

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa da vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro destes primeiros meses de pesquisa.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Aos Professores Doutores Edson Cocchieri Botelho, Hamilton de Felipe e Luis Rogério de Oliveira Hein, da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – FEG – UNESP, pelo conhecimento compartilhado.

Ao orientador Dr. Marcelo Corrêa pelo conhecimento passado, e pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

A minha família por estar constantemente motivando meus estudos.

RESUMO

A Radiação Ultravioleta (R-UV) atua como um controlador de grande parte dos processos fotoquímicos e meteorológicos que acontecem, principalmente na estratosfera, influencia tanto organismos vivos e substâncias orgânicas, quanto substâncias inorgânicas. Dentre as substâncias inorgânicas, destacam-se comercialmente polímeros como o Polietileno, Polipropileno e Policarbonatos. O principal objetivo desta pesquisa é comparar os níveis de R-UV observados em diferentes regiões do país com a vida útil proposta para estes polímeros. Este relatório consiste de um levantamento de informações a respeito da radiação ultravioleta, formas de analisá-la e quantificá-la; bem como um estudo breve sobre os polímeros mais usados comercialmente e sua fotodegradação.

DETERIORATION FORECAST OF POLYMERS BY UV RADIATION

ABSTRACT

The Ultraviolet radiation (UV-R) controls great number of reactions (chemistry or weather) that mainly happens at stratosphere. All the organisms and substances, inorganic and organic, are influenced by the UV irradiation. The polymers as Polyethylene, Polypropylene and Polycarbonate are commercially most important among the inorganic substances. The researches objective is to compare the UVI levels observed in different Brazilian regions to shelf life for these polymers. This report provides an introduction about UV Radiation, forms to analyze and quantify it, as well as a brief study of most common polymers commercially used and its fotodegradation.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	6
INTRODUÇÃO.....	7
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
1.1 Radiação ultravioleta e ozônio	8
1.2 Degradação de Polímeros	11
1.2.1 Fotodegradação.....	12
1.2.2 Processos fotoquímicos	13
1.2.2.1 Fotodecomposição	14
1.2.2.2 Cisão Fotolítica.....	14
1.2.2.3 Mecanismo geral de fotooxidação de polímeros	15
CAPÍTULO 2 METODOLOGIA.....	18
2.1. Locais de estudo	18
2.2. Critérios de análise	19
2.3. O modelo computacional UVGAME (descrição do modelo a ser utilizado na seqüência deste trabalho).....	20
3. RESULTADOS	22
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	29
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	31

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA EMITIDA PELO SOL.....	8
FIGURA 2 - REGIÃO ESPECTRAL DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	9
FIGURA 3 - DISTRIBUIÇÃO DE OZÔNIO PELO PLANETA.	10
FIGURA 4 - IUV SEM NUVENS PARA O ANO DE 2005 (IUVO).....	22
FIGURA 5 - POSIÇÃO DO SOL (COSSENO DA DISTÂNCIA ZENITAL) DURANTE O ANO.....	23
FIGURA 6 - UVI COM NUVENS.....	23
FIGURA 7 - ATENUAÇÃO DO IUV POR NUVENS.....	25
FIGURA 8 - IRRADIÂNCIA SOLAR À SUPERFÍCIE	26
FIGURA 9 - TENSÃO NA RUPTURA EM TRAÇÃO PARA O POLIESTIRENO (PS). OS TEMPOS DE ENVELHECIMENTO SÃO MULTIPLICADOS POR UM FATOR 4.....	27

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - FATORES CONSIDERADOS NA AVALIAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	11
TABELA 2 - COMPRIMENTOS DE ONDA DE R-UV LIMITE PARA VÁRIOS POLÍMEROS.....	12
TABELA 3 - LOCALIZAÇÃO DAS CIDADES ESTUDADAS.....	18

INTRODUÇÃO

A radiação ultravioleta (R-UV) corresponde à parte do espectro eletromagnético com comprimentos de onda entre 100 e 400nm. Esse tipo de radiação sofre intensa absorção pelo ozônio estratosférico e é fortemente espalhada pelas moléculas, aerossóis e gotas de nuvem presentes na atmosfera. No entanto, a quantidade de radiação que atinge a superfície é suficiente para causar uma série de efeitos sobre os seres vivos e materiais inorgânicos.

Segundo ANDRADY et al, a radiação ultravioleta pode promover ou acelerar a degradação de alguns materiais, este tipo de degradação é chamado de fotodegradação (MANRICH, 2004) que se inicia com a geração de radicais livres no polímero em presença de oxigênio.

Os polímeros possuem diferentes sensibilidades à fotodegradação. Os polímeros termoplásticos, como Polipropileno, Policarbonato e Polietileno, são mais sensíveis à radiação UVB por possuírem energia de ligação baixa (CALLISTER, 2002).

Neste trabalho pretende-se estudar alguns polímeros comercialmente mais usados, como o policarbonato, o polipropileno e o polietileno (RODOLFO et al., 2002), objetivando comparar as informações de R-UV obtidas pelo modelo computacional UVGAME com as informações de radiação limite para os materiais poliméricos encontradas na literatura (MANRICH, 2004; STUART, 2002). Através desta comparação, pretende-se avaliar a vida útil destes materiais, amplamente utilizados na construção civil, em diferentes regiões do país.

Neste relatório é apresentada a fundamentação teórica e uma avaliação dos níveis de R-UV em determinadas localidades do país (São Paulo, Fortaleza, Manaus, Porto Alegre e Brasília). Nesta avaliação foram consideradas coberturas médias de nuvens e a influência das mesmas nos níveis de radiação.

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Radiação ultravioleta e ozônio

O sol emite radiação em diferentes comprimentos de onda. Conforme mostra a Fig. 1 a região visível (que se situa entre 400 e 700 nm) corresponde a 44% do espectro solar, a radiação ultravioleta (< 400nm) corresponde a 7%, o infravermelho próximo (entre 700 e 1500nm) a 37% e o infravermelho (> 1500nm) contribui com 11%. A concentração de radiação acima da região do infravermelho (microondas, ondas de rádio) e abaixo da região do ultravioleta (raios X e raios gama) contribuem com apenas 11% na composição do espectro solar (CORRÊA, 2003).

