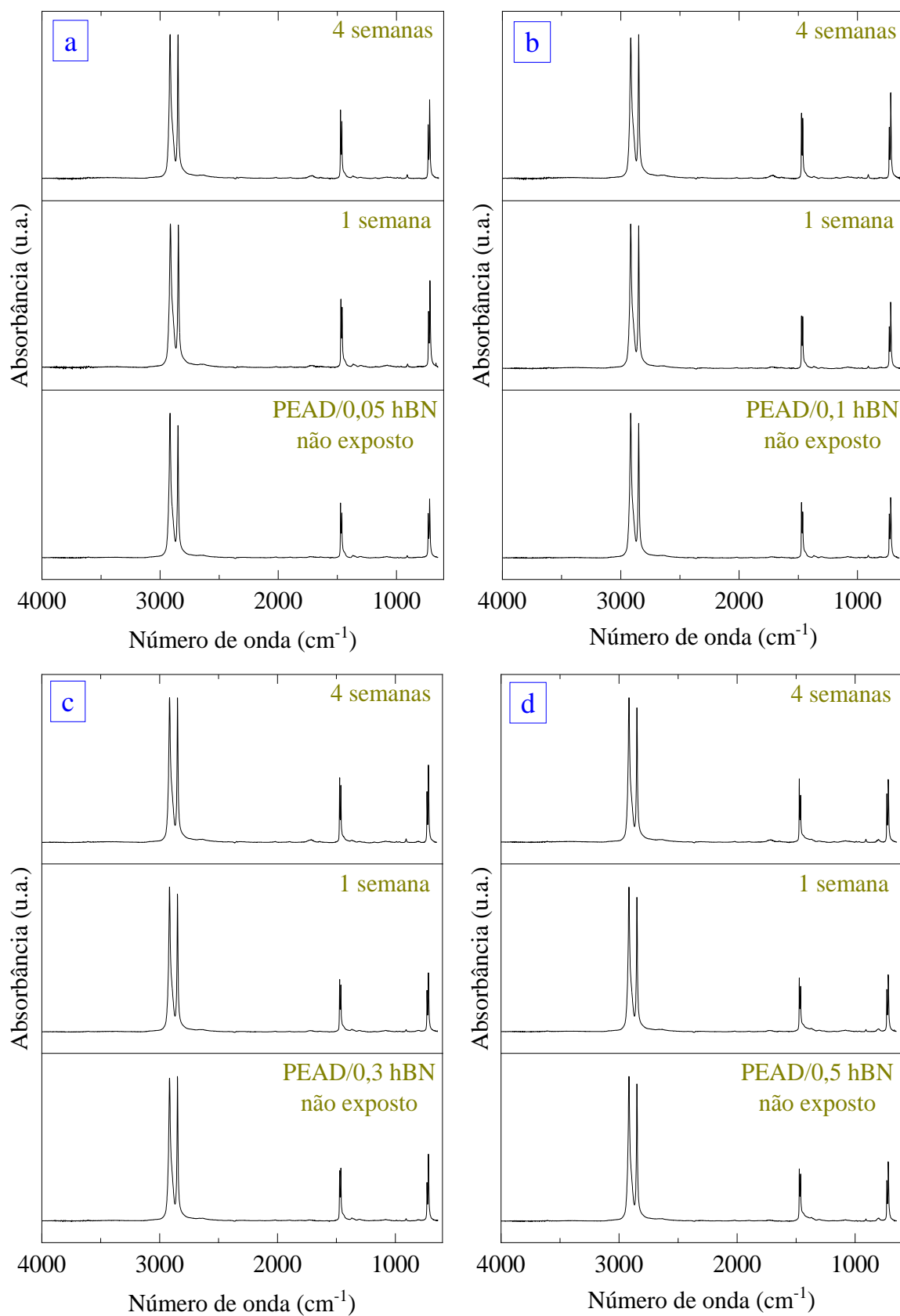


Figura 3. 2: Espectros de infravermelho dos nanocompósitos à base de PEAD/h-BN expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.

A Figura 3. 3 apresenta a região do espectro entre 980-860 cm^{-1} , referente às insaturações do PEAD e PEAD/h-BN, respectivamente. Para os filmes não expostos à degradação observa-se a ocorrência da banda de baixa intensidade em 965 cm^{-1} , equivalente ao transvinileno, e da banda correspondente às insaturações vinílicas (909 cm^{-1}). As insaturações vinilideno encontradas em 888 cm^{-1} foram observadas apenas nas amostras PEAD/0,1 h-BN e PEAD/0,3 h-BN não expostas à degradação, após a primeira semana de radiação o vinilideno foi consumido.

Para o PEAD puro nos períodos de exposição ao envelhecimento avaliados, 1 e 4 semanas, as bandas de transvinileno e vinil em 909 cm^{-1} sofrem pequenas variações, com intensidades similares ao filme não degradado, enquanto para os nanocompósitos estas variações são mais significativas. Outros autores também observaram tal comportamento em polietilenos de alta densidade [132].

Observa-se que a banda em 909 cm^{-1} é mais clara quando comparada à banda vinílica observada no capítulo anterior. Segundo Gardette *et al.* a concentração de insaturações não influencia na taxa de fotodegradação, entretanto para mecanismos termodegradação, a tendência esperada seria de consumo de grupos vinil [5].

As concentrações dos grupos insaturados na matriz polimérica de PEAD são resultado do sistema catalítico empregado na polimerização. O sistema Phillips está relacionado à recorrência de grupos vinil. Por outro lado, a polimerização pelo método Ziegler-Natta gera maior concentração dos grupos transvinileno e vinilideno.

Evidentemente, o sistema catalítico se relaciona aos possíveis mecanismos de degradação do PEAD. A matriz polimerizada com maior incidência de grupos vinílicos (Phillips) é mais susceptível à interação com radicais alquila ($\text{P}\bullet$) e com grupos de vinil das cadeias vizinhas, o que leva à formação de ramificações de cadeia. Por outro lado, o tipo Ziegler-Natta aponta predominância pelo mecanismo de cisão de cadeias [133].

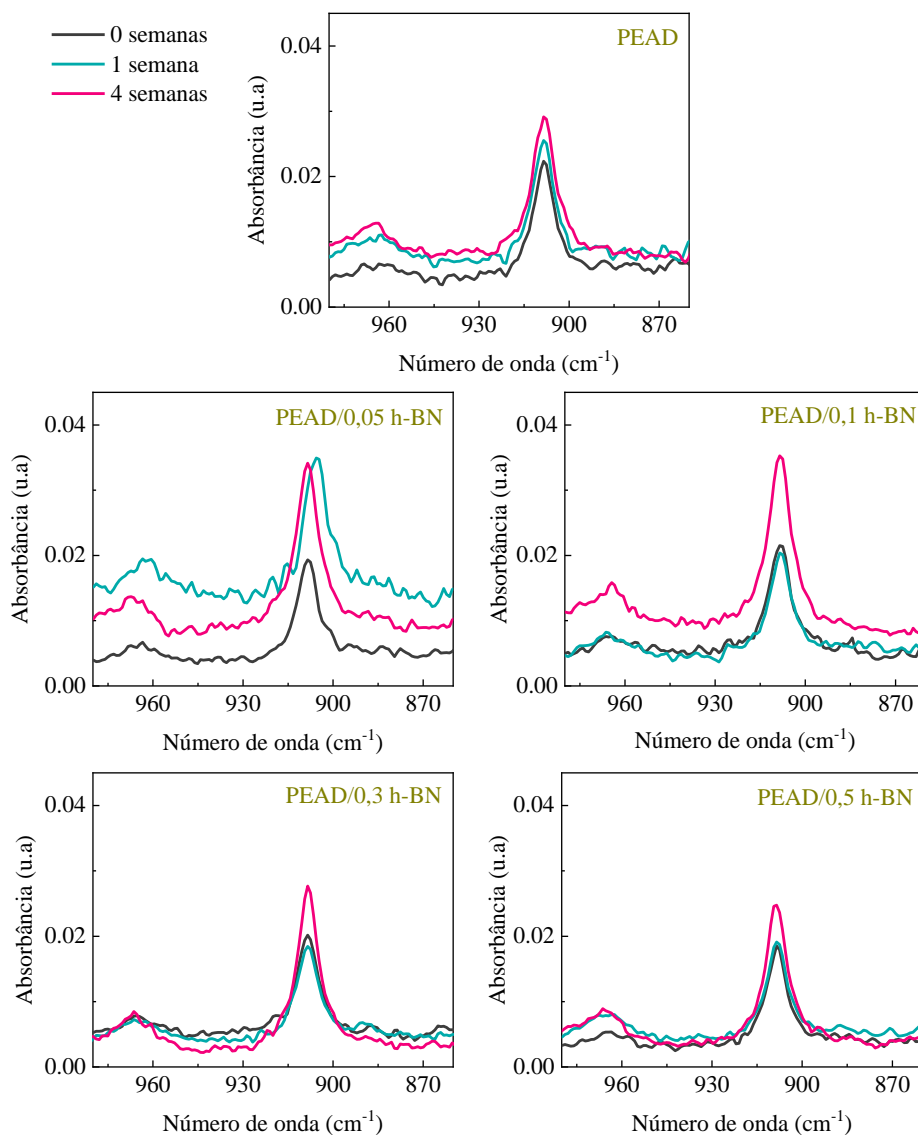


Figura 3. 3: Espectros de infravermelho para o PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN na região de insaturações para diferentes tempos de exposição.

A Figura 3. 4 apresenta as bandas localizadas no intervalo entre $1850\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ para o PEAD e nanocompósitos PEAD/h-BN, respectivamente. Em relação aos nanocompósitos discutidos no último capítulo, constatamos que a formação de grupos carbonila é mais discreta para os nanocompósitos à base de PEAD/h-BN e, portanto, tem-se uma maior interferência de ruídos na evolução da banda e a diferenciação da banda de insaturações em torno de 1640 cm^{-1} é mais clara. Na literatura, a análise de insaturações é bastante recorrente neste número de onda [14].

Por este motivo, para este capítulo o índice de insaturações em função do tempo de envelhecimento contempla a análise das bandas localizadas nos números de onda: 1640 cm^{-1} e em 909 cm^{-1} (Figura 3. 5).

