

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



Instituto de Química

TESE DE DOUTORADO

**REMEDIAÇÃO DO PROCESSO DE
EMBRANQUECIMENTO DE PEÇAS
INJETADAS DE POLI(PROPILENO-CO-
ETILENO)**

Aluno: Denison Ricardo Justino Maia

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

**Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem
Caixa Postal 6154 CEP 13084-971, Campinas-SP**

<http://www.iqm.unicamp.br/lpcr>

Campinas, 2006.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Maia, Denison Ricardo Justino.

M28r

Remediação do processo de embranquecimento
de peças injetadas de poli (propileno-co-etileno) /
Denison Ricardo Justino Maia. -- Campinas, SP:
[s.n.], 2006.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Polipropileno. 2. Degradação. 3. Óxido de
titânio. 4. Peças injetadas - Embranquecimento. I.
De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Preventing the whitening of injection molded poly (propylene-co-ethylene) parts

Palavras-chaves em inglês: Polypropylene, Injection molded - Whitening, Degradation, Titanium oxide

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Marco-Aurelio De Paoli, Inés Joekes, Maria do Carmo Gonçalves, Ricardo Baumhardt Neto, José A. M. Agnelli

Data de defesa: 09/06/2006

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli (Orientador)

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli (DEMA- UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto (IQ-UFRGS)

Profa. Dra. Inés Joeques (IQ-UNICAMP)

Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **DÊNISON RICARDO JUSTINO MAIA**, aprovada pela Comissão Julgadora em 09 de junho de 2006.



Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

(Presidente da Banca)

Dedico esta Tese a um profissional sério e dedicado,
uma pessoa querida e de enorme caráter.
Minha homenagem a um grande químico e amigo,
WILSON ANTÔNIO GAZOTTI JUNIOR, O TOY (*in memoriam*).
Nossas saudades.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Marco-Aurelio De Paoli pela oportunidade e por ter contribuído de forma decisiva para esta realização; meus mais sinceros agradecimentos.

À FAPESP pela bolsa de doutorado (proc.00/06552-5).

À Leoberto Balbinot (Chiquinho), por ser mais que um colaborador, um amigo.

À Paula Hanao Filloy pela amizade e pela valiosa contribuição quando mais precisei.

À profa. Inés Joeques por agir como colaboradora em todos os momentos.

Ao Mauro Oviedo pelo auxílio nas etapas finais do trabalho.

Às empresas Volkswagen do Brasil, Branco Dow, Great Lakes Chemical Corporation e Ciba Especialidades Químicas, pelos materiais fornecidos.

À Ângelo de Fátima e ao prof. Ronaldo Pilli pelo auxílio na síntese do ADAnox.

Ao engenheiro Costa e ao IFGW pela utilização das instalações do instituto nas caracterizações de reflectância.

À Katlen Alganer, Aline D. Reis e Simone Staub pelo valioso auxílio no processamento das formulações.

À José Eduardo Volponi e à Fundação CPqD pela utilização da estação de exposição ambiental.

Ao prof. Ronei Poppi pela colaboração nas análises quimiométricas.

Ao prof. Caio Sanches pelo espaço disponibilizado na FEM - Unicamp para a exposição de amostras.

Ao prof. Fernando Galembeck pela utilização da extrusora dupla rosca.

Ao pessoal do time de sábado pela convivência nos momentos de descontração.

Aos colegas de laboratório: Walter (Κπ), Wilson (Jão), Pingüim, Dermeval, Márcia, Roselena, Ana Flávia, Claudia, Mauro, Rogério, Adriana, Fabi, Márcio, Emerson, Olacir, Oscar, Jilian, Augusto.

Aos camaradas da Unicamp Mané, Pedrão, Marcinho, Tiguá, Ernesto, Perfil, Amarildo e tantos outros....

Ao colega Cláudio Trasferetti pela amizade, e todos os colegas do DPF: Batata, Gustavo Ota, André, Denis Peters, Ávila, Pavanelli, Bellot, Ana Luisa, Jesimael, Sidnei, Cristiano, Brito, Figueredo, Marcilene, Dionísio, Augusta.....

A Leandra H. O. Reis, por ser tão especial.

A minha família, por estar sempre ao meu lado.

CURRICULUM VITAE

Formação

- Mestre em Química Inorgânica pela Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- Bacharel em química com atribuições tecnológicas pela Universidade Estadual de Campinas, 1998.

Atuação profissional

Perito Criminal do Departamento de Polícia Federal - Ministério da Justiça (desde 29/12/2003).

Publicações

- D. R. J. Maia, L. Balbinot, R. J. Poppi e M-A De Paoli, "Effect of conducting carbon black on the photostabilization of injection molded poly(propylene-co-ethylene) containing TiO₂", *Polymer Degradation and Stability*, **82** (2003).
- D. R. J. Maia, C. A. Perez e M-A De Paoli, "TiO₂ distribution in aged and injected isotactic polypropylene parts by synchrotron radiation X-ray microfluorescence", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **40**, 657 (2002).
- D. R. J. Maia e M-A De Paoli, "Incorporação de negro de fumo condutor na formulação de autopeças plásticas pretas injetadas", Instituto Nacional da Propriedade Industrial, patente submetida em 28.10.2002 10:45 horas, N° 204.800-0.
- D. R. J. Maia e M-A De Paoli, "Embranquecimento de peças injetadas de polipropileno contendo TiO₂", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **10**, 4 (2000).

Participações em congressos

- D. R. J. Maia, M. A. Soto-Oviedo, L. Balbinot e M-A. De Paoli, "Preventing the whitening of injection moulded black polypropylene car parts", X International Macromolecular Colloquium, Gramado-RS, Brasil, de 10 a 13 de abril de 2005.
- D. R. J. Maia, L. Balbinot e M-A. De Paoli, "Solving the Whitening Problem in Injection Moulded Black Polypropylene Car Parts", Congress on Modification

Degradation and Stabilisation of Polymers - MODEST, Lyon, França, de 28/08/2004 a 02/09/2004.

- L. Balbinot, D. R. J. Maia, R. J. Poppi e M-A. De Paoli, "Estudo da degradação de polímeros com mapas auto-organizáveis (SOM) usando espectroscopia de reflectância no infravermelho – FT-IR", 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 26 a 29 de maio de 2003.

- D. R. J. Maia e M-A. De Paoli, "Efeito do negro de fumo condutor na estabilização de peças injetadas de polipropileno", XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN, 09 a 13 de novembro de 2002.

- D. R. J. Maia, C. A. Perez e M-A. De Paoli, "Mapeamento de TiO₂ em polipropileno isotático injetado usando microfluorescência de raios-x", 23ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química", Poços de Caldas-MG, 23 a 26 de maio de 2000.

- D. R. J. Maia e M-A. De Paoli, "Embranquecimento de peças injetadas de polipropileno isotático contendo TiO₂", V Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia-SP, 07 a 10 de novembro de 2000.

- D. R. J. Maia e M-A. De Paoli, "Efeito da luz solar em materiais de pára-choques", 1º Seminário internacional sobre degradação de produtos eletroeletrônicos em ambientes tropicais", Campinas-SP, 23 a 25 de maio de 2000.

- C. B. Grespan, D. R. J. Maia, K. E. Collins e C. H. Collins, "Sorption of poly(methyloctylsiloxane) on HPLC sílica by an in situ procedure", 7th Latin-American Congress on Chromatography and Related Techniques, Águas de São Pedro-SP, 25 a 27 de março de 1998.

Aprovações em concursos

- Aprovação para o cargo de Perito Criminal Federal, nomeado pela Portaria nº 2.379 de 19/12/2003 publicada no Diário Oficial da União nº 248 de 22/12/2003.

- Aprovação para o cargo de Químico do Petróleo da Petróleo Brasileiro S.A., Edital nº 1/2001 – PETROBRÁS-PSP/RH-2, Diário Oficial da União de 03/08/2001.

RESUMO

REMEDIAÇÃO DO PROCESSO DE EMBRANQUECIMENTO DE PEÇAS INJETADAS DE POLI(PROPILENO-CO-ETILENO)

No presente trabalho foi estudado uma alternativa para atenuar a degradação e o embranquecimento de peças injetadas de poli(propileno-co-etileno) contendo TiO_2 . O pigmento branco TiO_2 (rutilo e anatase) apresenta efeito catalítico na degradação fotooxidativa do polímero, em um processo iniciado pela reação de um elétron fotoexcitado na banda de condução do TiO_2 com oxigênio atmosférico. Durante longos períodos de exposição ambiental das peças observa-se que a tensão gerada por flexão não tem efeito detectável na degradação, tendo-se atribuído o fenômeno a processos de relaxação das cadeias poliméricas. Com intuito de minimizar os efeitos catalíticos do TiO_2 foi utilizado o pigmento preto negro de fumo condutor (NFcd) em substituição ao negro de fumo comum (NFcm), sendo observado menor degradabilidade para estas amostras. O efeito não foi verificado para amostras que não continham TiO_2 , e assim mostrou-se que o processo está relacionado à interação do NFcd com o TiO_2 . Propõe-se que as características condutoras do pigmento preto estão relacionadas à desativação do elétron fotoexcitado do catalisador TiO_2 . Em testes com nove estabilizantes comerciais foi selecionado o sistema estabilizante NDB AnoxTM como o mais efetivo na estabilização da formulação, combinando alta estabilidade e maior homogeneidade das características degradativas das amostras. Em adição, não foi verificada interação sinérgica ou antagônica entre o estabilizante NDB AnoxTM e o NFcd, mostrando que a alta eficiência do estabilizante constitui-se na variável mais importante na estabilização do material. Também apresentamos nesse trabalho uma alternativa de aplicação para a técnica quimiométrica mapas auto-organizáveis (SOM), utilizada no tratamento e classificação de espectros de reflectância FT-IR, se mostrando uma ferramenta útil na caracterização comparativa da degradação das amostras poliméricas.

ABSTRACT

PREVENTING THE WHITENING OF INJECTION MOLDED POLY(PROPYLENE-CO-ETHYLENE) PARTS

In this work we studied an alternative to minimize degradation and whitening of injected parts made of TiO_2 containing poly(propylene-co-ethylene). The catalytic effect of the white pigment TiO_2 (anatase and rutile) in the polymer photo-oxidation has been assigned to the reaction of an excited electron in the conduction band of TiO_2 with atmospheric O_2 . For long periods of ambient exposition it was observed that tension generated by flexion does not affect degradation, and it was assigned to polymeric chain relaxation processes. To minimize catalytic action of TiO_2 we used the black pigment conducting carbon black (CCB) in substitution to the non conducting grade (CB), and it has been verified less degradation in these samples. The effect was not observed for samples without TiO_2 , hence the process is related to the interaction between CCB and TiO_2 . We propose that the improvement of stability is associated to deactivation of the excited electron in the conduction band of TiO_2 . Tests of nine commercial stabilizer mixtures have selected NDB AnoxTM as the most effective in the formulation stabilization, combining high stability and greater homogeneity of samples degradation characteristics. In addition synergistic or antagonistic interaction was not observed between NDB AnoxTM and CCB, showing that the high stability provided by the stabilizer system is the major variable in the material stabilization. We also present an alternative application for *self-organizing maps* (SOM), used in this work for FTIR reflectance spectra treatment and classification, providing an useful tool in the characterization of comparative degradation of polymeric samples.

INDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	XVIII
LISTA DE TABELAS.....	XIX
LISTA DE FIGURAS.....	XX
LISTA DE ANEXOS.....	XXVII
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1 – <i>Degradação e estabilidade oxidativa de polímeros.....</i>	01
1.2 – <i>Estabilizantes.....</i>	04
1.3 – <i>Influência de pigmentos e estabilizantes na estabilidade de polímeros.....</i>	07
1.4 – <i>Modificação do estabilizante Anox PP18.....</i>	16
1.5 – <i>Mapas auto-organizáveis (SOM).....</i>	18
1.6 – <i>Referências.....</i>	22
2. OBJETIVO.....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1 – <i>Pigmentos e materiais utilizados nas formulações.....</i>	26
3.2 – <i>Formulações usadas na análise da influência catalítica do TiO₂.....</i>	27
3.2.1 – <i>Injeção das amostras.....</i>	28
3.2.2 – <i>Degradação das amostras (Exposição ambiental).....</i>	29
3.3 – <i>Formulações usadas na avaliação da eficácia de estabilizantes comerciais.....</i>	29
3.4 – <i>Formulações usadas para o teste da eficiência do Negro de fumo condutor na estabilização do poli(propileno-co-etileno).....</i>	31
3.4.1 – <i>Degradação das amostras (Exposição ambiental).....</i>	32
3.4.1.1 – <i>Degradação das amostras sob tensão gerada por flexão.....</i>	32
3.5 – <i>Preparação do composto ADAnox (modificação do estabilizante Anox PP18).....</i>	33
3.5.1 – <i>Hidrólise do Anox PP18 em solução etanólica de KOH.....</i>	34

3.5.2 – Inclusão de grupo piridínico na estrutura do Anox PP18.....	35
3.6 – Preparação das amostras para teste do composto ADAnox e da interação Negro de fumo condutor – estabilizante.....	36
3.6.1 – Degradação das amostras (Exposição ambiental).....	38
3.7 – Caracterização.....	38
3.8 – Referências.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 – Caracterização dos pigmentos TiO ₂ rutilo e anatase.....	42
4.2 – Avaliação da dispersão do negro de fumo nas formulações.....	44
4.3 – Teste dos estabilizantes comerciais.....	45
4.3.1 – Observações visuais.....	45
4.3.2 – Reflectância de luz na região do visível.....	49
4.3.3 – Microscopia Óptica.....	58
4.3.4 – Mapas auto-organizáveis (SOM).....	61
4.3.5 – Conclusões parciais.....	69
4.4 – Influência do Negro de fumo condutor na estabilização do poli(propileno-co-etileno).....	69
4.4.1 – Observações visuais.....	70
4.4.2 – Reflectância de luz na região do visível.....	72
4.4.3 – Microscopia óptica.....	76
4.4.4 – SOM.....	77
4.4.5 – Conclusões parciais.....	80
4.5 – Efeito da tensão gerada por flexão.....	81
4.5.1 – Observações visuais.....	81
4.5.2 – Reflectância de luz na região do visível.....	84
4.5.3 – Microscopia óptica.....	87
4.5.4 – SOM.....	88
4.5.5 – Conclusões parciais.....	90
4.6 – Síntese do composto ADAnox.....	90

<i>4.7 – Teste da eficiência do ADAnox (sintetizado) e NDB Anox (comercial) na estabilização do poli(propileno-co-etileno). Inclui teste da interação do estabilizante com o Negro de fumo Condutor.....</i>	94
<i>4.7.1 – Observações visuais.....</i>	95
<i>4.7.2 – Reflectância de luz na região do visível.....</i>	98
<i>4.7.3 – Microscopia óptica.....</i>	103
<i>4.7.4 – SOM.....</i>	105
<i>4.7.5 – Conclusões parciais.....</i>	106
5. CONCLUSÕES.....	108
6. REFERÊNCIAS.....	110
ANEXOS.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS

- ANN – Rede neural artificial (*artificial neural network*).
- BMU – Neurônio vencedor (*Best matching unit*).
- CB – *Non conducting carbon black grade*.
- CCB – *Conducting carbon black grade*.
- DCC – Diciclohexilcarbodiimida.
- DMAP – N,N-dimetil-aminopiridina.
- DPAT – Triflato de difenil-amônio.
- EMAR – Espectro de massa de alta resolução.
- FT-IR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.
- HALS – Estabilizante do tipo amina estericamente impedida (*hindered amine light stabilizer*).
- IV – Infravermelho.
- NFcd – Negro de fumo condutor.
- NFcm – Negro de fumo comum.
- PP – Polipropileno.
- PPi – Polipropileno isotático.
- PPE – Poli(propileno-co-etileno).
- RMN – Ressonância magnética nuclear.
- SOM – Mapa auto-organizável (*self-organizing map*).
- UV – Ultravioleta.
- wt % – Porcentagem em massa.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 (página 26) – Características do Negro de fumo comum (NFcm), condutor (NFcd), e do TiO₂ (rutilo e anatase) empregados nas formulações.

Tabela 02 (página 27) – Composição (wt %) dos concentrados **C1-C3** e das respectivas formulações finais **a-c**.

Tabela 03 (página 29) – Composição (wt %) do concentrado **C4**, usado na preparação das amostras para o teste dos estabilizantes comerciais.

Tabela 04 (página 30) – Formulações (wt %) das amostras utilizadas para teste de estabilizantes comerciais. As formulações contendo quantidades adicionais de estabilizantes serão identificadas pelo respectivo nome do estabilizante.

Tabela 05 (página 31) – Concentrados **Ct1-Ct4** e composições finais **f1-f4** (wt %).

Tabela 06 (página 37) – Formulação e composição dos concentrados C5 e C6 processados (wt %).

Tabela 07 (página 37) – Componentes usados e concentrações (wt %) para produção das formulações finais a partir do concentrado **C5** (contendo **NFcd**).

Tabela 08 (página 38) – Componentes usados e concentrações (wt %) para produção das formulações finais a partir do concentrado **C6** (contendo **NFcm**).

Tabela 09 (página 43) – Valores de 2θ calculados para os picos de difração das formas cristalinas rutilo e anatase do TiO₂.

Tabela 10 (página 81) – Observações visuais das amostras contendo a formulação padrão sem estabilizantes expostas ambientalmente sob tensão de 5 e 7 MPa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 (página 02) – Mecanismo esquemático geral da degradação fotooxidativa de poliolefinas.

Figura 02 (página 05) – Absorção de radiação UV pela 2-hidroxi-benzofenona.

Figura 03 (página 06) – Mecanismo de atuação de um estabilizante fenólico.

Figura 04 (página 06) – Reações de decomposição de hidroperóxidos por antioxidantes secundários.

Figura 05 (página 07) – Mecanismo típico de atuação de aminas estericamente impedidas – HALS – em sistemas poliméricos.

Figura 06 (página 08) – Estrutura cristalina do TiO_2 : a) anatase; b) rutilo.

Figura 07 (página 10) – Representação esquemática de uma partícula de TiO_2 revestida por cobertura física de Al_2O_3 , SiO_2 e tratamento orgânico de superfície.

Figura 08 (página 11) – Representação da estrutura do negro de fumo.

Figura 09 (página 12) – Curva esquemática da resistividade *versus* concentração para um compósito negro de fumo – polímero.

Figura 10 (página 19) – Esquema de uma rede SOM. Os neurônios podem ser vistos como colunas empacotadas em uma caixa. As três entradas vêm lateralmente para todos neurônios simultaneamente.

Figura 11 (página 28) – Detalhe do canhão e do perfil da rosca da extrusora dupla-rosca APV co-rotatória utilizada no processamento das formulações (canhão da extrusora aberto).

Figura 12 (página 33) – Amostras **f2** degradadas por exposição ambiental sob tensão de 7MPa.

Figura 13 (página 42) – Difratoograma da amostra de TiO₂ rutilo.

Figura 14 (página 42) – Difratoograma da amostra de TiO₂ anatase.

Figura 15 (página 44) – Micrografias para A) TiO₂ anatase e B) TiO₂ rutilo.

Figura 16 (página 45) – Micrografia da dispersão do pigmento negro de fumo (aumento de 200 vezes).

Figura 17 (página 46) – Diagrama esquemático de acompanhamento das características visuais durante a exposição ambiental das amostras **A**, **B**, **C**, amostras controle dos estabilizantes (**D**) e amostras contendo quantidades adicionais de estabilizantes comerciais.

Figura 18 (página 48) – Foto das amostras degradadas por exposição ambiental por 1045 dias. 1) Lowinox 1790; 2) Tinuvin 123; 3) Anox PP18; 4) Irgastab FS210; 5) Irgastab FS811; 6) NDB Anox; 7) Irgastab FS812; 8) Uvasil 2000HM; 9) Uvasil 2000LM; 10) Amostra D; 11) Amostra B (anatase); 12) Amostra C (NFcm).

Figura 19 (página 51) – **a**) Espectro de Reflectância de luz visível após 365 dias de exposição ambiental para as amostras **A** (contendo TiO₂ rutilo), **B** (contendo TiO₂ anatase) e **C** (contendo NFcm); **b**) Espectro de Reflectância relativa (R_t/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível após 365 dias de exposição ambiental para as amostras **A** (contendo TiO₂ rutilo), **B** (contendo TiO₂ anatase) e **C** (contendo NFcm).

Figura 20 (página 53) – **a**) Espectro de Reflectância de luz visível e **b**) Reflectância relativa (R_t/R_c), para as amostras controle (**D**) e contendo quantidades adicionais de estabilizantes comerciais, degradadas por 365 dias sob exposição ambiental.

Figura 21 (página 55) – Espectro de Reflectância de luz visível em função do tempo de degradação para as amostras controle (**D**) e contendo quantidades adicionais de estabilizantes comerciais, degradadas por 1045 dias sob exposição ambiental.

Figura 22 (página 56) – Espectro de Reflectância relativa (R_t/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível, em função do tempo de degradação para as amostras controle (**D**) e contendo quantidades adicionais de estabilizantes comerciais, degradadas por 1045 dias sob exposição ambiental.

Figura 23 (página 58) – Micrografias das amostras envelhecidas por exposição ambiental por 140 dias: **1)** amostras A contendo TiO_2 rutilo e NFcm; **2)** amostras B contendo TiO_2 anatase e NFcm; **3)** amostras C contendo apenas NFcm.

Figura 24 (página 59) – Micrografias das amostras envelhecidas por exposição ambiental por 365 dias: **1)** amostras A contendo TiO_2 rutilo e NFcm; **2)** amostras B contendo TiO_2 anatase e NFcm; **3)** amostras C contendo apenas NFcm.

Figura 25 (página 60) – Micrografias das amostras **a)** controle D; contendo quantidades adicionais dos estabilizantes **b)** Anox PP18, **c)** Lowinox 1790, **d)** Uvasil 2000 HM, **e)** Uvasil 2000 LM, **f)** Irgastab FS 210, **g)** Tinuvin 123, **h)** Irgastab FS 811, **i)** Irgastab FS 812 e **j)** Mistura NDB Anox. Essas amostras foram degradadas por exposição ambiental por 603 dias.

Figura 26 (página 64) – Espectro de Reflectância especular FT-IR das amostras usadas na classificação por SOM: **a)** original **b)** depois da correção *Offset* e **c)** janelas *Offset* corrigidas usadas. Os detalhes mostram as janelas descartadas no mapa: 3200 a 2700 cm^{-1} e de 2500 a 1800 cm^{-1} .

Figura 27 (página 66) – Mapeamento das amostras degradadas e controle de uma dimensão de 756 para uma região bidimensional quadrada com 64 e 144 neurônios respectivamente; **a)** amostras controle (a, b, c e d) e degradadas por 365 dias (A, B, C e D) e **b)** amostras usadas nos testes dos estabilizantes; controle e degradadas por 603 dias: D (controle) e contendo os sistemas estabilizantes: Uvasil 2000 HM: **uh** e **UH**, Uvasil 2000 LM: **ul** e **UL**, NDB Anox: **nb** e **NB**, Irgastab FS811: **i1** e **I1**, Irgastab FS812: **i2** e **I2**, Irgastab FS210: **i0** e **I0**, Anox PP18: **ap** e **AP**, Lowinox 1790: **lx** e **LX**, Tinuvin 123: **t** e **T**. Iniciais minúsculas referem-se às amostras controle e iniciais maiúsculas referem-se às amostras degradadas.

Figura 28 (página 70) – Fotografia comparativa das amostras F1 (NFcd e TiO₂) e F2 (NFcm e TiO₂) degradadas por 226 dias sob exposição ambiental.

Figura 29 (página 72) – Espectro de Reflectância total na região do visível em função do tempo de degradação para as amostras: **a)** F1 e **b)** F2.

Figura 30 (página 73) – Espectro de Reflectância relativa (R_i/R_c) na região do visível em função do tempo de degradação para as amostras: **a)** F1 e **b)** F2.

Figura 31 (página 74) – Espectro de Reflectância total na região do visível em função do tempo de degradação para as amostras: **a)** F3 e **b)** F4.

Figura 32 (página 75) – Espectro de Reflectância relativa (R_i/R_c) na região do visível em função do tempo de degradação para as amostras: **a)** F3 e **b)** F4.

Figura 33 (página 76) – Micrografia óptica comparativa sob mesma iluminação das amostras degradadas por 226 dias de exposição ambiental: **a)** F1 (superior) e F2 (inferior) e **b)** F3 (superior) e F4 (inferior). Utilização de iluminação perpendicular frontal.

Figura 34 (página 78) – Mapeamento das amostras controle (f1-f4) e degradadas por 427 dias (F1-F4) de exposição ambiental de uma dimensão de 756 para uma região bidimensional quadrada com 121 neurônios (11x 11 neurônios).

Figura 35 (página 84) – **a)** Espectro de Reflectância de luz visível em função do tempo de degradação para as amostras **f2** expostas ambientalmente **sem aplicação de tensão**; **b)** Reflectância relativa (R_t/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível.

Figura 36 (página 85) – **a)** Espectro de Reflectância de luz visível em função do tempo de degradação para as amostras **f2** expostas ambientalmente sob tensão de flexão de **5 MPa**; **b)** Reflectância relativa (R_t/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível.

Figura 37 (página 86) – **a)** Espectro de Reflectância de luz visível em função do tempo de degradação para as amostras **f2** expostas ambientalmente sob tensão de flexão de **7 MPa**; **b)** Reflectância relativa (R_t/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível.

Figura 38 (página 87) – Micrografias das amostras F2 envelhecidas por exposição ambiental por 226 dias para: **a)** exposta sem aplicação de tensão, **b)** sob tensão de flexão de 5 MPa e **c)** exposta sob tensão de flexão de 7 MPa.

Figura 39 (página 88) – Micrografias comparativas das amostras F2 envelhecidas por exposição ambiental por 226 dias para **a) controle** (exposta sem tensão) e sob tensão de flexão de 7 MPa e **b) controle** (exposta sem tensão) e sob tensão de flexão de 5 MPa.

Figura 40 (página 89) – Mapeamento das amostras controle não degradadas (**f2**) e degradadas por 226 dias por exposição ambiental: **F2)** sem aplicação de tensão; **F2/5)** sob tensão flexional de 5 MPa; **F2/7)** sob tensão flexional de 7 MPa. O mapeamento foi feito de uma dimensão de 756 para uma região bidimensional quadrada com 49 (7 x 7) neurônios.

Figura 41 (página 91) – Estrutura dos estabilizantes de UV Tinuvin 123 e Lowilite 77.

Figura 42 (página 91) – Estrutura dos antioxidantes primários Lowinox BHT, Irganox 1010 e Anox PP18.

Figura 43 (página 92) – Estrutura do antioxidante Anox PP18: A) porção fenol estericamente impedida antioxidante; B) porção apolar.

Figura 44 (página 93) – Esquema da estratégia sintética de modificação do Anox PP18 para produção do derivado piridínico substituído ADAnox (2).

Figura 45 (página 94) – estrutura do ADAnox sintetizado.

Figura 46 (página 95) – Diagrama esquemático de acompanhamento das características visuais das amostras **f5 a f14** durante a exposição ambiental.

Figura 47 (página 96) – Fotografias comparativas das amostras degradadas por 305 dias de exposição ambiental **a**) sem NDB Anox: F10 (NFcm) / F5 (NFcd); **b**) contendo NDB Anox: F13 (NFcm) / F8 (NFcd).

Figura 48 (página 97) – Foto das amostras degradadas por 252 dias de exposição ambiental (F5 a F14).

Figura 49 (página 98) – Espectros de Reflectância de luz na região do visível (**a**) e Reflectância relativa (R_t/R_c) (**b**) para as amostras F5 e F10 degradadas por 252 dias de exposição ambiental.

Figura 50 (página 99) – Espectros de Reflectância de luz na região do visível (**a**) e Reflectância relativa (R_t/R_c) (**b**) para as amostras F8 e F13 degradadas por 305 dias de exposição ambiental.

Figura 51 (página 101) – **a**) Espectro de Reflectância de luz na região do visível para as amostras F5, F6, F7, F10, F11 e F12; **b**) Espectro de Reflectância de luz visível para as amostras F5, F9, F10 e F14; **c**) Espectro de Reflectância relativa (R_t/R_c) para as amostras F5, F6, F7, F9, F10, F11, F12 e F14. Os espectros referem-se às amostras controle (letras minúsculas) e degradadas por 305 dias de exposição ambiental (letras maiúsculas).

Figura 52 (página 103) – Micrografias das amostras degradadas por 305 dias de exposição ambiental para **a**) F5 (controle NFcd), **b**) F10 (controle NFcm), **c**) F8 (NFcd e NDB Anox), **d**) F13 (NFcm and NDB Anox).

Figura 53 (página 104) – Micrografias das amostras degradadas por 305 dias de exposição ambiental para **a)** F6, **b)** F11, **c)** F7, **d)** F12, **e)** F9, **f)** F14.

Figura 54 (página 105) – Mapeamento das amostras degradadas (F5-F14) por 305 dias de exposição ambiental e controle não degradados (f5-f14), de uma dimensão de 756 para uma região bidimensional quadrada com 100 neurônios (10 x 10 neurônios).

LISTA DE ANEXOS

Anexo 01 (página 111) – Composição e estrutura dos estabilizantes utilizados nas formulações.

Anexo 02 (página 113) – Espectro de FT-IR do composto AcAnox.

Anexo 03 (página 114) – Espectro de RMN ^1H do composto AcAnox.

Anexo 04 (página 115) – Espectro de RMN ^{13}C do composto AcAnox.

Anexo 05 (página 116) – Espectro de massa do composto AcAnox.

Anexo 06 (página 117) – Espectro de FT-IR do composto ADAnox.

Anexo 07 (página 118) – Espectro de RMN ^1H do composto ADAnox.

Anexo 08 (página 119) – Espectro de RMN ^{13}C do composto ADAnox.

Anexo 09 (página 120) – Espectro de massa do composto ADAnox.

Anexo 10 (página 121) – Espectro de massa de alta resolução do composto ADAnox.

1. INTRODUÇÃO.

1.1 – Degradação e estabilidade oxidativa de polímeros.

A degradação pode ser definida como uma série de reações químicas que acarretam a modificação das cadeias principais das macromoléculas. Essas reações podem envolver a inserção de novas funções químicas ou cisões de cadeia, provocando alterações nas propriedades físicas, químicas e visuais do polímero. Durante o processamento pode haver degradação térmica, mecânica e oxidativa, enquanto que durante a exposição ambiental ocorrem fotoxidação, termoxidação, hidrólise e ozonólise. Em todos os casos formam-se, nas quebras de cadeia, macro radicais muito reativos, que dão origem a várias reações químicas que podem levar a formação de ramificações, reticulações, redução da massa molar ou mesmo a despolimerização [1].

A degradação de polímeros é um problema muito comum em diversos campos do setor industrial, particularmente nos setores de tintas e automobilístico. No setor automobilístico, além de estabilidade mecânica, as peças precisam apresentar boa estabilidade visual. Neste sentido, existem trabalhos focados nos aspectos visuais da degradação de polímeros, com ênfase em formulações que utilizam o pigmento TiO_2 [2,3].

Dessa maneira, a estabilidade oxidativa do polipropileno isotático (PPI), bem como de outras poliolefinas, tem sido amplamente estudada ao longo dos anos [4], devido a sua grande importância comercial na produção de artefatos, tal como auto-peças e, principalmente, painéis e pára-choques [5].

A degradação pode começar pela reação do polímero com o O_2 atmosférico, pelo cisalhamento mecânico, calor, resíduos catalíticos ou uma combinação de fatores [6-8]. O mecanismo geral da degradação fotoxidativa de poliolefinas envolve a absorção de radiação UV, a formação de um macro radical, e subseqüentes reações oxidativas em um processo autocatalítico, como mostrado na figura 01 [9,10].

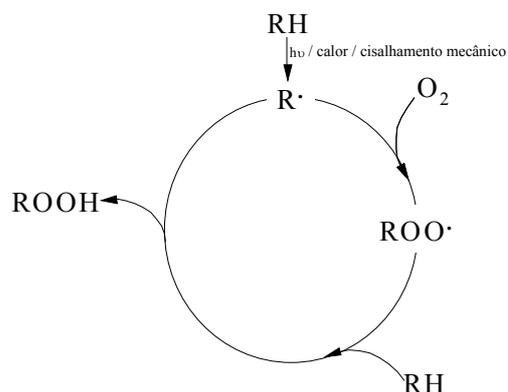


Figura 01 – Mecanismo esquemático geral da degradação fotooxidativa de poliolefinas. RH = cadeia polimérica.

No caso das poliolefinas, como polipropileno e polietileno, a absorção de radiação UV ocorre para comprimentos de onda inferiores a 250 nm, que é um valor menor ao limite inferior de radiação UV que atinge a superfície terrestre (aproximadamente 290 nm) [1]. Porém esses materiais são muito susceptíveis a degradação fotooxidativa, e a absorção de radiação tem sido atribuída a presença de grupos cromóforos gerados durante o processamento ou síntese, como carbonilas e hidroperóxidos, além de aditivos, impurezas ou defeitos na estrutura do material [1,10, 11]. Ao absorver radiação UV temos um aumento na quantidade de energia presente no sistema, que pode levar a uma excitação eletrônica de sítios específicos do polímero, podendo resultar em cisão molecular, e na presença de oxigênio têm-se então a fotooxidação do polímero [1]. A absorção por grupos cromóforos resulta em sítios reativos específicos onde a degradação ocorre preferencialmente [12-14].

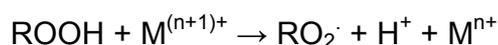
As reações fotooxidativas causam principalmente redução da massa molar e mudanças químicas no PPI, como a formação de carbonilas, hidroperóxidos (ROOH), álcoois, ésteres, dentre outros grupos possíveis.

Dentre os intermediários do processo degradativo, os hidroperóxidos (—OOH) desempenham papel fundamental, pois sob ação da luz UV forma-se o produto radicalar peroxílico (—OO·) livre primário, que atua também na propagação da degradação. Todavia, os hidroperóxidos não são os únicos

cromóforos contribuintes para a indução da fotoxidação do PPI [15,16]. O processo dominante de fotodegradação pela fotólise do hidroperóxido pode ser descrito pela reação a seguir [16,17]:



Outro aspecto importante da degradação é a presença de íons metálicos, como resíduos de catalisadores [18], que em poliolefinas geralmente apresentam alto poder catalítico no processo degradativo. Vários íons metálicos com dois estados de oxidação (Cobalto, Ferro, Cobre) podem reagir com hidroperóxidos produzindo radicais peroxílicos e alcoxílicos, que então atuam na propagação da degradação, segundo a reação abaixo [15,19, 20].



M = metal

A extensão da fotodegradação depende principalmente da absorção de radiação UV, difusão de espécies reativas e de oxigênio no polímero. O coeficiente de difusão de oxigênio diminui com o aumento do grau de cristalinidade do polímero e, como consequência, a região amorfa é mais suscetível ao ataque oxidativo [4, 21-24]. Em amostras com espessura reduzida, a difusão de oxigênio controla a cinética de oxidação. Normalmente existe um perfil de degradação no material, com uma camada superficial degradada e o interior relativamente inalterado [25-27]. *Delprat e Gardette* [28] verificaram que a oxidação do PP não pigmentado pode atingir mais de 300 μm de profundidade, ao passo que amostras com 0,5% de TiO_2 rutilo apresentam oxidação apenas nos primeiros 100 μm . Os autores [28] atribuíram essa observação tanto a processos

controlados pela difusão do O₂ no polímero, como também pela limitação da penetração da luz nesses sistemas.

1.2 – Estabilizantes.

Como mencionado anteriormente, uma das principais fontes causadoras de degradação nos polímeros é a radiação ultravioleta (comprimento de onda entre 100 e 400 nm). Para reduzir os efeitos danosos dos diversos processos degradativos envolvendo polímeros, ou seja, para conferir maior vida útil a produtos poliméricos, é comum a utilização de compostos estabilizantes. Esses são aditivos que, por vários mecanismos de atuação, reduzem a cinética degradativa, embora o processo não possa ser suprimido totalmente [1].

Os métodos disponíveis para minimizar ou suprimir a degradação de polímeros podem ser sumarizados como segue [1]:

- 1) Modificação estrutural do polímero: Copolimerização de um monômero com cinética de degradação mais lenta.
- 2) Promover reação de grupos terminais gerando um derivado estável: adequado apenas para polímeros de baixa massa molar.
- 3) Aumento da pureza do polímero: evitar presença de resíduos pró-degradantes, como catalisadores à base de titânio.
- 4) Controle da microestrutura: visa a minimizar a difusão de oxigênio no polímero, através do aumento da cristalinidade.
- 5) **Adição de compostos estabilizantes.**

O **método 5** é o mais amplamente utilizado no setor industrial, sendo que os estabilizantes são, possivelmente, os aditivos mais importantes na formulação de produtos poliméricos para uso em ambientes externos.

As formas de atuação dos estabilizantes podem ser resumidas como segue [1]:

- ✓ Prevenção: desativadores de metais, absorvedores de ultravioleta e antiozonantes.
- ✓ Redução da velocidade de iniciação: desativadores de estados excitados (*quenchers*).
- ✓ Reação com radicais livres: antioxidantes primários.
- ✓ Desativadores de hidroperóxidos: antioxidantes secundários.

Os estabilizantes compreendem uma classe de estabilizantes como absorvedores de UV, desativadores de estados excitados, antioxidantes primários e secundários, desativadores de metais e bloqueadores de UV.

Os absorvedores de UV atuam absorvendo preferencialmente a radiação UV em detrimento de polímeros ou suas impurezas. As principais classes de absorvedores de UV são as benzofenonas e as benzotriazolas, como mostrado no mecanismo de atuação proposto para a 2-hidroxi-benzofenona (figura 02).

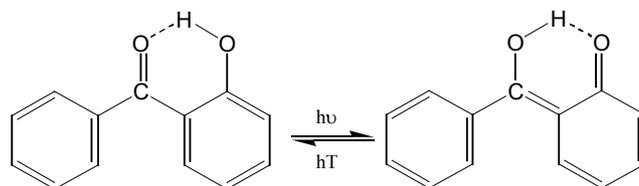


Figura 02 – Absorção de radiação UV pela 2-hidroxi-benzofenona [1].

Os desativadores de estado excitado atuam após a absorção da radiação UV e a conseqüente excitação eletrônica do polímero, atuando antes que ocorram as reações de cisão das cadeias poliméricas. Portanto, esses estabilizantes promovem a desativação do grupo cromóforo excitado que absorveu a radiação, devolvendo-o ao seu estado fundamental, com liberação da energia na forma de calor ou outro tipo de radiação [1].

Os antioxidantes primários, ou bloqueadores de cadeia, atuam na interrupção do ciclo de propagação da degradação, através de reação com os radicais $\text{ROO}\cdot$, que introduzem reações de terminação. Os principais tipos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com radicais peroxílicos e alcoxílicos do que os hidrogênios da cadeia polimérica. Como exemplo do mecanismo de atuação de um antioxidante primário podemos citar a atuação de um antioxidante fenólico, como mostrado na figura 03 [1].