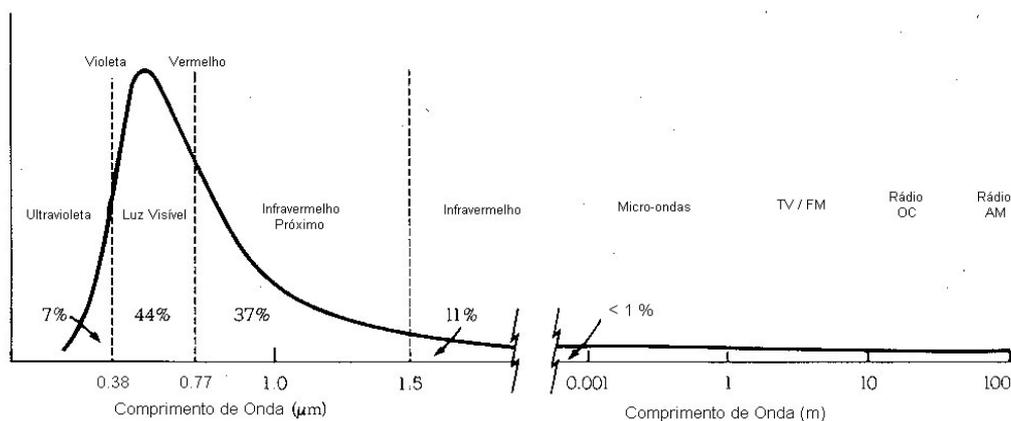


FIGURA 1 - Distribuição de energia emitida pelo Sol

FONTE: <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/>

A R-UV corresponde à parte do espectro eletromagnético com comprimentos de onda entre 100 e 400nm, como mostra a Figura 2.

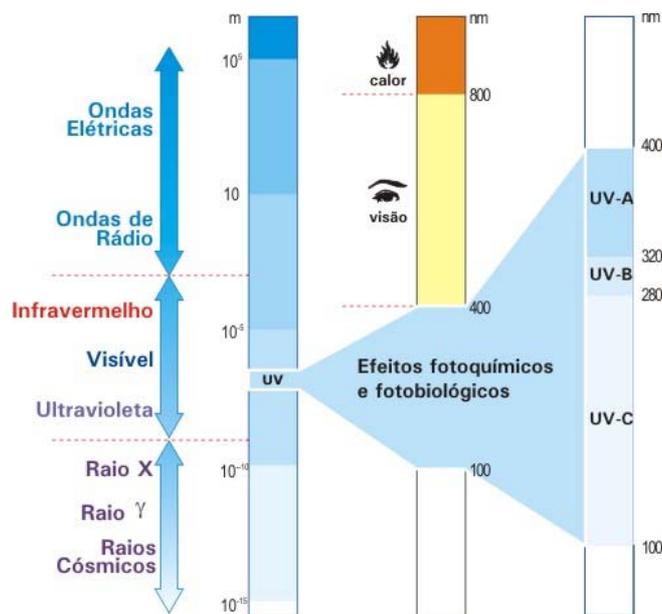


FIGURA 2 - Região espectral da radiação ultravioleta

O ozônio é o principal absorvedor da R-UV, usando-a tanto na sua produção como na sua dissociação. Como o ozônio absorve a R-UV, quanto maior a quantidade desse gás, menor a de R-UV.

Apesar de produzir mais ozônio, as regiões equatoriais apresentam menores concentrações desse gás, porque os movimentos da estratosfera mandam o ozônio para os pólos, como ilustra a Figura 3. O que ocorre é uma gradação de ozônio dos pólos (mais ozônio) para o equador (menos ozônio). Em relação à distribuição vertical, o conteúdo de ozônio é praticamente constante na troposfera e aumenta com a altura na estratosfera, até uma região de concentração máxima que depende da latitude e estação do ano. Durante a Primavera, os trópicos concentram um máximo de ozônio entre 25 a 27 km de altitude, as regiões polares aproximam-se de 18 km de altitude.

Usualmente quantifica-se o ozônio contido em uma coluna atmosférica em *unidade Dobson* (DU). Uma DU é a quantidade de ozônio, expressa em moléculas, contida em uma coluna atmosférica. Sendo uma coluna atmosférica equivalente à parte da atmosfera situada acima de 1 cm² de superfície a 273K e 1 atm, ou seja, 1 DU = 10⁻³

atm cm $\approx 2,69 \approx 10^{16}$ moléculas cm⁻². Sobre a Terra, a coluna média de ozônio varia entre 290 e 310 DU. (CORRÊA, 2003).

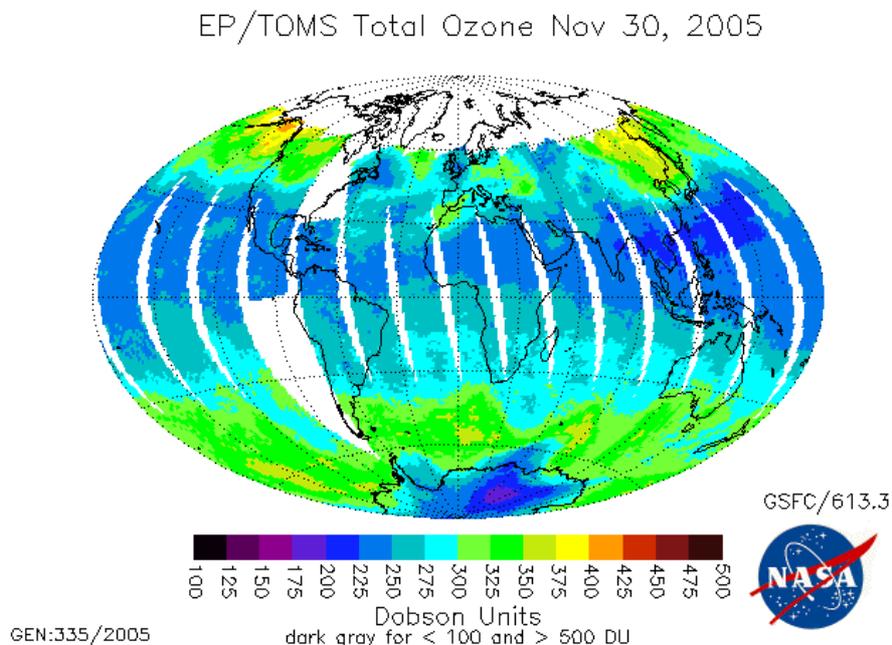


FIGURA 3 - Distribuição de ozônio pelo planeta.

FONTE: <http://toms.gsfc.nasa.gov>, acessado em 02/12/2005.

Além do ozônio, outros fatores geográficos e sazonais também influenciam a quantidade de R-UV que atinge a superfície. São eles a hora do dia, a estação do ano, a posição geográfica e ainda a altitude e a reflexão da superfície. A presença de nuvens e aerossóis atmosféricos também tem influência importante sobre os fluxos de R-UV.

