

Artigo

Fotodegradação de Polímeros Acompanhada por Infravermelho: Um Tutorial

Mena, R. L.; Cacuro, T. A.; Freitas, A. S. M.; Rangel, E. C.; Waldman, W. R.

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (4), 959-968. Data de publicação na Web: 7 de Julho de 2020

<http://rvq.s bq.org.br>

Polymer Photodegradation Followed by Infrared: A Tutorial

Abstract: Since the first scientific study published by August Wilhelm Hofmann at 1861, where he found the role of oxygen in the degradation of weathered materials, a lot of progress has been made regarding the understanding of the mechanisms that lead to the polymer degradation. In this work, it was proposed a protocol to study the photochemical degradation of polymers using as probes the absorption of hydroxyl, carbonyl, and vinyl, as followed by the infrared spectroscopy. As a result, it is possible to assess the evolution of the chemical groups associated with the polymer degradation comparing the absorption as a function of degradation time, for films with the same thickness, or comparing the absorption of the chemical groups associated with the polymer degradation related to a reference band, for polymer or pieces with different thicknesses. We discuss also the general mechanism of photodegradation for polyolefins; the difference between using the area of the band vs the intensity of the peak; and the construction of a lab-made ageing chamber, and the role of each part.


Keywords: Polypropylene; photochemical degradation; carbonyl index; oxidation; radical reactions.

Resumo

Desde o primeiro estudo científico publicado por August Wilhelm Hofmann em 1861, onde ele descobriu o papel do oxigênio na degradação de materiais expostos a intempéries, muito se evoluiu no entendimento dos mecanismos que levam à degradação dos polímeros. Neste trabalho, foi proposto um protocolo para estudar a degradação fotoquímica de polímeros, utilizando como sondas a absorção de hidroxila, carbonila e vinil, seguida pela análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Como resultado, é possível avaliar a evolução dos grupos químicos associados à fotodegradação do polímero de duas formas: comparando a absorção em função do tempo de degradação, para filmes com a mesma espessura; ou ainda comparando a absorção dos grupos químicos associados à degradação do polímero, relacionados a uma banda de referência, para polímeros ou peças com diferentes espessuras. Discutimos também o mecanismo geral de degradação para poliolefinas; a diferença entre usar a área da banda ou a intensidade da banda; a confecção de uma câmara de envelhecimento em laboratório e o papel de cada etapa do procedimento proposto.

Palavras-chave: Polipropileno; degradação fotoquímica; índice de carbonila; oxidação; reações radicalares.

* Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Rodovia João Leme dos Santos (SP-264), Km 110, s/n, CEP 18052-780, Itinga, Sorocaba-SP, Brasil.

 walter.waldman@gmail.com
DOI: [10.21577/1984-6835.20200077](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200077)

Fotodegradação de Polímeros Acompanhada por Infravermelho: Um Tutorial

Rodrigo L. Mena,^a Thiago A. Cacuro,^a  Amanda S. M. de Freitas,^a Elidiane C. Rangel,^b Walter R. Waldman^a 

^a Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Rodovia João Leme dos Santos (SP-264), Km 110, s/n, CEP 18052-780, Itinga, Sorocaba-SP, Brasil.

^b Universidade Estadual Paulista, Av. Três de Março 511, CEP 18087-180, Aparecidinha, Sorocaba-SP, Brasil.

*walter.waldman@gmail.com

Recebido em 17 de Dezembro de 2019. Aceito para publicação em 10 de Junho de 2020.

1. Introdução

- 1.1. Tipos de degradação
- 1.2. Fotodegradação de polímeros
- 1.3. Estudo da fotodegradação de materiais poliméricos
- 1.4. Conceitos importantes
- 1.5. Espectroscopia na região do Infravermelho

2. Parte Experimental

- 2.1. Câmara de fotodegradação
- 2.2. Preparo das amostras
- 2.3. Exposição à luz UV
- 2.4. Caracterização das amostras

3. Resultados e Discussões

- 3.1. Estratégias para o acompanhamento da evolução da banda de interesse
- 3.2. Estratégias para análise das bandas de interesse

4. Conclusão

1. Introdução

1.1. Tipos de degradação

Na literatura, a degradação polimérica é dividida em algumas categorias de acordo com os tipos de fatores externos mais presentes durante o processo, dentre eles: fotodegradação (iniciada principalmente por radiação luminosa), degradação termo oxidativa (iniciada por calor em presença de oxigênio), degradação termomecânica (iniciada

por calor sob cisalhamento) ou degradação térmica (iniciada por calor em atmosfera inerte), entre outros. Dificilmente esses processos acontecem isoladamente, sendo comum a soma de fatores externos na degradação de um material polimérico.