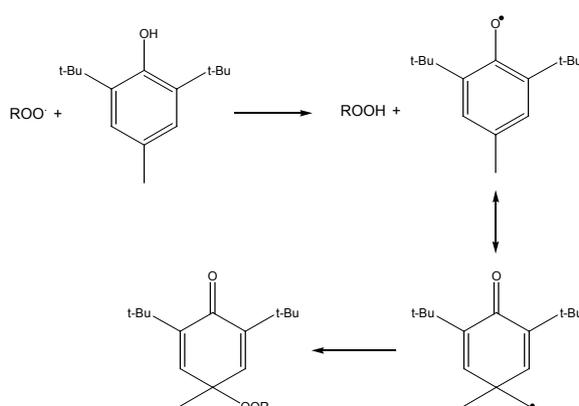


Figura 03 – Mecanismo de atuação de um estabilizante fenólico [1].

No caso dos antioxidantes secundários, a atuação se dá pela destruição dos hidroperóxidos, que se constituem nos principais iniciadores da degradação. Como exemplo dessa classe de estabilizantes temos os fosfitos e sulfitos, cujas reações genéricas de decomposição são mostradas na figura 04.

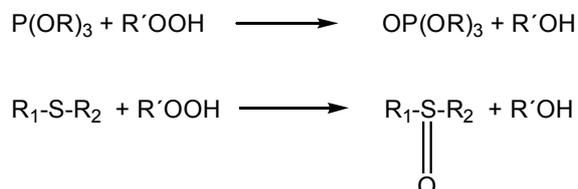


Figura 04 – Reações de decomposição de hidroperóxidos por antioxidantes secundários.

A classe mais importante de fotoestabilizantes são os bloqueadores de radicais livres, como as aminas estericamente impedidas (HALS). O mecanismo

de atuação desses estabilizantes ainda não se encontra totalmente definida, porém um mecanismo típico proposto para a atuação dos HALS encontra-se mostrado na figura 05 [29].

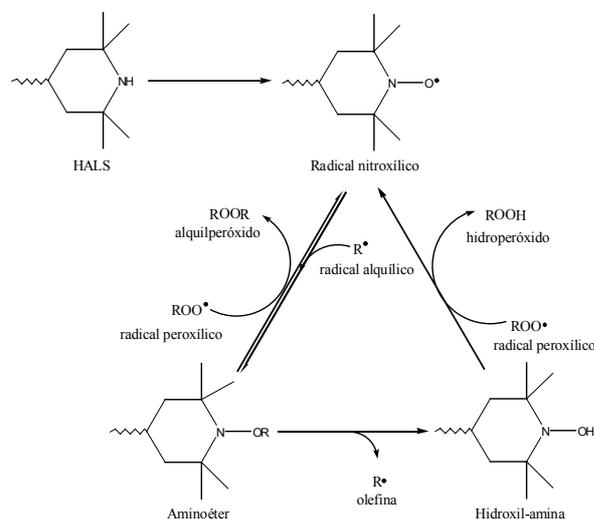


Figura 05 – Mecanismo típico de atuação de aminas estericamente impedidas – HALS – em sistemas poliméricos [29].

Os bloqueadores de radiação UV, também chamados de agentes de ocultação, atuam basicamente na superfície do material. Esses aditivos refletem ou absorvem radiação UV na superfície do produto, impedindo sua transmissão para o interior da peça. A degradação restringe-se assim às camadas superficiais, proporcionando menores alterações nas propriedades mecânicas, embora a degradação visual da peça ainda permaneça. Um exemplo de aditivo dessa classe é o pigmento negro de fumo [1].

1.3 – Influência de pigmentos e estabilizantes na estabilidade de polímeros.

Existem inúmeros fatores que podem influenciar a estabilidade de compósitos poliméricos pigmentados. A primeira característica fundamental é a natureza física e química intrínseca do polímero, além de sua história de processamento, como cisalhamento mecânico e temperatura de processamento [4]. A segunda é o ambiente de utilização do material, que compreende fatores

como umidade, temperatura, coordenadas geográficas e atmosfera. A terceira é a natureza química e física dos pigmentos inseridos na formulação, bem como suas concentrações [30]. O quarto fator a ser considerado é a presença de estabilizantes, aditivos e cargas [31].

Os pigmentos desempenham papel destacado na degradação termo e fotooxidativa de polímeros [32]. Como exemplo, podemos citar a absorção e o espalhamento de luz na degradação fotooxidativa, que podem originar tanto efeito estabilizador, ou de forma contrária, agir como catalisadores e/ou fotosensibilizadores de reações de degradação [33].

Os pigmentos podem interferir também na atuação de estabilizantes, através de adsorção química e/ou física de estabilizantes na sua superfície, restringindo a mobilidade dessas moléculas e impedindo-as de exercerem sua função estabilizadora. Existem trabalhos que demonstram que aditivos ancorados em polímeros são menos efetivos em relação aos mesmos compostos sem restrições de ancoramento [31].

Dentre os pigmentos que encontram aplicação em formulações poliméricas, o negro de fumo e o TiO_2 estão entre os mais usados.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor que se apresenta nas formas cristalinas rutilo, anatase e broquite (pouca ocorrência). Tanto a forma anatase como a rutilo têm estruturas cristalinas tetragonais, sendo a anatase octaédrica e a rutilo prismática (figura 06) [34].

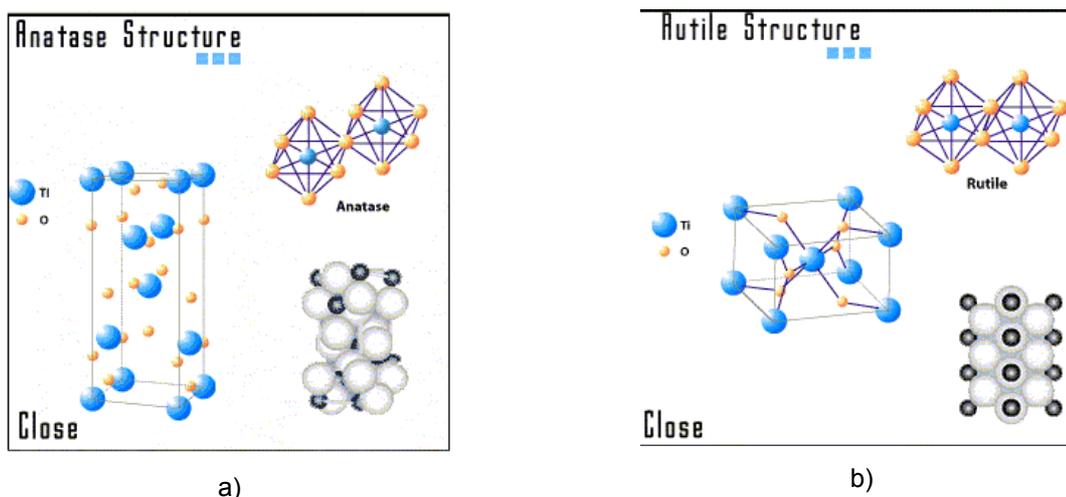


Figura 06 – Estrutura cristalina do TiO_2 : a) anatase; b) rutilo [34].

As características fotoeletroquímicas do pigmento branco TiO_2 podem acelerar a degradação de polímeros, especialmente na sua forma cristalina anatase [34]. Apesar de existirem ainda alguns problemas de inativação do catalisador [35-37], sua fotoatividade tem sido estudada em muitas áreas, encontrando inúmeras aplicações, como a catálise heterogênea para descontaminação de água e ambientes através da oxidação de poluentes orgânicos [38-41]. Existem controvérsias acerca do efeito da forma cristalina rutilo; alguns autores [34] atribuem efeito estabilizante enquanto outros encontraram fotoxidação catalítica [32,42,43]. O trabalho de *Allen et al* [42] mostrou ainda uma forte dependência da degradação com o tamanho de partícula do TiO_2 , encontrando grande fotoatividade para as formas rutilo e anatase com tamanho de partícula de ordem nanométrica. *Allen et al* [42] observaram ainda que esses pigmentos podem atuar na degradação termoxidativa e acelerar a formação de carbonilas e hidroperóxidos, grupos que atuam na degradação do material na fotoxidação, especialmente quando não apresentam tratamento de superfície.

Maia e De Paoli [44,45] também verificaram em trabalhos anteriores que o TiO_2 rutilo apresenta efeito fotocatalítico na degradação do polipropileno, em um processo que promove a formação de fissuras espontâneas na superfície e o embranquecimento da peça. A formação de fissuras na superfície pode ser atribuída a uma cristalização secundária que ocorre durante o processo degradativo, chamada de quimiocristalização. Essa cristalização secundária ocorre devido à aproximação de cadeias poliméricas menores, geradas a partir de reações de cisão de cadeia em diversas regiões da matriz. Como a superfície se degrada mais rapidamente em relação ao interior, em função da maior concentração de oxigênio e da incidência luminosa, haverá uma contração de volume superficial que leva ao fissuramento [10,21,22,44-47].

Maia e De Paoli [44] observaram que a formação de fissuras ocorre concomitantemente com o aumento da reflectância de luz na região visível do espectro e o embranquecimento da peça e que, apesar disso, não foram observadas partículas de TiO_2 na superfície. Isso mostrou que o embranquecimento não é uma consequência do fenômeno conhecido como

chalking, observado por *Cho e Choi* [48] para o poli(cloreto de vinila) e descrito em artigo de revisão por *Kemp e McIntyre* [49]. Ressalta-se que o fenômeno de *chalking* é caracterizado pela exposição do pigmento na superfície do polímero, podendo ocorrer migração do pigmento durante a etapa de degradação.

Maia e De Paoli [50] mostraram ainda que as partículas de TiO_2 estão aleatoriamente distribuídas na matriz de polipropileno, e que não sofrem migração como consequência da degradação. Assim, provou-se que o embranquecimento de polipropileno contendo TiO_2 e negro de fumo é uma consequência da evolução de fissuras e aumento da reflectância de superfície, e que o TiO_2 rutilo desempenha efeito catalítico nesse tipo de formulação [44,50].

Uma forma utilizada comercialmente para atenuar a fotoatividade do TiO_2 é a sua cobertura física, usando, por exemplo, aluminossilicatos precipitados sobre a superfície das partículas de TiO_2 [42]. A cobertura tem por objetivo a inclusão de uma barreira física entre o polímero e o pigmento semiconductor, dificultando a interação dos *excitons* (elétrons fotoexcitados para a banda de condução e buracos gerados na banda de valência) gerados pela absorção de radiação UV pelo pigmento, com o O_2 atmosférico e o polímero [33]. A figura 07 mostra uma representação esquemática da cobertura física utilizada para reduzir a fotoatividade do TiO_2 .

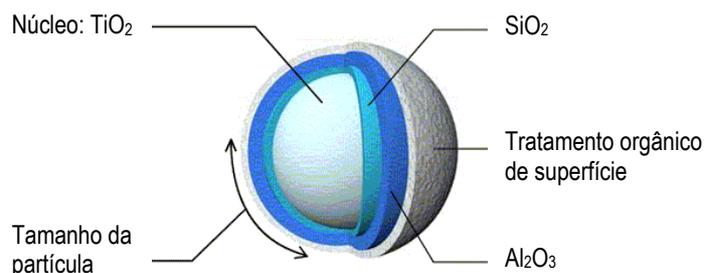


Figura 07 – Representação esquemática de uma partícula de TiO_2 revestida por cobertura física de Al_2O_3 , SiO_2 e tratamento orgânico de superfície.

No entanto, como observado por *Allen et al* [32], mesmo partículas recobertas com alumina apresentam efeito sensibilizador da degradação de polietileno, sendo o efeito maior com o aumento da temperatura. Apesar disso o

efeito catalítico é superior para pigmentos sem nenhuma cobertura (especialmente a forma anatase), seguidos pela forma cristalina rutilo com pouca cobertura e, por último, rutilo altamente recoberto [32]. Essas observações corroboram com o observado por *Maia e De Paoli* [44,50] para o polipropileno, o que mostra que a cobertura física em alguns casos não reduz o efeito catalítico do pigmento. Deve-se considerar também que os processos de tratamento do pigmento podem não apresentar eficiência suficiente para evitar falhas de deposição, e por isso o efeito catalítico permanece atuante.

Outro pigmento de grande importância é o negro de fumo, um dos pigmentos mais amplamente utilizados na indústria de polímeros. O negro de fumo é obtido pela combustão incompleta de inúmeras substâncias orgânicas, geralmente gases e óleos, e se constitui em um material policristalino, cuja interação com a matriz polimérica é dependente de seus grupos de superfície, que geralmente se tratam de ácidos carboxílicos, quinonas, fenóis e lactonas [15]. A estrutura típica do negro de fumo é representada na figura 08 [33].

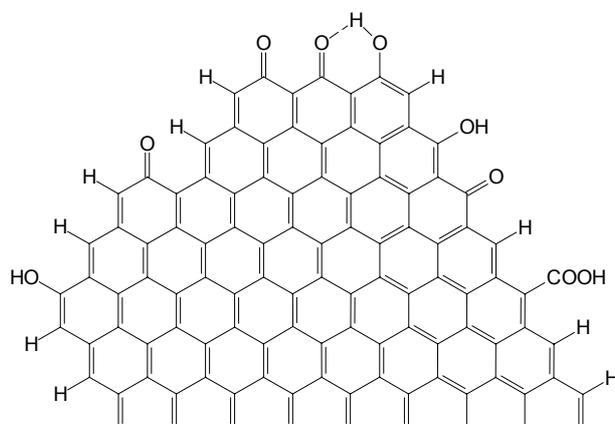


Figura 08 – Representação da estrutura do negro de fumo [33].

Um dos diversos tipos de negro de fumo são os condutores que podem ter uma condutividade da ordem de $10^{-1} - 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, sendo muitos usados em polímeros para produzir compostos condutores. O uso do negro de fumo na produção de materiais condutores depende dos seguintes fatores [51]:

- ✓ Capacidade do polímero em receber determinada concentração de negro de fumo.
- ✓ A fração crítica de volume na qual a percolação elétrica ocorre.
- ✓ Processabilidade do compósito final.
- ✓ O balanço de propriedades mecânicas alcançado no patamar de condutividade desejado.

A condutividade intrínseca do negro de fumo é função, em grande parte, da quantidade e da natureza de suas impurezas, assim como da presença de grupos funcionais de superfície. Essas impurezas e grupos de superfície modificam a resistência de contato entre as partículas, interferindo na condutividade medida [51]. Negros de fumo com alta condutividade apresentam alta porosidade, além de uma superfície com menor diversidade de grupos funcionais orgânicos, que propiciam resistências de contato menores.

A incorporação de partículas condutoras numa matriz polimérica altera fundamentalmente suas propriedades elétricas e dielétricas. A curva típica de resistividade *versus* concentração de negro de fumo está mostrada na figura 09 [51].

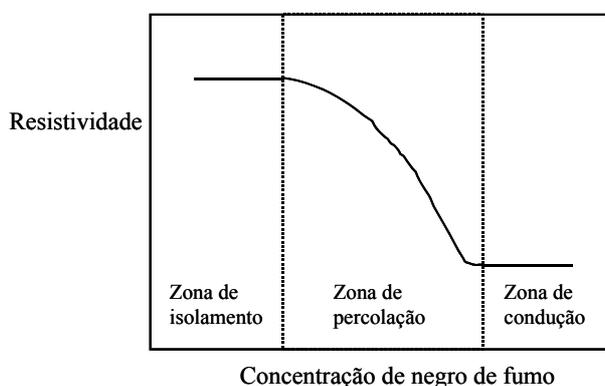


Figura 09 – Curva esquemática da resistividade *versus* concentração para um compósito negro de fumo – polímero [51].

Para compostos poliméricos contendo negro de fumo, podemos verificar pela figura 09 a presença das três zonas distintas de propriedades elétricas, *i.e.*, zona de isolamento, zona de percolação e zona de condução. A condutividade

incorporada a um composto pelo negro de fumo é função de inúmeros parâmetros, sendo os mais importantes [51]:

- ✓ Concentração do negro de fumo.
- ✓ Propriedades do negro de fumo.
- ✓ Polímero, sua natureza química, massa molecular e viscosidade.
- ✓ Processos de mistura e acabamento.

A adição de negro de fumo a uma formulação ocasiona queda na resistividade do material, observada a partir de uma concentração crítica, que é característica para os diferentes tipos de negro de fumo. É essa concentração crítica, juntamente com a evolução da zona de percolação e o nível de condutividade da zona de condução, que definem o comportamento elétrico do material [51]. Como mencionado por *Probst* [51], o tamanho de partícula é a principal característica do negro de fumo que afeta a condutividade, devido à evolução de agregados. Partículas menores apresentam forças de atração maiores entre os agregados, resultando em uma estrutura secundária maior, aumentando também o tamanho dos agregados. Esse tamanho é importante no estabelecimento de um caminho condutor no material [51].

O processamento também produz dramáticas mudanças nas características elétricas do material, sendo que as distâncias inter-partículas e inter-agregados são determinantes na condutividade elétrica. Boas dispersões podem acarretar em baixa condutividade, devido à baixa formação de agregados e o não estabelecimento de um caminho condutor. Quando os agregados de negro de fumo são submetidos ao cisalhamento mecânico, esses são destruídos, fenômeno exacerbado também pelo aumento do tempo de mistura. Porém, deve haver uma dispersão que permita uma boa homogeneidade de agregados pela matriz, para formação de um caminho condutor. Portanto, há uma interdependência entre tempo de mistura e cisalhamento, para que se possa obter um composto com as características de condutividade desejadas, com dispersão e formação de agregados adequados [51].

Para se obter compostos condutores utilizando negro de fumo é necessária a inserção do pigmento até atingir a concentração crítica. Uma série de negros de fumo tem sido desenvolvida para aplicações em materiais condutores, chamados de negros de fumo condutores, supercondutores e extracondutores. Apesar disso, todos negros de fumo podem ser usados para produzir compostos condutores, porém, os chamados condutores apresentam concentrações críticas menores em relação aos chamados não condutores, ou comuns [51].

No presente trabalho, não se pretende atingir a concentração crítica de condução; objetiva-se utilizar as propriedades do negro de fumo condutor para auxiliar na desativação do estado excitado do TiO_2 , mantendo-se as características visuais padrões da indústria automotiva.

Como mencionado anteriormente, a interação entre pigmentos e estabilizantes desempenha papel importante nas características degradativas do material. Durante a etapa de processamento, a interação de estabilizantes com o negro de fumo é muito reduzida, uma vez que a energia térmica quebra as interações de adsorção superficiais. Essas são interações reversíveis, que se constituem em ligações de hidrogênio, ácido-base e interações de van der Waals, que são instáveis nas temperaturas de processamento, mas que são restituídas após resfriamento [52].

Os grupos funcionais de superfície do negro de fumo são os principais pontos de ancoramento para a adsorção de moléculas, e acredita-se que esses estão ligados às bordas das camadas de grafite, sendo principalmente compostas de ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas e quinonas. Esses grupos podem interagir com aditivos como estabilizantes e plastificantes, além de polímeros, que quando são depositados a partir de soluções, dificilmente podem ser removidos. Isso é atribuído tanto a ligações fortes, em um número pequeno de sítios de alta energia, como também a ligações fracas, em um grande número de sítios de baixa energia. Assim, a desadsorção do polímero requer a quebra de muitas ligações polímero-carga. Esse fenômeno interfere na interação entre as partículas de negro de fumo, haja vista que essas interagem por forças de van der Waals e provavelmente também pela interação de grupos ácidos de um agregado com grupos básicos de

outra camada de grafite [52]. Por conta dessas interações, Peña *et al* [52] encontraram drásticas mudanças no caráter dielétrico de formulações contendo negro de fumo, com sensíveis diferenças, dependendo do tipo de negro de fumo e do estabilizante utilizado. Em outro trabalho Peña *et al* [53] também mostraram que, além da área superficial específica, a natureza dos grupos de superfície do negro de fumo desempenha papel importante na adsorção de estabilizantes.

Os negros de fumo altamente oxidados são capazes de adsorver fortemente antioxidantes fenólicos (especialmente os que possuem o grupo fenólico menos impedido estericamente), assim como estabilizantes do tipo HALS [52]. Essencialmente foram encontrados dois fatores afetando o comportamento de adsorção de estabilizantes fenólicos ao negro e fumo: grupos hidroxílicos fenólicos e grupos éster formam ligações fortes com o negro de fumo; impedimento estérico de grupos hidroxílicos fenólicos por grupos alquílicos (principal fator que afeta a adsorção) [53]. A interação observada com os HALS é menos efetiva (especialmente para aminas secundárias), assim como para estabilizantes poliméricos, como o Uvasil 299 LM (anexo 01), que somente sofre adsorção por negros de fumo altamente oxidados [52]. A baixa adsorção de estabilizantes observada para negros de fumo pouco oxidados, especialmente com HALS, foi atribuída à pequena quantidade de sítios de ancoramento para interações de van der Waals e ligações de hidrogênio [52]. Foi observada interação apenas com antioxidantes fenólicos, onde o grupo fenol encontra-se pouco impedido estericamente. No caso do Anox PP18 (anexo 01), também utilizado no presente trabalho, que tem um grupo fenólico impedido por dois grupos *t*-butila, não houve adsorção. É importante notar ainda que, como mencionado anteriormente, aminas secundárias apresentam pouca interação com o negro de fumo [52]. Assim, no presente trabalho, onde há interesse que o grupo piridínico agregue função desativadora da fotoatividade do TiO₂ ao estabilizante Anox PP18, provavelmente sua ação será mais eficiente se não houver ancoramento ao negro de fumo, possibilitando maior mobilidade. Ademais, como o negro de fumo não tem função catalítica na degradação, a ação do estabilizante

deve ser mais eficiente em regiões mais suscetíveis à degradação, ou seja, próximas ao pigmento TiO_2 .

O negro de fumo apresenta propriedades de estabilização da degradação termo e fotooxidativa de polímeros. *Allen et al* [54] verificaram que o negro de fumo atua na captura de estados excitados singleto e tripleto e na inativação de estados excitados de cromóforos fotoativos para o polietileno. No trabalho de *Peña et al* [55] foi observado ainda um importante sinergismo entre o negro de fumo e o cromóforo benzofenona. As características de estabilização do negro de fumo são descritas como segue: absorção de radiação UV; captura de estados excitados de grupos cromóforos (como grupos carbonila); atuação como doador ou receptor de radicais livres em reações de quebra de cadeia e de decomposição de hidroperóxidos [54,55]. Uma outra forma de ação foi proposta por *Nunes et al* [56], que atribuíram a melhora da estabilidade do polietileno contendo negro de fumo à estabilidade relativa do complexo do negro de fumo com macro radicais de polietileno durante a degradação. Nesse mesmo trabalho, atribui-se a pouca estabilização para o polipropileno à baixa estabilidade do complexo formado pelo negro de fumo e macro radicais de polipropileno [56].

1.4 – Modificação do estabilizante Anox PP18.

Apesar do fenômeno de embranquecimento estar associado à evolução de microfissuras [44,45,50], o TiO_2 promove a aceleração do processo, motivo pelo qual foi proposto no presente trabalho a etapa de inserção de um grupo desativador do pigmento em um estabilizante comercial (Anox PP18). Esta etapa partiu da análise de alguns estudos sobre destruição fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando TiO_2 como fotocatalisador. *Alberici e Jardim* [41] observaram desativação das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 na degradação de tolueno, além de baixa taxa de destruição da piridina. Observa-se também que a mineralização de compostos contendo nitrogênio é relativamente lenta em comparação com compostos com os heteroátomos fósforo, enxofre e cloro [41].

Peral e Ollis [35] estudaram a desativação do TiO_2 na fotooxidação de compostos contendo heteroátomos, e encontraram desativação irreversível para

reagentes contendo Nitrogênio (pirrol) e Si, tendo sido verificada a formação de depósitos de heteroátomos (N e Si) no catalisador. *Méndez-Román et al* [57] encontraram benzaldeído e ácido benzóico na superfície de TiO₂ desativado após reação com tolueno. O ácido benzóico apresenta-se fortemente adsorvido na superfície e os autores atribuem relação direta entre a quantidade de ácido acumulada e a inativação do catalisador. Da mesma forma, *Peral e Ollis* [58] atribuem a desativação do TiO₂ na fotooxidação do 1-butanol à formação de ácido butanóico, fortemente adsorvido na superfície. Conforme os autores, espécies fortemente adsorvidas (ácidos carboxílicos) na superfície podem atuar como desativadores do TiO₂ [36,57], além de moléculas orgânicas contendo o heteroátomo Nitrogênio [35]. Um apanhado histórico sobre os diversos trabalhos sobre inativação do TiO₂ pode ser obtido no trabalho de *Sauer e Ollis* [37].

No presente trabalho optou-se pela inserção de um grupo piridínico à estrutura do estabilizante Anox PP18, através da esterificação do ácido carboxílico resultante da hidrólise do estabilizante, bem como o teste do próprio ácido diretamente. Espera-se que Anox PP18 modificado seja o composto mais efetivo, tendo em vista sua possível atuação bifuncional, estabilizante e desativadora do pigmento TiO₂.

Existem inúmeros métodos descritos na literatura para esterificação de ácidos carboxílicos, sendo o mais comum através da conversão do ácido carboxílico em seu derivado cloreto de ácido, e posterior reação com um álcool. *Hosangadi e Dave* [59] descreveram um método para esterificação de ácidos carboxílicos aromáticos hidroxilados usando SOCl₂ como reagente, obtendo ésteres metílicos, etílicos e *n*-butílicos com rendimentos de até 94 % para o ácido 4-hidroxibenzóico. Nesse trabalho, nenhum álcool aromático foi testado [59].

Holmberg e Hansen [60] descreveram a condensação (esterificação) de ácidos carboxílicos com álcoois primários, secundários e fenóis, usando a diciclohexilcarbodiimida (DCC) em piridina, porém nenhum álcool aromático foi testado nesse trabalho.

O catalisador de esterificação Triflato de difenilamônio (DPAT) foi introduzido por *Wakasugi et al* [61], porém sua atuação é descrita somente para álcoois primários e secundários.

1.5 – Mapas auto-organizáveis (SOM).

Na degradação do polipropileno observa-se principalmente a formação de grupos carbonílicos, que são comumente detectados pela técnica de FT-IR. Essas bandas de absorção em $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ podem ser usadas para avaliar a evolução da degradação. Todavia, para amostras espessas e de cor preta, algumas dificuldades de caracterização aparecem, motivo pelo qual introduz-se nesse trabalho uma alternativa de tratamento dos dados de FT-IR, através de técnicas quimiométricas. O método consiste em uma ferramenta quimiométrica baseada em redes neurais, e teve por objetivo comparar o grau de degradação das formulações sendo testadas.

Mapas auto-organizáveis consistem em uma ferramenta quimiométrica baseada em uma rede neural artificial (ANN). A quimiometria é uma ciência que aplica métodos matemáticos e estatísticos na análise de dados [62], enquanto que redes neurais artificiais são algoritmos que tentam imitar o comportamento de neurônios biológicos [63]. A rede usada nesse trabalho foi o mapa auto-organizável (SOM), uma rede neural artificial não-supervisionada que projeta dados de dimensão elevada em um espaço de baixa dimensão e, dessa forma, pode ser usado para visualizar dados de grande dimensão e também classificá-los. Um SOM é baseado em uma única camada de neurônios arranjados bidimensionalmente (outras dimensões também são possíveis). Uma forma natural de representá-los é através de colunas, conforme figura 10.

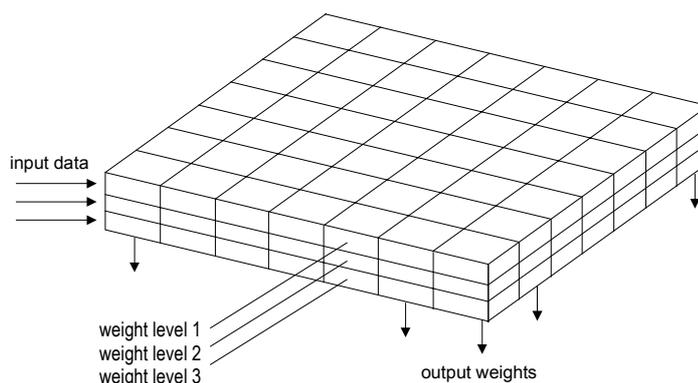


Figura 10 – Esquema de uma rede SOM. Os neurônios podem ser vistos como colunas empacotadas em uma caixa. As três entradas vêm lateralmente para todos neurônios simultaneamente.

Todos os neurônios na forma de colunas tem o mesmo número de pesos, que são iguais a dimensionalidade dos dados de entrada. Os pesos dos neurônios individuais, trabalhando com as mesmas variáveis de entrada, são conectados em uma rede. Os pesos afetados por cada variável permanecem em um nível simples e bem definido de peso. Cada conjunto de pesos afetado tanto pela primeira, segunda, ou pela terceira variável de entrada, forma um nível separado de pesos. Os níveis dos pesos estão sobrepostos aos outros em uma correspondência um para um; assim os pesos de cada neurônio são obtidos olhando os pesos em todos os níveis que estão alinhados exatamente numa coluna vertical. Existem tantos níveis de pesos em um SOM quantas variáveis de entrada descrevendo os objetos para os quais a rede é concebida. Devido aos vetores de entrada consistirem de três variáveis, existem também três níveis de pesos, para o caso mostrado na figura 10 [64]. Cada neurônio é representado por um vetor peso $w = [w_1, \dots, w_d]$ de dimensão d , onde d é igual a dimensão dos vetores de entrada [63,65].

O algoritmo SOM – a sequência de operações que ocorre no SOM – é descrito como segue: O SOM é iniciado linearmente pelo cálculo dos autovalores dos dados. Então, o mapa de vetores peso é iniciado ao longo dos dois maiores autovalores da matriz de covariância dos dados de treinamento, onde dois é a dimensão da grade do mapa. O SOM é treinado iterativamente. Nesse trabalho, o

algoritmo de treinamento usado foi do tipo batelada (*batch*). Todo o conjunto de dados é apresentado ao mapa simultaneamente antes de qualquer ajuste – daí o nome batelada. Em cada passo do treinamento, o arranjo de dados é dividido de acordo com as regiões de Voronoi dos vetores de peso do mapa, *i.e.*, cada vetor de dados pertence ao arranjo de dados da unidade do mapa à qual este está mais próximo. As distâncias entre cada vetor de dados e todos os vetores de peso do SOM são calculados. O neurônio cujo vetor peso está mais próximo do vetor de entrada \mathbf{x} é chamado *Best-Matching Unit* (BMU, algumas vezes chamado de neurônio vencedor), denotado aqui pelo índice c , equação 1, onde $\|\cdot\|$ é a distância euclidiana.

$$\|\mathbf{x} - \mathbf{w}_c\| = \min_i \{\|\mathbf{x} - \mathbf{w}_i\|\} \quad (1)$$

Depois desses cálculos, os novos vetores peso são calculados de acordo com a equação 2, onde $c = \arg \min_d \{\|\mathbf{x}_j - \mathbf{w}_d\|\}$ é o índice do BMU da amostra \mathbf{x}_j .

$$\mathbf{w}_i(t+1) = \frac{\sum_{j=1}^n h_{ic}(t) \mathbf{x}_j}{\sum_{j=1}^n h_{ic}(t)} \quad (2)$$

Os novos vetores peso são uma média dos pesos das amostras, onde o peso de cada amostra é um valor em função da sua vizinhança $h_{ic}(t)$ em seu BMU c [66].

Em outras palavras, depois da inicialização, ocorrem os seguintes passos:

1. Para cada unidade do mapa i , uma lista de todas amostras observadas $\mathbf{x}(t)$, onde o vetor mais similar pertence ao arranjo de vizinhança N_i de nóculo i , é coletado. Aqui, $t = 1 \dots N$, onde t denota a *t-ésima* iteração ou simplesmente tempo.

2. Cada novo vetor peso é tomado como uma média sobre o respectivo *cluster*.
3. O procedimento, a partir do passo (1), é repetido até a convergência da função vizinhança $h_{ic}(t)$ [67].

Após esse procedimento, a técnica é útil para analisar o grau de degradação de polímeros através da classificação das amostras baseada em similaridades espectrais. O mapeamento resultante corresponde à classificação das amostras tendo-se como base as informações espectrais. Assim, a técnica pode ser empregada no estudo da degradação de polímeros através do agrupamento das amostras, pois amostras com comportamento espectral similar serão mapeadas para regiões vizinhas.

Toda essa etapa de cálculos foi realizada em colaboração com MS *Leoberto Balbinot* no Laboratório de Quimiometria em Química Analítica, coordenado pelo Prof. Dr. *Ronei J. Poppi*, do departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Unicamp.

1.6 – Referências.

- [1] M. S. Rabello, “Aditivação de Polímeros”, Artlizer, São Paulo (2000).
- [2] M. P. Diebold, *Surf. Coat. Intern.*, **7**, 294 (1995).
- [3] S. Gaumet, N. Siampiringue, J. Lemaire e B. Pacaud, *Surf. Coat. Intern.*, **8**, 367 (1997).
- [4] N. S. Allen, “Degradation and Stabilization of Polyolefins”, Applied Science, London (1983).
- [5] N. K. Kalfoglou, *Angew Makromol. Chem.*, **129**, 103 (1985).
- [6] H. Hisken, S. Moss, J-R. Pauquet e J. R. Zweifel, *Polym. Degrad. Stab.*, **34**, 279 (1990).
- [7] G. Guerrica-Echevarría, J. I. Eguiazábal e J. Nazábal, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 1 (1996).
- [8] E. L. Steward e M. Bradley, *J. Plast. Sheet.*, **7**, 355 (1991).
- [9] W. R. Waldman e M-A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, 301 (1998).
- [10] M. S. Rabello, em: “Recent Research Development in Macromolecular Research”, S. G. Pandalai, ed., Research Signpost, Trivandrum, **3**, 249 (1998).
- [11] D. J. Carlsson e D. M. Wiles, *J. Macromol. Sci.*, **C14**, 65 (1976).
- [12] A. L. Margolin, *J. Polym. Mater.*, **24**, 71 (1994).
- [13] M. Celina e G. A. George, *Polym. Degrad. Stab.*, **50**, 89 (1995).
- [14] F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, 145 (1996).
- [15] N. S. Allen e K. O. Fatinikun, *Eur. Polym. J.*, **19**, 551 (1983).
- [16] A. Garton, D. J. Carlsson e D. M. Wiles, *Macromol.*, **12**, 1071 (1979).
- [17] L. Achimsky, L. Audouin e J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 231 (1997).
- [18] B. G. S. Goss, H. Nakatani, G. A. George e M. Terano, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 119 (2003).
- [19] P. Klemchuk, “Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry”, **A3**, Würzburg (1985).
- [20] D. J. Carlsson e D. M. Wiles, “Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering, **4**”, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [21] M. S. Rabello e J. R. White, *Polymer*, **38**, 6379 (1997).
- [22] L. Ogier, M. S. Rabello e J. R. White, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2364 (1995).
- [23] E. C. D. Nunes, A. S. Babetto e J. A. M. Agnelli, *Polímeros: Ciênc. Tecnol.*, **Abr/Jun**, 66 (1997).
- [24] I. L. J. Dogué, N. Mermilliod e F. Genoud, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2193 (1994).
- [25] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu e J. C. M. De Bruijn, *J. Mater. Sci.*, **29**, 569 (1994).
- [26] S. Girois, P. Delprat, L. Audouin e J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 169 (1997).
- [27] S. Girois, L. Audouin, J. Verdu, P. Delprat e G. Marot, *Polym. Degrad. Stab.*, **51**, 125 (1996).
- [28] P. D. Delprat e J-L. Gardette, *Polymer*, **34**, 933 (1993).
- [29] Y. Taguchi, Y. Ishida, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Kimura, T. Yoshikawa, H. Matsubara, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 221 (2004).
- [30] R. E. Day, *Polym. Degrad. Stab.*, **29**, 73 (1990).

- [31] J. F. Rabek, in: "Photostabilisation of Polymers: Principles and Applications", Elsevier, London (1990).
- [32] N. S. Allen, M. Edge, T. Corrales e F. Catalina, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 139 (1998).
- [33] N. S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C. Liauw, F. Catalina, C. Peinado, A. Minihan e D. Aldcroft, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 183 (1998).
- [34] M. Edge e J. Robinson in: "Current Trends in Polymer Photochemistry. N. S. Allen, M. Edge, I. R. Bellobono e E. Selli, eds., p.238, Ellis Horwood, New York (1995).
- [35] J. Peral e D. F. Ollis, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **115**, 347 (1997).
- [36] R. M. Alberici, M. C. Canela, M. N. Eberlin e W. F. Jardim, *Appl. Catal. B: Environ.*, **793**, 1 (2000).
- [37] M. L. Sauer e D. F. Ollis, *J. Catal.*, **163**, 215 (1996).
- [38] A. L. Pruden e D. F. Ollis, *J. Catal.*, **83**, 404 (1983).
- [39] A. L. Pruden e D. F. Ollis, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 628 (1983).
- [40] R. F. P. Nogueira e W. F. Jardim, *Quím. Nova*, **21**, 69 (1998).
- [41] R. M. Alberici e W. F. Jardim, *Appl. Catal. B: Environ.*, **14**, 55 (1997).
- [42] N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, G. Sandoval, C. M. Liauw, J. Verran, J. Stratton e R. R. McIntyre, *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, 927 (2004).
- [43] E. B. Zeynalov e N. S. Allen, *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 115 (2004).
- [44] D. R. J. Maia, "Embranquecimento de peças injetadas de polipropileno isotático contendo TiO₂", Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP (2000).
- [45] D. R. J. Maia e M-A. De Paoli, *Polím. Ciênc. Tecnol.*, **10**, 4 (2000).
- [46] M. S. Rabello e J. R. White, *Polím. Ciênc. Tecnol.*, **Apr/Jun**, 47 (1997).
- [47] M. S. Rabello e J. R. White, *Polym. Compos.*, **17**, 691 (1996).
- [48] S. Cho e W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **143**, 221 (2001).
- [49] T. J. Kemp e R. A. McIntyre, *Prog. React. Kinet. Mech.*, **26**, 337 (2000).
- [50] D. R. J. Maia e M-A. De Paoli, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **40**, 657 (2002).
- [51] N. Probst, In: Carbon Black, J-B. Donnet, R. C. Bansal e M-J. Wang, eds. New York, Marcel Dekker, p. 271 (1993).
- [52] J. M. Peña, N. S. Allen, M. Edge, C. M. Liauw, B. Valange e F. Santamaría, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 1 (2001).
- [53] J. M. Peña, N. S. Allen, M. Edge, C. M. Liauw, F. Santamaría, O. Noiset e B. Valange, *J. Mater. Sci.*, **36**, 2885 (2001).
- [54] N. S. Allen, J. M. Peña, M. Edge e C. M. Liauw, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 563 (2000).
- [55] J. M. Peña, N. S. Allen, M. Edge, C. M. Liauw, I. Roberts e B. Valange, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 437 (2000).
- [56] E. C. D. Nunes, A. S. Babetto e J. A. M. Agnelli, *Polím. Ciênc. Tecnol.*, **Apr/Jun**, 66 (1997).
- [57] R. Méndez-Román e N. Cardona-Martínez, *Catal. Today*, **40**, 353 (1998).
- [58] J. Peral e D. F. Ollis, *J. Catal.*, **136**, 554 (1992).
- [59] B. D. Hosangadi e R. H. Dave, *Tetrahed. Letters*, **37**, 6375 (1996).
- [60] K. Holmberg e B. Hansen, *Acta Chem. Scand.*, **33**, 410 (1979).