A posição do sol está relacionada a hora do dia e a estação do ano. O ângulo zenital solar é mínimo no verão, pois o sol está mais próximo do zênite do que no inverno. Durante o dia, o valor mínimo do ângulo zenital ocorre próximo ao meio-dia solar. Em ambos os casos, quando o sol passa mais próximo do zênite, menor o caminho óptico e, conseqüentemente, menores são as chances de extinção de radiação e maior é o fluxo disponível em superfície. Quando o ângulo zenital é grande, maior é o caminho óptico, e conseqüentemente, há intensificação do espalhamento e da absorção. Portanto, para ângulos espectrais superiores a 60° a maior parte da radiação se torna difusa. Como a

radiação UVB é mais susceptível à absorção e ao espalhamento, o aumento da massa óptica implica em maior número de interações e conseqüentemente, maior atenuação. Cerca de 20 a 30% da quantidade de energia UV no verão chega a Terra em torno do meio-dia (entre 11h e 13h), e cerca de 70 a 80% entre as 9h e 15h. (Corrêa, 2003).

A reflexão da superfície faz com que a R-UV possa aumentar sobre um alvo localizado em um determinado tipo de solo. Por exemplo, a areia pode refletir até 30% da R-UV que incide numa superfície, e na neve fresca essa reflexão pode chegar a mais de 80%. As superfícies urbanas apresentam reflexão média entre 3 a 5%. Quanto à altitude, a elevação da superfície faz com que a coluna atmosférica seja menor e, portanto, a quantidade de ozônio e de material espalhador de radiação, também seja menor. Deste modo, a cada 1000m de elevação, há aproximadamente uma elevação de 6% nos níveis de R-UV (VANICEK, 2000).

1.2 Degradação de Polímeros

Degradação é qualquer reação química destrutiva dos polímeros, sua causa pode ser por agentes físicos ou químicos, alterando sua estrutura (peso molecular médio, oxidação), suas propriedades mecânicas e químicas e conseqüentemente sua aparência (mudança de brilho e variação de cor).

Para avaliar a degradação dos polímeros são considerados alguns fatores como severidade, mecanismos, agentes causadores, local de atuação dos agentes e processos responsáveis pela degradação, como descrito na Tabela 1.

TABELA 1 - Fatores considerados na avaliação dos polímeros

FATORES CONSIDERADOS NA AVALIAÇÃO DOS POLÍMEROS	
Severidade da degradação	Superficial – aspecto visual, cor Estrutural – propriedades mecânicas, térmicas e elétrica
Mecanismos gerais das reações de degradação	Sem cisão de cadeia principal – nível superficial, podem sr formação de ligações cruzadas, substituição ou eliminação de grupos laterais, relação entre os próprios grupos laterais, incluindo ciclização. Com o tempo, este tipo de degradação pode evoluir para uma cisão de cadeia principal;

	Com cisão da cadeia principal – redução drástica do peso molecular, sendo em geral, degradação de nível estrutural. Ocorrem de forma aleatória ou de forma inversa à polimerização.
Agentes ou fatores causadores de degradação	Durante o processamento do polímero Em condições de serviço Após o uso
Local de atuação dos agentes de degradação	Agentes físicos Agentes químicos Agentes biológicos
Processos de degradação	Relaciona os fatores causadores de degradação e o local de atuação dos agentes de degradação: Degradações térmica, química, termomecânica, mecano-química, fotobiodegradação, biodegradação e fotodegradação

1.2.1 Fotodegradação

A fotodegradação é um tipo de degradação oxidativa, ela se inicia com a geração de radicais livres no polímero em presença de oxigênio e pode ser promovida ou acelerada pela ação da R-UV.

Os polímeros possuem diferentes sensibilidades à fotodegradação (determinada pela energia de dissociação de suas ligações químicas) (MANRICH, 2004). Ou seja, a degradação é uma função dos diferentes comprimentos de onda de R-UV, como mostra a Tabela 2.

TABELA 2 - Comprimentos de onda de R-UV limite para vários polímeros.

COMPRIMENTO DE ONDA DE R-UV LIMITE PARA VÁRIOS POLÍMEROS		
Polímero	Intervalo espectral do UV (nm)	Energia de um fóton (Kcal/mol)
Policarbonato	295; 325	99; 88
Polipropileno	297; 370	97; 77
Polietilenos	300	96
Poliestirenos	318	90
PVC	320	89
Poliésteres	325	88

A radiação UV, principalmente a faixa do UVB, possui energia suficiente para causar ruptura de algumas das principais ligações presentes nas cadeias poliméricas ou nas composições poliméricas. As alterações provocadas pela exposição do polímero à radiação solar são:

- Amarelecimento do polímero;
- Aspectos da superfície do material (embaçamento, descoloração, superfície quebradiça, endurecimento);
- Decaimento das propriedades mecânicas e outras propriedades.
- Processos fotofísicos
- Absorção de luz pelo material polimérico
- Excitação eletrônica das moléculas
- Desativação ou relaxação dos estados de excitação eletrônica

1.2.2 Processos fotoquímicos

Os processos químicos de fotodegradação são dissociação e decomposição de moléculas. Estas reações, definidas como reações de fotólise competem com modos físicos de desativação.

A fotólise ocorre quando a energia absorvida excede a energia necessária para romper suas ligações químicas sem que haja dissociação dos estados de excitação eletrônica.

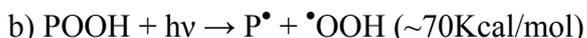
Polímeros de cadeia saturada e sem grupos funcionais, como as poliolefinas puras que são hidrocarbonetos alifáticos, teoricamente não deveriam absorver qualquer irradiação UV presente na luz solar. Na prática, durante a síntese, processamento e uso final de polímeros, estes podem ter suas estruturas alteradas, como os Polietilenos (PE's) e Polipropilenos (PP's).

Na prática, durante a síntese, processamento e uso final de polímeros, como os PE e PP's, estes podem ter suas estruturas alteradas principalmente pela introdução de grupos funcionais, entre os quais, carbonilas ($>C=O$) e hidroperóxidos (ROOH). Tais grupos, denominados cromóforos, funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem fortemente a R-UV solar, comprometendo significativamente a estabilidade destes polímeros, e causando as suas fotodegradações (MANRICH, 2004).

Resíduos de catalisadores dos processos de síntese e traços de metais dos equipamentos de processamento dos polímeros, além de outros contaminantes (como cromóforos em seus estados ativados) também poderão contribuir na fotoiniciação dos processos de fotodegradação, Op. cit.

1.2.2.1 Fotodecomposição

É a decomposição de hidroperóxidos formados, por exemplo, durante a oxidação do polímero. O UV é suficiente para causar as reações:



A dissociação da ligação O-H é mais difícil:



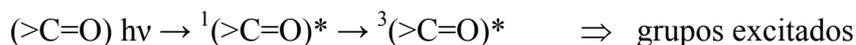
1.2.2.2 Cisão Fotolítica

A cisão fotolítica é a quebra de uma cadeia iniciada pelo fornecimento de energia à cadeia do material sob forma de fótons.

