

Universidade Estadual de Campinas



UNICAMP



Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem

Caixa Postal 6154 CEP 13084-970, Campinas-SP
<http://policond8.iqm.unicamp.br/~mdepaoli>

**Embranquecimento de peças
injetadas de polipropileno isotático
contendo TiO₂**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Dênison Ricardo Justino Maia

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Campinas, 2000

41057000



Dedico esta
dissertação a meus
pais Ana e Dorival por
seu amor e carinho.

Resumo

Título : “Embranquecimento de peças injetadas de polipropileno isotático contendo TiO_2 ”.

Autor: Dénison Ricardo Justino Maia

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Palavras-chave : polipropileno – dióxido de titânio – embranquecimento – pára-choque

Este projeto visa a contribuir no entendimento dos mecanismos de iniciação e propagação do fenômeno de embranquecimento de peças injetadas de polipropileno isotático (PPi). Este problema é bem conhecido na indústria automobilística, pois sabe-se que o pára-choque de PPi injetado embranquece com o passar do tempo, levando à perda da aparência original (figura 1).

Para o desenvolvimento do trabalho dispunha-se de um conjunto de amostras (placas e corpos de prova) com e sem estabilizantes. Estas amostras haviam sido previamente envelhecidas por exposição ambiental e em Weatherometer (envelhecimento acelerado). No envelhecimento ambiental foram retiradas amostras, após o início do processo de embranquecimento, em 3192, 4320 e 6192 h de exposição. No envelhecimento em Weatherometer foram retiradas amostras em 413, 514 e 3008 h de exposição. Estes experimentos foram realizados dois anos antes do início do trabalho de Mestrado e as amostras foram guardadas ao abrigo da luz. Nesta época foi feita a caracterização das amostras usando espectroscopia de infravermelho e observação visual. Neste trabalho procedeu-se novas caracterizações através de microscopia eletrônica de varredura, reflectância total de luz da superfície, mapeamento de titânio por micro fluorescência de raios-X e difração de raios-X do pigmento TiO_2 . Quando o material começa a embranquecer é observada a evolução de fissuras superficiais que aumentam a rugosidade superficial. Isto é acompanhado por um aumento da

porcentagem de luz difusa refletida pela superfície para todos os comprimentos de onda. Aumentando o tempo de exposição foi observado aumento da reflectância difusa, rugosidade superficial e da tonalidade branca das amostras. O mapeamento de titânio mostra que o pigmento TiO_2 encontra-se quase homogêaneamente distribuído ao longo da seção de corte das amostras. Não foi observado grande concentração de TiO_2 exposto na superfície, fato que caracterizaria o fenômeno de “*chalking*”.

Concluiu-se que o fenômeno é uma consequência da evolução de fissuras superficiais, que conferem maior rugosidade e aumentam a porcentagem de luz refletida pelo material. Assim, o “*chalking*” tem pouca contribuição no embranquecimento das peças de PPI injetado.

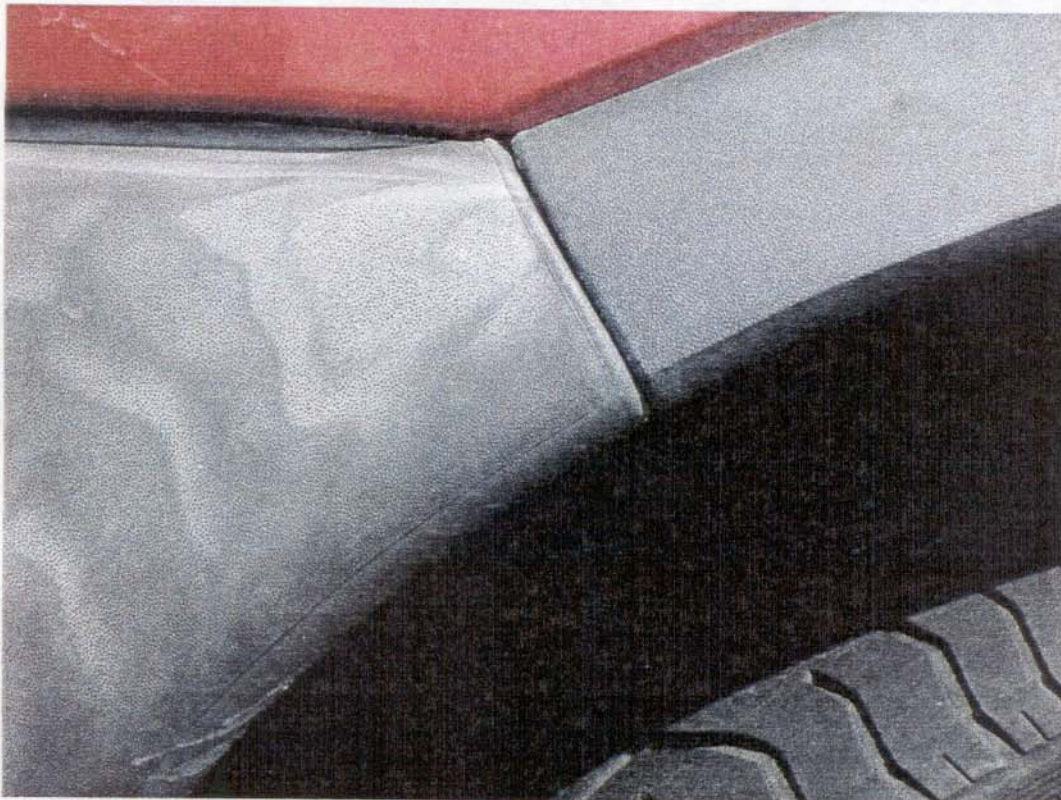


Figura 1- Automóvel com pára-choque embranquecido.

Abstract

Title: “ Whitening of injection molded isotatic polypropylene pieces containing TiO₂”

Autor: Dênison Ricardo Justino Maia

Adviser: Marco-Aurelio De Paoli

Key words : Polypropylene – Titanium dioxide – whitening – bumper

The aim of this work is to study the whitening mechanism in injection molded polypropylene (PP). This problem is well known in the automobile industry with respect to producing car bumpers, it causes a dramatic visual problem.

For the development of this work we had samples (plaques and test samples) with and without stabilizers. These samples had been already aged by natural and artificial (Weatherometer equipment) exposure. In the natural aging samples were collected when the material started to whiten, after 3192, 4320 and 6192 h of exposure. In the artificial aging samples were collected after 413, 514 and 3008 h of exposure. These experiments were done before this work and the samples were stored in a dark enclosure. At this time the samples were characterized by infrared spectroscopy and visual observations. In this work we carried out other characterizations by scanning electron microscopy, surface total light reflectance, titanium mapping in the samples cross section by X-ray microfluorescence and X-ray diffraction of the TiO₂ used in the formulation. When the samples start to whiten we observe the evolution of surface fissures which increase the surface roughness. This is followed by an increase in the diffuse light reflection by the surface for all wavelengths. As the exposure time gets longer we observe further rise in the diffuse reflectance, surface roughness and the sample white appearance. We observed that the titanium is almost homogeneously distributed along samples cross section. In addition, we did not observe high

concentration of exposed TiO_2 on the surface. This could characterize the chalking phenomenon.

We conclude that whitening phenomenon is a consequence of surface fissures evolution, which provides higher surface roughness and is followed by a higher surface diffuse light reflectance. Moreover, the chalking phenomenon has a minor contribution in the whitening effect of injected PPI parts.

Curriculum Vitae

Diploma

- ✓ Bacharel em Química com atribuições tecnológicas pela Universidade Estadual de Campinas – Fevereiro de 1998.

Experiência Profissional

- ✓ Estágio curricular na 3M do Brasil Ltda. Desenvolvimento de formulação de adesivo epoxi bicomponente através de técnicas de planejamento experimental. Março de 1997 a Junho de 1997.
- ✓ Químico Analista na IBG Indústria Brasileira de Gases. Junho a Julho de 1998.

Iniciações Científicas

- ✓ “As propriedades cromatográficas de partículas de sílica cheias de poli(metiloctilsiloxano)”, IQ-Unicamp, Junho de 1994 a Julho de 1995 sob orientação do Prof. Dr. Kenneth E. Collins.
- ✓ “Propriedades cromatográficas de fase reversa de sílica com poros quase cheios de poli(metiloctilsiloxano) para uso em cromatografia líquida de alta eficiência”, IQ-Unicamp, Agosto de 1995 a Agosto de 1996 sob orientação do Prof. Dr. Kenneth E. Collins.
- ✓ “Estudo da adsorção de fase estacionária líquida poli(metiloctilsiloxano) sobre suporte de sílica para uso em cromatografia líquida de alta eficiência”, IQ-Unicamp, Agosto de 1996 a Agosto de 1997 sob orientação da Prof. Dra. Carol H. Collins.

Congressos

- ✓ C. B. Grespan, D. R. J. Maia, K. E. Collins e C. H. Collins, "Sorption of poly(methyloctylsiloxane) on HPLC silica by an in situ procedure"; trabalho apresentado no 7th Latin-American Congress on Chromatography and Related Techniques, Águas de São Pedro-SP, 25 a 27 de Março de 1998.
- ✓ D. R. J. Maia e Marco-A. De Paoli, "Embranquecimento de peças injetadas de polipropileno isotático contendo TiO₂"; trabalho apresentado no V Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia-SP, 7 a 10 de Novembro de 1999.
- ✓ D. R. J. Maia, C. A. Perez e Marco-A. De Paoli, "Mapeamento de TiO₂ em polipropileno isotático injetado usando microfluorescência de raios-x"; trabalho apresentado na Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas-SP, 16 a 18 de Fevereiro de 2000.
- ✓ D. R. J. Maia e K. E. Collins, "As propriedades cromatográficas de partículas de sílica cheias de poli(metiloctilsiloxano)"; trabalho apresentado no IV Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas-SP, 28 de outubro a 01 de Novembro de 1996.
- ✓ D. R. J. Maia, C. H. Collins e K. E. Collins, "Estudo da adsorção de fase estacionária líquida poli(metiloctilsiloxano) sobre suporte de sílica para uso em cromatografia líquida de alta eficiência"; trabalho apresentado no V Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas-SP, 17 a 21 de Novembro de 1997

Agradecimentos

Ao Marco pela orientação e por me dar a oportunidade de realizar este trabalho.

À professora Maria Isabel Felisberti por sua ajuda na realização deste trabalho.

À professora Inês Joekes por suas sugestões e discussões quando da realização de meu exame de qualificação de mestrado.

À Maria Alice Martins pelas micrografias obtidas por MEV.

Ao pessoal do laboratório pela convivência e ajudas diversas: Adriana (do forró), Ana Claudia, Flavinha, Andréia, Camila, Cris das lamentações, Carla, Dalva, Dermeval, Emerson, Fabiana, Giacomo, João, Marcia (e a Livia que deixou a Marcia mais calminha), Marcio, Maria Teresa, Mauron, Milene, Oscar 10 real, Patrícia, Pedrão, Pinguim, Renato, Roselena (sempre paciente e amiga), Silmara (fashion), Mayke (o de menor).

À Lúcia pela atenção e cuidado em todas as análises que precisei.

À Carlos Alberto Perez e à Martin Radtke pelas análises de microfluorescência de raios-x.

Ao laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo uso do equipamento de microfluorescência.

À professora Lucila Cescato pelas discussões acerca de reflectância de luz.

Aos grandes amigos da graduação e pós: Gordo, Palhaço, Henrique, Dallan, Robson, Mineiro, Libório, Perninha, Adriana D'avila, Fabiana Ocampos, Marcelão, Jequié, Diniz, Cris Ayres, Miriam, Rachel Crisol, Bixinho, Márcio Miranda, Alexandre Cavagis, Xang Lee, Tiguá, Gustavo, Maurício padre, Pedrão, Mané, Amarildo, Ana Claudia Nery, Helô, Luciana Ballantines, Márcia, Thais, Saldanha, Rodolphão, Pintas, Lolo, Zé Renato, Khalil, Júlio carioca, Marquinho Careca, Zezé, André Galembeck, Batata, Andréia, Fabianinha, Sandra, Priscila, Maria da Glória,.....

Aos pontepretanos sofredores Toy – sempre calmo - e Capivara – humorista nato.

Ao meu tio Belmiro pelo campeonato de futebol em que ficamos campeões com um golaço meu.

Ao professor Kenneth E. Collins e à professora Carol H. Collins.

Ao amigo Helias pela amizade sincera e reflexões.

Aos representantes das empresas que participaram do início deste trabalho.

Aos amigos não químicos: Fabiana Nucci, Izalto, Fred, Willian, Eduardo, Leandra, Mustafá, Gonzaga, Lourdes, Burêgo, Ricardo, Alex, Fabião, João Nogueira, Flávia, Laureana, Edu, Helena, Vanessa,.....

Aos funcionários do Instituto de Química da Unicamp.

À todos que direta ou indiretamente participaram deste trabalho.

Agradecimentos Especiais

A meus irmãos Devanir, Cilinho e Daltamir pelo companheirismo e amizade.

Ao amigo José Ricardo da Silva (*in memoriam*) por ter sido meu melhor amigo.

À minhas sobrinhas Amanda, Maira (o grilo falante) e os dois terroristas Mateus e Kauê.

À CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado.

Abreviações

Abs₁₇₁₅ – Absorbância relacionada ao estiramento da carbonila

Abs₁₄₇₀ – Absorbância relacionada à deformação da ligação C—H

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

ε – coeficiente de extinção molar

e⁻/h⁺ - Par elétron/buraco

EPDM – Terpolímero etileno-propileno-dieno

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

HALS – Estabilizante do tipo amina estericamente impedida

IC – Índice de carbonila

I.V. – Infravermelho

ℓ – caminho óptico

LDPE – Polietileno de baixa densidade

NF – Negro de fumo

PP – Polipropileno

PPi – Polipropileno isotático

U.V. – Ultravioleta

Índice

1 - Histórico	1
2 - Introdução	2
2.1 - Polipropileno	2
2.2 - Elastômero Propileno-etileno-dieno (EPDM)	5
2.3 - Blendas de Polipropileno e EPDM	7
2.4 - Estabilidade de polímeros à degradação	8
2.4.1 - Estabilidade térmica de poliolefinas fundidas.....	8
2.4.1.1- Grau de cristalinidade	9
2.4.1.2 - Reticulação	9
2.4.1.3 - Ramificação	9
2.4.1.4 - Irregularidades na cadeia polimérica	10
2.4.1.5 - Massa molar	10
2.4.1.6 - Fatores não estruturais	10
2.5 - Estabilidade Oxidativa	10
2.6 - Degradação de poliolefinas	12
2.6.1 - Polipropileno	12
2.7 - Degradação do EPDM	15
2.8 - Pigmentos	20
2.8.1 - Negro de fumo	20
2.8.2 - Dióxido de titânio (TiO ₂)	21
2.8.2.1 - Efeito do TiO ₂ na oxidação de polímeros	22
2.8.2.2 - Chalking	26
2.8.2.3 - Cobertura das partículas de TiO ₂ (barreira física).....	26
2.9 - Objetivos	28

3 - Metodologia e Parte Experimental	29
3.1 - Formulação, preparação e envelhecimento das amostras	29
3.1.1 - Formulação das amostras	29
3.1.2 - Processamento e injeção dos corpos de prova	29
3.1.3 - Molde do corpo de prova.....	30
3.1.4 - Estabilizantes usados.....	30
3.1.5 - Envelhecimento (degradação).....	31
3.1.5.1 - Envelhecimento artificial.....	31
3.1.5.2 - Envelhecimento natural.....	32
3.2 - Análises e caracterizações.....	33
3.2.1 - Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa.....	33
3.2.2 - Fluorescência e reflectância de raios-X.....	34
3.2.3 - Microfluorescência de raios-X.....	34
3.2.4 - Variação total de cor.....	35
3.2.5 - Espalhamento de luz.....	36
3.2.6 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície.....	36
3.2.7 - Esquema da parte experimental.....	37
4 - Resultados e discussão	38
4.1 - Difração e fluorescência de raios-x	38
4.2 - Alteração de coloração (embranquecimento)	39
4.3 - Análises de diferença total de cor (espectroscopia colorimétrica)	
.....	48
4.4 - Espectroscopia de infravermelho (reflectância difusa)	49
4.4.1 - Envelhecimento natural	49
4.4.2 - Envelhecimento Artificial (Weatherometer)	52
4.5 - Diversidade dos produtos de degradação no espectro de	
infravermelho.....	53
4.6 - Análise por microscopia eletrônica de varredura	57
4.6.1- Mapeamento de titânio	65
4.6.2 - Microanálise de energia dispersiva (EDS) da superfície.....	67

4.7 - Microscopia Óptica	68
4.8 - Mapeamento de titânio usando microfluorescência de raios-x	71
4.9 - Reflectância de luz	77
5 - Conclusões	84
6 - Referências	86

7 - Anexos

Anexo 1 - Molde do corpo de prova.

Anexo 2 - Corpo de prova e placa usados nas medidas.

Anexos 3 - 10 - Gráficos comparativos da reflectância das amostras controle e envelhecidas em Weatherometer.

Anexo 11 - Espectro de infravermelho da amostra controle sem aditivos não envelhecida.

Anexo 12 - Espectro de infravermelho da amostra controle com aditivos não envelhecida.

Anexo 13 - 15 - Espectro de infravermelho das faces expostas à luz das amostras sem aditivos envelhecidas naturalmente por 3192 h, 4320 h e 6192 h (ponto 1).

Anexo 16 - 18 - Espectro de infravermelho das faces não expostas à luz das amostras sem aditivos envelhecidas naturalmente por 3192 h, 4320 h e 6192 h (ponto 1).

Anexo 19 - 21 - Espectro de infravermelho das faces expostas à luz das amostras com aditivos envelhecidas naturalmente por 3192 h, 4320 h e 6192 h (ponto 1).

Anexo 22 - 24 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h, 4320 h e 6192 h (ponto 1).

Anexo 25 - 27 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h, 514 h e 3008 h (ponto 1).

Anexo 28 - 30 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h, 514 h e 3008 h (ponto 1).

Anexo 31 - 33 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h, 514 h e 3008 h (ponto 1).

Anexo 34 - 36 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h, 514 h e 3008 h (ponto 1).

Anexo 37 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h (ponto 4).

Anexo 38 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h (ponto 4).

Anexo 39 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 514 h (ponto 2).

Anexo 40 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h (ponto 2).

Anexo 41 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente (ponto 3).

Anexo 42 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h (ponto 3).

Anexo 43 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h (ponto 4).

Anexo 44 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h (ponto 4).

Anexo 45 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 514 h (ponto 4).

Anexo 46 - Espectro de raios-X por energia dispersiva da amostra controle sem aditivos.

Anexo 47 - Espectro de raios-X por energia dispersiva da amostra controle com aditivos.

Anexo 48 - Espectro de raios-X por energia dispersiva da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h.

Anexo 49 - Espectro de raios-X por energia dispersiva da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h.

1 - Histórico

Este trabalho teve seu início em 1994 a partir do interesse de diversas empresas - principalmente do setor automobilístico - em resolver o problema do embranquecimento de pára-choques de veículos automotores. Com base nessa perspectiva foi montado um grupo de trabalho reunindo centros de pesquisa - CPqD Telebrás e Instituto de Química da Unicamp -, empresas do setor automobilístico - Mercedes Benz, General Motors, Fiat e Autolatina (hoje Volkswagen e Ford) -, empresas fabricantes de estabilizantes para polímeros - Hoeschst e Ciba-Geigy -, empresas fabricantes de "master batch" - Terplast/Terlon e Plásticos Branco - e OPP Petroquímica S.A. - empresa produtora do PP. O grupo de trabalho contou ainda com a participação da professora Maria Isabel Felisberti do Instituto de Química da Unicamp e do professor Marco-Aurelio De Paoli (coordenador do trabalho). O grupo desenvolveu toda a metodologia para o estudo do problema, tendo sido realizados ensaios nas diversas indústrias participantes do projeto. No entanto por uma decisão das empresas o trabalho foi interrompido ficando inúmeras análises sem uma interpretação. Haja vista que as últimas análises do trabalho foram realizadas em 1995 as amostras não mais refletem o estágio real de degradação para uma análise mais criteriosa por algumas técnicas que serão abordadas no decorrer dessa dissertação de Mestrado. Desta forma, o projeto tem como prerrogativa a análise dos resultados obtidos no Instituto de Química da Unicamp, CPqD Telebrás e empresas participantes, para que seja possível interpretar o fenômeno e delinear uma estratégia para conter o embranquecimento. Parte dos ensaios foram realizados por funcionários dos centros de pesquisa e empresas supra citadas, tendo sido feitos mais ensaios no decorrer do trabalho de Mestrado, bem como a interpretação dos resultados preexistentes.

2 - Introdução

2.1- Polipropileno (PP)

O polipropileno é um polímero amplamente utilizado na indústria em diversos campos. O PP é um *commodity* usado como plástico de engenharia (quando reforçado), embalagens flexíveis e "containers". Na indústria automobilística o PP é aplicado com e sem cargas de reforço na produção de baterias e pára-choques ¹.

O polipropileno isotático (PPi) é um sólido semicristalino com temperatura de fusão de 160-170 °C e densidade 0,92-0,94 g/cm³. A cristalinidade do PPi é proporcionada pelo grupamento metila de cada unidade monomérica, que permite a cristalização em forma de espiral com as moléculas adjacentes formando uma estrutura cristalina estável. Porém, com o impedimento estérico causado pelos grupos metila, a distância média entre as moléculas aumenta e sua densidade diminui, e como há um aumento da energia necessária para permitir a rotação ao longo da cadeia, a temperatura de fusão aumenta. A polimerização do propeno para obtenção do PP é realizada via iniciação catiônica à temperatura de 80 – 100 °C usando hidrocarbonetos clorados como solvente. O método principal de polimerização do PPi é com catalisador tipo Ziegler-Natta de halogenetos de titânio / tri-alkil alumínio. O propeno é inserido na cadeia polimérica com alta seletividade na configuração cabeça-cauda (figura 2).

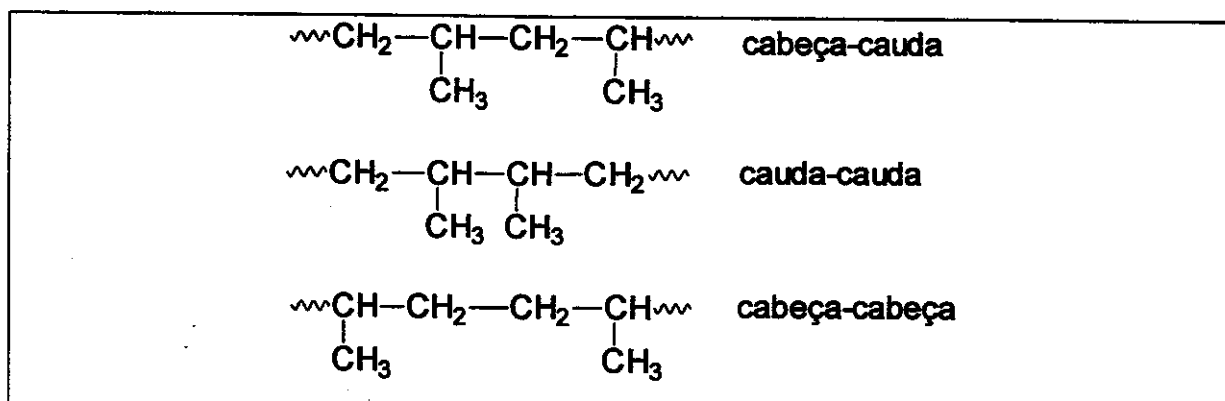


Figura 2: configurações cabeça-cabeça, cauda-cauda e cabeça-cauda do Polipropileno ².

A configuração cabeça-cauda é predominante na estrutura estereoregular da molécula de PPI, embora não seja condição suficiente para a estereoregularidade. Os arranjos cabeça-cabeça e cauda-cauda também podem ocorrer. Outra condição necessária é a orientação estérica dos grupos metila pendentes (ou demais grupos alquila) em relação à cadeia carbônica principal. Dependendo da orientação dos grupos metila pendentes na cadeia pode haver três formas diferentes de estereoregularidade, que classificam o polipropileno como isotático, sindiotático ou atático (figura 3). Na configuração isotática todos os grupos metila estão localizados em um lado do plano da cadeia principal. Na configuração sindiotática os grupos metila pendentes alternam acima e abaixo da cadeia principal e na configuração atática os grupos pendentes estão aleatoriamente dispostos acima e abaixo do plano. Na tabela 1 são apresentadas algumas propriedades do polipropileno isotático, sindiotático e atático².

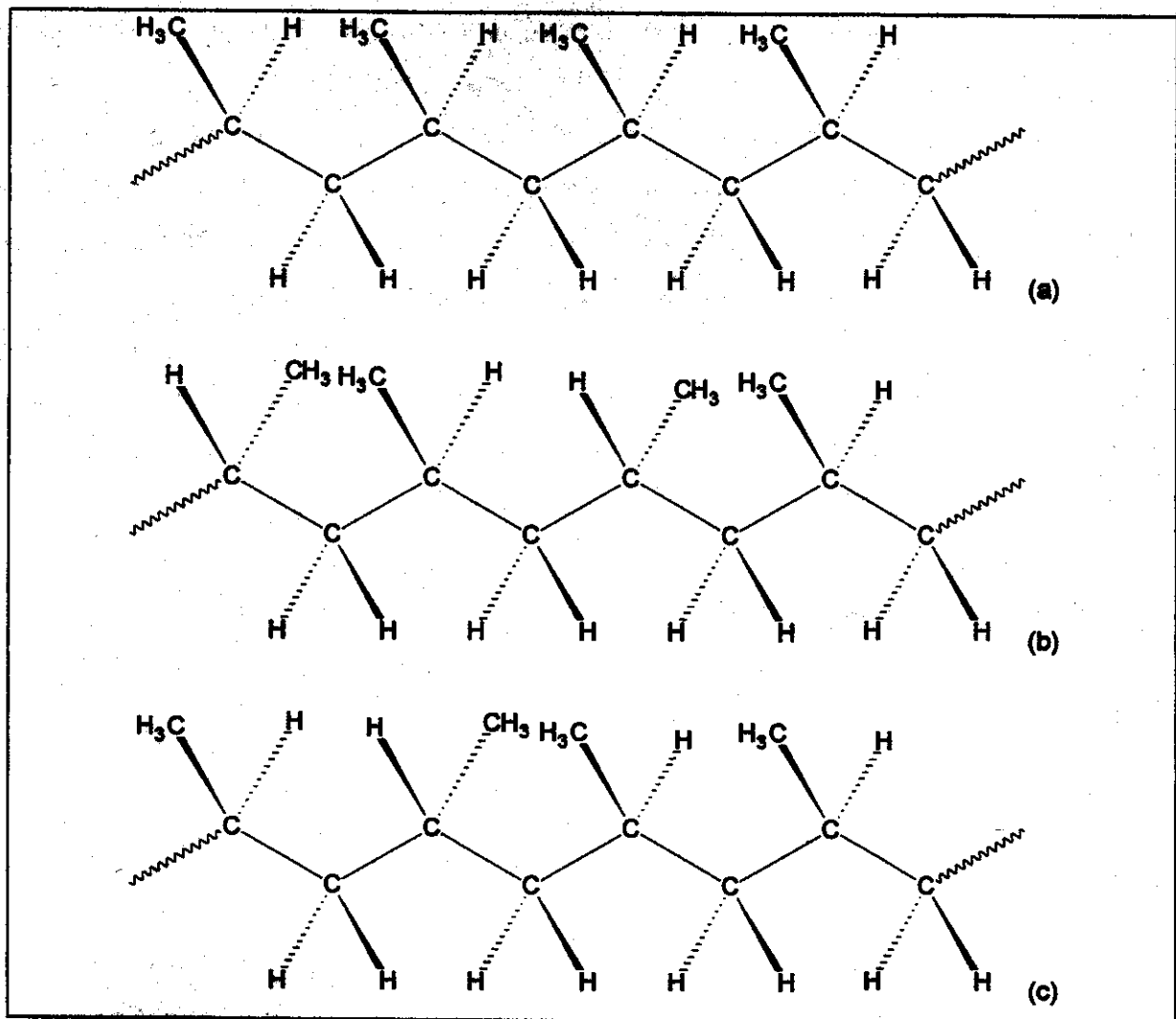


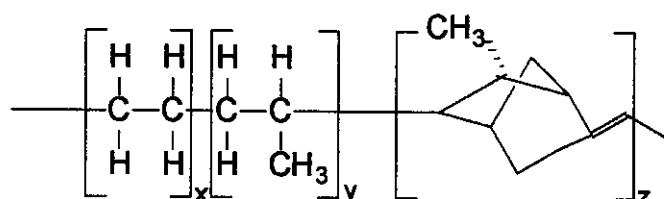
Figura 3: Estruturas das formas isotática (a), sindiotática (b) e atática (c) do polipropileno².

Tabela 1: Propriedades do PP isotático, sindiotático e atático ².

propriedade	isotático	sindiotático	atático
Temperatura de fusão	160-170	130-160	-
Densidade (g/cm ³)	0,92-0,94	0,89-0,91	0,85-0,90
Solubilidade em hidrocarbonetos a 20°C	Nenhuma	Média	Muito alta
Cristalinidade (%)	55-65%	50-75	0
Resistência à tração (kP/cm ²)	320-350	-	0

2.2- Elastômero Propileno-etileno-dieno (EPDM)

O elastômero termoplástico EPDM é obtido pela copolimerização de etileno e propileno na presença de 1 a 5 % de uma molécula insaturada do tipo dieno. O elastômero obtido é um copolímero de etileno, propileno e um monômero insaturado. Os monômeros insaturados geralmente usados na produção de EPDM são : hexadieno, dicloropentadieno e etilidenonorborno, dentre outros ^{3,4}.

Figura 4- Estrutura do EPDM contendo etilidenonorborno como monômero insaturado ⁵

O elastômero EPDM tem como característica a retomada de sua forma inicial após uma deformação mecânica ⁶. Por ser um composto insaturado o EPDM pode sofrer reticulação, iniciada pelo fornecimento de energia entre sítios reativos do elastômero como ligações duplas (na cadeia e pendentas) e abstração de hidrogênio ou halogênios ⁷. A reticulação diminui a quantidade de deformação permanente que continua mesmo após a força externa ser removida, aumentando a elasticidade e diminuindo a plasticidade do material ⁶. O EPDM não curado pode sofrer reticulação na superfície quando exposto à luz. Para uma alta concentração do monômero insaturado (diene) tem-se uma redução no tempo necessário para

que o processo seja observado⁸. O EPDM tem grande aplicação industrial e seu consumo por segmentos é apresentado nas figuras 5 e 6.⁹

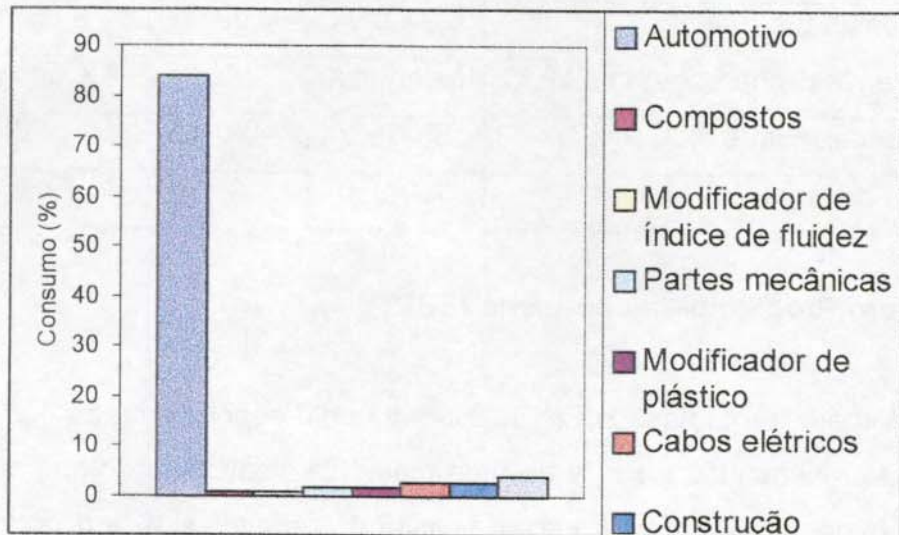


Figura 5 – Distribuição do consumo de EPDM no Brasil⁹

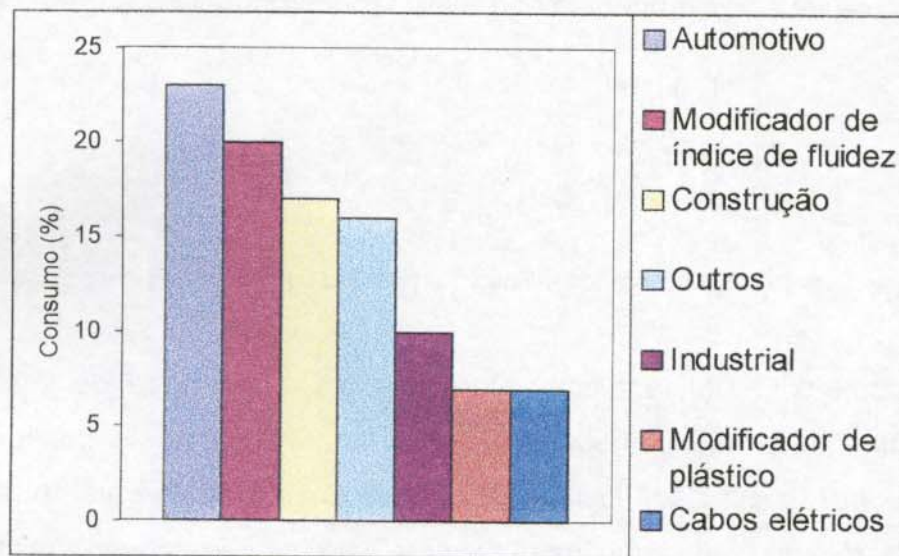


Figura 6 – Distribuição por segmentos do consumo de EPDM mundial⁹

Pelas figuras 5 e 6 podemos observar que o EPDM encontra aplicação principalmente no setor automobilístico tanto no mercado brasileiro como no mercado internacional⁹.

2.3 - Blendas de Polipropileno e EPDM

Dentre suas diversas aplicações o EPDM é empregado na modificação do PP. O 1,4 – Hexadieno (emprego limitado à Du-Pont) e o 5-etilideno-2-norbomeno (utilizado pela Japan Synthetic Rubber Co. LTD.) são os dois tipos de dieno mais utilizados na produção do EPDM. As propriedades dos diferentes tipos de compostos de PP/EPDM são determinadas principalmente pelos seguintes fatores¹⁰.

- ✓ Polipropileno utilizado (homopolímero ou copolímero).
- ✓ Teor de eteno no polipropileno copolímero e no EPDM.
- ✓ Massa molar ou viscosidade do PP e do EPDM.
- ✓ Distribuição de massa molar do PP e do EPDM.
- ✓ Grau de cristalinidade do EPDM.
- ✓ Sistemas de estabilização do PP.