- [61] K. Wakasugi, T. Misaki, K. Yamada e Y. Tanabe, *Tetrahed. Letters*, **41**, 5249 (2000).
- [62] H. Martens e T. Naes, "Multivariate Calibration", John Wiley & Sons, Chichester, p. 34 (1989).
- [63] S. Haykin, "Redes Neurais - Princípios e prática", 2^a ed., Bookman, Porto Alegre, p. 27 (2001).
- [64] J. Zupan e J. Gasteiger, "Neural Networks in Chemistry and Drug Design", 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, p. 87 (1999).
- [65] J. T. Rantanen, S. J. Laine, O. K. Antikainen, J-P. Mannermaa, O. E. Simula e J. K. Yliruusi, *J. Pharmac. Biomed. Anal.*, **24**, 343, (2001).
- [66] J. Vesanto, J. Himberg, E. Alhoniemi e J. Parhankangas, "SOM Toolbox for Matlab5", Report A57, April (2000).
- [67] T. Kohonen In: "SOM Toolbox", <http://www.cis.hut.fi/projects/somtoolbox/theory/somalgorithm> 2000. E. Alhoniemi, J. Himberg, J. Parhankangas, J. Vesanto eds., Site acessado às 16:47 h de 10 de Fevereiro de 2003.

2. OBJETIVO.

O objetivo desse trabalho foi estudar de forma sistemática uma alternativa para minimizar a degradação e o embranquecimento de peças injetadas de poli(propileno-co-etileno) contendo TiO_2 e negro de fumo. A formulação base para o estudo era utilizada na fabricação de pára-choques, apesar do fenômeno ser observado também em outras partes plásticas de veículos. A alternativa buscada, aliada à seleção de um estabilizante adequado para a formulação, pode se tornar uma importante opção ao processo de pintura dessas peças, procedimento que apesar de aumentar a estabilidade, onera os custos de produção.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 – Pigmentos e materiais utilizados nas formulações.

Na preparação das formulações utilizou-se o polímero poli(propileno-co-etileno) – PPE, conhecido comercialmente como PP copolímero, fornecido pela Dow Automotive Mercosul e produzido por Propilco S.A. (Cartagena, Colômbia). O polímero tem densidade de $0,9 \text{ g cm}^{-3}$ a $22,78 \text{ }^\circ\text{C}$ (ASTM D1505) e fluxo do fundido de $12 \text{ g} / 10 \text{ min}$ a $230 \text{ }^\circ\text{C}$ (ASTM D1238). Foi utilizado ainda estearato de cálcio (Diadema Indústrias Químicas Ltda., Diadema-SP), pigmento branco dióxido de titânio rutilo (R-FK-D/BR Bayer) e anatase (P25 – Degussa), além de dois tipos de pigmento preto negro de fumo (CABOT), condutor (NFcd) e não condutor (NFcm).

Para o dióxido de titânio utilizado fez também uma caracterização através da técnica de Difração de raios-X (aparelho Shimadzu XRD-6000). Fez-se ainda a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV- Jeol JSM T300), para verificar a distribuição do tamanho de partículas.

As características dos pigmentos usados na produção das formulações estão apresentadas na Tabela 01.

Tabela 01 – Características do Negro de fumo comum (NFcm), condutor (NFcd), e do TiO_2 (rutilo e anatase) empregados nas formulações (catálogos e fichas de análise dos fabricantes).

Material	Tamanho de partícula	Conteúdo de voláteis (%)	Índice de poder de cobertura (DIN53192)	Índice de refração	Área Superficial (m^2/g)	Modificadores
NFcd (CABOT)	18 nm	1.5	118	-----	200	-----
NFcm CABOT)	16 nm	9.5	116	-----	343	-----
TiO_2 rutilo R-FK-D/BR	0,5 – 1 μm	-----	720	2,75	-----	Al_2O_3
TiO_2 anatase (P25 – Degussa)	0,1 μm	-----		2,55	50	-----

3.2 – Formulações usadas na análise da influência catalítica do TiO_2 .

Todos os processamentos foram realizados em uma extrusora dupla-rosca co-rotatória interpenetrante APV MPC/V30 DE. A figura 11 mostra em detalhe o canhão de mistura da extrusora, bem como o perfil da rosca utilizada em todos os processamentos. O processamento foi efetuado nas condições de temperatura recomendadas pelo fabricante do polímero e utilizadas na preparação da formulação usada na confecção de pára-choques da linha VW - Gol (no ano de 2000), como segue:

- ✓ Perfil de temperatura do canhão: 200, 215, 230 e 240 °C do funil de alimentação até o cabeçote de dosagem, respectivamente.
- ✓ Rotação das roscas: 100 rpm.

Inicialmente foram processados três concentrados (C1, C2 e C3), cujas formulações, estão apresentadas na Tabela 02. Posteriormente, os concentrados foram novamente processados com poli(propileno-co-etileno) virgem na proporção de 5 wt % do concentrado para 95 wt % do polímero, conforme formulação utilizada na indústria automotora, produzindo respectivamente as formulações **a**, **b** e **c** (Tabela 2). Antes de cada processamento os componentes da formulação foram manualmente pré-misturados no interior de um recipiente plástico vedado e de tamanho apropriado.

Tabela 02 – Composição (wt %) dos concentrados **C1-C3** e das respectivas formulações finais **a-c**.

Componente	Concentrado			Formulação final		
	C1	C2	C3	a	b	c
TiO ₂ rutilo	10,70	-	-	0,50	-	-
TiO ₂ anatase	-	10,70	-	-	0,50	-
NFcm	6,00	6,00	6,00	0,30	0,30	0,30
Estearato de Cálcio	0,40	0,40	0,40	0,02	0,02	0,02
Poli(propileno-co-etileno)	82,90	82,90	93,6	99,18	99,18	99,68

Após cada processamento (concentrado e formulações finais), todas as partes da extrusora que entram em contato com os componentes da mistura foram desmontadas para limpeza. Esse procedimento foi feito para garantir que não houvesse contaminação entre as formulações, possibilitando maior confiabilidade nas análises comparativas posteriores.

Para verificar a eficácia das condições utilizadas na produção das misturas, o processado final foi prensado a 200 °C entre duas placas de vidro e analisado em microscópio óptico de transmissão (Nikon Eclipse E800), para que fosse possível avaliar qualitativamente a dispersão do pigmento preto negro de fumo.

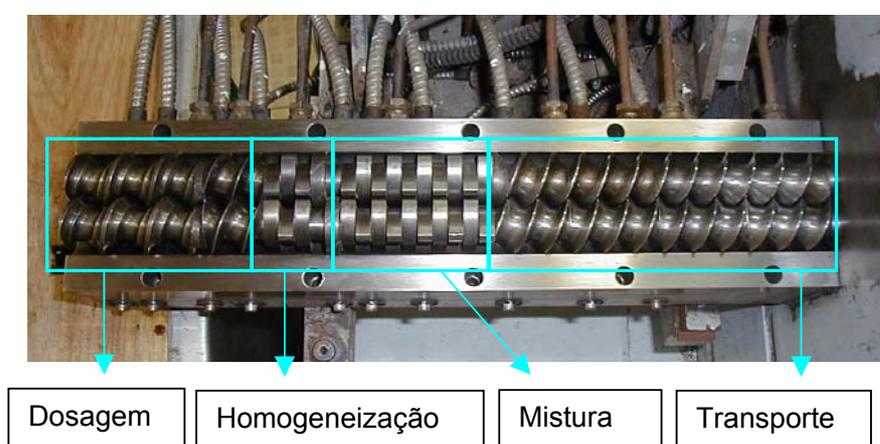


Figura 11 – Detalhe do canhão e do perfil da rosca da extrusora dupla-rosca APV co-rotatória utilizada no processamento das formulações (canhão da extrusora aberto).

3.2.1 – Injeção das amostras.

Para avaliar a fotoestabilidade dessas formulações, foram injetados corpos de prova de tração (ASTM D638-95) nas seguintes condições:

- ✓ perfil de temperatura: 206 – 220 °C, da alimentação até o bico injetor.
- ✓ pressão de injeção: 1100 bar
- ✓ tempo de resfriamento do molde: 20 s.

A temperatura do molde variou entre 26-35 °C, pois o banho de resfriamento disponível não permite controle fino. O equipamento utilizado foi uma Injetora Arburg Allrounder M-250.

3.2.2 – Degradação das amostras (Exposição ambiental).

As amostras **a**, **b** e **c** foram degradadas por exposição ambiental em um suporte metálico com 5° de inclinação voltado para o norte (direção do sol no hemisfério sul), nas seguintes coordenadas geográficas: Latitude 22° 50' S e Longitude 47° 5' W (\pm 6 m, GPS Garmin Map 162). A exposição das amostras foi efetuada em estação da Fundação CPqD por um período total de 1045 dias.

Cabe ressaltar que, como um pára-choque fica normalmente exposto perpendicularmente ao sol, é possível considerar esse teste de exposição como sendo um envelhecimento acelerado, apesar de constituir-se na prática em envelhecimento ambiental, conforme mencionado no catálogo da Atlas (Florida-USA), maior empresa especializada do setor [1].

Para cada conjunto de amostras foram mantidas dez amostras controle em uma sala escura e com temperatura e umidade controladas (ASTM D638-95).

3.3 – Formulações usadas na avaliação da eficácia de estabilizantes comerciais.

Inicialmente foi preparado um concentrado (**C4**) em extrusora usando as mesmas condições descritas na seção 3.2, contendo a composição apresentada na Tabela 03.

Tabela 03 – Composição (wt %) do concentrado **C4**, usado na preparação das amostras para o teste dos estabilizantes comerciais.

Componente	Concentrado C4
TiO ₂ rutilo	10,7
NFcm	6
Estearato de cálcio	0,4
Irganox B225 *	0,1
Poli(propileno-co-etileno)	82,8

* a estrutura e a composição do estabilizante Irganox B225 está apresentada no Anexo 01.

O concentrado foi então processado com poli(propileno-co-etileno) virgem na proporção de 5 wt % do concentrado para 94,5 wt % do polímero, sendo

colocada uma quantidade adicional de 0,5 wt % de nove sistemas estabilizantes comerciais disponíveis (um para cada formulação), fornecidos pelas empresas Great Lakes e Ciba Especialidades Químicas.

- ✓ Sistemas estabilizantes fornecidos por Great Lakes: Uvasil 2000HM, Uvasil 2000LM, Mistura NDB Anox (*Non Dusting Blend*), Anox PP18 e Lowinox 1790.
- ✓ Sistemas estabilizantes fornecidos por Ciba Especialidades Químicas: Irgastab FS210, Irgastab FS811, Irgastab FS812 e Tinuvin 123.

As formulações finais contendo os estabilizantes comerciais, além da amostra controle **(d)** sem quantidade adicional de estabilizante, estão apresentadas na Tabela 04.

Tabela 04 – Formulações (wt %) das amostras utilizadas para teste de estabilizantes comerciais. As formulações contendo quantidades adicionais de estabilizantes serão identificadas pelo respectivo nome do estabilizante.*

Componente Adicionado	d (amostra controle)	Formulação final produzida								
		Uvasil 2000 HM	Uvasil 2000 LM	Mistura NDB Anox	Irgastab FS 811	Irgastab FS 812	Irgastab FS 210	Anox PP18	Lowinox 1790	Tinuvin 123
Concentrado	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
C4										
Poli(propileno- co-etileno)	95	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5
Uvasil 2000HM	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Uvasil 2000LM	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-
Mistura NDB Anox	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-
Irgastab FS811	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-
Irgastab FS812	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
Irgastab FS210	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
Anox PP18	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
Lowinox 1790	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-
Tinuvin 123	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5

* As composições e a estrutura dos estabilizantes empregados nas formulações estão apresentados no Anexo 01.

Portanto, o conjunto de amostras apresentado na Tabela 04 consiste em uma formulação final estabilizada apenas para o processamento **(d)** e nove formulações contendo 0,5 wt % de uma quantidade adicional de nove sistemas estabilizantes individualmente, a serem testados através de exposição ambiental. Essas amostras serão identificadas pelo nome do estabilizante adicionado.

As formulações foram então injetadas nas mesmas condições descritas na seção 3.2.1 e degradadas por exposição ambiental juntamente com as amostras da seção 3.2. Nesse caso também foram mantidas dez amostras controle de cada formulação em uma sala escura com temperatura e umidade controladas (ASTM D638-95).

3.4 – Formulações usadas para o teste da eficiência do Negro de fumo condutor na estabilização do poli(propileno-co-etileno).

Foram processados inicialmente quatro concentrados **(Ct1-Ct4)**, que posteriormente foram processados na proporção de 5 wt % do concentrado para 95 wt % do polímero virgem para obtenção das formulações finais **f1-f4**, apresentadas na Tabela 05. As condições de processamento são as mesmas descritas na seção 3.2.

Tabela 05 – Concentrados **Ct1-Ct4** e composições finais **f1-f4** (wt %).

Componente	Concentrado				Formulação final			
	Ct1	Ct2	Ct3	Ct4	f1	f2	f3	f4
TiO ₂ rutilo	10,70	10,70	-	-	0,50	0,50	-	-
NFcd	6,00	-	6,00	-	0,30	-	0,30	-
NFcm	-	6,00	-	6,00	-	0,30	-	0,30
Estearato de Cálcio	0,40	0,40	0,40	0,40	0,02	0,02	0,02	0,02
Poli(propileno-co-etileno)	82,90	82,90	93,60	93,60	99,18	99,18	99,68	99,68

Uma vez obtidas as formulações foram injetados corpos de prova sob as mesmas condições descritas na seção 3.2, para posteriormente serem realizados os ensaios de degradação sob exposição ambiental.

3.4.1 – Degradação das amostras (Exposição ambiental).

Os corpos de prova injetados foram submetidos à degradação por exposição ambiental em um suporte com 5° de inclinação voltado para o norte (direção do sol no hemisfério Sul), com as seguintes coordenadas geográficas: Latitude 22° 49'S e Longitude 47° 4' W (\pm 6 m, GPS *Garmin Map 162*). A exposição ambiental foi efetuada em estação de exposição na Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, por um período total de 427 dias.

Como nas etapas anteriores, foram mantidas dez amostras controle de cada formulação em uma sala escura, com temperatura e umidade controladas (ASTM D638-95).

3.4.1.1 – Degradação das amostras sob tensão gerada por flexão (amostras f2 da seção 3.4).

Para testar o efeito da tensão mecânica na degradação de pára-choques escolheu-se a formulação padrão contendo TiO₂ rutilo e negro de fumo comum (**f2** da seção 3.4), sem adição de estabilizantes. Escolheu-se uma formulação sem estabilizantes para limitar o efeito a ser observado apenas à tensão aplicada.

As amostras foram expostas com dois níveis de tensão gerados por flexão, fazendo-se também a exposição de uma amostra sem tensão (controle). A exposição ambiental foi realizada juntamente (e nas mesmas condições) das amostras da seção 3.4, por um período total de 226 dias.

A escolha das tensões aplicadas nas amostras foi feita de forma arbitrária, submetendo-se as amostras a dois níveis iniciais de flexão. A medida da tensão gerada nas amostras foi efetuada como segue: após medida da flexão aplicada nas amostras colocadas na estação de exposição ambiental, submeteu-se uma amostra à mesma flexão em Máquina Universal de Ensaio Mecânicos – Emic, fazendo-se então a medida da tensão gerada. Através desse procedimento

verificou-se dois níveis de tensão inicial, 5 e 7 MPa. As amostras expostas sob tensão serão identificadas como f2/5 (5 MPa) e f2/7 (7 MPa).

A figura 12 mostra em detalhe as amostras submetidas a 7 MPa de tensão.



Figura 12 – Amostras **f2** degradadas por exposição ambiental sob tensão de 7MPa.

3.5 – Preparação do composto ADAnox (modificação do estabilizante Anox PP18).

Antes de descrever o procedimento utilizado, é necessário fazer algumas considerações acerca dos reagentes e das caracterizações usadas na etapa de síntese.

O diclorometano usado foi previamente destilado sob hidreto de cálcio para remoção de traços de água. A 2-hidroxipiridina também foi previamente destilada para purificação. Os demais reagentes foram obtidos de fornecedores especializados e não tiveram purificação prévia.

As separações cromatográficas foram feitas com sílica gel Aldrich (70-230 *mesh*). Os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN foram obtidos em aparelho Varian Gemini 300, sendo os deslocamentos químicos (δ) expressos em ppm, tendo como padrão interno tetrametilsilano ou clorofórmio deuterado e indicando-se o número de hidrogênios, a multiplicidade (s, singlete; d, dubleto; dd, duplo dubleto; dq, duplo quarteto; ddd, duplo duplo dubleto; dqd, duplo quádruplo dubleto; t, tripleto; q, quarteto; quint, quinteto; sext, sexteto; sept, septeto; m, multiplete; l, largo) e a constante de acoplamento (J) em Hertz.

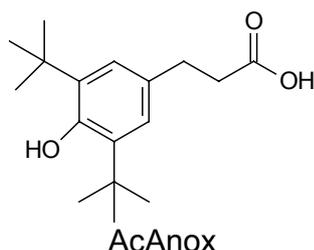
Os espectros de infravermelho foram obtidos em aparelho FT-IR Bomem MB Series mod. MB-100, com as frequências de absorção expressas em número de onda (cm^{-1}), utilizando-se pastilha de KBr como suporte para as medidas.

Os espectros de massas foram obtidos em um aparelho de CG/MS Shimadzu Class 5000. Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos em um aparelho Fisions VG autoespec.

3.5.1 – Hidrólise do Anox PP18 em solução etanólica de KOH.

Em um balão de 250 mL foram adicionados 5 g (9,43 mmol) de octadecil-3-(3',5'-di-*t*-butil-4'-hidroxifenil)propionato (Anox PP18) seguido pela adição de 50 mL de uma solução etanólica saturada de KOH, sob agitação magnética. A solução tornou-se uma dispersão amarelada com a formação de precipitado. A mistura foi mantida sob agitação por 1h, observando-se a evolução da coloração amarela inicial para marrom. Foi então adicionado 100 mL de água destilada à mistura, que foi posteriormente filtrada sob vácuo. Ao filtrado obtido foi adicionado, gota a gota, uma solução 16 mol/L de H_2SO_4 , observando-se a formação de um precipitado amarelo. A adição de H_2SO_4 foi mantida até atingir um valor de pH = 2. A mistura foi então filtrada sob vácuo, recolhendo-se um precipitado levemente amarelado, que foi lavado exaustivamente com água destilada quente. O produto desejado (AcAnox) foi obtido com 95 % de rendimento.

O ácido carboxílico proveniente da hidrólise do estabilizante Anox PP18 será indicado nas reações como AcAnox, conforme estrutura apresentada abaixo:



Aspecto físico: Pó amarelo pálido.

IV (KBr): 3629, 3440, 2956, 1706, 1434, 1216 e 875 cm^{-1} (Anexo 02).

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7,02 (s, 2H); 5,11 (s, 1H); 2,90 (t, $J = 7,9$, 2H); 2,67 (t, $J = 7,9$, 2H); 1,45 (s, 18H) (Anexo 03).

RMN de ^{13}C (300 MHz, CDCl_3): 180,004; 152,612; 136,384; 131,158; 125,236; 36,863; 34,922; 31,282; 30,909 (Anexo 04).

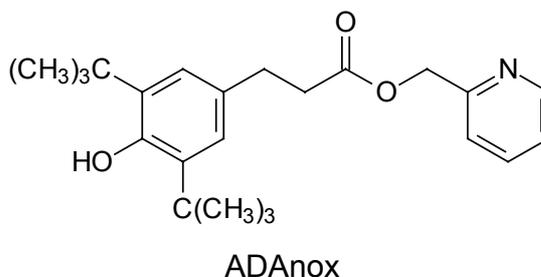
Espectro de Massas (m/z) principais picos: 278 (M^+), 263 (100%), 219, 147, 57 (Anexo 05).

3.5.2 – Inclusão de grupo piridínico na estrutura do Anox PP18 (Esterificação do AcAnox com 2-metanolpiridina usando DCC e DMAP como catalisadores).

Em um balão de 25 mL foram adicionados 100 mg (0,36 mmols) de AcAnox dissolvidos em 4,5 mL de diclorometano seco e 10 mg (0,1 mmol) de *N, N*-dimetil aminopiridina (DMAP). Essa mistura foi mantida sob agitação magnética por 10 min. Procedeu-se então a adição de 111 mg (0,54 mmol) de dicitohexilcarbodiimida (DCC). Após 10 min seguiu-se a adição de 38 μL (0,39 mmol) de 2-metanolpiridina. A mistura foi mantida sob agitação magnética, à temperatura ambiente e atmosfera de argônio por 24 h. Após esse período a mistura foi filtrada sob Celite[®] e lavada com diclorometano seco. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, o solvente evaporado e o bruto de

* O sinal referente ao hidrogênio do grupo carboxila foi observado no espectro de RMN de ^1H em 10,21 ppm. Como sua intensidade é muito baixa, só pode ser observado após mudança de escala do espectro, que prejudica a integração dos demais. A obtenção do ácido é fortemente sustentada também pela análise de Infravermelho, que apresenta uma banda de absorção em 1707 cm^{-1} , característico para ácidos carboxílicos, além da análise por espectrometria de massas, que apresenta o íon molecular em 278 m/z.

reação purificado por cromatografia em coluna por gravidade, usando como eluente uma mistura de acetato de etila/Hexano (7:3,v/v). O produto desejado (ADAnox) foi obtido com 92 % de rendimento (122,4 mg).



Aspecto Físico: Líquido amarelo viscoso.

IV (KBr): 3639, 3355 3066, 2956, 2873, 1739, 1595, 1437, 1361, 1234, 1155, 1047, 995, 874 e 764 cm^{-1} (anexo 06).

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 8,78 (d, $J = 4,0$, 1H); 7,88 (td, $J = 7,6$ e 1,8, 1H); 7,46-7,39 (m, 2H); 7,22 (s, 2H); 5,25 (s, 2H); 5,12 (s, 1H); 3,15 (t, $J = 7,8$, 2H); 2,95 (t, $J = 7,8$, 2H); 1,43 (s, 18H) (Anexo 07).

RMN de ^{13}C (300 MHz, CDCl_3): δ 172,6; 155,6; 152,1; 148,9; 136,9; 135,8; 130,8; 124,7; 122,7 ; 121,6 ; 66,3 ; 36,2 ; 34,2 ; 30,8; 30,3 (Anexo 08).

Espectro de Massas (m/z), principais picos: 369 (M⁺), 93 (100%), 110, 203, 217, 232, 277, 354 (Anexo 09).

EMAR (EI) m/z calculado para M⁺ + 1= 370,23822 , encontrado 370,2382 (Anexo 10).

3.6 – Preparação das amostras para teste do composto ADAnox e da interação Negro de fumo condutor – estabilizante.

Nessa etapa foram preparadas formulações para comparar o efeito do composto ADAnox sintetizado na inativação do TiO_2 , bem como de seu precursor AcAnox. Para efeito de comparação utilizou-se ainda um composto comercial com função orgânica piridina (4-hidroxipiridina).

Foram preparadas formulações equivalentes contendo negro de fumo comum e condutor. Essa etapa adicional de testes do negro de fumo condutor se faz importante tendo em vista a necessidade de verificar sua interação com estabilizantes.

Para preparação das formulações foram processados inicialmente dois concentrados em extrusora dupla rosca co-rotatória APV modelo MPC/V30 nas mesmas condições apresentadas na seção 3.2. A composição e as concentrações dos componentes estão apresentadas na Tabela 06.

Tabela 06 – Formulação e composição dos concentrados C5 e C6 processados (wt %).

Componente	Concentrado C5 (% m/m)	Concentrado C6 (% m/m)
Poli(propileno-co-etileno)	82,9	82,9
NFcd	6,0	---
NFcm	---	6,0
Estearato de Cálcio	0,4	0,4
TiO ₂ rutilo	10,7	10,7

As formulações finais (**f5-f14**) produzidas pelo processamento de 5 wt % dos concentrados C5 e C6 com poli(propileno-co-etileno) virgem, e suas formulações finais estão apresentadas nas Tabelas 07 e 08.

Tabela 07 – Componentes usados e concentrações (wt %) para produção das formulações finais a partir do concentrado **C5** (contendo **NFcd**).

Componente	Formulação final				
	f5 (controle)	f6	f7	f8	f9
Concentrado C5	5	5	5	5	5
Poli(propileno-co-etileno)	95	94,8	94,8	94,8	94,8
ADAnox	---	0,2	---	---	---
AcAnox	---	---	0,2	---	---
Mistura NDB Anox	---	---	---	0,2	---
4-hidroxi-piridina	---	---	---	---	0,2

Tabela 08 – Componentes usados e concentrações (wt %) para produção das formulações finais a partir do concentrado **C6** (contendo **NFcm**).

Componente	f10	f11	f12	f13	f14
	(controle)				
Concentrado C6	5	5	5	5	5
Poli(propileno-co-etileno)	95	94,8	94,8	94,8	94,8
ADAnox	---	0,2	---	---	---
AcAnox	---	---	0,2	---	---
Mistura NDB Anox	---	---	---	0,2	---
4-hidroxi-piridina	---	---	---	---	0,2

Para avaliar a fotoestabilidade dessas formulações, foram então injetados corpos de prova de tração (ASTM D638-95) nas mesmas condições descritas na seção 3.2.1.

3.6.1 – Degradação das amostras (Exposição ambiental).

Os corpos de prova injetados foram submetidos à degradação por exposição ambiental em um suporte com 5° de inclinação voltado para o norte (direção do sol no hemisfério Sul), com as seguintes coordenadas geográficas: Latitude 22° 49'S e Longitude 47° 4' W (\pm 6 m, GPS Garmin Map 162). As amostras foram expostas por um período total de 305 dias.

Foram mantidas dez amostras controle de cada formulação em uma sala escura, com temperatura e umidade controladas (ASTM D638-95).

3.7 – Caracterização.

A degradação das amostras foi acompanhada inicialmente através de observação visual, a fim de reconhecer diferenças de tonalidade entre as amostras, em comparação com suas respectivas amostras controle e entre si. Isso possibilitou decidir a melhor ocasião para retirada das amostras para caracterização. O acompanhamento visual das amostras sob exposição permitiu também que fossem montados diagramas de acompanhamento das alterações observadas. A comparação das alterações era feita exibindo-se as amostras

degradadas e controle a pelo menos cinco pessoas distintas, desconhecedoras das formulações originais, que eram argüidas acerca de suas impressões sobre as mesmas. Na medida em que houvesse consenso entre as pessoas essas alterações eram então computadas.

Após a retirada das amostras sob exposição ambiental, essas eram lavadas exaustivamente com água destilada, tomando-se o cuidado de não provocar danos à superfície, para que posteriormente fossem caracterizadas. Todas as caracterizações foram efetuadas nas faces das amostras diretamente expostas à radiação, na região próxima ao ponto de injeção. Esta região foi selecionada por apresentar embranquecimento em período de tempo inferior às demais regiões. Nas caracterizações as amostras degradadas serão designadas com letra maiúscula e as amostras controle com letra minúscula.

Inicialmente eram obtidas fotos digitalizadas usando uma câmera EPSON PC-750 2 com resolução de 1280 x 960 *pixels*.

Fez-se a caracterização da reflectância de luz da superfície pela medida da reflectância total na região espectral do visível usando uma cerâmica branca como padrão para 100 % de reflexão [2]. Para cada período de exposição foram utilizadas um total de cinco amostras nas medidas. O equipamento utilizado nessa caracterização foi o Espectrofotômetro Lambda 9 UV/Vis/NIR série 1645 com esfera integradora incluída.

As amostras foram caracterizadas também através de espectrofotometria de infravermelho FT-IR por reflexão especular em 30° (Espectrômetro Nicolet 520). Os espectros de infravermelho foram utilizados para aplicação de mapas auto-organizáveis SOM (da sigla inglesa *self-organizing maps*), no intento de classificar as amostras de acordo com seus espectros de reflectância especular na região do infravermelho. Para cada período de exposição foram utilizadas um total de cinco (seções 3.2 a 3.4) e dez amostras (seção 3.6) amostras nas medidas. Os SOM estão disponíveis gratuitamente como uma ferramenta do software Matlab, tendo sido executado em um computador AMD-Athlon 900 MHz. O método empregado para estimar o grau de degradação das amostras será detalhado na seção 4, Resultados e discussão.

Foi feita ainda a caracterização da superfície por Microscopia Óptica (luz refletida), utilizando Microscópio Estereoscópico Leica MZ12.5 acoplado a câmera de vídeo SONY-CCD SSC-C374, com software de aquisição de imagem Leica Qwin Standard – Version 2.3.

3.8 – Referências.

- [1] Atlas Electric Devices Company, “Weathering Testing Guidebook”, Florida, p.28 (2001).
- [2] J. M. Bennett e L. Mattsson In: “Introduction to Surface Roughness and Scattering”, J. M. Bennett e L. Mattsson, eds., Optical Society of America, Washington DC, p. 24 (1989).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1 – Caracterização dos pigmentos TiO_2 rutilo e anatase.

A caracterização do TiO_2 foi feita através da técnica de difração de raios-X, para confirmar a estrutura cristalina das amostras recebidas. Os difratogramas obtidos para as amostras de TiO_2 rutilo e anatase estão apresentados nas figuras 13 e 14, respectivamente.

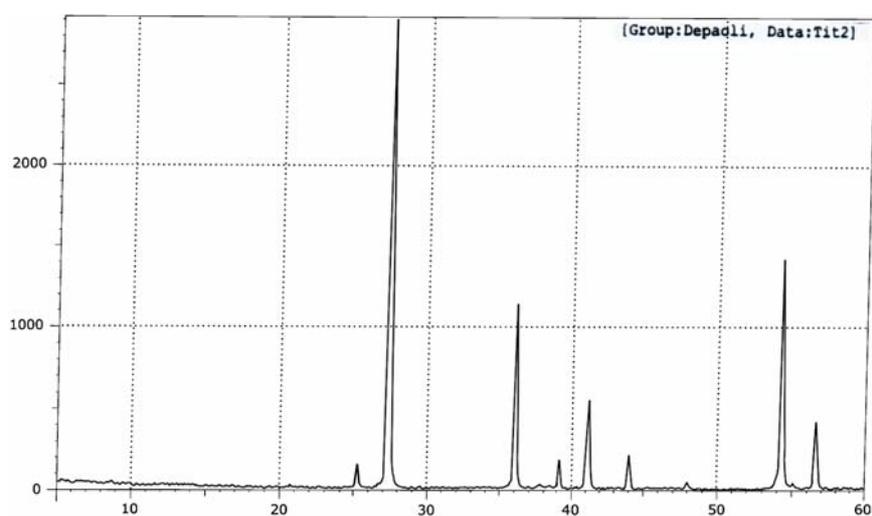


Figura 13 – Difratograma da amostra de TiO_2 rutilo.

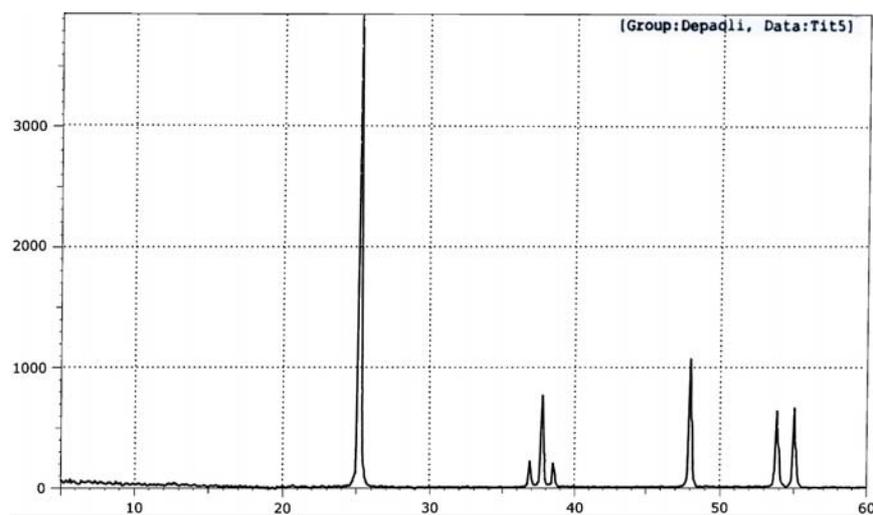


Figura 14 – Difratograma da amostra de TiO_2 anatase.

Conhecendo o comprimento de onda usado na obtenção do difratograma (1,54060 nm), foi possível calcular o ângulo de difração esperado para as duas formas cristalinas, utilizando a lei de Bragg: $2d \sin\theta = n \lambda$. Os picos de difração mais intensos para as formas cristalinas anatase e rutilo estão apresentados na Tabela 09.

Tabela 09 – Valores de 2θ calculados para os picos de difração das formas cristalinas rutilo e anatase do TiO_2 [1].

Anatase			Rutilo		
d_A	I/I_1	2θ	d_A	I/I_1	2θ
3,52	100	25,3	3,25	100	27,4
2,431	10	36,9	2,484	50	36,1
2,378	20	37,8	2,297	8	39,1
2,332	10	38,6	2,188	25	42,2
1,892	35	48,1	2,054	10	44,4
1,6999	20	53,9	1,6874	60	54,23
1,6665	20	55,1	-	-	-

Pela figura 13 é possível verificar que o TiO_2 rutilo recebido apresenta uma parcela de TiO_2 anatase, que fica evidenciada pelo aparecimento de um pico em $2\theta = 25,28$. No caso da amostra de TiO_2 anatase (figura 14) não há a presença de rutilo, uma vez que nenhum pico na região de $2\theta = 27,42$ foi observado. Apesar da presença de TiO_2 anatase encontrada no pigmento rutilo, esse foi mantido no processamento das formulações, tendo em vista que este pigmento foi retirado de um lote que seria incorporado no processo produtivo de pára-choques da Volkswagen do Brasil. Portanto, o pigmento utilizado caracteriza bem uma situação real de aplicação.

Para verificar o tamanho de partícula dos pigmentos utilizados, esses foram cuidadosamente espalhados sobre um filme de cola de carbono e o conjunto foi posteriormente metalizado com ouro, para que as partículas pudessem ser observadas ao microscópio eletrônico de varredura. Essa análise foi assim realizada para que fosse possível analisar posteriormente a superfície das amostras degradadas, verificando uma possível exposição do pigmento. As micrografias obtidas para os pigmentos TiO_2 rutilo e TiO_2 anatase estão apresentadas nas figuras 15a e 15b.

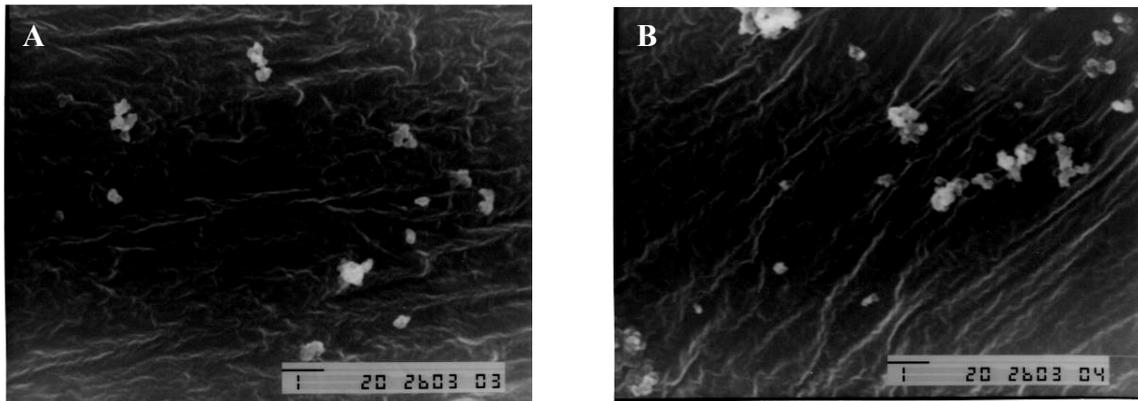


Figura 15 – Micrografias para A) TiO_2 anatase e B) TiO_2 rutilo.

Pelas micrografias da figura 15, podemos observar que os agregados de partículas de TiO_2 (anatase e rutilo) apresentam distribuição de tamanho de aproximadamente $0,5 - 1\mu\text{m}$, e aparecem muito bem definidos quando expostos na superfície, distinguindo-se claramente da matriz orgânica.

4.2 – Avaliação da dispersão do negro de fumo nas formulações.

Após o processamento da formulação B (seção 3.2) testou-se a eficiência da dispersão do pigmento negro de fumo pelo método e nas condições adotadas. Foi colocado um *pellet* do processado entre duas lâminas de vidro, que foi aquecido até a fusão do polímero ($200\text{ }^\circ\text{C}$). Esse sistema foi observado ao microscópio óptico com luz transmitida. A micrografia que mostra a dispersão do pigmento negro de fumo no poli(propileno-co-etileno) está apresentada na figura 16, em que é possível verificar a boa dispersão alcançada no processamento em extrusora dupla-rosca.

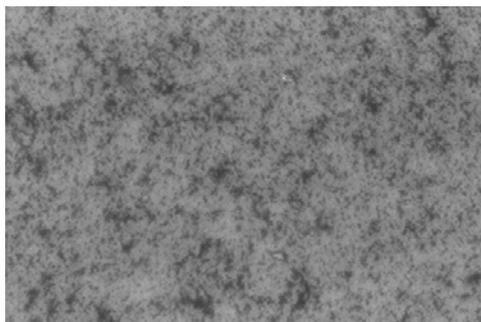


Figura 16 – Micrografia da dispersão do pigmento negro de fumo (aumento de 200 vezes).

4.3 – Teste dos estabilizantes comerciais (amostras das seções 3.2 e 3.3).

O principal objetivo dessa etapa foi selecionar o melhor sistema de estabilizantes comerciais dentre os disponíveis, para que fosse possível combinar com as alternativas de estabilização a serem testadas.

4.3.1 – Observações visuais.

As observações visuais foram realizadas com o objetivo de identificar alterações nas características superficiais das amostras, principalmente com relação às alterações de coloração. À medida que alterações fossem observadas, as amostras eram retiradas da estação para caracterização. Em cada retirada, as amostras eram lavadas cuidadosamente com água destilada, para a retirada de depósitos de impurezas que pudessem interferir nas caracterizações posteriores. Essas amostras eram apresentadas a pelo menos cinco pessoas distintas (sem que as mesmas conhecessem a formulação original), e essas eram indagadas sobre suas impressões acerca das amostras, tais como: qual delas está mais embranquecida? Qual se apresenta mais escura? É possível diferenciar a tonalidade entre quais amostras? É possível colocar as amostras em seqüência, da mais clara para a mais escura? Qual delas se apresenta com mais fissuras na superfície?

Esse procedimento para avaliação das alterações de coloração foi adotado para evitar que tendências esperadas para as formulações causassem interferência nos resultados de fato observáveis.

Realizadas as observações visuais, os resultados obtidos estão apresentados na forma de um diagrama, conforme figura 17.