Ligação C-Cl no PVC que pode iniciar a sua fotodegradação, como descrito na reação a seguir:



Se for formado algum grupo carbonila ou já existirem na estrutura, são capazes de absorver rapidamente o UV (fácil excitação para os estados singlete e triplete).



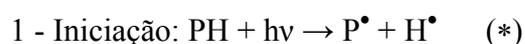
Os grupos assim excitados se decompõem via reações fotoquímicas classificadas como reações de Norrish tipos I, II III, são reações primárias seguindo a excitação de grupos carbonila em polímeros.

A reação de Norrish do tipo I é a cisão da cadeia polimérica formando radicais livres seguida pela formação de monóxido de carbono; A reação do tipo II consiste em uma sofrer cisão intramolecular, não radicalar resultando em uma insaturação terminal e uma formação de um grupo final enol/ cetona; Finalmente a reação do tipo III é uma cisão intramolecular sem formação de radicais formando uma olefina e um aldeído.

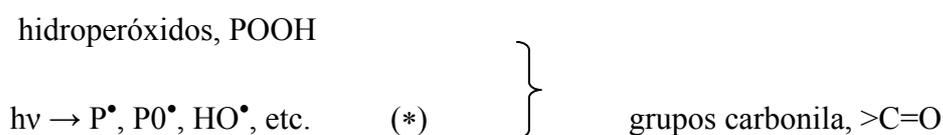
1.2.2.3 Mecanismo geral de fotooxidação de polímeros

A fotooxidação se dá por meio de um mecanismo envolvendo radicais livres que são formados, de um modo geral, proporcionalmente à intensidade de R-UV. Esse mecanismo leva a formação de grupos hidroperóxidos, cetonas e aldeídos, os quais promovem reações e rupturas adicionais induzidas pela R-UV (RODOLFO et al, 2002).

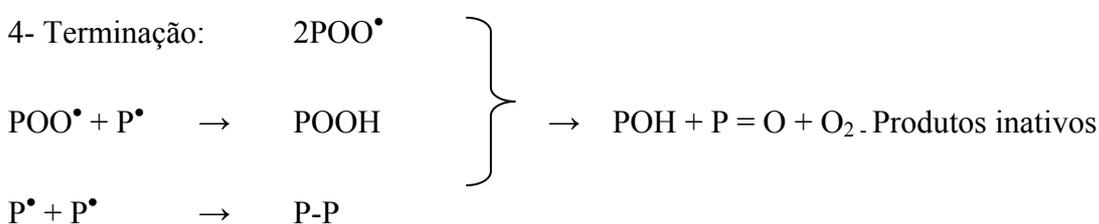
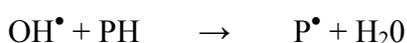
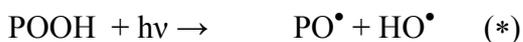
Reações:



Nesta etapa são formados radicais livres poliméricos por cisão da ligação C-H, é uma possível consequência da irradiação UV. Se houver cromóforos incorporados ao polímero ocorre:



2- Conversão de radicais: $P^\bullet + O_2 \rightarrow PO_2^\bullet$ (estabilização)



Observações:

As reações assinaladas com ‘*’ são aceleradas por aquecimento;

A estas reações podem ser acrescentadas outras possibilidades de clivagem das cadeias poliméricas.

Assim como o polímero atinge o estado excitado, também o Oxigênio atinge este estado (isto ocorre nas camadas superiores da atmosfera, ou em presença de poluentes atmosféricos). Como consequência disso:

-origina oxigênio no estado singlete (1O_2)

-promove rápida degradação de polímeros em áreas urbanas poluídas

Através da iniciação da oxidação por abstração de hidrogênio de um polímero hidrocarboneto saturado, $PH + (^1O_2) \rightarrow P^\bullet + H_2O^\bullet$ (STUART, 2002).

A iniciação pode ocorrer pela adição de O singlete nas ligações insaturadas presentes em alguns polímeros.

A umidade (chuva ou orvalho) afeta a seqüência da reação fotoquímica, fornecendo Oxigênio para as cadeias já rompidas e também água com poluentes atmosféricos: produz oxigênio dissolvido e acelera a oxidação do polímero. (MANRICH, 2002).

CAPÍTULO 2 METODOLOGIA

2.1. Locais de estudo

Foram escolhidas para o estudo cinco cidades, cujas localizações geográficas encontram-se descritas na Tabela 3. Estas cidades foram escolhidas devido a suas características distintas quanto à influência de R-UV.

Tomando dados sobre R-UV nestas localidades é possível ter um panorama de como se comporta a R-UV nas diferentes regiões do território brasileiro.

TABELA 3 - Localização das cidades estudadas

LOCALIZAÇÃO DAS CIDADES ESTUDADAS		
	LAT	LON
São Paulo	-23,53	-46,62
Porto Alegre	-30,03	-51,23
Fortaleza	-3,72	-38,54
Brasília	-17,78	-47,93
Manaus	-3,1	-60,03

Para se avaliar os níveis de R-UV nestas localidades, utilizou-se os produtos de índice ultravioleta (IUV) operacionalmente disponíveis no CPTEC/INPE. O IUV se trata de uma escala de valores para divulgação dos níveis de R-UV ao público leigo. Cada unidade de IUV equivale a 25 mW/m^2 de R-UV ponderada pela resposta espectral da pele humana. Apesar de ser um produto voltado para estudos de saúde humana, é um parâmetro que pode ser utilizado para comparar os níveis de R-UV entre as diferentes localidades estudadas neste trabalho. Para tanto, foram utilizados os dados gerados durante o ano de 2005, para condições de céu claro e sob nebulosidade. Estes modelos operacionais são alimentados com informações geradas pelo modelo de previsão do CPTEC/INPE para as condições atmosféricas, por dados de ozônio fornecidos pela NASA (TOMS) e NOAA (SBUV/2) e informações de nebulosidade geradas pelo

modelo de classificação de nuvens a partir de imagens GOES12 (BOTTINO e CEBALLOS, 2003).

2.2. Critérios de análise

A quantidade de radiação incidente na superfície terrestre varia de acordo com fatores temporais (hora do dia e estação do ano), geográficos (localização e relevo) e atmosféricos (presença de nuvens, aerossóis atmosféricos e variações no conteúdo de ozônio). A atenuação da R-UV pode ser dada por absorção ou espalhamento da radiação. No caso específico das nuvens, a atenuação ocorre, principalmente, pelo espalhamento de radiação para outras direções que não aquela do feixe incidente. As nuvens são formadas em diferentes processos atmosféricos onde ocorre condensação da água devido à subida e expansão do ar. Podem, também, formar-se devido ao choque de massas de ar com o relevo forçando-as a se deslocar para cima acompanhando o relevo. Ou, ainda, se formam devido a condensação de vapor d'água devido ao resfriamento adiabático.