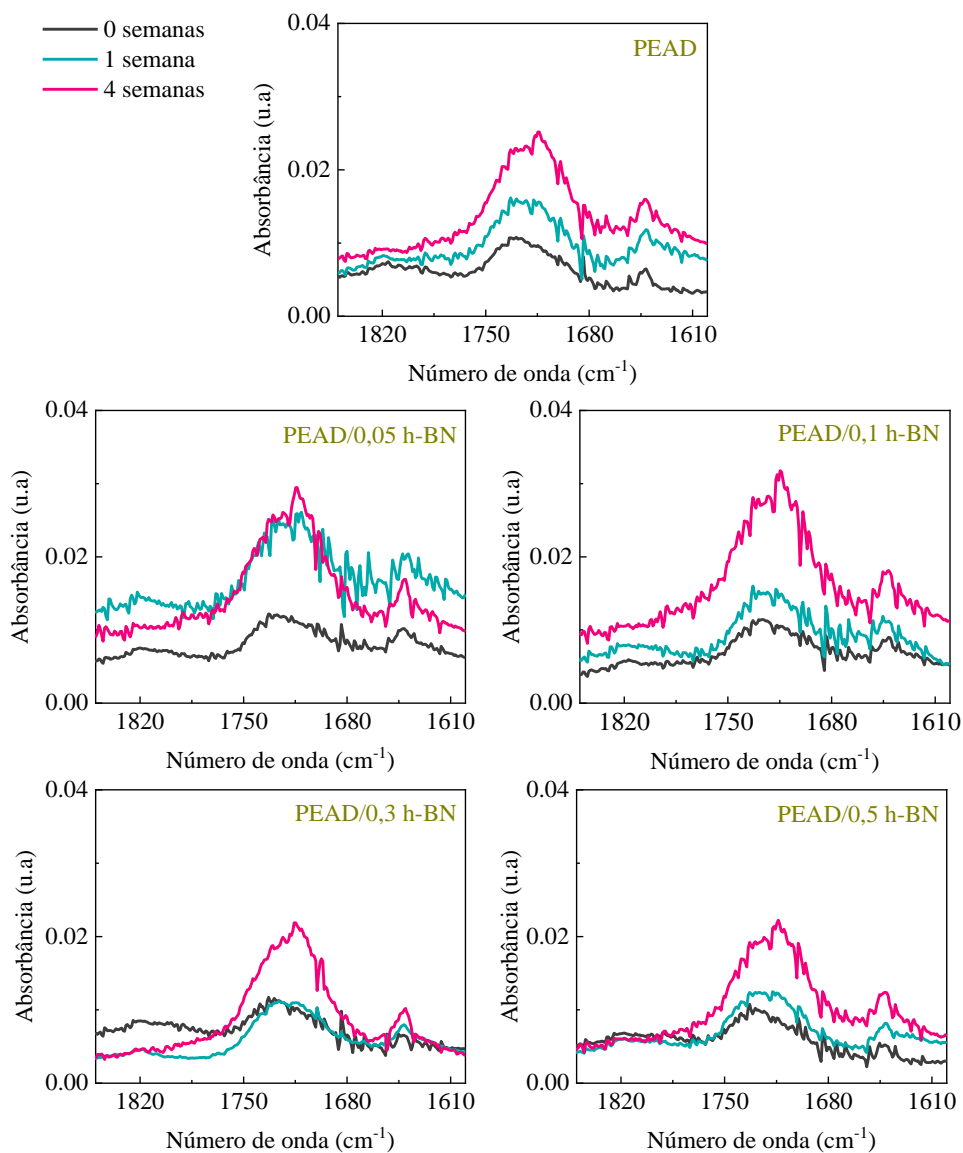


Figura 3. 4: Espectros de infravermelho para o PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN na região de carbonila do para diferentes tempos de exposição.

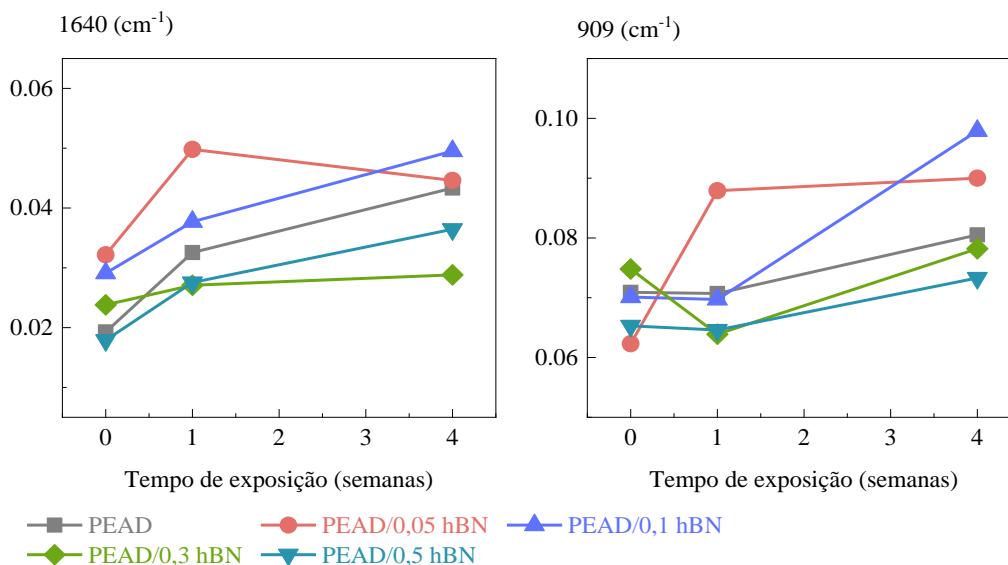


Figura 3. 5: Índice de insaturações para nanocompósitos à base de PEAD/h-BN em função do tempo de exposição ao envelhecimento.

O ajuste matemático de deconvolução foi aplicado às bandas de carbonila para identificar os produtos oxigenados resultantes da oxidação, e à banda de referência em 730 cm⁻¹ do duplete. O índice de carbonilas (Figura 3. 6 - a) indica maior desenvolvimento de grupos oxigenados para os nanocompósitos com o aumento do tempo de exposição.

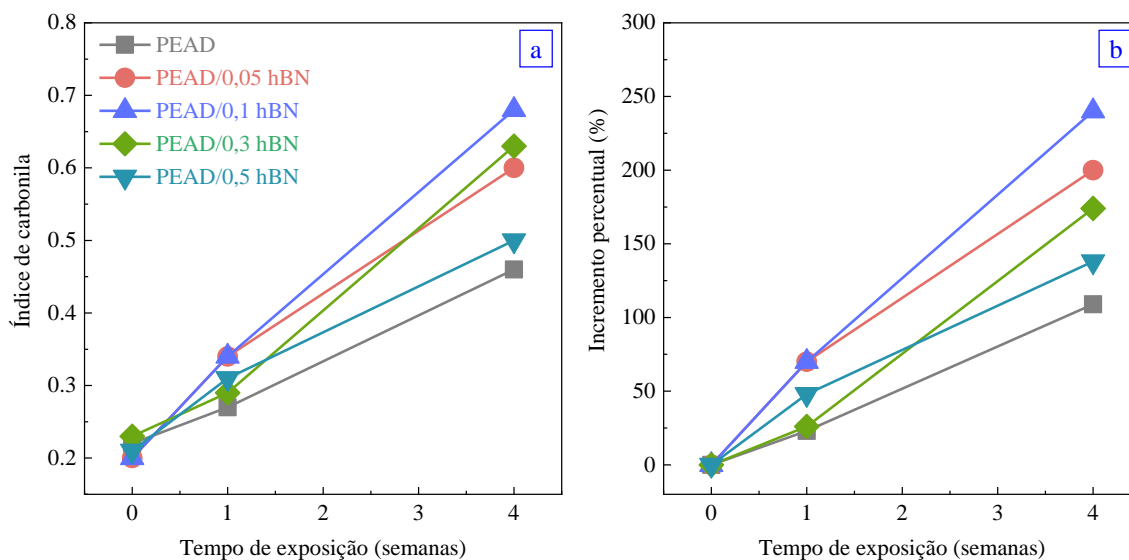


Figura 3. 6: Índice de carbonila para PEAD/hBN em função do tempo de exposição ao envelhecimento.

Os grupos carbonílicos resultantes da oxidação identificados a partir do ajuste matemático de deconvolução são: cetona, aldeído, ácido carboxílico e éster, conforme Figura 3. 7.