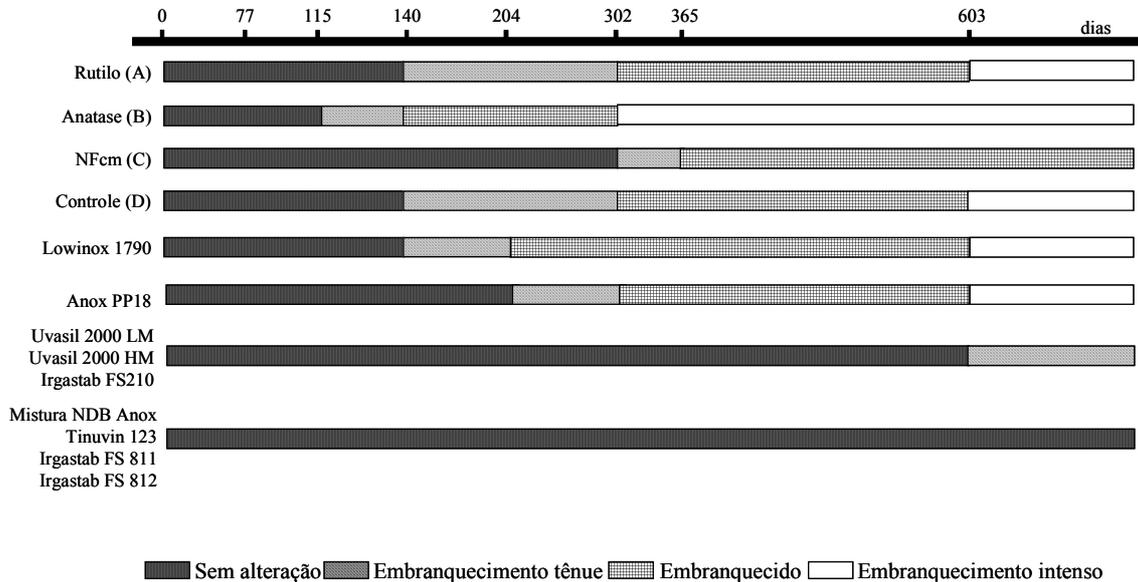


Figura 17 – Diagrama esquemático de acompanhamento das características visuais durante a exposição ambiental das amostras **A**, **B**, **C**, amostras controle dos estabilizantes (**D**) e amostras contendo quantidades adicionais de estabilizantes comerciais.

Conforme pode ser observado na figura 17, verifica-se que as amostras contendo apenas NFcm (**C**) embranquecem posteriormente às amostras contendo NFcm mais TiO_2 rutilo (**A**) e anatase (**B**). As amostras **C** embranqueceram após 302 dias de exposição, ao passo que as amostras contendo TiO_2 rutilo e anatase embranqueceram após 140 e 115 dias, respectivamente.

Dessa forma, pela análise visual das amostras, observa-se que o TiO_2 acelera a degradação das amostras, levando à observação de tonalidade branca em um período de tempo menor.

O trabalho de *Nunes et al* [2] sugere que o negro de fumo não é efetivo na estabilização do polipropileno; assim, uma possibilidade para a maior estabilidade das amostras contendo apenas NFcm (**C**) pode ser a simples supressão do TiO_2 da formulação, ao invés da estabilização conferida pelo NFcm. Esta observação condiz com a menor estabilidade das formulações contendo TiO_2 .

Dentre as duas estruturas cristalinas do TiO_2 , a anatase apresenta efeito catalítico mais evidente. As amostras contendo anatase (**B**) embranquecem após 115 dias de exposição, ao passo que as contendo rutilo (**A**) após 140 dias. Essa observação aponta para um rigoroso controle de qualidade na recepção do pigmento a ser utilizado na formulação de pára-choques, pois um lote de TiO_2 rutilo contaminado com anatase pode levar a produção de materiais mais suscetíveis a degradação. Porém, cabe ressaltar que mesmo o TiO_2 rutilo acelera a degradação do poli(propileno-co-etileno), como demonstrado em trabalho anterior, no qual foi possível empregar TiO_2 puro [3].

Pela figura 17, nota-se ainda a boa estabilidade das amostras contendo os estabilizantes de UV comerciais, uma vez que nenhuma dessas formulações apresentou sinais de embranquecimento após 365 dias de exposição. Todas as amostras estabilizadas apresentaram apenas um pequeno embranquecimento na região do ponto de injeção. As amostras contendo os estabilizantes Lowinox 1790 e Anox PP18, antioxidantes primários, apresentaram embranquecimento semelhante ao da amostra controle (**D**), que foi estabilizada apenas durante o processamento. Assim, podemos concluir que a etapa de processamento, apesar de provocar a formação grupos cromóforos, como as carbonilas [4], apresenta contribuição reduzida na degradação do material, se comparada ao efeito da radiação UV durante a exposição ambiental. Para o polietileno de baixa densidade, *Peña et al* [5] já haviam observado baixa eficiência de estabilização para antioxidantes primários em condições fotoxidativas.

Dessa forma, a degradação ambiental das amostras injetadas e seu conseqüente embranquecimento está mais fortemente relacionado à radiação UV, e os antioxidantes primários terão pouca contribuição na estabilização.

Dentre os estabilizantes de UV comerciais utilizados, após 603 dias de exposição (figura 17), pode-se notar que NBD Anox, Tinuvin 123, Irgastab FS811 e Irgastab FS812 constituem-se nos mais efetivos na estabilização do sistema, ao passo que, comparativamente, os estabilizantes Uvasil 2000 LM, Uvasil 2000 HM e Irgastab FS 210 conferem menor estabilidade ao sistema. Da mesma forma que para o polietileno [5], os antioxidantes primários Anox PP18 e Lowinox 1790, no

presente caso, não propiciam estabilidade suficiente para serem utilizados no sistema.

Portanto, através das observações visuais após 603 dias de exposição, pode-se concluir que, dentre os estabilizantes comerciais testados, temos que NDB Anox, Tinuvin 123, Irgastab FS811 e Irgastab FS812 mostraram-se mais efetivos na estabilização da mistura polimérica.

Porém, para que se pudesse fazer uma diferenciação visual melhor entre os estabilizantes testados, essas amostras foram mantidas sob exposição ambiental até completarem 1045 dias. A figura 18 mostra a fotografia das amostras após o período, e ilustra o aspecto desenvolvido pelas mesmas.

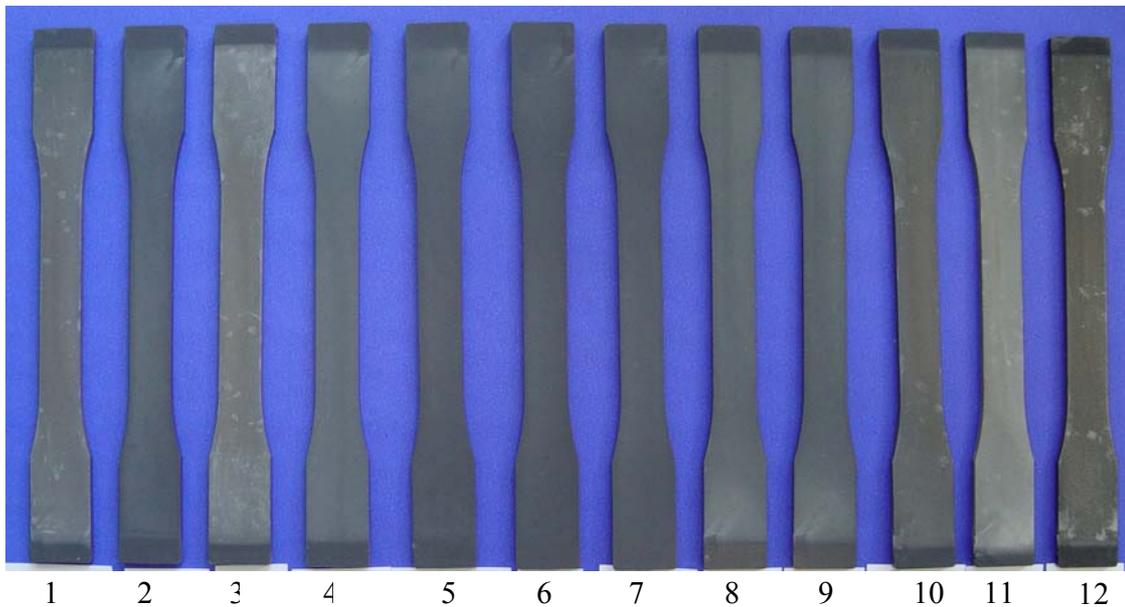


Figura 18 – Foto das amostras degradadas por exposição ambiental por 1045 dias. 1) Lowinox 1790; 2) Tinuvin 123; 3) Anox PP18; 4) Irgastab FS210; 5) Irgastab FS811; 6) NDB Anox; 7) Irgastab FS812; 8) Uvasil 2000HM; 9) Uvasil 2000LM; 10) Amostra D; 11) Amostra B (anatase); 12) Amostra C (NFcm).

Após 1045 dias de exposição observa-se que as amostras C (NFcm) apresentam maior embranquecimento em relação à amostra D, apesar de ter começado a embranquecer posteriormente, o que caracteriza maior estabilidade quanto ao início do processo de embranquecimento, conforme mostrado na figura

18. Possivelmente, como as amostras C (NFcm) não contém TiO_2 e portanto apresentam tonalidade mais escura inicialmente, para longos períodos de exposição, quando inevitavelmente as amostras embranquecem, o maior contraste de cor entre amostras degradadas e controle pode levar a conclusão de que as amostras C apresentam maior embranquecimento comparativamente as amostras D.

No caso da amostra B (anatase) observa-se claramente maior embranquecimento em relação a todas as demais, assim como apresentam embranquecimento em período menor de exposição (figura 18), caracterizando o efeito catalítico pronunciado do pigmento.

No caso das amostras estabilizadas, pode-se verificar a mesma tendência observada após 603 dias, onde os estabilizantes NDB Anox, Irgastab FS812 e Irgastab FS 811 mostraram-se mais efetivos; as amostras contendo Tinuvin 123, que se mostravam equivalentes a esses para 603 dias de exposição, apresentam-se levemente mais embranquecidas.

4.3.2 – Reflectância de luz na região do visível.

Para avaliar quantitativamente o embranquecimento observado anteriormente, foram realizadas medidas de reflectância total de luz na região espectral do visível. Este experimento pode revelar qual grupo de amostras apresenta o maior aumento de reflectância, e conseqüentemente sofre a maior degradação, pois existe uma relação entre a reflectância de luz e o grau de degradação das amostras [3].

O processo de degradação causa quebra das cadeias poliméricas, com a geração de segmentos menores e de maior mobilidade, que podem cristalizar-se sobre domínios cristalinos pré-existentes, em um processo denominado quimicristalização [6-10]. Como a superfície se degrada mais rapidamente em relação ao interior da amostra, principalmente devido a maior concentração de oxigênio e intensidade de radiação, haverá uma contração da superfície que leva a formação espontânea de fissuras, como observado no presente caso [6]. Outra explicação para o fissuramento superficial foi dada anteriormente por *Kaczmarek*

[11], que atribui o fissuramento ao aumento de volume causado pela liberação de fragmentos de macromoléculas cindidas após exposição à radiação UV, iniciados a partir de defeitos internos, como bolhas e impurezas.

As fissuras aparecem concomitantemente com o aumento da reflectância total de luz na região do visível, conforme observado por Maia e De Paoli [3] em trabalhos anteriores. O mesmo fenômeno óptico foi observado também em estudos com o semicondutor n-InP, e corroboram com nossas observações. Nesses trabalhos, amostras de n-InP atacadas fotoeletroquimicamente apresentaram aumento da quantidade de luz espalhada na superfície como consequência da evolução de fissuras superficiais, e desenvolveram uma tonalidade branca sem nenhuma mudança da composição química [12-14].

Dessa forma, procedeu-se a medida da reflectância total de luz na região de 380 nm a 700 nm, para cada conjunto de amostras degradadas e para seus respectivos conjuntos de amostras controle (mantidas ao abrigo da luz em sala com umidade e temperatura controladas em conformidade com a ASTM D638-95). Para obter maior uniformidade na comparação dos resultados, procedeu-se posteriormente a normalização dos dados de reflectância. Os dados normalizados, que correspondem às reflectâncias relativas, são obtidos dividindo-se a reflectância total das amostras degradadas (R_t) pela reflectância total das respectivas amostras controle (R_c) não expostas à radiação, em todos os comprimentos de onda.

A figura 19 mostra os espectros de Reflectância total e de Reflectância relativa, em função do tempo de degradação, na região do visível, para as amostras **A-C** após 365 dias de exposição ambiental.

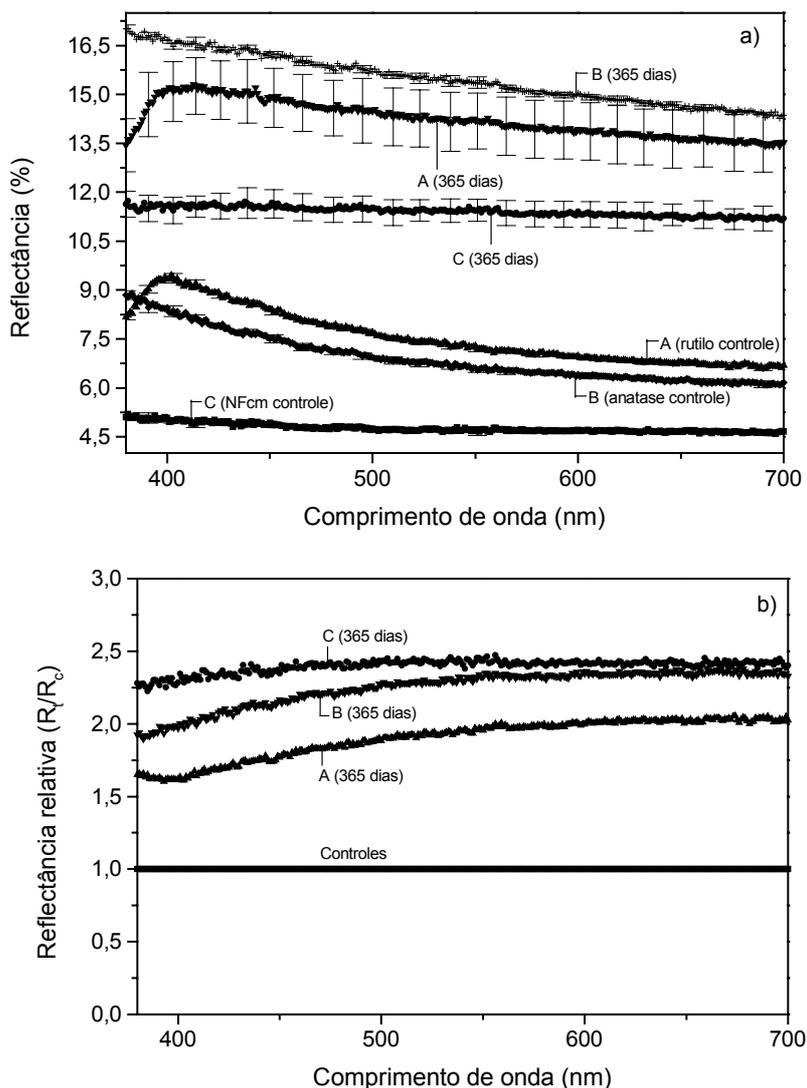


Figura 19 – **a)** Espectro de Reflectância de luz visível após 365 dias de exposição ambiental para as amostras **A** (contendo TiO_2 rutilo), **B** (contendo TiO_2 anatase) e **C** (contendo NFcm); **b)** Espectro de Reflectância relativa (R_i/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível após 365 dias de exposição ambiental para as amostras **A** (contendo TiO_2 rutilo), **B** (contendo TiO_2 anatase) e **C** (contendo NFcm).

Pela figura 19a-b pode-se verificar que após 365 dias de exposição todas as amostras apresentaram aumento de reflectância em todos os comprimentos de onda de luz visível, caracterizando assim o embranquecimento observado visualmente. Nota-se que as amostras B apresentam valores de reflectância maiores em relação às demais, em conformidade com o embranquecimento mais

intenso observado para essas amostras comparativamente às amostras A e C respectivamente.

As amostras C apresentaram os menores valores de reflectância, em conformidade com seu aspecto mais escuro observado visualmente. No entanto, observa-se no espectro de Reflectância relativa que as amostras C apresentaram o maior aumento de reflectância em relação ao respectivo controle. Foi observado visualmente que essas amostras iniciam o processo de embranquecimento posteriormente em relação às amostras A e B, o que denota maior estabilidade das mesmas, conforme já mostrado em trabalhos anteriores [3,15]. Porém, apesar de apresentar maior resistência ao início do processo de embranquecimento, para longos períodos de exposição (365 dias no presente caso), quando o processo já teve início, pode-se considerar que os efeitos visuais se fazem notar mais intensamente para essas amostras, tendo em vista que inicialmente apresentam tonalidade mais escura. Comparativamente, as amostras B apresentaram aumento de reflectância relativa maior em relação às amostras A, em concordância com as observações visuais, onde as amostras contendo TiO_2 anatase se mostraram mais embranquecidas em relação às amostras contendo TiO_2 rutilo, além de apresentarem as mesmas características de cor iniciais. Cabe ressaltar que o estudo do efeito catalítico do TiO_2 já foi objeto de estudos anteriores e que, no presente estudo, essas amostras foram utilizadas apenas para avaliar a sua manutenção na formulação, em função de seu efeito catalítico na degradação. No entanto, as alternativas de pigmentos brancos testadas [16,17] em substituição ao TiO_2 (metafosfato de cálcio, polifosfato de alumínio) não foram efetivas na obtenção da tonalidade exigida pela montadora, o que confirmou a necessidade de estabelecer o melhor estabilizante comercial a ser utilizado dentre os disponíveis, mantendo-se o TiO_2 rutilo como pigmento branco na formulação.

Os resultados obtidos para o aumento da reflectância das amostras estabilizadas e amostra controle D, após 365 dias de exposição ambiental, estão apresentados na figura 20.

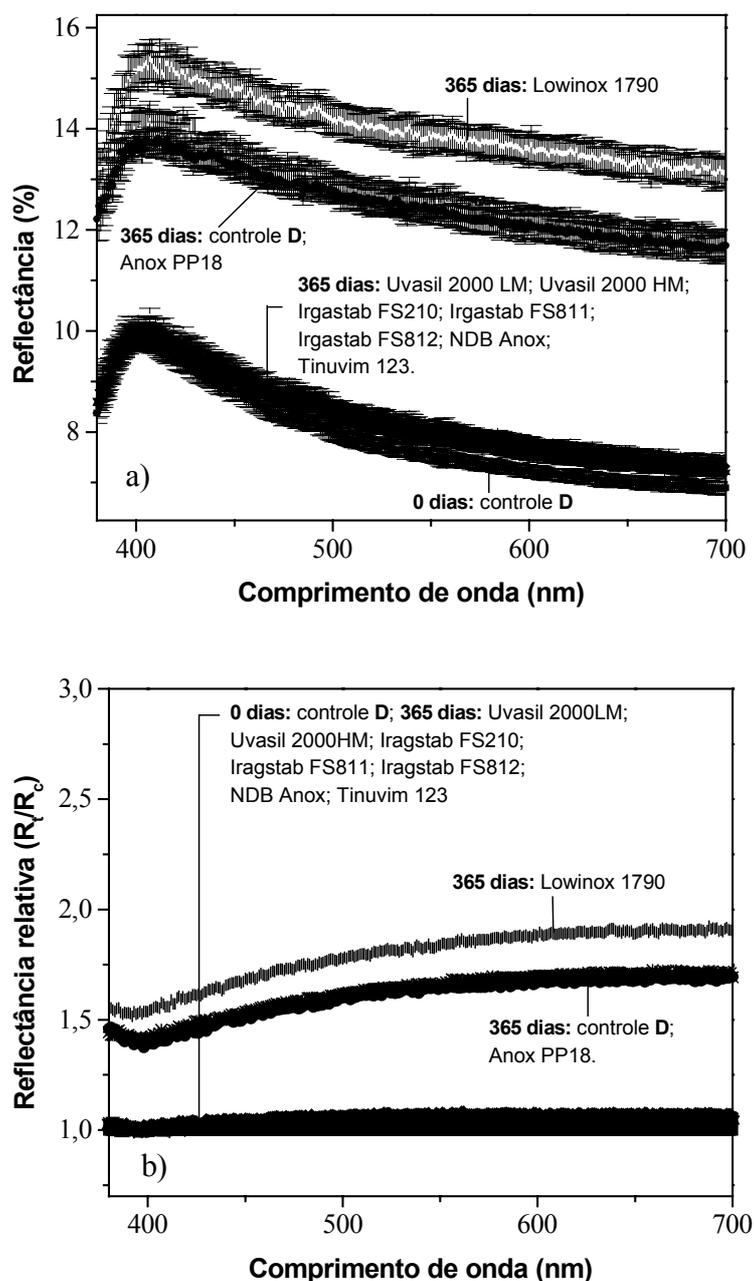


Figura 20 – a) Espectro de Reflectância de luz visível e b) Reflectância relativa (R_t/R_c), para as amostras controle (D) e contendo quantidades adicionais de estabilizantes comerciais, degradadas por 365 dias sob exposição ambiental.

Através das figuras 20a-b, pode-se verificar, assim como nas observações visuais, que todos os estabilizantes de UV utilizados são efetivos na estabilização após 365 dias, uma vez que não houve aumento da reflectância de luz visível,

assim como não foi observado embranquecimento. Apenas as amostras contendo os antioxidantes primários (Anox PP18 e Lowinox 1790) e a amostra controle (**D**) apresentam aumento da reflectância, sendo esse aumento semelhante. Assim, o uso de quantidades adicionais de antioxidantes não proporciona melhoras significativas na estabilidade do material. As amostras contendo Lowinox 1790 apresentam inclusive aumento de reflectância maior em relação à amostra controle **D**, assim como observado visualmente, onde essas apresentaram maior embranquecimento.

À exceção das amostras contendo quantidades adicionais de Anox PP18 e Lowinox 1790, como todas as demais as amostras estabilizadas apresentaram boa resistência a degradação para 365 dias exposição, optou-se por manter essas amostras por um período ainda mais prolongado de exposição. Após 1045 dias de exposição foi possível observar diferenças de tonalidade entre as mesmas, conforme mostrado nas observações visuais. Os resultados obtidos para a Reflectância de luz após 1045 dias de exposição ambiental estão apresentados na figura 21 e 22.

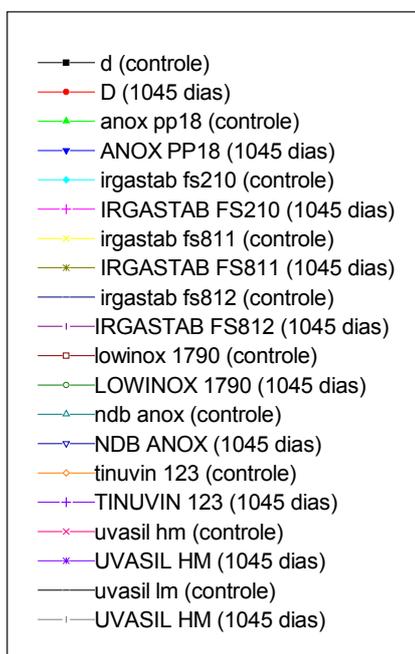
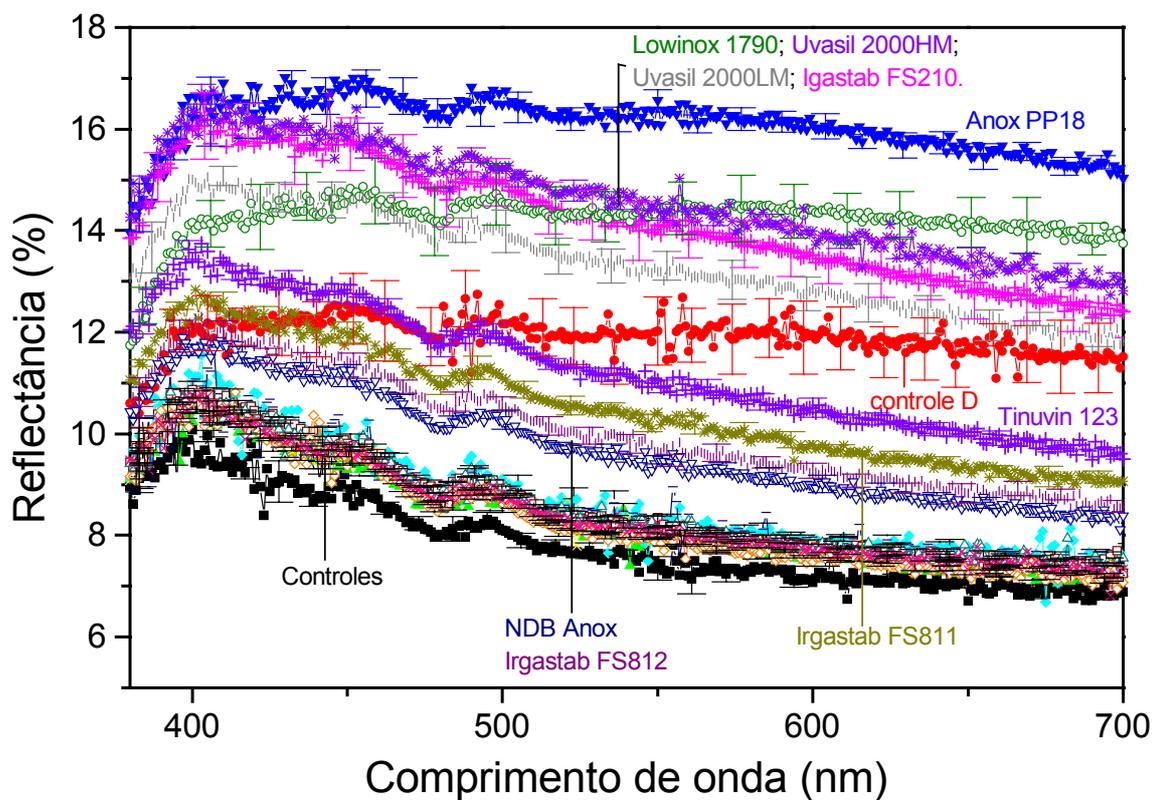


Figura 21 – Espectro de Reflectância de luz visível em função do tempo de degradação para as amostras controle (D) e contendo quantidades adicionais de estabilizantes comerciais, degradadas por 1045 dias sob exposição ambiental.

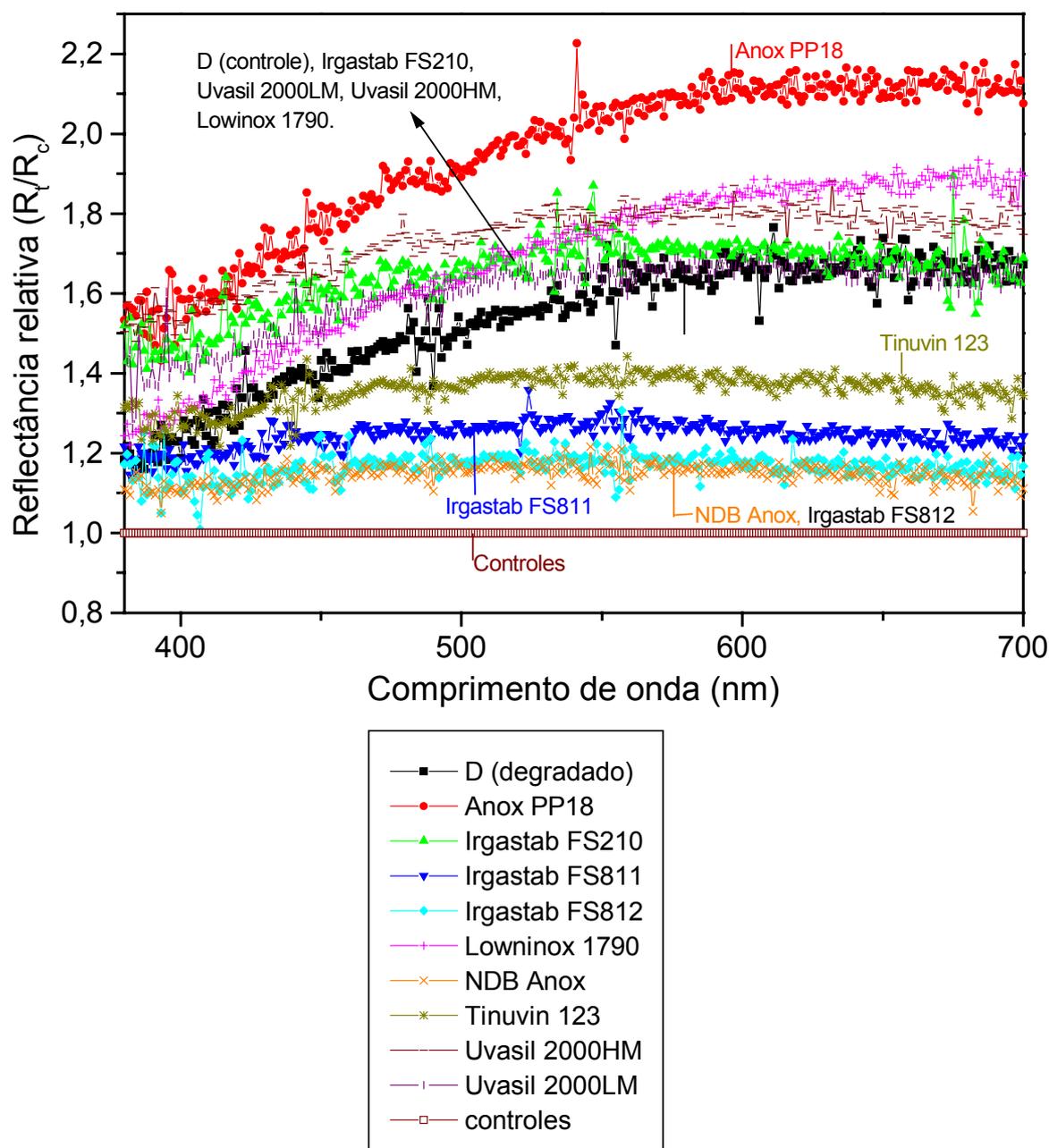


Figura 22 – Espectro de Reflectância relativa (R_f/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível, em função do tempo de degradação para as amostras controle (**D**) e contendo quantidades adicionais de estabilizantes comerciais, degradadas por 1045 dias sob exposição ambiental.

Pela figura 21 pode-se verificar que todas as amostras controle apresentam valores de reflectância equivalentes. Após 1045 dias de exposição é possível verificar aumento de reflectância de luz para todas as amostras, controle e

estabilizadas, caracterizando a degradação e o conseqüente embranquecimento observado visualmente.

Dentre as amostras estabilizadas se verifica que, aquelas contendo os estabilizantes NDB Anox e Irgastab FS812 apresentam o menor aumento de reflectância, em concordância com as observações visuais, onde se observou que essas apresentaram menor embranquecimento. Dessa forma, NDB Anox e Irgastab FS812 mostraram ser os aditivos que proporcionam a maior estabilidade ao sistema polimérico.

Pela figura 22, verifica-se ainda que as amostras contendo Irgastab FS811 apresentam aumento de reflectância ligeiramente superior àquelas contendo NDB Anox e Irgastab FS812, seguido pelas amostras contendo Tinuvin 123. Assim, também em conformidade com as observações visuais, os estabilizantes Irgastab FS 811 e Tinuvin 123 se constituem respectivamente no terceiro e quarto estabilizantes mais efetivos na estabilização da formulação.

As amostras contendo Anox PP18 foram as que apresentaram o maior aumento de reflectância. Conforme observações visuais, essas amostras iniciaram o processo de embranquecimento em período equivalente ao da amostra controle D (140 dias), assim como as amostras contendo Lowinox 1790. No entanto, após 1045 dias de exposição, essas amostras sofreram maior aumento de reflectância, em concordância com a tonalidade branca mais intensa desenvolvida por essas amostras, caracterizando assim a sua menor eficiência na estabilização. As amostras contendo Lowinox 1790 apresentaram aumento de reflectância equivalente ao da amostra controle D e, portanto, apesar de mostrar-se mais efetivo em relação ao Anox PP18, não apresenta estabilidade superior às amostras controle, que não apresentam quantidades adicionais de estabilizantes.

Os estabilizantes Uvasil 2000LM, Uvasil 2000HM e Irgastab FS210 apresentaram aumento de reflectância equivalentes após 1045 dias de exposição. Como observado visualmente e pelos espectros de reflectância após 365 dias (figura 20), essas amostras começam a apresentar embranquecimento posteriormente às amostras controle D. Porém, como se verifica visualmente e pelos espectros de reflectância (figuras 21 e 22), após 1045 dias de exposição,

quando esses estabilizantes perderam sua atividade na estabilização do sistema, essas amostras desenvolvem tonalidade branca equivalentes. Isso mostra que esses estabilizantes, apesar de proporcionarem estabilidade visual ao sistema por até 603 dias, permitem o embranquecimento intenso da formulação em períodos prolongados de exposição.

4.3.3 – Microscopia Óptica.

A figura 23 mostra as micrografias ópticas das superfícies das amostras **A** (contendo TiO_2 rutilo), **B** (contendo TiO_2 anatase) e **C** (contendo NFcm), obtidas após 140 dias de exposição ambiental. Ressalte-se que, após 140 dias de exposição, as amostras **B** apresentavam embranquecimento intenso, ao passo que as amostras **A** apresentavam embranquecimento tênue. As amostras **C** apresentavam alteração de coloração apenas na região próxima ao ponto de injeção .

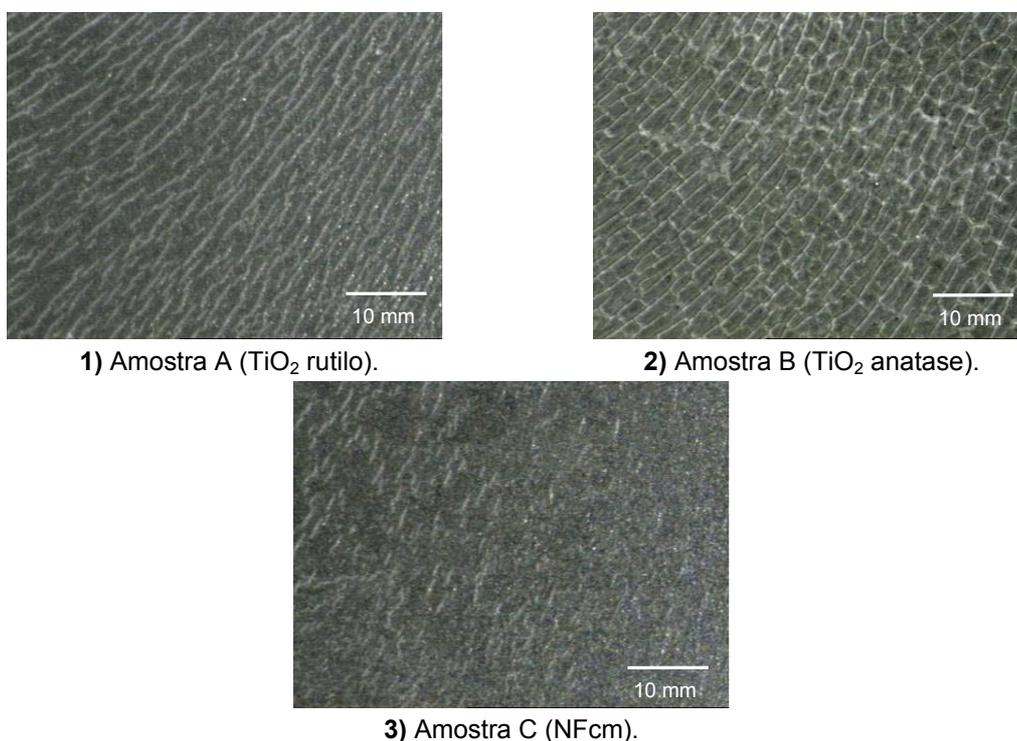


Figura 23 – Micrografias das amostras envelhecidas por exposição ambiental por 140 dias: **1)** amostras A contendo TiO_2 rutilo e NFcm; **2)** amostras B contendo TiO_2 anatase e NFcm; **3)** amostras C contendo apenas NFcm.

É possível observar pelas micrografias da figura 23 que, após 140 dias de exposição, as amostras **B** apresentam fissuramento mais pronunciado em relação às amostras **A e C**, assim como as amostras **C** apresentam fissuramento menos intenso em relação às demais. Isso infere que o TiO_2 (rutilo e anatase) tem efeito catalítico na degradação do polímero, e que a forma cristalina anatase tem efeito maior em relação ao rutilo. Essas observações mantêm-se após 365 dias de exposição (figura 24), quando todas as amostras apresentam embranquecimento, sendo mais pronunciado para as amostras B e menos pronunciado para as amostras C.

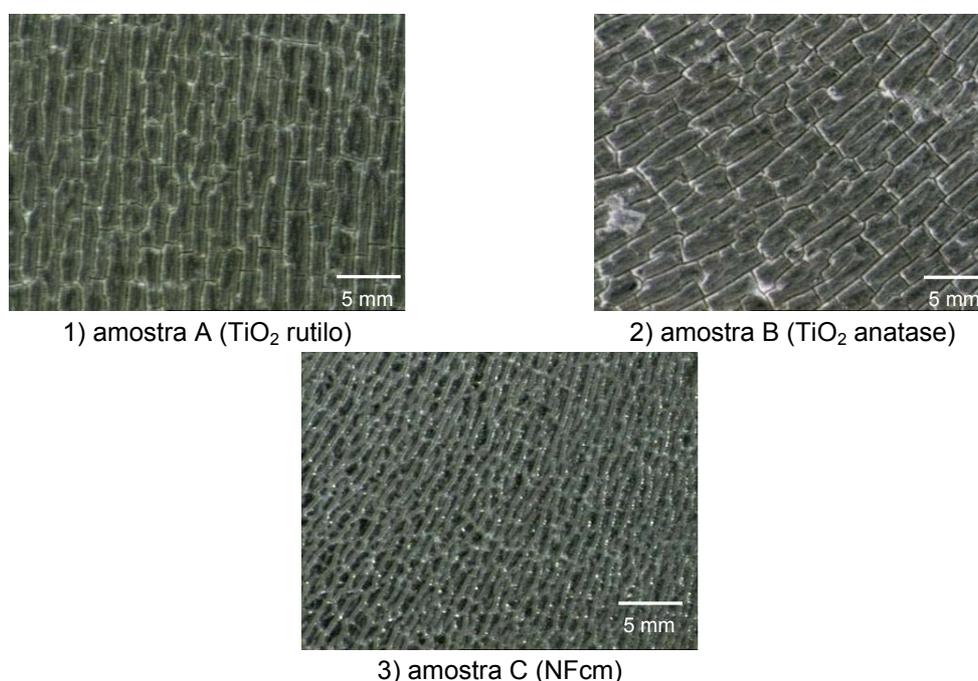


Figura 24 – Micrografias das amostras envelhecidas por exposição ambiental por 365 dias: **1)** amostras A contendo TiO_2 rutilo e NFcm; **2)** amostras B contendo TiO_2 anatase e NFcm; **3)** amostras C contendo apenas NFcm.

A figura 25 mostra as micrografias ópticas obtidas para as amostras controle **D** e contendo quantidades adicionais de estabilizantes comerciais e degradadas por exposição ambiental por 603 dias.