1.2. Fotodegradação de polímeros

Em 1861, Hoffman encontrou o papel do oxigênio na degradação de borracha guttapercha exposta a intempéries¹ e em 1917 foi encontrada a influência da luz na degradação de polímeros,

expondo soluções de borracha natural à radiação UV². Um resumo dos processos já consolidados relacionados à fotodegradação de poliolefinas pode ser encontrado na Figura 1, onde P• é um radical, POO• é um radical peróxido, POOH é um radical hidroperóxido, PO• é um radical alcóxi, •OH é um radical hidróxi e PH é um material macromolecular.

O processo de fotodegradação dos polímeros se dá em etapas, cujas equações estão apresentadas na Figura 2. A fotodegradação se inicia pela absorção de radiação luminosa por grupos cromóforos e formação de um radical (A), seguido de reação entre o radical e o oxigênio do ar difundido pelo polímero (B). Este processo, portanto, é dependente da quantidade de oxigênio que permeia a superfície, além da quantidade e natureza da energia luminosa incidindo no

material. Após a reação do oxigênio com o radical, ocorre a reação de formação do hidroperóxido (C) e a posterior cisão homolítica em radicais alcóxi e hidróxi (D).

As poliolefinas, como polipropileno (PP), Figura 3, e polietileno (PE), que são saturadas e não possuem grupos funcionais intrínsecos à sua estrutura química, que absorvam radiação UV, em teoria seriam imunes à fotodegradação. Entretanto, é importante considerar que a estrutura de qualquer polímero tem defeitos de síntese e modificações causadas por degradação devido a processamentos, que geram estruturas como grupos carbonila e insaturações. Estes grupos podem absorver radiação UV e acelerar as reações de fotodegradação.^{4,5}

Para maior aprofundamento no estudo das reações que ocorrem neste ciclo, há literatura sobre o tema em língua portuguesa,^{3,6} podendo ser

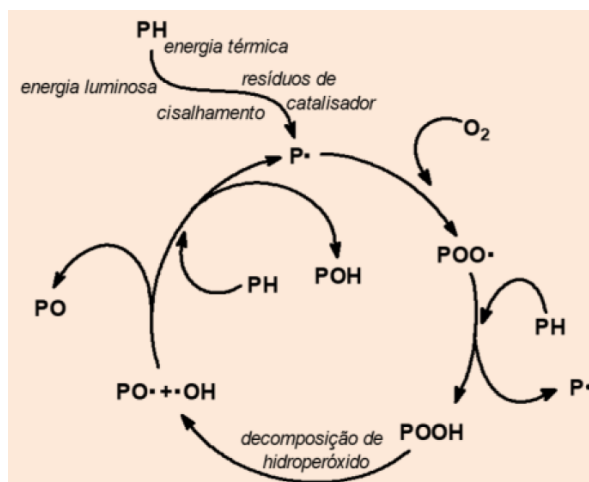


Figura 1. Representação do ciclo de degradação auto catalítica para poliolefinas³

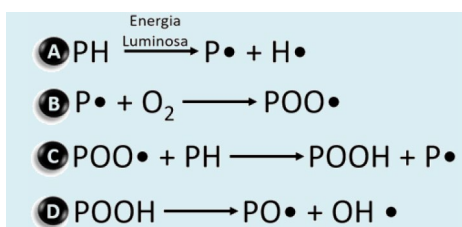


Figura 2. Conjunto de equações genéricas que representam o processo de fotodegradação

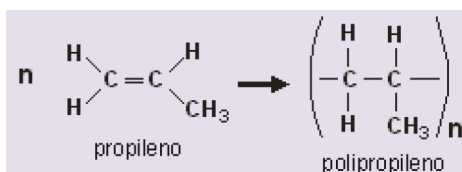


Figura 3. Representação estrutural da polimerização do polipropileno

usada como material de apoio à fundamentação teórica de aulas, trabalhos de conclusão de curso, monografias e teses. A literatura científica de conteúdo aberto também oferece material para fundamentação do tema em espectroscopia na região do infravermelho.^{7,8}