Tabela 2- Principais blendas poliméricas fabricadas e/ou comercializadas no Brasil¹⁰

Tipo	Marca Registrada	Fabricante	Consumo em 1991 (toneladas)
PP/EPDM	Polyvance	PPH	5000
	Não possui	Polibrasil	
	Brancom	PL. Branco	
	Não possui	Terplast	
	Hostacom	Hoescht/Celanese	

As blendas de PP/EPDM tem sido desenvolvidas com o objetivo de conseguir produtos que combinem excelente resistência ao impacto com superior estabilidade dimensional e rigidez. Para isso também é comum o uso de cargas inorgânicas de reforço, como talco, caulim, carbonato de cálcio e negro de fumo^{5,10}. A incorporação do elastômero EPDM ao PP melhora suas propriedades mecânicas e a resistência ao impacto deste sistema está relacionada ao tamanho e a distribuição das partículas do elastômero disperso no PP¹¹. O aumento na

proporção do EPDM leva a uma diminuição no tamanho dos esferulitos do PPI, possivelmente devido a um aumento na densidade de nucleação ¹¹.

As maiores aplicações para o PP modificado com EPDM são na indústria automobilística - fabricação de pára-choques, painéis de instrumentos e ponteiras de pára-choques ¹¹.

2.4- Estabilidade de polímeros à degradação

O processamento de poliolefinas requer que este material esteja no estado fundido, facilitando assim o fluxo dentro. As temperaturas requeridas são suficientemente altas para causar quebras de cadeia no polímero, processo que é acelerado pela presença de oxigênio atmosférico. Depois do processamento a degradação térmica tem poucos problemas práticos pois as poliolefinas são empregadas na confecção de objetos usados a baixas temperaturas. Por esta razão, a estabilidade térmica é estudada com o material fundido.

2.4.1- Estabilidade térmica de poliolefinas fundidas

A estabilidade térmica é em geral dependente da força das ligações químicas na estrutura da cadeia polimérica. A força das ligações químicas, por sua vez, varia com a natureza dos átomos que compõem a estrutura e as forças intermoleculares que a ela estão associadas. A degradação polimérica ocorre por ruptura de ligações que produzem cadeias de menor massa molar ou reticulação. Outros fatores relacionados com as propriedades estruturais do polímero podem ser associados à estabilidade térmica, dentre eles: grau de cristalinidade, reticulação, ramificação, irregularidades na cadeia polimérica, massa molar e fatores não estruturais.

2.4.1.1 - Grau de cristalinidade

Polímeros com alto grau de cristalinidade tem pontos de ebulição relativamente altos. Quanto maior a cristalinidade do material maior o fornecimento de energia necessário para a fusão e, conseqüentemente, para a degradação. A fase amorfa necessita de um fornecimento de energia menor para a decomposição. Desta maneira, uma cristalinidade maior implica uma estabilidade térmica maior. A cristalinidade depende, entre outros fatores, da regularidade estrutural e da rigidez, natureza química e orientação da cadeia.

2.4.1.2 - Reticulação

A reticulação confere ao polímero uma flexibilidade menor (maior rigidez), resultando numa temperatura de amolecimento maior para poliolefinas reticuladas com conseqüente melhora da estabilidade térmica. O aumento da rigidez na estrutura é função da densidade de reticulação (número de reticulações por unidade de massa ou volume) e da natureza da reticulação. Reticulações curtas entre as cadeias tem maior rigidez quando comparadas às reticulações longas e portanto quanto maior a concentração de reticulações curtas maior a estabilidade térmica.

2.4.1.3 - Ramificação

O aumento da ramificação em poliolefinas provoca aumento da taxa de degradação térmica. Isto pode ser atribuído a fatores estéricos que tendem a enfraquecer as forças intra e intermoleculares. Além disso, a ramificação interfere no "empacotamento" durante a cristalização. Os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos terciários formados em conseqüência da ramificação possuem energia de ligação menor que os átomos de hidrogênio ligados a carbonos secundários ou primários e portanto reagem mais facilmente.

2.4.1.4 – Irregularidades na cadeia polimérica

As irregularidades estruturais em polímeros podem acarretar a formação de regiões com ligações fracas. Estas irregularidades são formadas durante a síntese do polímero e podem ser arranjos cabeça-cabeça (figura 2), ramificações, fragmentos do catalisador ou iniciador, traços de contaminantes ou insaturações na cadeia e/ou terminais.

2.4.1.5 – Massa Molar

A massa molar pode ou não influenciar a taxa de degradação térmica de polímeros dependendo do tipo de mecanismo de degradação envolvido. A degradação é dependente da massa molar quando a iniciação ocorre na extremidade da cadeia e o mecanismo envolve terminação bimolecular,. Se a iniciação for aleatória a degradação independe da massa molar.

2.4.1.6 - Fatores não estruturais

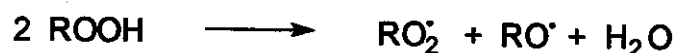
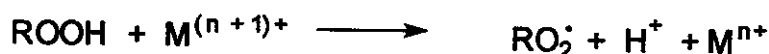
Impurezas, quantidades e formas da amostra (filme, pó ou grânulos) podem afetar a taxa de degradação. Barreiras térmicas (gradientes de temperatura), efeitos de transferência de calor e difusão de produtos voláteis são afetados pela quantidade e forma da amostra. A extensão da difusão é também fortemente influenciada pela morfologia da amostra ¹².

2.5 - Estabilidade Oxidativa

A oxidação é um dos principais fatores que leva a deterioração de poliolefinas. Este processo é facilitado a altas temperaturas. Ao contrário da degradação térmica, a oxidação ocorre principalmente no estado sólido quando o material sofre a ação do oxigênio. Por esta razão a estabilidade oxidativa é estudada com o material no estado sólido. ¹²

O coeficiente de difusão do oxigênio em polímeros diminui com o aumento do grau de cristalinidade e como conseqüência a região amorfa é mais suscetível ao ataque do oxigênio ¹²⁻¹⁶. Em alguns casos, a cristalinidade pode aumentar com o decorrer da degradação polimérica. Isto deve-se à “químio-cristalização”, que é a cristalização secundária durante a exposição à luz devido à aproximação de cadeias de diferentes domínios. Esse processo é facilitado devido à presença de grupos polares como carbonila (C=O), álcool (C—OH) e hidroperóxidos (C—O—O—H) formados no decorrer da degradação termo-oxidativa ^{13-15,17,18}. Estes grupos cristalizam provavelmente sobre cristais preexistentes ^{13,18}. Ensaio realizado por Baumhardt e De Paoli ¹⁹ mostram que tensões mecânicas também podem acelerar a fotodegradação de polímeros devido à redução na barreira de energia para a reação química ou uma menor taxa de recombinação dos radicais livres formados. As tensões localizadas têm efeito similar no PP isotático e portanto emaranhados e moléculas atadoras (“*tie molecules*”) seriam atacadas primeiro ¹⁹. Há evidências, em outros polímeros mais comuns, de que as dobras de cadeia das regiões cristalinas são sítios específicos para reações químicas, como por exemplo o polietileno que é atacado nas dobras de cadeia da região cristalina pelo ácido nítrico fumegante ¹².

Outro fator importante é a presença de metais ou sais metálicos que geralmente possuem alto poder catalítico em poliolefinas. Vários íons metálicos que possuem dois estados de oxidação com considerável potencial de oxidação entre si (cobalto, ferro e cobre) podem reagir com hidroperóxidos produzindo radicais peroxílicos e alcoxílicos, que propagam a oxidação segundo a reação ²⁰⁻²²



M = Metal

2.6 - Degradação de poliolefinas

2.6.1 - Polipropileno

O PP apresenta baixa resistência ao aquecimento e à radiação ultravioleta, sendo necessário o uso de estabilizantes. O tempo de vida longo do PP estabilizado pode ser correlacionado com o tempo de indução para o início da oxidação²³. A temperatura e o cisalhamento empregado no processamento de poliolefinas causam reações químicas no material e estas, mesmo num grau pequeno, têm enorme efeito nas propriedades físicas do polímero^{1,24}. A degradação pode começar pelo O₂, cisalhamento mecânico, calor, resíduos catalíticos ou combinação de fatores²⁵. O mecanismo da degradação ocorre segundo um mecanismo radicalar, conforme apresentado na figura 7^{12,20,26-28}.

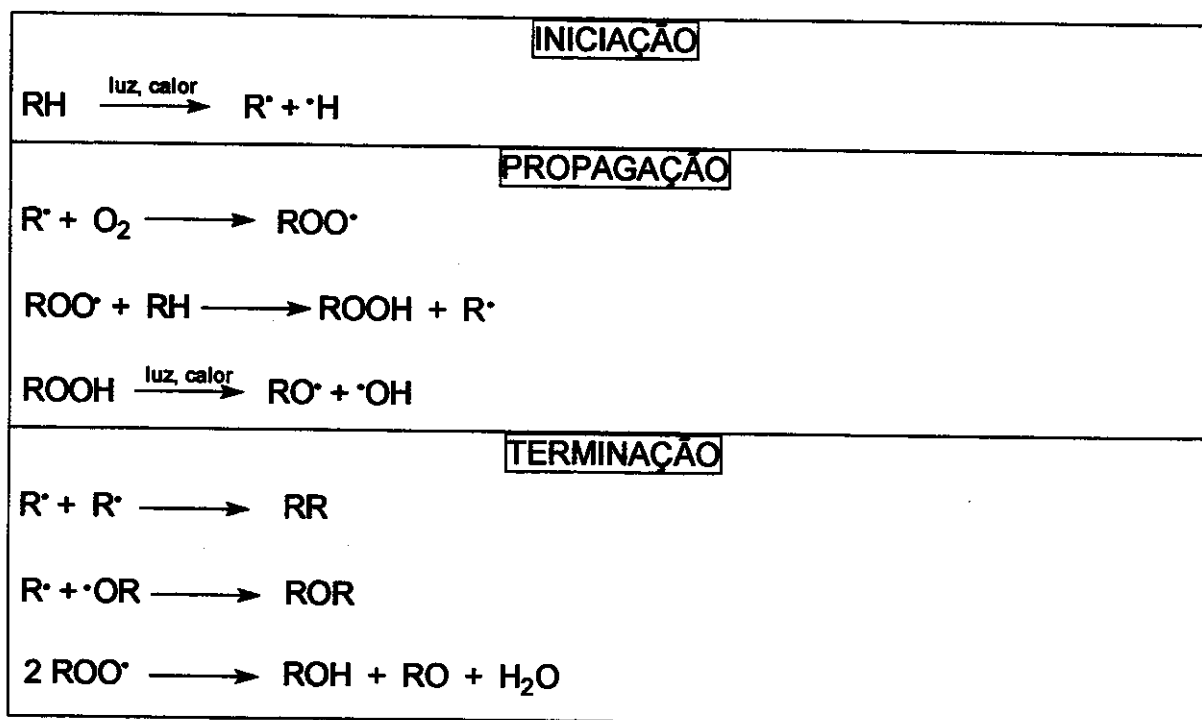


Figura 7- mecanismo da degradação termooxidativa de poliolefinas^{12,20,26-28}

A natureza química das inúmeras poliolefinas pode provocar diferenciação na quantidade de produtos e na cinética de degradação. As principais rotas para a oxidação de poliolefinas são representadas na figura 8.

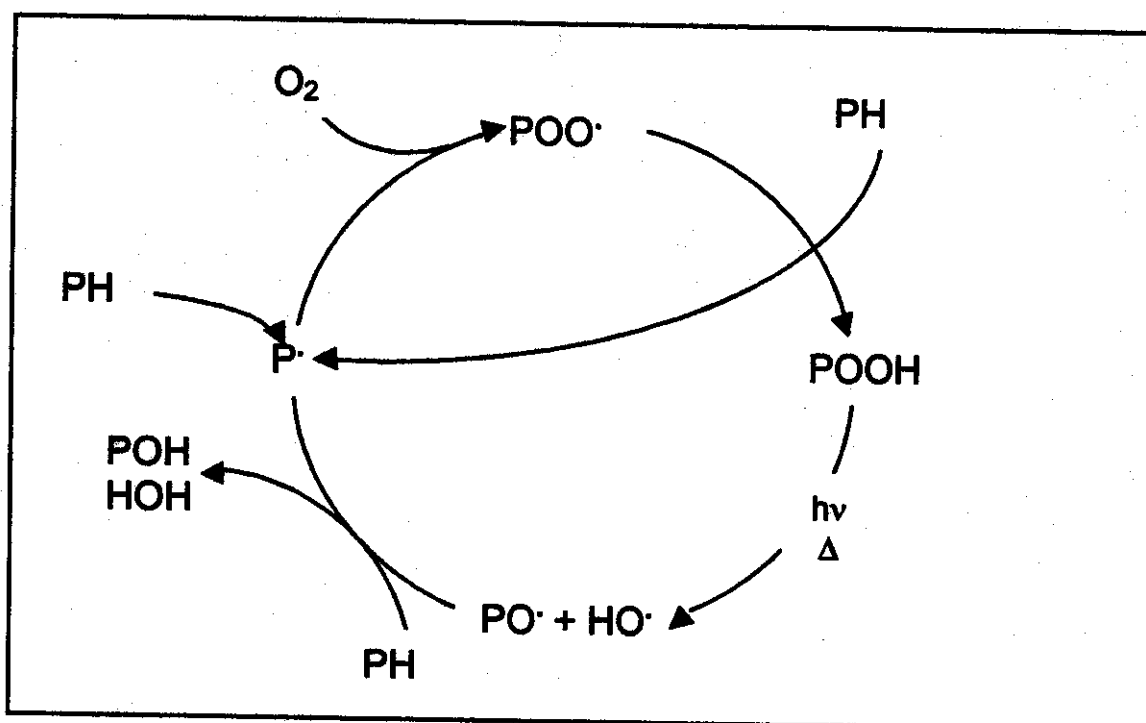


Figura 8 - Principais rotas para a oxidação de poliolefinas²⁵.
P: cadeia poliolefínica.

A representação geral para a degradação termo-oxidativa do PPI é mostrada na figura 9.

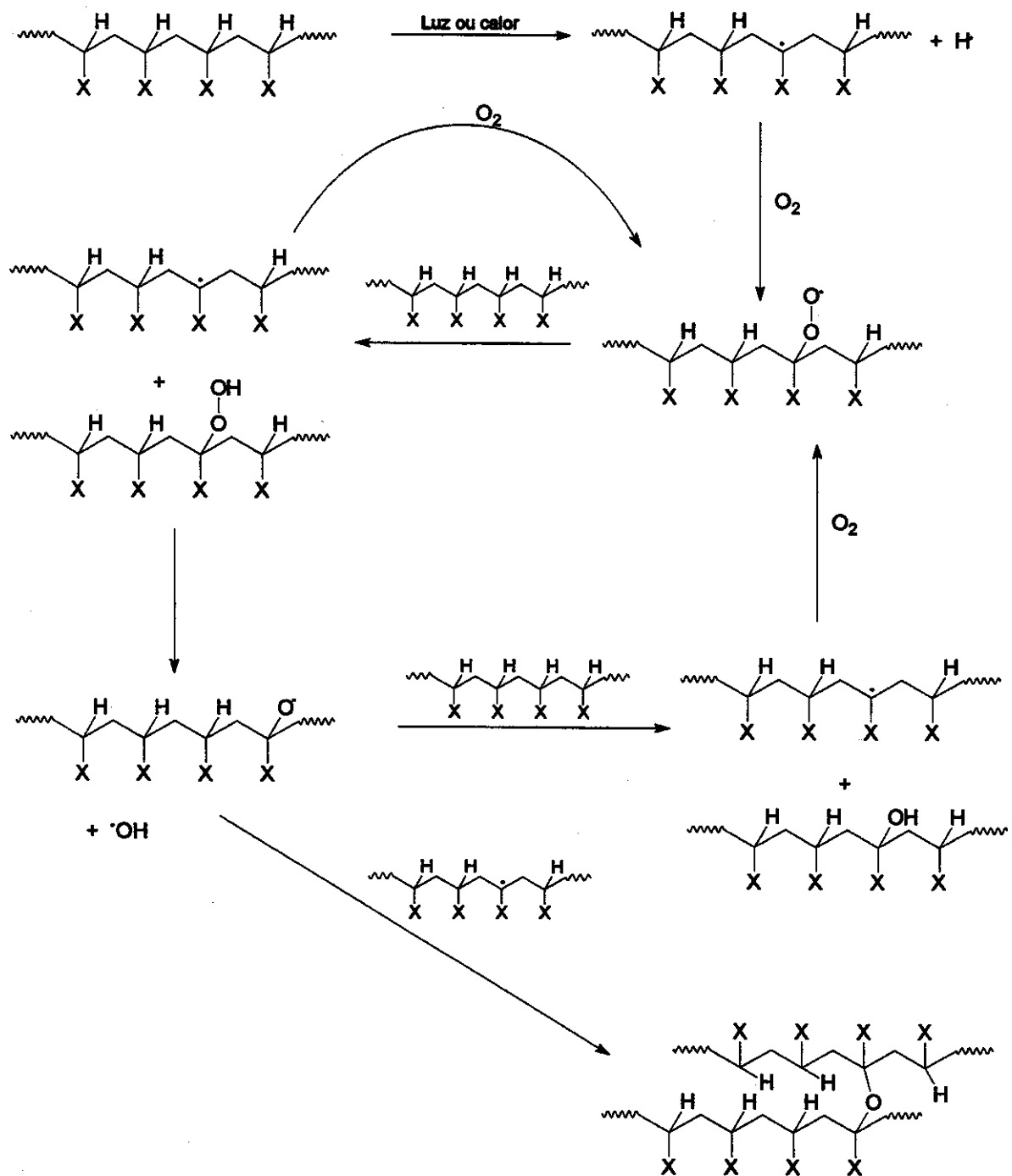
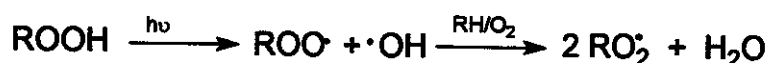


Figura 9- Mecanismo para a degradação termooxidativa do PPI (X = CH₃)^{25,27-29}

Conforme apresentado na figura 8 (rotas de degradação) os hidroperóxidos (—OOH) desempenham papel fundamental na fotodegradação de poliolefinas. Sob ação da luz ultravioleta é formado provavelmente o produto radicalar peroxílico (—OO·) livre primário, importante na oxidação de poliolefinas. Todavia, os

hidroperóxidos não são os únicos cromóforos contribuintes na indução de foto e termooxidação do PP ^{22,30}. O processo dominante de fotodegradação pela fotólise do hidroperóxido pode ser descrito pela reação ^{30,31}.

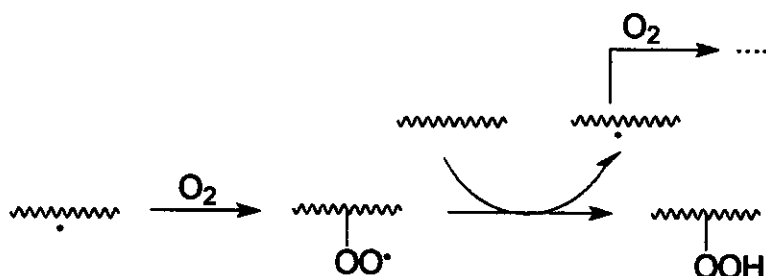


A degradação natural de polímeros apresenta maiores dificuldades de estudo devido a fatores externos como a exposição à luz solar, temperaturas do dia e da noite, variações das estações do ano, umidade e contaminação atmosférica por agentes altamente corrosivos. Todos estes fatores são importantes e difíceis de controlar ou de reproduzir em laboratório ³².

2.7 - Degradação do EPDM

Nas suas diversas aplicações o EPDM pode sofrer degradação por estar geralmente exposto à radiação solar. A reatividade do EPDM é dependente da concentração e do tipo de monômero insaturado usado na sua fabricação. Borrachas insaturadas naturais ou sintéticas degradam rápido sob radiação U.V. ocasionando grandes mudanças nas propriedades químicas e mecânicas do material ⁴. A taxa de degradação no EPDM é influenciada principalmente pela presença de ligações duplas na cadeia, carbonos terciários, grau de cristalinidade e impurezas. A absorção de radiação no EPDM é atribuída à presença de impurezas cromóforas, que podem ser provenientes da reação de polimerização ou produtos da degradação térmica gerados durante o processamento. Trabalhos envolvendo a degradação do EPDM mostram que a radiação U.V. na presença de ar induz a formação de hidroperóxidos que são posteriormente fotolizados com conseqüente formação de cetonas e quebras de cadeia na matriz ^{3,4}. Com o aumento dos produtos de degradação ocorre ainda a formação de ácidos carboxílicos. A produção inicial de hidroperóxidos é uma conseqüência da abstração de hidrogênio por radicais peroxílicos gerados pela reação do oxigênio molecular com macroradicaís alquílicos livres. Esta reação é menos provável no

caso de hidrocarbonetos puros e acontece mais rapidamente no caso de polímeros devido à presença de produtos secundários como resíduos de catalisadores, hidroperóxidos ou ligações duplas.



Devido à sua instabilidade térmica e fotoquímica, estes hidroperóxidos não se acumulam na matriz polimérica e são portanto decompostos em produtos mais estáveis como cetonas, ácidos carboxílicos e álcoois. Um estado estacionário na concentração de hidroperóxidos pode aparecer quando sua taxa de formação se torna igual a de sua decomposição. Desta forma, os hidroperóxidos são produtos chave na degradação da maioria dos polímeros e o estudo de sua decomposição é de grande interesse para o entendimento do mecanismo de degradação dos polímeros. No entanto, é muito difícil estudar a decomposição específica dos hidroperóxidos num polímero degradado pois a sua concentração estacionária é geralmente pequena em relação aos demais produtos da degradação³³.

A alta reatividade do EPDM tem sido atribuída à presença de dois mecanismos competitivos: abstração de hidrogênio da macromolécula e reações de adição envolvendo tanto as posições alílicas como as duplas ligações. O processo de iniciação da degradação no EPDM pode ser induzido pela hidroperoxidação nas posições alílicas às ligações duplas, mas a propagação do processo é mais dependente da taxa etileno/propileno da matriz³³. De Paoli e cols.^{3,4,34} fizeram a comparação da degradação de EPDM purificado com EPDM cru tendo ficado evidente que o processo de iniciação envolve impurezas e que o EPDM cru tem consumo de oxigênio maior na degradação⁴. Outros estudos usando espectroscopia de infravermelho mostraram que a produção de hidroperóxidos não apresenta período de indução ao passo que a formação de

carbonila apresenta. Isto mostra que os hidroperóxidos são formados prioritariamente aos produtos contendo carbonila. Durante a degradação o consumo de O_2 permanece constante enquanto a formação de carbonilas aumenta, indicando que os produtos contendo carbonila são gerados a partir de outros produtos contendo oxigênio formados anteriormente, provavelmente hidroperóxidos ^{34,35}.

No trabalho de Duek ³ foi proposto o mecanismo apresentado na figura 10 para a iniciação através da benzofenona, uma impureza conhecida e identificada no EPDM. Neste trabalho Duek ³ identificou como produtos de degradação ácidos carboxílicos, cetonas alifáticas, insaturações vinílicas, ésteres e peroxiésteres.

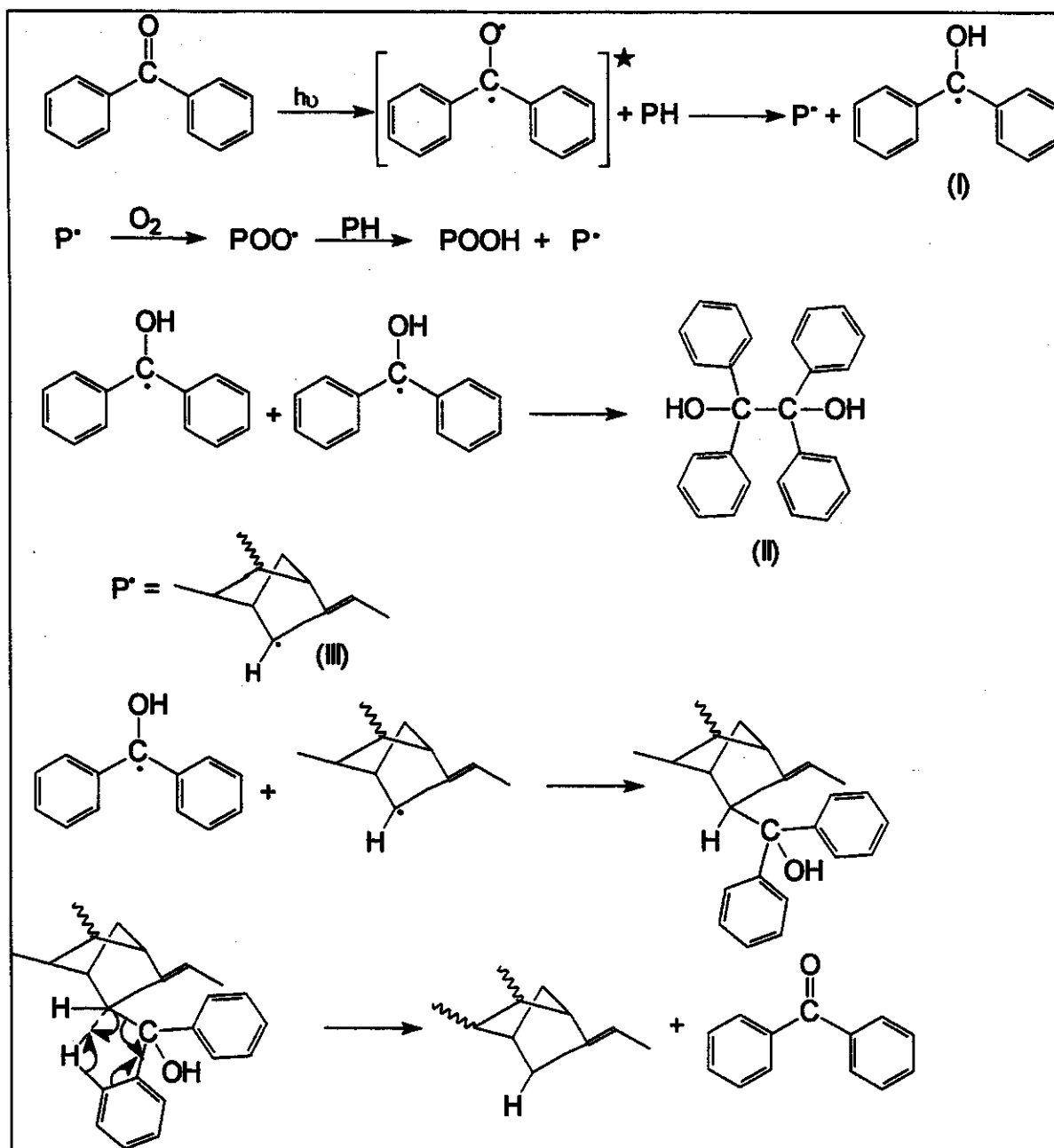


Figura 10 – Mecanismo proposto para a fotoiniciação e regeneração da benzofenona ³.

Baseado em trabalhos anteriores e no estudo da decomposição de um composto padrão contendo o grupo hidropéroxido (—OOH) Teissedre ³³ sugeriu o mecanismo apresentado na figura 11 para a degradação do EPDM contendo etilidenonorborneno como monômero insaturado.

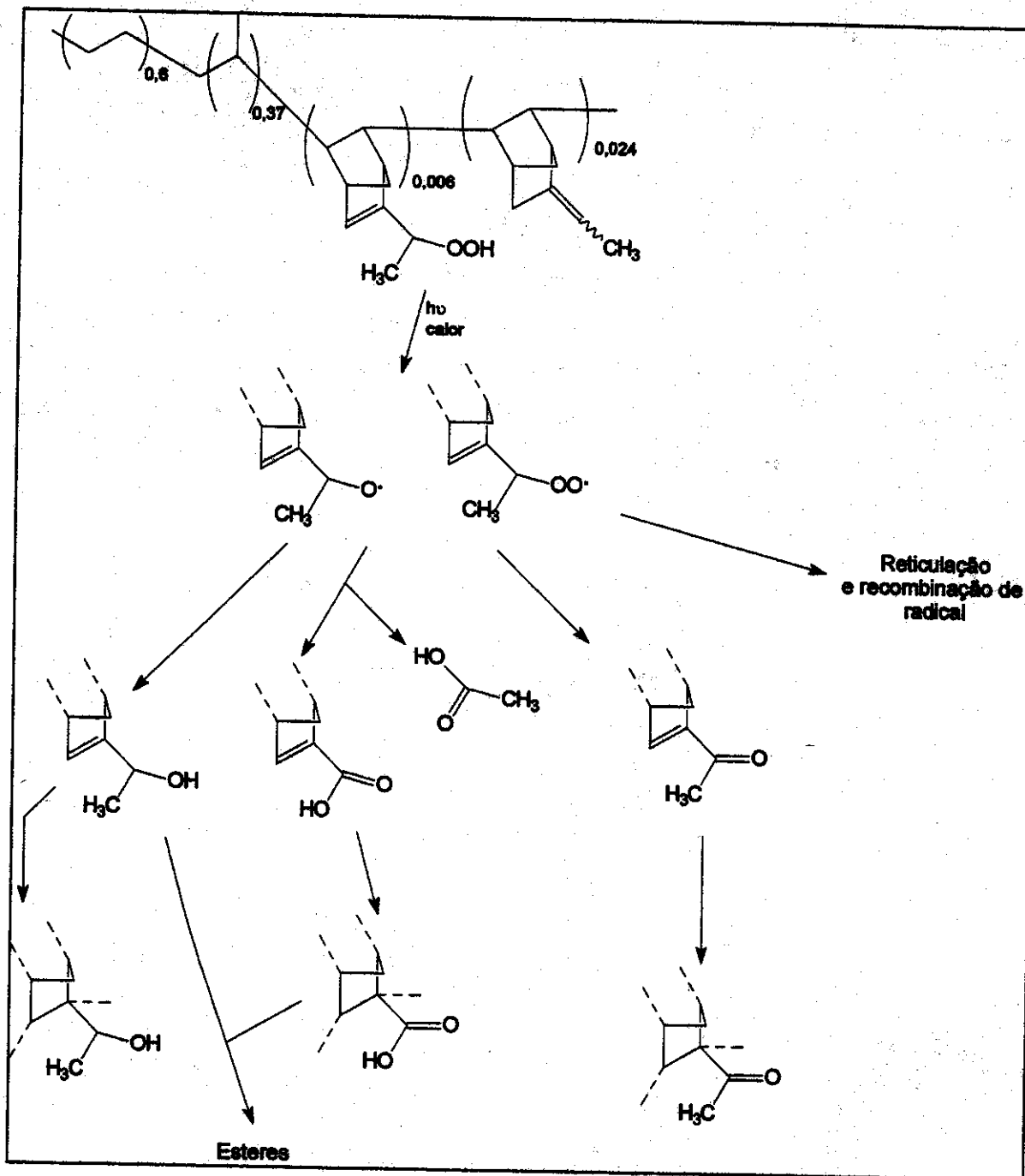


Figura 11 - Mecanismo da degradação do copolímero de etileno, propileno e 5-etilideno-2 norborneno apresentado por Teissedre. Mecanismo proposto a partir da decomposição de hidroperóxidos³³

2.8 - Pigmentos

2.8.1 - Negro de Fumo

O negro-de-fumo (NF) é obtido pela combustão incompleta de inúmeras substâncias orgânicas, geralmente gás e óleo. Os vários tipos de NF dependem do processo de obtenção e todos diferem no tamanho de partícula. O NF é considerado um material policristalino e sua interação na matriz polimérica depende muito dos grupos de superfície. Estes grupos podem ser quinonas, fenóis, lactonas, dentre outros. A estrutura típica do NF é apresentada na figura 12

36

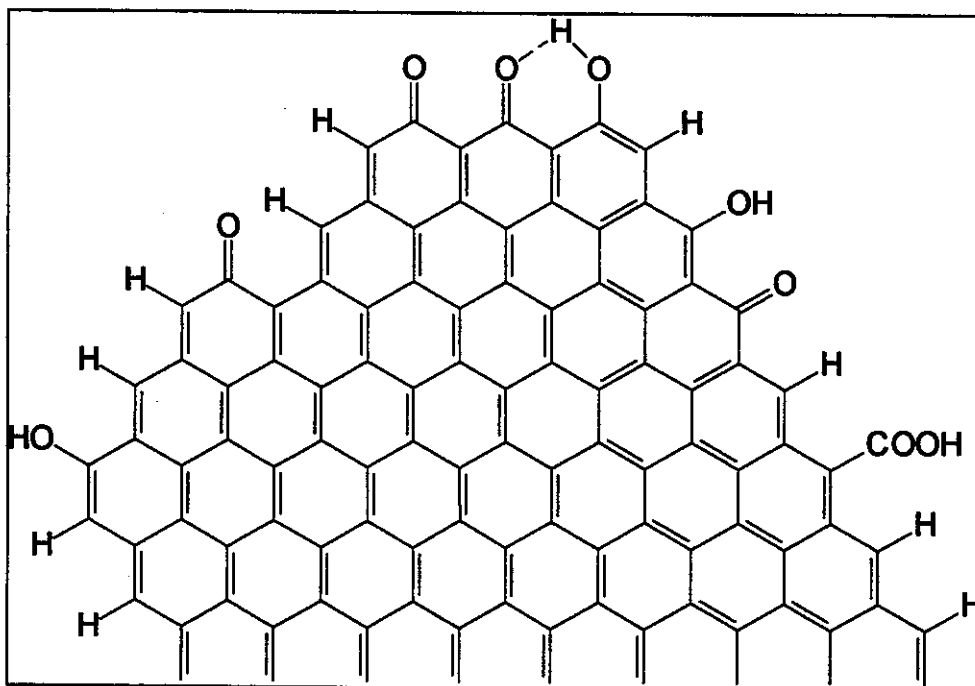
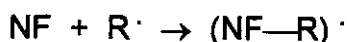


Figura 12 - Estrutura do negro-de-fumo ³⁶.