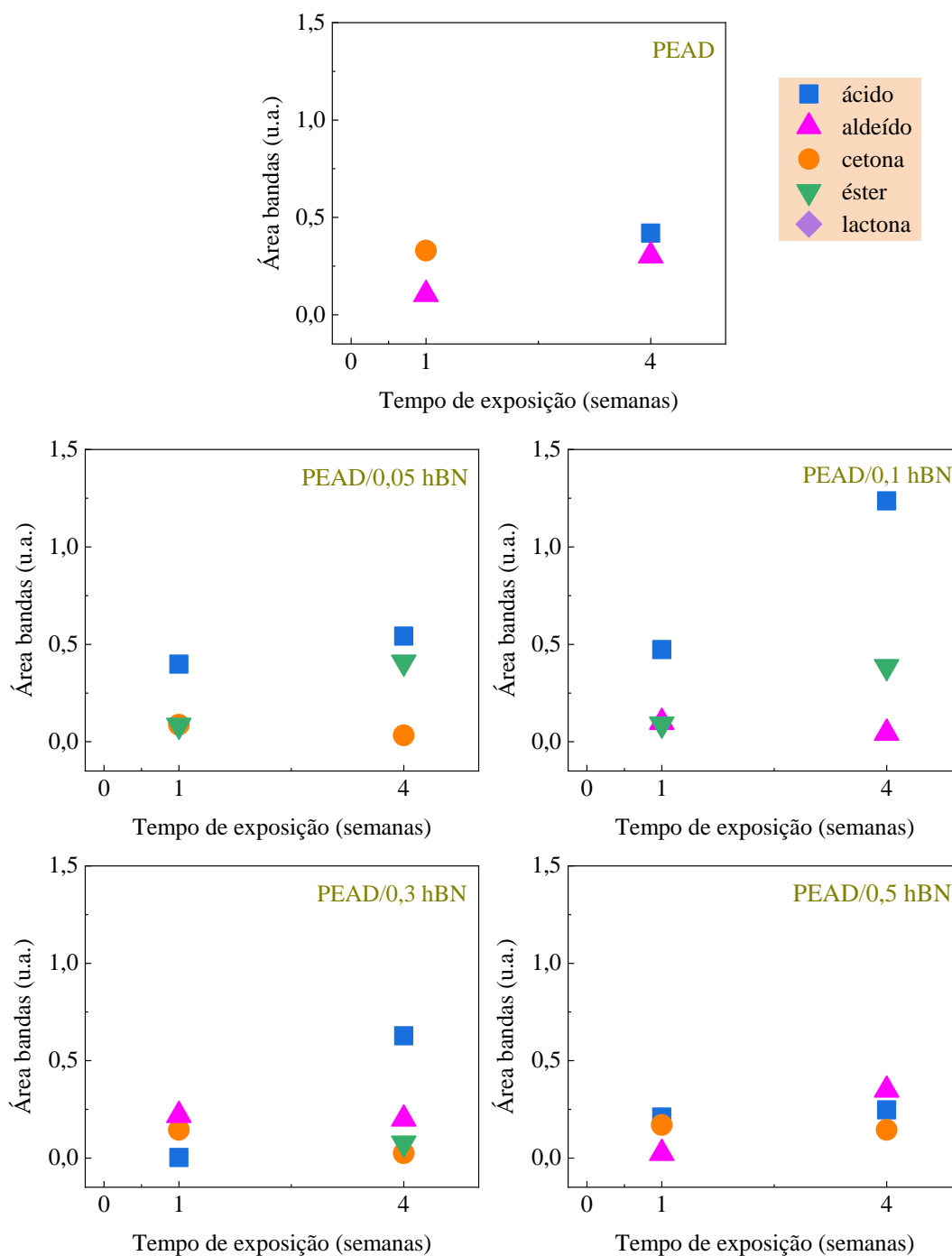


Figura 3. 7: Variação dos grupos funcionais identificados para o PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN.

Em relação aos grupos funcionais encontrados nos nanocompósitos à base de PEAD, pode-se observar maior ocorrência de aldeídos. Como o PEAD apresenta menos

ramificações que o PEBD, a ocorrência de hidroperóxidos ligados em carbonos secundários é menor, o que torna a formação de cetonas menos favorecida [117].

Outra divergência marcante é a presença de lactonas. A presença do h-BN contribuiu para a aceleração dos processos degradativos, entretanto, diferente dos sistemas observados no capítulo anterior, o material não promove a formação de lactonas.

A análise dos períodos avaliados não considera a variedade de grupos ésteres identificados.

A Figura 3. 8 ilustra o mecanismo simplificado de fotodegradação do PEAD. A representação das reações parte da formação do macrorradical alquila. Na rota 1, a partir da interação com oxigênio o radical peroxila gera o hidroperóxido que, ao se decompor, produz grupos: cetonas (1722 cm^{-1}), aldeídos (1733 cm^{-1}) e ácidos carboxílicos (1714 cm^{-1}). Enquanto a segunda rota 2 promove reticulações de cadeia por meio da recombinação de macrorradicais alquila.

O desenvolvimento das insaturações neste sistema é pouco evidente, o que sugere a ocorrência de reticulações no mecanismo de degradação. Nesse contexto, o mecanismo considera a interação entre macrorradicais alquila provocando aumento da massa molar e até mesmo reticulação.

Os resultados de FTIR evidenciam que é possível acelerar o processo de degradação do PEAD através da adição de nitreto de boro em qualquer concentração aqui avaliada. Com isso, pode-se considerar que o h-BN atua como pró-degradante, pois os resultados indicam que sua adição promove as reações de oxidação e, por consequência, degradação superior.

O mecanismo proposto não considera a formação de grupos hidroxila após a estabilização dos radicais alcoxila. Isto porque pode-se observar (Figura 3. 1 e Figura 3. 2) que a banda correspondente à faixa de frequências de hidroxila não se desenvolve ao longo dos processos degradativos.

A rota dos nanocompósitos de PEAD/h-BN apresentada na Figura 3. 9 se diferencia da rota proposta para o PEAD pela presença de grupos ésteres identificados em números de onda 1739 cm^{-1} .

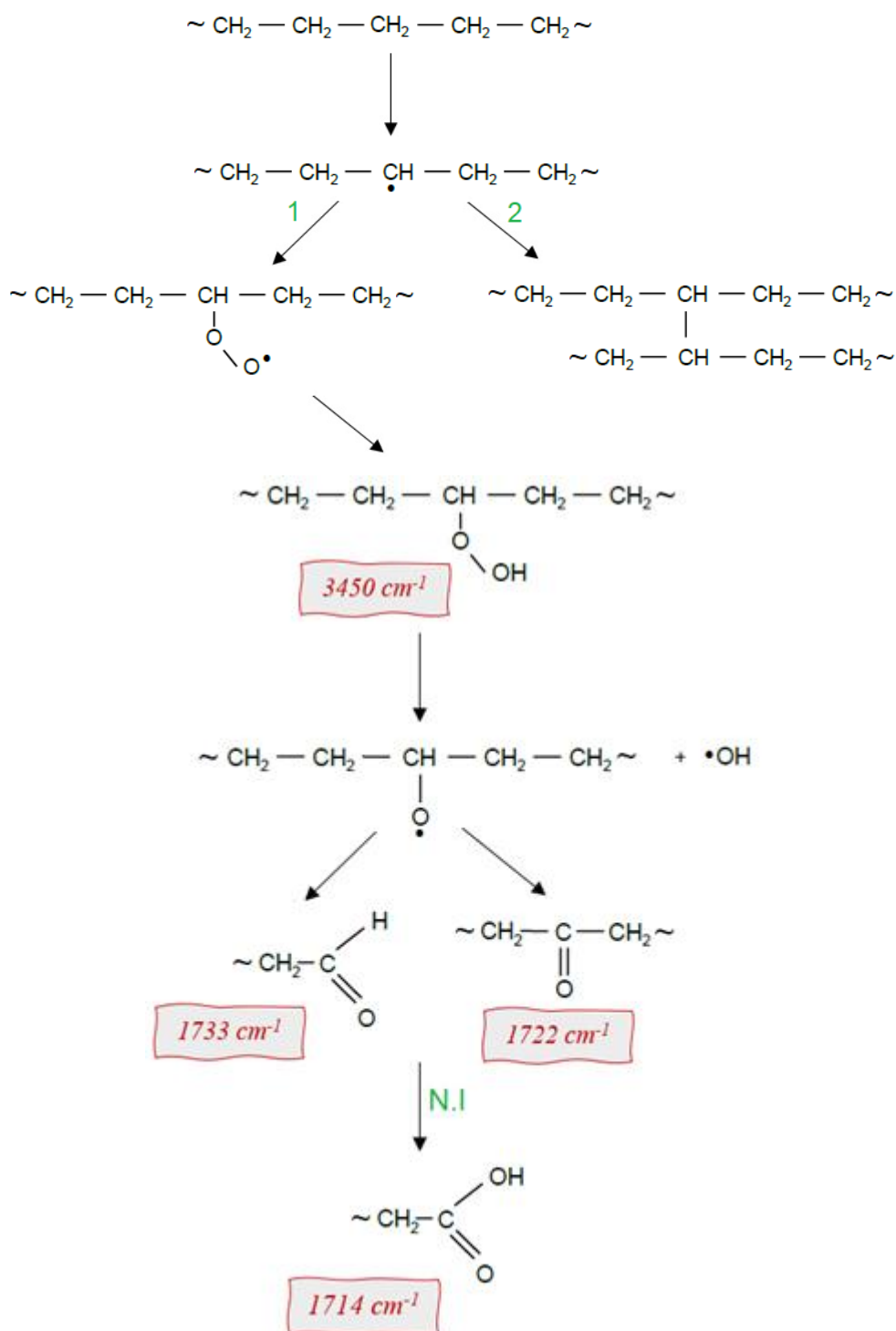


Figura 3. 8: Esquema simplificado das reações de fotodegradação do PEAD.