1.3. Estudo da fotodegradação de materiais poliméricos

A degradação fotoquímica de materiais poliméricos é uma questão recorrente no desenvolvimento de materiais que serão expostos a intempéries, tanto para produtos que ficarão expostos durante a sua vida útil, como: cintos de segurança⁹, materiais de construção civil,¹⁰ capacetes,¹¹ para choques,⁵ e tintas de ambientes externos.^{12,13} Também há preocupação com produtos que ficarão expostos ao meio ambiente após a sua vida útil, como as sacolas plásticas oxodegradáveis.^{14,15} O estudo da fotodegradação de materiais poliméricos tem encontrado aplicação até em áreas insuspeitas, como a restauração e preservação de arte clássica e moderna.⁵

Apesar da extensa gama de aplicações e de conhecimentos relacionados à fotodegradação de polímeros, poucos artigos propõem experimentos nesse tema.¹⁶ Assim o procedimento proposto, visa preencher essa lacuna, podendo compor a parte experimental das disciplinas de química geral ou química orgânica, nos cursos de graduação em química e engenharias, ou ainda como procedimento de análise de dados em trabalhos de conclusão de curso, monografias, teses e artigos científicos.

1.4. Conceitos Importantes

Segundo a IUPAC, a definição de degradação de um material polimérico possui um caráter amplo, pois tem como parâmetro a propriedade de interesse:¹⁷

“Mudanças químicas em um material polimérico que usualmente resultam em mudanças indesejáveis nas propriedades de interesse do material. Notas 1: Na maioria dos casos (por exemplo, em polímeros vinílicos, poliamidas) degradação é acompanhada por uma diminuição de massa molar. Em alguns casos (por exemplo, em polímeros com anéis aromáticos na cadeia principal), degradação leva a modificações na estrutura química. A degradação também pode ser acompanhada de

reticulação. 2. Usualmente, degradação resulta na perda ou deterioração de propriedades úteis do material. Entretanto, no caso da biodegradação (degradação por atividade biológica), polímeros podem se transformar em substâncias ambientalmente aceitáveis com propriedades desejáveis”

Portanto, toda mudança de estrutura química e/ou propriedades físicas, devido a fatores químicos ou físicos externos, levando a uma diminuição nas propriedades de interesse, é considerada degradação.¹⁸ A fotodegradação possui algumas peculiaridades importantes a serem destacadas:

- A fotodegradação depende de dois fatores: luz e oxigênio, ambos não têm penetração garantida por toda a extensão das peças, portanto, em geral a fotodegradação é um fenômeno de superfície, tendo seus efeitos diminuídos em função da profundidade no bulk.
- A absorção da radiação incidente não ocorre em qualquer estrutura química, sendo necessária a presença de grupos cromóforos, que absorvem a energia incidente e dão início às reações fotoquímicas de degradação. Alguns desses grupos cromóforos importantes são as carbonilas e as insaturações entre carbonos.
- A permeação de oxigênio na massa polimérica é dependente da morfologia do material. A prevalência de domínios amorfos leva a uma maior permeação de oxigênio pela massa polimérica, já a prevalência de domínios cristalinos tem efeito contrário.

1.5. Espectroscopia na região do Infravermelho

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*FTIR* em inglês), é uma técnica espectroscópica vibracional, onde um feixe na região do infravermelho é incidido na amostra de interesse. O equipamento de *FTIR* trabalha em diferentes espectros dentro da região do infravermelho, podendo ser classificado em três grupos: Infravermelho próximo (*NIR* sigla do inglês), com um número de onda (ν) de 12.800 a 4000 cm^{-1} ; Infravermelho médio (*MIR* sigla em inglês), com um número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} ; Infravermelho distante (*FIR* sigla do inglês), com um número de onda de 400 a 10 cm^{-1} .¹⁹

Alguns equipamentos abrangem todos os espectros dentro da região do infravermelho,

no entanto, em sua maioria os equipamentos abrangem apenas um espectro específico. Neste trabalho, foi utilizado um espectrofotômetro, capaz de medir o infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}).