O NF é conhecido por seu efeito termo e foto protetor em borrachas e termoplásticos e sua eficiência aumenta com a concentração e diminuição do tamanho das partículas. Sua ação é multifuncional, destacando-se:

- ✓ Agir como absorver de luz entre ultravioleta e visível
- ✓ Captura de espécies em estados excitados

A alta acidez e/ou basicidade do NF faz com que este esteja apto a reagir ou adsorver fisicamente outros estabilizantes no polímero. Esse efeito pode produzir interações sinérgicas (aumento do efeito estabilizante em relação aos compostos separados) ou antagônicas na estabilização do polímero. Além da absorção de luz, o efeito estabilizante do NF está relacionado com sua interação com radicais formados na oxidação³⁶. Foi sugerido por Nunes e col.¹⁴ que na degradação de polietileno de baixa densidade (LDPE) e PP este efeito está relacionado com a estabilidade relativa dos complexos radicalares NF/LDPE (complexo entre negro-de-fumo e LDPE) e NF/PP (complexo entre negro-de-fumo e PP). O NF interage com radicais livres da seguinte forma:



Neste mesmo trabalho Nunes e col.¹⁴ sugeriram que o complexo (NF-R)[·] é efetivo quando o mesmo apresenta estabilidade suficiente para inibir o processo oxidativo de degradação. Para o LDPE o complexo (NF-LDPE)[·] é mais estável que o radical proveniente do LDPE e portanto estável o suficiente para inibir o processo oxidativo. No PP o complexo (NF-PP)[·] é menos estável que o radical proveniente do PP e dessa forma não se observa a formação do complexo. Por isso o macroradical de PP permanece suscetível a degradação oxidativa e neste caso ocorre a termooxidação, comprovada pelos baixos valores para o tempo de indução oxidativa. Para o PP o desempenho do NF tratado com H₂O₂ e ácido nítrico foi inferior ao do NF comercial não tratado, não sendo indicado como aditivo em processos termooxidativos. Para o LDPE, o NF tratado com H₂O₂ e ácido nítrico auxilia os antioxidantes na estabilização perante processos termooxidativos¹⁴.

2.8.2 - Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor que se apresenta na natureza nas formas cristalinas rutilo, anatase e broquite (pouca ocorrência). Tanto a forma

anatase como a rutilo são estruturas cristalinas tetragonais, sendo a anatase octaédrica e a rutilo prismática (figura 13) ³⁶.

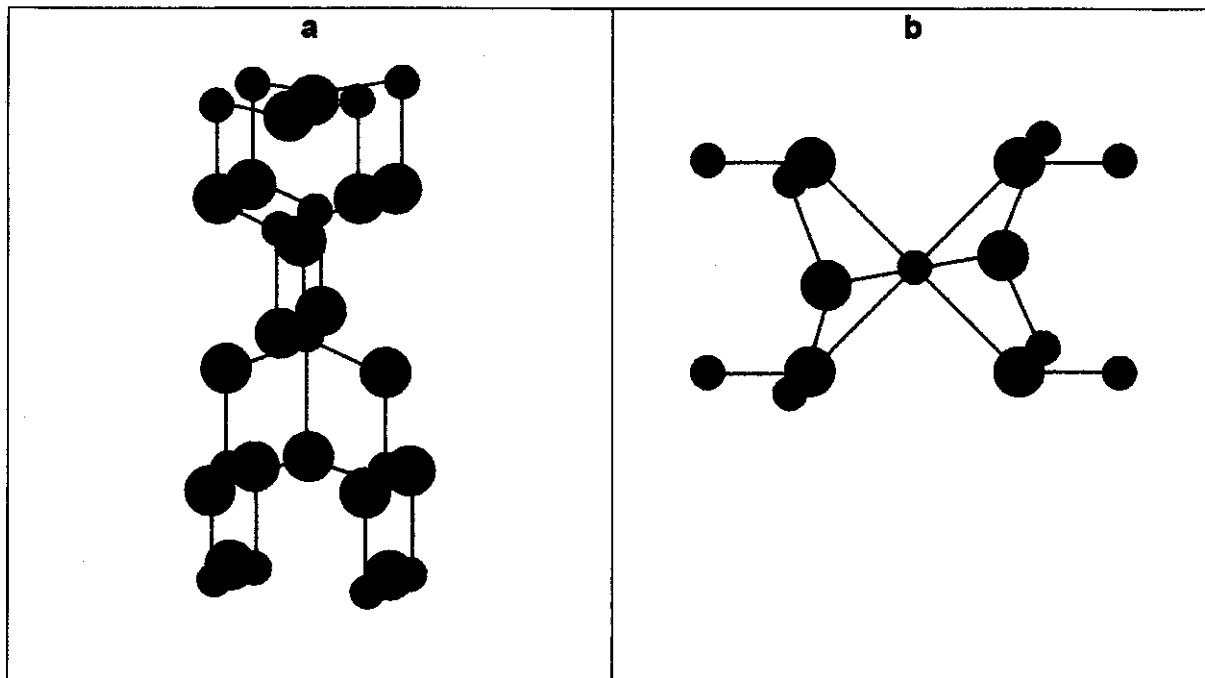


Figura 13 - Estrutura cristalina do TiO_2 – a) anatase e b) rutilo ³⁷.

2.8.2.1 - Efeito do TiO_2 na oxidação de polímeros

O TiO_2 é um pigmento fotoativo que pode promover fotodegradação ou agir como absorvedor de radiação U.V., dependendo de sua concentração e da estrutura cristalina: rutilo é relativamente inativo enquanto a anatase é fotoativa e promove a degradação especialmente na superfície, que pode depois ser removida num fenômeno chamado “*bleaching*” (branqueamento, descolorimento) ³⁷.

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de “band-gap” (figura 14). A absorção de fótons com energia igual ou superior à do *band-gap* provoca a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) com a geração de um buraco (h^+) na BV. Estes buracos mostram potenciais bastante positivos (2 – 3,5 eV medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH) e podem promover a oxidação

do PP, como ilustrado na figura 14 ^{36,37}. A forma anatase tem uma estrutura mais aberta do que a rutilo e espera-se que esta seja mais fotoativa, uma vez que a penetração da luz no rutilo vai ser sensível à direção do eixo cristalino. A banda de condução no rutilo é 0,2 eV menor do que para a anatase (o band-gap do rutilo é 3,1 eV e da anatase é 3,3 eV), indicando maior interação dos elétrons com a estrutura, correspondendo a menor mobilidade e menor estado de polarização. Geralmente a mobilidade de portadores de cargas negativas na anatase é duas ordens de grandeza maior que no rutilo ³⁶. Outra diferença entre anatase e rutilo detectada por FTIR é a existência de grupos hidroxila em ambientes diferentes. No rutilo as hidroxilas interagem por ligações de hidrogênio e isto pode ser uma razão para sua menor atividade. Encontra-se na literatura uma relação linear entre a quantidade de O₂ absorvido e o número de hidroxilas de superfície (quando o número de hidroxilas de superfície diminui a adsorção de oxigênio diminui) ³⁶. Quando a ação do TiO₂ é combinada com a ação de estabilizantes em sistemas poliméricos pode-se observar tanto interações sinérgicas como antagônicas. Durante a fotooxidação o pigmento rutilo apresenta sinergia na estabilização de polímeros com antioxidantes fenólicos e estabilizantes do tipo aminas estericamente impedidas (HALS), ao passo que com anatase é observada forte oxidação autocatalítica. Quando têm-se polímeros com combinação antioxidante/estabilizante em sua formulação, a estabilização não é afetada significativamente pelo rutilo. Porém este sistema mostra efeito contrário na presença de anatase ^{36,38}.

A razão para a inatividade relativa do rutilo na oxidação de compostos não é totalmente conhecida, embora a baixa capacidade de adsorção de O₂ em sua superfície seja apontada como um dos principais fatores ^{39,40}.

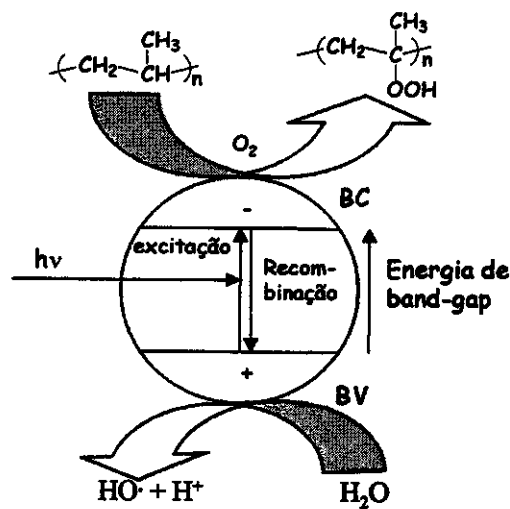
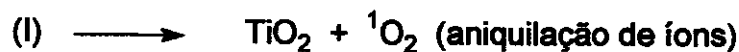
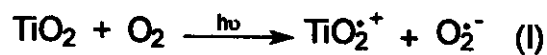


Figura 14 - Representação de um semicondutor nanocristalino. Esquema do processo fotocatalítico da degradação de PP na superfície do semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução^{39,40}.

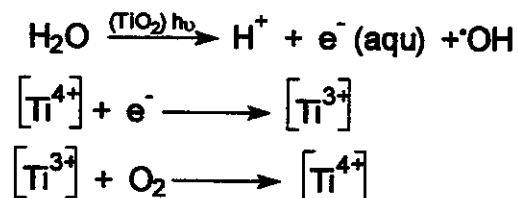
Apesar do TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoreativo, a recombinação elétron/vacância é apontada como principal limitante para o rendimento total do processo de oxidação^{39,41}.

Existem três mecanismos para a oxidação fotosensibilizada pelo TiO_2 .

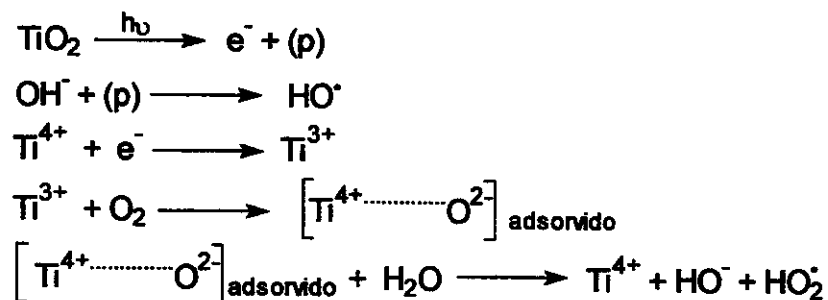
1 – A formação de um ânion radical oxigênio por transferência de elétrons do TiO_2 fotoexcitado para o oxigênio molecular. Uma mudança recente neste mecanismo envolve o processo de aniquilação de íons para formar oxigênio singlete que então ataca qualquer insaturação no polímero³⁶.



2 – Formação de radicais hidroxílicos reativos por transferência de elétrons da água catalisada por TiO_2 fotoexcitado. Os íons Ti^{3+} são reoxidados a Ti^{4+} e o ciclo reinicia ³⁶.



3 – A irradiação de TiO_2 gera um par elétron/buraco que podem reagir com grupos hidroxila de superfície para formar radicais hidroxílicos. Ocorre também a formação de ânions oxigênio que ficam adsorvidos na superfície da partícula do pigmento. Esses produzem radicais peridroxílicos ($\text{HO}_2\cdot$) ativos ³⁶.



Allen e col. ³⁶ detectaram que, mesmo as partículas de TiO_2 recobertas com alumina tem efeito fotosensibilizador na degradação de LDPE e este efeito aumenta com o aumento da temperatura de 50 para 90 °C. O efeito fotosensibilizador é maior para os pigmentos sem cobertura (especialmente anatase) seguidos pela forma cristalina rutilo com pouca cobertura e então rutilo altamente recobertos ³⁶.

2.8.2.2 - Chalking

Tendo em vista o efeito fotocatalítico do TiO_2 na oxidação de polímeros e que a fotocatalise ocorre na superfície do material, a degradação causa erosão gradual da matriz polimérica deixando a partícula do pigmento exposta, num fenômeno chamado de chalking. Este fenômeno causa o embranquecimento da superfície do material e pode ser detectado por microscopia eletrônica de varredura ¹².

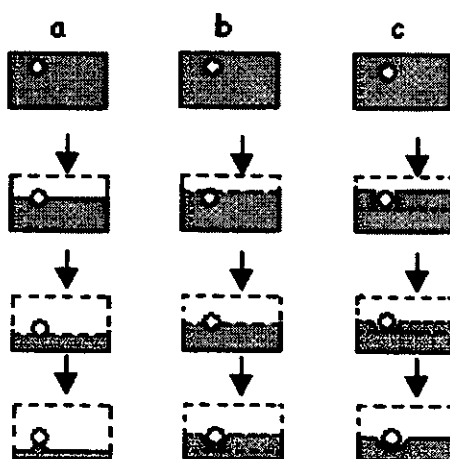


Figura 15 - Representação esquemática do processo de degradação durante o envelhecimento de resinas pigmentadas com TiO_2 : a) pigmento de rutílo estabilizado em resina de baixa estabilidade à luz, b) pigmento de rutílo estabilizado em resina de alta estabilidade à luz e c) pigmento de rutílo não estabilizado ou anatase em resina de alta estabilidade à luz ¹².

2.8.2.3 - Cobertura das partículas de TiO_2 (Barreira física)

Para minimizar o efeito fotocatalítico do TiO_2 é comum o uso de uma cobertura física visando a introdução de uma barreira entre o polímero e a superfície do pigmento, dificultando portanto a interação dos pares elétron/buraco fotogerados com o oxigênio, a matriz polimérica e água adsorvida ^{42,43}. A superfície do TiO_2 é recoberta de grupos hidroxila de caráter anfotérico formados pela adsorção de água. Estes grupos são mais ácidos na superfície da anatase e estão ligados menos efetivamente do que no rutílo. Os portadores de carga de

superfície (e^-/h^+) reagem portanto mais lentamente com os grupos hidroxila no caso do rutilo³⁷.

2.9 - Objetivos

Investigar as causas e o mecanismo do embranquecimento de peças injetadas de polipropileno isotático contendo dióxido de titânio como pigmento. Este projeto teve como finalidade explicar o fenômeno para que seja possível delinear uma estratégia para contê-lo. Este é um problema industrial comum que ocorre com pára-choques de veículos automotores e causa enorme prejuízo visual das peças.

3 - Metodologia e Parte Experimental

3.1- Formulação, preparação e envelhecimento das amostras

Esta etapa foi desenvolvida antes do início do trabalho de Mestrado por funcionários das empresas participantes. Estas amostras faziam parte de um projeto da ABPol coordenado pelo professor Marco-Aurelio De Paoli que visava o estudo das causas do embranquecimento de pára-choques de polipropileno injetado.

3.1.1- Formulação - etapa realizada pela Plásticos Branco Ltda.

Para a obtenção dos corpos de prova a serem utilizados nos testes de degradação foi preparado inicialmente um "master batch" contendo a seguinte composição :

Polipropileno Polyvance C-243	82,80 % (OPP Petroquímica)
TiO ₂ RK-B2	10,70 % (Bayer do Brasil S.A)
Negro de fumo Black Pearl 70	6,00 % (Plásticos Branco)
Estearato de cálcio	0,40 % (Plásticos Branco)
Irganox B225	0,10 % (Ciba-Geigy do Brasil)

O polipropileno polyvance C-243 utilizado é uma blenda de reator entre o polipropileno e o elastômero EPDM. Temos portanto um copolímero de propileno-etileno-dieno, sendo que o propileno é o constituinte em maior proporção.

3.1.2- Processamento e injeção dos corpos de prova - etapa realizada pela Ciba-Geigy e Plásticos Branco Ltda..

O "master batch" foi processado na forma de espaguete em uma extrusora (L/D = 30) acoplada a um reômetro de torque Haake. Este procedimento foi feito no laboratório da Divisão de Aditivos da Ciba-Geigy do Brasil. O "master batch" foi

então misturado na proporção de 5% com resina virgem e os seguintes aditivos: Irganox B-225 a 0,1% e Tinuvin 791 a 0,4%.

O Irganox B-225 é constituído de Irgafos 168 e Irganox 1010 na proporção 2:1 e o Tinuvin 791 é uma mistura de Tinuvin 770 e Chimassorb 944 na proporção 1:1.

A partir desta mistura foram preparados "pellets" em extrusora monorosca dotada de calha de resfriamento e picotador. Este procedimento foi feito na **Plásticos Branco Ltda.** Após esta etapa foram injetados corpos de prova e placas segundo o desenho anexo (anexo 1) e segundo a norma ASTM D 1898 – 68 para os ensaios de envelhecimento. Foram injetados corpos de prova e placas com e sem os estabilizantes supra citados.

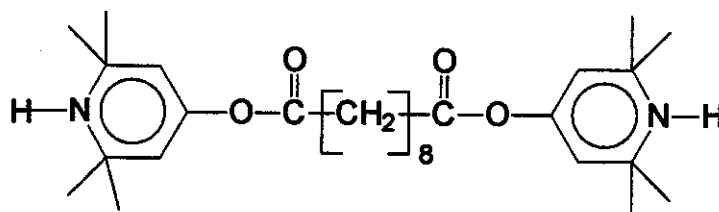
Os corpos de prova contendo estabilizantes foram definidos como aditivados e os sem estabilizantes de não aditivados. No entanto todos os corpos de prova continham TiO_2 e negro de fumo.

3.1.3- Molde do Corpo de prova – projetado pela OPP Petroquímica

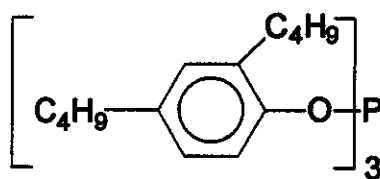
O molde usado para a injeção dos corpos de prova foi desenvolvido para simular todos os possíveis defeitos do processo de injeção de uma peça comercial. Este molde está apresentado no anexo 1.

3.1.4- Estabilizantes utilizados

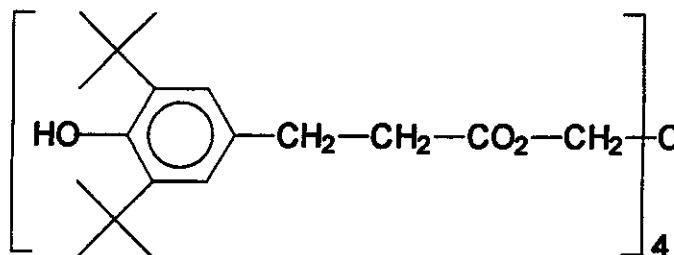
A estrutura química dos estabilizantes fornecidos pela **Ciba-Geigy** e utilizados nas amostras estão apresentadas a seguir:



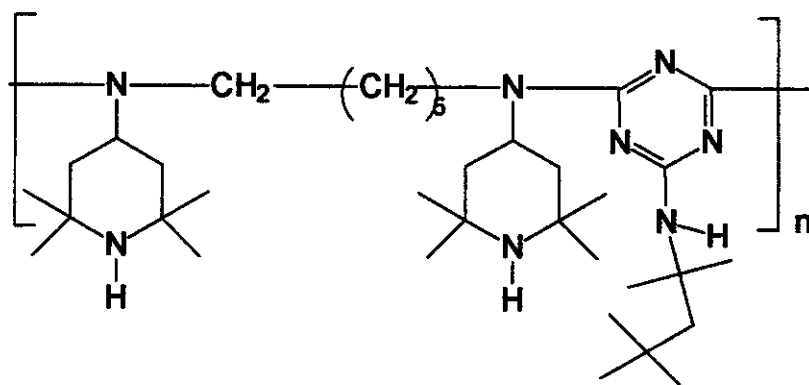
Estrutura do Tinuvin 770 ⁴⁴.



Estrutura do Irgafos 168 ⁴⁵.



Estrutura do Irganox 1010 ⁴⁵.



Estrutura do Chimassorb 944 ⁴⁴.

3.1.5- Envelhecimento (degradação)

3.1.5.1- Envelhecimento artificial – etapa realizada pela Ciba-Geigy do Brasil.

Foi feito o envelhecimento simultâneo de 5 amostras de cada conjunto em Weatherometer, perfazendo um total de 20 amostras por um tempo máximo de 3008 h e com inspeção diária, para que fossem retiradas amostras para análise quando estas começassem a embranquecer. O Weatherometer é um aparelho usado para testes de envelhecimento acelerado que usa uma lâmpada emissora de radiação

ultravioleta. Foi utilizado o aparelho Weatherometer Atlas Won modelo CI65A equipado com uma lâmpada de Xenônio de 6500 W.

O envelhecimento de todas as amostras foi feito simultaneamente em dois ciclos:

Primeiro ciclo - 102 min

Irradiância de 0,35 W/m² a 340 nm

Temperatura do painel: 63 ± 3 ° C

Umidade relativa: 60 ± 5 %

Segundo ciclo - 18 min

Irradiância de 0,35 W/m² a 340 nm

Temperatura do painel: 63 ± 3 ° C

Borrifo de água para simulação de chuva: Umidade de 100 %

Foram retiradas amostras para análise depois de 413, 514 e 3008 h de exposição.

3.1.5.2- Envelhecimento Natural – etapa realizada pela Fundação CPqD

Este envelhecimento foi feito por exposição ao ambiente, seguindo o mesmo padrão com retirada das amostras para testes quando estas começassem a sofrer processo de embranquecimento. Este procedimento visa o teste das amostras nas condições reais de uso, com intervalos de dia e noite, chuva e sol. Os ensaios foram realizados na Cidade de Campinas com exposição num ângulo de 0 °. A cidade de Campinas tem as seguintes coordenadas geográficas:

Latitude: 22° 50' S

Longitude: 47° 05' O

Foram retiradas amostras nos tempos de 3192, 4320 e 6192 h. Estas amostras foram submetidas as seguintes quantidades de energia total e UV-B conforme medido na estação da Fundação CPqD.

Tabela 3 – Dose de radiação a que as amostras envelhecidas naturalmente foram submetidas.

Tempo de exposição (h)	Energia radiante total recebida (Kcal/cm²)	Energia radiante UV-B recebida (Kcal/cm²)
3192 ± 0,1	51,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1
4320 ± 0,1	73,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1
6192 ± 0,1	104,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1

3.2 - Análises e caracterizações – etapas realizadas no trabalho de Mestrado

A caracterização através de observação visual e espectroscopia de infravermelho foram realizadas quando da realização dos ensaios de envelhecimento. Posteriormente, durante o trabalho de Mestrado, as amostras foram caracterizadas através da variação total de cor (espectroscopia colorimétrica), fluorescência e microfluorescência de raios-X, microscopia óptica e eletrônica de varredura e reflectância total de luz .

3.2.1- Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa

Obtiveram-se espectros das amostras envelhecidas em Weatherometer por 413, 514 e 3008 h de exposição e das amostras envelhecidas naturalmente nos tempos de 3192, 4320 e 6192 h de exposição. Foi usado o aparelho Perkin Elmer 1600 com transformada de Fourier.

3.2.2- Fluorescência e reflectância de raios-X – Instituto de Química da Unicamp.

Foi utilizado o aparelho Spectrace 5000 para análise de fluorescência de raios-X com as seguintes condições de análise:

Voltagem do tubo: 15KV

Corrente do tubo: 0,03 mA

Atmosfera: Vácuo

Tempo de análise: 100 segundos

Estas análises foram feitas diretamente nos corpos de prova envelhecidos.

Para a análise de difração de raios-X usou-se o aparelho Shimadzu XRD-6000 com as seguintes condições:

Tubo de raios-X: Cu (1,54060 Å)

Voltagem: 40,0 KV

Corrente: 30,0 mA

Tempo de contagem: 0,60 s

As análises de difração de raios-X foram feitas no TiO₂ usado na formulação para determinar a sua composição.

3.2.3- Microfluorescência de raios-X – Laboratório Nacional de Luz Sincrotron Campinas- SP.

Foi feito o mapeamento de titânio ao longo da seção de corte das amostras de PPI contendo o pigmento TiO₂ como aditivo. Este mapeamento foi realizado em amostras de 1cm² retiradas do ponto 5 do corpo de prova (anexo 2). Foram analisadas as amostras com e sem aditivos envelhecidas em Weatherometer por 514

e 3008 h e as amostras controle não envelhecidas. As análises foram realizadas usando-se um feixe de luz Sincrotron de 20 μm e fazendo-se a contagem da fluorescência $K\alpha$ do titânio por 120 s usando um detetor de estado sólido de Si(Li) com resolução de 165 eV para a linha $K\alpha$ do Mn. A varredura do feixe foi feita sempre a partir da face não exposta à luz e foi finalizada na face exposta à luz. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron Campinas-SP em aparelhagem com as seguintes características:

Instrumentação para geração do microfeixe de fótons: Capilar cônico de 75 μm de diâmetro de entrada, 13 μm de saída e 25 cm de comprimento.

Posicionamento das amostras: Posicionador x,y,z com precisão de 1,25 μm por passo.

Localização da posição das amostras: Microscópio óptico com objetiva de 10 vezes, aumento (*zoom*) motorizado e distância de trabalho de 33 mm.

Os resultados obtidos foram normalizados em função da energia do feixe monitorada durante a realização das medidas, uma vez que a fluorescência é diretamente influenciada por essa grandeza. A descrição completa e esquema da aparelhagem usada nos testes pode ser obtida no trabalho de Perez e col.⁴⁶.

3.2.4- Variação total de cor – Instituto de Química da Unicamp

Para estas medidas foi usado o aparelho espectrofotômetro ACS com sistema CIE-LAB e iluminante D65 (com ângulo de incidência de 10 graus) com elemento especular incluso. As amostras envelhecidas foram avaliadas quanto ao embranquecimento em relação aos padrões não expostos à luz com e sem aditivos. Estas medidas são padrão para determinação visual da aparência de polímeros e simulam o ângulo de incidência no olho humano. Estes testes podem ser usados como padrão para verificar o efeito visual da peça sendo medida.

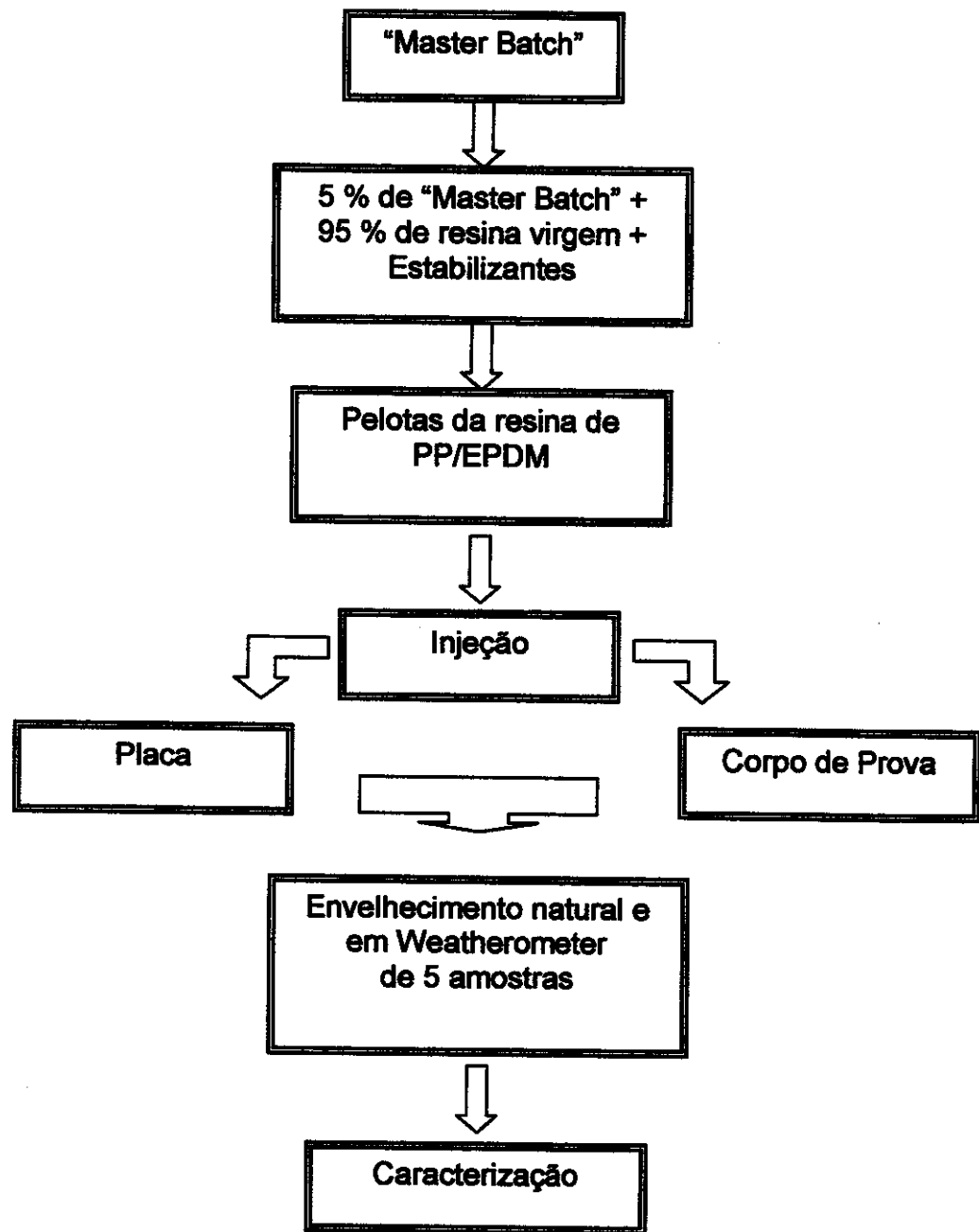
3.2.5- Espalhamento de luz – Instituto de Física da Unicamp

As medidas foram realizadas no aparelho Lambda-9 dotado de esfera integradora . Foi medida a reflectância total e difusa das amostras envelhecidas em Weatherometer com e sem aditivos por 413, 514 e 3008 h e as amostras controle com e sem aditivos não envelhecidas. Foi feita a medida das amostras em cinco pontos distintos e usando-se como padrão de reflexão uma cerâmica branca (100 % de reflexão). As medidas foram feitas entre 380 e 670 nm. Para medir a reflexão difusa foi deixada uma abertura em ângulo apropriado igual ao de incidência para retirar a contribuição da reflexão especular na medida. O procedimento foi realizado segundo Bennett ⁴⁷. Os gráficos apresentados na parte de resultados e discussões são uma média das cinco medidas incluindo o erro.

3.2.6- Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície – Instituto de Física da USP-SP.

As micrografias da superfície das amostras foram obtidas no aparelho de microscopia eletrônica de varredura modelo Jeol JSM 840 A operando a 25 KV na modalidade elétrons secundários. As amostras foram cortadas e colocadas em um porta amostras circular (diâmetro de 2,5 cm). Em seguida essas foram metalizadas com ouro pelo método de *Sputtering*, utilizando-se um equipamento de *Sputter Edward S 150-B*.

3.2.7- Esquema da parte experimental



4 - Resultados e Discussão

4.1 - Difração e fluorescência de raios-X

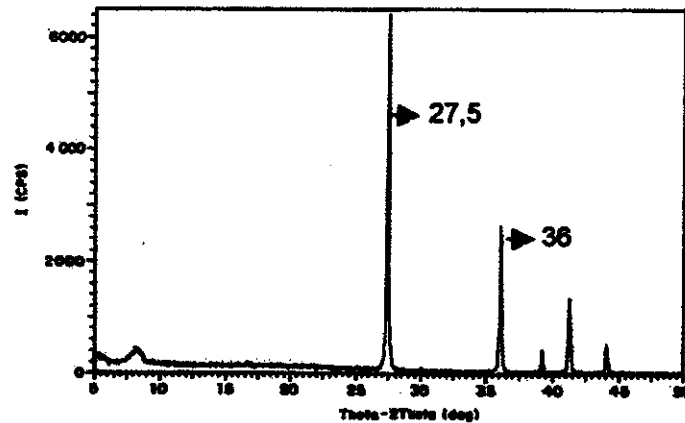


Figura 16 - Difratograma do TiO_2 empregado nas amostras.

Foi feita a análise de difração de raios-X do TiO_2 empregado na formulação para determinar a sua estrutura cristalina. O difratograma obtido é mostrado na figura 16.

Os picos de difração mais intensos para as formas cristalinas anatase e rutilo estão mostrados na tabela 4. Conhecendo-se o comprimento de onda usado nas análises (1,54060 nm) foi possível calcular o ângulo de difração através da Lei de Bragg; Lei de Bragg: $2 d \sin\theta = n \lambda$.

Tabela 4 – Valores de 2θ calculados para os picos de difração das formas rutilo e anatase do TiO_2 ⁴⁸

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	—	—	—

Analisando o difratograma do TiO_2 e os ângulos de difração esperados foi possível concluir que o TiO_2 usado na formulação era composto apenas da forma cristalina rutilo, uma vez que os valores de 2θ para a forma anatase não foram observados no difratograma.

Na análise de fluorescência de raios-X das amostras injetadas foi observada a presença de alumínio e silício. Esse resultado é um indício de que o TiO_2 rutilo continha possivelmente uma cobertura de alumina e sílica, prática comum na fabricação deste pigmento. Este procedimento visa a introdução de uma barreira física entre o semicondutor e o polímero, dificultando a interação dos elétrons fotoexcitados do pigmento semicondutor com o O_2 atmosférico adsorvido e a conseqüente formação do radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ^{39,42,43}.

4.2 - Alteração de coloração (embranquecimento)

Neste estudo observou-se a alteração de cor em função do tempo de exposição, processo caracterizado pelo embranquecimento das peças injetadas. As observações foram feitas comparando-se as amostras envelhecidas com a amostra controle não exposta à radiação. Este procedimento foi realizado para que quando as amostras sofressem alteração de cor essas pudessem ser imediatamente avaliadas por outras técnicas de caracterização. O resultado destas observações estão

apresentados nas tabelas 5 e 6 para as amostras envelhecidas em Weatherometer e naturalmente, respectivamente.

Tabela 5- Alteração de cor das amostras submetidas a envelhecimento em Weatherometer (observação visual).

Tempo de exposição (h)	Placa		Corpo de Prova	
	<i>Sem aditivos</i>	<i>Com aditivos</i>	<i>Sem aditivos</i>	<i>Com aditivos</i>
187	*	*	*	*
267	Manchas brancas intensas	*	*	*
413	Totalmente Branca	*	Manchas no ponto de injeção	*
514	Totalmente Branca	*	Totalmente Branca	*
3008	Totalmente Branca	Levemente embranquecida	Totalmente Branca	Levemente embranquecido

* Nenhuma alteração de cor observada

Tabela 6- Alteração de cor das amostras submetidas a envelhecimento natural (observação visual).