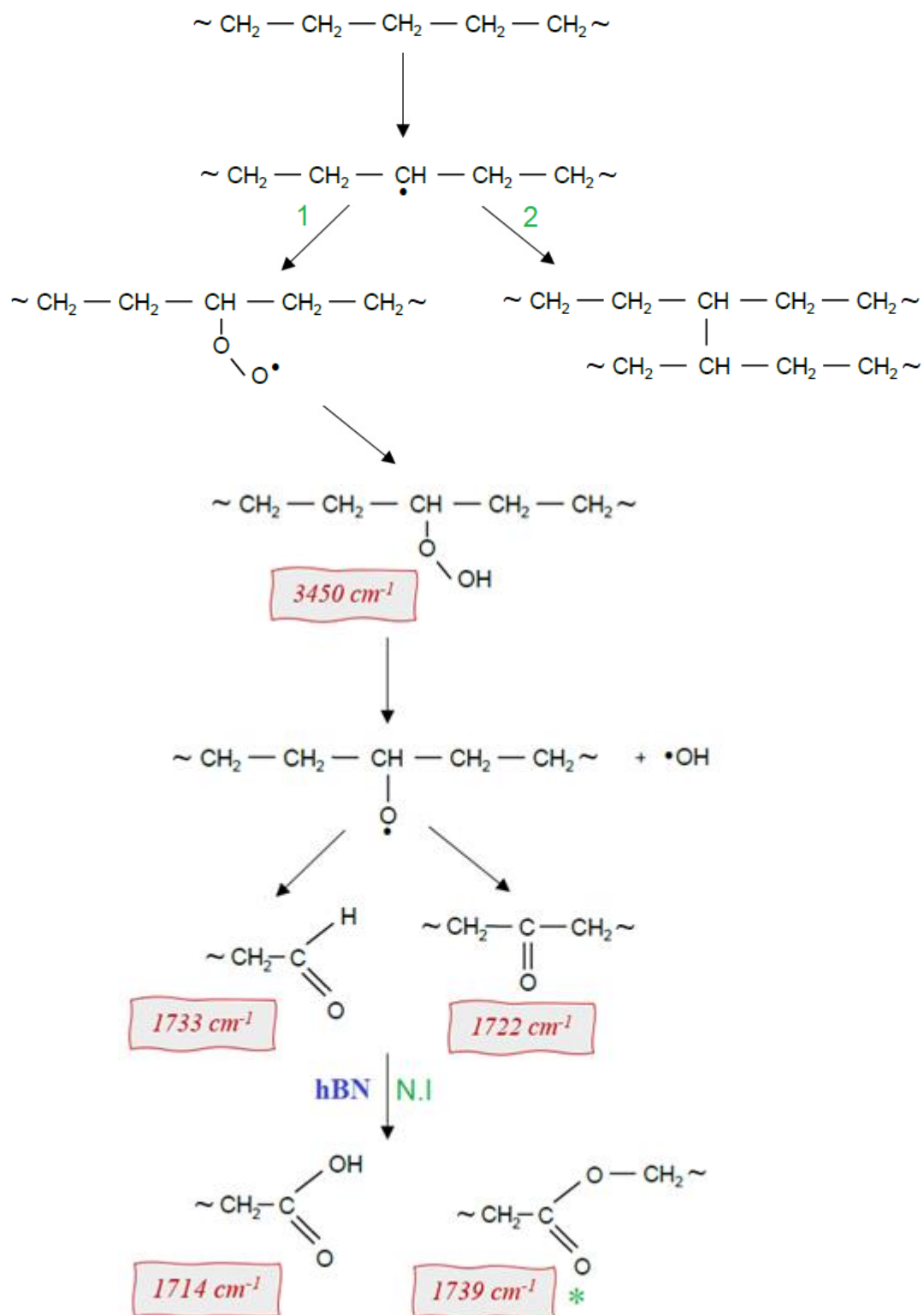


Figura 3. 9: Esquema simplificado das reações de fotodegradação dos nanocompósitos à base de PEAD/h-BN.

A Figura 3. 10 dispõe os espectros de infravermelho no intervalo entre 740-580 cm^{-1} , as composições com de teores 0,1; 0,3 e 0,5 % de h-BN apresentam bandas em torno de 800 cm^{-1} . Esta banda em 806 cm^{-1} também é observada em compósitos à base de epóxi com grafite [134] e, assim como observa-se nos compósitos PEAB/h-BN aumenta com o teor de carga adicionado.

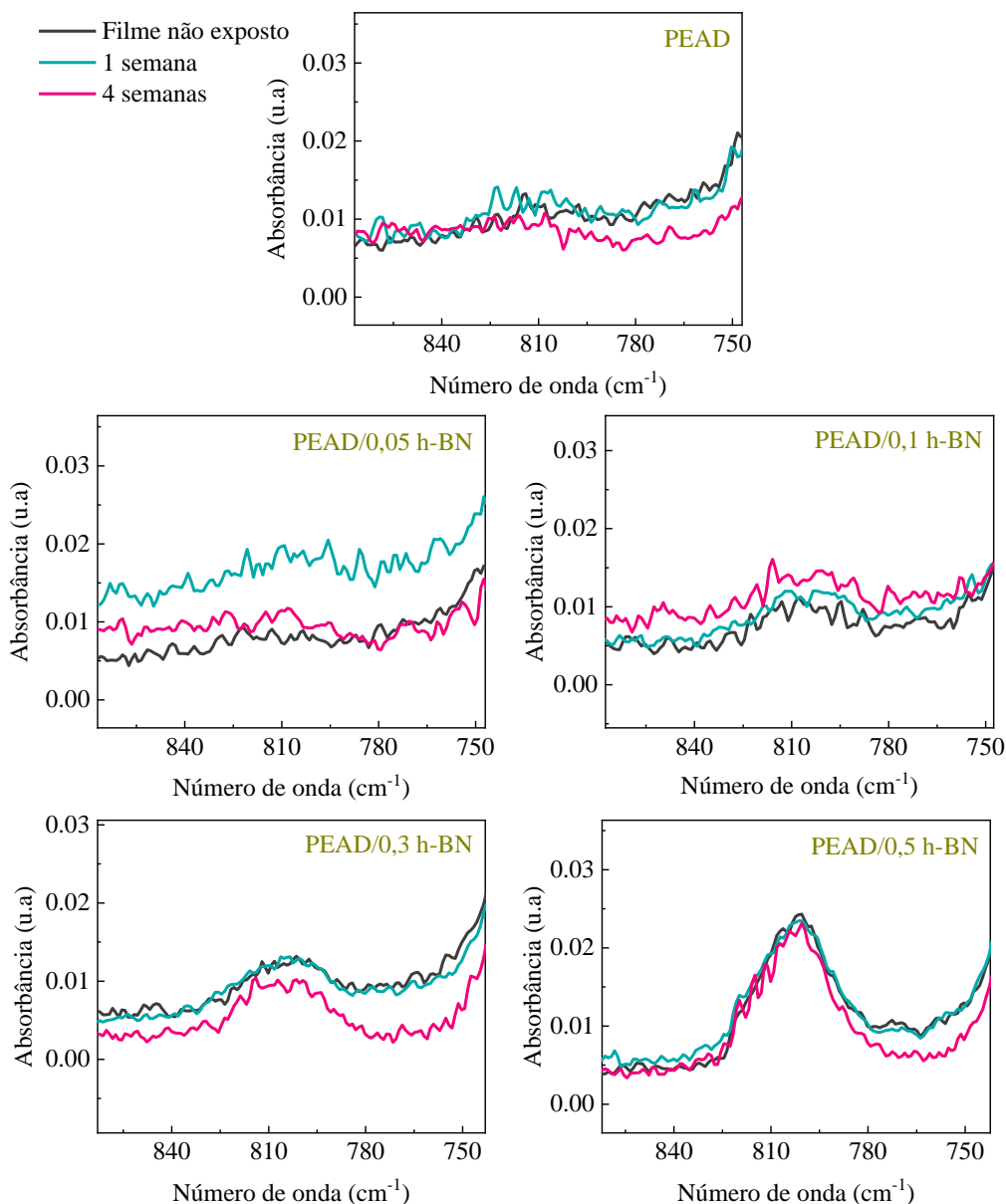


Figura 3. 10: Espectros de infravermelho para o PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN no intervalo entre 740-850 cm^{-1} para diferentes tempos de exposição.

Espectroscopia no UV-Vis

As curvas de absorção dos filmes de PEAD e nanocompósitos não envelhecidos estão dispostas na Figura 3. 11. Pode-se observar na região do ultravioleta bandas com absorção em 220 nm e 270 nm, para o PEAD puro, bem como as composições com h-BN, atribuídas à presença de grupos cromóforos resultantes da síntese da matriz polimérica e/ou do processamento [72]. De forma geral, as amostras não envelhecidas apresentam acréscimo de absorção como consequência do aumento da porcentagem de material bidimensional.

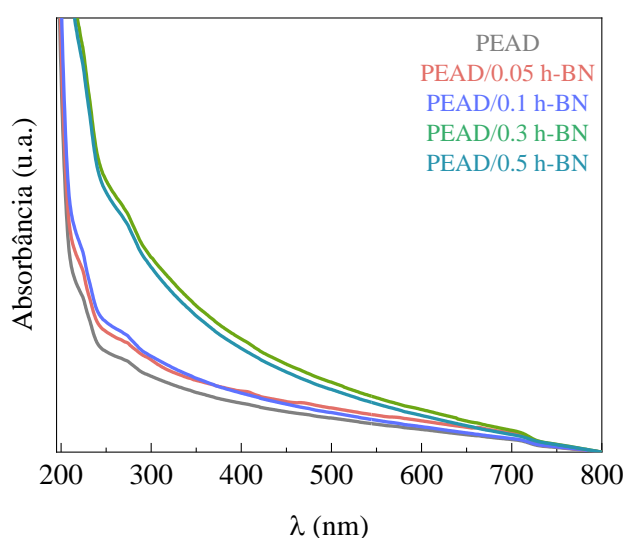


Figura 3. 11: Espectros de absorção na faixa do UV-visível para os filmes de PEAD e nanocompósitos à base de PEAD/h-BN não expostos à radiação UV

Os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de PEAD e nanocompósitos expostos à radiação durante 1 e 4 semanas estão dispostos na Figura 3. 12.

Para o PEAD puro nos períodos de exposição ao envelhecimento avaliados, 1 e 4 semanas, as bandas sofrem pequenas variações de intensidade, portanto similares ao filme não degradado. Já para os nanocompósitos essas variações são mais significativas. Tais observações corroboram os índices de degradação observados na técnica de FTIR.