Na técnica, o feixe é incidido na amostra e pode causar uma vibração rotacional ou translacional nas ligações químicas entre os elementos presentes na composição do material, cada ligação química vibra em uma frequência específica característica, sendo possível caracterizar o material com essa técnica. Após incidido sobre a amostra, o feixe é lido por um receptor.²⁰ De acordo com a transmissão ou absorção e medida da intensidade e forma dessa interação, é possível investigar os grupos químicos presentes nas amostras através dos espectros obtidos para materiais diversos, incluindo polímeros.²¹

O trabalho propõe um protocolo de estudo para o acompanhamento da degradação fotoquímica de polímeros, por meio da exposição do material polimérico à luz UV, em distintos intervalos de tempo. Além da análise da evolução dos grupos químicos associados à fotodegradação realizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR), usando como sondas a absorção de hidroxila, carbonila e vinil, e comparando a absorção em função do tempo de degradação. O mecanismo geral de fotodegradação de poliolefinas também foi discutido bem como o papel de cada etapa do procedimento proposto.

2. Parte Experimental

2.1. Câmara de fotodegradação

Para realizar a exposição das amostras à luz UV, foi utilizada uma câmara de fotodegradação *labmade* (Figura 4).

Na lateral da câmara há um orifício com uma ventoinha acoplada, que possui a função de renovação da atmosfera interna do equipamento. Essa renovação é importante para o controle das variáveis do experimento, por dois motivos: 1) Em presença de radiação UV, o gás oxigênio (O_2) entra em equilíbrio com a formação de ozônio (O_3) que também atua como oxidante. Para que a degradação seja predominantemente produto da reação do gás oxigênio com o polímero exposto à radiação UV, sem a participação significativa do gás ozônio, a ventoinha deve ser usada; 2) O ozônio absorve na faixa do ultravioleta, o que pode diminuir a incidência de radiação UV na superfície do polímero.

Nas paredes laterais também há furos menores por onde passam parafusos que apoiam a tampa com lâmpadas, permitindo assim o ajuste em diferentes distâncias entre as amostras e as lâmpadas (Figura 5).



Figura 4. Câmara de envelhecimento acelerado *labmade*. A) Visão frontal; B) Visão da parte interna; C) Visão lateral da caixa, mostrando a ventoinha de renovação de ar; D) Visão superior da tampa móvel

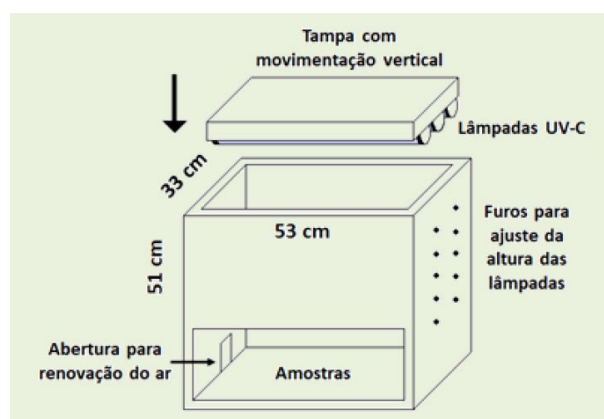


Figura 5. Representação esquemática da câmara de fotodegradação contendo as dimensões

A Figura 5 traz as dimensões da câmara usada no grupo de pesquisa dos autores, mas podem ser variadas de acordo com a necessidade e a potência das lâmpadas utilizadas (as dimensões das lâmpadas variam com a potência e com a faixa de comprimento de onda emitida). A energia incidente é maior na região logo abaixo do meio da lâmpada e menor nas extremidades. A parte interna da câmara é forrada com folhas de papel alumínio para aumentar, por reflexão, a energia incidente nas amostras de poliméricas. As lâmpadas utilizadas foram do tipo fluorescentes, germicidas, de 15 W de potência, com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de $610 \pm 10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.2. Preparo das amostras

Foram recortadas amostras circulares a partir de produtos de uso cotidiano, como de uma pasta de uso escolar de polipropileno (PP), transparente, com espessura de 0,35 mm.

2.3. Exposição à luz UV

No experimento as amostras foram expostas à luz ultravioleta UV-C, que contempla a faixa de 100 a 280 nm. Essa faixa do ultravioleta foi escolhida por ser a mais energética e assim acelerar o envelhecimento das amostras, que foram mantidas a 20 cm de distância das lâmpadas. Foram realizados intervalos de exposição distintos, sendo o tempo máximo de exposição de 304 horas (aproximadamente 13 dias).