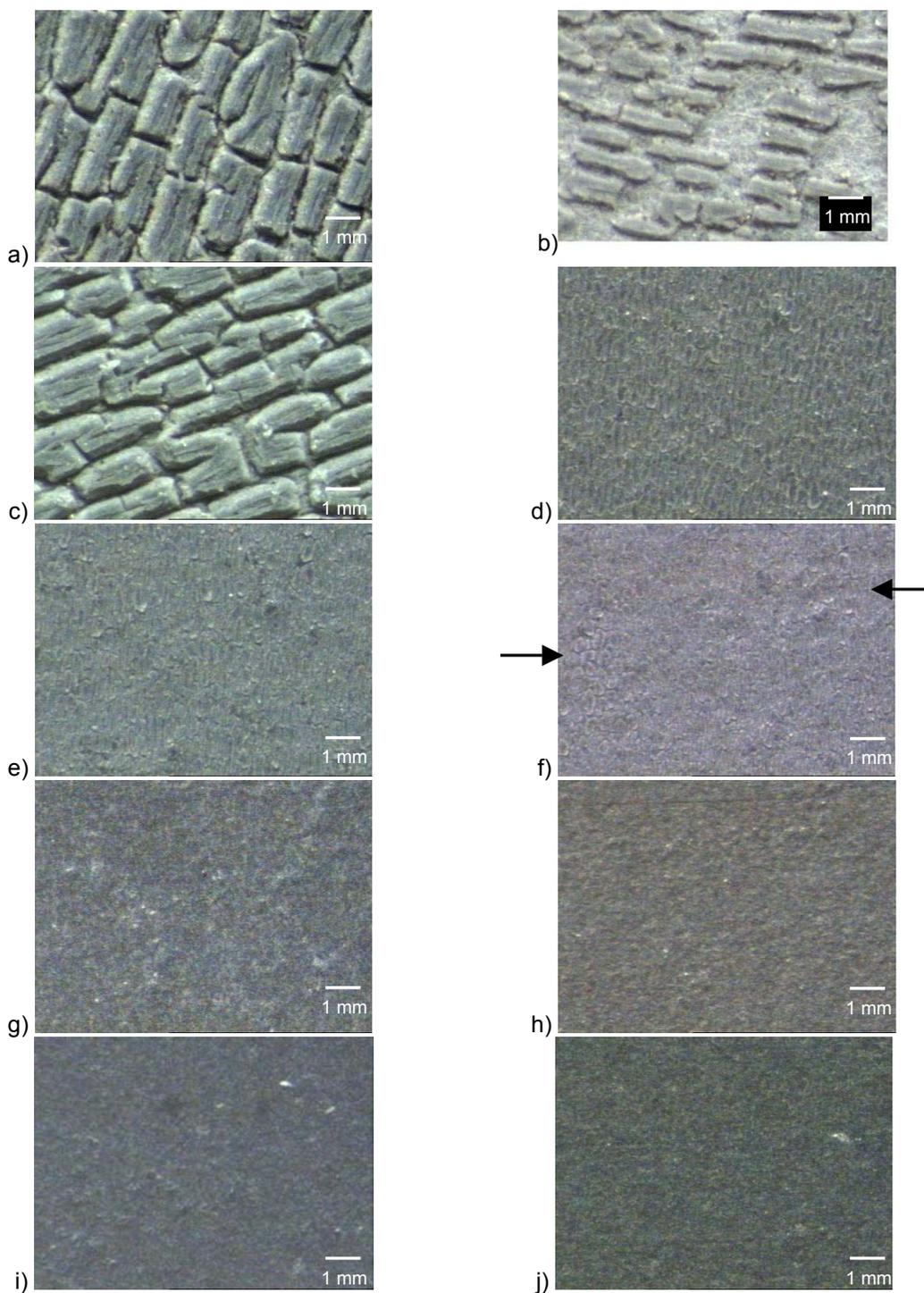


Figura 25 – Micrografias das amostras **a)** controle D; contendo quantidades adicionais dos estabilizantes **b)** Anox PP18, **c)** Lowinox 1790, **d)** Uvasil 2000 HM, **e)** Uvasil 2000 LM, **f)** Irgastab FS 210, **g)** Tinuvin 123, **h)** Irgastab FS 811, **i)** Irgastab FS 812 e **j)** Mistura NDB Anox. Essas amostras foram degradadas por exposição ambiental por 603 dias.

Pelas micrografias da figura 25 pode-se constatar que, após 603 dias de exposição ambiental, os estabilizantes Anox PP18 (figura 25b) e Lowinox 1790 (figura 25c) não são eficientes na estabilização do poli(propileno-co-etileno), uma vez que as amostras apresentam fissuramento superficial comparável com a amostra controle, estabilizada apenas na etapa de processamento do concentrado. Isso mostra que estabilizantes primários não conferem estabilidade à degradação sob luz ultravioleta. As demais amostras estabilizadas (figuras 25d-j) não apresentaram fissuramento pronunciado após 603 dias de exposição, o que mostra sua eficiência na estabilização do poli(propileno-co-etileno). Apesar da boa estabilidade alcançada com esses estabilizantes, observa-se nas figuras 25d-f uma descamação superficial que, apesar de tênue, aponta para uma estabilidade menor dessas amostras, em concordância com o observado visualmente, onde as amostras contendo Uvasil 2000 LM, Uvasil 2000 HM e Irgastab FS 210 se mostraram menos efetivos na estabilização. Isso mostra que, mesmo em etapas iniciais, o fissuramento da superfície provoca alterações visuais na peça, sendo provável que essas amostras apresentem fissuramento compatível ao da amostra controle em um tempo de exposição inferior às demais, apresentando embranquecimento mais pronunciado. Apesar disso, à exceção das amostras contendo Anox PP18 e Lowinox 1790, todos os estabilizantes apresentaram boa estabilidade para uma durabilidade de 603 dias na estabilização da formulação de pára-choques de poli(propileno-co-etileno).

Pelas micrografias da figura 25 nota-se ainda que as amostras contendo os estabilizantes Irgastab FS811, Irgastab FS812, Tinuvin 123 e NDB Anox não apresentaram fissuramento, o que denota que esses estabilizantes são os mais efetivos na estabilização da formulação.

4.3.4 – Mapas auto-organizáveis (SOM).

O uso da espectroscopia FT-IR na caracterização do grau de degradação em polímeros puros é um procedimento comum e muito difundido, principalmente através do cálculo do índice de carbonila de espectros de transmitância. Por outro lado, em compósitos pretos e/ou de grande espessura, esse cálculo direto não é

possível. Medidas de reflectância na região média do infravermelho permitem obter o espectro de FT-IR, porém o método não possibilita o controle da profundidade de penetração do feixe na amostra e, portanto, não permite o cálculo do índice de carbonila de maneira quantitativa, pois o caminho óptico do feixe não pode ser controlado. O problema é exacerbado pelo fato de haver mudança da rugosidade superficial durante o processo degradativo, em função da evolução de fissuras, que alteram o caminho óptico de penetração do feixe, introduzindo mais uma variável na medida. Devido a essas limitações da aplicação da análise de FT-IR em nossas amostras, aplicou-se o tratamento quimiométrico chamado de *mapas auto-organizáveis (SOM)* em dados de FT-IR para fazer o agrupamento de amostras com base em suas similaridades espectrais. Reconhecendo similaridades, o método quimiométrico pode classificar amostras com espectro de reflectância no infravermelho similares e, portanto, com características de degradação similares. Outro ponto favorável é que, sendo a mudança de rugosidade superficial uma consequência da degradação, esta informação está incluída no espectro obtido, sendo portanto uma variável embutida na análise.

O aumento da absorbância na região da frequência de estiramento da ligação C=O do espectro FT-IR é a principal consequência da degradação oxidativa e, essa característica pode ser usada para distinguir entre amostras controle e amostras degradadas. Quanto maior a diferença entre a amostra degradada e sua respectiva amostra controle, inclusive com relação a sua reflectância, menor a sua estabilidade frente à degradação fotooxidativa, e isso pode ser atribuído à formulação específica em comparação à outra amostra classificada por SOM.

Os espectros de reflexão especular de FT-IR foram obtidos na região de 400 a 4000 cm^{-1} (resolução de 4 cm^{-1}), e apresentam 1868 variáveis cada. Num primeiro momento, os dados foram pré-processados por uma correção *Offset*. Isso foi aplicado para corrigir o deslocamento paralelo na linha base. Um valor escolhido arbitrariamente é subtraído de cada espectro independentemente [18]. No presente trabalho, a reflectância média das 52 variáveis compreendidas entre 2001 e 2099 cm^{-1} (da variável 831 até a 882) de cada espectro foi usada para a

correção, de acordo com a equação 3, onde $x_{ij,0}$ é o elemento transformado, x_{ij} é o elemento original e $\bar{x}_{i,831-882}$ é a reflectância média das 52 variáveis de cada espectro.

$$x_{ij,0} = x_{ij} - \bar{x}_{i,831-882} \quad (3)$$

Esses 52 pontos estão em uma região espectral de 2099 a 2001 cm^{-1} , onde não ocorre absorção de grupos que podem indicar degradação, assim como nenhum grupo de interesse [19]. As figuras 26a-c mostram o espectro original, o espectro corrigido *Offset* e as janelas do espectro corrigido, respectivamente, usados na classificação por SOM. Portanto, foram usados na classificação os dados de FT-IR nos seguintes intervalos: 3650-3200 cm^{-1} , 2700-2500 cm^{-1} e 1800-1000 cm^{-1} .

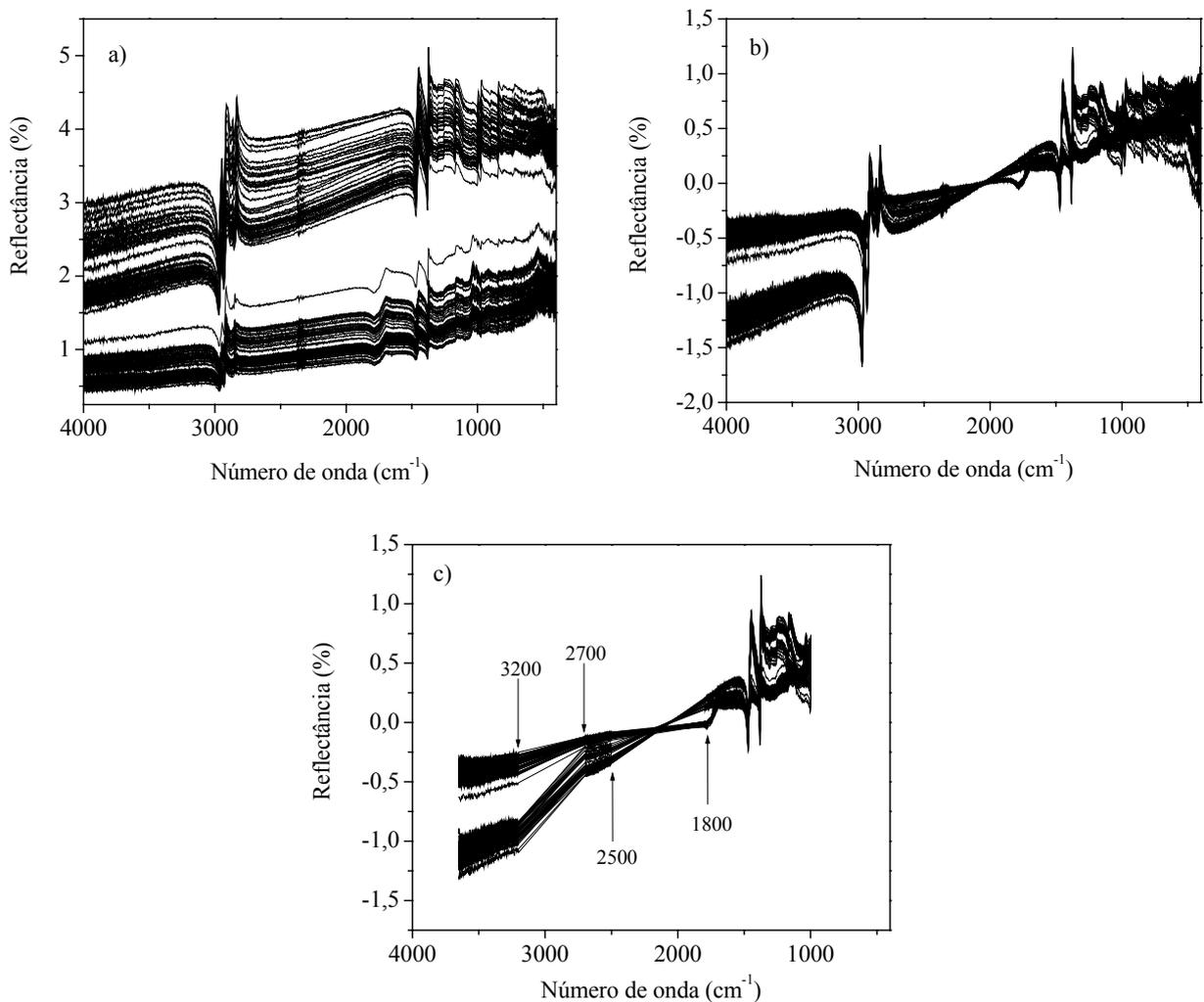


Figura 26 – Espectro de Reflectância especular FT-IR das amostras usadas na classificação por SOM: **a)** original **b)** depois da correção *Offset* e **c)** janelas *Offset* corrigidas usadas. Os detalhes mostram as janelas descartadas no mapa: 3200 a 2700 cm⁻¹ e de 2500 a 1800 cm⁻¹.

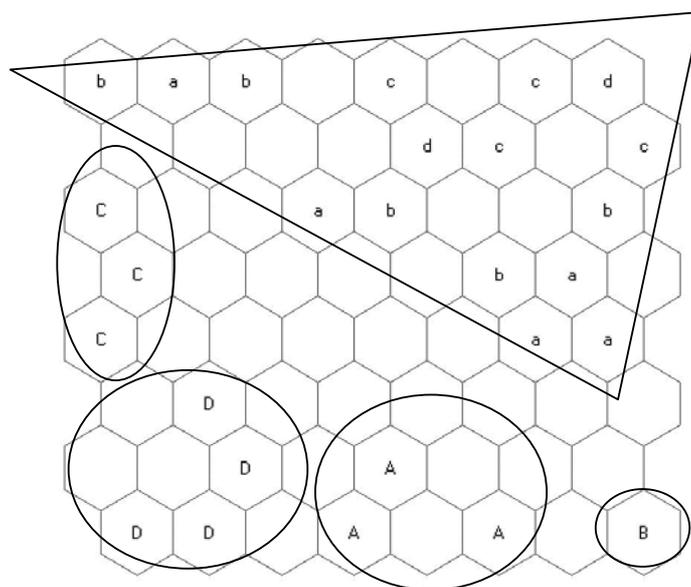
Para o treinamento (*training*) e visualização do SOM, foi usada uma ferramenta desenvolvida para o ambiente do programa *Matlab*, de domínio público [20]. Através do SOM, dados de grande dimensão podem ser reduzidos para uma ou duas dimensões, permitindo que sejam estudados usando mapas de visualização [21]. Dimensões maiores também são possíveis, apesar de não serem comuns [22]. O SOM fornece informações sobre como os dados residem em um espaço de alta dimensão, sendo essa sua maior contribuição. Esse é treinado de uma forma não supervisionada [21]. Os parâmetros de treinamento do

SOM são determinados automaticamente, baseados somente nos dados de treinamento. O número de neurônios escolhidos advém da fórmula *heurística*, equação 4, onde: nn é o número de neurônios, e $dlen$ é o número de amostras.

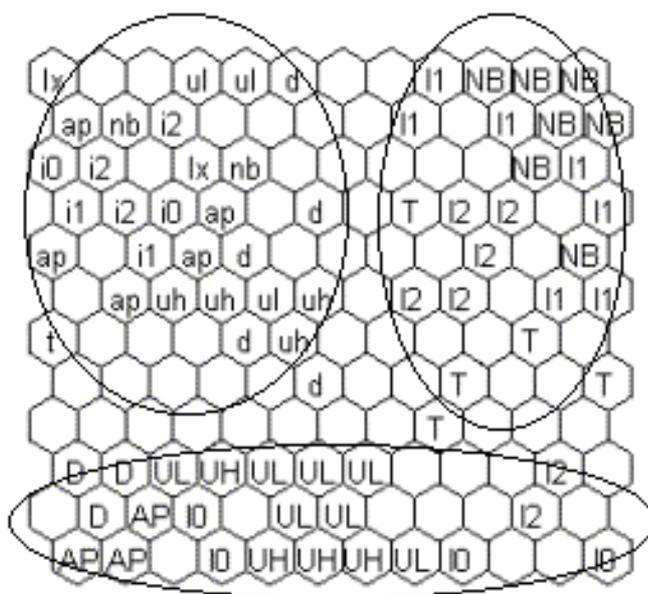
$$nn = 5 \times dlen^{0,54321} \quad (4)$$

Após essa etapa, as dimensões relativas do mapa são determinadas por autovalores. Os dois maiores autovalores dos dados de treinamento são calculados e a razão resultante entre esses dois valores se torna a razão entre os comprimentos dos lados da grade do SOM [21]. Essa etapa é realizada para obter o número de neurônios da rede. Usualmente, uma rede quadrada com um número de neurônios o mais próximo possível ao obtido inicialmente é ajustada, devido ao fato de que formas quadradas minimizam a distorção da projeção em duas dimensões, o qual sempre ocorre quando da projeção de vetores de espaços multidimensionais para uma região de dimensão reduzida [23].

Utilizando esta metodologia os espectros das amostras controle e respectivas amostras degradadas por exposição ambiental foram classificadas e agrupadas no mapa neural. O resultado para o agrupamento das amostras controle e degradadas por 365 e 603 dias de exposição ambiental, de uma dimensão de 756 para uma superfície quadrada com 64 neurônios (figura 27a) e 144 neurônios (figura 27b), resulta em uma separação entre as amostras controle e degradadas.



a)



b)

Figura 27 – Mapeamento das amostras degradadas e controle de uma dimensão de 756 para uma região bidimensional quadrada com 64 e 144 neurônios respectivamente; **a)** amostras controle (a, b, c e d) e degradadas por 365 dias (A, B, C e D) e **b)** amostras usadas nos testes dos estabilizantes; controle e degradadas por 603 dias: D (controle) e contendo os sistemas estabilizantes: Uvasil 2000 HM: **uh** e **UH**, Uvasil 2000 LM: **ul** e **UL**, NDB Anox: **nb** e **NB**, Irgastab FS811: **i1** e **I1**, Irgastab FS812: **i2** e **I2**, Irgastab FS210: **i0** e **I0**, Anox PP18: **ap** e **AP**, Lowinox 1790: **lx** e **LX**, Tinuvin 123: **t** e **T**. Iniciais minúsculas referem-se às amostras controle e iniciais maiúsculas referem-se às amostras degradadas.

Pela figura 27a verifica-se a formação de 05 grupos com características espectrais semelhantes, um grupo controle (a, b, c e d) e quatro grupos de amostras degradadas (A, B, C e D). Dentre os grupos de amostras degradadas verifica-se que o grupo de amostras C (NFcm) se apresenta mais próximo ao grupo de amostras controle, e portanto exibe menor degradação em relação as demais. Verifica-se que os três grupos restantes na classificação apresentam características semelhantes de degradação, uma vez que apresentam distância equivalente em relação ao grupo controle.

Por outro lado, pode-se observar na figura 27a que os grupos de amostras A e D apresentam características espectrais mais próximas ao grupo C, que apresentou menor degradação, em comparação com as amostras B, que apresentam maior distanciamento do grupo C.

Assim, pode-se concluir através do mapa neural da figura 27a que as amostras contendo apenas NFcm (C) constituem-se nas mais estáveis à degradação. Levando-se em consideração a proximidade dos conjuntos de amostras A e D em relação ao conjunto de amostras C, podemos concluir que as amostras contendo TiO_2 anatase (B) apresentam-se mais degradadas em relação às amostras contendo TiO_2 rutilo (A e D). Essas observações corroboram com resultados e trabalhos anteriores que apontam para o efeito catalítico do TiO_2 na degradação [3,15], além da maior fotoatividade da anatase. Dentre as amostras contendo TiO_2 rutilo (A e D), tem-se que as amostras estabilizadas durante a etapa de processamento (D) apresentam menor degradabilidade, dada sua maior proximidade em relação ao grupo menos degradado (C). Por apresentarem a mesma formulação base, sua menor degradabilidade pode ser atribuída à menor geração de grupos cromóforos no processamento para essas amostras, que atuam como sensibilizadores durante a exposição ambiental.

Na figura 27b, verifica-se que o mapeamento classifica três grupos distintos de amostras, sendo dividido em um grupo de amostras controle e dois de amostras degradadas. Dentre os dois grupos de amostras degradadas, o grupo situado na porção inferior encontra-se mais afastado do grupo de amostras controle, o que denota que estas amostras encontram-se mais degradadas; esse

grupo engloba inclusive o grupo controle (D). Portanto, as amostras contendo os estabilizantes Uvasil 2000 LM, Uvasil 2000 HM, Irgastab FS210, Anox PP18 e Lowinox 1790, após 603 dias de exposição, apresentaram características de degradação equivalentes ao grupo controle. Por questões de espaço físico, não é exibido no mapa da classificação a amostra LX (contendo Lowinox 1790), pois o programa de classificação classificou essa classe de amostras dentro de um neurônio que já havia recebido previamente o nome de outra amostra, não sendo possível colocar vários nomes para um mesmo neurônio, o que dificultaria a visualização. No entanto essas amostras foram classificadas no grupo de amostras degradadas situado na porção inferior da figura 27b.

As amostras degradadas situadas na parte superior direita do mapa encontram-se mais próximas ao grupo controle e, dessa maneira, apresentam maior estabilidade à degradação, constituindo-se no grupo de estabilizantes mais adequados na estabilização do poli(propileno-co-etileno). Dentre esses estabilizantes destacam-se: Mistura NDB Anox, Irgastab FS 811, Irgastab FS 812 e Tinuvin 123, fato que corrobora com as observações visuais, dados de reflectância e micrografias ópticas apresentadas anteriormente. Porém, analisando esse grupo individualmente, pode-se perceber que as amostras NB (contendo NDB Anox) encontram-se mais agrupadas na porção superior, o que denota grau de degradação mais homogêneo. No caso das amostras T (contendo Tinuvin 123) pode-se notar que essas se encontram mais espalhadas dentro do grupo, aproximando-se da região inferior e estando mais próximas das amostras mais degradadas do grupo inferior. As amostras I1 e I2 (contendo Irgastab FS 811 e Irgastab FS 812) também apresentam menor homogeneidade em relação às amostras NB e também exibem grupos de amostras na porção inferior.

Dessa maneira, com base nas análises por SOM, onde se verifica menor degradabilidade e maior homogeneidade das amostras, conclui-se que, dentre os estabilizantes testados, o NDB Anox é o mais adequado na estabilização do poli(propileno-co-etileno), constituindo-se no sistema estabilizante a ser utilizado nos testes de interação com o Negro de fumo condutor.

4.3.5 – Conclusões parciais.

Através dos resultados dessa etapa foi possível confirmar que o TiO_2 desempenha papel fotocatalítico na degradação do poli(propileno-co-etileno), sendo a forma cristalina anatase aquela de efeito mais destacado. Como no presente estudo, a atuação catalítica da forma cristalina rutilo já fora observada também em trabalhos anteriores por *Maia e De Paoli* [3,15], assim como observado na literatura [24].

Como as alternativas de substituição do pigmento branco testadas não foram efetivas, decidiu-se pela manutenção do TiO_2 na formulação, optando-se pela seleção de um estabilizante de UV comercial.

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que todos os estabilizantes de UV testados mostraram-se efetivos após 603 dias de exposição ambiental. No entanto, após 1045 dias de exposição, os resultados mostram que o sistema estabilizante NDB Anox (Great Lakes) mostrou-se o mais efetivo dentro do período analisado neste trabalho, tanto na manutenção das características visuais da peça, como pela maior homogeneidade observada nas análises por SOM.

4.4 – Influência do Negro de fumo condutor na estabilização do poli(propileno-co-etileno) - amostras da seção 3.4 [25,26].

O principal objetivo dessa etapa foi testar a atuação do negro de fumo condutor na estabilização do sistema, avaliando a possibilidade do pigmento atuar na desativação da fotoatividade do TiO_2 .

O negro de fumo é um pigmento de ampla utilização na formulação de compósitos poliméricos. Além da atuação como pigmento, sua inclusão na formulação pode aumentar a estabilidade do compósito frente à radiação ultravioleta, como observado por *Allen e Peña et al* [27,28]. O negro de fumo pode atuar como absorvedor de radiação UV, capturador de radicais livres e desativador de estados excitados [27,28]. Todavia, em polímeros contendo TiO_2 a característica estabilizante do negro de fumo é suplantada por um processo catalítico fotoeletroquímico que ocorre na superfície do TiO_2 , que acelera a

degradação sob radiação UV [29]. Esse fenômeno estimulou no presente trabalho a pesquisa de uma alternativa para desativar a função catalítica do TiO_2 . A alternativa testada nessa etapa é a inclusão de negro de fumo condutor em substituição ao não condutor (comum), mais amplamente utilizado.

4.4.1 – Observações Visuais.

As observações visuais revelaram que todas as formulações começaram a apresentar fissuras superficiais espontâneas nas suas extremidades após 136 dias de exposição, apesar de não apresentarem nenhum embranquecimento. Após 191 dias as amostras apresentam um padrão de fissuras e um tênue embranquecimento por toda a extensão da superfície exposta à luz. No entanto, foi possível distinguir algumas diferenças nas intensidades de embranquecimento entre as formulações. As amostras F2 (com NFcm e TiO_2) mostraram-se mais brancas em comparação às amostras F1 (com NFcd e TiO_2), indicando maior grau de degradação, como pode ser observado na foto comparativa apresentada na figura 28.

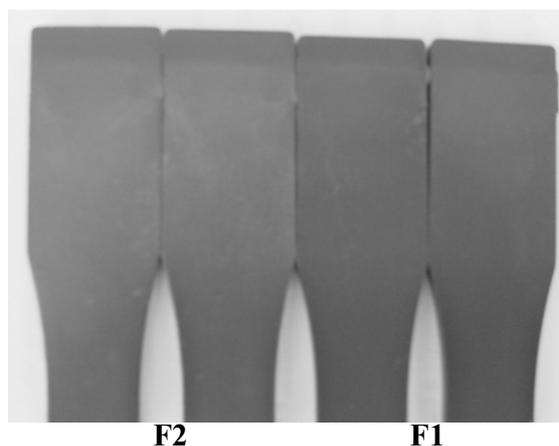


Figura 28 – Fotografia comparativa das amostras F1 (NFcd e TiO_2) e F2 (NFcm e TiO_2) degradadas por 226 dias sob exposição ambiental.

Não foram observadas diferenças no embranquecimento das amostras F3 e F4, indicando que, para as amostras sem TiO₂ a inclusão do negro de fumo condutor não promove melhoras na estabilidade do material.

As características de embranquecimento das amostras F1-F4, bem como a diferença de tonalidade entre elas, foram mantidas após 226 e 427 dias de exposição, com as amostras F2 apresentando maior intensidade de tonalidade branca em relação à amostra F1 e, novamente, nenhuma diferença observável entre as amostras F3 e F4.

4.4.2 – Reflectância de luz na região do visível.

As figuras 29a-b comparam os espectros de reflectância total em função do tempo de exposição ambiental para as amostras f1 e f2 e as figuras 30a-b mostram os espectros da reflectância relativa.

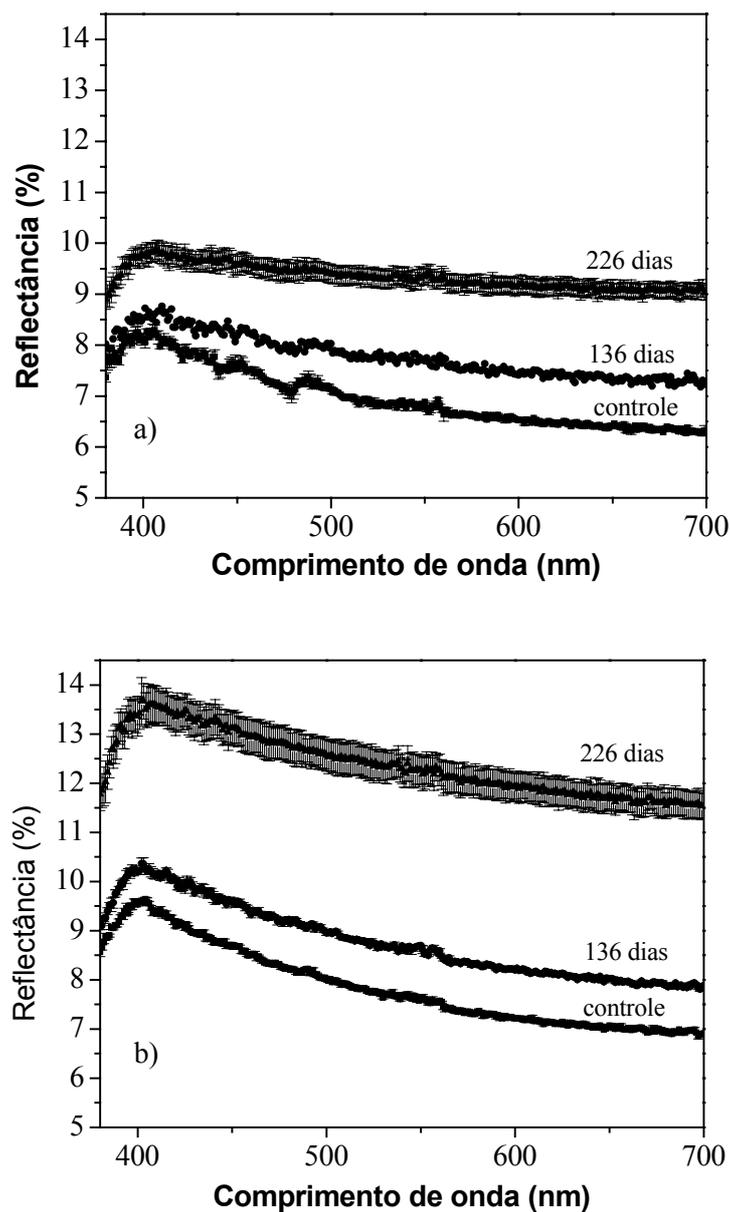


Figura 29 – Espectro de Reflectância total na região do visível em função do tempo de degradação para as amostras: **a)** F1 e **b)** F2.

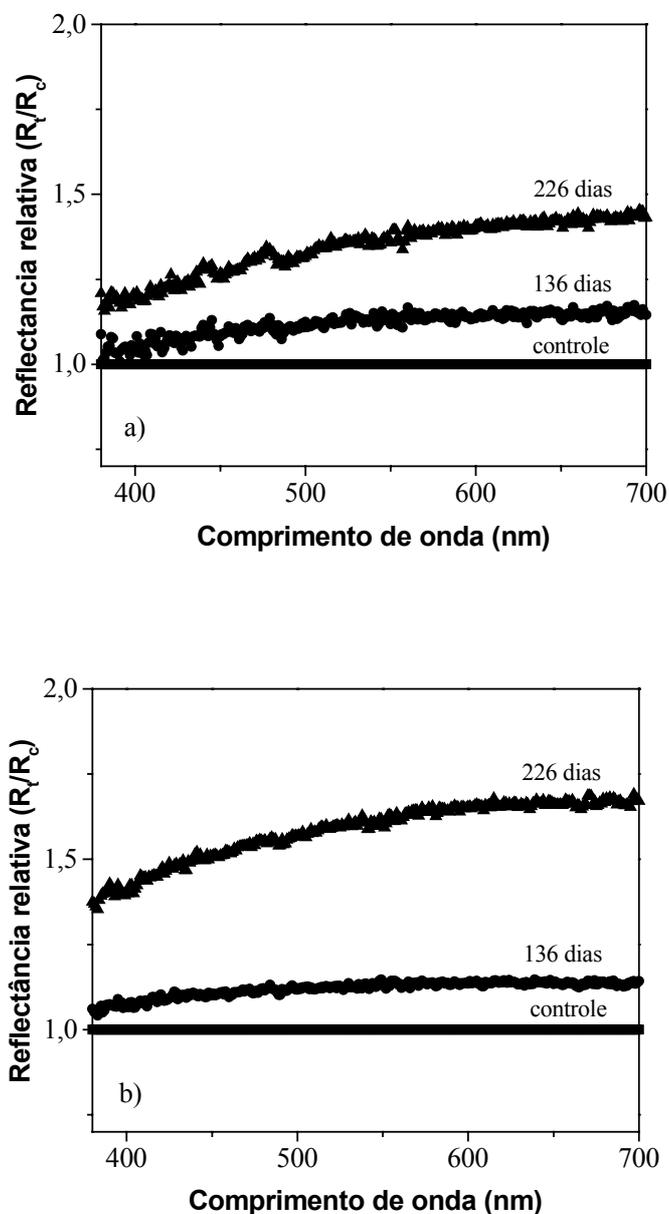


Figura 30 – Espectro de Reflectância relativa (R_t/R_c) na região do visível em função do tempo de degradação para as amostras: **a)** F1 e **b)** F2.

Comparando-se as figuras 29a e 29b, observa-se que as amostras F1 apresentam um aumento menor na reflectância total na região do visível em função do tempo de degradação, caracterizando melhor estabilidade dessa formulação. Essa mesma tendência foi também verificada nos gráficos da

reflectância normalizada, como mostrado nas figuras 30a-b. Esses resultados são condizentes com as observações visuais, onde as amostras F2 apresentaram maior intensidade de embranquecimento em função do tempo de degradação.

A mesma análise foi aplicada para as amostras F3 e F4. Os gráficos de reflectância total e da reflectância relativa estão apresentados, respectivamente, na figura 31a-b e figura 32a-b.

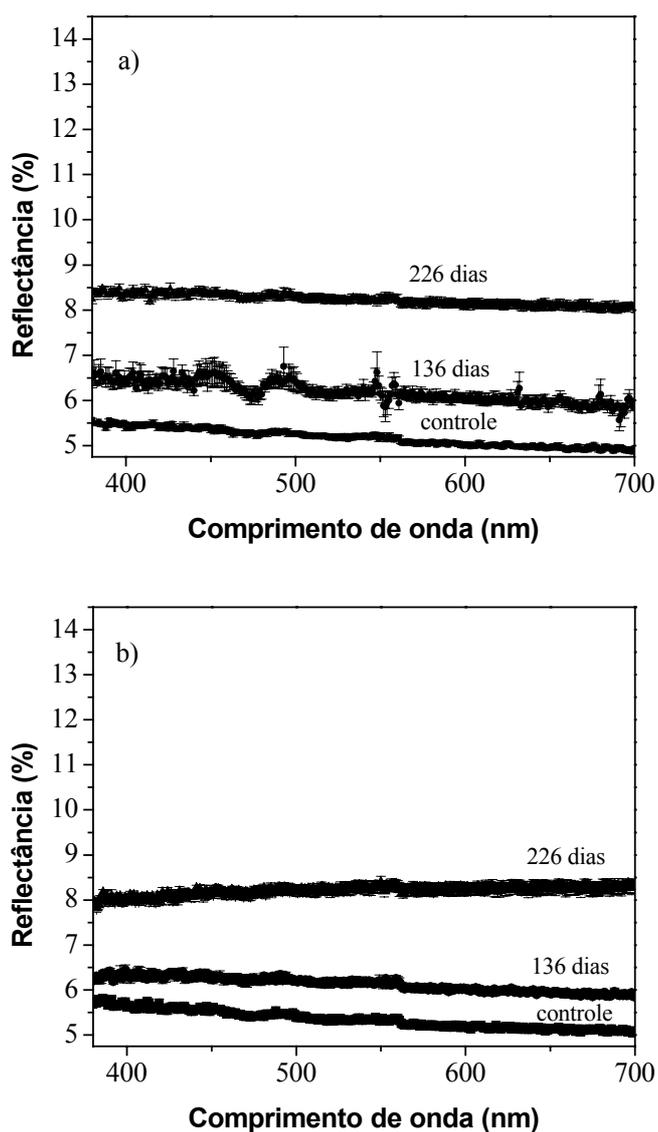


Figura 31 – Espectro de Reflectância total na região do visível em função do tempo de degradação para as amostras: a) F3 e b) F4.

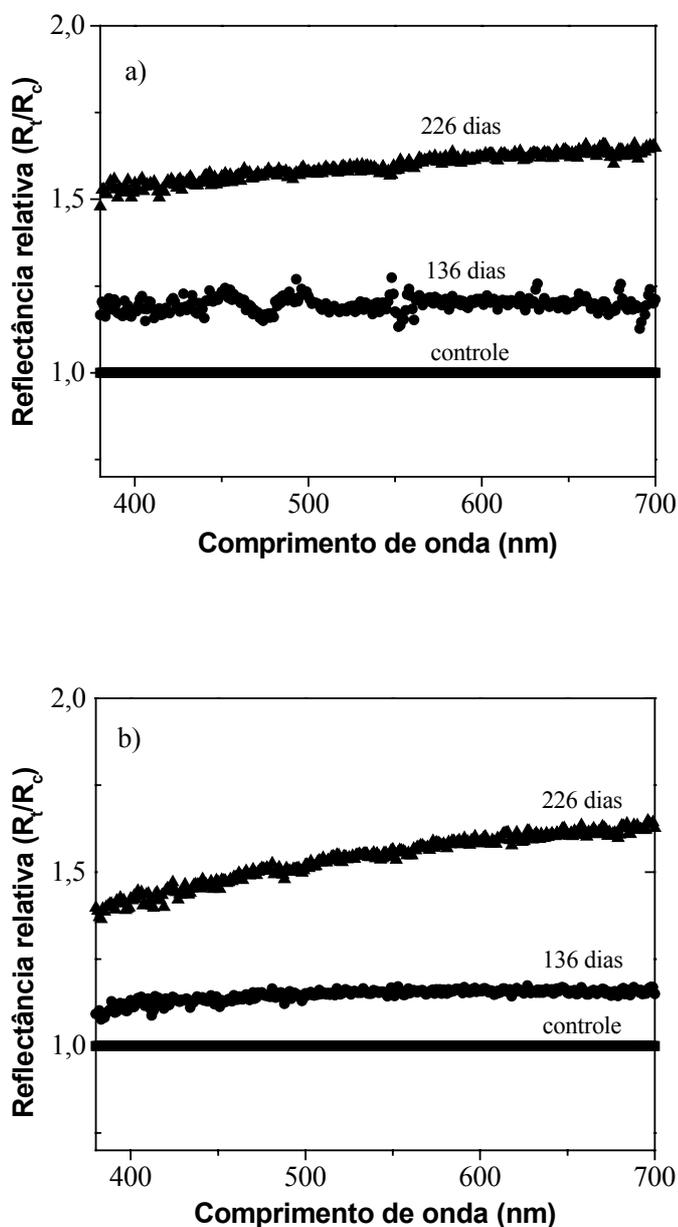


Figura 32 – Espectro de Reflectância relativa na região do visível em função do tempo de degradação para as amostras: **a)** F3 e **b)** F4.

Pelas figuras 31-32 nota-se que não há diferença apreciável na evolução da reflectância em função do tempo de degradação para as amostras F3 e F4, fato em concordância com as observações visuais, onde não foi constatada diferença entre essas.

4.4.3 – Microscopia óptica.

Na figura 33a, obtida através de microscopia óptica comparativa das amostras F1 e F2 degradadas por 226 dias de exposição ambiental, sob mesma iluminação, pode-se observar que a amostra F2 apresenta maior intensidade de tonalidade branca sob mesma iluminação. Essa diferença não é observada para as amostras F3 e F4 (figura 33b).