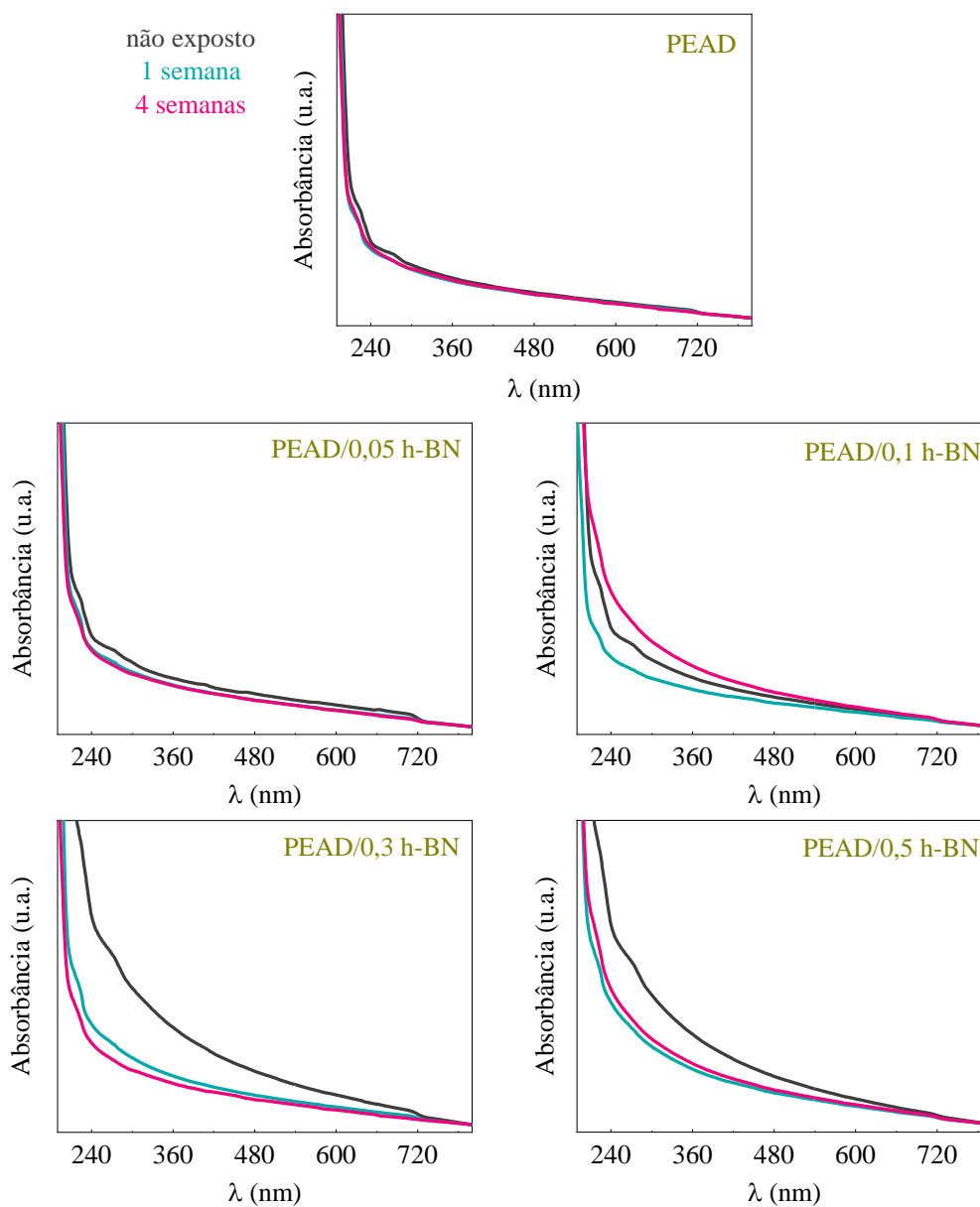


Figura 3. 12: Espectros de absorção na faixa do UV-visível para os nanocompósitos PEAD/h-BN sob diferentes períodos de degradação.

Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A partir das análises de DSC realizadas nos filmes finos, foi possível investigar as diversas propriedades térmicas dos sistemas de nanocompósitos expostos à radiação UV em diferentes tempos, assim como inferir a respeito do efeito da interação dos materiais 2D com a matriz polimérica. Os resultados de temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) dizem respeito à primeira rampa de aquecimento.

A Tabela 3. 2 apresenta as temperaturas de fusão (T_m) obtidas para os nanocompósitos. As análises foram realizadas nas amostras não envelhecidas e expostas à degradação durante os períodos de 1 e 4 semanas.

A pequena variação no comportamento de fusão dos filmes não expostos à radiação UV sugerem que a presença dos materiais bidimensionais não interfere na T_m . A presença do h-BN diminui cerca de 0,5 °C a T_m dos nanocompósitos, valor este dentro da margem de erro do equipamento.

Ao final de 4 semanas de envelhecimento acelerado pôde-se observar uma leve tendência de queda nos valores de T_m , indicando a ocorrência de cisão de cadeias na superfície do cristal.

Tabela 3. 2: Temperatura de fusão dos nanocompósitos à base de PEAD/h-BN em função do envelhecimento acelerado.

Composição	T_m (°C)		
	Material processado	Exposição (semanas)	
		1	4
PEAD	128,0	128,6	127,6
PEAD/ 0,05 h-BN	127,8	130,5	127,4
PEAD/ 0,1 h-BN	128,7	128,0	127,1
PEAD/ 0,3 h-BN	127,4	128,1	127,4
PEAD/ 0,5 h-BN	127,6	128,1	127,3

A Figura 3. 13 apresenta a fração cristalina estimada pela entalpia de fusão. Nota-se que o grau de cristalinidade aumenta com o progresso do envelhecimento acelerado. Acredita-se que a tendência de aumento na cristalinidade se deva ao fenômeno de quimicristalização. As cisões de cadeia, induzidas pela presença de h-BN, subtraem segmentos moleculares de regiões amorfas. Estes segmentos se reorganizam sobre cristais pré-existent, gerando novas estruturas cristalinas [130]. A consequência do fenômeno é o aumento da cristalinidade conforme período de exposição à radiação UV. Esse resultado corrobora os dados obtidos por FTIR, indicando que a presença do h-BN acelera o processo fotodegradativo do PEAD.

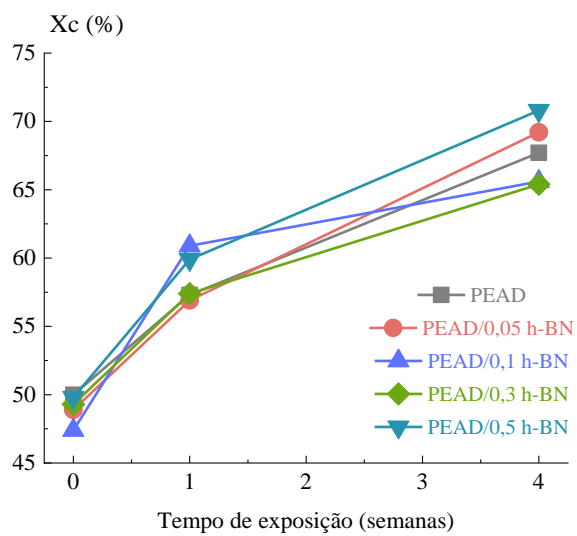


Figura 3. 13: Efeito do tempo de exposição à radiação UV no grau de cristalinidade (X_c).

3.4. Conclusões do capítulo

O objetivo deste capítulo foi avaliar a influência da presença e concentração de nitreto de boro hexagonal sobre a fotodegradação do polietileno de alta densidade, a fim de se obterem parâmetros para a identificação dos grupos oxigenados resultantes dos processos oxidativos. Desta forma, as principais conclusões deste capítulo são:

Os grupos insaturados vinil apresentam discreta tendência de aumento conforme o período de exposição ao envelhecimento evolui.

O ajuste matemático de deconvolução foi aplicado tanto na banda de carbonila para identificação dos grupos oxigenados, como na região do duplete 720/730 cm^{-1} para diferenciação da banda de referência do polietileno. A partir do ajuste foi possível identificar os picos característicos dos grupos cetona, aldeído, ácido carboxílico e éster.

A composição com 0,1% de nitreto de boro promoveu a elevação do índice de carbonila O acompanhamento da formação de grupos oxigenados por deconvolução das carbonilas indica a presença de perésteres ao término de 4 semanas de exposição ao envelhecimento acelerado.

As composições à base de nitreto de boro hexagonal se mostraram eficientes em acelerar os processos de degradação, promovendo acréscimo nos índices de carbonila. Conclui-se que o material atua como aditivo pró-degradante.

Conclusão geral

Este trabalho aborda a fotodegradação acelerada de diversos grupos amostrais, cujas variações incluem: matriz polimérica, material 2D, metodologias de mistura, períodos de exposição à radiação e concentração de carga. Sob condições de envelhecimento acelerado determinadas pela ASTM G154, os sistemas foram monitorados a partir das modificações químicas e estruturais dos nanocompósitos e, ao longo do processo fotodegradativo, foi possível compreender o efeito da adição destas cargas.

A ocorrência de grupos funcionais oxigenados foi definida por meio do ajuste matemático da banda de carbonilas obtida na análise de espectroscopia no infravermelho, em diferentes períodos de exposição ao envelhecimento acelerado. E, com base nestes resultados, os mecanismos pelos quais os produtos de oxidação são formados foram retomados.

Os capítulos foram organizados em função das matrizes poliméricas em decorrência da metodologia de mistura no estado sólido utilizada, o que reflete na concentração e dispersão de material 2D nas matrizes.

O dissulfeto de molibdênio apresenta atividade antioxidante ao retardar os processos de cisões de cadeia do poliestireno quando exposto à radiação UV. Em teores ultrabaixos as nanopartículas de MoS₂ não alteram os mecanismos de reação do PS, entretanto diminuem a taxa de degradação. O ajuste matemático dos espectros de FTIR mostraram que as maiores concentrações de MoS₂ apresentaram menor formação de grupos carbonila em função do tempo.

Os sistemas à base de polietileno de baixa densidade apresentaram comportamentos diversos a depender da carga. As composições com grafeno e a amostra de teor 0,3% de óxido de grafeno se mostraram eficientes em retardar as reações de oxidação. Nesse contexto os materiais bidimensionais atuam como bloqueador de radiações UV. Por outro lado, baixos teores de óxido de grafeno (0,05 e 0,1%) promovem as reações oxidativas e apontam a formação de lactonas, tal comportamento é

consequência da maior distribuição das nanopartículas. Estes sistemas amostrais permitem avaliar a evolução das carbonilas por subtração sucessiva dos estágios de envelhecimento e possibilita identificar o consumo de produtos intermediários ao longo do processo degradativo.

As composições à base de polietileno de alta densidade na presença de nitreto de boro hexagonal se mostraram eficientes em acelerar os processos de degradação, promovendo acréscimo nos índices de carbonila e atua como aditivo pró-degradante.