2.4. Caracterização das amostras

As amostras fotodegradadas e de controle, foram analisadas através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), em um espectrofotômetro Nicolet IR 200 FT-IR, no modo de absorvância, com uma resolução nominal de 4 cm^{-1} e número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando 48 varreduras. Os espectros obtidos foram analisados utilizando a comparação entre áreas de duas bandas de interesse, para determinar a quantidade relativa entre os grupos químicos estudados, carbonila (C=O) e hidroxila (C-OH).

3. Resultados e Discussões

O material polimérico escolhido para o ensaio foi o polipropileno, contudo para testar a

efetividade do método qualquer tipo de polímero pode ser utilizado sendo necessário somente um tipo de material para reprodução da técnica. Os filmes foram colocados dentro da câmara de fotodegradação por intervalos de até 304 horas, contudo alguns filmes foram retirados em diferentes intervalos de tempo, devidamente planejados e registrados, para análise no FTIR.

Para analisar os resultados da fotodegradação, as curvas foram expostas como recebido do FTIR, em toda a extensão do espectro (Figura 6A) ou com a quebra e magnificação das bandas de interesse (Figura 6B) nos diferentes tempos de exposição à luz.

3.1. Estratégias para o acompanhamento da evolução da banda de interesse

O acompanhamento da evolução das bandas de hidroxila e carbonila com a fotodegradação, pode ser feita pela evolução da intensidade no ponto máximo da banda ou pela evolução a partir da área da banda.

Evolução da intensidade no ponto máximo da banda: caso seja difícil determinar o início e o fim de uma banda de interesse, por conta de sobreposição com outras bandas, esse método pode ser aplicado pois o acompanhamento da intensidade da banda ocorre apenas no ponto máximo da banda e não na área total.

Evolução a partir da área da banda: pode ser empregado quando há a possibilidade de deslocamento de parte dos grupos químicos da banda, por interação intermolecular com a vizinhança, como pode acontecer com a carbonila. Dessa forma pode ser feito o acompanhamento com maior precisão da cinética de evolução desta banda de interesse.

3.2. Estratégias para análise das bandas de interesse

Foram utilizadas duas estratégias para analisar as bandas de interesse que variam em função da degradação à qual o material foi submetido: a subtração de espectros e o índice de carbonila.

Subtração dos espectros: Método utilizado para evidenciar as variações ocorridas nos espectros com a degradação da amostra, quando os espectros são de filmes com a mesma espessura, por exemplo, espectros do mesmo filme após diferentes tempos de fotodegradação. Com esta operação o problema de a banda de interesse estar sobreposta com outra banda que não varie com a degradação é

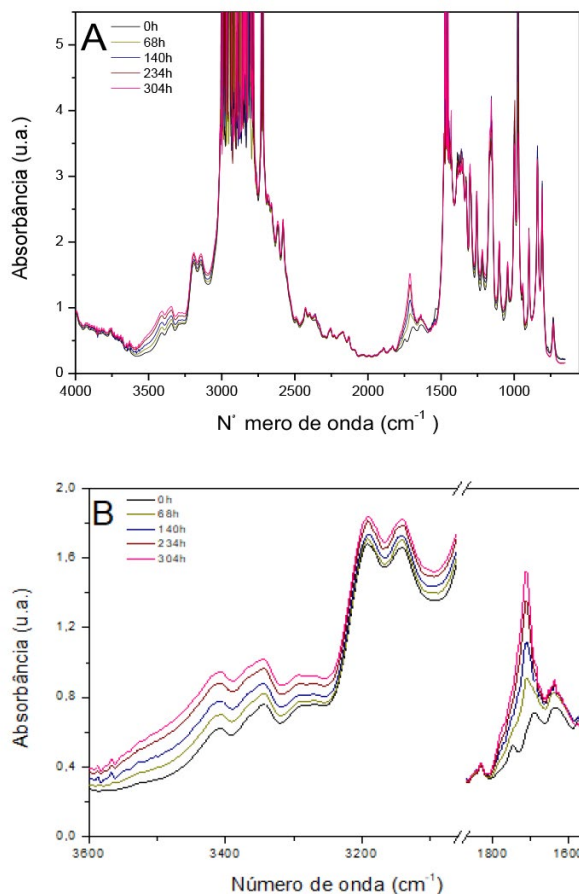


Figura 6. Modos de exposição de espectros de FTIR obtidos após fotodegradação de amostras de PP, integral (A) e destaque para as bandas de interesse (B).

minimizado. Um exemplo do procedimento de subtração de espectros, baseado nos dados dos espectros da Figura 6A, é apresentado na Figura 7, onde as variações ocorridas nos espectros com a degradação da amostra ficam evidenciadas.