Tempo de exposição (h)	Placa		Corpo de Prova	
	<i>Sem aditivos</i>	<i>Com aditivos</i>	<i>Sem aditivos</i>	<i>Com aditivos</i>
3192	Levemente embranquecida	*	embranquecido	*
4320	Manchas brancas	*	Uniformemente branco	*
6192	Uniformemente branca	*	Uniformemente branco	Manchas muito fracas

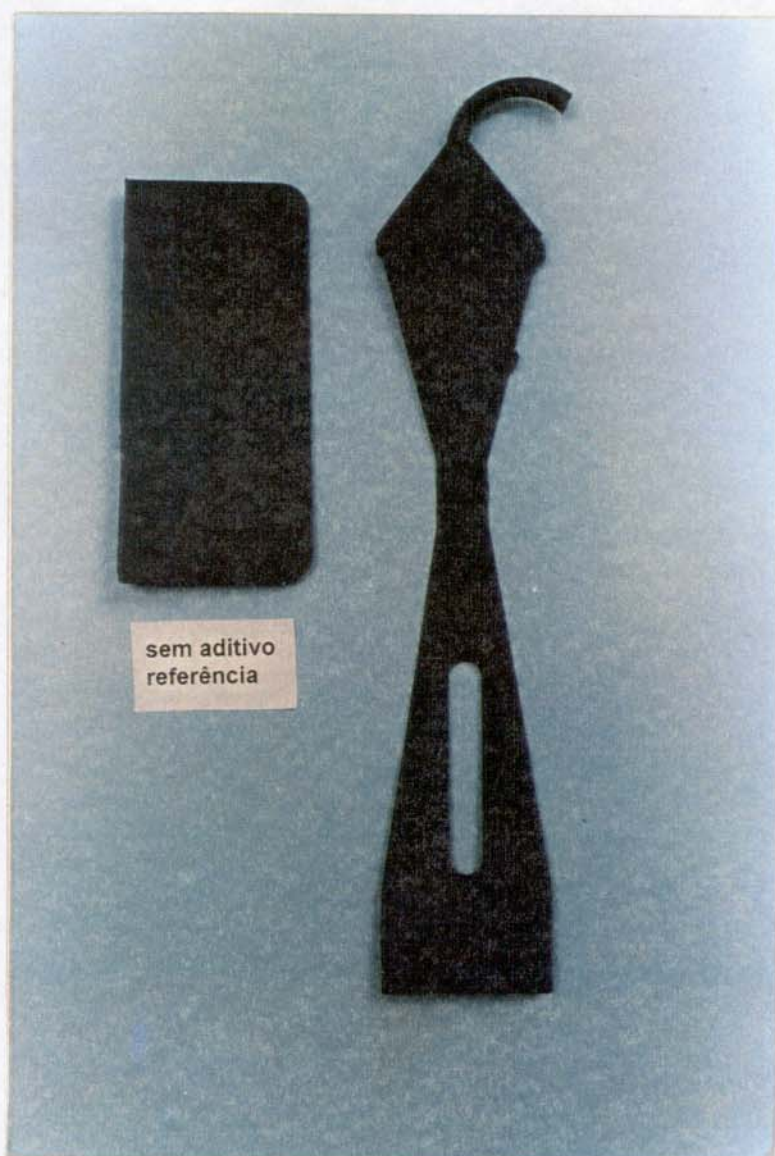
* Nenhuma alteração de cor observada

Através das tabelas 5 e 6 pode-se observar que as amostras aditivadas apresentam pouca tendência ao embranquecimento, embora este fenômeno ainda seja observado. As amostras com aditivos envelhecidas em Weatherometer embranqueceram depois de 3008 h de exposição e as não aditivadas após 187 h de exposição. O embranquecimento do corpo de prova começou pelo ponto de injeção e

isto pode ser devido à maior orientação molecular nesta região. Isto pode ser consequência do fluxo da matriz polimérica na entrada do molde (bico de injeção). Foi observado por Rabello que regiões com maior orientação molecular tem maior concentração de fissuras, consequência de maior degradação nesta região ⁴⁹. As amostras envelhecidas naturalmente demoraram mais tempo para observação do embranquecimento, como esperado devido aos períodos de dia e noite, que interrompem a incidência luminosa. As amostras sem aditivos começaram a embranquecer a partir de 3192 h de exposição ambiental e as amostras com aditivos depois de 6192 h. As amostras mostraram embranquecimento preferencial no lado exposto à luz, indicando uma relação direta entre a luz e a degradação da matriz polimérica. A face diretamente exposta (frente) à radiação sofre embranquecimento mais rapidamente do que a face não exposta (verso) no caso das amostras sem aditivos. A face não exposta à luz não mostrou variação significativa na coloração em função do tempo de exposição para as amostras contendo aditivos, ao passo que as amostras sem aditivos sofrem embranquecimento após 3008 h e 6192 h para exposição em Weatherometer e ambiental, respectivamente.

Estes resultados mostram que os aditivos usados não são efetivos para conter o embranquecimento na concentração usada neste projeto, apesar de aumentarem o tempo para o início do processo.

Para mostrar o embranquecimento das amostras envelhecidas foram feitas algumas fotos para ilustrar o fenômeno em estudo e os resultados estão apresentados nas figuras 17-22.



sem aditivo
referência

Figura 17 – Fotografia da amostra controle não envelhecida sem aditivos.



Figura 18 – Fotografia da face exposta da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h.



Figura 19 – Fotografia da face não exposta da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h.



Figura 20 - Fotografia da face exposta da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h.



Figura 21 - Fotografia da face não exposta da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h.

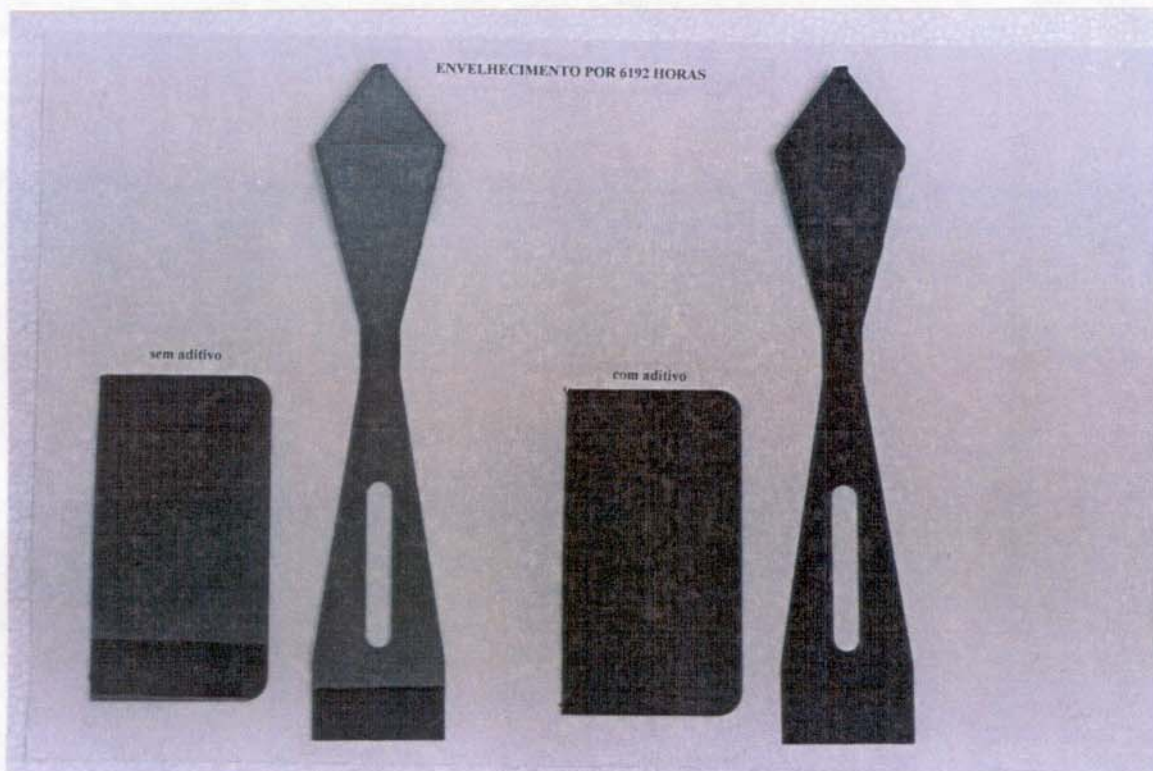


Figura 22 – Fotografia comparativa da face exposta entre as amostras com e sem aditivos envelhecidas naturalmente por 6192 h.

4.3 - Análise de diferença total de cor (Espectroscopia colorimétrica)

As medidas de diferença total de cor foram feitas em função da variação de reflectância das amostras usando como padrões de cor (preta) as amostras com e sem aditivos controle não expostas à luz. Estas medidas foram realizadas com apenas uma amostra de cada conjunto (conforme parte experimental) em vista da ausência de mais amostras. Isto gerou dificuldades nas medidas pois são amostras com embranquecimento heterogêneo. Dever-se-ia tomar um conjunto de pelo menos cinco amostras fazendo-se uma média com desvio padrão dos resultados. Esse procedimento não foi possível porque quando este projeto teve início havia se passado dois anos da retirada das últimas amostras expostas à radiação, além da posse de apenas uma amostra de cada conjunto. Os gráficos comparativos da variação de reflectância das amostras envelhecidas em Weatherometer em comparação com as amostras controle estão apresentados nos anexos 3–10.

Através dos anexos 3 e 4 é possível observar um aumento na reflectância da face exposta das amostras sem aditivos envelhecidas por 514 e 3008 h em Weatherometer. Esta medida confirma as observações visuais (tabela 5) de embranquecimento, visto que o aumento da reflectância para todos os comprimentos de onda está ligado ao efeito visual de branco. Para a face não exposta (anexos 5 e 6) é possível observar aumento da reflectância após 3008 h, tempo onde foi observado embranquecimento da peça visualmente.

Para as amostras contendo aditivos (anexos 7-10) pode-se verificar que os estabilizantes não são totalmente efetivos na contenção do embranquecimento, haja vista que, após 3008 h a reflectância do material aumentou. Na face não exposta à luz não foi observado aumento da reflectância, resultado que confirma as observações visuais onde não foi observado embranquecimento da face não exposta das amostras com aditivos.

4.4 - Espectroscopia de Infravermelho (Reflectância Difusa)

4.4.1 - Envelhecimento Natural

A análise dos produtos de oxidação do polipropileno foi feita acompanhando-se a banda de absorção em 1715 cm^{-1} e tendo-se como banda de referência interna a banda de absorção em 1470 cm^{-1} . Obtiveram-se espectros das amostras em 4 pontos diferentes nos corpos de prova conforme anexo 2. Calculou-se o índice de carbonila para as amostras degradadas por exposição ambiental por 3192, 4320 e 6192 h. Esta é uma medida relativa, onde mede-se a variação da altura relativa da banda em 1715 cm^{-1} em relação à banda de referência em 1470 cm^{-1} . Os cálculos foram realizados pelo método da linha de base, onde o valor da absorbância é obtido dividindo-se o logaritmo da razão entre a distância da linha de base ao zero de transmitância no espectro pela distância do pico até o zero de transmitância (figura 23)^{50,51}. Os espectros mais representativos obtidos estão apresentados nos anexos 11 – 36.

O índice de carbonila pode ser calculado dividindo-se a absorbância da banda de carbonila (1715 cm^{-1}) pela absorbância da banda de referência (1470 cm^{-1}). Assim, tem-se:

$$IC = \frac{Abs_{1715}}{Abs_{1470}} = \frac{\epsilon_{1715} \times l \times [C=O]}{\epsilon_{1470} \times l \times [C-H]}$$

Como $\frac{\epsilon_{1715}}{\epsilon_{1470} \times [C-H]} = \text{Constante} = k$

tem-se:

$$IC = k \times [C=O]$$

Onde: Abs_{1715} = absorbância relacionada ao estiramento C=O

Abs_{1470} = absorbância relacionada à deformação C-H

ϵ = coeficiente de extinção molar

l = caminho óptico

[C=O] = concentração de carbonila

[C-H] = concentração de ligações C-H

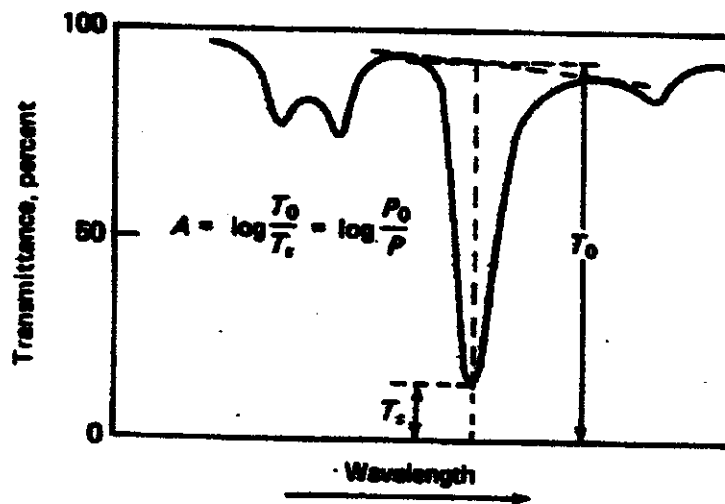


Figura 23- Cálculo da absorbância no espectro de infravermelho.

Portanto o IC pode ser obtido pela equação:

$$IC = \frac{(-\log T_0 / T_s)_{\text{C=O}}}{(-\log T_0 / T_s)_{\text{C-H}}}$$

Os resultados dos cálculos de índice de carbonila para os corpos de prova não aditivados envelhecidos naturalmente estão apresentados na tabela 7. Os espectros das amostras envelhecidas naturalmente foram realizados somente quando as amostras começaram a embranquecer.

Tabela 7: Índices de carbonila dos corpos de prova não aditivados envelhecidos naturalmente.

Pontos do corpo de prova e placa medidos (anexo 2)	Tempo de exposição (h)		
	3192	4320	6192
1	0,7	0,8	0,9
2	*	1	1,3
3	*	1	1,2
4	0,6	0,8	1,2

* Banda de estiramento C=O não reconhecida pelo aparelho (baixa relação sinal/ruído conforme anexos 40 e 41).

Não é possível definir o tempo de indução para a oxidação com os dados da tabela 4 pois faltam pontos para definir uma cinética de degradação. No entanto, é possível observar que após 3192 horas de exposição o material se encontra em estágio avançado de oxidação, haja vista que o índice de carbonila não sofre grande variação depois deste período.

Sabe-se que a degradação de poliolefinas apresenta um período de indução para o seu início, caracterizado pela formação de grupos hidroperóxidos, que são as espécies primárias mais importantes na degradação de poliolefinas, juntamente com cromóforos e resíduos de catalisadores.^{18,22,23,30,52,53}

Os espectros de infravermelho analisados apresentaram baixa relação sinal/ruído, o que dificultou a quantificação da degradação, principalmente no seu início. Somente os espectros da face exposta das amostras apresentaram absorção de carbonila, mesmo para as amostras não estabilizadas. Isto indica que a degradação tem relação direta com a exposição à radiação. Os corpos de prova sem aditivos apresentam elevado grau de oxidação depois de 3192 horas de exposição

com tendência a seguir uma cinética mais lenta de degradação, o que não acontece com os estabilizados que não apresentam banda de estiramento de carbonila mesmo depois de 6192 horas de exposição.

A fotodegradação do PPI é um fenômeno superficial ^{17,18}. Este tipo de formulação contendo TiO₂ e negro de fumo gera amostras opacas que impedem a difusão de luz para o interior da amostra. Isto aumenta a vida útil do polímero, uma vez que o meio do material mantém suas propriedades mecânicas.

No envelhecimento natural existe ainda o efeito da variação entre dia e noite; durante a noite o O₂ pode difundir para o interior da amostra e agir durante o dia quando tem-se luz incidindo na amostra ¹⁸. Em amostras opacas este efeito deve ser minimizado.

4.4.2 - Envelhecimento Artificial (Weatherometer)

Os índices de carbonila foram calculados da mesma forma que para o envelhecimento natural, e os resultados estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Índices de carbonila dos corpos de prova não aditivados envelhecidos em Weatherometer.

Pontos do corpo de prova e placa medidos (anexo 2)	Tempo de exposição (h)		
	413	514	3008
1	0,5	0,7	0,8
2	0,6	0,5	1
3	*	*	*
4	*	*	0,8

* Banda de estiramento C=O não reconhecida pelo aparelho (baixa relação sinal/ruído, conforme anexos 42-45).

Pela tabela 8 é observado que as amostras envelhecidas por 413 horas apresentam grau de degradação significativo. Estes espectros foram tirados somente quando o embranquecimento começou, e isto evidencia que a degradação inicia-se

antes do embranquecimento, que só é observado quando as amostras já apresentam degradação significativa. As amostras com estabilizantes não apresentaram absorção de carbonila.

4.5 - Diversidade dos produtos de degradação no espectro de infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras envelhecidas tanto naturalmente como em Weatherometer mostram diversas bandas de absorção distintas. Nos espectros obtidos observa-se o aparecimento de bandas em 1711, 1715, 1724, 1733, 1744, 1772 cm^{-1} . Isto advém principalmente do fato da degradação do PP ser um processo caracterizado por apresentar diversas rotas de reação possíveis com conseqüente formação de inúmeros produtos^{23,25,27,54}. A degradação do PP pode se iniciar pela reação com oxigênio, cisalhamento mecânico, calor, resíduos catalíticos ou combinação de fatores.

A iniciação através do cisalhamento mecânico ocorre durante o processamento do PP conforme a reação:



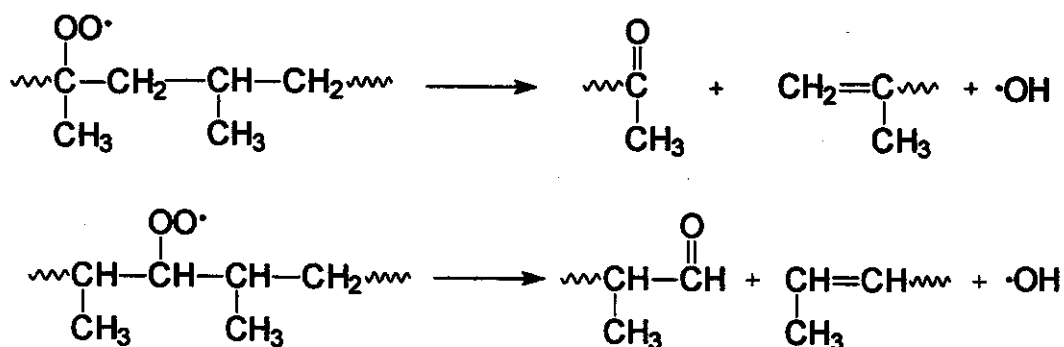
Os radicais alquílicos reagem com oxigênio para formar os radicais peroxílicos ($\text{ROO}\cdot$)²⁵.

Não foi observada nos espectros a banda de estiramento característica para hidroperóxidos na região de 3400 cm^{-1} a 3420 cm^{-1} . Isso pode indicar uma confirmação da rota proposta na figura 8, onde os hidroperóxidos são compostos intermediários na fotooxidação do PP. Os espectros das amostras foram medidos quando o material já apresentava elevado grau de oxidação, mas não o suficiente para que se atingisse um estado em que os hidroperóxidos acumulados pudessem ser detectados. Os hidroperóxidos são os produtos primários na oxidação de PP^{18,22,23,30,52,53}, e sua dissociação propaga a oxidação, além de agir como grupo cromóforo absorvendo radiação ultravioleta.^{25,30,55}

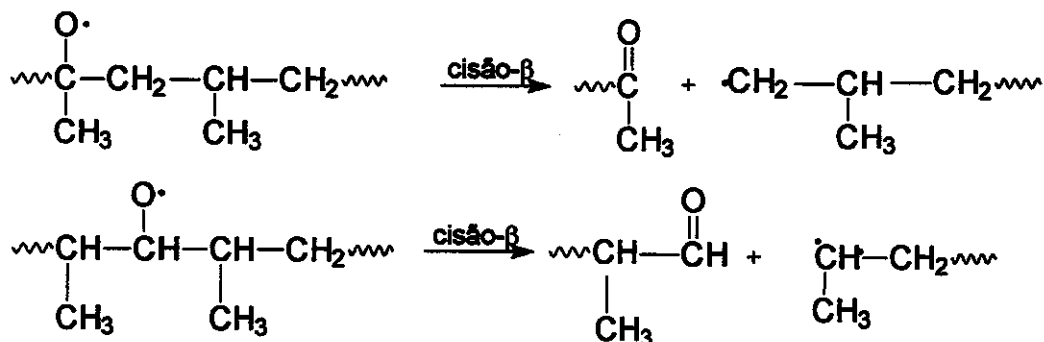


Esta etapa é descrita como homogênea na literatura pois pode ocorrer para todo fóton absorvido pelo POOH e não deve depender de sua posição. Contudo, a distribuição de radicais pode ser causada pela não homogeneidade da fase amorfa do polímero, defeitos de estrutura, diferenças na mobilidade molecular, sítios diferentes na matriz polimérica, localidade do fotoiniciador, dentre outras.²⁵

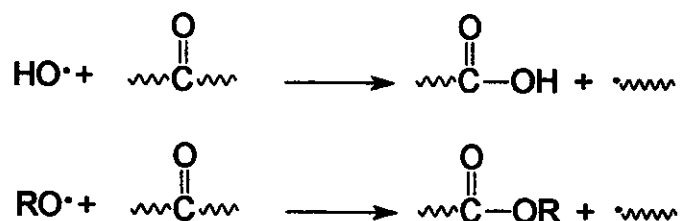
A formação de bandas na região de 1700 – 1780 cm^{-1} confirma que a formação de grupos carbonilas são os principais produtos na degradação do PP como descrito na literatura^{23,25,26,32}. A formação de grupos carbonílicos ocorre principalmente através da cisão- β de radicais peroxílicos, levando à formação de cetonas e aldeídos (absorção em 1715 cm^{-1} – anexos 13 e 25 - e 1724 cm^{-1} – anexo 15).^{25,32}



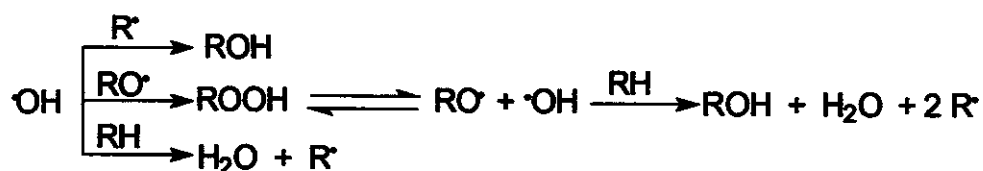
A cisão- β de radicais alcóxílicos contribui na formação de cetonas e aldeídos, como descrito na reação a seguir :



Foi observada nos espectros a presença de bandas de absorção em 1711 cm^{-1} (anexo 37) e 1733 cm^{-1} (anexo 26). Foi sugerido por Tidjani ³² que ácidos e esteres advêm de reações de cisão, conforme a reação a seguir :

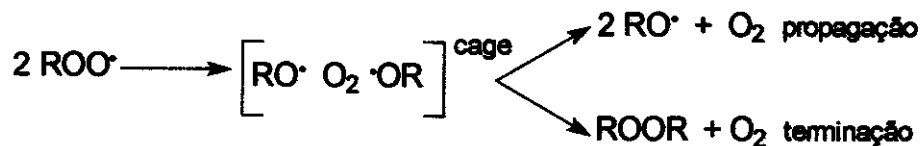


O radical $\text{HO}\cdot$ gerado na cisão dos hidroperóxidos também pode reagir levando a diversos produtos como descrito nas reações:

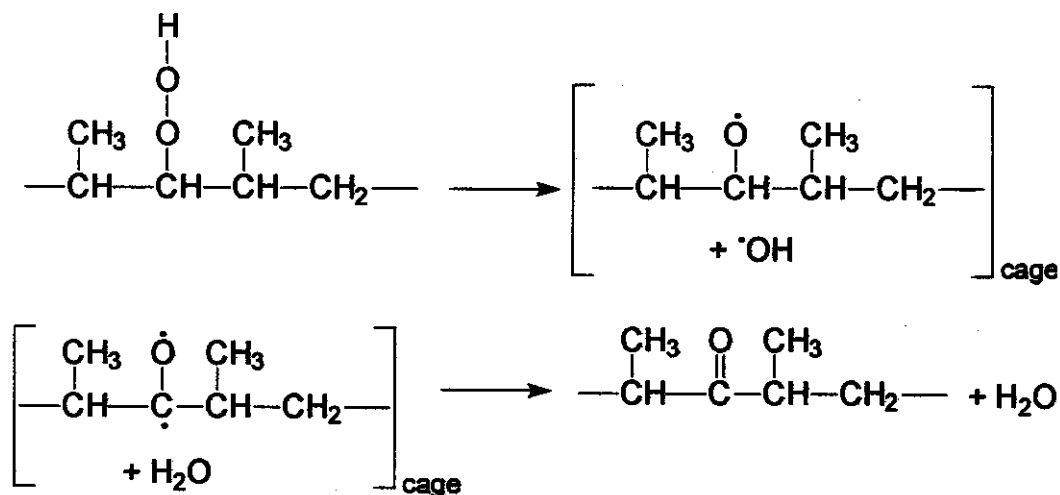


A quebra de ligações C—H na cadeia polimérica leva à formação de radicais alquílicos primários, secundários e principalmente terciários (que apresentam maior estabilidade) na degradação de PP. Estes podem se combinar com oxigênio gerando radicais peroxílicos primários, secundários e principalmente terciários ³². Isto pode ser uma explicação para a maior formação de cetonas em relação a aldeídos na degradação de PP.

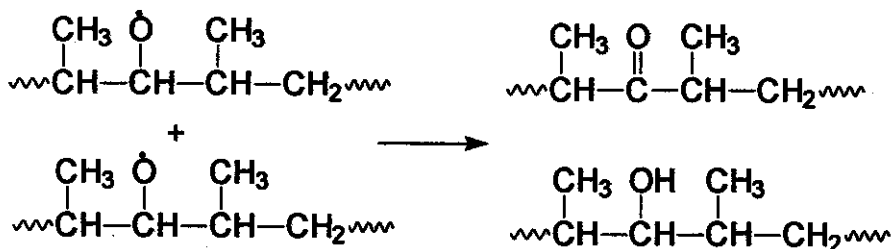
Os radicais peroxílicos podem formar tanto radicais alcoxílicos como produtos inativos por recombinação.³²



Além da cisão- β os radicais hidroxílicos altamente reativos podem abstrair átomos lábeis (ligados a carbonos terciários) sob certas condições ("cage effect"). É formado um radical intermediário que forma então um grupo carbonil.



Pode ocorrer ainda a produção simultânea de grupos carbonila e álcoois por dois radicais alcoxílicos, porém isto deve ser pouco provável tendo em vista ter sido detectada apenas a banda de absorção na região de 3400-3420 cm^{-1} para a amostra envelhecida por 6192 h naturalmente (face exposta).



A banda de absorção em 1772 cm^{-1} (anexo 38) pode ser atribuída à formação de per-ésteres como produto da foto-oxidação. A banda de absorção em 1744 (anexo 39) pode ser atribuída à formação de α -cetoésteres.

4.6 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das micrografias de superfície das faces expostas das amostras não aditivadas (figuras 24-29) é possível observar claramente o aparecimento de fissuras no material após 514 h de envelhecimento em Weatherometer. Essas fissuras tornam-se ainda mais evidentes depois de 3008 h de envelhecimento e torna o material mais rugoso do que a amostra controle não exposta à luz (figura 24), que apesar de rugosa não apresenta fissuras superficiais.

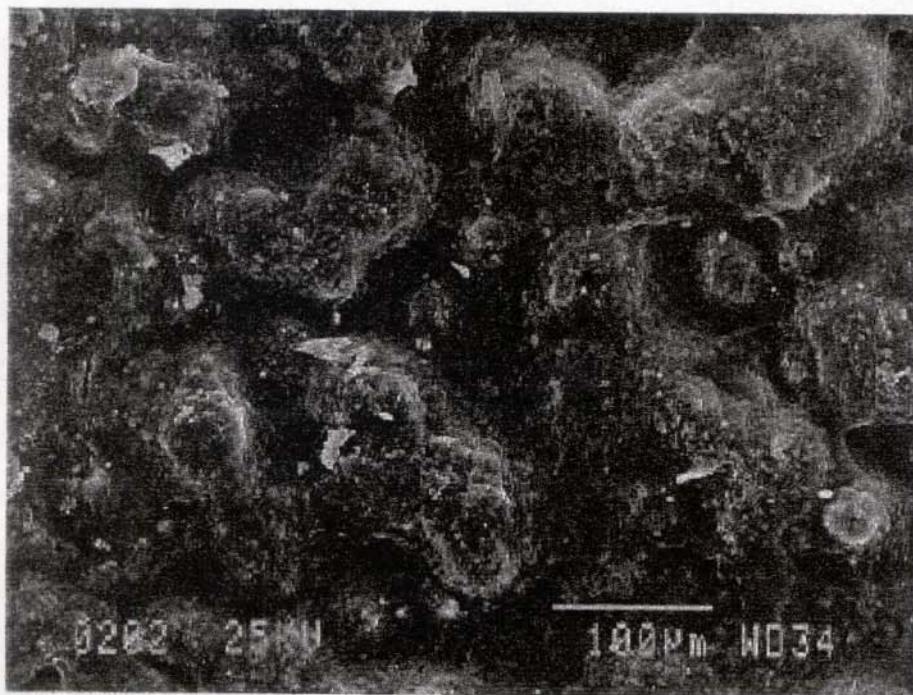
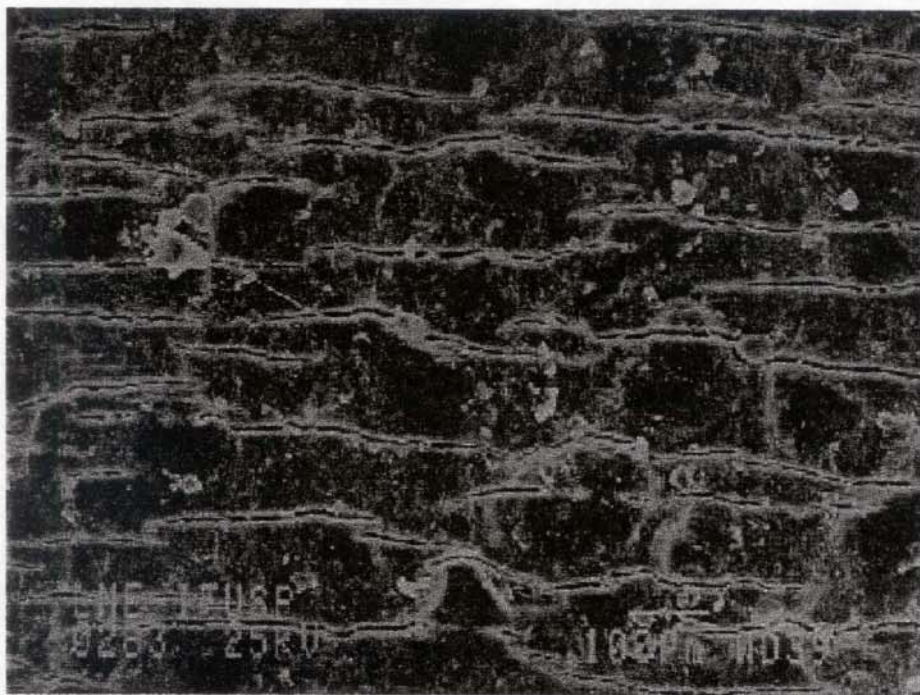
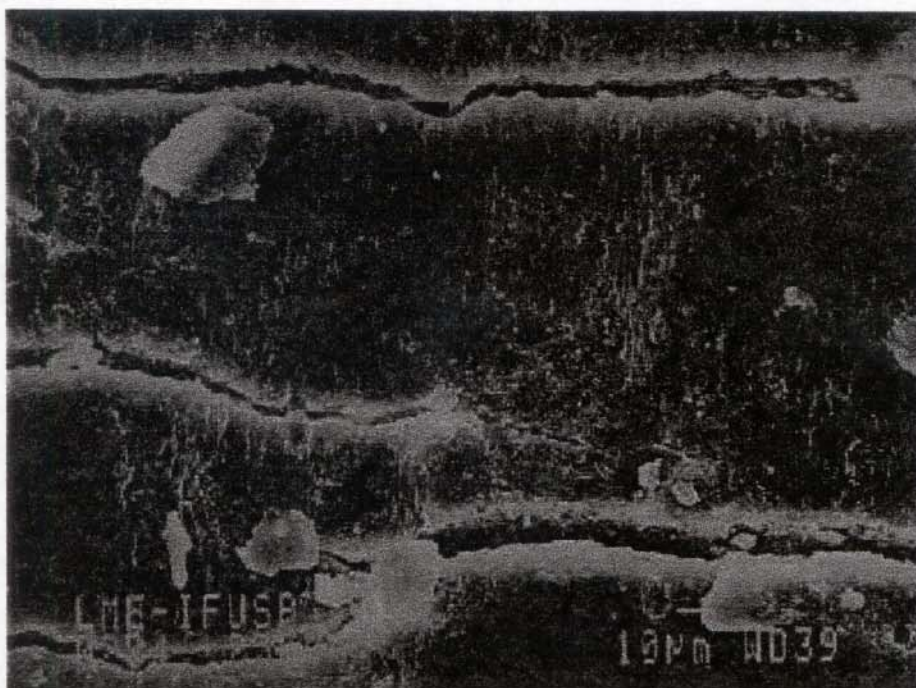


Figura 24 – Micrografia da superfície da amostra controle sem aditivos não exposta à luz .



100 μm

Figura 25 - Micrografia da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida por 514 h em Weatherometer.



10 μm

Figura 26 - Micrografia da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida por 514 h em Weatherometer .

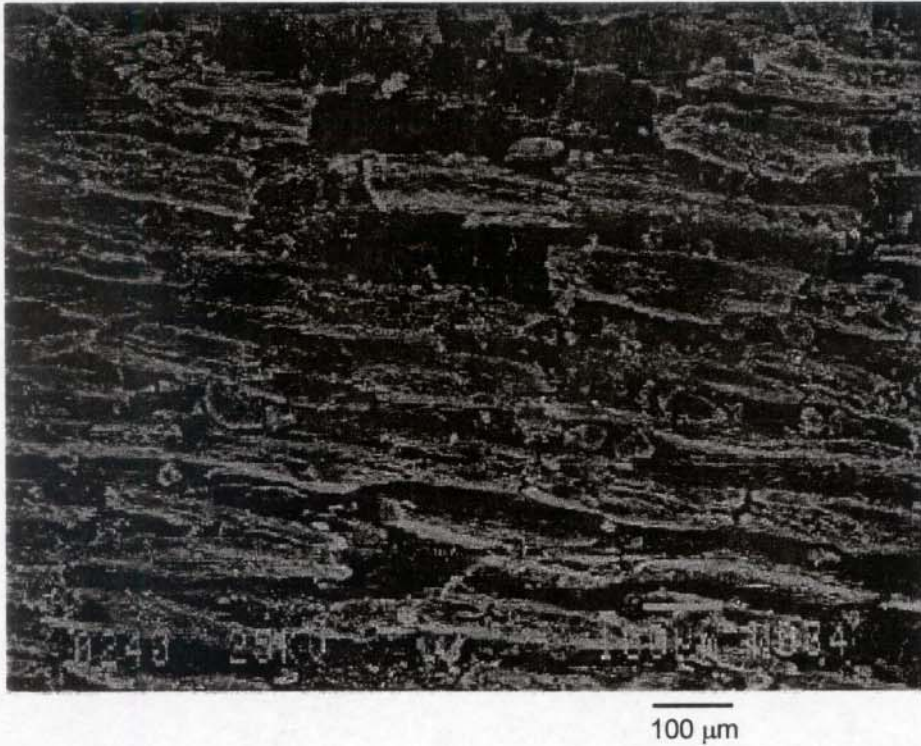


Figura 27 - Micrografia da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer .

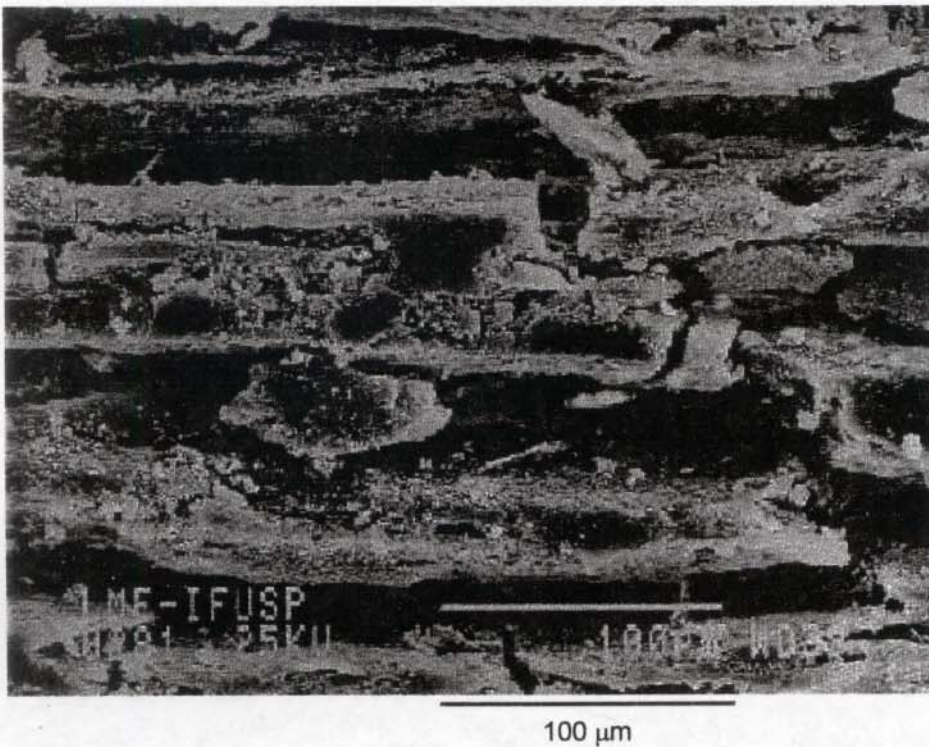


Figura 28 - Micrografia da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer.

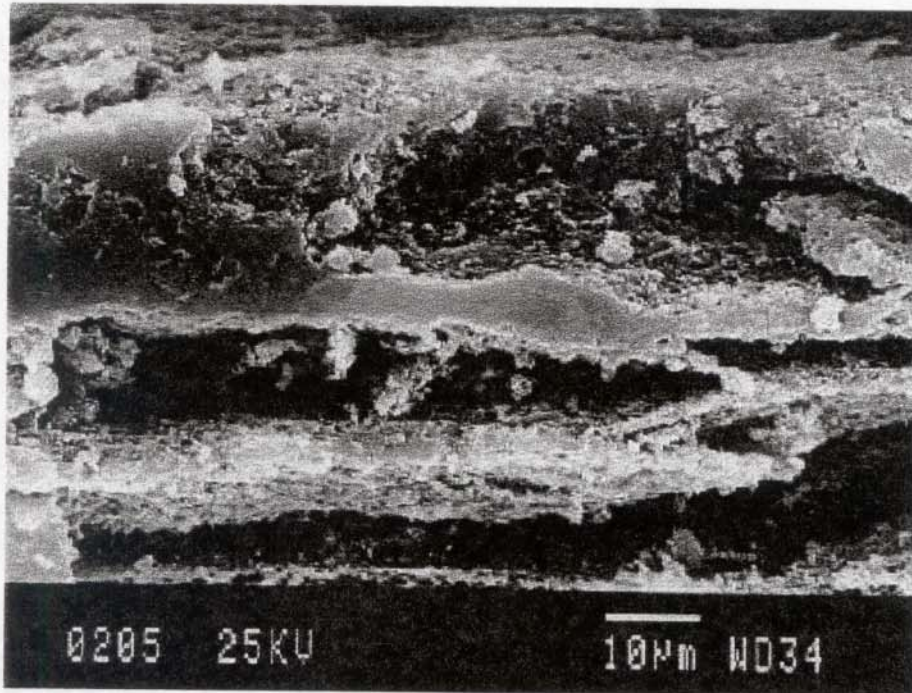


Figura 29 - Micrografia da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer .

A presença destas fissuras superficiais é descrita na literatura como consequência da quimio-cristalização em amostras de polipropileno fotodegradadas. A quimio-cristalização caracteriza-se pelo aumento no grau de cristalinidade durante exposição à luz como consequência da cisão de segmentos das macromoléculas das regiões amorfas que não puderam cristalizar durante o processamento. Estes segmentos têm mobilidade suficiente (a temperatura de transição vítrea do PP ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) é menor do que a temperatura de exposição) e podem se rearranjar em novas estruturas cristalinas, provavelmente sobre cristais pré-existentes ^{13,15,17,18}. Como este é um fenômeno superficial, esta tendência de contração na superfície leva a formação de fissuras, mesmo sem a aplicação de tensão externa ⁴⁹.

Para a face exposta das amostras contendo aditivos (figuras 30-31) foi verificado aparecimento de fissuras após 3008 h de envelhecimento. Porém, essas fissuras são menos evidentes do que para as amostras sem aditivos. A amostra envelhecida por 514 h não apresentou fissuras. O tempo necessário para o aparecimento das fissuras (3008 h) coincide com o tempo onde foi observado o embranquecimento da peça (tabela 5).



100 μ m

Figura 30 - Micrografia da face exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida por 514 h em Weatherometer .

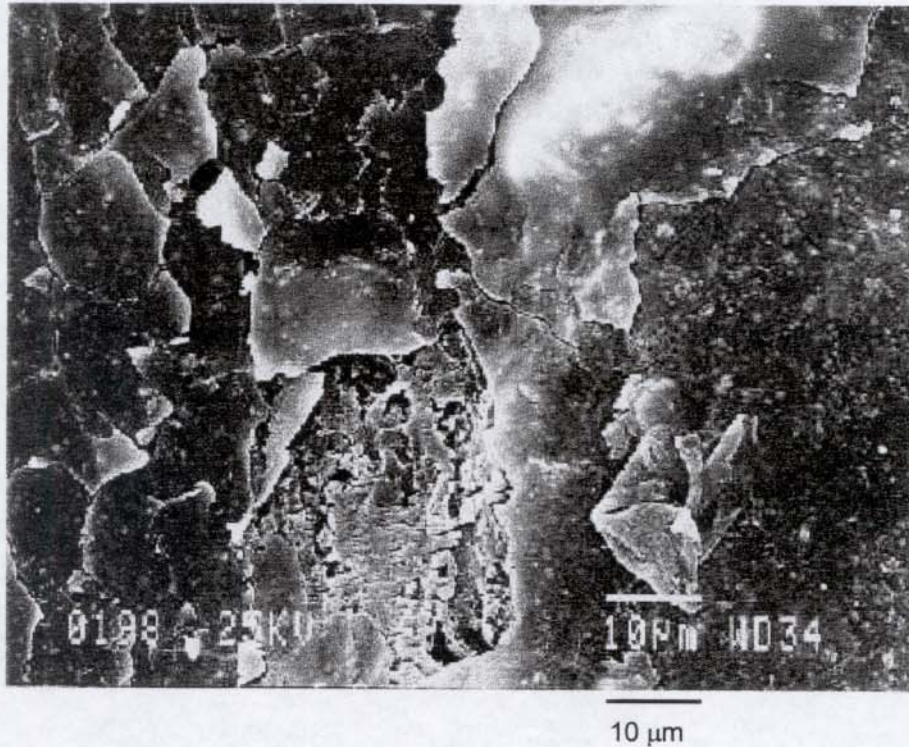


Figura 31 - Micrografia da face exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer .

Para a face não exposta à luz foi observado o aparecimento de fissuras apenas para a amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h (figuras 33 – 34). A face não exposta das amostras com aditivos não apresentaram fissuramento da superfície (figuras 35 – 36).



Figura 32 - Micrografia da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida por 514 h em Weatherometer .

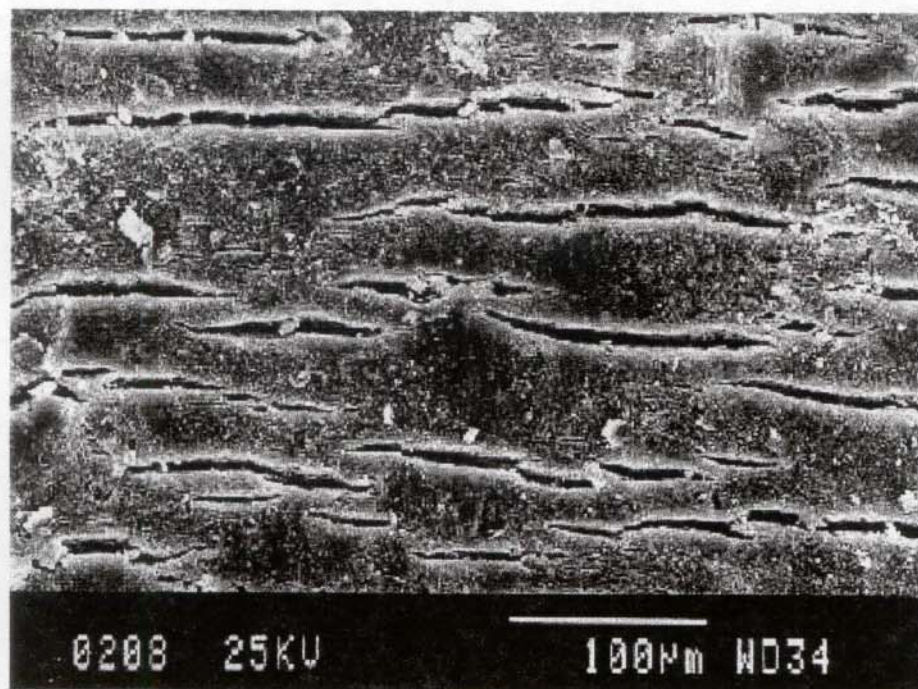


Figura 33 - Micrografia da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer .

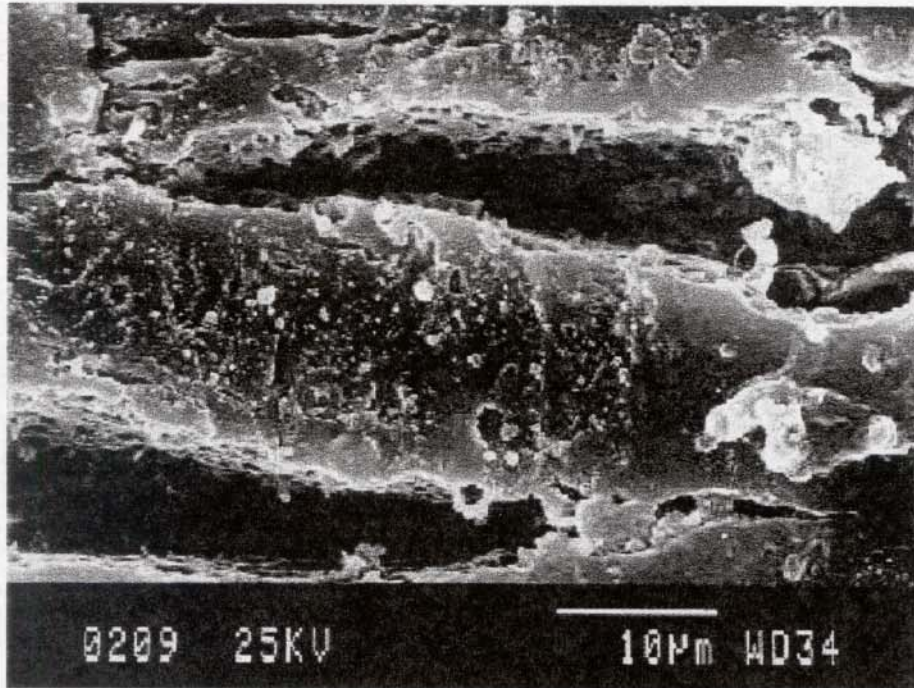


Figura 34 - Micrografia da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer .



100 µm

Figura 35 - Micrografia da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida por 514 h em Weatherometer .

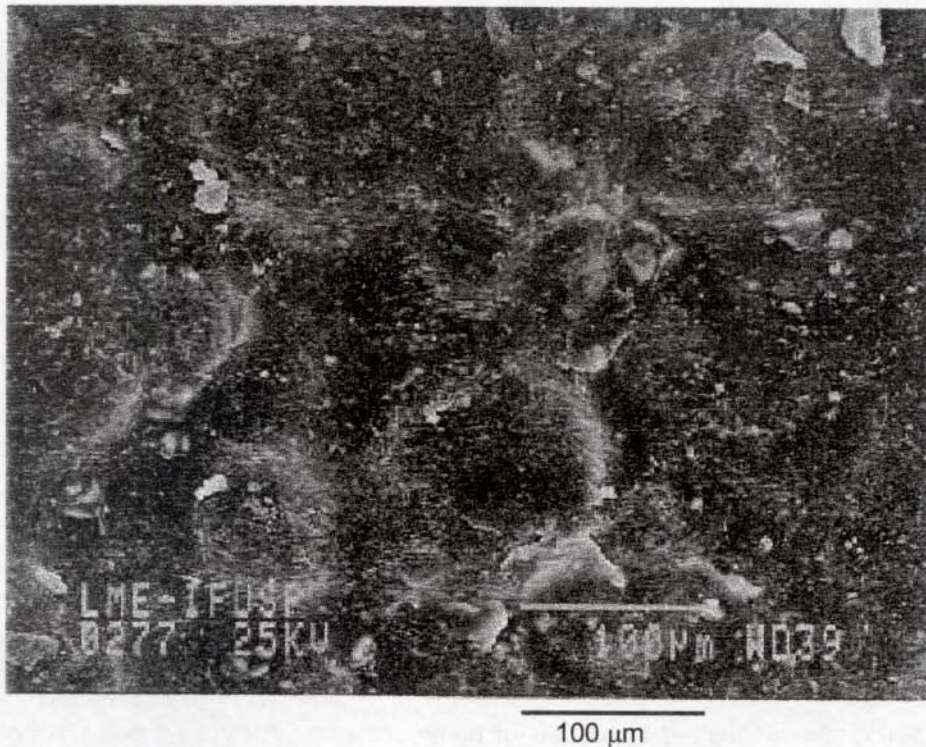


Figura 36 - Micrografia da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer .

4.6.1 - Mapeamento de Titânio

Para verificar se o embranquecimento heterogêneo apresentado pelas amostras podia ser devido a uma possível distribuição desigual do TiO_2 na superfície do corpo de prova foi realizado o mapeamento de titânio através de microscopia eletrônica de varredura usando-se retro-espalhamento. Nesta técnica os metais pesados refletem o feixe de elétrons do microscópio mais intensamente do que a matriz de PP. Desta forma a imagem obtida apresenta pontos brancos na região onde existe a presença de metais pesados, possibilitando uma boa idéia da distribuição do TiO_2 na superfície da amostra , haja vista que o titânio é o metal majoritário no sistema. Os outros metais tem concentração tão baixa na amostra que foram desconsiderados na interpretação dos resultados. A micrografia obtida para as amostras com e sem aditivos controle e envelhecida por 3008 h em Weatherometer estão apresentadas nas figuras 37 - 39.



Figura 37 – Imagem de retroespalhamento obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer (face exposta à luz).

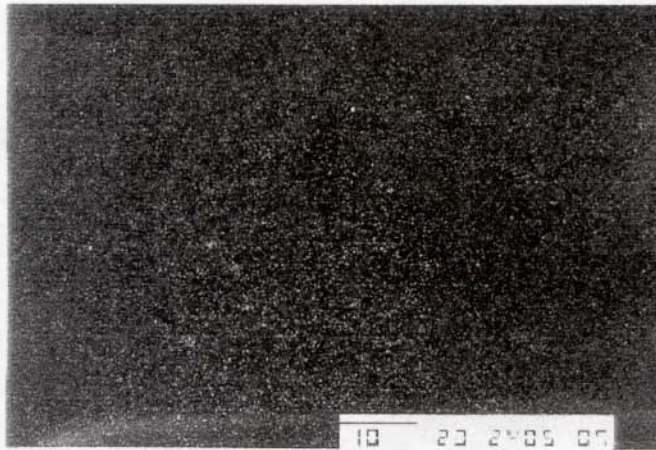


Figura 38 - Imagem de retroespalhamento obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra controle sem aditivos.

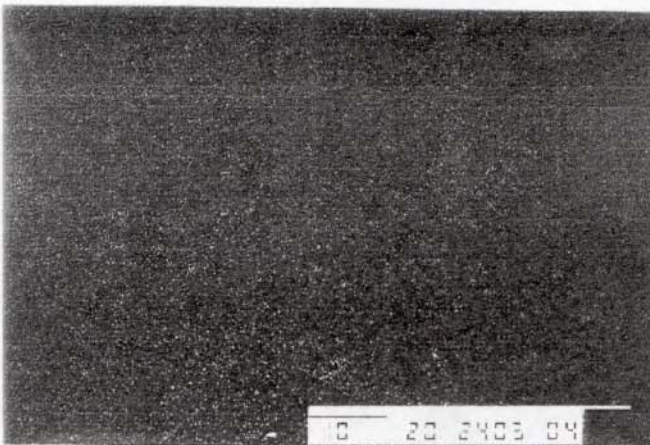


Figura 39 - Imagem de retroespalhamento obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra com aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer (face exposta à luz).

Através das figuras 37 - 39 é possível observar que o TiO_2 apresenta uma distribuição quase uniforme na superfície do material e dessa forma o seu efeito foto-acelerador deve estar influenciando de forma parecida todos os pontos da superfície da peça. Assim temos um indício de que o embranquecimento heterogêneo da superfície deve estar ligado a outros fatores, como diferentes orientações moleculares das cadeias nos diversos pontos do corpo de prova.

4.6.2 - Microanálise de energia dispersiva (EDS) da superfície

Para verificar possíveis mudanças na composição de superfície das amostras foram feitas medidas de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Os resultados das análises para as amostras com e sem aditivos controle e envelhecidas por 3008 h estão apresentados nos anexos 46-49. Na literatura ⁵⁶, a estimativa da profundidade de penetração do feixe nas amostras poliméricas é cerca de 1,5-2 μm . As amostras tinham espessura de cerca de 3mm e desta forma a parcela caracterizada representa 0,05-0,07 % da seção de corte do material. Através dessas análises não foi possível observar mudanças significativas na composição de superfície das amostras em relação a amostra controle. As amostras envelhecidas apresentam aspecto branco, mas composição muito similar à amostra controle preta. Desta forma podemos verificar que o titânio deve ter pouca contribuição no aspecto branco da peça. Na superfície das amostras envelhecidas foi observado o desprendimento de material na forma de pequenos grânulos que apresentavam coloração branca. Para caracterizar este material foram feitas imagens através de microscopia eletrônica de transmissão para identificar partículas do cristal de TiO_2 . Nestas imagens não foi observado grande número de partículas de TiO_2 , apesar da grande quantidade de material desprendido naturalmente da superfície. Assim, apesar do material que desprende da superfície apresentar aspecto branco, este tem baixa quantidade de TiO_2 .

4.7 - Microscopia Óptica

Para evidenciar as alterações na topografia do material degradado foram feitas fotos com aumento de 40 vezes da superfície das amostras envelhecidas e os resultados estão apresentados nas figuras 40-47.



Figura 40 – Amostra controle não exposta à luz.

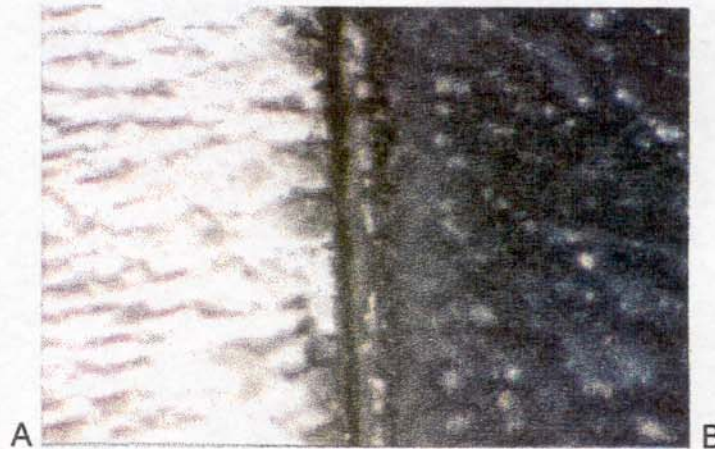


Figura 41 – Amostras sem aditivos controle (B) e envelhecida por 3008 h (A) em Weatherometer (face exposta à luz).

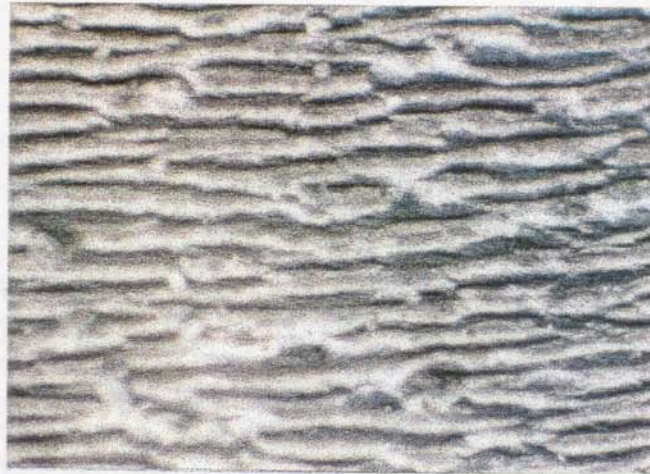


Figura 42 – Amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer (face exposta à luz).



Figura 43 – Amostras sem aditivos controle (B) e envelhecida por 514 h (A) em Weatherometer (face exposta à luz).



Figura 44 – Amostra sem aditivos envelhecida por 514 h em Weatherometer (face exposta à luz).



Figura 45 – Amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer (bico de injeção da face exposta à luz).



Figura 46 – Amostra com aditivos envelhecida por 3008 h em Weatherometer (face exposta à luz).

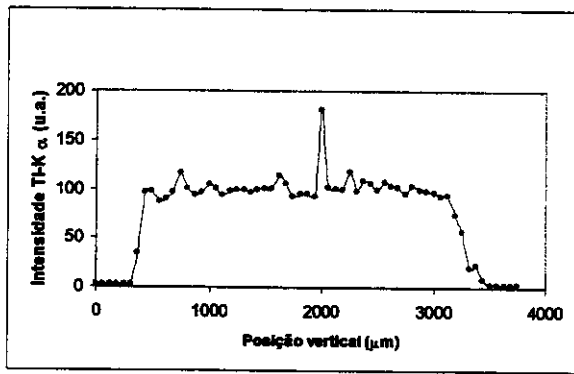


Figura 47 – Amostra com aditivos envelhecida por 3008h em Weatherometer (face não exposta à luz).

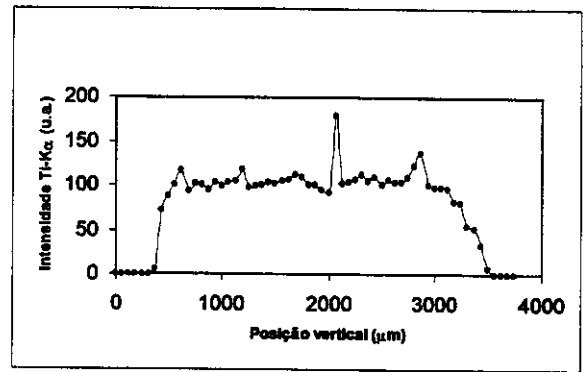
Através das figuras 40-47 podemos observar um aumento da rugosidade superficial com o aumento do tempo de degradação com conseqüente aumento da aparência branca da peça. As amostras contendo aditivos mostram rugosidade menor e apresentam coloração mais próxima a da amostra controle original, sendo que a amostra envelhecida por 514 h ainda apresentava a coloração original. A amostra com aditivos envelhecida por 3008 h ficou com aspecto mais escuro do que a amostra que não continha aditivos. A figura 45 mostra a região do bico de injeção da peça e nesta foto é possível observar um perfil de formação das fissuras superficiais acompanhando a linha de fluxo da matriz dentro do molde.

4.8- Mapeamento de titânio usando microfluorescência de raios-x

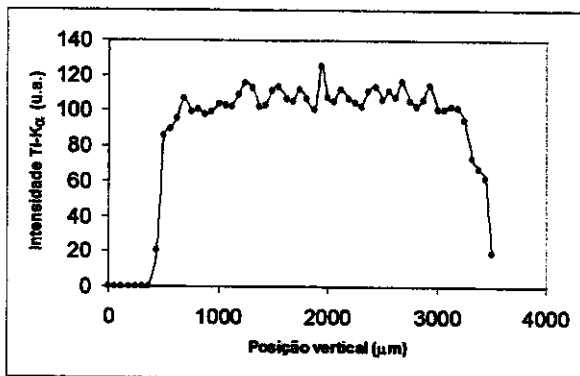
As medidas de fluorescência foram realizadas para verificar a distribuição do TiO_2 ao longo da seção de corte das amostras. Esta é uma medida semiquantitativa onde é feita a contagem da fluorescência $K\alpha$ do titânio, que depende tanto da intensidade do feixe incidente como do tempo de incidência desse feixe. Nas medidas realizadas o tempo de contagem foi mantido constante e a intensidade do feixe foi monitorada durante todas as medidas para posterior normalização dos resultados. A varredura do feixe foi feita sempre a partir da face não exposta à luz e foi finalizada na face exposta à luz. Os gráficos obtidos para a contagem de titânio das amostras sem aditivos envelhecidas por 514 e 3008 h e amostra controle estão mostrados na figura 48. Para cada amostra foram feitos três mapeamentos em posições diferentes do corpo de prova.



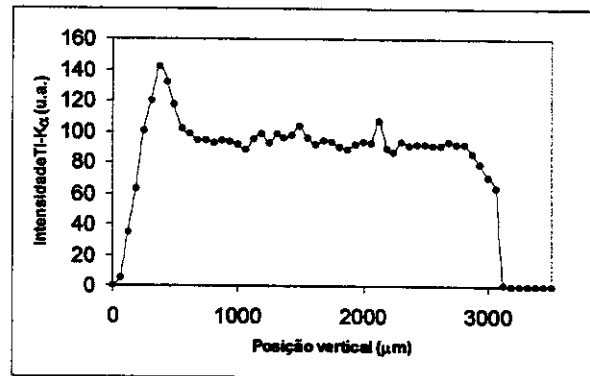
A



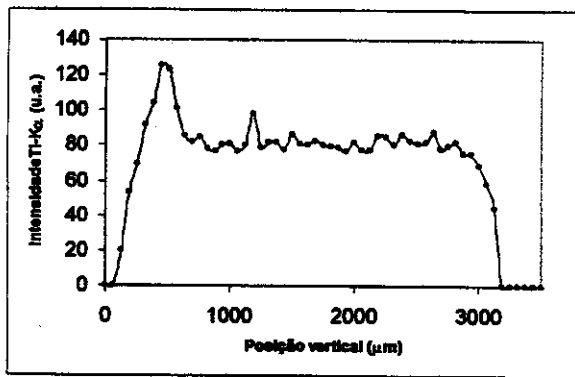
B



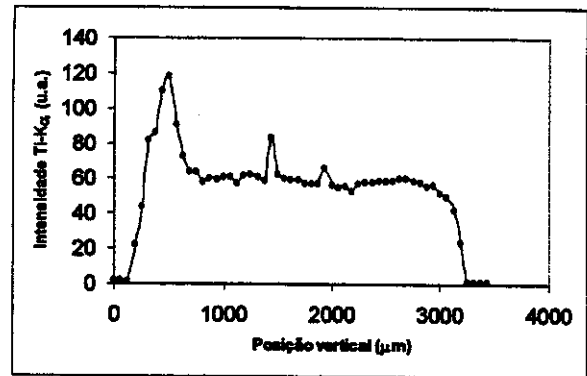
C



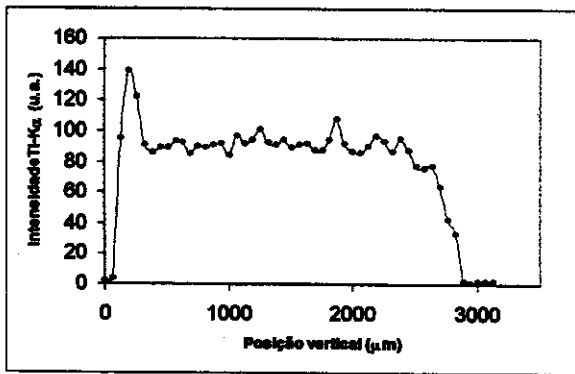
D



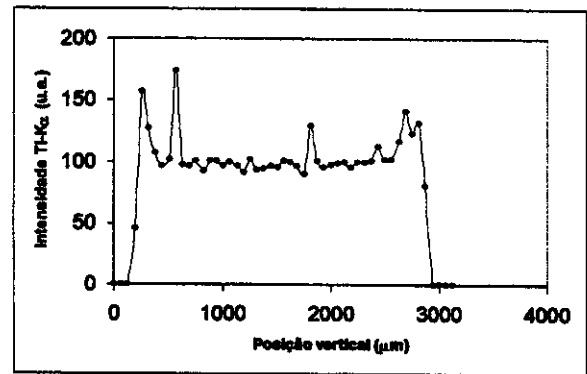
E



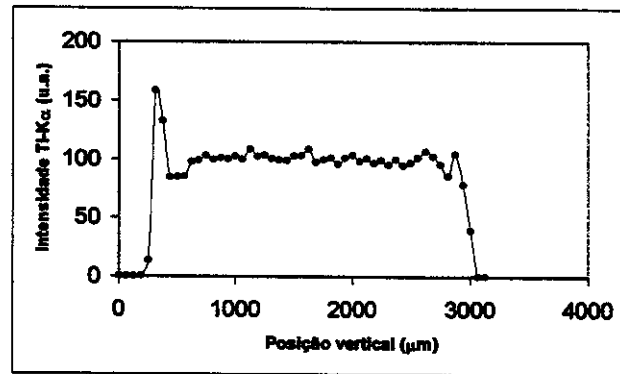
F



G



H



I

Figura 48: Mapeamento de titânio para: a-c: amostra controle sem aditivos não exposta à luz, d-f: amostra sem aditivos exposta à luz por 514 h e g-i: amostra sem aditivos exposta à luz por 3008 h.

Através da análise dos gráficos para a amostra controle não exposta a radiação (figuras 48 a-c), podemos observar que a contagem de titânio apresenta uma distribuição quase homogênea na seção de corte da amostra, com apenas uma região de maior contagem no meio do material e em regiões isoladas da amostra.

Esta região de maior contagem não coincide para as três fatias tomadas para análise. Isso pode ser explicado em função da heterogeneidade do processo de injeção a que foi submetido o material. Nas amostras submetidas a 514 h de exposição (figuras 48 d-f), foi possível observar que existe uma contagem maior de titânio na região que inclui a face não exposta à luz, e novamente regiões isoladas no meio do material que não coincidem em partes diferentes da amostra. As amostras envelhecidas por 3008 h também apresentaram o mesmo comportamento das amostras envelhecidas por 514 h, com maior contagem na região que inclui a face não exposta e em partes isoladas aleatórias (figuras 48 g-i). Fazendo a análise em outro ponto da amostra sem aditivos envelhecida por 3008 h (figura 49) foi observado outro comportamento, onde tem-se maior contagem de titânio numa região próxima a superfície exposta à radiação e numa região isolada no meio do material.

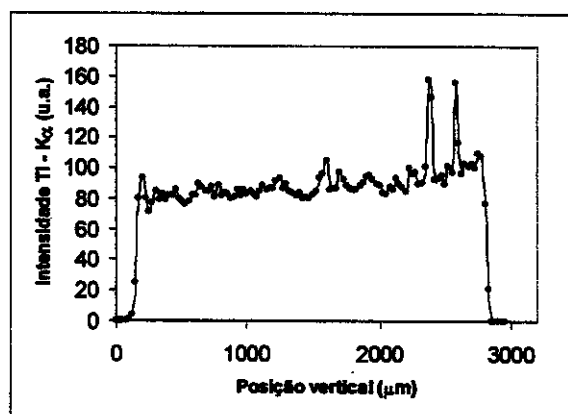
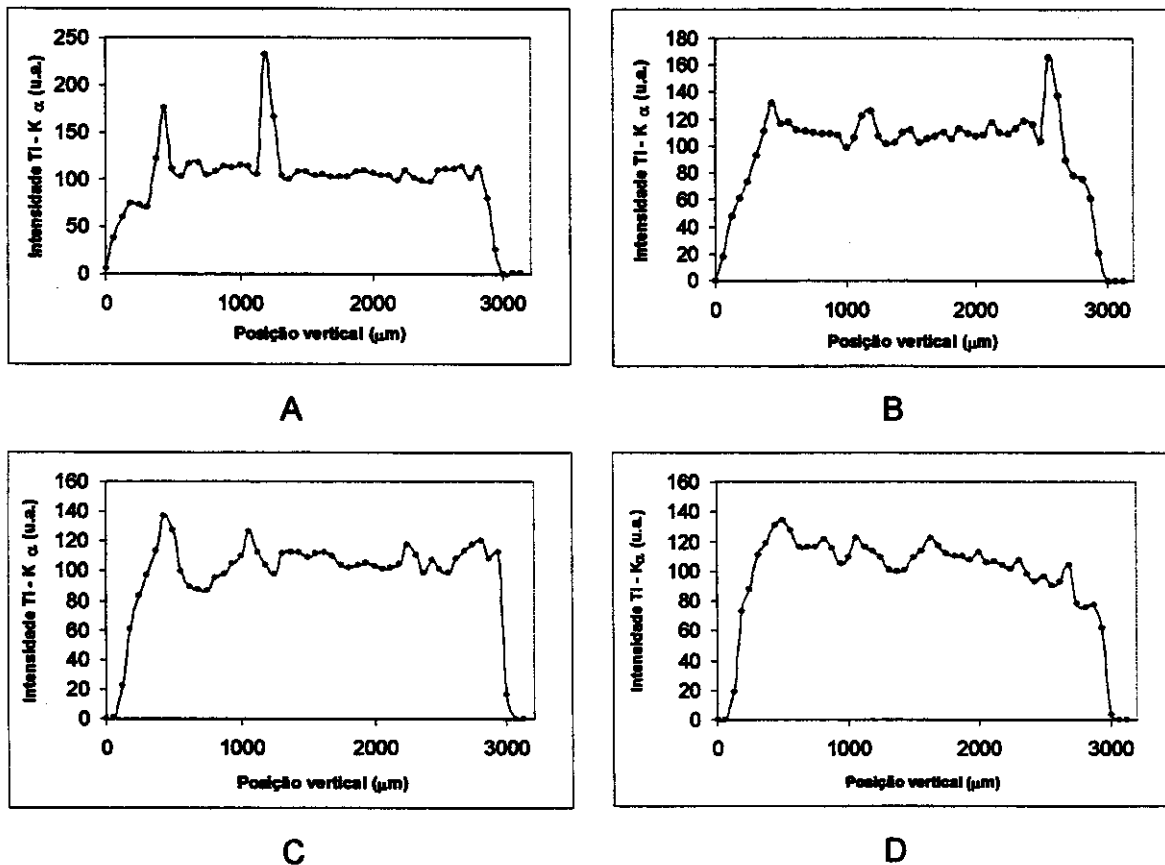


Figura 49: Mapeamento de titânio em outro ponto aleatório da mesma amostra das figuras 48 g-i exposta à luz por 3008 horas.