Referências

- [1] E. Pereira et al., “Atlas brasileiro de energia solar (Vol. 1).,” p. 80, 2006, [Online]. Available: <http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP3W34P/3PERDJE>
- [2] M. S. Rabello, “The properties and crystallization behaviour of photo-degraded polypropylene,” 1996. doi: 10.1090/cbms/056/03.
- [3] M.-A. De Paoli, “DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS,” 2008.
- [4] J. Coates, “Encyclopedia of Analytical Chemistry,” in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers, Ed., Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp. 1–23.
- [5] M. Gardette *et al.*, “Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content,” *Polym Degrad Stab*, vol. 98, no. 11, pp. 2383–2390, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.
- [6] M. C. A. Lellis, “Avaliação da cinética de degradação abiótica do polietileno de alta densidade, na presença e ausência de aditivo pró-degradante e estabilizantes.,” Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- [7] H. Kaczmarek, A. Kamińska, M. Świątek, and S. Sanyal, “Photoinitiated degradation of polystyrene in the presence of low-molecular organic compounds,” *Eur Polym J*, vol. 36, no. 6, pp. 1167–1173, 2000, doi: 10.1016/S0014-3057(99)00175-5.
- [8] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, and E. Battistel, “Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation,” *Polym Degrad Stab*, vol. 91, no. 11, pp. 2775–2785, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.024.
- [9] W. Yagoubi, A. Abdelhafidi, M. Sebaa, and S. F. Chabira, “Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra,” *Polym Test*, vol. 44, pp. 37–48, 2015, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.03.008.
- [10] M. Hamzah *et al.*, “Surface chemistry changes and microstructure evaluation of low density nanocluster polyethylene under natural weathering: A spectroscopic

- investigation,” in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, May 2018, pp. 1–14. doi: 10.1088/1742-6596/984/1/012010.
- [11] T. Zhang *et al.*, “Early-stage photodegradation of aromatic poly(urethane-urea) elastomers,” *Polym Degrad Stab*, vol. 157, pp. 181–198, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.09.020.
- [12] G. Botelho, A. Queirós, A. Machado, P. Frangiosa, and J. Ferreira, “Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification,” *Polym Degrad Stab*, vol. 86, no. 3, pp. 493–497, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.022.
- [13] P. Stroehriegl *et al.*, “Reconstructing the environmental degradation of polystyrene by accelerated weathering,” *Environ Sci Technol*, vol. 55, no. 12, pp. 7930–7938, Jun. 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c07718.
- [14] R. Yang, J. Yu, Y. Liu, and K. Wang, “Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation of high-density polyethylene,” *Polym Degrad Stab*, vol. 88, no. 2, pp. 333–340, 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.011.
- [15] R. Yang, Y. Liu, J. Yu, and K. Wang, “Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites,” *Polym Degrad Stab*, vol. 91, no. 8, pp. 1651–1657, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.12.013.
- [16] A. Okada and A. Usuki, “Twenty years of polymer-clay nanocomposites,” *Macromol Mater Eng*, vol. 291, no. 12, pp. 1449–1476, Dec. 2006, doi: 10.1002/mame.200600260.
- [17] C. F. P. Oliveira, D. J. Carastan, N. R. Demarquette, and G. J. M. Fechine, “Photooxidative behavior of polystyrene–montmorillonite nanocomposites,” *Polym Eng Sci*, vol. 48, pp. 1511–1517, 2008, doi: 10.1002/pen.
- [18] K. Müller *et al.*, “Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields,” *Nanomaterials*, vol. 7, no. 4, Apr. 2017, doi: 10.3390/nano7040074.
- [19] G. J. M. Fechine, M. S. Rabello, and R. M. Souto-Maior, “The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate),” *Polym Degrad Stab*, vol. 75, no. 1, pp. 153–159, 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00214-2.

- [20] M. Afshar, J. Morshedean, and S. Ahmadi, "Radiation attenuation capability and flow characteristics of HDPE composite loaded with W, MoS₂, and B₄C," *Polym Compos*, vol. 40, no. 1, pp. 149–158, Jan. 2017, doi: 10.1002/pc.24620.
- [21] R. Tejjido, L. Ruiz-Rubio, A. G. Echaide, J. L. Vilas-Vilela, S. Lanceros-Mendez, and Q. Zhang, "State of the art and current trends on layered inorganic-polymer nanocomposite coatings for anticorrosion and multi-functional applications," *Prog Org Coat*, vol. 163, pp. 1–22, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106684.
- [22] B. Tan and N. L. Thomas, "A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites," *J Memb Sci*, vol. 514, pp. 595–612, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.05.026.
- [23] O. C. Compton, S. Kim, C. Pierre, J. M. Torkelson, and S. T. Nguyen, "Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 42, pp. 4759–4763, Nov. 2010, doi: 10.1002/adma.201000960.
- [24] U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, M. Kumar, and A. Kumar, "A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications," *Superlattices Microstruct*, vol. 128, pp. 274–297, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.spmi.2019.02.005.
- [25] G. Li *et al.*, "Enhanced visible light photochemical activity and stability of MoS₂/Cu₂O nanocomposites by tunable heterojunction," *Mater Today Commun*, vol. 23, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.100933.
- [26] A. Sorrentino, C. Altavilla, M. Merola, A. Senatore, P. Ciambelli, and S. Iannace, "Nanosheets of MoS₂-oleylamine as hybrid filler for self-lubricating polymer composites: Thermal, tribological, and mechanical properties," *Polym Compos*, vol. 36, no. 6, pp. 1124–1134, Jun. 2015, doi: 10.1002/pc.23444.
- [27] J. Bai, J. Song, and J. Wei, "Tribological and mechanical properties of MoS₂ enhanced polyamide 12 for selective laser sintering," *J Mater Process Technol*, vol. 264, pp. 382–388, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.09.026.
- [28] J. Wang, M. Gu, B. Songhao, and S. Ge, "Investigation of the influence of MoS₂ filler on the tribological properties of carbon fiber reinforced nylon 1010 composites," *Wear*, vol. 255, no. 1–6, pp. 774–779, 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00268-0.
- [29] A. Horovistiz, S. Laranjeira, and J. P. Davim, "Influence of sliding velocity on the tribological behavior of PA66GF30 and PA66 + MoS₂: an analysis of morphology

- of sliding surface by digital image processing,” *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 11, pp. 5113–5131, Nov. 2018, doi: 10.1007/s00289-018-2314-1.
- [30] K. P. Furlan, J. D. B. de Mello, and A. N. Klein, “Self-lubricating composites containing MoS₂: A review,” *Tribol Int*, vol. 120, pp. 280–298, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.triboint.2017.12.033.
- [31] Z. Matusinovic, R. Shukla, E. Manias, C. G. Hogshead, and C. A. Wilkie, “Polystyrene/molybdenum disulfide and poly(methyl methacrylate)/molybdenum disulfide nanocomposites with enhanced thermal stability,” in *Polymer Degradation and Stability*, Dec. 2012, pp. 2481–2486. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.004.
- [32] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor,” *Phys Rev Lett*, vol. 105, no. 13, pp. 1–4, Sep. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.136805.
- [33] G. Colas, A. Saulot, E. Regis, and Y. Berthier, “Investigation of crystalline and amorphous MoS₂ based coatings: Towards developing new coatings for space applications,” *Wear*, vol. 330–331, pp. 448–460, May 2015, doi: 10.1016/j.wear.2015.01.011.
- [34] C. Gong *et al.*, “2D Nanomaterial Arrays for Electronics and Optoelectronics,” *Adv Funct Mater*, vol. 28, no. 16, Apr. 2018, doi: 10.1002/adfm.201706559.
- [35] S. R. Akshatha, S. Sreenivasa, L. Parashuram, M. S. Raghu, K. Y. Kumar, and T. M. C. Rao, “Visible-Light-Induced Photochemical Hydrogen Evolution and Degradation of Crystal Violet Dye by Interwoven Layered MoS₂/Wurtzite ZnS Heterostructure Photocatalyst,” *Chemistry Select*, vol. 5, no. 23, pp. 6918–6926, Jun. 2020, doi: 10.1002/slct.202001914.
- [36] B. Huo *et al.*, “High efficiently piezocatalysis degradation of tetracycline by few-layered MoS₂/GDY: Mechanism and toxicity evaluation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 436, May 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135173.
- [37] D. Ghim, P. I. Chou, S. H. Chae, and Y. S. Jun, “Effects of MoS₂ layer thickness on its photochemically driven oxidative dissolution,” *Environ Sci Technol*, vol. 55, no. 20, pp. 13759–13769, Oct. 2021, doi: 10.1021/acs.est.1c02363.
- [38] D. Ghim, P. I. Chou, S. H. Chae, and Y. S. Jun, “Effects of MoS₂ Layer Thickness on Its Photochemically Driven Oxidative Dissolution,” *Environ Sci Technol*, vol. 55, no. 20, pp. 13759–13769, Oct. 2021, doi: 10.1021/acs.est.1c02363.

- [39] N. Shao, J. Wang, D. Wang, and P. Corvini, "Preparation of three-dimensional Ag₃PO₄/TiO₂@MoS₂ for enhanced visible-light photocatalytic activity and anti-photocorrosion," *Appl Catal B*, vol. 203, pp. 964–978, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.11.008.
- [40] Y. Chen, G. Tian, Y. Shi, Y. Xiao, and H. Fu, "Hierarchical MoS₂/Bi₂MoO₆ composites with synergistic effect for enhanced visible photocatalytic activity," *Appl Catal B*, vol. 164, pp. 40–47, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.08.036.
- [41] T. T. T. Phan *et al.*, "Hydrothermal Synthesis of MoS₂/rGO Heterostructures for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B under Visible Light," *J Nanomater*, vol. 2021, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1155/2021/9941202.
- [42] H. Zhou *et al.*, "Recent advances in molybdenum disulfide-based advanced oxidation processes," *Environmental Functional Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 1–9, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.efmat.2022.04.001.
- [43] K. Zhu *et al.*, "Long-term phototransformation of microplastics under simulated sunlight irradiation in aquatic environments: Roles of reactive oxygen species," *Water Res*, vol. 173, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115564.
- [44] G. Grause, M. F. Chien, and C. Inoue, "Changes during the weathering of polyolefins," *Polym Degrad Stab*, vol. 181, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109364.
- [45] S. Garg, A. L. Rose, and T. D. Waite, "Photochemical production of superoxide and hydrogen peroxide from natural organic matter," *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 75, no. 15, pp. 4310–4320, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.gca.2011.05.014.
- [46] W. H. Koppenol, "The Haber-Weiss cycle - 70 years later," *Redox Report*, vol. 6, no. 4, pp. 229–234, 2001. doi: 10.1179/135100001101536373.
- [47] Y. Yu, L. Lu, Q. Yang, A. Zupanic, Q. Xu, and L. Jiang, "Using MoS₂ nanomaterials to generate or remove reactive oxygen species: A review," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 4, no. 8, pp. 7523–7537, Aug. 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c00751.
- [48] T. Chen *et al.*, "Nanozymatic Antioxidant System Based on MoS₂ Nanosheets," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 15, pp. 12453–12462, Apr. 2018, doi: 10.1021/acsaami.8b01245.
- [49] L. Li, Q. Han, L. Wang, B. Liu, K. Wang, and Z. Wang, "Dual roles of MoS₂ nanosheets in advanced oxidation Processes: Activating permonosulfate and