Uma orientação de ordem prática que melhora a qualidade dos resultados após as subtrações é o rigor em tirar espectros dos filmes degradados e do filme antes da degradação (controle) sempre no mesmo ponto. Este cuidado pode ser conseguido com suportes para os filmes degradados que se encaixem em um gabarito que vá ao espectrofotômetro. Como o mostrado a seguir na Figura 8.

Índice de carbonila: Pode ser usado quando ocorrer uma variação na localização da banda de carbonila no espectro de infravermelho, o que pode acontecer dependendo da característica de cada material. Cada material tem grupos químicos diferentes e aditivos específicos que interagem de forma distinta com os grupos carbonílicos, causando seu deslocamento. Em outras palavras,

a vizinhança dos grupos carbonílicos interfere na resposta dos espectros de infravermelho. O índice de carbonila pode ser calculado a partir da Equação 1, que traz a razão entre a intensidade no ponto máximo ou área de uma banda que varie com a degradação, e a intensidade no ponto máximo ou área de uma banda de referência, que não varie com a degradação.²²

$$\text{Índice de carbonila} = \frac{X}{Y} \quad (\text{Eq. 1})$$

Os valores de X e Y estão exemplificados na Figura 9, em que X corresponde a banda variável (carbonila) e Y corresponde a banda de referência em 898 cm⁻¹ atribuída a CH₂.

O cálculo do índice de carbonila Figura 10 pode ser feito pelo máximo da banda ou pela banda. Quando a formação de grupos carbonila é mais discreta tem-se uma maior interferência de ruídos na evolução da carbonila, o que torna necessária a utilização do índice de carbonila pela intensidade do máximo da banda. Esta nada mais é que o valor

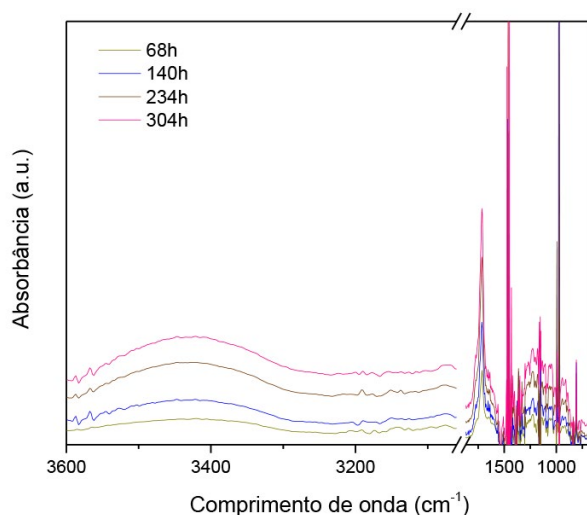


Figura 7. Exposição de espectros de FTIR obtidos após fotodegradação de amostras de PP, mostrando a subtração dos espectros referentes a figura 6 A.



Figura 8. Fotos: Gabarito (esquerda), porta amostras (centro) utilizado para exposição a degradação e do sistema utilizado para leitura das amostras em FTIR (direita)

de absorvância na região do infravermelho, do ponto máximo da banda de carbonila sobre o valor de absorvância de um ponto máximo de uma banda de referência que não sofre variações significativas durante a degradação. Esses valores são plotados em um gráfico, que relaciona os valores obtidos em função do tempo de degradação, facilitando a visualização da evolução da carbonila.

Da mesma forma a evolução da fotodegradação pelo índice de carbonila, pode ser feita por intensidade máxima da banda de carbonila, onde é utilizada uma banda de referência que não sofre variações significativas durante a degradação, mas em vez da absorvância na intensidade máxima da banda é utilizada a área da banda, ou seja, o índice é determinado pela área de absorvância na região da carbonila sobre a área da banda de referência, que após é plotado em um gráfico do índice obtido pelo tempo de degradação. A vantagem da utilização desse índice é se ter uma maior totalidade da região de absorvância de carbonila, mas em

contraponto existe uma maior possibilidade se ter sobreposição com áreas de bandas muito próximas da carbonila gerando uma área maior que a área correta de absorvância da carbonila.