Sob estas condições, comparou-se os dados de IUV para céu claro (IUV₀) e do IUV sob condições de nebulosidade (IUV), todos os dados foram tomados para o horário de máxima intensidade de radiação solar, próximo ao meio-dia solar (15h UTC). Estes dados foram reprocessados para as cinco cidades brasileiras descritas cujas latitudes e longitudes são expressas na Tabela 3. Para obter a média e o desvio-padrão de IUV representativos de cada localidade foram usados os 8 pixels vizinhos às posições de latitude e longitude apresentadas na Tabela 3. Esta é uma forma simplificada de se avaliar a variabilidade da nebulosidade na região de interesse, uma vez que cada pixel cobre uma área de 4 x 4 km². Como análise preliminar, foram usados resultados espaçados de dez dias, mas serão avaliados posteriormente, resultados para todos os dias do ano.

2.3.O modelo computacional UVGAME (descrição do modelo a ser utilizado na seqüência deste trabalho)

O UVGAME (*Ultraviolet Global Atmospheric Model*) é um modelo computacional de espalhamento múltiplo construído para cálculos baseados em diferentes condições atmosféricas, geográficas e temporais. O objetivo deste algoritmo não é só estudar fluxos de R-UV, mas sim aplicá-lo em outras frentes de estudo, como a análise de processos fotoquímicos da atmosfera, ou ainda, estudos espectrais de sensibilidade de materiais orgânicos e inorgânicos.

O UVGAME é baseado no método de ordenadas discretas (DISORT – Discrete Ordinate Radiative Transfer; Stamnes et al, 1998 apud CORRÊA, 2003), que considera a hipótese de uma atmosfera plano paralela, cujo perfil é verticalmente heterogêneo. Essa hipótese é utilizada como critério, sabendo que o raio do planeta é muito maior do que a espessura da atmosfera opticamente ativa e, que as variações verticais são mais importantes do que as que ocorrem em escala horizontal. No método das ordenadas discretas as integrações presentes na ETR (Equação de Transferência Radiativa) são aproximadas por somatórios, cuja precisão depende do número de ângulos de Gauss, utilizados para restituir a integração hemisférica. Além disso são usados valores de irradiância extraterrestre (CORRÊA, 2003).

Os dados de entrada para o modelo UVGAME são informações quanto às coordenadas temporais, geográficas e atmosféricas, além da resolução espectral desejada. O uso de bases de dados permite que sejam feitos cálculos em alta resolução. A posição geográfica pode ser definida em associação com o dia e a hora locais. Essas informações podem ser implementadas diretamente a partir da posição do disco solar (cosseno da distância zenital). O usuário pode, ainda variar a distribuição vertical de ozônio e outros gases relevantes ao cálculo, integrado a esses perfis. A refletância da superfície é determinada pelo usuário de acordo com a superfície a ser caracterizada. O usuário pode escolher também a altitude e profundidade óptica da camada das nuvens. Além das bases implementadas, o usuário pode selecionar o tipo de aerossol segundo

suas propriedades ópticas como espessura óptica, parâmetro de assimetria e albedo simples.

3. RESULTADOS

Foram realizados testes comparativos do IUV para céu claro (IUV_o) e do IUV sob condições de nebulosidade (IUV) para o horário próximo ao meio-dia solar (15h UTC). Para tanto, os resultados operacionais foram reprocessados de modo a extrair os valores de IUV_o e IUV para o pixel referente às latitudes e longitudes apresentadas na Tabela 3. Também foram analisados os valores dos oito pixels em torno deste valor central, de modo a obter a média e o desvio-padrão da amostra. Os resultados para IUV_o (Figura 4) mostram valores praticamente constantes para os pixels analisados, já que o conteúdo de ozônio tem variações significativas somente apenas para alguns graus de latitude. Portanto, os nove pixels apresentam, na grande maioria dos casos para céu claro, valores iguais.

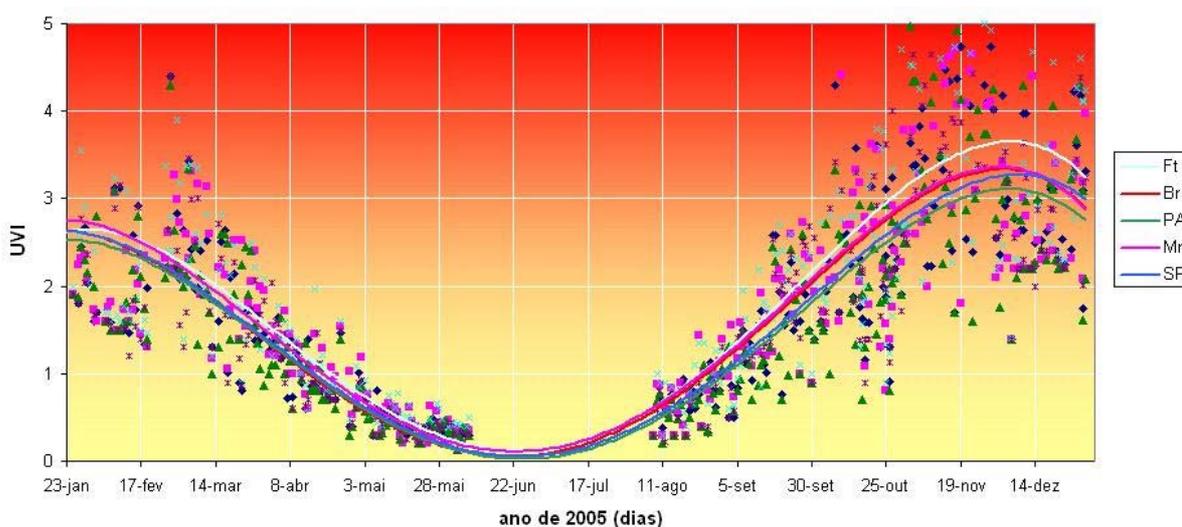


FIGURA 4 - IUV sem nuvens para o ano de 2005 (IUV_o).

Apenas para ilustrar a relevância da posição do sol no cálculo do IUV, na Figura 5 há um gráfico da variação da posição do sol (cosseno da distância zenital) em função dos dias do ano. Os cálculos foram baseados nas equações propostas por BOCZKO (1984). Observa-se que no verão, quando o sol ao meio-dia solar passa mais próximo do zênite, o IUV_o é maior do que no inverno. Por esta razão as curvas tem formatos semelhantes.