- quenching radicals,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 440, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135866.
- [50] Z. Wang and B. Mi, “Environmental applications of 2D molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets,” *Environ Sci Technol*, vol. 51, no. 15, pp. 8229–8244, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b01466.
- [51] J. Long, S. Li, J. Liang, Z. Wang, and B. Liang, “Preparation and characterization of graphene oxide and its application as a reinforcement in polypropylene composites,” *Polym Compos*, vol. 40, no. 2, pp. 723–729, Feb. 2019, doi: 10.1002/pc.24724.
- [52] B. M. Yoo, H. J. Shin, H. W. Yoon, and H. B. Park, “Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers,” *J Appl Polym Sci*, vol. 131, no. 1, Jan. 2014, doi: 10.1002/app.39628.
- [53] S. D. F. Mihindukulasuriya and L. T. Lim, “Nanotechnology development in food packaging: A review,” *Trends Food Sci Technol*, vol. 40, no. 2, pp. 149–167, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.tifs.2014.09.009.
- [54] J. A. Quezada Renteria, C. Ruiz-Garcia, T. Sauvage, L. F. Chazaro-Ruiz, J. R. Rangel-Mendez, and C. O. Ania, “Photochemical and electrochemical reduction of graphene oxide thin films: Tuning the nature of surface defects,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 36, pp. 20732–20743, Sep. 2020, doi: 10.1039/d0cp02053b.
- [55] W. C. Hou *et al.*, “Photochemical transformation of graphene oxide in sunlight,” *Environ Sci Technol*, vol. 49, no. 6, pp. 3435–3443, Mar. 2015, doi: 10.1021/es5047155.
- [56] Y. H. Yu, Y. Y. Lin, C. H. Lin, C. C. Chan, and Y. C. Huang, “High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties,” *Polym Chem*, vol. 5, no. 2, pp. 535–550, Jan. 2014, doi: 10.1039/c3py00825h.
- [57] T. Ojeda *et al.*, “Degradability of linear polyolefins under natural weathering,” *Polym Degrad Stab*, vol. 96, no. 4, pp. 703–707, 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.004.
- [58] N. Q. S. Amorim, “Fotodegradação e fotoestabilização de nanocompósitos a base de polipropileno e óxido de grafeno,” Dissertação de mestrado, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2021.

- [59] Y. D. C. de Oliveira, L. G. Amurin, F. C. F. Valim, G. J. M. Fechine, and R. J. E. Andrade, “The role of physical structure and morphology on the photodegradation behaviour of polypropylene-graphene oxide nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 176, pp. 146–158, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.05.029.
- [60] C. Ji *et al.*, “Thermal conductivity enhancement of CNT/MoS₂/graphene–epoxy nanocomposites based on structural synergistic effects and interpenetrating network,” *Compos B Eng*, vol. 163, pp. 363–370, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.11.005.
- [61] G. M. Pinto, J. M. O. Cremonuzzi, H. Ribeiro, R. J. E. Andrade, N. R. Demarquette, and G. J. M. Fechine, “From two-dimensional materials to polymer nanocomposites with emerging multifunctional applications: A critical review,” *Polym Compos*, vol. 44, pp. 1438–1470, Mar. 2023, doi: 10.1002/pc.27213.
- [62] Y. Tian *et al.*, “Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride,” *Nature*, vol. 493, no. 7432, pp. 385–388, Jan. 2013, doi: 10.1038/nature11728.
- [63] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, “Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: Emerging properties and applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 14. Royal Society of Chemistry, pp. 3989–4012, Jul. 21, 2016. doi: 10.1039/c5cs00869g.
- [64] M. Bragaglia *et al.*, “A comparison of thermally conductive polyamide 6-boron nitride composites produced via additive layer manufacturing and compression molding,” *Polym Compos*, vol. 42, no. 6, pp. 2751–2765, Jun. 2021, doi: 10.1002/pc.26010.
- [65] L. H. Li, J. Cervenka, K. Watanabe, T. Taniguchi, and Y. Chen, “Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1457–1462, Feb. 2014, doi: 10.1021/nn500059s.
- [66] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal,” *Nat Mater*, vol. 3, no. 6, pp. 404–409, 2004, doi: 10.1038/nmat1134.
- [67] C. R. Dean *et al.*, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nat Nanotechnol*, vol. 5, no. 10, pp. 722–726, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.172.
- [68] C. Pan, K. Kou, Q. Jia, Y. Zhang, G. Wu, and T. Ji, “Improved thermal conductivity and dielectric properties of hBN/PTFE composites via surface treatment by silane coupling agent,” *Compos B Eng*, vol. 111, pp. 83–90, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.11.050.

- [69] W. Meng, Y. Huang, Y. Fu, Z. Wang, and C. Zhi, "Polymer composites of boron nitride nanotubes and nanosheets," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 47. Royal Society of Chemistry, pp. 10049–10061, Dec. 21, 2014. doi: 10.1039/c4tc01998a.
- [70] X. Wang *et al.*, "Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties," 2012. [Online]. Available: <http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/662>
- [71] A. Bisht, V. Kumar, P. C. Maity, I. Lahiri, and D. Lahiri, "Strong and transparent PMMA sheet reinforced with amine functionalized BN nanoflakes for UV-shielding application," *Compos B Eng*, vol. 176, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107274.
- [72] C. D. Kalupgian, "Fotodegradação e fotoestabilização de filmes de nanocompósitos de PEAD/h-BN," Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2022.
- [73] C. L. C. Rodriguez, "Dissulfeto de molibdênio (MoS₂) bidimensional como carga para matrizes poliméricas," Tese de doutorado, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2020.
- [74] G. S. Medeiros, "Nanocompósitos a base de polietileno de baixa densidade utilizando óxido de grafeno e grafeno como cargas," Dissertação de mestrado, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2019.
- [75] Michelle Cristina Corrêa Dos Santos, "Nanocompósitos de polietileno de alta densidade/nitreto de boro hexagonal para aplicações em embalagens," Dissertação de mestrado, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2019.
- [76] P. A. R. Muñoz *et al.*, "Novel improvement in processing of polymer nanocomposite based on 2D materials as fillers," *Express Polym Lett*, vol. 12, no. 10, pp. 930–945, 2018, doi: 10.3144/expresspolymlett.2018.79.
- [77] E. Yousif and R. Haddad, "Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review," *Springerplus*, vol. 398, no. 2, pp. 1–32, 2013, doi: 10.1186/2193-1801-2-398.
- [78] E. Syranidou *et al.*, "Biodegradation of weathered polystyrene films in seawater microcosms," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-18366-y.

- [79] A. Fairbrother *et al.*, “Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene,” *Polym Degrad Stab*, vol. 165, pp. 153–160, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.002.
- [80] C. A. C. Coaquira, “Nível de degradação termomecânica e coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros,” Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- [81] D. I. Bower, *An introduction to polymer physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [82] Y. H. Yu, Y. Y. Lin, C. H. Lin, C. C. Chan, and Y. C. Huang, “High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties,” *Polym Chem*, vol. 5, no. 2, pp. 535–550, Jan. 2014, doi: 10.1039/c3py00825h.
- [83] A. Kausar, “Technical viewpoint on polystyrene/graphene nanocomposite,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 35, no. 10, pp. 1757–1771, Oct. 2022, doi: 10.1177/0892705720907653.
- [84] D. Lal Sathinilayam, S. J. T. R. C., and A. KJ, “Accelerated Photodegradation of Solid Phase Polystyrene by Nano TiO₂-Graphene Oxide Composite under Ultraviolet radiation,” *Polym Degrad Stab*, vol. 184, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109476.
- [85] Y. Chen, Y. Wang, H. Bin Zhang, X. Li, C. X. Gui, and Z. Z. Yu, “Enhanced electromagnetic interference shielding efficiency of polystyrene/graphene composites with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles,” *Carbon N Y*, vol. 82, no. C, pp. 67–76, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.10.031.
- [86] G. M. Pinto, G. C. Silva, C. Santillo, M. Lavorgna, J. M. Maia, and G. J. M. Fechine, “Crystallization kinetics, structure, and rheological behavior of poly(ethylene terephthalate)/multilayer graphene oxide nanocomposites,” *Polym Eng Sci*, no. August, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1002/pen.25516.
- [87] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, “Liquid exfoliation of layered materials,” *Science (1979)*, vol. 340, no. 6139, p. 1226419, Feb. 2013, doi: 10.1126/science.1226419.
- [88] J. N. Coleman *et al.*, “Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials,” *Science (1979)*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, Feb. 2011, doi: 10.1126/science.1194975.