4. Conclusão

O artigo apresenta um panorama geral sobre fotodegradação de polímeros, trazendo conceitos importantes de degradação e dos tipos de fatores externos que levam a esse processo, explicando peculiaridades do processo fotodegradativo. Esse conjunto é de grande auxílio para estudantes que estão começando a pesquisa nessa área, pois possibilita o entendimento dos processos ocorridos bem como o monitoramento da evolução. O procedimento experimental traz um extenso conjunto de ponderações que permite realizar de maneira rigorosa e adequada o acompanhamento das reações de fotodegradação oxidativa do

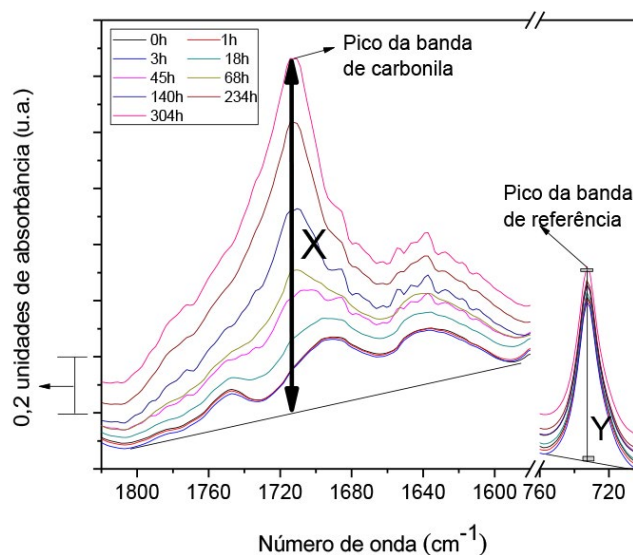


Figura 9. Espectros de FTIR para amostras de PP demonstrando a absorvância em função do número de ondas para diferentes intervalos de fotodegradação, destacando o máximo da banda de carbonila (X) e de referência (Y)

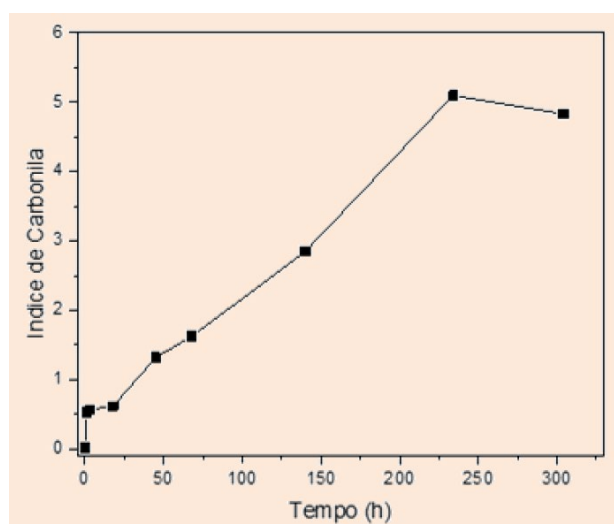


Figura 10. Cálculos dos índices de carbonila pela banda de referência (730 cm^{-1}) destacada na figura 9, pelo tempo de fotodegradação

polipropileno, material de estudo desse manuscrito. O PP foi escolhido por ter estrutura semelhante a outras poliolefinas e sofrer fotodegradação ao absorver radiação ultravioleta, contudo o método aqui desenvolvido pode ser aplicado para outras poliolefinas que apresentem variação de grupos polares em função do tempo de fotodegradação. Assim, possibilitando o acompanhamento por FTIR dos grupos carbonila e insaturações formadas no processo degradativo. A degradação do polipropileno também vai se tornando visual com o decorrer do processo, uma vez que o material vai se tornando cada vez mais opaco e frágil com o aumento do intervalo

de exposição à luz, e esta característica é também transponível para polímeros de outra natureza. Por ser de fácil realização e demandar poucos materiais, o experimento pode ser realizado em aulas de graduação e como parte da caracterização e acompanhamento da fotodegradação de polímeros pela técnica de FTIR em pesquisas.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível

Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 - Processos: 1687163 (ASMF), 1615445 (TAC) WRW agradece à Fapesp pelo projeto 2016/24936-3.