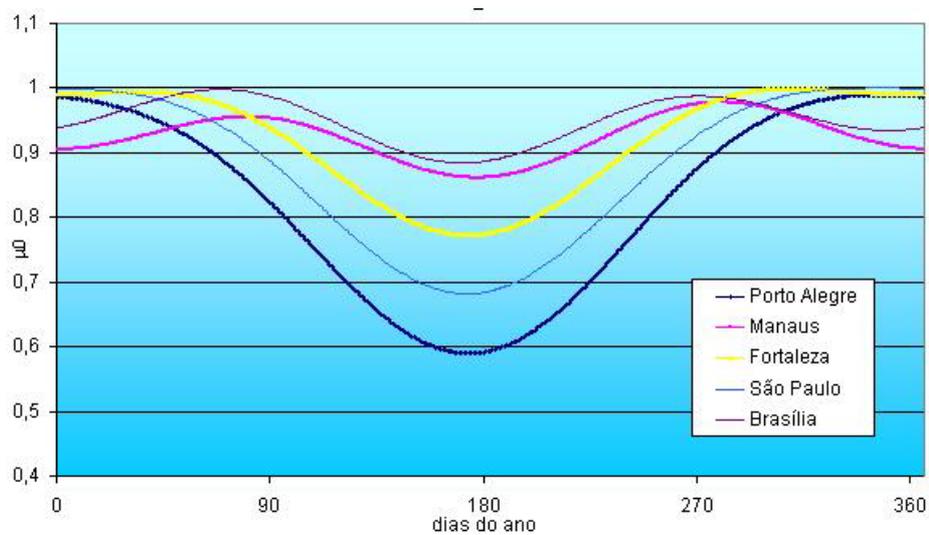


FIGURA 5 - Posição do sol (cosseno da distância zenital) durante o ano

Nos resultados para o IUV em presença de nuvens verificou-se valores de desvios-padrão altos devido a heterogeneidade das formações de nebulosidade. Tal variabilidade dificulta a caracterização dos padrões de nebulosidade nas localidades de estudo. Por esta razão, uma análise minuciosa, com avaliações diárias e para diferentes horas do dia, desta variabilidade está sendo realizada para a continuidade deste trabalho. Pela Figura 6 pode-se observar maior formação de nuvens durante os meses mais quentes, enquanto que no inverno há menos nebulosidade.

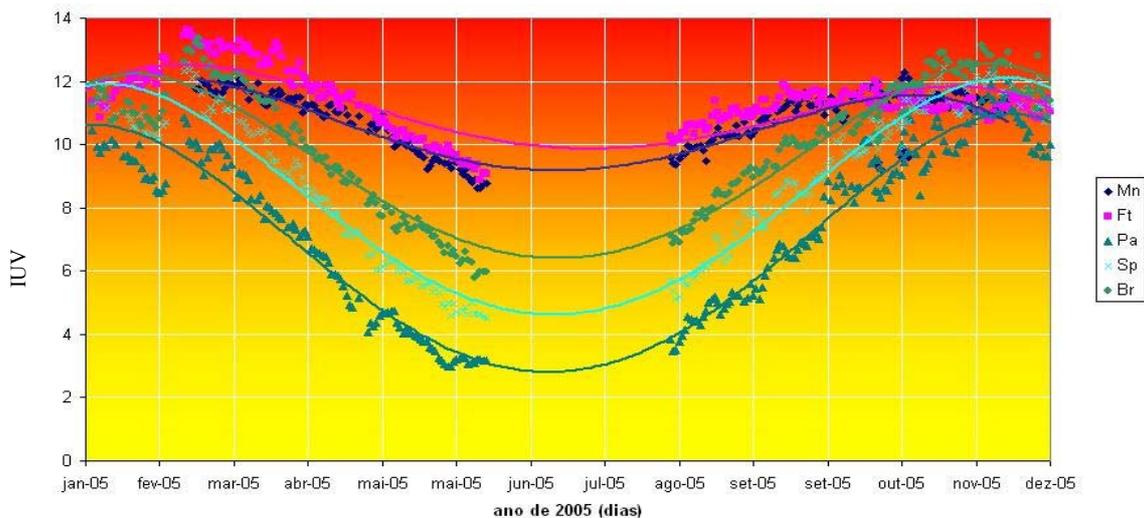


FIGURA 6 - UVI com nuvens

A partir dos resultados de IUVo e IUV, respectivamente Figuras 4 e 6, avaliou-se a atenuação do IUV devido à cobertura de nuvens (Figura 7). Grosso modo, observa-se uma atenuação de até 50% do IUVo devido à nebulosidade durante o verão, enquanto que no período de inverno essa atenuação é menos expressiva. Durante o período de análise houve picos de até 60% de atenuação de R-UV incidente na superfície devido à cobertura de nuvens.

As regiões apresentam diferença quanto à atenuação por nuvens, devido a cada região ter um clima diferente e, portanto, processos de formação de nuvens diferentes; o processo de formação da nuvem é que determina sua forma, cor, dimensões (área de cobertura), densidade e estrutura, implicando em maior ou menor incidência de R-UV em determinada região. Pela Figura 7 pode-se constatar maior atenuação por nuvens em regiões mais distantes da região equatorial, devido à formação de nuvens pela colisão de massas de ar frias (vindas do pólo sul) com massas de ar mais quentes (vindas do continente), não há resultados para o mês de julho, devido ao equipamento estar em manutenção.