- [89] C. L. C. Rodriguez, P. A. R. Muñoz, K. Z. Donato, L. Seixas, R. K. Donato, and G. J. M. Fechine, "Understanding the unorthodox stabilization of liquid phase exfoliated molybdenum disulfide (MoS₂) in water medium," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 3, pp. 1457–1465, 2020, doi: 10.1039/c9cp06422b.
- [90] E. H. C. Ferreira, "Blendas e nanocompósitos poliméricos de alto desempenho mecânico formados por polietilenos de alta massa molar e óxido de grafeno," Tese de doutorado, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2021.
- [91] C. L. C. Rodriguez, M. A. B. S. Nunes, P. S. Garcia, and G. J. M. Fechine, "Molybdenum disulfide as a filler for a polymeric matrix at an ultralow content: Polystyrene case," *Polym Test*, vol. 93, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106882.
- [92] J.-L. Gardette, B. Mailhot, and J. Lemaire, "Photooxidation mechanisms of styrenic polymers," *Polym Degrad Stab*, vol. 48, pp. 457–470, 1995.
- [93] R. F. Cozzens, W. B. Moniz, and R. B. Fox, "Electron spin resonance study of the photolysis of polystyrene and poly(α -Methylstyrene)," *J Chem Phys*, vol. 48, no. 2, pp. 581–585, 1968, doi: 10.1063/1.1668687.
- [94] Jan. F. Rabek, *Polymer Photodegradation*, 1st ed. London: Chapman & Hall 1995, 1995. doi: 10.1007/978-94-011-1274-1.
- [95] M. D. Millan, J. Locklin, T. Fulghum, A. Baba, and R. C. Advincula, "Polymer thin film photodegradation and photochemical crosslinking: FT-IR imaging, evanescent waveguide spectroscopy, and QCM investigations," *Polymer (Guildf)*, vol. 46, pp. 5556–5568, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.050.
- [96] H. Kaczmarek, A. Kamińska, and A. van Herk, "Photooxidative degradation of poly(alkyl methacrylate)s," *European Polymer Journal*, vol. 36, pp. 767–777, 2000.
- [97] B. Jaleh, M. S. Madad, M. Farshchi Tabrizi, S. Habibi, R. Golbedaghi, and M. R. Keymanesh, "UV-Degradation effect on optical and surface properties of polystyrene-TiO₂ nanocomposite Film," *Journal of the Iranian chemical society*, vol. 8, pp. 161–168, 2011.
- [98] H. Kaczmarek, A. Kamińska, M. Świątek, and S. Sanyal, "Photoinitiated degradation of polystyrene in the presence of low-molecular organic compounds," *Eur Polym J*, vol. 36, pp. 1167–1173, 2000.

- [99] K. E. Al Ani and A. E. Ramadhan, "Kinetic Study of the Effect of Plasticization on Photodegradation of Polystyrene Solid Films," *Materials Sciences and Applications*, vol. 06, no. 07, pp. 617–633, 2015, doi: 10.4236/msa.2015.67064.
- [100] D. V. Trinh, R. C. Linton, J. A. Vaughn, M. M. Finckenor, and M. R. Van De Mark, "Solar simulation photodegradation of polystyrene: Phthalocyanine pigments as inhibitor of the photodegradation process," *Polym Degrad Stab*, vol. 46, pp. 325–331, 1994.
- [101] M. E. Martínez-Pardo, J. Cardoso, H. V. Vázquez, and M. Aguilar, "Characterization of MeV proton irradiated PS and LDPE thin films," *Nuclear instruments and methods in physics research B*, vol. 87, pp. 325–340, 1998.
- [102] J. H. H. B. Attili, "Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An Important Analytical Technique in Chemistry," *Collin College, Department of Chemistry*, no. 2, pp. 1–6, 2010.
- [103] H. Kaczmarek, A. Felczak, and A. Szalla, "Studies of photochemical transformations in polystyrene and styrene-maleic anhydride copolymer," *Polym Degrad Stab*, vol. 93, no. 7, pp. 1259–1266, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.04.011.
- [104] J. Pilař, D. Micháľková, I. Šeděňková, J. Pflieger, and J. Pospíšil, "NOR and nitroxide-based HAS in accelerated photooxidation of carbon-chain polymers; Comparison with secondary HAS: An ESRI and ATR FTIR study," *Polym Degrad Stab*, vol. 96, no. 5, pp. 847–862, May 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.004.
- [105] M. S. Rabello, "The properties and crystallization behaviour of photo-degraded polypropylene," University of Newcastle, Newcastle upon Tyne, Reino Unido, 1996.
- [106] M. D. Millan, J. Locklin, T. Fulghum, A. Baba, and R. C. Advincula, "Polymer thin film photodegradation and photochemical crosslinking: FT-IR imaging, evanescent waveguide spectroscopy, and QCM investigations," *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 15, pp. 5556–5568, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.050.
- [107] L. Tian *et al.*, "A carbon-14 radiotracer-based study on the phototransformation of polystyrene nanoplastics in water: Versus in air," *Environ Sci Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 2907–2917, 2019, doi: 10.1039/c9en00662a.
- [108] R. Yang, P. A. Christensen, T. A. Egerton, and J. R. White, "Degradation products formed during UV exposure of polyethylene-ZnO nano-composites," *Polym*

- Degrad Stab*, vol. 95, no. 9, pp. 1533–1541, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.010.
- [109] Z. S. Fodor, M. Iring, F. Tudos, and T. Kelen, “Determination of Carbonyl-Containing Functional Groups in Oxidized Polyethylene,” *Journal of Polymer Science*, vol. 22, pp. 2539–2550, 1984.
- [110] X. Yang and X. Ding, “Prediction of outdoor weathering performance of polypropylene filaments by accelerated weathering tests,” *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 24, no. 2, pp. 103–109, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.geotexmem.2005.11.002.
- [111] L. Guadagno, C. Naddeo, M. Raimondo, G. Gorrasi, and V. Vittoria, “Effect of carbon nanotubes on the photo-oxidative durability of syndiotactic polypropylene,” *Polym Degrad Stab*, vol. 95, no. 9, pp. 1614–1626, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.030.
- [112] A. L. Angulo, C. L. C. Rodriguez, and G. J. M. Fechine, “Photooxidative Behavior of Polystyrene Nanocomposites Filled with Two-Dimensional Molybdenum Disulfide,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 9, May 2023, doi: 10.3390/polym15092099.
- [113] H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, “Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 11, pp. 3441–3450, Jun. 2010, doi: 10.1021/cm100477v.
- [114] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” 1958. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [115] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “Graphene-based polymer nanocomposites,” *Polymer*, vol. 52, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 5–25, Jan. 07, 2011. doi: 10.1016/j.polymer.2010.11.042.
- [116] J. Ma *et al.*, “Poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites prepared by: In situ polymerization with enhanced mechanical properties and water vapor barrier properties,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 55, pp. 49448–49458, 2016, doi: 10.1039/c6ra08760d.
- [117] Z. Liu, S. Chen, and J. Zhang, “Photodegradation of ethylene-octene copolymers with different octene contents,” *Polym Degrad Stab*, vol. 96, no. 11, pp. 1961–1972, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.08.009.

- [118] F. Gugumus, “Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 3. Various reactions in polyethylene and polypropylene,” *Polym Degrad Stab*, vol. 77, pp. 147–155, 2002, [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/polydegstab
- [119] A. Torikai, H. Shirakawa, S. Nagaya, and K. Fueki, “Photodegradation of Polyethylene: Factors Affecting Photostability,” *J Appl Polym Sci*, vol. 40, pp. 1637–1646, 1990.
- [120] A. Demchenko, “Excitons in Carbonic Nanostructures,” *C — Journal of Carbon Research*, vol. 5, no. 4, p. 71, Nov. 2019, doi: 10.3390/c5040071.
- [121] L. Li, G. Wu, G. Yang, J. Peng, J. Zhao, and J. J. Zhu, “Focusing on luminescent graphene quantum dots: Current status and future perspectives,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 10, pp. 4015–4039, May 2013, doi: 10.1039/c3nr33849e.
- [122] F. T. Johra, J. W. Lee, and W. G. Jung, “Facile and safe graphene preparation on solution based platform,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 5, pp. 2883–2887, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.11.022.
- [123] L. Shahriary and A. A. Athawale, “Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach,” *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, vol. 02, no. 01, 2014.
- [124] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, “Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets,” *Nat Nanotechnol*, vol. 3, no. 2, pp. 101–105, Feb. 2008, doi: 10.1038/nnano.2007.451.
- [125] X. Pan, L. Shen, A. P. H. J. Schenning, and C. W. M. Bastiaansen, “Transparent, High-Thermal-Conductivity Ultradrawn Polyethylene/Graphene Nanocomposite Films,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 40, Oct. 2019, doi: 10.1002/adma.201904348.
- [126] K. Z. Donato *et al.*, “Graphene oxide classification and standardization,” *Sci Rep*, vol. 13, no. 1, p. 6064, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-33350-5.
- [127] M. A. Ahmad, S. Aslam, F. Mustafa, and U. Arshad, “Synergistic antibacterial activity of surfactant free Ag–GO nanocomposites,” *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-020-80013-w.
- [128] M. S. Rabello and J. R. White, “Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo,” *Polímeros: Ciência e tecnologia*, pp. 47–57, 1997.
- [129] Y. D. C. de Oliveira, “Estudo da influência dos procedimentos de síntese de óxido de grafeno e do processamento na obtenção de nanocompósitos de polipropileno,” *Dissertação de mestrado, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2019.*

- [130] M. S. Rabello and J. R. White, "Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene - I. Chemi-crystallization," *Polymer (Guildf)*, vol. 38, no. 26, pp. 6379–6387, 1997.
- [131] M. Tayebi, A. Ramazani S.A, M. T. Hamed Mosavian, and A. Tayyebi, "LDPE/EVA/graphene nanocomposites with enhanced mechanical and gas permeability properties," *Polym Adv Technol*, vol. 26, no. 9, pp. 1083–1090, Sep. 2015, doi: 10.1002/pat.3537.
- [132] G. J. M. Fechine, "Fotodegradação de termoplásticos semi-cristalinos," Campina Grande - Paraíba, Sep. 1998.
- [133] L. A. Pinheiro, M. A. Chinelatto, and S. V. Canevarolo, "Evaluation of Philips and Ziegler-Natta high-density polyethylene degradation during processing in an internal mixer using the chain scission and branching distribution function analysis," *Polym Degrad Stab*, vol. 91, no. 10, pp. 2324–2332, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.005.
- [134] A. Lavoratti, A. J. Zattera, and S. C. Amico, "Mechanical and dynamic-mechanical properties of silane-treated graphite nanoplatelet/epoxy composites," *J Appl Polym Sci*, vol. 135, no. 45, Dec. 2018, doi: 10.1002/app.46724.