Tomando-se ainda um outro ponto da amostra envelhecida por 3008 h e fazendo-se quatro varreduras foi observado tanto regiões de maior contagem na região que inclui a superfície como regiões de maior contagem no meio, ficando a maior parte com contagem quase homogênea (figuras 50 a-d).



Figuras 50 a-d: Mapeamento de titânio em outra amostra sem estabilizantes exposta à radiação por 3008 h.

Desta forma, temos um indício de que a concentração de titânio apresenta-se quase que homogênea distribuída nas seções de corte das amostras e que apresenta regiões isoladas de maior concentração que estão aleatoriamente distribuídas na amostra e são provavelmente consequência da heterogeneidade do processamento. Com base nestes resultados não é possível observar um aumento da concentração de titânio na superfície exposta à radiação, e assim o embranquecimento superficial não deve estar relacionado a uma possível migração do pigmento para a superfície. No entanto, como as amostras foram todas expostas seguindo um mesmo padrão, e a maioria apresentou maior contagem na região que inclui a face não exposta à luz é possível prever que o processo de injeção leva a uma maior concentração de titânio numa porção que inclui uma das faces.

Para as amostras contendo aditivos foram observadas tanto zonas de maior contagem na região que inclui a superfície exposta à radiação (figuras 51 a-c) para

as amostras controle não expostas como uma distribuição praticamente uniforme nas amostras expostas por 3008 h (figuras 51 d-f). Novamente não é possível verificar uma migração do pigmento para a região que contém a superfície do material.

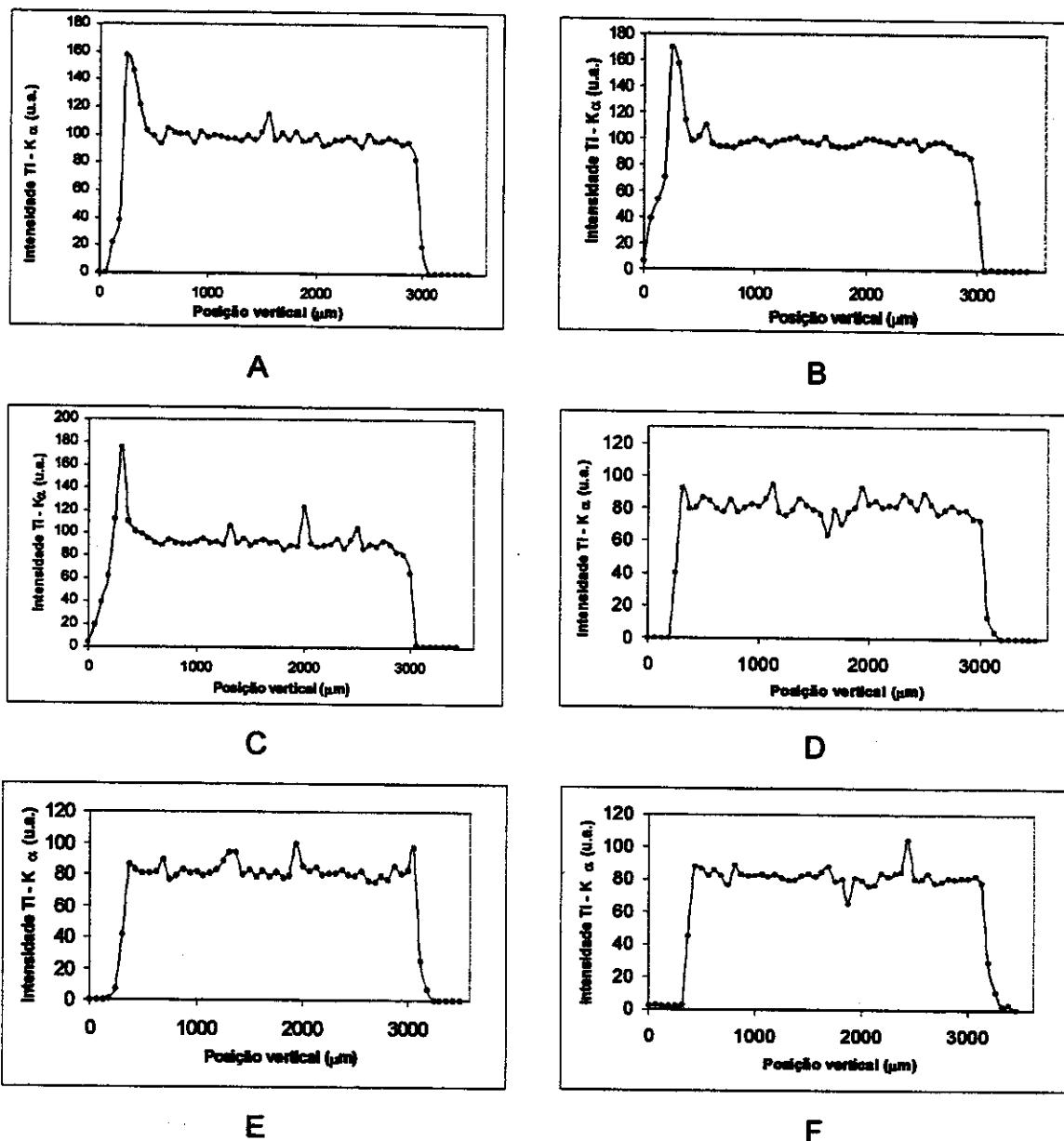


Figura 51: Mapeamento de titânio para: a-c: amostra com estabilizantes controle não exposta à luz, d-f: amostra com estabilizantes exposta à luz por 3008 h.

Uma possível explicação para a menor contagem de titânio na região que inclui a superfície exposta seria a erosão superficial causada pela degradação que

causa perda do pigmento em comparação com o meio (que não sofre erosão) e a face não exposta que sofre erosão em menor extensão.

4.9 - Reflectância de luz

Estas medidas foram realizadas para determinar a luz espalhada total das amostras com o intuito de verificar um aumento da luz espalhada que caracterizaria de forma indireta um possível aumento na rugosidade superficial das amostras, uma vez que a reflexão difusa está associada à rugosidade superficial. Foram analisadas as amostras com e sem aditivos expostas à luz em Weatherometer por 413, 514 e 3008 h e a amostra controle não exposta. A luz refletida especular reflete num ângulo exatamente igual ao ângulo de incidência de luz (reflexão chamada coerente). Para superfícies rugosas o ângulo de reflexão é muitas ordens de grandeza maior do que os ângulos refletidos próximos ao especular sendo esta a reflexão difusa (chamada de reflexão incoerente). A reflectância total é a medida da intensidade de luz refletida (especular e difusa) integrada em todas as direções e normalizada pela reflexão de um difusor ideal com reflectância de 100 %. A reflectância difusa é a medida da intensidade de luz refletida integrada em todas as direções, excluindo-se a reflexão especular, normalizada pela reflexão de um difusor ideal ⁴⁷. A somatória da reflexão difusa (R_d) e da reflexão especular (R_s) é a reflexão total da superfície (R_0);

$$R_0 = R_s + R_d.$$

As medidas foram realizadas sempre em quintuplicata, fazendo-se o gráfico da média dessas medidas. Os resultados para as medidas de reflectância total e difusa das amostras sem aditivos (face exposta à luz em Weatherometer) estão apresentados no gráfico da figura 52.

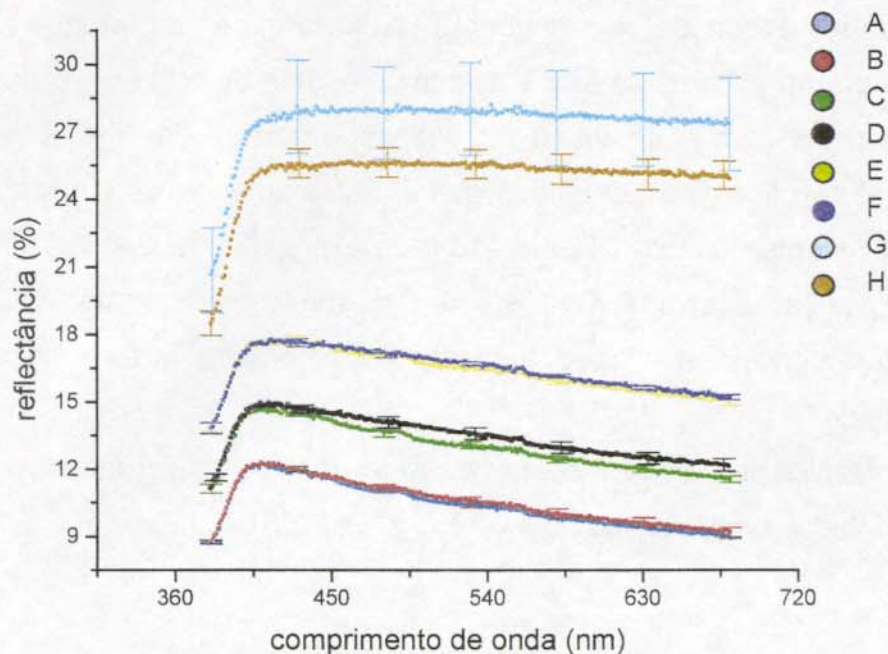


Figura 52 – Espectros de reflectância total e reflectância difusa das amostras sem aditivos (face exposta à luz) em função do comprimento de onda:

- A - Reflectância total da amostra controle sem aditivos
- B - Reflectância difusa da amostra controle sem aditivos
- C - Reflectância total da amostra sem aditivos exposta por 413 h
- D - Reflectância difusa da amostra sem aditivos exposta por 413 h
- E - Reflectância total da amostra sem aditivos exposta por 514 h
- F - Reflectância difusa da amostra sem aditivos exposta por 514 h
- G - Reflectância total da amostra sem aditivos exposta por 3008 h
- H - Reflectância difusa da amostra sem aditivos exposta por 3008 h

Através do gráfico da figura 52 podemos observar que tanto a reflexão total como a reflexão difusa aumentam com o tempo de exposição, sendo esses valores muito próximos. Isso significa que a reflexão especular é muito pequena (desprezível) em relação à luz total difusa em praticamente todas as amostras pois as amostras já eram rugosas mesmo antes da exposição. Apenas a amostra exposta por 3008 h apresentou diferença de valores na luz refletida difusa e especular, ficando porém dentro do erro da medida. Os resultados mostram entretanto que houve um aumento na reflexão difusa das amostras com o aumento do tempo de

exposição. Este aumento tanto da reflexão total como da luz difusa implicam numa diminuição da luz absorvida pelo material por conservação de energia. Como esse efeito ocorre para praticamente todos os comprimentos de onda do espectro visível, podemos esperar um aumento na reflexão difusa da luz branca. Esse comportamento explica as observações visuais feitas anteriormente onde é verificado o embranquecimento do material para 413 h de exposição (tabela 5). Aumentando o tempo de exposição para 514 e 3008 h tem-se um aumento maior da reflectância total, fato que também explica o aumento da coloração branca observada nas amostras (tabela 5).

Foram realizadas ainda medidas na face não exposta à luz e os resultados estão apresentados no gráfico da figura 53.

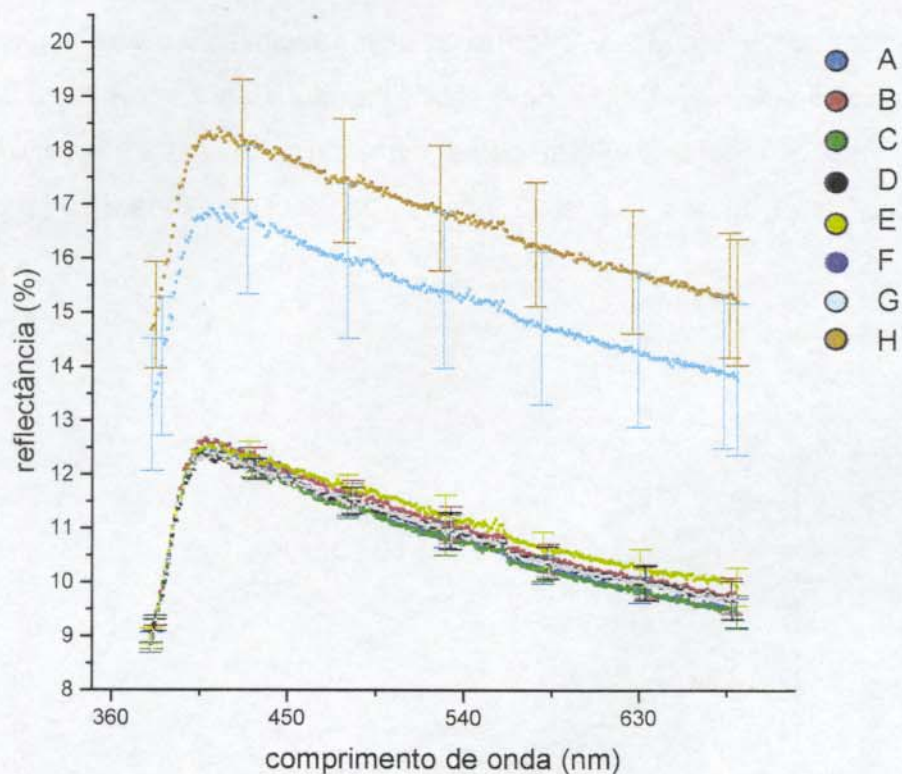


Figura 53 - Espectros de reflectância total e reflectância difusa das amostras sem aditivos (face não exposta à luz) em função do comprimento de onda:

- A - Reflectância total da amostra controle sem aditivos
- B - Reflectância difusa da amostra controle sem aditivos
- C - Reflectância total da amostra sem aditivos exposta por 413 h
- D - Reflectância difusa da amostra sem aditivos exposta por 413 h
- E - Reflectância total da amostra sem aditivos exposta por 514 h
- F - Reflectância difusa da amostra sem aditivos exposta por 514 h
- G - Reflectância total da amostra sem aditivos exposta por 3008 h
- H - Reflectância difusa da amostra sem aditivos exposta por 3008 h

Através do gráfico da figura 53 podemos observar que a reflexão total das amostras só apresenta aumento em relação a amostra controle após 3008 h de exposição, fato que também coincide com a observação visual de aumento da tonalidade branca do material. Porém esse aumento (~ 40 %) é muito menor em relação à face exposta (~ 145 %). Temos dessa forma um efeito acelerador

pronunciado da luz no aumento da reflexão total das amostras. Conseqüentemente, teremos também um efeito acelerador no embranquecimento do material.

Para verificar a eficiência dos estabilizantes usados na formulação foram realizadas também medidas nas amostras contendo aditivos e os resultados estão apresentados nas figuras 54 e 55 para as faces exposta e não exposta, respectivamente.

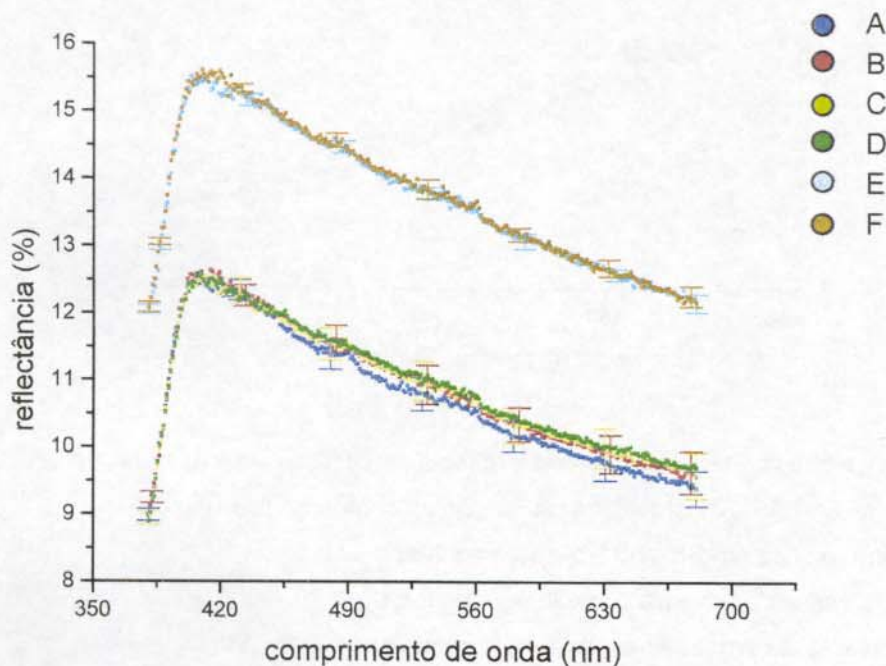


Figura 54 - Espectros de reflectância total e reflectância difusa das amostras com aditivos (face exposta à luz) em função do comprimento de onda:

- A - Reflectância total da amostra controle com aditivos
- B - Reflectância difusa da amostra controle com aditivos
- C - Reflectância total da amostra com aditivos exposta por 413 h
- D - Reflectância difusa da amostra com aditivos exposta por 413 h
- E - Reflectância total da amostra com aditivos exposta por 3008 h
- F - Reflectância difusa da amostra com aditivos exposta por 3008 h

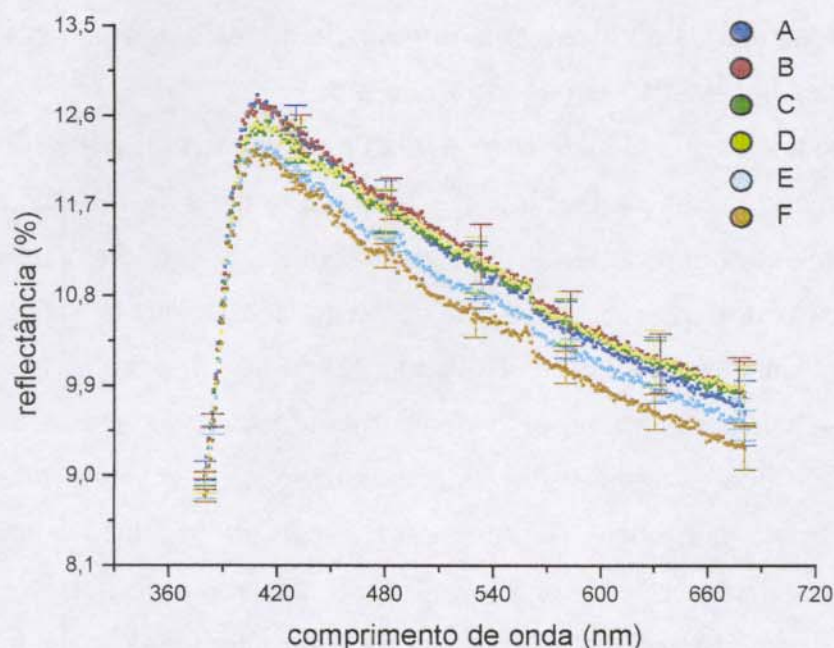


Figura 55 - Espectros de reflectância total e reflectância difusa das amostras com aditivos (face não exposta à luz) em função do comprimento de onda:

- A - Reflectância total da amostra referência com aditivos
- B - Reflectância difusa da amostra referência com aditivos
- C - Reflectância total da amostra com aditivos exposta por 413 h
- D - Reflectância difusa da amostra com aditivos exposta por 413 h
- E - Reflectância total da amostra com aditivos exposta por 3008 h
- F - Reflectância difusa da amostra com aditivos exposta por 3008 h

Através dos gráficos das figuras 54 e 55 podemos observar que as amostras contendo aditivos levam mais tempo para sofrerem aumento da reflexão total de luz em relação às não estabilizadas (3008 h) embora o fenômeno não seja suprimido. Este resultado é coerente com o embranquecimento das amostras estabilizadas depois de 3008 h de exposição (face exposta). O verso das amostras estabilizadas não sofreram aumento da reflexão total, sendo que nas observações visuais também não foi observado o fenômeno de embranquecimento.

Com base nessas medidas podemos concluir que o aumento da degradação do PP leva a um aumento da reflexão total e difusa das amostras para todos os comprimentos de onda do espectro visível e conseqüentemente a uma diminuição

da luz absorvida. Dessa forma há um aumento da tonalidade branca apresentada pela amostra. Os resultados das medidas de reflexão difusa estão de acordo com as observações visuais apresentadas nas tabelas 5 e 6.

Esse aumento da luz difusa com a texturização da superfície também foi observado por Neidenêi, Soltz e Decker^{57,58,59} em superfícies de fosfeto de índio (n-InP) atacadas fotoeletroquimicamente. Nesses trabalhos a superfície polida do InP desenvolvia uma textura que resultava no aumento da luz difusa refletida e num aspecto esbranquiçado da superfície. Aumentando-se o ataque a coloração esbranquiçada evoluía para um aspecto negro quando toda luz era absorvida pelo material. Este efeito ocorre devido a grande texturização do material que ocasiona reflexões múltiplas na superfície e promovem a captura da luz, aumentando a probabilidade de absorção^{57,58,59}. Como o InP é um material puro pode-se dizer que as alterações de cor são resultado unicamente das alterações de topografia de superfície, ou seja, aumento de rugosidade. Essas observações são muito semelhantes com os resultados de reflectância total obtidos e um forte indício de que o embranquecimento ocorrido no PP também seja consequência do aumento da rugosidade superficial.

5 - Conclusões

A degradação do PPI apresenta diversas rotas de reação possíveis e pode levar a diversos produtos de oxidação, como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, perésteres e α -cetoésteres.

O embranquecimento, que é uma consequência da degradação da matriz polimérica tem relação direta com a exposição à luz, sendo degradada preferencialmente a face exposta à radiação. Não foi observada a formação de grupos carbonílicos e nem embranquecimento na face não exposta à luz das amostras contendo aditivos. As faces não expostas das amostras sem aditivos embranquecem após 3008 e 6192 h para envelhecimento em Weatherometer e natural, respectivamente.

Os corpos de prova sem estabilizantes envelhecidos por exposição ambiental apresentaram embranquecimento após 3192 h de exposição. Como os espectros das amostras envelhecidas naturalmente foram tirados apenas quando estas começaram a embranquecer pode-se dizer que o embranquecimento só é observado depois que a matriz já se encontra muito degradada pois após esse período o índice de carbonila cresce numa taxa mais lenta.

O embranquecimento aparentemente começa pelo ponto de injeção nos corpos de prova e isto reflete maior taxa de degradação nesta posição. Isto pode ser devido à maior orientação molecular neste ponto, uma vez que essas regiões tem maior ocorrência de fissuras.

As amostras contendo estabilizantes mostraram boa resistência ao embranquecimento, embora o efeito não tenha sido contido depois de 3008 h em Weatherometer e 6192 h ao ambiente. Este tempo é menos de um ano (258 dias), tornando inviável por enquanto a aplicação comercial da formulação usada neste projeto para conter o embranquecimento.

O uso de pigmento branco TiO_2 , mesmo na forma cristalina rutilo (menos fotoativa do que anatase), não é adequado para conter a degradação de uma peça injetada de PPI (no caso da formulação usada neste projeto).

A degradação da massa polimérica causa rachaduras na superfície em consequência da quimio-cristalização, que aproxima segmentos advindos de cisões de cadeia que cristalizam provavelmente sobre cristais pré-existentes. A evolução das rachaduras superficiais eleva a rugosidade do material. Como consequência é possível observar um aumento da porcentagem de luz branca refletida na superfície para todos os comprimentos de onda do espectro visível, diminuindo portanto a porcentagem de luz absorvida pelo material por conservação de energia. Esse efeito leva ao embranquecimento da peça, haja vista que aumenta-se a relação entre a luz branca refletida e a absorvida, conforme verificado nas medidas de reflectância total das amostras. Esse aumento da luz refletida tem relação direta com o aumento da rugosidade superficial e não deve estar relacionado com o efeito de "chalking", que se caracteriza pela exposição do pigmento na superfície do material. Em concordância, não foi possível observar grande concentração de TiO_2 na superfície que pudesse justificar o efeito de embranquecimento observado. Podemos concluir que o embranquecimento de peças de PPI injetado contendo TiO_2 não ocorre pelo efeito de "chalking". O embranquecimento é causado pela formação de uma microestrutura rugosa na superfície, que é consequência da foto-oxidação superficial da peça.

6 - Referências

- ¹ G. Guerrica-Echevarría, J. I. Eguiazábal e J. Nazábal, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 1 (1996).
- ² H. R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis – Part A", Marcel Dekker Inc., New York (1990).
- ³ E. A. Duek, V. F. Juliano, M. Guzzo, C. Kascheres, Marco-A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.*, **28**, 235 (1990).
- ⁴ Marco-A. De Paoli, G. Geuskens, *Polym. Degrad. Stab.*, **21**, 277 (1998).
- ⁵ G. V. Strate, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H. F. Mark, N. M. Bicales, C. G. Overberger, G. Menges e J. I. Kroschwitz eds., John Wiley & Sons, 2^a ed. , Vol. 6, New York (1987).
- ⁶ A. Y. Coram, *Chemtech.*, **106** (1983).
- ⁷ J. E. Mark, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 762 (1982).
- ⁸ A. Whelan e K. S. Lee, "Developments in Rubber Technology – 2", Applied Science Publishers (1981).
- ⁹ S. Ferro, *Plástico Moderno, Abr.* , 20 (1998).
- ¹⁰ E. R. Simielli, *Polímeros: Cienc. Tecnol.*, **Jan/Marc**, 45 (1993).
- ¹¹ N. K. Kalfoglou, *Angew. Makromol. Chemie*, **129**, 103 (1985).
- ¹² N. S. Allen, "Degradation and Stabilisation of Polyolefins", Applied Science Publishers, London (1983).
- ¹³ M. S. Rabello, J. R. White, *Polymer*, **38**, 6379 (1997).
- ¹⁴ E. C. D. Nunes, A. S. Babetto, J. A. M. Agnelli, *Polímeros: Cienc. Tecnol.*, **Abr/Jun**, 66 (1997).
- ¹⁵ L. Ogier, M. S. Rabello, J. R. White, *J. Mater.. Sci.*, **30**, 2364 (1995).
- ¹⁶ I. L. J. Dogué, N. Mermilliod, F. Genoud, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2193 (1994).
- ¹⁷ M. S. Rabello e J. R. White, *Polym. Composites.*, **17**, 691 (1996).
- ¹⁸ M. S. Rabello e J. R. White, *Polímeros: Cienc. Tecnol.*, **Abr/Jun**, 47 (1997).
- ¹⁹ R. Baunhardt, Marco-A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.*, **40**, 53 (1993).

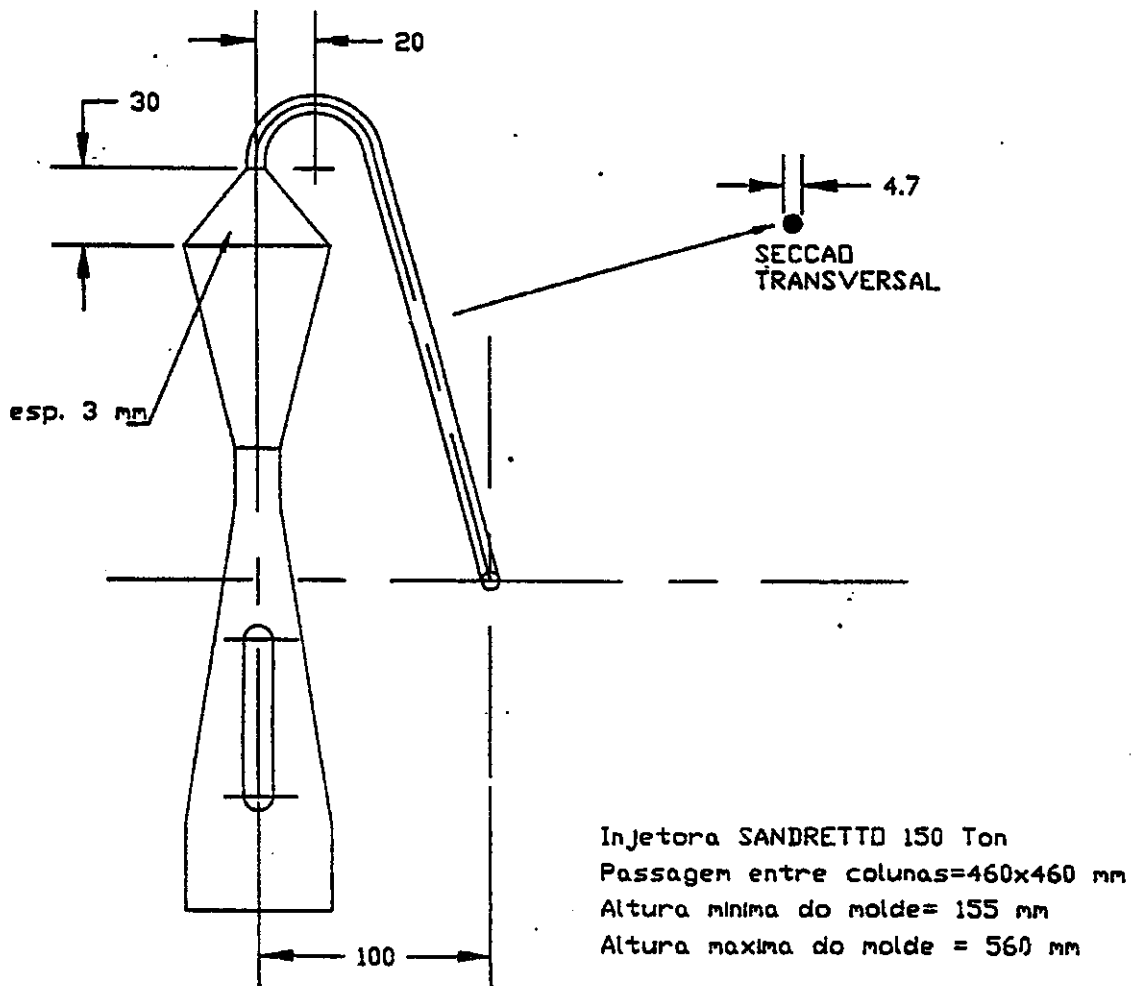
- ²⁰ P. Klemchuk, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. A3, Würzburg (1985).
- ²¹ D. J. Carlsson, D. M. Wiles, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 4, John Wiley & Sons, New York (1986).
- ²² N. S. Allen e K. O. Fatinikun, *Eur. Polym. J.*, **19**, 551 (1983).
- ²³ D. Vaillant, J. Lacoste, J. Lemaire, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 609 (1997).
- ²⁴ E. L. Steward, M. Bradley, *J. Plast. Sheet.*, **7**, 355 (1991).
- ²⁵ H. Hinsken, S. Moss, J-R. Pauquet, J. R. Zweifel, *Polym. Degrad. Stab.*, **34**, 279 (1990).
- ²⁶ P. Gijsman, J. Hennekens, *Polym. Degrad. Stab.*, **42**, 95 (1993).
- ²⁷ F. Severini, R. Gallo e S. Ipsale, *Polym. Degrad. Stab.*, **22**, 185 (1988).
- ²⁸ W. R. Waldman e Marco-A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, 301 (1998).
- ²⁹ C. Wilhelm, J. L. Gardette, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1411 (1994).
- ³⁰ A. Garton, D.J. Carlsson, D.M. Wiles, *Macromolecules*, **12**, 1071 (1979).
- ³¹ L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 231 (1997).
- ³² A. Tidjani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2497 (1997).
- ³³ G. Teissedre, J. F. Pilichowski, S. Chmela, J. Lacoste, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 207 (1996).
- ³⁴ E. A. R. Duek e Marco-A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.*, **30**, 283 (1990).
- ³⁵ M. Scoponi, F. Pradella, V. Carassiti, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 985 (1994).
- ³⁶ N. S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C. M. Liauw, F. Catalina, C. Peinado, A. Minihan, D. Aldcroft, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 183 (1998).
- ³⁷ M. Edge, J. Robinson e N. S. Allen em, "Current Trends in Polymer Photochemistry", M. Edge, I. R. Bellobono, E. Selli, Ellis Horwood, New York (1995).
- ³⁸ N. S. Allen, M. Edge, T. Corrales, F. Catalina, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 139 (1998).
- ³⁹ A. Mills, S. L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 1 (1997).
- ⁴⁰ R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim, *Quím. Nova*, **21**, 69 (1998).
- ⁴¹ J. L. Angulo-Sanches, H. Ortega-Ortiz, S. Sanchez-Valdez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 847 (1994).

- 42 J. Lacoste, P. Lapsous, M. Dieppedale, R. Arnaud, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1681 (1998).
- 43 M. P. Diebold, *Surf. Coat. Intern.*, **7**, 294 (1995).
- 44 J. Edenbaum, "Plastics Additives and Modifiers Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- 45 T. J. Henman, "World Index of Polyolefin Stabilizers", Kogan page, London (1982).
- 46 C. A. Perez, M. Radtke, H. J. Sánchez, H. Tolentino, R. T. Neuenschwander, W. Barg, M. Rubio, M. I. S. Bueno, I. M. Raimundo, J. R. Rohwedder, *X-Ray Spectrom.*, **28**, 320 (1999).
- 47 J. M. Bennett, L. Mattsson, "Introduction to Surface Roughness and Scattering", Optical Society of America, Washington D. C. (1989).
- 48 L. G. Berry, "Powder Diffraction File", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1973).
- 49 M. S. Rabello em: "Recent Research Development in Macromolecular Research", S. G. Padalai, Research Signpost, Trivandrum, Vol 3, 249 (1998).
- 50 D. A. Skoog e J. J. Leary, "Principles of Instrumental Analysis", 4^a ed., Saunders College Publishing, United States of America (1992).
- 51 G. W. Ewing, "Métodos Instrumentais de Análise Química", Vol. 1, Edgard Blucher Ltda. (1972).
- 52 G. Scott, *Develop. Polym. Degrad.*, **1**, 205 (1977).
- 53 F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, 131 (1996).
- 54 J. Lacoste, D. Vaillant, D. J. Carlsson, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 715 (1993).
- 55 H. Zweifel, "Advances in Chemistry Series", R. L. Clough, N. C. Billingham, K. T. Gillen, American Chemical Society, Whashington DC, 375 (1996).
- 56 P. J. Goodhew e F. J. Humphreys, "Electron Microscopy and Analysis", 2^a ed., Taylor & Francis, London (1988).
- 57 N. G. Ferreira, D. Soltz, F. Decker, L. Cescato, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4, 1348 (1995).
- 58 D. Soltz, L. Cescato, F. Decker, *Solar Energy Mat. Solar Cells*, **25**, 179 (1992).