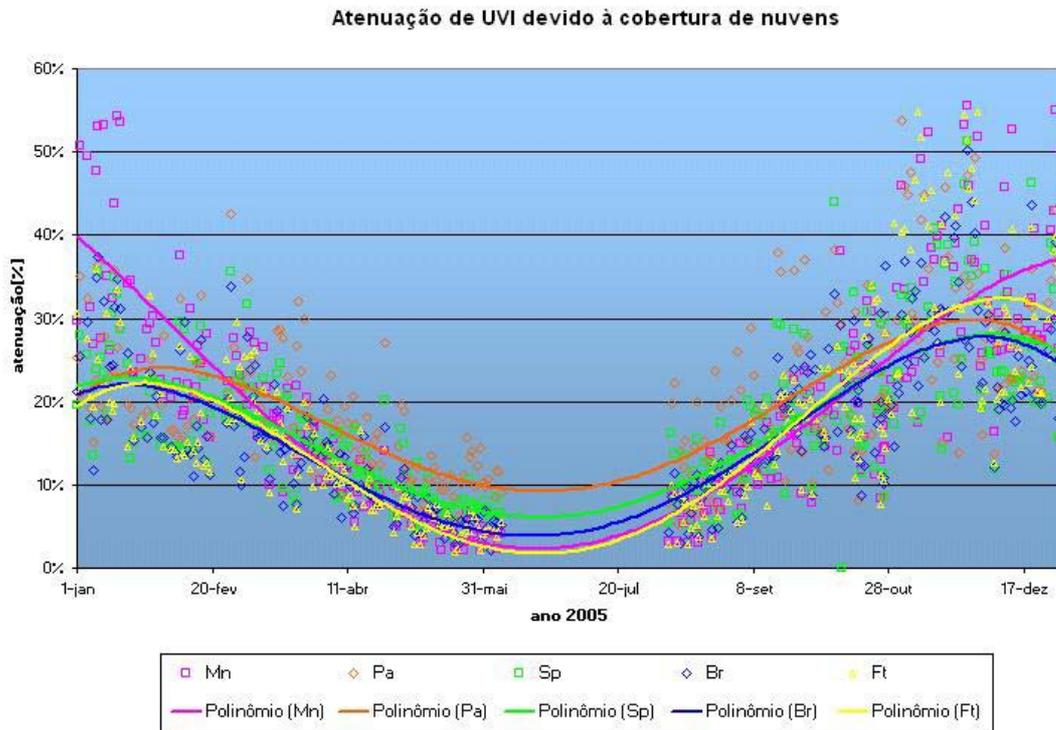


FIGURA 7 - Atenuação do IUV por nuvens

Nos meses mais quentes observa-se um aumento de 20% em média da nebulosidade no território brasileiro. Há um gradiente de nuvens, sendo a de maior densidade a região próxima a Porto Alegre, reduzindo a cobertura de nuvens em aproximadamente 10% ao chegar a Fortaleza.

Para a análise da degradação, utilizou-se somente a irradiância solar diária à superfície, cujos valores são apresentados na Figura 8, para avaliar a taxa de degradação dos diferentes polímeros. Para tanto, leva-se em consideração que o fluxo de radiação incidente deve fornecer ao polímero a energia necessária para romper suas ligações secundárias, degradando o material.

De maneira geral, os resultados para potência solar máxima diária apresentados na Figura (2) mostram que nos meses de inverno as regiões de menor latitude recebem cerca de 45W/m² de R-UV, enquanto que esses valores caem para cerca de 20W/m² nas localidades ao sul do país. Estes resultados evidenciam a grande amplitude de

radiação em função da latitude. Nos meses de verão a irradiância do UV é mais intensa, chegando a um máximo de 55W/m² nas regiões de maior latitude, porém a amplitude da irradiação entre as cidades é menor (em torno de 5W/m²).

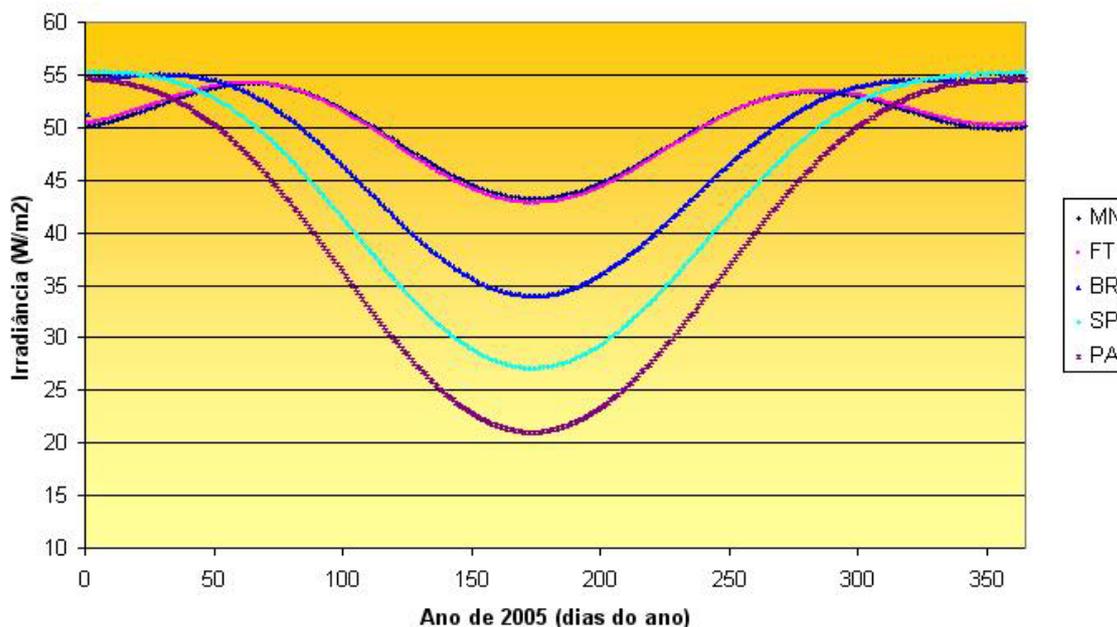


FIGURA 8 - Irradiância solar à superfície

Os fluxos radiantes em diferentes regiões do país foram comparados com resultados da literatura de ensaios de tração em polímeros envelhecidos artificialmente.

A Figura 9 mostra resultados obtidos por BORELLY, para o ensaio de tração em corpos de prova fabricados por injeção, feitos em poliestireno (GPPS Polystyrol 144C) envelhecido artificialmente. O autor submeteu os corpos de prova ao envelhecimento em um aparelho de intemperismo modelo 65 WRC, identificação WOM-001, tipo Weather-o-Meter, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), com lâmpada de arco-xenônio, de potência 6500W, e filtros interno e externo de vidro borossilicato. Esta lâmpada é utilizada porque, segundo MAXWELL (2005), sua distribuição espectral é semelhante à solar. Foram escolhidos tempos de zero, 360, 720, 1080, 1440, 1800 e

2160 horas para prever o envelhecimento do material, o autor propôs que estes tempos fossem multiplicados por um fator 4, simulando o envelhecimento natural, como mostra a Figura (9). O ensaio de tração foi realizado em uma máquina EMIC, identificação MEU-001, pertencente ao Laboratório de Metrologia/AMAEI/DME do IPT.

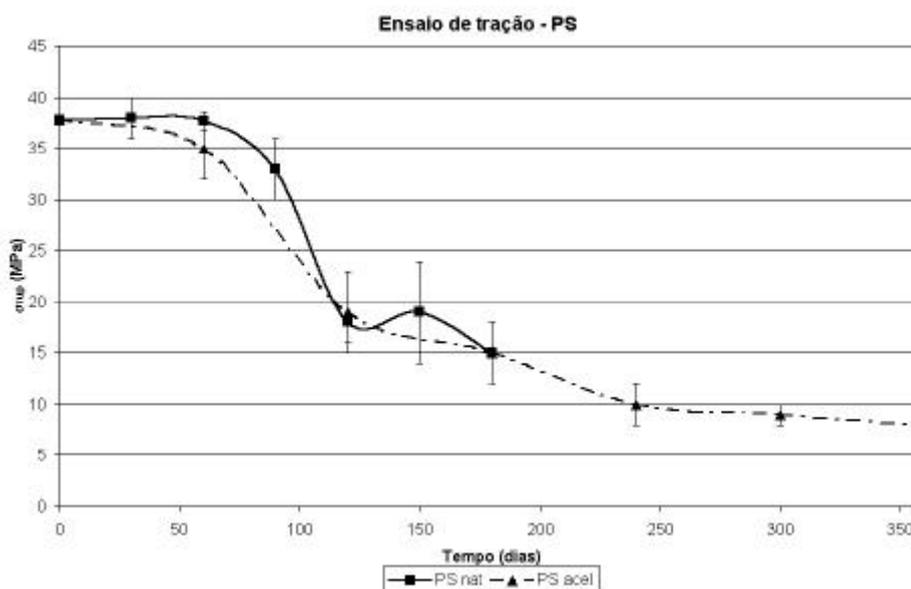


FIGURA 9 - Tensão na ruptura em tração para o poliestireno (PS). Os tempos de envelhecimento são multiplicados por um fator 4.