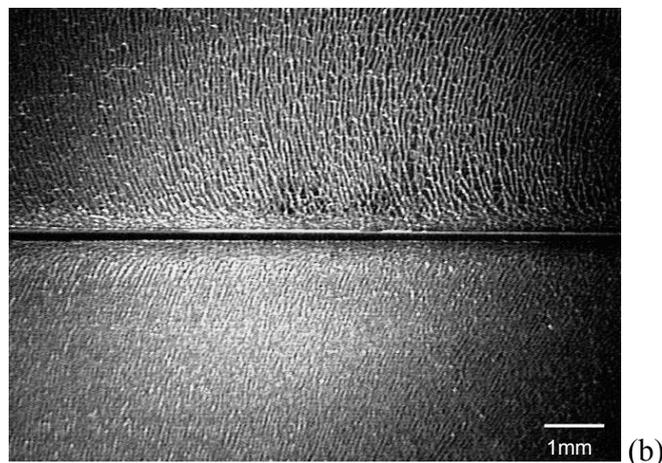
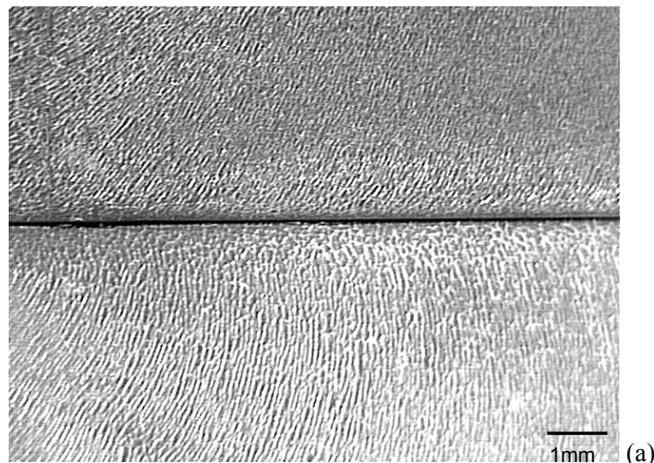


Figura 33 – Micrografia óptica comparativa sob mesma iluminação das amostras degradadas por 226 dias de exposição ambiental: **a)** F1 (superior) e F2 (inferior) e **b)** F3 (superior) e F4 (inferior). Utilização de iluminação perpendicular frontal.

Essas observações apontam para uma interação entre o TiO_2 e o negro de fumo condutor em termos da estabilidade das formulações. Outra característica

que pode ser observada nas figuras 33a-b é o padrão de fissuras formado em todas as formulações. Como observado por *Rabello* [30] para o polipropileno, o formato de arco das fissuras assemelha-se fortemente ao fundido adentrando na cavidade do molde, como observado também no presente trabalho. De acordo com o modelo de *Tadmor* [31], o elemento fluido na frente do fundido durante o preenchimento do molde está muito distendido (*stretched*), formando um arco. Quando amostras poliméricas injetadas com essa superfície orientada são expostas à radiação UV, irão degradar ao longo das regiões orientadas e, portanto, áreas de alta orientação molecular serão sítios preferenciais para formação de fissuras [30]. Esse modelo explicaria o fato do ponto de injeção começar a apresentar fissuras e a embranquecer antes das demais regiões para todas as amostras (F1 – F4). Espera-se que o ponto de injeção seja resfriado posteriormente às outras regiões e, portanto, seja submetido a maior orientação das cadeias. Assim, esta região deverá provavelmente sofrer fissuramento antes das demais. Podemos argüir ainda que a região do ponto de injeção deva possuir a maior concentração de moléculas de ligação (*tie molecules*), moléculas que estão presentes tanto na fase cristalina como na fase amorfa (ligando-as), devido à alta orientação das moléculas gerada pelo fluxo de injeção. Acrescente-se a isso o fato de que emaranhados e moléculas de ligação estão sob tensão e, portanto, é esperado que estas regiões degradem mais rapidamente em relação as demais, sendo, portanto, sítios preferenciais para reações de cisão de cadeias.

4.4.4 – SOM.

A classificação dos espectros de FT-IR das formulações F1-F4 degradadas por 427 dias de exposição ambiental e das respectivas amostras controle (f1-f4) em um mapa quadrado de 11 x 11 neurônios, está apresentada na figura 34.

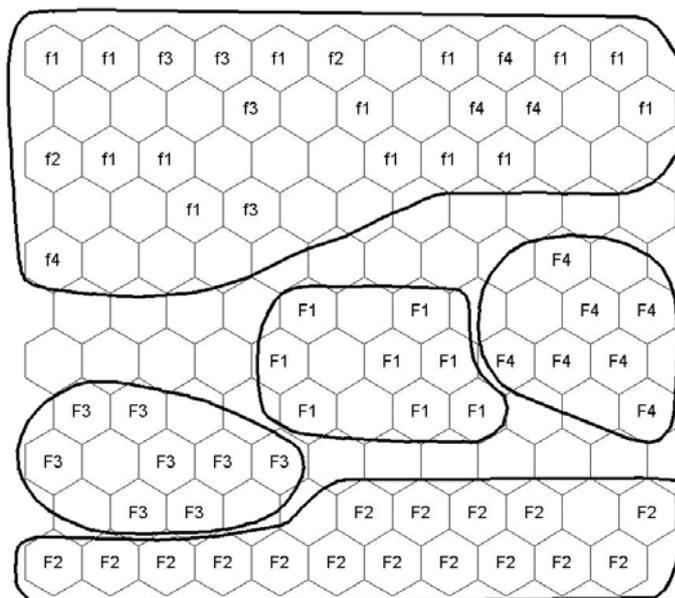


Figura 34 – Mapeamento das amostras controle (f1-f4) e degradadas por 427 dias (F1-F4) de exposição ambiental de uma dimensão de 756 para uma região bidimensional quadrada com 121 neurônios (11x 11 neurônios).

Pode-se observar que o mapeamento das amostras resultou em uma separação entre as formulações que sofreram degradação em quatro grupos distintos (figura 34). As amostras controle (f1, f2, f3 e f4) constituíram apenas um grupo, com as diferentes formulações dividindo a mesma região na parte superior do mapa. Após a degradação ambiental, as amostras foram agrupadas de acordo com sua formulação (F1, F2, F3 e F4). A maior distância entre as amostras – entre o grupo de amostras controle e seu respectivo conjunto de amostras degradadas (F2) – sugere que as amostras contendo TiO_2 e negro de fumo comum, simultaneamente, são menos estáveis à degradação fotooxidativa. Por outro lado, as amostras f1 apresentam maior estabilidade frente à degradação, uma vez que foi observada a menor distância entre o grupo de amostras controle e seu respectivo conjunto de amostras degradadas (F1). Dessa forma, a formulação contendo simultaneamente TiO_2 e negro de fumo condutor (f1) apresenta maior estabilidade à degradação em comparação com as amostras contendo TiO_2 e negro de fumo comum simultaneamente (f2).

Em contraste, no caso das amostras f3 e f4 não foi observada diferença significativa quanto à suas estabilidades, como pode ser verificado pelas distâncias entre as amostras controle e respectivos conjuntos de amostras degradadas (F3 e F4). A distância é da mesma magnitude. Isso sugere que, para as amostras sem TiO₂, a inclusão do negro de fumo condutor não promove nenhuma melhora em termos de estabilidade.

Por conseguinte, como se pode verificar através de observações visuais, espectros de reflectância total, microscopia óptica comparativa e análises com mapas auto-organizáveis não supervisionados de dados de FTIR, amostras contendo negro de fumo condutor se apresentam mais estáveis à degradação fotooxidativa no caso das amostras que contêm também o TiO₂. Essa característica de estabilização observada indicaria possivelmente associação com o tamanho de partícula ou com a área superficial das partículas de negro de fumo, como no caso de amostras de polietileno, estudado no trabalho de *Allen et al* [27]. Porém, no presente trabalho, o negro de fumo que apresentou os melhores resultados em termos de estabilização foi o negro de fumo condutor, que apresenta a menor área superficial, assim como o maior tamanho de partícula (Tabela 01 – seção 3.1). Em adição, também não foi verificada relação possível entre o poder de cobertura (especificado pelo fabricante) dos negros de fumo e a estabilização conferida pelos mesmos, uma vez que são similares. De acordo com *Peña et al* [28] o aumento do conteúdo de oxigênio (como conteúdo de voláteis) resulta em desempenho melhor dos negros de fumo como antioxidantes, por agirem como catalisadores para a decomposição de peróxidos. No entanto, no presente trabalho, o negro de fumo com menor conteúdo de voláteis (NFcd), apresentou os melhores resultados de estabilização.

Essas características mencionadas levaram-nos a proposição de que uma nova rota de estabilização pode estar atuando em formulações de poli(propileno-co-etileno) com TiO₂. Acredita-se que o efeito está associado à presença do TiO₂ na formulação, uma vez que não foi observado em formulações sem esse pigmento. O aumento de estabilidade deve ser atribuído à desativação do elétron fotoexcitado na banda de condução das partículas de TiO₂ antes de sua reação

com O₂ atmosférico. O efeito de captura (*quenching*) demonstrado por *Peña et al* [28] pode estar ocorrendo nesse caso também; porém, de acordo com nossos resultados, a capacidade de condução do negro de fumo é um fator importante em formulações contendo TiO₂, e que deve ser estudada em detalhe para estabelecer a eficiência dessa hipótese de atuação do negro de fumo. Pode-se esperar que, como ocorrido para o efeito de captura, quanto maior a concentração do negro de fumo na formulação, maior será a estabilidade observada, em adição ao efeito de espalhamento de luz esperado [28].

Apesar do efeito de desativação do negro de fumo condutor ser efetivo, sua ação isolada não garante uma estabilidade suficiente para uso comercial, dado que todas as amostras começaram a embranquecer no mesmo período de exposição ambiental (191 dias). Todavia, como o efeito foi estudado isoladamente, os resultados são encorajadores e a inclusão do negro de fumo condutor pode contribuir com estabilizantes para obter formulações de pára-choques mais estáveis à degradação ambiental. Para isso, faz-se necessário o estudo de sua interação com estabilizantes comerciais (seção 4.6).

4.4.5 – Conclusões parciais.

Através dos resultados obtidos e para o período analisado neste trabalho, é possível concluir que a inclusão do negro de fumo condutor aumenta a estabilidade da formulação de poli(propileno-co-etileno) contendo TiO₂, quando comparado ao negro de fumo comum. Em formulações que não continham TiO₂, os resultados mostraram ainda que o negro de fumo condutor não apresenta efeito estabilizador, portanto o fenômeno está ligado à sua interação com o pigmento fotoativo TiO₂. O negro de fumo condutor apresenta tamanho de partícula menor em relação ao TiO₂ (Tabela 01 – seção 3.1), e pode recobrir a sua superfície. Como forma de sua atuação, propõe-se que o efeito estabilizador esteja relacionado à maior condutividade associada a esse pigmento, que ao recobrir a superfície do TiO₂ seria capaz de atuar na desativação dos *excitons*, ou seja, estimular a recombinação elétron/buraco.

4.5 – Efeito da tensão gerada por flexão (amostra f2 da seção 3.4).

O objetivo dessa etapa foi avaliar o efeito da tensão na degradação da formulação, haja vista que durante a montagem de pára-choques os possíveis ajustes de encaixe podem provocar a evolução de tensão, que pode gerar fissuramento prematuro da peça [32].

Para testar o efeito da tensão mecânica na degradação de pára-choques foi escolhida a formulação padrão contendo TiO₂ rutilo (f2), sem a adição de estabilizantes (seção 3.4), para limitar o efeito apenas à tensão. Foi escolhida para estudo a tensão flexional, haja vista essa ser a forma possível para aplicação de tensão na peça, numa etapa final da linha de montagem. Dificilmente a peça pode ser estendida para atingir uma medida de encaixe, mas um ajuste pequeno de flexão, ainda que mínimo, por se tratar de uma peça de precisão, pode ocorrer.

4.5.1 – Observações visuais.

Os resultados das observações visuais para as amostras submetidas à degradação ambiental sob tensão flexional de 7 e 5 MPa estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Observações visuais das amostras contendo a formulação padrão sem estabilizantes expostas ambientalmente sob tensão de 5 e 7 MPa.

Condição de exposição ambiental da amostra f2	Período de exposição ambiental		
	136 dias	191 dias	226 dias
Sem tensão	Fissuras nas duas extremidades com embranquecimento muito tênue	Fissuramento e embranquecimento por todo corpo de prova	Fissuramento por todo material, as amostras estão totalmente embranquecidas, apresentando tonalidade mais intensa em relação às demais
Tensão de 5 MPa	Fissuras espaçadas nas duas extremidades com embranquecimento muito tênue	Fissuramento e embranquecimento por todo corpo de prova.	Fissuramento e embranquecimento por todo corpo de prova, um pouco mais intenso em relação à mesma amostra exposta por 191 dias.
Tensão de 7 MPa	Fissuras espaçadas nas duas extremidades com embranquecimento muito tênue	Fissuramento e embranquecimento por todo corpo de prova	Fissuramento e embranquecimento por todo corpo de prova, um pouco mais intenso em relação à mesma amostra exposta por 191 dias.

Após 136 dias de exposição pode-se observar que todas as amostras, tensionadas ou não, sofreram fissuramento e alteração das características visuais. Não foram observadas diferenças significativas no embranquecimento entre as amostras.

Existem inúmeros trabalhos na literatura que observam aumento da degradação em função da aplicação de tensão [33-35]. No trabalho de *Baumhardt et al* [33] foi observado que a tração acelera o processo degradativo do polipropileno, assim como no trabalho de *Shyichuk et al* [36], que observaram aumento na taxa de reações de cisão de cadeia e reticulação para o polipropileno, e que as taxas de aumento variam com a profundidade. A tração acelera preferencialmente a cisão de cadeias na região próxima à superfície, com efeito desprezível no interior. Para filmes tensionados de polietileno *Jin et al* [35] observaram ainda que o TiO₂ anatase e rutilo aceleram as taxas de degradação.

Através desses trabalhos, podemos notar que é largamente difundido e reconhecido que a tensão mecânica acelera a degradação de polímeros, principalmente porque a degradação é extremamente dependente da morfologia, que é afetada pela tensão. Espera-se que as recombinações radicalares, que acompanham reações de cisão homolítica, sejam muito dificultadas em situações onde as macromoléculas encontram-se tensionadas. Isso leva a uma grande incidência de cisões de cadeia permanentes, propagação de radicais livres e, por conseguinte, aumento na taxa de degradação. No entanto, *Busfield et al* [37] observaram que a aplicação de tensão inferior a 50 % da tensão de ruptura, em amostras de poli(propileno-co-etileno) (6-9% propileno; 7 % etileno), não acarreta efeitos significativos na taxa de degradação, e que o fator preponderante é a radiação luminosa por si só. Além disso, o efeito da tensão só pode ser observado em amostras não estabilizadas. Ainda nesse trabalho, *Busfield et al* [37] concluem que a influência da tensão é mínima para até 50 % da tensão de ruptura (*creep test*), aumentando proporcionalmente para tensões maiores. Os estabilizantes de UV são efetivos para reduzir a extensão da degradação tanto para amostras sujeitas a radiação, como combinada com aplicação de tensão. Em contrapartida, no trabalho de *Tong et al* [38], foi observado que a tensão flexional pode diminuir a

taxa de cisões de cadeia em amostras de polipropileno injetadas, aumentando a estabilidade.

Assim como no presente trabalho, *Tong et al* [38] mantiveram as dimensões de flexão das amostras, ao invés de manter a tensão inicial aplicada durante a exposição. Através de relaxamento, estima-se que cerca de 80 % da tensão inicial se perde em um estudo prolongado, anulando o efeito [38]. É importante ressaltar que, no presente estudo, é mais adequado a manutenção das dimensões de flexão durante a exposição ambiental, tendo em vista que em uma situação real, na medida em que os pára-choques são montados irão permanecer na mesma posição, permitindo a relaxação da peça.

No presente trabalho, dado o tempo prolongado de exposição, podemos esperar relaxamento significativo das tensões iniciais, o que certamente mascara o efeito da tensão na degradação. Isso pode explicar as pequenas diferenças visuais observadas entre as amostras.

4.5.2 – Reflectância de luz na região do visível.

Os espectros de reflectância das amostras f2 expostas ambientalmente sob tensão de flexão de 5 e 7 MPa, além da amostra controle (exposta sem aplicação de tensão) estão apresentados nas figuras 35-37.

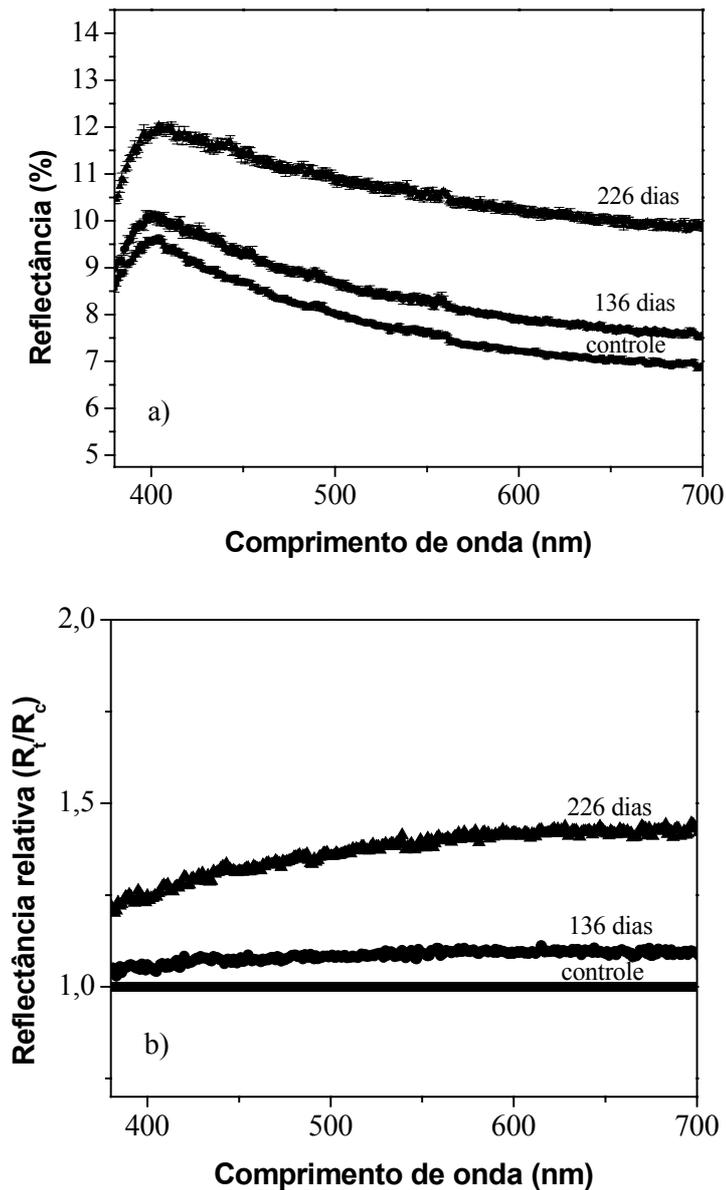


Figura 35 – a) Espectro de Reflectância de luz visível em função do tempo de degradação para as amostras f2 expostas ambientalmente **sem aplicação de tensão**; b) Reflectância relativa (R_t/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível.

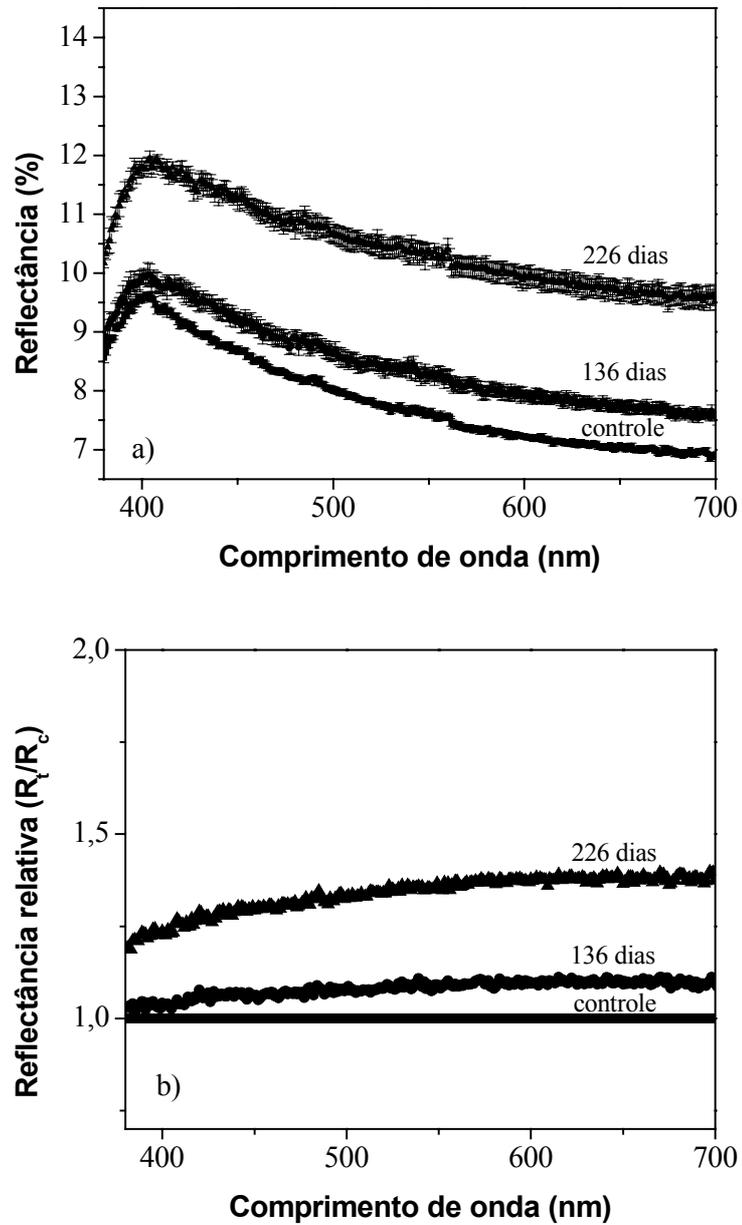


Figura 36 – a) Espectro de Reflectância de luz visível em função do tempo de degradação para as amostras **f2** expostas ambientalmente sob tensão de flexão de **5 MPa**; b) Reflectância relativa (R_t/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível.

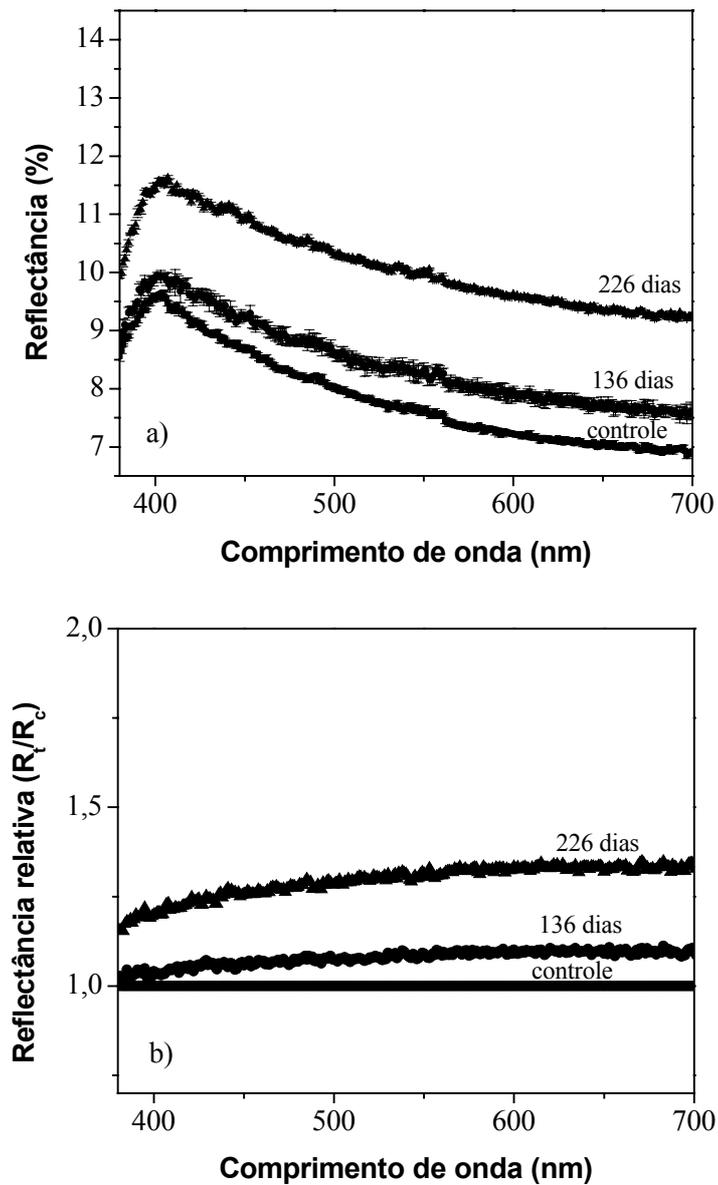


Figura 37 – a) Espectro de Reflectância de luz visível em função do tempo de degradação para as amostras **f2** expostas ambientalmente sob tensão de flexão de **7 MPa**; b) Reflectância relativa (R_t/R_c) para todos os comprimentos de onda de luz visível.

Como se pode observar pelos espectros das figuras 35-37 não há diferença significativa para o aumento da reflectância de luz entre as amostras tensionadas e não tensionadas, e dessa forma as amostras apresentaram degradação equivalente.

Essa observação é compatível com a dificuldade encontrada na diferenciação visual entre elas, que apontam para uma diferença muito sutil no embranquecimento comparativo entre as mesmas.

4.5.3 – Microscopia Óptica.

As micrografias comparativas obtidas para as amostras f2 expostas ambientalmente por 226 dias sob tensão de flexão de 5 e 7 MPa, além da amostra controle exposta sem tensão, estão apresentadas nas figuras 38a-c.

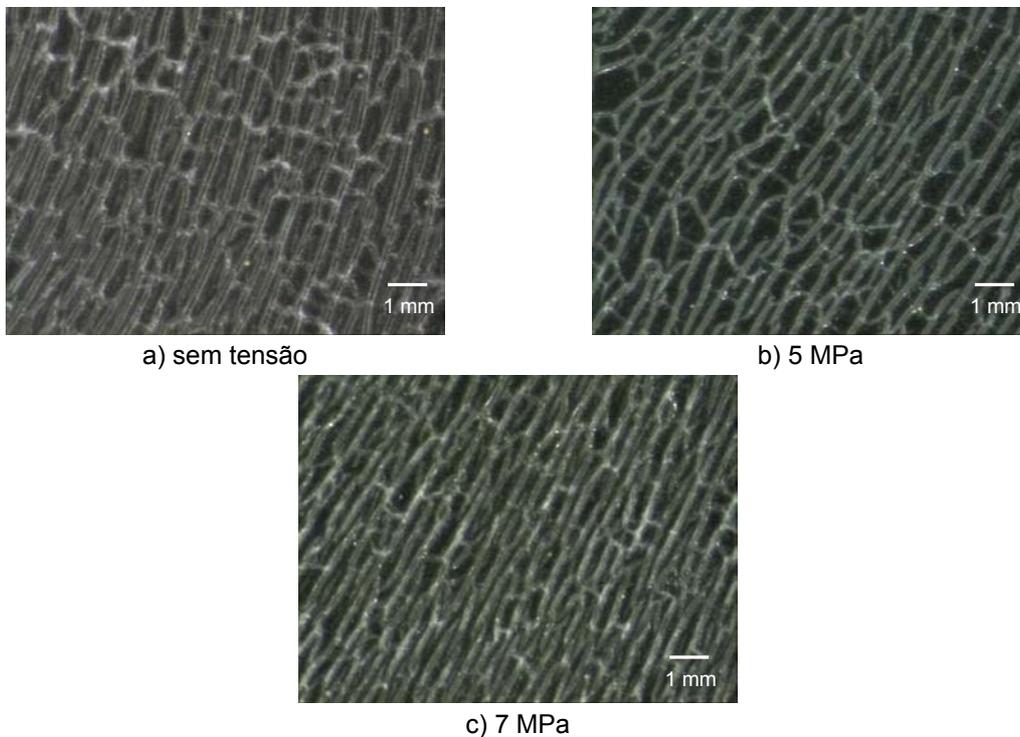


Figura 38 – Micrografias das amostras F2 envelhecidas por exposição ambiental por 226 dias para: **a)** exposta sem aplicação de tensão, **b)** sob tensão de flexão de 5 MPa e **c)** exposta sob tensão de flexão de 7 MPa.

Também foram obtidas micrografias comparativas sob mesma iluminação para essas amostras, apresentadas na figura 39.

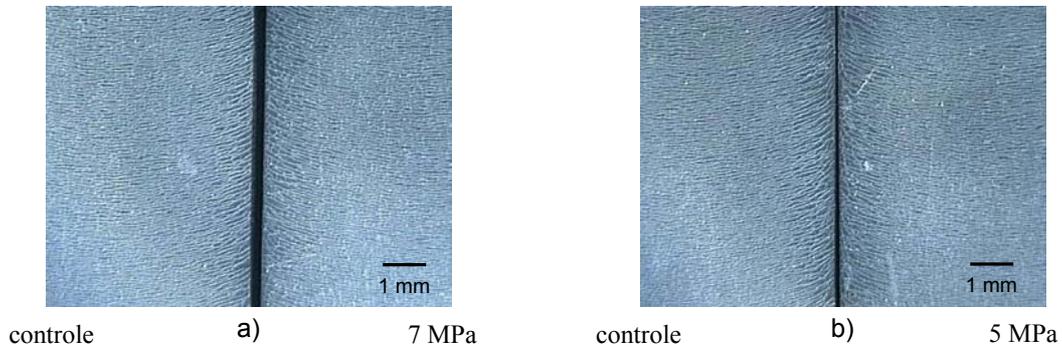


Figura 39 – Micrografias comparativas das amostras F2 envelhecidas por exposição ambiental por 226 dias para: **a) controle** (exposta sem tensão) e sob tensão de flexão de 7 MPa e **b) controle** (exposta sem tensão) e sob tensão de flexão de 5 MPa.

Através das micrografias mostradas nas figuras 38 e 39 não se verifica diferenças significativas nas características de fissuramento de superfície das amostras, e assim não se pode afirmar de forma inequívoca qual amostra está mais degradada, sendo que essa constatação está em conformidade com as observações visuais anteriores e espectros de reflectância de luz.

4.5.4 – SOM.

As amostras F2 analisadas por SOM foram submetidas à exposição ambiental por 226 dias sob tensão de flexão de 5 e 7 MPa, além de amostras controle expostas sem aplicação de tensão.

O resultado para os espectros agrupados em uma rede neural quadrada com 49 neurônios está mostrado na figura 40.

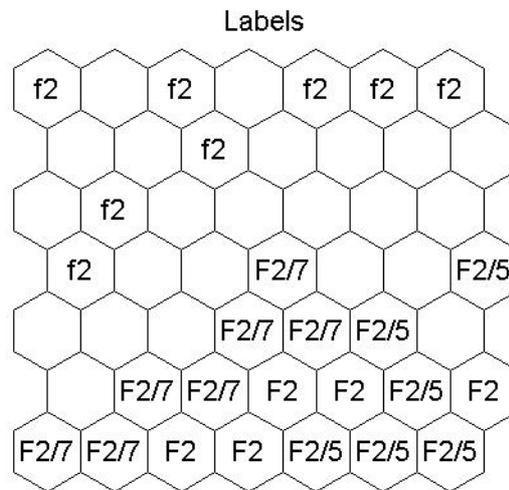


Figura 40 – Mapeamento das amostras controle não degradadas (**f2**) e degradadas por 226 dias por exposição ambiental: **F2**) sem aplicação de tensão; **F2/5**) sob tensão flexional de 5 MPa; **F2/7**) sob tensão flexional de 7 MPa. O mapeamento foi feito de uma dimensão de 756 para uma região bidimensional quadrada com 49 (7 x 7) neurônios.

Como pode ser observado na figura 40, houve separação entre as amostras controle (**f2**) e as amostras degradadas (**F2**, **F2/5** e **F2/7**). No entanto, não é possível distinguir e definir de forma inequívoca grupos entre as amostras degradadas que permitam classificar uma ordem de degradação. As amostras degradadas constituem um único grupo, com as mesmas características espectrais, o que implica que as amostras apresentam as mesmas características de degradação.

Através dessa análise, conclui-se que a aplicação de tensão flexional não acarreta aumento da taxa de degradação das amostras. Como mencionado anteriormente, foi muito difícil distinguí-las visualmente e, de forma clara, definir aquela que apresenta maior embranquecimento para um mesmo período de exposição.

Dessa forma, a análise com redes neurais corrobora com as análises prévias, demonstrando que a tensão flexional não aumenta a taxa de degradação das amostras nas condições testadas no presente trabalho.

4.5.5 – Conclusões parciais.

Nas condições estudadas, pode-se concluir que a aplicação de tensão flexional não têm efeito na fotodegradação das amostras de poli(propileno-co-etileno), e que o fator preponderante nessas condições é a radiação. Temos provavelmente que a relaxação, assim como observado por *Busfield et al* [37], suprime qualquer efeito da tensão em exposições prolongadas, sendo o fator responsável pelas características semelhantes de degradação das amostras expostas com e sem a aplicação de tensão. Desta forma, devido ao processo de relaxação das cadeias poliméricas, podemos concluir que possíveis tensões de flexão geradas na montagem de peças automotivas terão contribuição desprezível na estabilidade das mesmas.

4.6 – Síntese do composto ADAnox.

A adição de estabilizantes em formulações de polímeros comerciais tem como objetivo aumentar a vida útil dos produtos, tendo em vista sua intensa degradação durante a etapa de processamento e sob radiação UV. Como exemplo, podemos destacar o caso do polipropileno, que não poderia ter nenhuma utilidade prática antes do desenvolvimento de estabilizantes [39]. Os fenóis estericamente impedidos, que são antioxidantes primários, são estabilizantes muito eficientes durante a etapa de processamento do fundido [40]. No entanto, estes não são efetivos para inibir os efeitos da fotoxidação, quando o polímero é exposto à radiação UV [41]. A estabilização durante a exposição à radiação UV é alcançada com a utilização de amins estericamente impedidas (HALS: *hindered amine light stabiliser*), que são capturadores de radicais, mesmo a baixas temperaturas, como no caso da exposição ambiental de polímeros [41]. Como exemplo, podemos citar o Tinuvin 123 e o Lowilite 77, cujas estruturas estão apresentadas na figura 41.

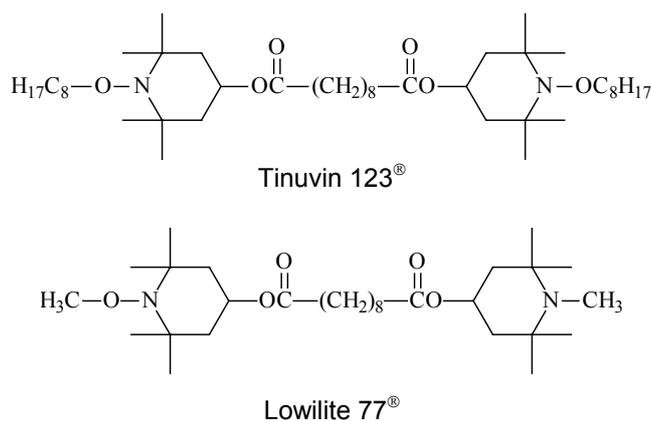


Figura 41 – Estrutura dos estabilizantes de UV Tinuvin 123 e Lowilite 77.

O Anox PP18 é um antioxidante primário, que atua doando hidrogênio para macrorradicais formados durante a degradação de poliolefinas, competindo assim com a abstração de hidrogênios de macromoléculas adjacentes na etapa de propagação da degradação [42]. Alguns exemplos dessa classe de estabilizantes estão mostrados na figura 42.

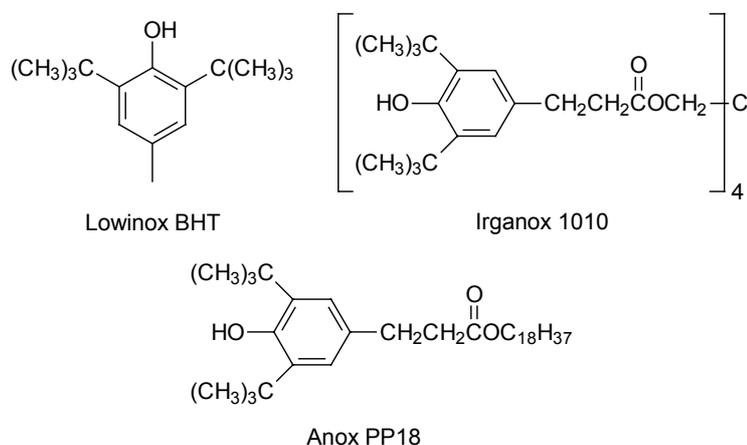


Figura 42 – Estrutura dos antioxidantes primários Lowinox BHT, Irganox 1010 e Anox PP18.

Estruturalmente, o Anox PP18 possui um grupo antioxidante (A) e um grupo apolar (B). O grupo apolar é constituído por uma cadeia linear de 18 carbonos, ligados através de uma função éster, conforme estrutura mostrada na figura 43.

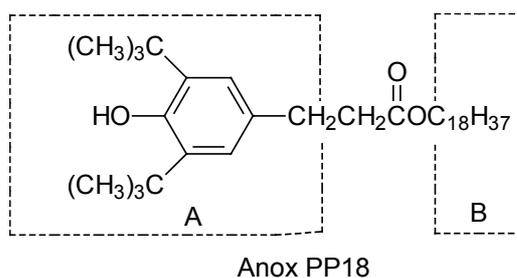


Figura 43 – Estrutura do antioxidante Anox PP18: A) porção fenol estericamente impedida antioxidante; B) porção apolar.

O estudo realizado por *Peral et al* [43] mostrou que compostos contendo heteroátomos, como o nitrogênio, são capazes de desativar a fotoatividade do TiO_2 . No trabalho de *Alberici et al* [44] a piridina mostrou-se de difícil degradação quando exposta a luz UV na superfície do TiO_2 . Esta característica da piridina se apresenta potencialmente interessante, haja vista que a inclusão de grupos piridínicos na estrutura de estabilizantes poderia agrupar características de estabilização para polímeros e de inativação para o pigmento TiO_2 . Essa modificação pode gerar uma molécula bifuncional em formulações poliméricas que contém o pigmento TiO_2 , portanto capaz de gerar materiais com maior tempo de vida útil, sendo esse o objetivo dessa etapa.

Dentre os antioxidantes de que dispúnhamos, o Anox PP18 apresentava-se como substrato de fácil manipulação para a inserção do grupo piridínico. Os estabilizadores de UV fornecidos pelas empresas Great Lakes e Ciba Geigy apresentam estruturas mais complexas, sendo algumas poliméricas.

Nossa estratégia inicial envolveu a hidrólise do grupo éster do Anox PP18, para a formação do ácido carboxílico correspondente, que poderia ser novamente esterificado, agora com derivados da piridina, gerando o antioxidante substituído ADAnox(2), conforme figura 44.