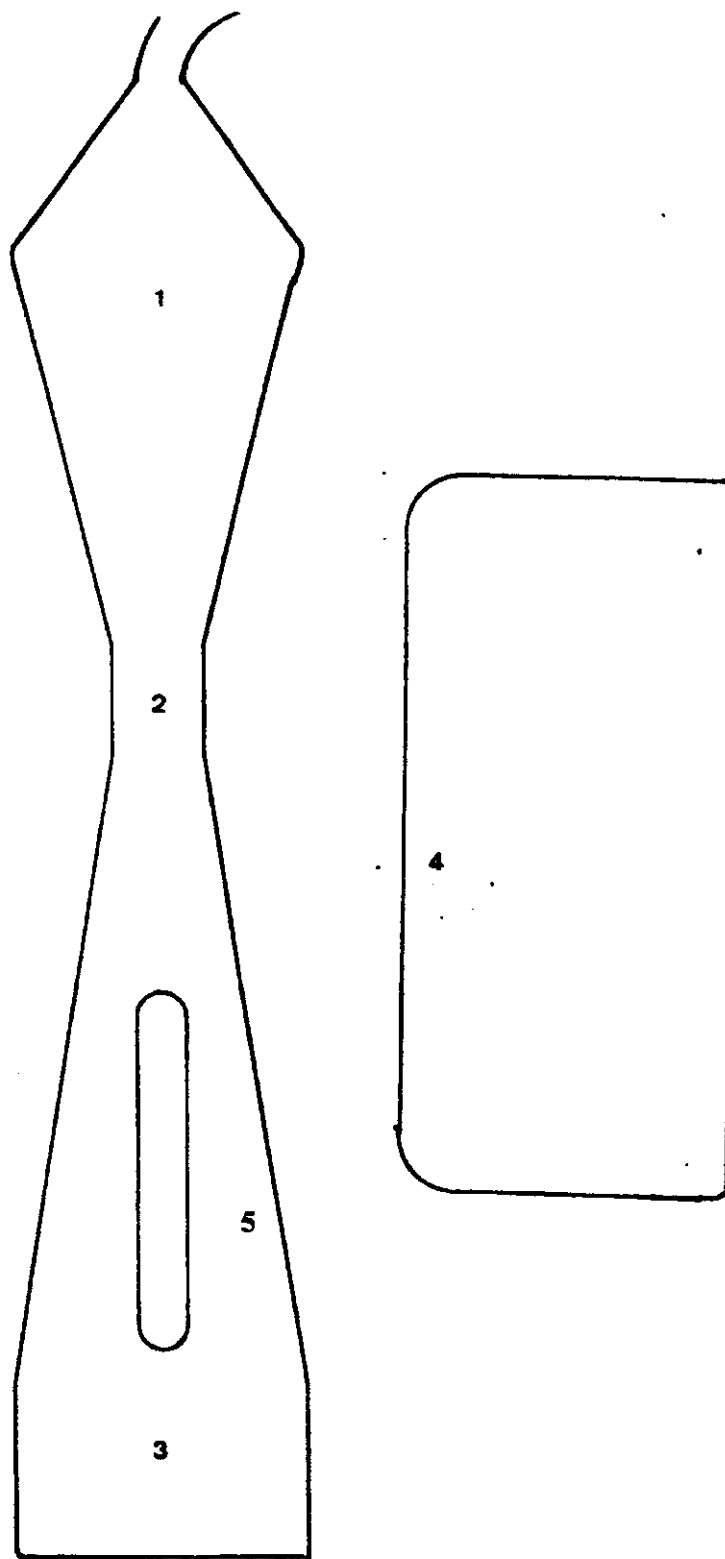
- ⁵⁹ F. Decker, D. A. Soltz, L. Cescato, *Eletrochim. Acta*, **38**, N^o1, 95 (1993).

SISTEMA DE ALIMENTACAO

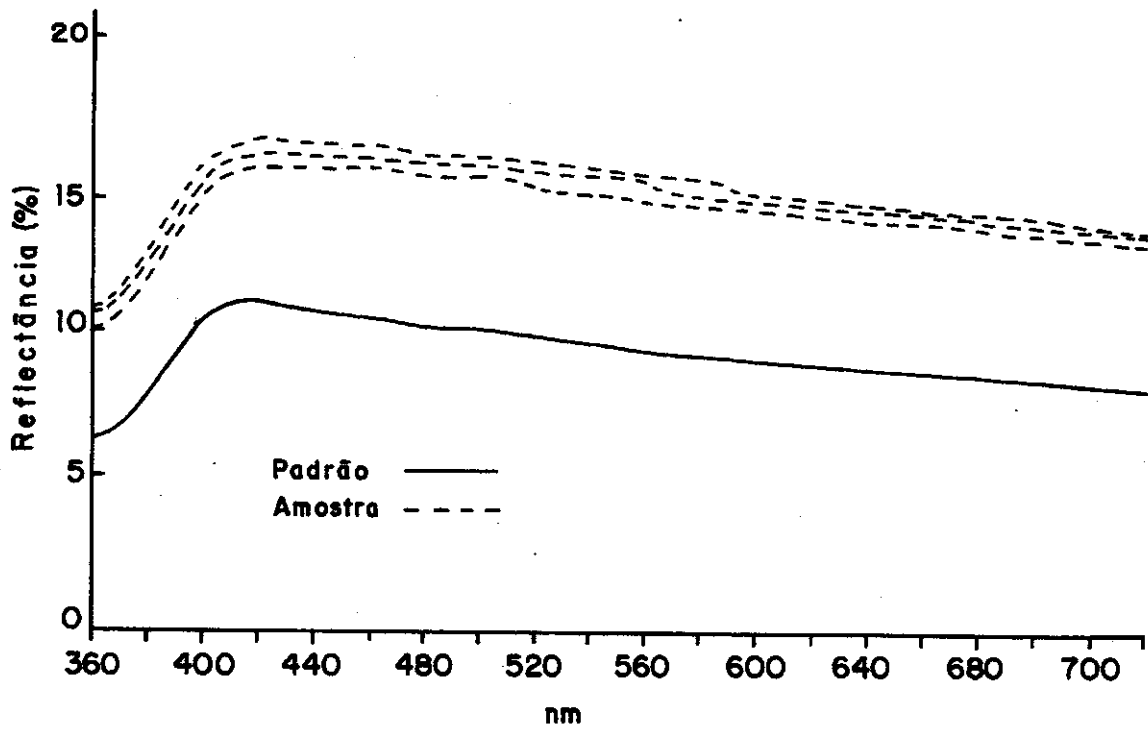
ESCALA 2.5:1



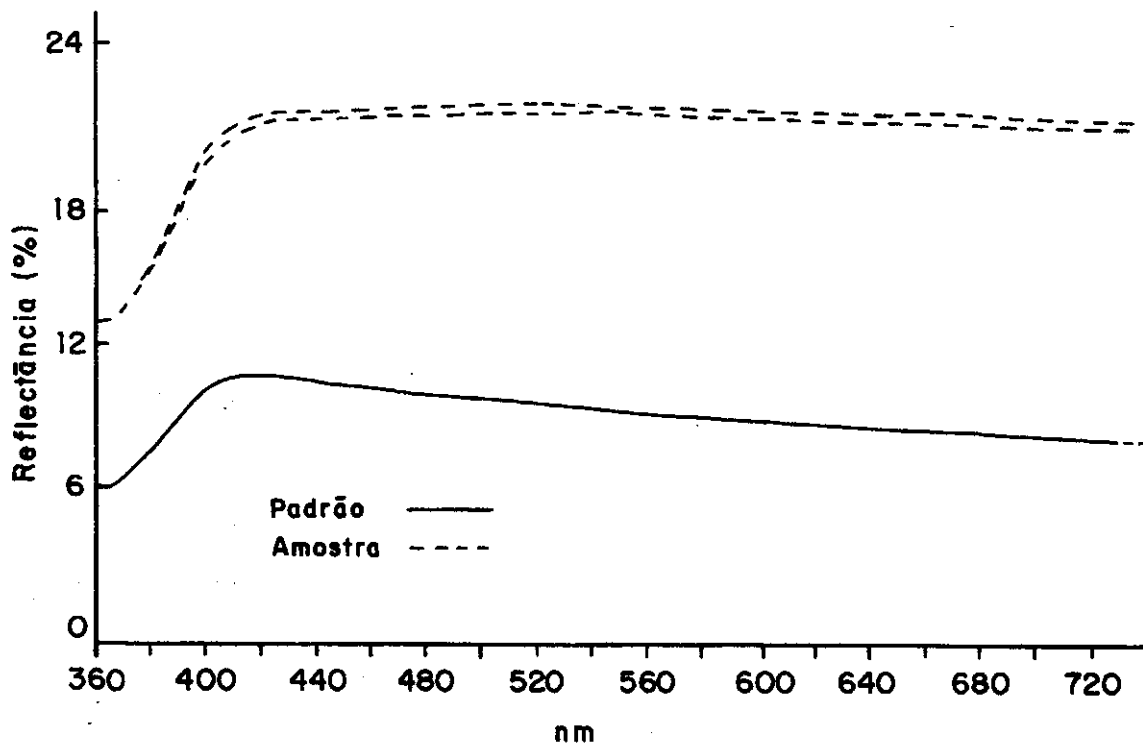
Anexo 1 – Molde projetado para obtenção dos corpos de prova submetidos à degradação ambiental e em Weatherometer.



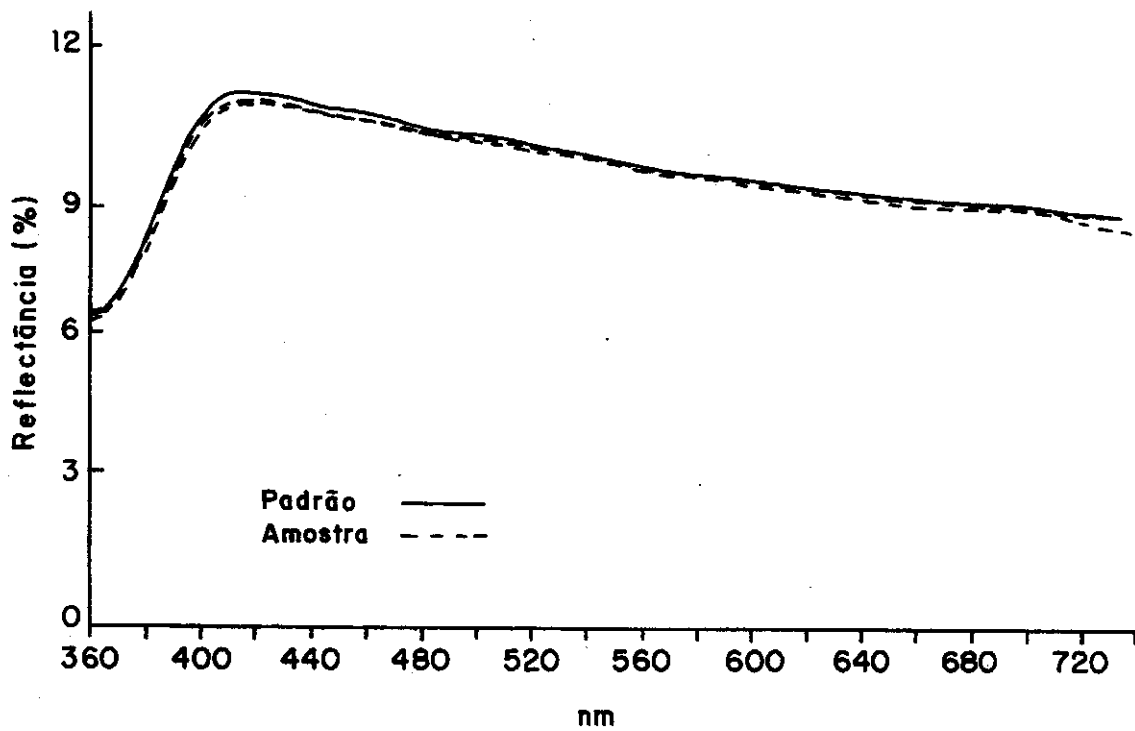
Anexo 2 – Pontos nos corpos de prova e placas usados na caracterização (FTIR).



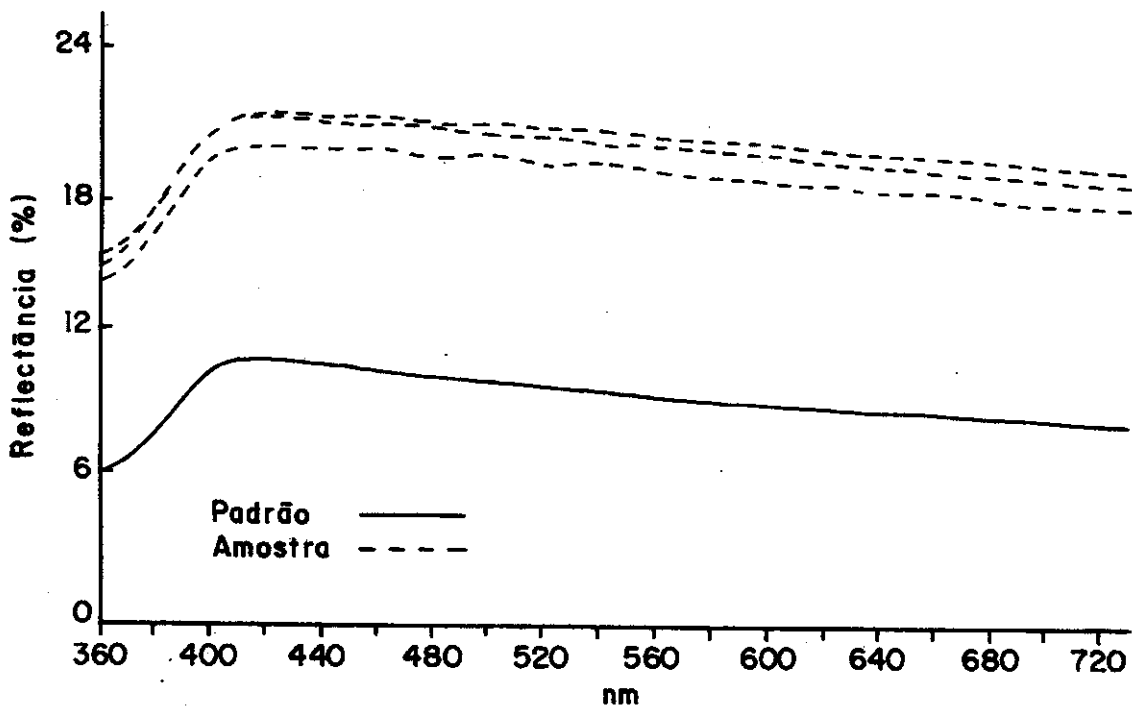
Anexo 3 - Gráfico comparativo da reflectância em função do comprimento de onda para as amostras sem aditivos controle (—) e envelhecida por 514 h (-----). Faces expostas à luz.



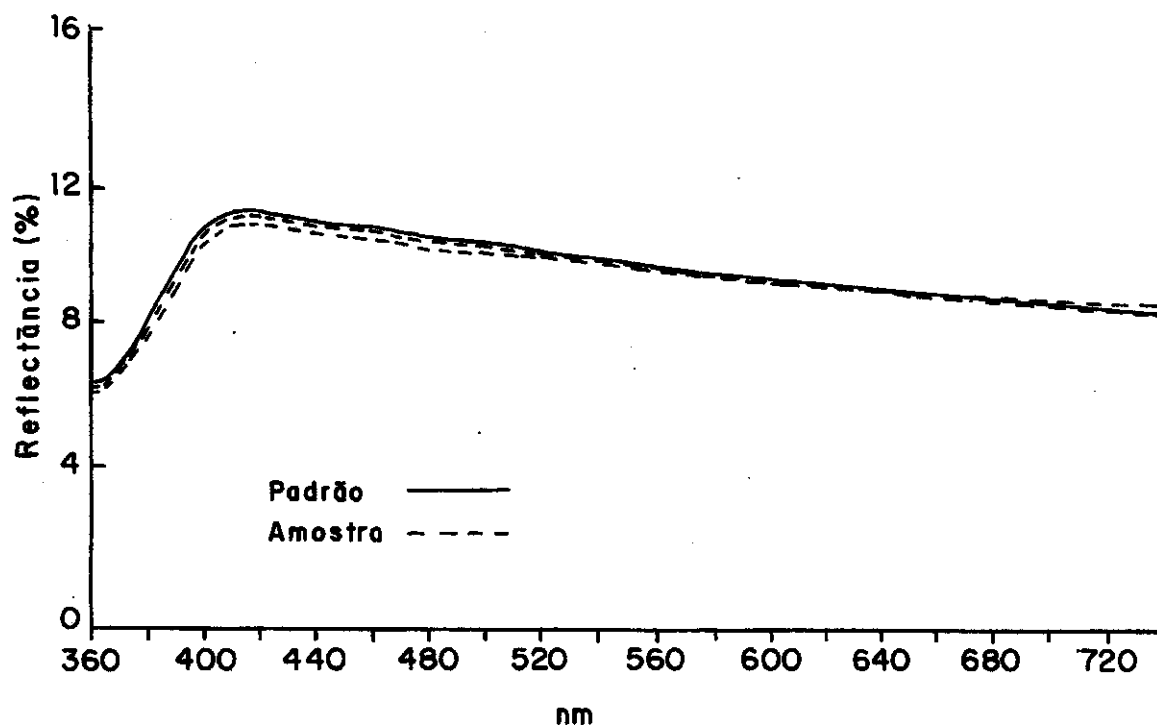
Anexo 4 - Gráfico comparativo da reflectância em função do comprimento de onda para as amostras sem aditivos controle (—) e envelhecida por 3008 h (-----). Faces expostas à luz.



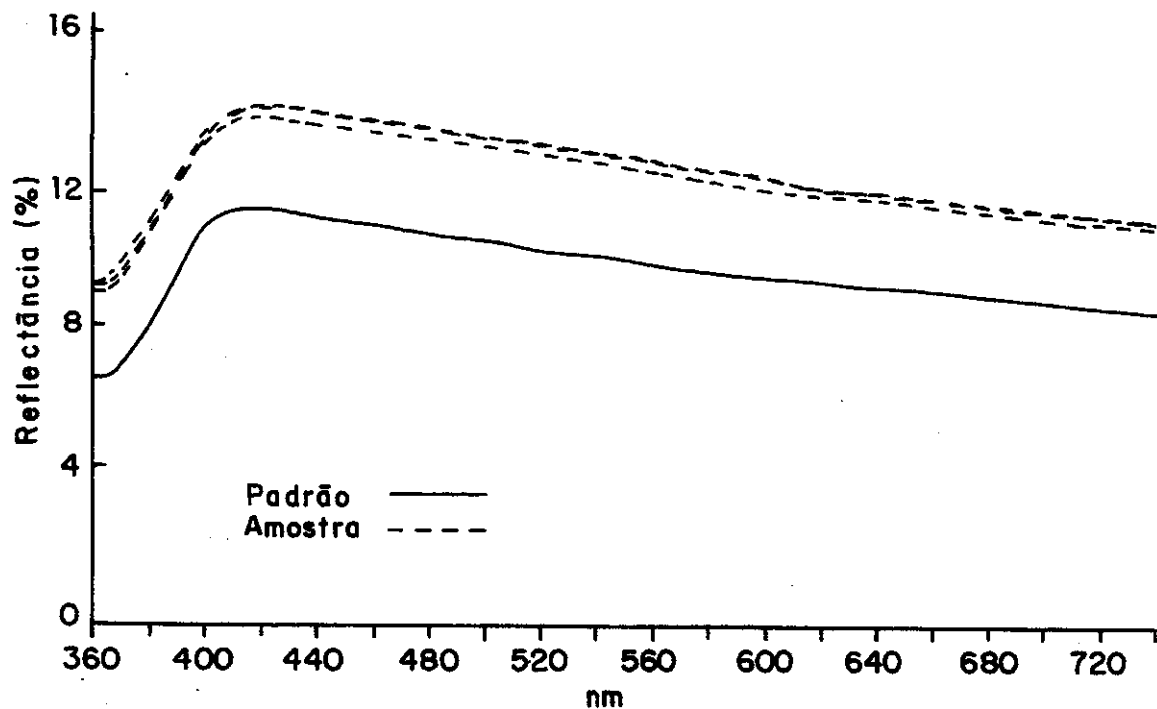
Anexo 5 – Gráfico comparativo da reflectância em função do comprimento de onda para as amostras sem aditivos controle (—) e envelhecida por 514 h (-----). Faces não expostas à luz.



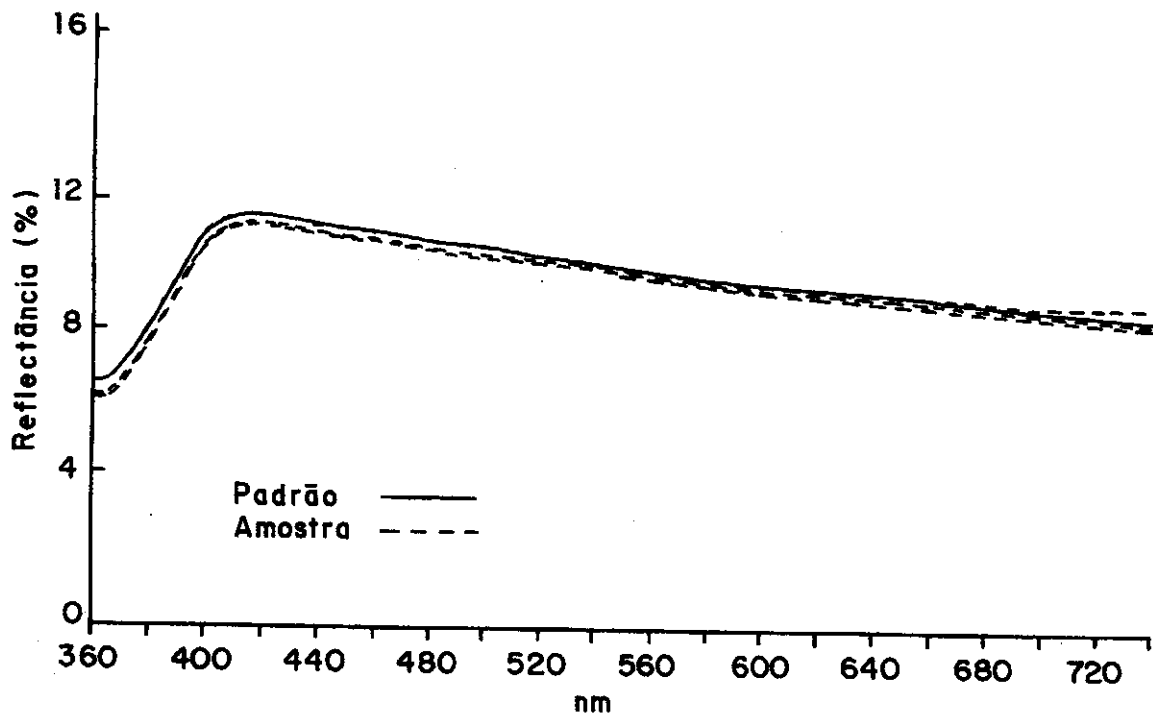
Anexo 6 - Gráfico comparativo da reflectância em função do comprimento de onda para as amostras sem aditivos controle (—) e envelhecida por 3008 h (-----). Faces não expostas à luz.



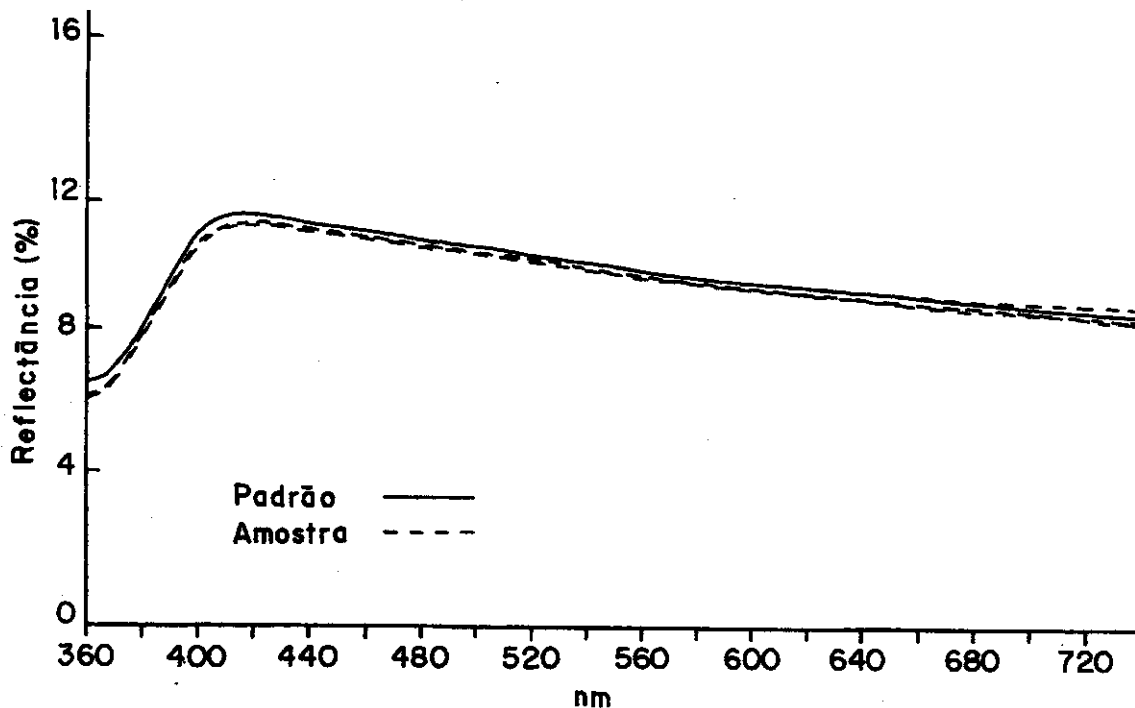
Anexo 7 – Gráfico comparativo da reflectância em função do comprimento de onda para as amostras com aditivos controle (—) e envelhecida por 514 h (---). Faces expostas à luz.



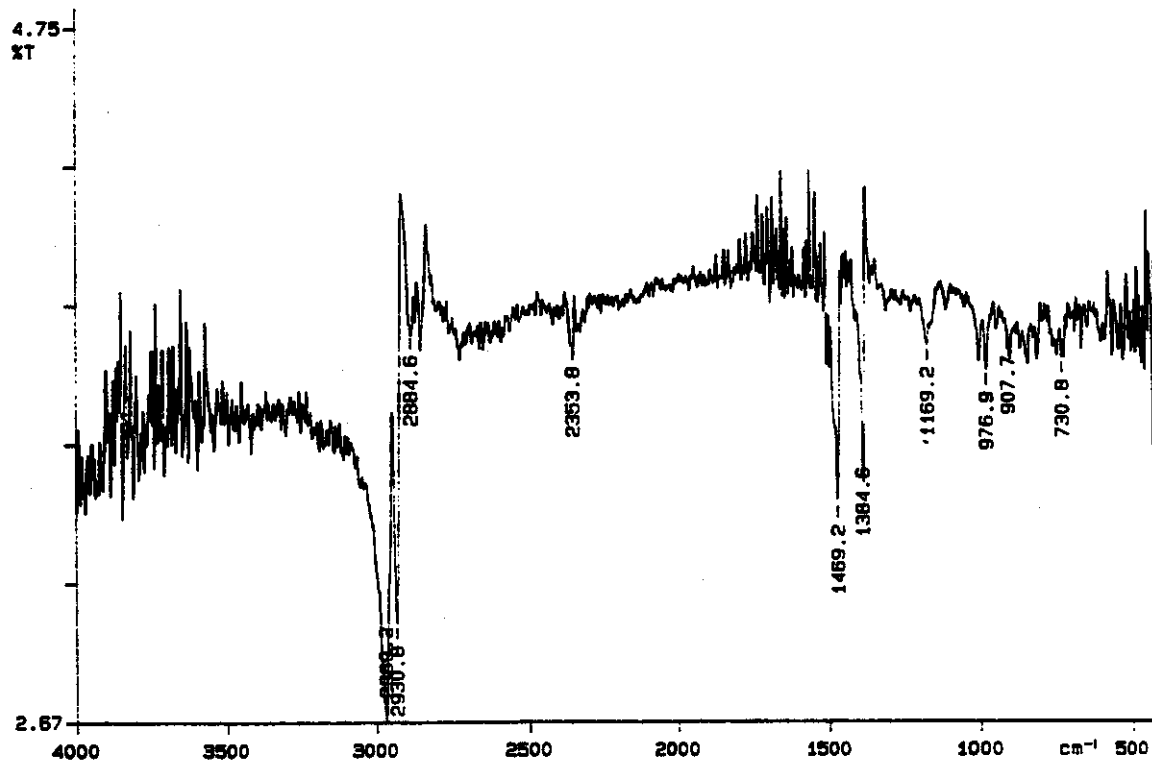
Anexo 8 - Gráfico comparativo da reflectância em função do comprimento de onda para as amostras com aditivos controle (—) e envelhecida por 3008 h (---). Faces expostas à luz.



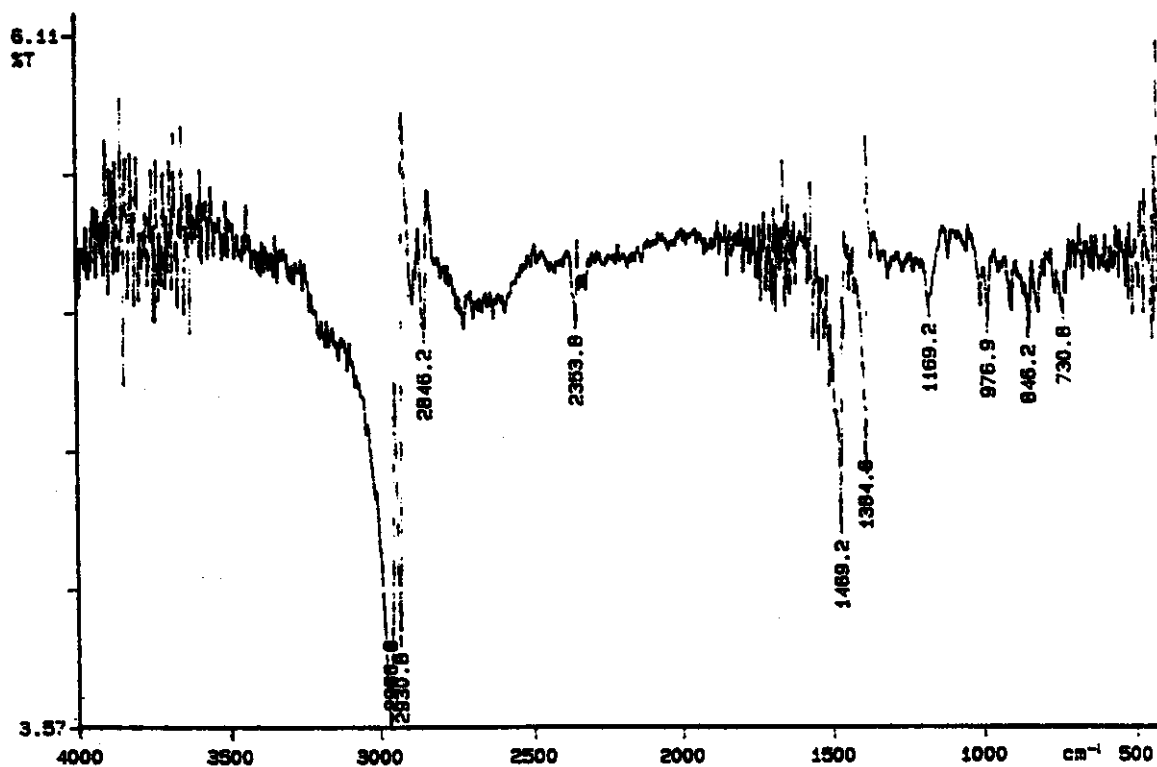
Anexo 9 - Gráfico comparativo da reflectância em função do comprimento de onda para as amostras com aditivos controle (—) e envelhecida por 514 h (-----). Faces não expostas à luz.



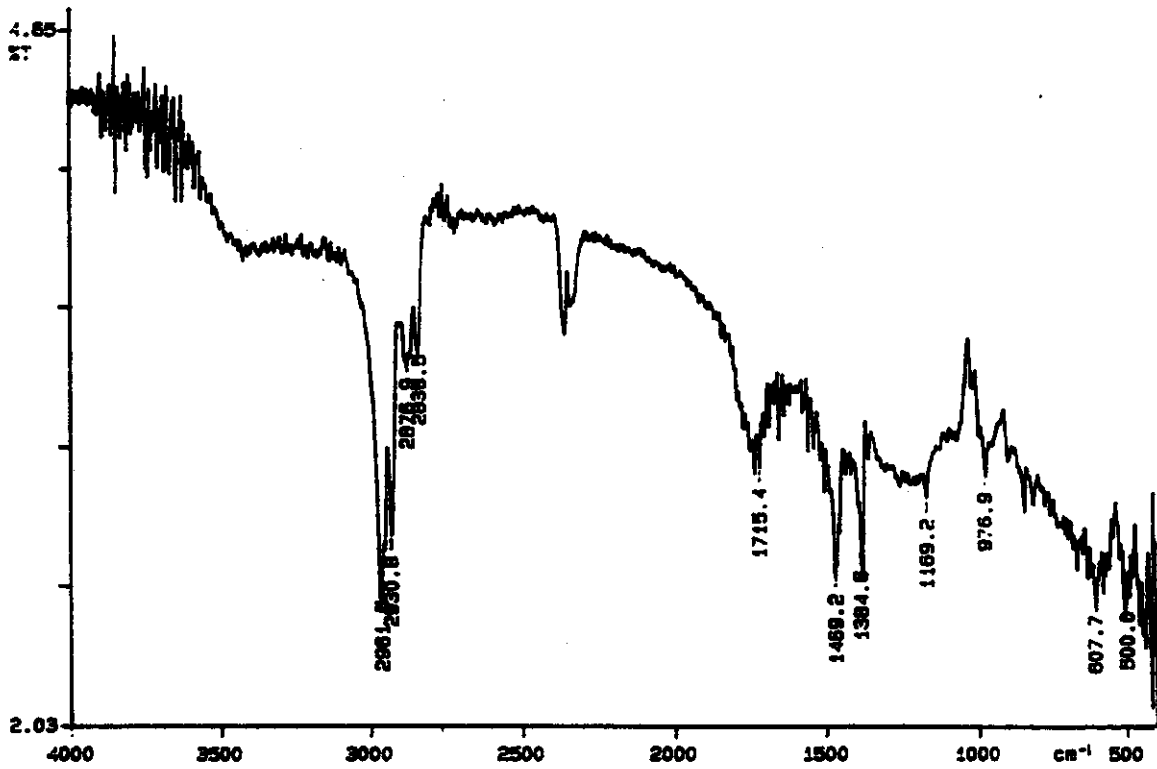
Anexo 10 - Gráfico comparativo da reflectância em função do comprimento de onda para as amostras com aditivos controle (—) e envelhecida por 3008 h (-----). Faces não expostas à luz.