(FONTE: BORELLY, D.F. 2002)

A partir da potência da lâmpada e do tempo de exposição à esta para que o polímero degradasse, foi possível saber a potência necessária para degradar o polímero. Em seguida comparou-se à potência solar natural e estimou-se sua vida útil em diferentes cidades, pois, conhecendo a latitude e longitude da cidade e a irradiância que esta recebe, pode-se estimar a vida útil do polímero em qualquer outra localidade.

A Figura 9 mostra que o PS tem uma degradação mais acentuada após a exposição solar por aproximadamente 90 dias. Comparando esta degradação com a irradiância solar já obtida, e levando-se em conta que esta é atenuada por cobertura de nuvens, tem-se que o poliestireno (PS), por exemplo, tem vida útil 20% maior nos meses de menor incidência de radiação solar (junho/julho/agosto) do que nos meses de verão. Também foi possível

observar que nos meses de inverno o poliestireno pode se degradar, em média, 52% a mais em cidades de maior latitude, como Porto Alegre, comparada a cidades de maior latitude, como Manaus; nos meses de verão esta diferença é inferior a 10%.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram apresentados fundamentos teóricos e resultados da pesquisa ‘ESTUDO DA DETERIORAÇÃO DE MATERIAIS POR EXPOSIÇÃO A RADIAÇÃO SOLAR ULTRAVIOLETA’ no âmbito da bolsa PIBIC/INPE – CNPq.

Foram estudadas as formas de quantificar a R-UV e de analisar a influência que os parâmetros temporais, geográficos e atmosféricos exercem sobre estes fluxos em superfície. O estudo mostrou que a posição geográfica tem influência marcante sobre a sazonalidade dos níveis de R-UV. Enquanto cidades próximas à linha do equador apresentam níveis praticamente constantes durante todo o ano, as cidades mais ao sul apresentam diferenças marcantes entre o inverno e o verão. Certificou-se, também que no verão os níveis de R-UV no país são altos em qualquer uma das localidades estudadas. As nuvens foram o parâmetro atmosférico analisado. A partir dos resultados operacionais disponibilizados pelo CPTEC/INPE observou-se uma atenuação maior, oferecida por esses elementos atmosféricos, durante o verão.

Os resultados do modelo UVGAME para irradiâncias solar UV foram comparados com os valores da potência usada no envelhecimento de materiais submetidos a ensaios de resistência na literatura, evidenciando sua degradação. Esta comparação mostrou que, em relação aos fluxos UV, o poliestireno, por exemplo, tem vida útil 30% maior nos meses de menor incidência de radiação solar (jun/jul/ago) do que nos meses de verão. Também foi possível observar que nos meses de inverno o poliestireno pode se degradar, em média, 52% a mais em cidades de maior latitude, como Porto Alegre, comparada a cidades de maior latitude, como Manaus. Porém, não foi possível comparar diferentes polímeros, pois os ensaios encontrados na literatura não continham mesmas condições de estudo, como tempo de exposição, intensidade da lâmpada utilizada, tratamento da superfície dos corpos de prova, ou ainda havia ausência dessas informações. Além disso, pode-se ressaltar a dificuldade em se obter dados desta natureza.

Durante o desenvolvimento deste trabalho também foram observadas outras dificuldades inerentes ao projeto de pesquisa que não foram previstos na fase inicial. Dentre elas, a impossibilidade da utilização de uma câmara ultravioleta a ser usada na degradação de materiais poliméricos. Porém, vários contatos foram realizados pela bolsista com o intuito de resolver este problema, dentre eles dois devem ser destacados: Prof. Dr. Hélio Wiebeck, professor da Poli/USP, e Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, professor da FEG/UNESP. Entretanto deve ser ressaltado que estes contatos abriram novas perspectivas de trabalho. Uma delas partiu do interesse do Prof. Dr. Hélio Wiebeck (POLI/USP, IPT) que disponibilizou a utilização da câmara UV a partir do segundo semestre de 2006. Por este motivo, não foram apresentados resultados desta natureza neste trabalho.

Outro fato importante consiste na comprovação da necessidade de aquisição de uma câmara ultravioleta junto ao Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG, possibilitando o surgimento de novas linhas de pesquisas na área de materiais poliméricos: uma área de intensa pesquisa na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP). Tal proposta está em vias de solicitação aos órgãos de fomento à pesquisa, através do Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, com colaboração da bolsista. Esta possibilidade de continuidade da pesquisa pode ser destacado como um dos pontos positivos deste trabalho de Iniciação Científica.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ANDRADY, A. L., H. S. HAMID e A. TORIKAI. Effects of climate change and UV-B on materials. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2, 68-72, 2003.

BOCZKO, R. **Conceitos de Astronomia**. Editora Edgard Blücher, 429 p., 1984.

BOTTINO, M.J., CEBALLOS, J.C., 2003: Classification of scenes in multispectral GOES-8 IMAGERY. Anais (CD ROM), XI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remo, Belo Horizonte, MG, 2003.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.

CORRÊA, M. P., Índice Ultravioleta: Avaliações e Aplicações. 2003. 247p. Tese Doutorado – Instituto de Astronomia e Geofísica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MANRICH, S., et al, Aditivção de Polímeros. 2004. 493p. Apostila – Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

RODOLFO, A., NENUS, L.R., ORMANY, W. Degradação Fotoquímica. In:___, **Tecnologia do PVC**. São Paulo: Pro Editores Braskem, 2002.

STUART, B., Degradation. **Polymer analysis**. England, Ed. Wiley, 2002. pp 191-208.

VANICEK, K., T. FREI, Z., LITYNSKA e A. SCHMALWIESER. **UV Index for the Public**. COST-713 Action. Luxembourg: Office for official publications of the European Communities, 2000.

Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE), CPTEC. Radiação UV, <http://satellite.cptec.inpe.br/uv/> acessado em 05/09/2005.