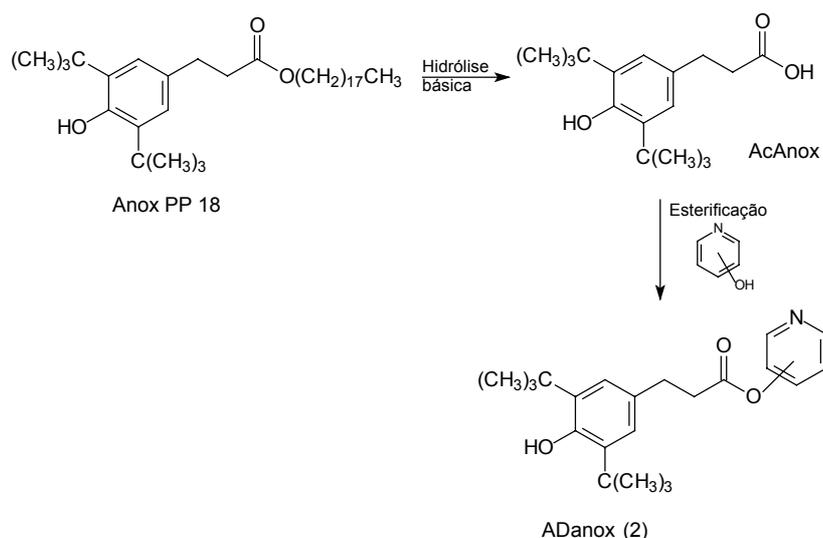


Figura 44 – Esquema da estratégia sintética de modificação do Anox PP18 para produção do derivado piridínico substituído ADAnox (2).

Procedeu-se a hidrólise utilizando-se uma solução etanólica saturada de KOH. Nessas condições, a hidrólise do Anox PP18 forneceu o AcAnox desejado com 95% de rendimento.

Para a esterificação do AcAnox obtido optou-se pela utilização da 2-metanolpiridina, utilizando DCC (diciclohexilcarbodiimida) [45,46] e quantidades catalíticas de DMAP (*N,N*-dimetil aminopiridina) em diclorometano a temperatura ambiente (seção 3.5.2). Obteve-se, após purificação por cromatografia em coluna, o éster desejado com 92% de rendimento. A caracterização do éster (ADAnox) foi baseada na presença de uma banda de carbonila de ésteres em 1739 cm^{-1} no espectro de IV (anexo 06). Foram também observadas bandas de absorção em 3639 cm^{-1} (grupo OH aromático), 2956 cm^{-1} e 2873 cm^{-1} (grupos C-H alifático) [47].

O espectro de RMN ^1H do ADAnox (anexo 07) apresentou sinais em 8,78 ppm, 7,88 ppm e 7,46 ppm, referentes aos hidrogênios do sistema piridínico, além de 1 singleto em 5,25 ppm, referente aos hidrogênios carbinólicos. Os demais sinais observados no espectro de RMN ^1H do ADAnox são atribuídos à porção AcAnox da molécula (anexo 03), como segue: o espectro revela a presença dos hidrogênios aromáticos em 7,02 ppm (s, 2H); o hidrogênio fenólico apresentou-se como um singleto em 5,11 ppm. Os hidrogênios metilênicos apresentaram-se

como: 1 tripleto em 2,90 ppm ($J = 7,9$, 2H) e outro tripleto em 2,67 ppm ($J = 7,9$, 2H). O singlete que aparece em 1,45 ppm foi atribuído aos 18 hidrogênios dos grupos *t*-butila ligados ao grupo aromático.

Foram observados no espectro de RMN ^{13}C do ADAnox um sinal em 172,6 ppm, referente ao carbono do grupo $\text{—CO}_2\text{—}$, além dos carbonos do núcleo piridínico (anexo 08).

Através do espectro de massa de baixa resolução (anexo 09) obtido foi possível observar a formação do íon molecular M^+ em 369 m/z. No espectro de massa de alta resolução (figura 10) foi observado o íon molecular acrescido de um hidrogênio, $m/z M^+ + 1 = 370,2382$, sendo o valor calculado para a estrutura de $m/z = 370,23822$.

Tem-se portanto que a abordagem e os métodos empregados na inclusão de um grupo piridínico na estrutura do Anox PP18 permitiram a obtenção do éster ADAnox desejado com 87% de rendimento. A estrutura final do ADAnox sintetizado está apresentada na figura 45.

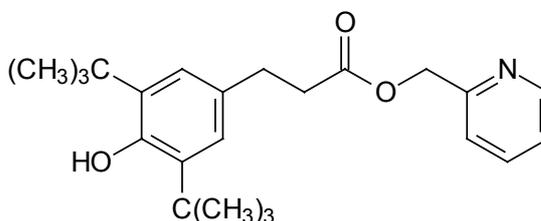


Figura 45 – estrutura do ADAnox sintetizado.

4.7 – Teste da eficiência do ADAnox (sintetizado) e NDB Anox (comercial) na estabilização do poli(propileno-co-etileno). Inclui teste da interação do estabilizante com o Negro de fumo Condutor (Amostras da seção 3.6).

Conforme verificado anteriormente, o negro de fumo condutor melhora a estabilidade da formulação de poli(propileno-co-etileno) contendo TiO_2 . Porém, esse efeito foi estudado isoladamente. Assim, essa etapa tem por objetivo estudar a interação do NFcd com o estabilizante NDB Anox, selecionado anteriormente

como o mais efetivo, dentre os disponíveis, na presente formulação. Além disso têm-se também como objetivo avaliar a atuação de grupos piridínicos na desativação do pigmento fotoativo TiO_2 , bem como testar o composto ADAnox sintetizado.

Procedeu-se então o processamento de formulações contendo um estabilizante comercial previamente selecionado (NDB Anox - Great Lakes) e NFcd, para comparar com a estabilidade de uma formulação contendo esse mesmo estabilizante e NFcm.

4.7.1 – Observações Visuais.

A figura 46 mostra o resultado das observações visuais durante a exposição ambiental das amostras (Formulações apresentadas nas Tabelas 07 e 08, página 37).

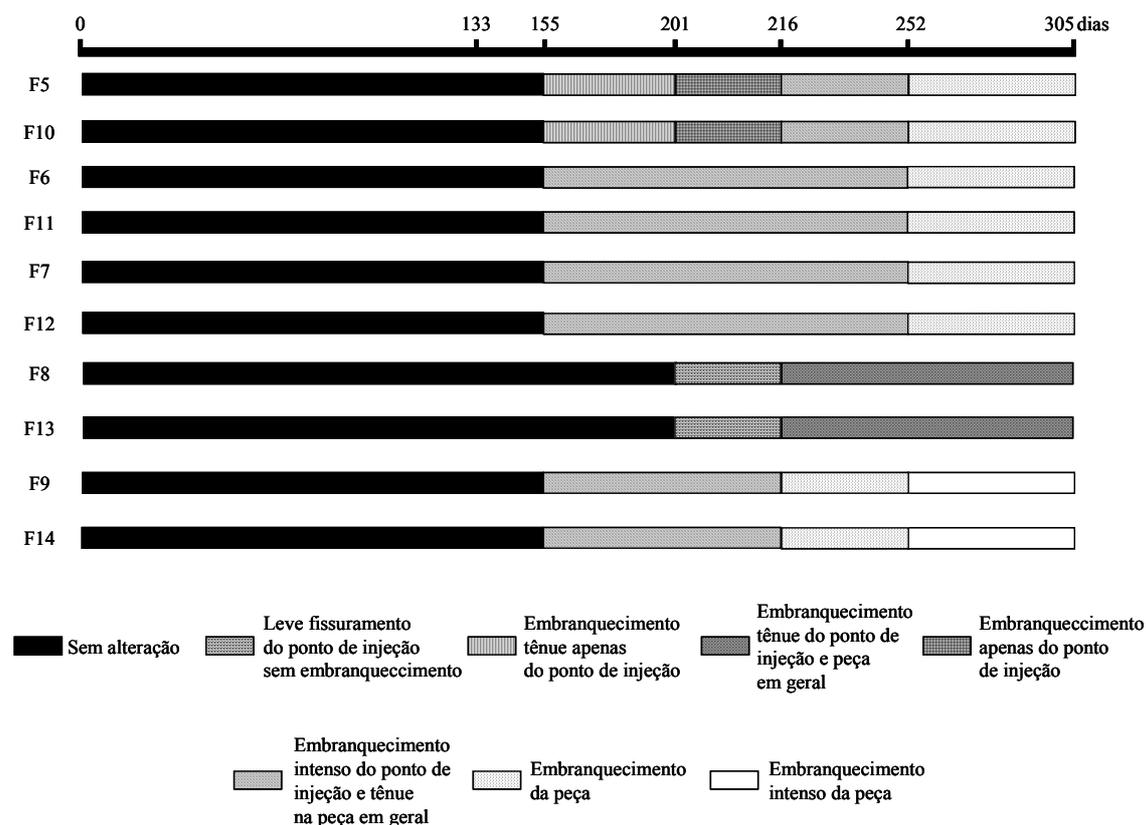


Figura 46 – Diagrama esquemático de acompanhamento das características visuais das amostras **f5 a f14** durante a exposição ambiental.

As observações visuais mostraram que as amostras F5 (controle NFcd) e F10 (controle NFcm) começaram a apresentar alterações de suas características visuais após 155 dias de exposição, evoluindo para o embranquecimento da peça após 252 dias. No entanto, apesar de apresentarem evolução de degradação semelhante, as amostras F5 exibem uma tonalidade menos embranquecida em relação às amostras F10, como já observado anteriormente (seção 4.4). A figura 47 exibe a fotografia comparativa dessas amostras após 305 dias de exposição, onde se pode notar o maior contraste entre as regiões degradada e não exposta para as amostras F10 em relação às amostras F5 (figura 47a). No caso das amostras F8 e F13 (figura 47b) não foi possível fazer a diferenciação do embranquecimento de forma inequívoca, mostrando que, visualmente essas não apresentaram diferenças na evolução da degradação.

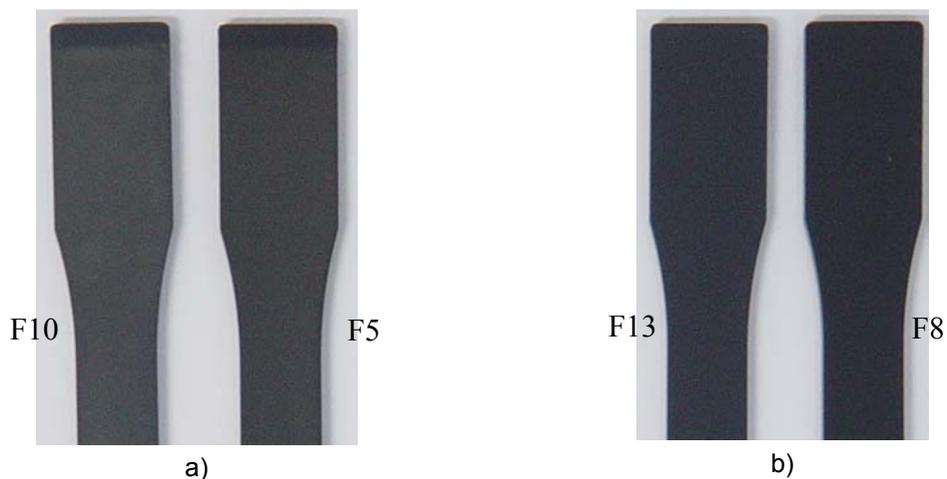


Figura 47 – Fotografias comparativas das amostras degradadas por 305 dias de exposição ambiental **a)** sem NDB Anox: F10 (NFcm) / F5 (NFcd); **b)** contendo NDB Anox: F13 (NFcm) / F8 (NFcd).

A figura 48 mostra a fotografia comparativa de todas as amostras degradadas por 305 dias de exposição ambiental.

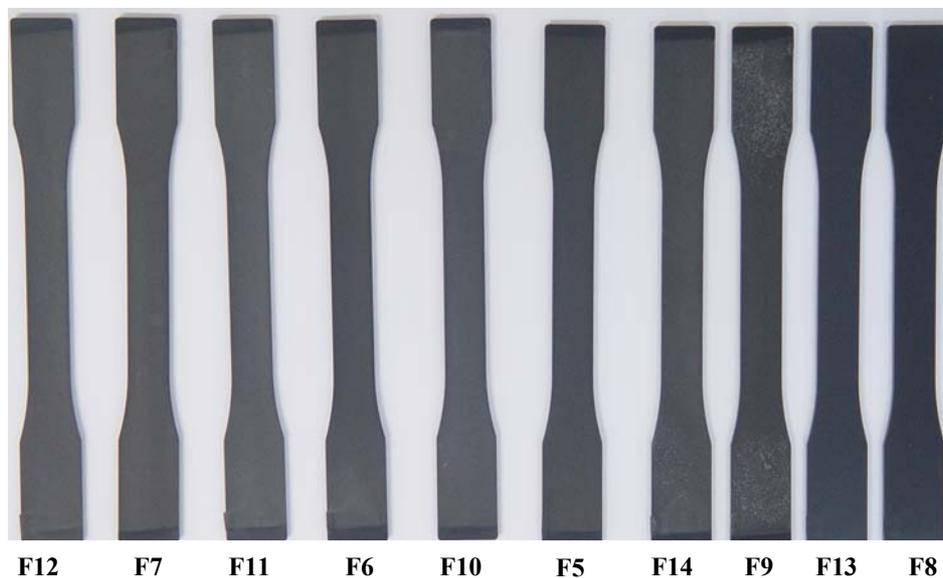


Figura 48 – Foto das amostras degradadas por 252 dias de exposição ambiental (F5 a F14).

Nota-se pelas observações visuais que as amostras F6, F7, F11 e F12 apresentaram as mesmas características degradativas entre si, tendo-se iniciado o embranquecimento após 155 dias de exposição com evolução para embranquecimento completo da peça após 252 dias de exposição. Apesar de evoluírem para um embranquecimento semelhante ao das amostras controle F5 e F10, nota-se que, nas etapas iniciais da degradação, estas apresentam maior fissuramento e embranquecimento. Dessa forma, através das observações visuais verificou-se que o ADAnox sintetizado não produziu o efeito de desativação do TiO_2 esperado. Ainda que de maneira sutil, nota-se que o ADAnox e o AcAnox propiciam evolução de embranquecimento mais evidente para um período de exposição menor em relação às amostras controle.

No caso da formulação contendo 4-hidroxipiridina o aumento da degradação se faz mais evidente, uma vez que essas amostras evoluíram para uma tonalidade branca mais intensa em relação às amostras F6, F7, F11 e F12, e principalmente em relação às amostras F5 e F10. Assim, visualmente temos que a

4-hidroxipirina atua no sistema aumentando a taxa de degradação da formulação polimérica.

4.7.2 – Reflectância de luz na região do visível.

Para avaliação da interação do NFcd com o NDB Anox foram obtidos espectros de reflectância e reflectância relativa para as amostras F5, F8, F10 e F13 degradadas por 252 dias, que estão apresentados nas figuras 49 e 50.

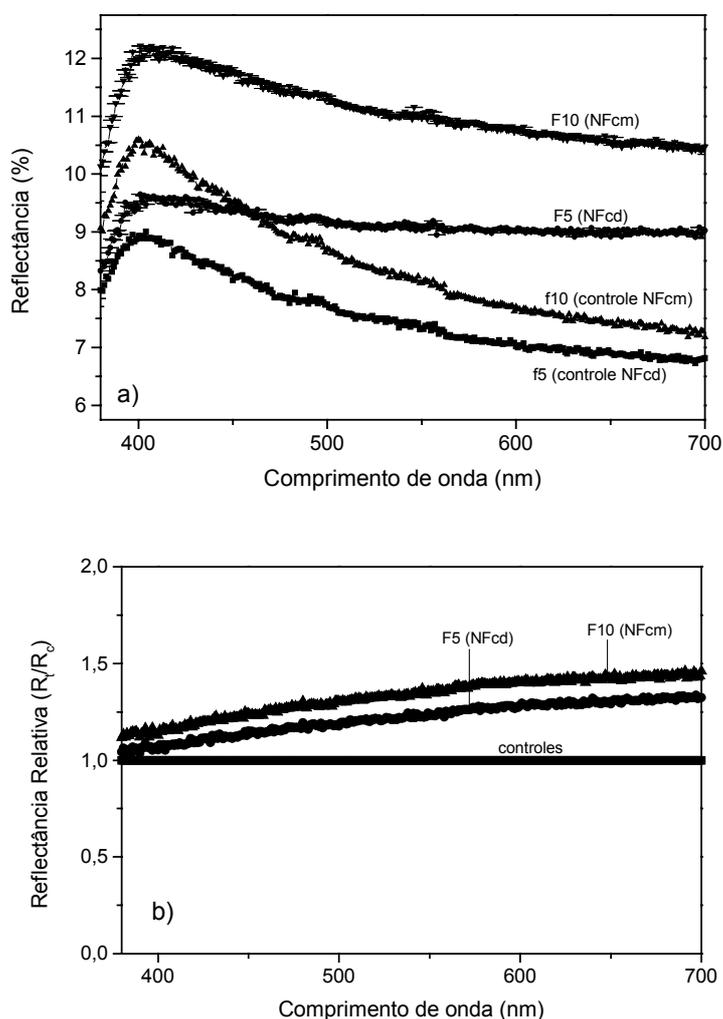


Figura 49 – Espectros de Reflectância de luz na região do visível (a) e Reflectância relativa (R_t/R_c) (b) para as amostras F5 e F10 degradadas por 252 dias de exposição ambiental.

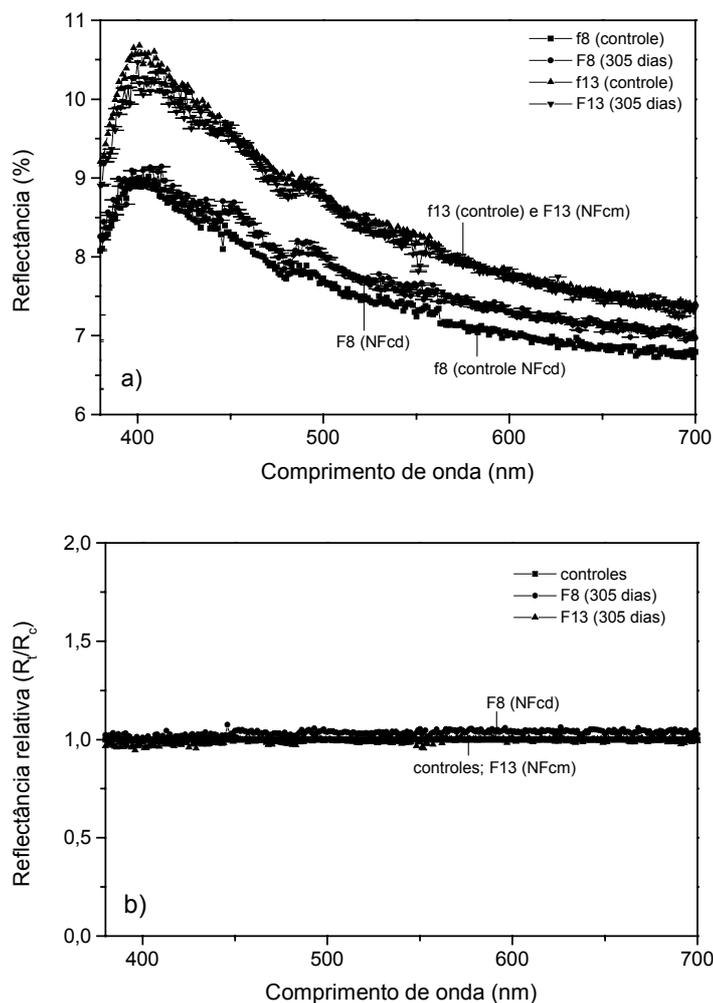


Figura 50 – Espectros de Reflectância de luz na região do visível (a) e Reflectância relativa (R_t/R_c) (b) para as amostras F8 e F13 degradadas por 305 dias de exposição ambiental.

Como observado nos espectros da figura 49, as amostras F5 (NFcd) apresentam valores menores de reflectância de luz em relação às amostras F10, assim como apresentaram menor aumento da reflectância relativa. Assim, confirma-se o observado anteriormente, onde o NFcd mostrou atuar aumentando a estabilidade da formulação polimérica contendo TiO_2 [25, 26].

No caso das amostras que continham o estabilizante NDB Anox (F8 e F13), observa-se um aumento de reflectância pequeno para ambas as amostras, o que denota a boa estabilidade dessas amostras e a eficiência do estabilizante selecionado anteriormente, conforme observado também visualmente. No

espectro da figura 50a, as amostras contendo NFcd (F8) apresentam valores menores de reflectância de luz, o que mostra que essas amostras apresentam uma tonalidade mais escura. No entanto, observa-se pela figura 50b que as amostras F8 e F13 apresentam aumento de reflectância relativa equivalentes, portanto, apesar de proporcionar maior estabilidade às amostras, o NFcd não apresentou efeito sinérgico com o NDB Anox que fosse observável pelo método usado. Para o período e nas condições estudadas, a alta eficiência do sistema estabilizante suplanta o efeito do NFcd.

Para avaliar o efeito do composto ADAnox sintetizado, bem como a atuação de grupos piridínicos na formulação, obteve-se os espectros de reflectância das amostras F6, F7, F9, F11, F12 e F14, em comparação com as amostras controle F5 e F10, como mostrado nas figuras 51a-c.

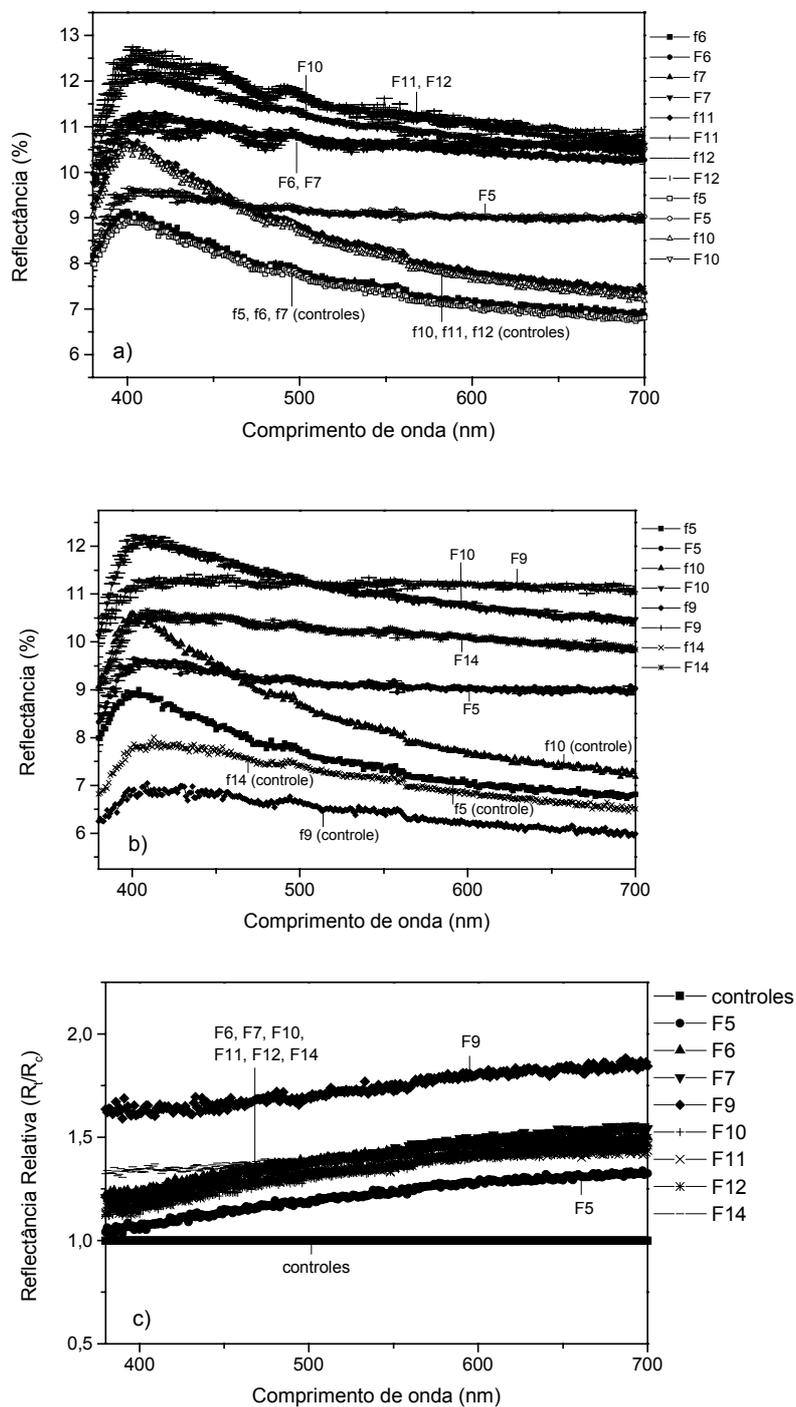


Figura 51 – **a)** Espectro de Reflectância de luz na região do visível para as amostras F5, F6, F7, F10, F11 e F12; **b)** Espectro de Reflectância de luz visível para as amostras F5, F9, F10 e F14; **c)** Espectro de Reflectância relativa (R_t/R_c) para as amostras F5, F6, F7, F9, F10, F11, F12 e F14. Os espectros referem-se às amostras controle (letras minúsculas) e degradadas por 305 dias de exposição ambiental (letras maiúsculas).

Através dos espectros da figura 51 pode-se notar, primeiramente, que a adição dos composto ADAnox e AcAnox não propiciam aumento da estabilidade da formulação, tanto na formulação contendo NFcd (F6 e F7) como na que contém NFcm (F11e F12). No caso das amostras contendo NFcd, ao contrário, nota-se ainda pelos espectros de reflectância e reflectância relativa que as amostras F6 e F7 apresentam aumento de reflectância maior em relação às amostras F5. Dessa forma, no caso das amostras contendo NFcd a adição de ADAnox e AcAnox provocaram aumento na degradação do material.

No caso das amostras que continham NFcm, a adição de ADAnox e AcAnox, apesar de não proporcionar melhora na estabilidade do composto, não acarretou aumento da degradação do material, como observado para o NFcd.

Ainda com relação às amostras contendo NFcd, pode-se verificar que a adição de 4-hidroxipirina provocou um aumento sensível na degradação do material, caracterizado pelo aumento maior de reflectância das amostras F9 em relação às amostras F10.

Dessa forma, temos que o ADAnox sintetizado não atua como um estabilizante bifuncional no sistema, e, de maneira contrária, apresentou efeito pró degradante, assim como a 4-hidroxipiridina.

4.7.3 – Microscopia Óptica.

A figura 46a-d mostra as micrografias comparativas obtidas para as amostras degradadas por 305 dias controle e contendo o estabilizante NDB Anox.

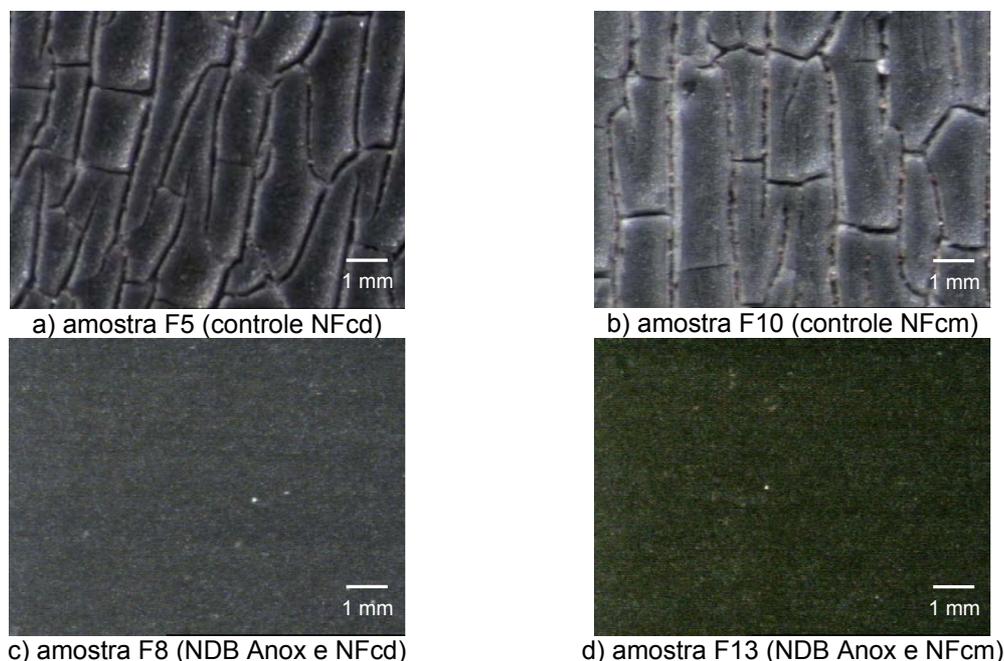


Figura 52 – Micrografias das amostras degradadas por 305 dias de exposição ambiental para a) F5 (controle NFcd), b) F10 (controle NFcm), c) F8 (NFcd e NDB Anox) , d) F13 (NFcm and NDB Anox).

Para 305 dias de exposição ambiental, quando as amostras F5 e F10 já apresentavam embranquecimento, pelas micrografias da figura 52 observa-se que não houve diferença perceptível na extensão do fissuramento superficial entre as amostras F5 e F10 (figuras 52a-b) e entre as amostras F8 e F13 (figuras 52c-d). Portanto, apesar de ter sido verificado que o estabilizante NDB Anox é efetivo na estabilização do sistema, não foi verificada interação sinérgica entre o NFcd e o estabilizante NDB Anox. Como observado anteriormente, a boa eficiência do estabilizante mostrou suplantar qualquer efeito de interação sinérgica com o NFcd.

Obteve-se ainda micrografias para as amostras contendo ADAnox, AcAnox e 4-hidroxipiridina, como apresentado nas figuras 53a-f.

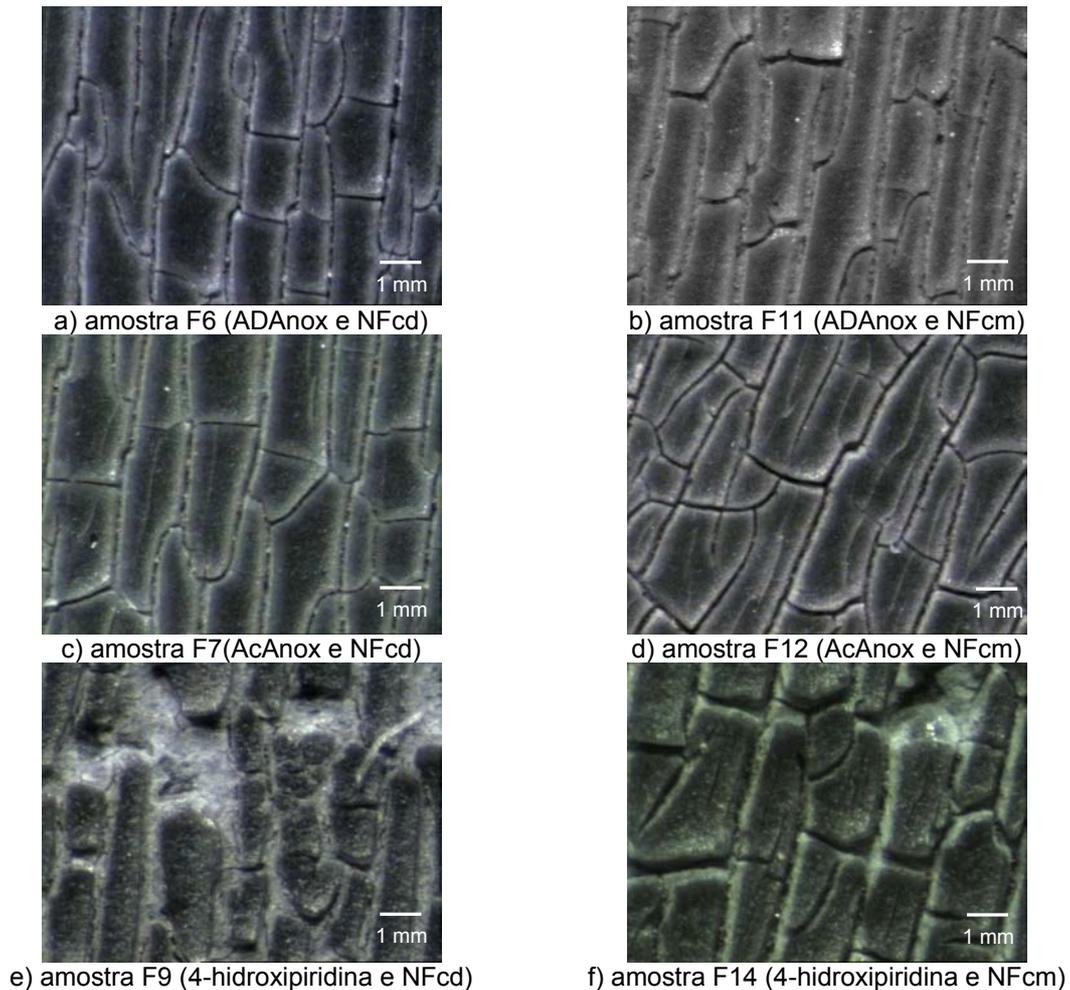


Figura 53 – Micrografias das amostras degradadas por 305 dias de exposição ambiental para a) F6, b) F11, c) F7, d) F12, e) F9, f) F14.

Comparando-se as micrografias das figuras 52 e figura 53 verifica-se que as amostras contendo ADAnox e AcAnox apresentaram fissuramento superficial semelhante ao das amostras controle F5 e F10, e portanto não propiciam melhora de estabilidade ao sistema.

Para as amostras contendo 4-hidroxi piridina, observa-se nas micrografias (figuras 53e-f) que as amostras F9 e F14 apresentaram maior fissuramento superficial, e confirmam o observado visualmente e pelos espectros de reflectância. Assim, novamente verifica-se que a 4-hidroxi piridina aumenta a degradação do material.

4.7.4 – SOM.

Os resultados para a classificação de uma dimensão de 756 para uma região bidimensional com 100 neurônios, para as amostras controle não expostas (f5-f14) e degradadas por 305 dias (F5-F14) estão apresentadas na figura 54.

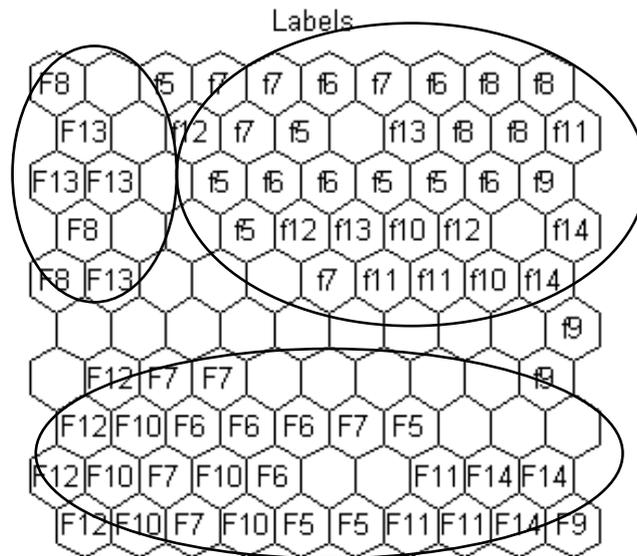


Figura 54 – Mapeamento das amostras degradadas (F5-F14) por 305 dias de exposição ambiental e controle não degradados (f5-f14), de uma dimensão de 756 para uma região bidimensional quadrada com 100 neurônios (10 x 10 neurônios).

A figura 54 mostra que a classificação gera três grupos distintos com características espectrais semelhantes: um grupo com as amostras controle na porção superior direita e dois grupos com amostras degradadas (porção superior esquerda e inferior).

O grupo de amostras na porção inferior apresenta grau de degradação mais pronunciado em relação ao grupo contendo as amostras F8 e F13, uma vez que se apresenta mais afastado do grupo de amostras controle. Isso mostra novamente a eficiência do estabilizante NDB Anox na estabilização do poli(propileno-co-etileno).

Pela classificação não se verifica interação sinérgica entre o NDB Anox e o NFcd, uma vez que as amostras F8 e F13 encontram-se em um mesmo grupo, exibindo grau de degradação semelhante.

Dessa forma, para o período de exposição estudado, verifica-se que o estabilizante NDB Anox desempenha a função estabilizante mais destacada na formulação, suplantando qualquer efeito estabilizador do NFcd.

A análise do mapa da figura 54 permite ainda verificar que o composto ADAnox não tem atuação como estabilizante no sistema, assim como o AcAnox e a 4-hidroxipiridina. Essas amostras (F6, F7, F9, F11, F12 e F14) fazem parte do mesmo conjunto de amostras degradadas à que pertencem às amostras controle (F5 e F10). Dessa forma, para as condições estudadas, verifica-se novamente que os compostos piridínicos não têm atuação como desativadores do TiO_2 .

A ineficiência observada para a atuação dos compostos piridínicos no pigmento fotoativo TiO_2 pode estar associada a uma baixa dispersão desses compostos durante o processamento, que em consequência apresentam baixa adsorção/ligação ao TiO_2 . Assim, considerando a baixa mobilidade desses compostos e do pigmento em fase sólida, não havendo adsorção prévia a inativação do pigmento se tornará ineficiente. Outra possibilidade seria que a inativação do pigmento gerada pela interação com compostos piridínicos observada em fase gasosa não se mostra eficiente em fase sólida.

4.7.5 – Conclusões parciais.

Através dos resultados obtidos e nas condições utilizadas neste trabalho, pôde-se confirmar o efeito estabilizante do NFcd em formulações contendo TiO_2 . No entanto, quando associado ao sistema estabilizante NDB AnoxTM não foi verificada interação sinérgica na estabilização da formulação. Verifica-se que o sistema estabilizante apresenta papel destacado na prevenção da degradação, e que o efeito estabilizador do NFcd, para o período de exposição estudado, é suplantado pela atuação do estabilizante. No entanto, como também não se verifica interação antagônica, é possível que para períodos ainda maiores de degradação seu efeito estabilizador possa contribuir para aumentar a vida útil da peça.

Podemos concluir ainda que os compostos piridínicos, nas condições estudadas, não proporcionam desativação do TiO_2 . De maneira análoga, o

composto ADAnox sintetizado também não atua como estabilizante bifuncional, como esperado.

5. CONCLUSÕES.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o TiO_2 atua como fotocatalisador na degradação do poli(propileno-co-etileno) exposto à radiação UV e, apesar da forma anatase mostrar-se mais fotoativa, a forma cristalina rutilo também exibe efeito catalisador, levando ao embranquecimento das peças injetadas do material [3,15]. Os resultados mostram que, em amostras onde o pigmento TiO_2 rutilo e anatase foram suprimidos, a degradação se inicia em um período de exposição mais longo, com conseqüente evolução de fissuras menos pronunciada, caracterizando maior estabilidade.

Dentre os estabilizantes comerciais testados na estabilização da formulação de poli(propileno-co-etileno), nas condições utilizadas neste trabalho, verifica-se que a mistura NDB AnoxTM (Great Lakes) apresenta os melhores resultados, combinando alta estabilidade para até 1045 dias de exposição, com homogeneidade das características de degradação apresentadas pelas amostras.

Foi verificado que a aplicação de tensão flexional não têm efeito na degradação das formulações de poli(propileno-co-etileno), e que a radiação desempenha o papel mais importante. Nas condições e no período de exposição estudado, conclui-se que fenômenos de relaxação das cadeias poliméricas, assim como observado por *Busfield et al* [37], suprimem qualquer efeito da tensão. Dessa forma, possíveis tensões de flexão geradas na montagem de peças automotivas terão contribuição desprezível na estabilidade das mesmas.