Referências Bibliográficas

¹Hofmann, W. A. No Title. *Journal of the Chemical Society* **1861**, 13.

²Paoli, M.-A. A Foto-Oxidação da Borracha de Butadieno. *Química. Nova* **1983**, *6*, 140.

³Paoli, M.A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*, 1a. ed, Artliber Editora, **2009**.

⁴Torikai, A.; Suzuki, K.; Fueki, K. Photodegradation of polypropylene and polypropylene containing pyrene. *Polymer Photochemistry* **1983**, *3*, 379. [CrossRef]

⁵ Billingham, N. C.; *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2013.

⁶ Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho. *Química Nova na Escola* **2001**, *Cadernos T*, 25.

⁷ Lima, A. M. F.; Andreani, L.; Soldi, V.; Borsali, R. Influência da adição de plastificante do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. *Química. Nova* **2007**, *30*, 832. [CrossRef]

⁸ Atkins, P. .; De Paula, J.; *Físico-química*, 8a. ed, LTC, 2008.

⁹ Henshaw, J. M.; Wood, V.; Hall, A. C. Failure of automobile seat belts caused by polymer degradation. *Engineering Failure Analysis*. **1999**, *6*, 13. [CrossRef]

¹⁰ Ding, S. H.; Liu, D. Z. Durability evaluation of building sealants by accelerated weathering and thermal analysis. *Construction and Building Materials* **2006**, *20*, 878. [CrossRef]

¹¹ Krzeminski, D. E.; Fernando, D.; Gould, T. E.; Rawlins, J. W.; Piland, S. G. Quantifying the effects of accelerated weathering and linear drop impact exposures of an American football helmet outer shell material. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part P Sports Engineering and Technology* **2014**, *228*, 171. [CrossRef]

¹² Weibel, D. E. Polymer Surface Functionalization Using Plasma, Ultraviolet and Synchrotron Radiation. *Composite Interfaces*. **2010**, *17*, 127. [CrossRef]

¹³ Christensen, P. A.; Dilks, A.; Egerton, T. A.; Temperley, J. Infrared spectroscopic evaluation of the photodegradation of paint. Part I: The UV degradation of acrylic films pigmented with titanium dioxide. *Journal of Materials Science*. **1999**, *34*, 5689. [CrossRef]

¹⁴ Ammala, A.; Bateman, S.; Dean, K.; Petinakis, E.; Sangwan, P.; Wong, S.; Yuan, Q.; Yu, L.; Patrick, C.; Leong, K. H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science: an international review journal* **2011**, *36*, 1015. [CrossRef]

¹⁵ Gogotov, I. N.; Barazov, S. K. The effect of ultraviolet light and temperature on the degradation of composite polypropylene. *International Polymer Science and Technology* **2012**, *41*, 55. [CrossRef]

¹⁶ Allen, N. S.; Mckellar, J. F. Photochemical Reactions in Commercial Poly(Ethylene 2,6-Naphthalate). *Journal of Applied Polymer Science* **1978**, *22*, 2085. [CrossRef]

¹⁷ Horie, K.; Barón, M.; Fox, R. B.; He, J.; Hess, M.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kubisa, P.; Maréchal, E.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Tabak, D.; Vohlídal, J.; Wilks, E. S.; Work, W. J. Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003). *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 889.

¹⁸ La Mantia, F. P.; Valenza, A. Thermo-Mechanical Degradation Of Polymer Blends. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1994**, *216*, 45. [CrossRef]

¹⁹ Lima, A.; Bakker, J. Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. *Revista Brasileira de Terapia Intensiva* **2011**, *23*, 341. [CrossRef]

²⁰ Barbieri, L.; Andreola, F.; Lancellotti, I.; Taurino, R. Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. *Waste Manag* **2013**, *33*, 2307. [CrossRef]

²¹ Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7a ed, Nova Guanabara: Rio de Janeiro, 2006.

²² Gadioli, R.; Morais, J. A.; Waldman, W. R.; De Paoli, M. A. The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: Mechanical properties and its activity as antioxidant. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *108*, 23. [CrossRef]