Verificou-se que o negro de fumo condutor confere maior estabilidade à formulação contendo poli(propileno-co-etileno) durante degradação ambiental fotooxidativa, quando comparado ao negro de fumo comum [25]. Essa maior estabilidade no período estudado foi observada para formulações que continham também o pigmento fotoativo TiO_2 , e dessa forma conclui-se que o efeito está associado à interação do NFcd com o TiO_2 . Como a degradação origina-se através de um processo fotocatalítico iniciado pela absorção de radiação ultravioleta [24,29], com geração de *excitons* reativos na superfície do semicondutor, espécies ou substâncias capazes de desativar seu estado excitado

podem aumentar a estabilidade do composto polimérico que contém o pigmento branco. Assim, propomos que o NFcd atua na desativação do elétron fotoexcitado da banda de condução do TiO_2 . Possivelmente, sua maior condutividade pode propiciar ainda maior probabilidade de reações de recombinação do elétron fotoexcitado, diminuindo a ocorrência de reações para formação de radicais superóxido (O_2^-), e contribuindo para a estabilidade do sistema.

Nos testes de inativação do pigmento TiO_2 , conclui-se que os compostos piridínicos não atuam como desativadores do TiO_2 , fato que pode estar associado a uma baixa dispersão desses compostos durante o processamento associada a uma baixa interação com o TiO_2 . Outra possibilidade seria que a inativação do pigmento gerada pela interação com compostos piridínicos observada em fase gasosa não se mostra eficiente em fase sólida. Desta maneira, o composto ADAnox sintetizado não se mostrou efetivo na inativação do pigmento, podendo-se concluir que o composto sintetizado não tem atuação como um estabilizante bifuncional.

Os testes da interação do NDB AnoxTM com o NFcd não revelaram a existência de interação sinérgica no período de exposição ambiental estudado, o que comprova que o sistema estabilizante desempenha o papel mais importante na estabilização do material. Apesar disso, dada a estabilização superior conferida pelo NFcd em amostras sem estabilizantes, e não ter sido identificada interação antagônica com o estabilizante, é possível que para períodos de degradação mais prolongados, obtenha-se melhor estabilidade pela combinação do NFcd com o NDB AnoxTM.

O presente trabalho mostrou ainda que a utilização de mapas auto-organizáveis (SOM) no tratamento e classificação de dados de FT-IR pode ser uma técnica útil na determinação do grau de degradação comparativo entre as amostras. Podemos verificar que todas as amostras processadas possuem as mesmas características iniciais de degradação, e que portanto as diferenças posteriores observadas são devido às diferenças de estabilidade das mesmas.

6. REFERÊNCIAS

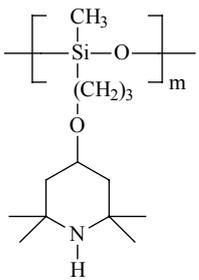
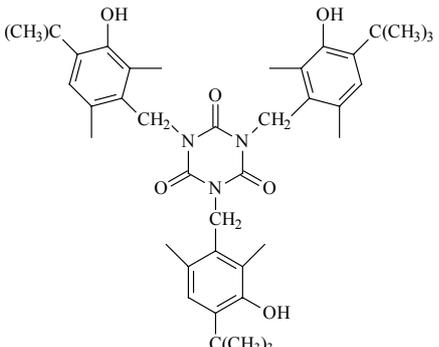
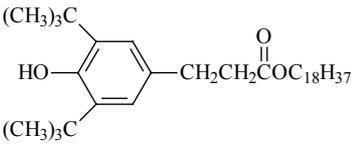
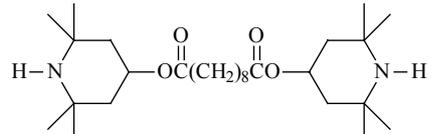
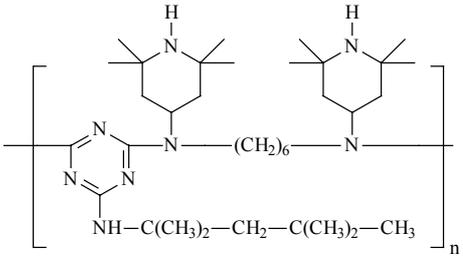
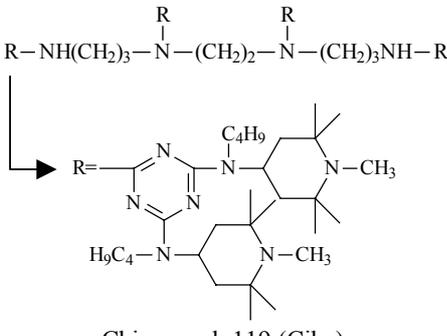
- [1] L. G. Berry, "Powder Diffraction File", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1973).
- [2] E. C. D. Nunes, A. S. Babetto e J. A. M. Agnelli, *Polímeros: Ciênc. Tecnol.*, **Abr/Jun**, 66 (1997).
- [3] D. R. J. Maia e M-A. De Paoli, *Polím. Ciênc. Tecnol.*, **10**, 4 (2000).
- [4] W. R. Waldman e M-A. De Paoli, *Polym Degrad. Stab.*, **60**, 301 (1998).
- [5] J. M. Peña, N. S. Allen, M. Edge, C. M. Liauw e B. Valange, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 259 (2001).
- [6] M. S. Rabello, em: "Recent Reasearch Developments in Macromolecular Reasearch", S. G. Pandalai ed., Reasearch Signpost, Trivandum, p. 249 (1998).
- [7] M. S. Rabello e J. R. White, *Polymer*, **38**, 6379 (1997).
- [8] L. Ogier, M. S. Rabello e J. R. White, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2364 (1995).
- [9] M. S. Rabello e J. R. White, *Polim. Cienc. Tecnol.*, **abril/junho**, 47 (1997).
- [10] M. S. Rabello e J. R. White, *Polym. Compos.*, **17**, 691 (1996).
- [11] H. Kaczmarek, *Polymer*, **37**, 189 (1996).
- [12] N. G. Ferreira, D. A. Soltz, F. Decker e L. Cescato, *J. Eletrochem. Soc.*, **142**, 1348 (1995).
- [13] D. A. Soltz, L. Cescato e F. Decker, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **25**, 179 (1992).
- [14] F. Decker, D. A. Soltz, L. Cescato, *Eletochim. Acta*, **38**, 95 (1993).
- [15] D. R. J. Maia, C. A. Perez e M-A. De Paoli, *J. Polym. Sci B: Polym. Phys.*, **40**, 657 (2002).
- [16] M. M. Beppu, E. C. O. Lima e F. Galembeck, *J. Coll. Interf. Sci.*, **178**, 93 (1996).
- [17] E. C. O. Lima e F. Galembeck, *Coll. Interf. A: Physicochem. Enginn. Apect.*, **75**, 65 (1993).
- [18] A. Candolfi, R. De Maesschalk, D. J-Rimbaud, P. A. Hailey e D. L. Massart, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **21**, 115 (1999).
- [19] D. L. Pavia, G. M. Lampman e G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy - A Guide for Students Of Organic Chemistry", 2nd ed., Saunders, Orlando, p. 459 (1996).
- [20] J. Vesanto, J. Himberg, E. Alhoniemi e J. Parhankangas, "SOM Toolbox for Matlab5", Manual Report A57, April 2000.
- [21] J. T. Rantanen, S. J. Laine, O. K. Antikainen, J-P. Mannermaa, O. E. Simula e J. K. Yliruusi, *J. Pharmac. Biomed. Anal.*, **24**, 343 (2001).
- [22] S. Haykin, "Redes Neurais - Princípios e prática", 2^a ed., Bookman, Porto Alegre, p. 27 (2001).
- [23] J. Zupan e J. Gasteiger, "Neural Networks in Chemistry and Drug Design", 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, p. 87 (1999).
- [24] N. S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C. M. Liauw, F. Catalina, C. Peinado, A. Minihan e D. Aldcroft, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 183 (1998).
- [25] D. R. J. Maia, L. Balbinot, R. J. Poppi e M-A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 89 (2003).

- [26] D. R. J. Maia e M-A. De Paoli, "Incorporação de negro de fumo condutor na formulação de autopeças plásticas pretas injetadas", INPI 10:45 h de 28/10/2002 Nº 204.800-0 (Patente requerida).
- [27] N. S. Allen, J. M. Peña, M. Edge e C. M. Liauw, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 563 (2000).
- [28] J. M. Peña, N. S. Allen, M. Edge, C. M. Liauw, I. Roberts e B. Valange, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 437 (2000).
- [29] M. Edge e J. Robinson In: *Current Trends in Polymer Photochemistry*. N. S. Allen, M. Edge, I. R. Bellobono e E. Selli, eds. Ellis Horwood, New York, p. 238 (1995).
- [30] M. S. Rabello, In: *Recent Research Developments in Macromolecular Research*, S. G. Pandalai ed., Research Signpost, Trivandrum, p. 249 (1998).
- [31] Z. Tadmor e C. G. Cogos, In: *Principles of Polymer Processing*. Z. Tadmor e C. G. Cogos eds., John Wiley, New York, p. 584 (1979).
- [32] J. A. Jansen, *Adv. Mater. & Proc.*, **Jun**, 50 (2004).
- [33] R. Baumhardt e M-A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.*, **40**, 53 (1993).
- [34] R. Baumhardt e M-A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.*, **40**, 59 (1993).
- [35] C. Jin, P. A. Christensen, T. A. Egerton e J. R. White, *Polymer*, **44**, 5969 (2003).
- [36] A. V. Shyichuk, D. Y. Stavychna e J. R. White, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 279 (2001).
- [37] W. K. Busfield e P. Taba, *Polym. Degrad. Stab.*, **51**, 185 (1996).
- [38] L. Tong e J. R. White, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 381 (1996).
- [39] F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.*, **50**, 101 (1995).
- [40] H. Zweifel, In: "Advances in Chemistry Series", R. L. Clogh, N. C. Billingham e K. T. Gillen ed., 206th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago (1993).
- [41] P. Solera, *J. Vinyl & Addit. Technol.*, **4**, 197 (1998).
- [42] J. A. M. Agnelli e M. A. Chimelatto, *Polimeros: Ciênc. Tecnol.*, **Jul/Set**, 27, (1992).
- [43] J. Peral e D. F. Ollis, *J. Molec. Catal. A:Chem.*, **115**, 347 (1997).
- [44] R. M. Alberici e W. F. Jardim, *Appl. Catal. B: Environ.*, **14**, 55 (1997).
- [45] K. Holmberg e B. Hansen, *Acta Chem. Scand.*, **33**, 410 (1979).
- [46] A. S. Dutta e J. S. Morley, *J. Chem. Soc. C: Organic*, 2869 (1971).
- [47] R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5ª ed., Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro (1994).

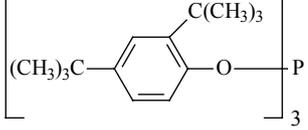
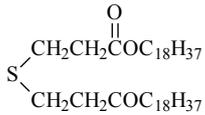
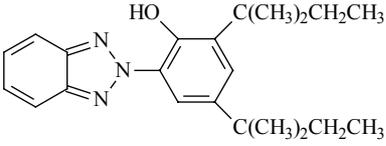
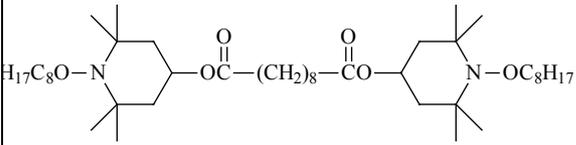
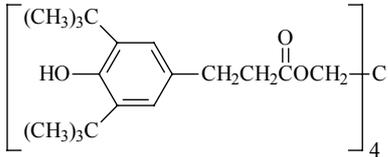
ANEXOS

Anexo 1 – Composição e estrutura dos estabilizantes utilizados nas formulações.

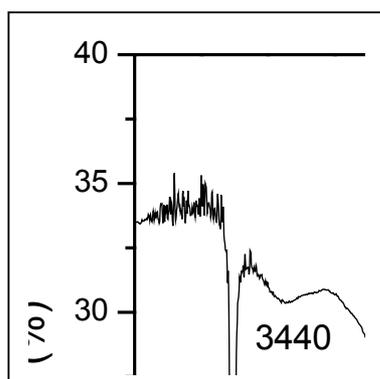
Nome Comercial	Composição
Mistura NDB Anox	Anox 20, Alkanox 240, Lowilite 77, Uvasil 299; Lowinox DSTDP.
Irgastab FS 210	1:1 Chimassorb 119 e Irgastab FS 042
Tinuvin 123	1:1 Chimassorb 944 e Tinuvin 770
Irgastab FS 410	1:1 Chimassorb 944 e Irgastab FS042
Irgastab FS 811	3:1 Tinuvin 791 e Irgastab FS 410
Irgastab FS 812	4:1:2 Tinuvin 791, Irgastab FS 410 e Tinuvin 328
Irganox B 225	1:1 Irganox1010 e Irgafós 168

 <p>*Uvasil 2000 LM (MM =1050-1300) (Great Lakes) *Uvasil 2000 HM (MM =1800-2800) (Great Lakes) Uvasil 299 líquido (Great Lakes) * Previamente dispersos em polipropileno (sólidos)</p>	 <p>Lowinox 1790 (Great Lakes)</p>
 <p>Anox PP 18 (Great Lakes)</p>	 <p>Lowilite 77 (Great Lakes) ou Tinuvin 770 (Ciba)</p>
 <p>Chimassorb 944 (Ciba)</p>	 <p>Chimassorb 119 (Ciba)</p>

Anexo 1 – Composição e estrutura dos estabilizantes utilizados nas formulações.

$\text{H}_{37}\text{C}_{18}-\text{N}(\text{OH})-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ <p>Irgastab FS 042 (Ciba)</p>	 <p>Irgafós 168 (Ciba) ou Alkanox 240 (Great Lakes)</p>
 <p>Lowinox DSTDP (Great Lakes)</p>	 <p>Tinuvin 328 (Ciba)</p>
 <p>Tinuvin 123 (Ciba)</p>	 <p>Irganox 1010 (Ciba) ou Anox 20 (Great Lakes)</p>

Anexo 02 – Espectro de FT-IR do composto AcAnox.



Resolução = 4 cm⁻¹

Anexo 03 – Espectro de RMN ¹H do composto AcAnox.

Denison Den cdc13 jan25dram

Pulse Sequence: s2pul

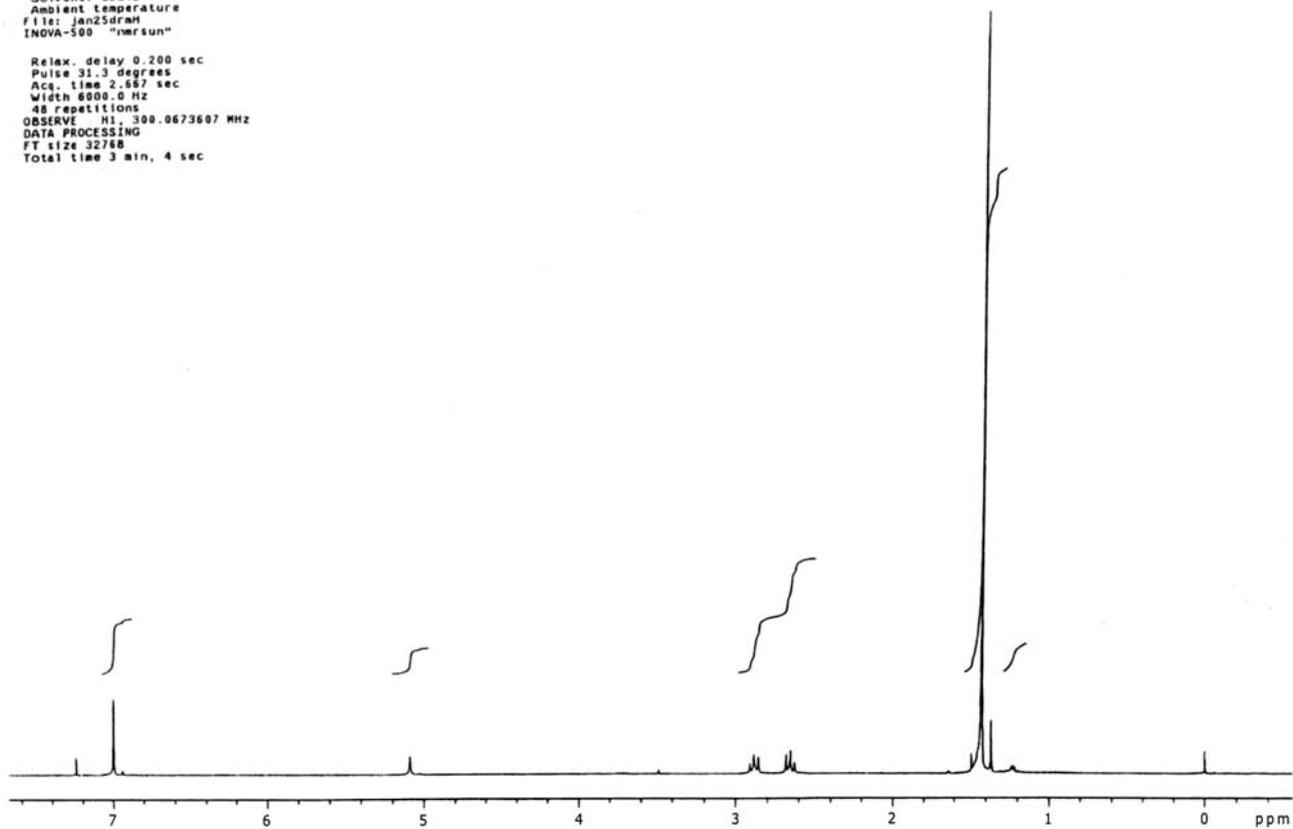
Solvent: CDCl3

Ambient temperature

File: jan25dram

INOVA-500 "marsun"

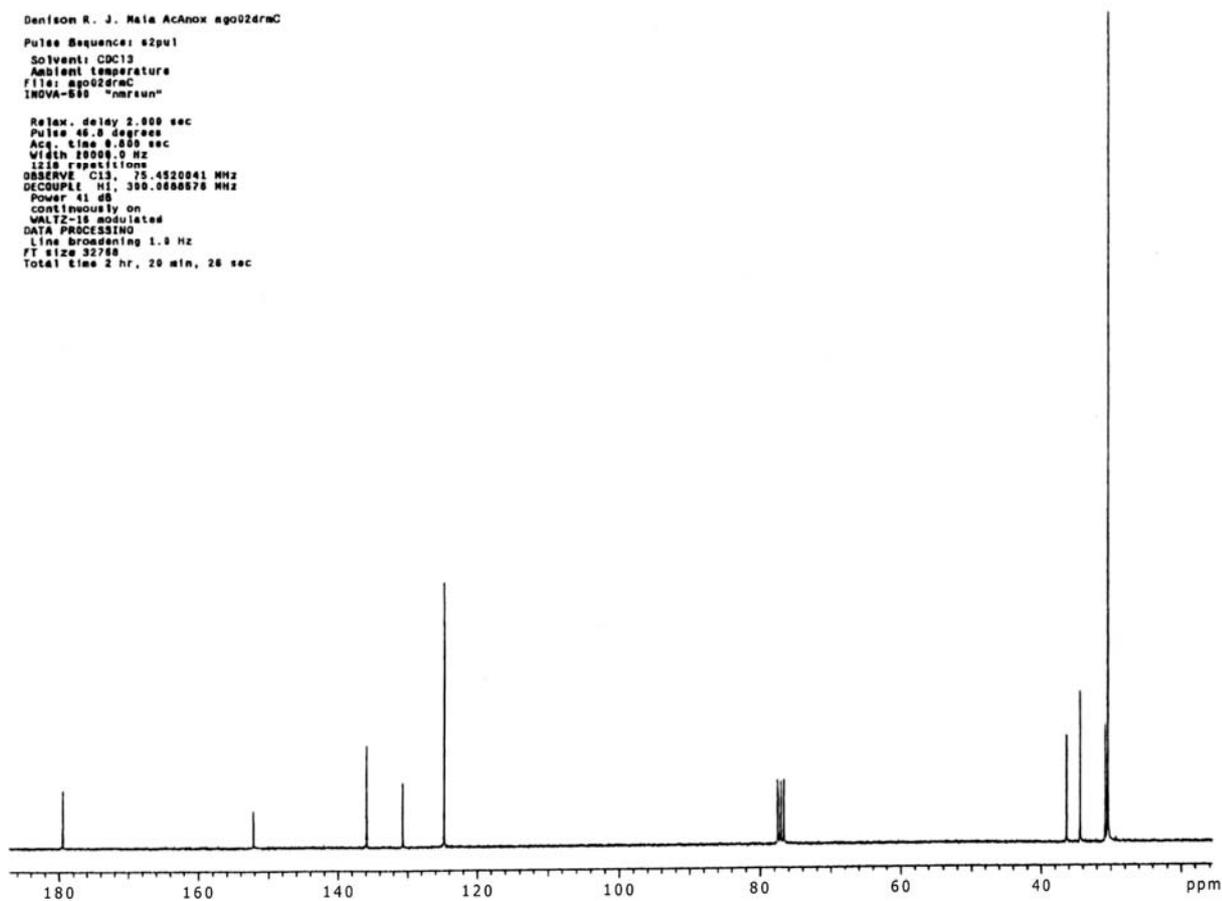
Relax. delay 0.200 sec
Pulse 31.3 degrees
Acq. time 2.687 sec
Width 6000.0 Hz
48 repetitions
OBSERVE H1, 300.0673607 MHz
DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 3 min, 4 sec



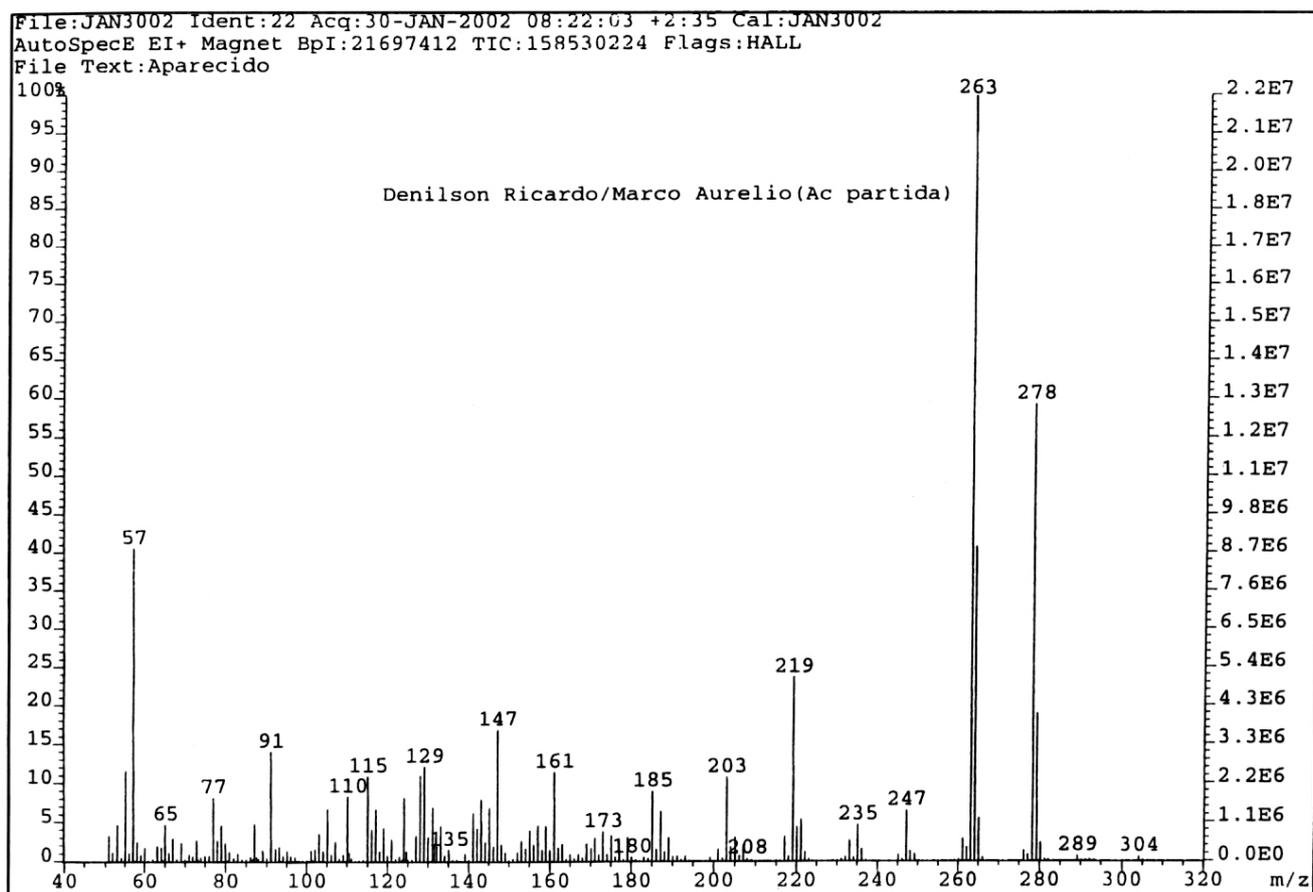
Anexo 04 – Espectro de RMN ^{13}C do composto AcAnox.

Denison R. J. Maia AcAnox ago02dramC
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
File: ago02dramC
INOVA-500 "marsun"

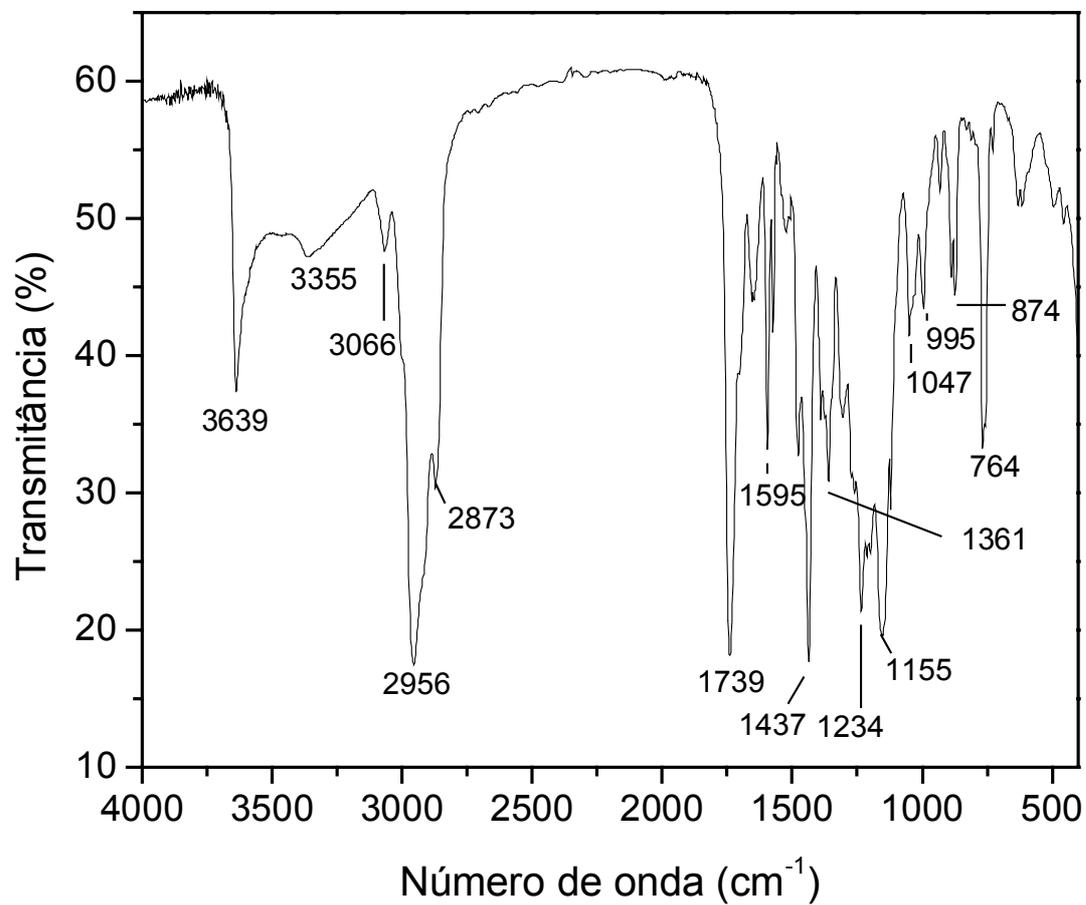
Relax. delay 2.000 sec
Pulse 46.8 degree
Acq. time 8.000 sec
Width 19088.0 Hz
1218 repetitions
OBSERVE C13, 75.4520041 MHz
DECOUPLE H1, 300.0608876 MHz
Power 41 dB
continuous on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 2 hr, 20 min, 26 sec



Anexo 05 – Espectro de massa do composto AcAnox.

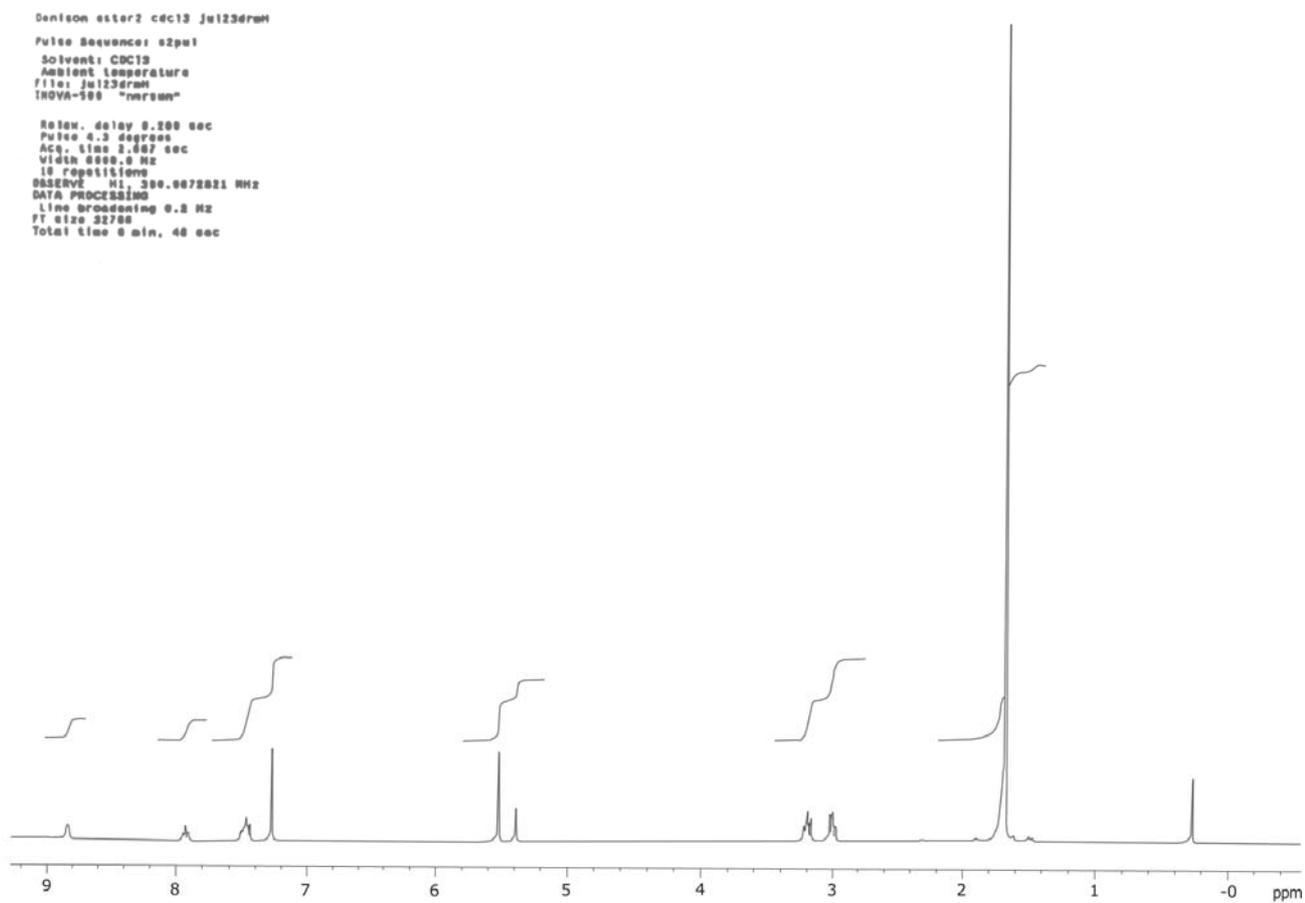


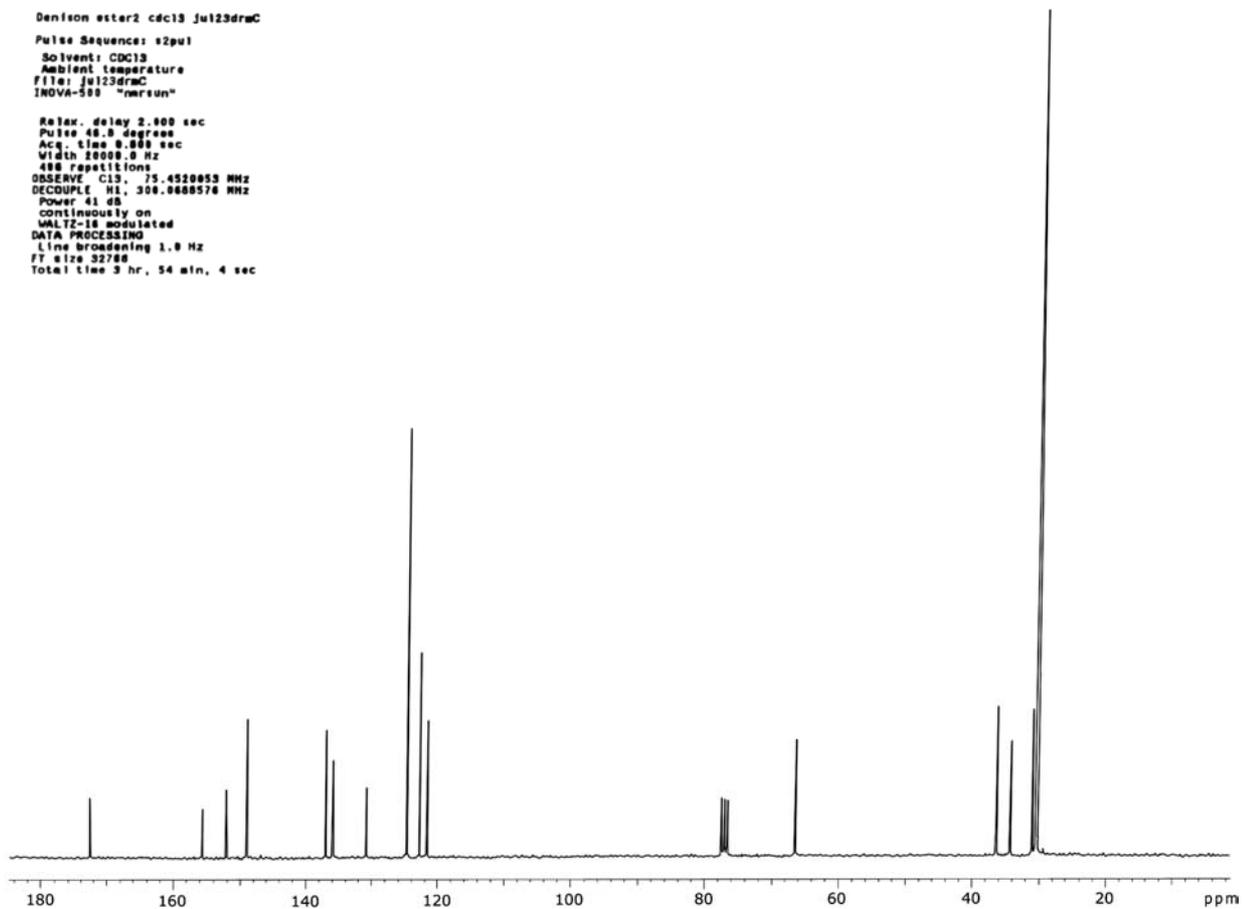
Anexo 06 – Espectro de FT-IR do composto ADAnox.



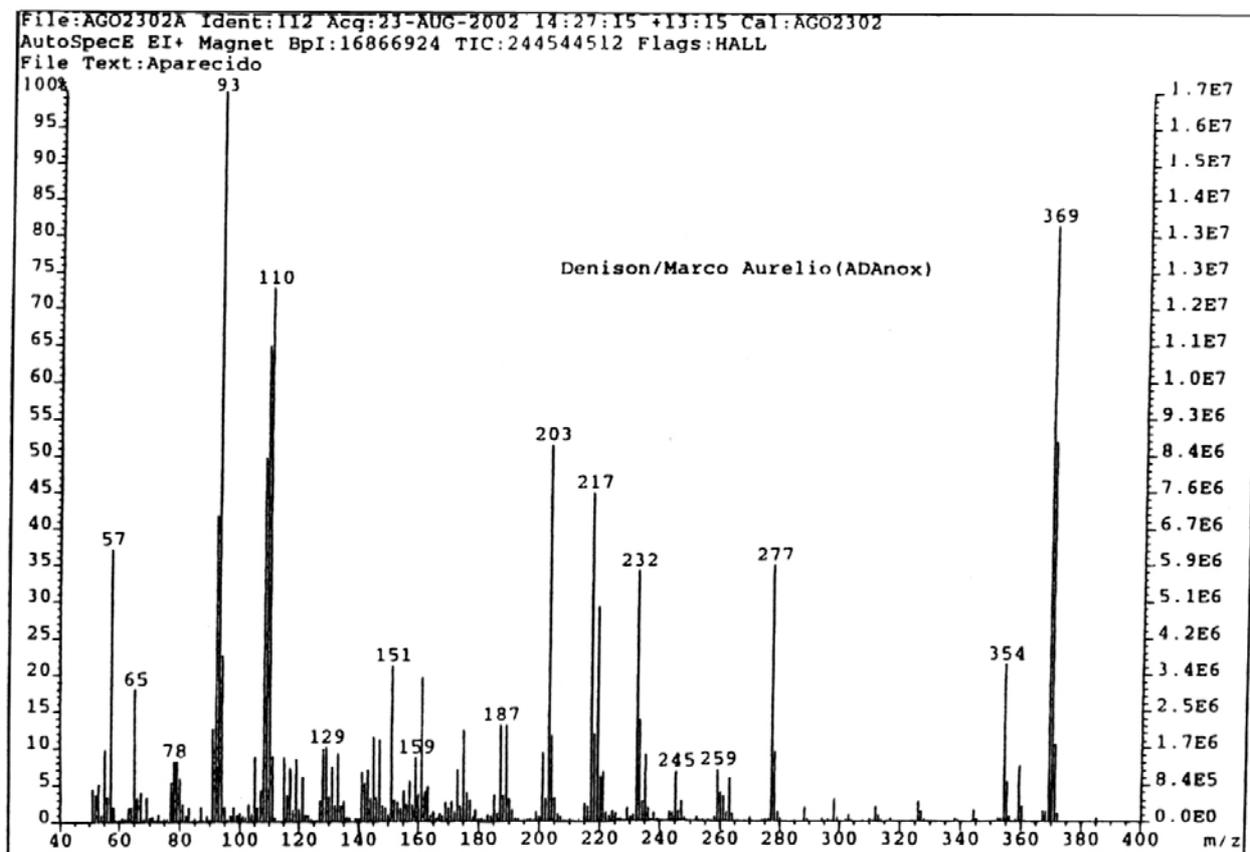
Resolução = 4 cm^{-1}

Anexo 07 – Espectro de RMN ^1H do composto ADAnox.

Anexo 08 – Espectro de RMN ^{13}C do composto ADAnox.



Anexo 09 – Espectro de massa do composto ADAnox.



Anexo 10 – Espectro de massa de alta resolução do composto ADAnox.