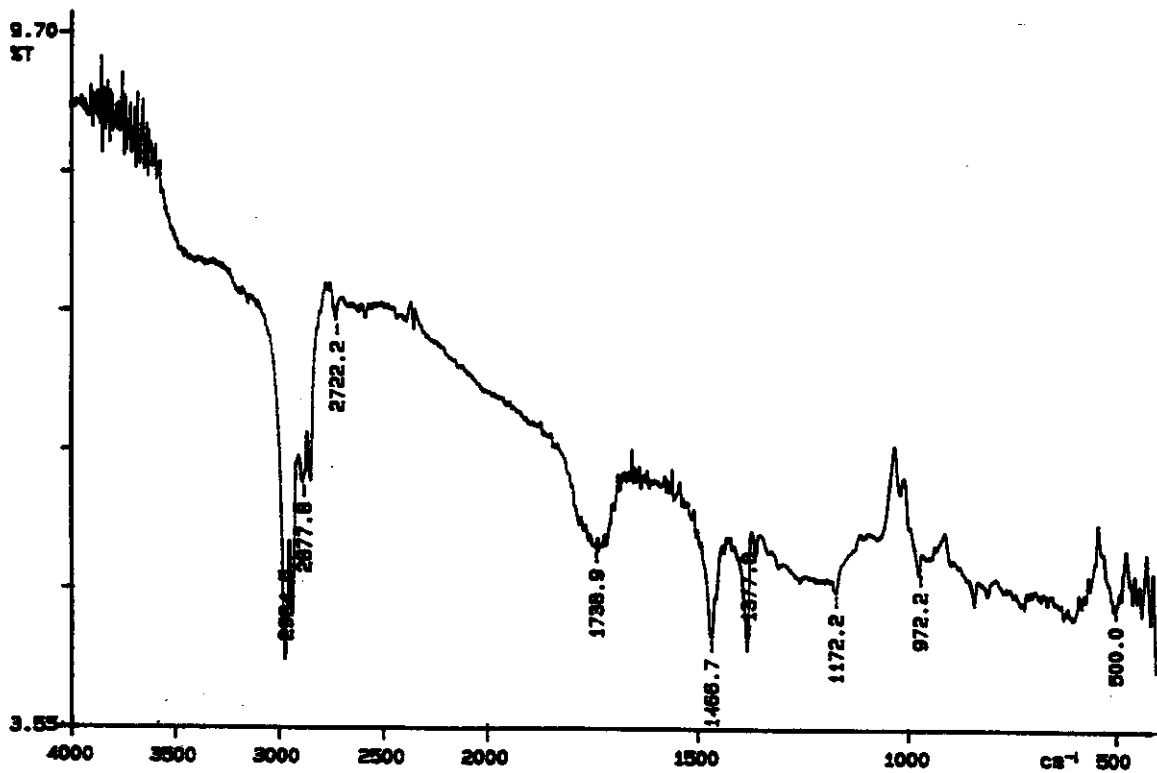
Anexo 11 – Espectro de infravermelho da amostra controle sem aditivos não envelhecida



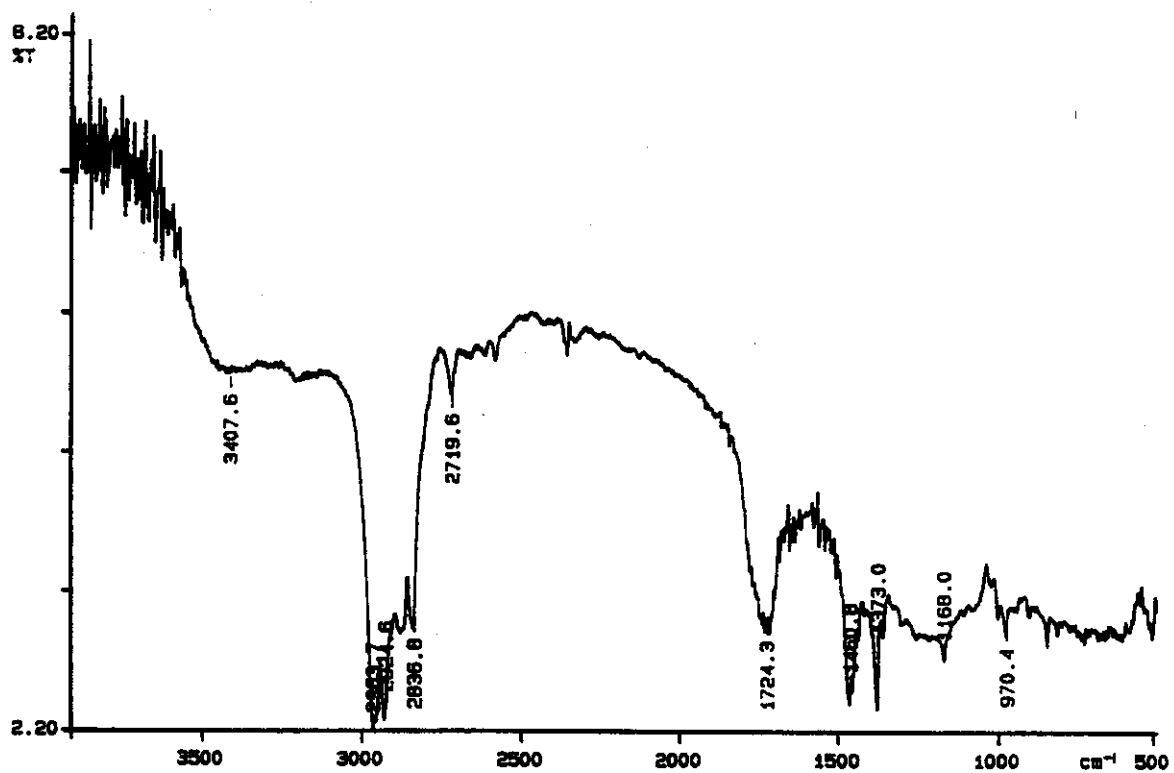
Anexo 12 - Espectro de infravermelho da amostra controle com aditivos não envelhecida



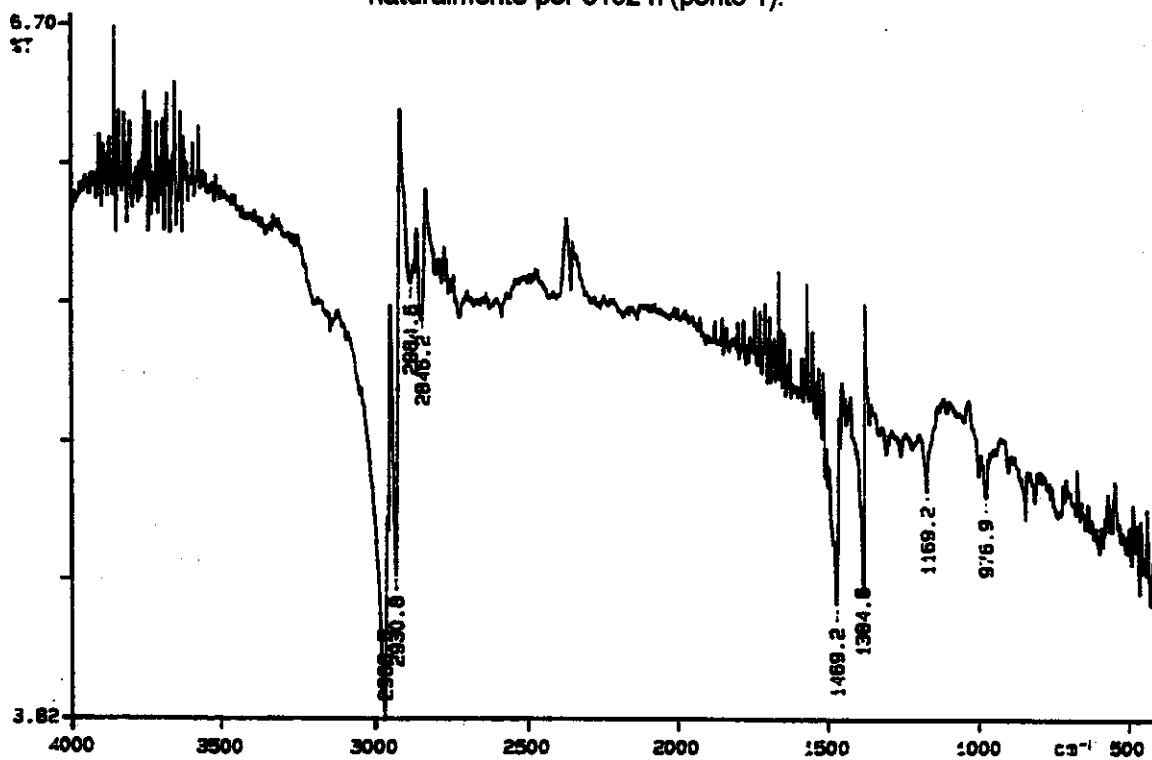
Anexo 13 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h (ponto 1).



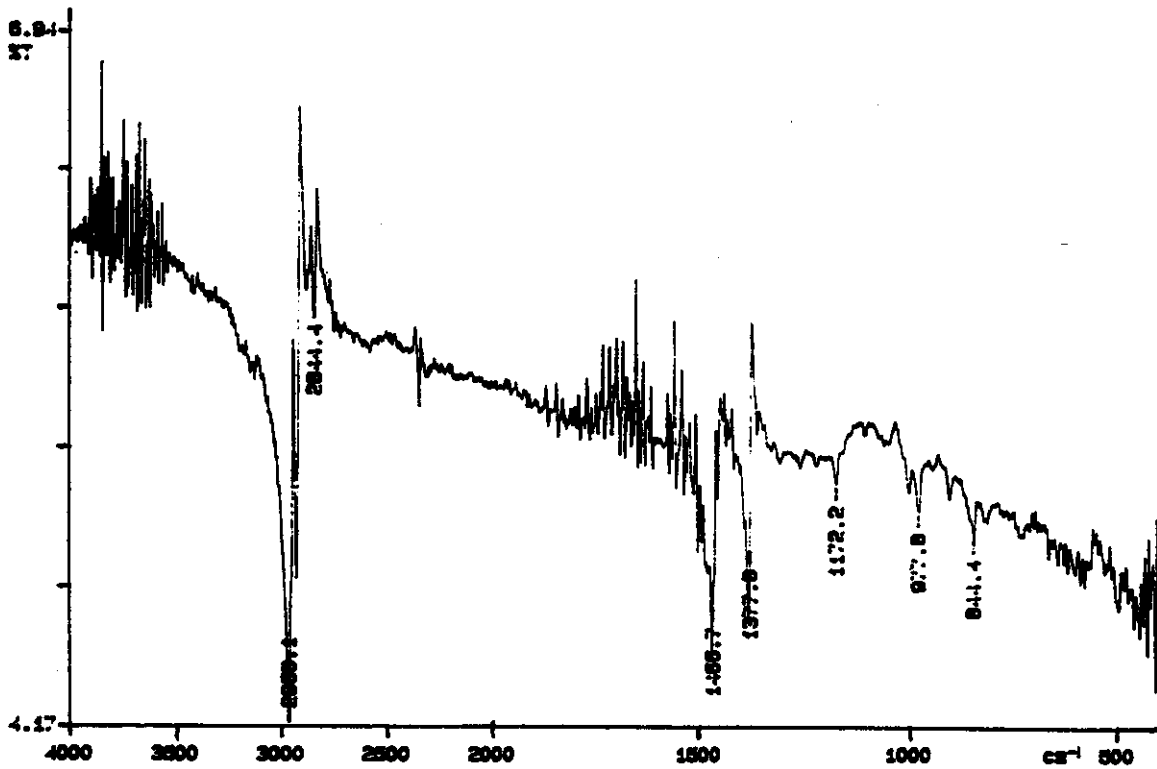
Anexo 14 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 4320 h (ponto 1).



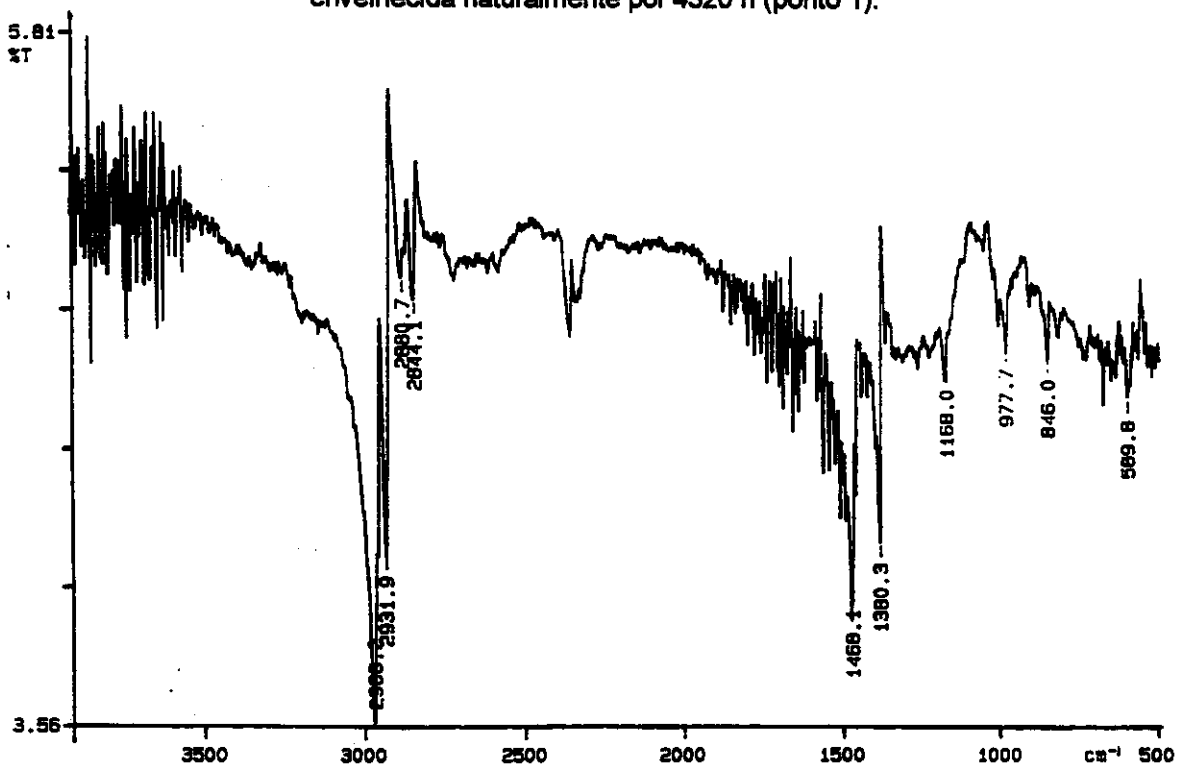
Anexo 15 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 6192 h (ponto 1).



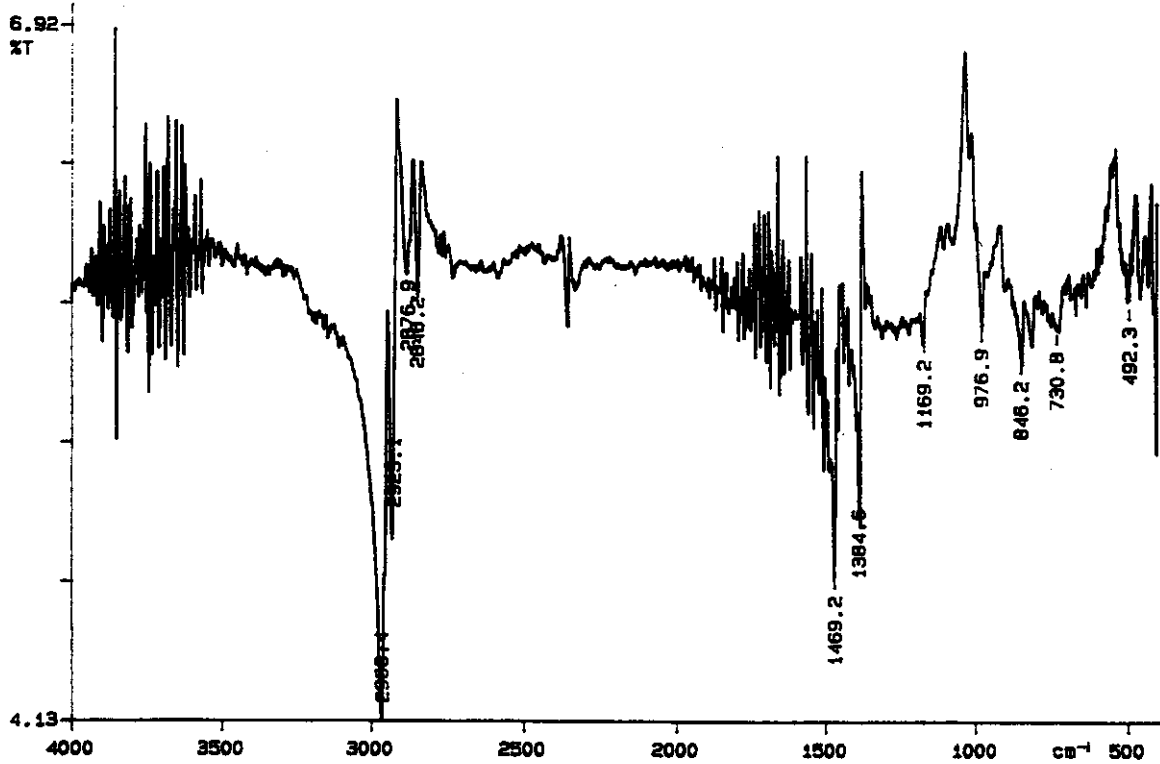
Anexo 16 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h (ponto 1).



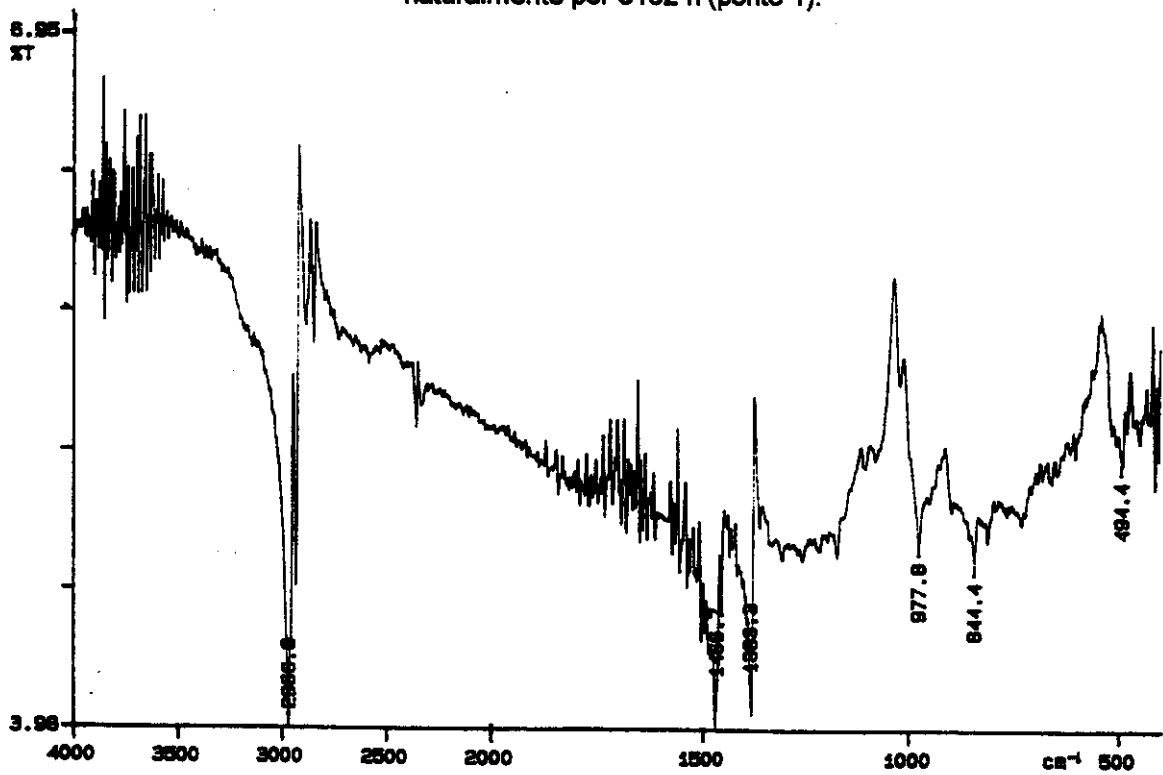
Anexo 17 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 4320 h (ponto 1).



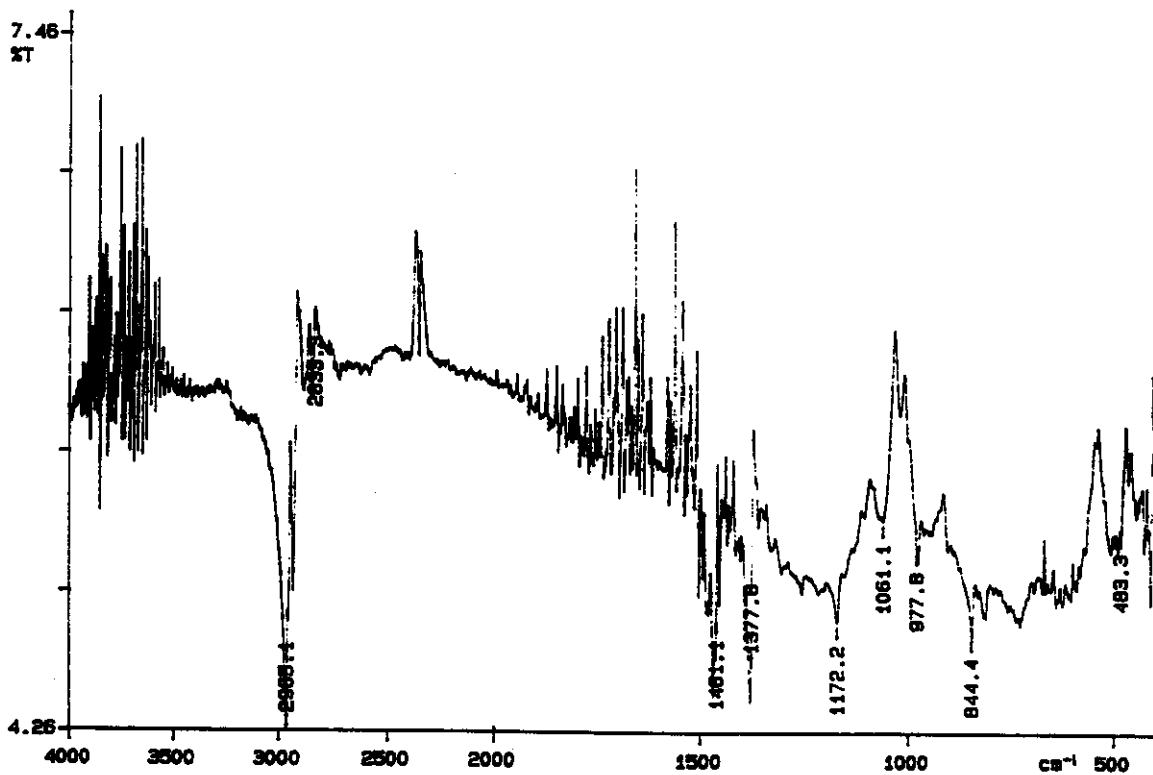
Anexo 18 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 6192 h (ponto 1).



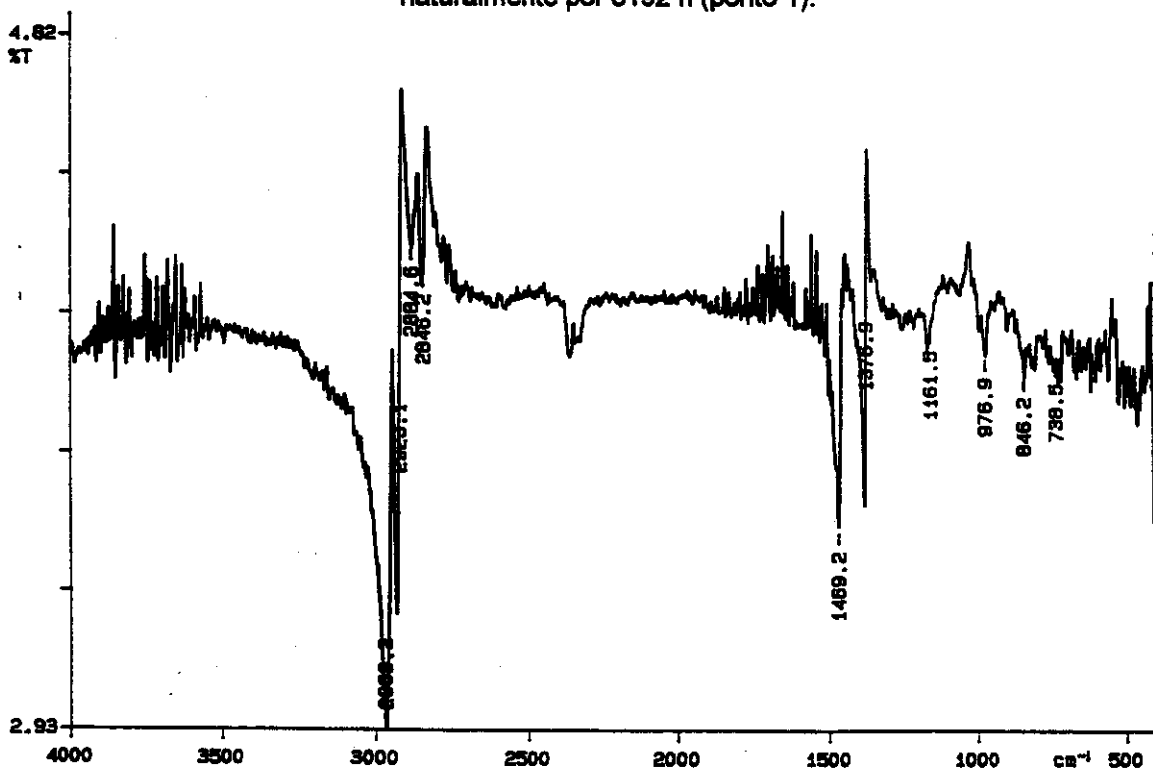
Anexo 19 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h (ponto 1).



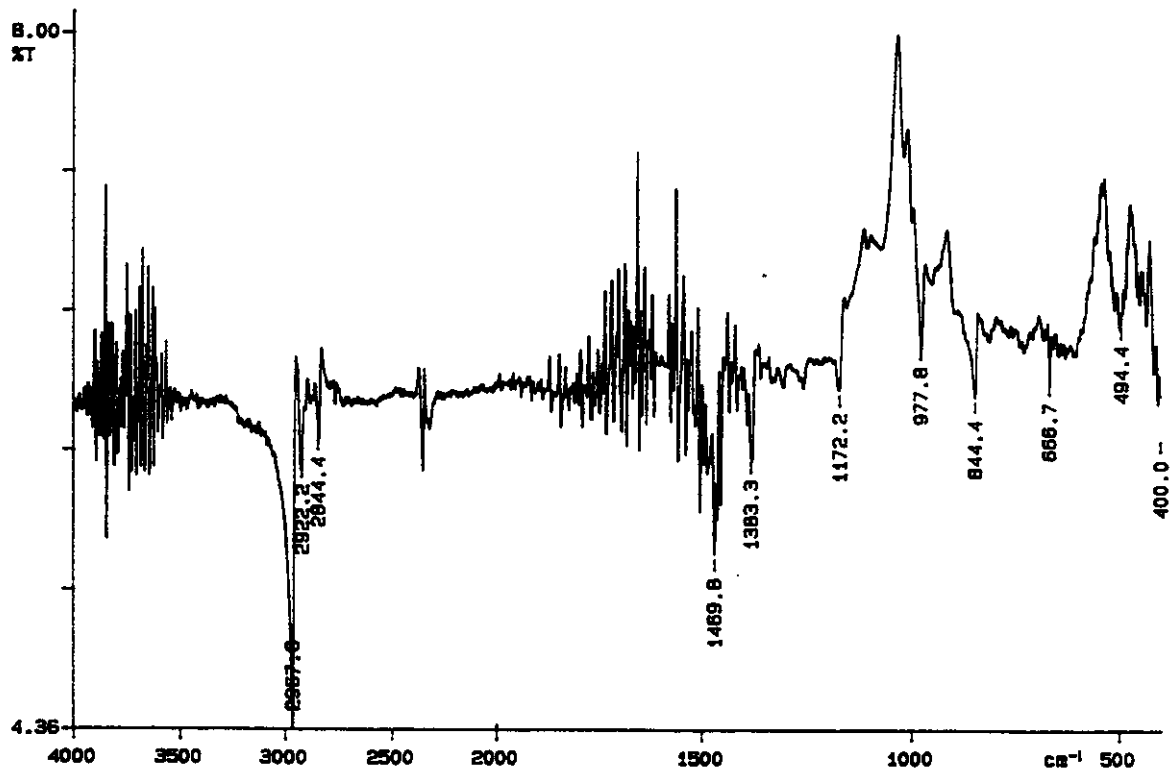
Anexo 20 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida naturalmente por 4320 h (ponto 1).



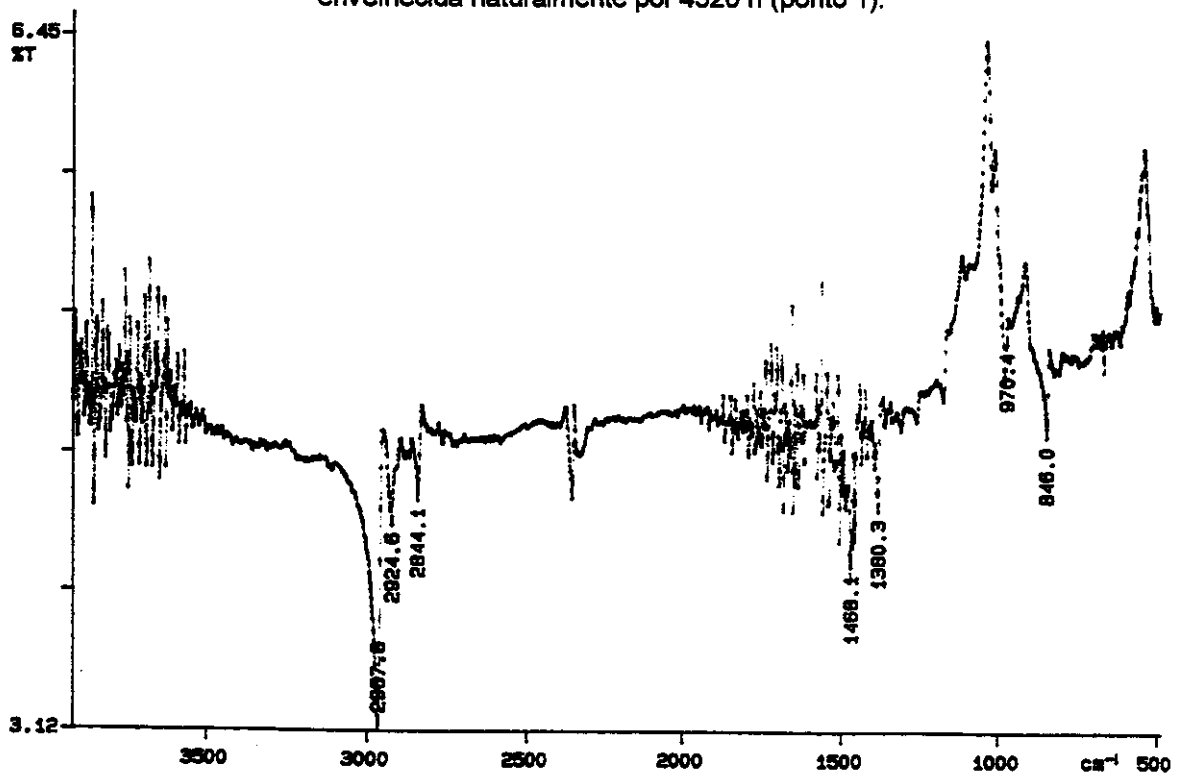
Anexo 21 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida naturalmente por 6192 h (ponto 1).



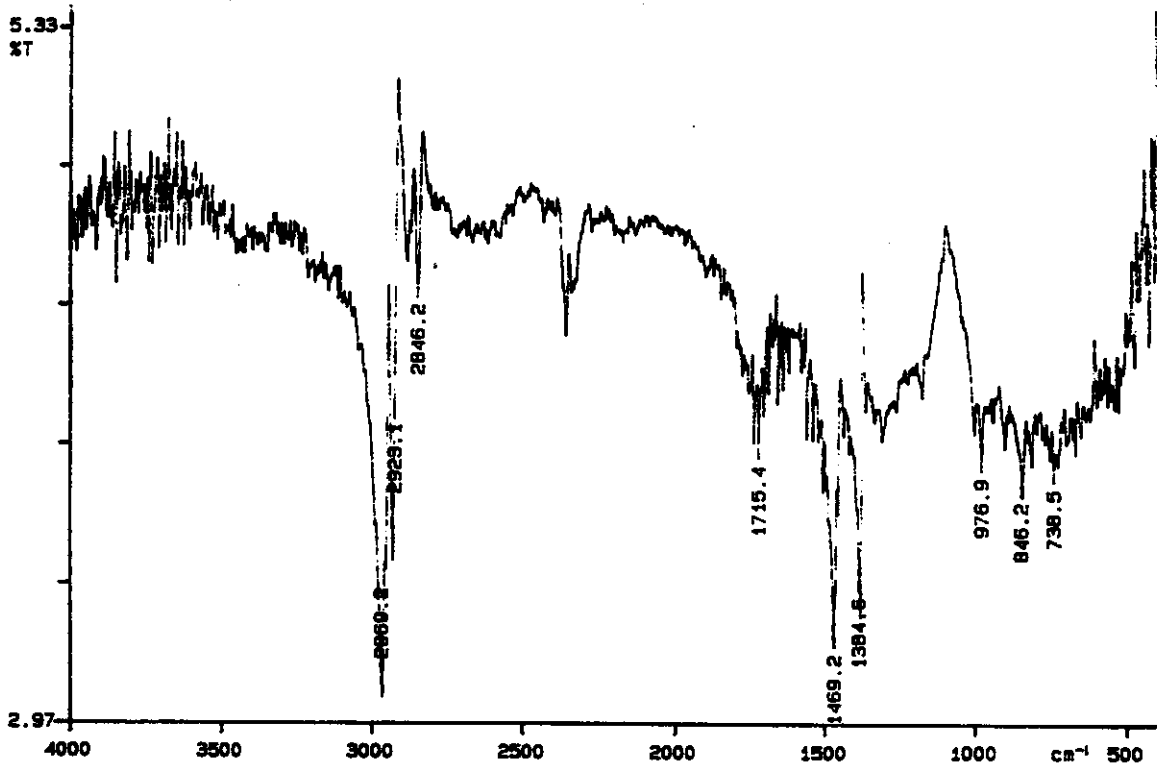
Anexo 22 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h (ponto 1).



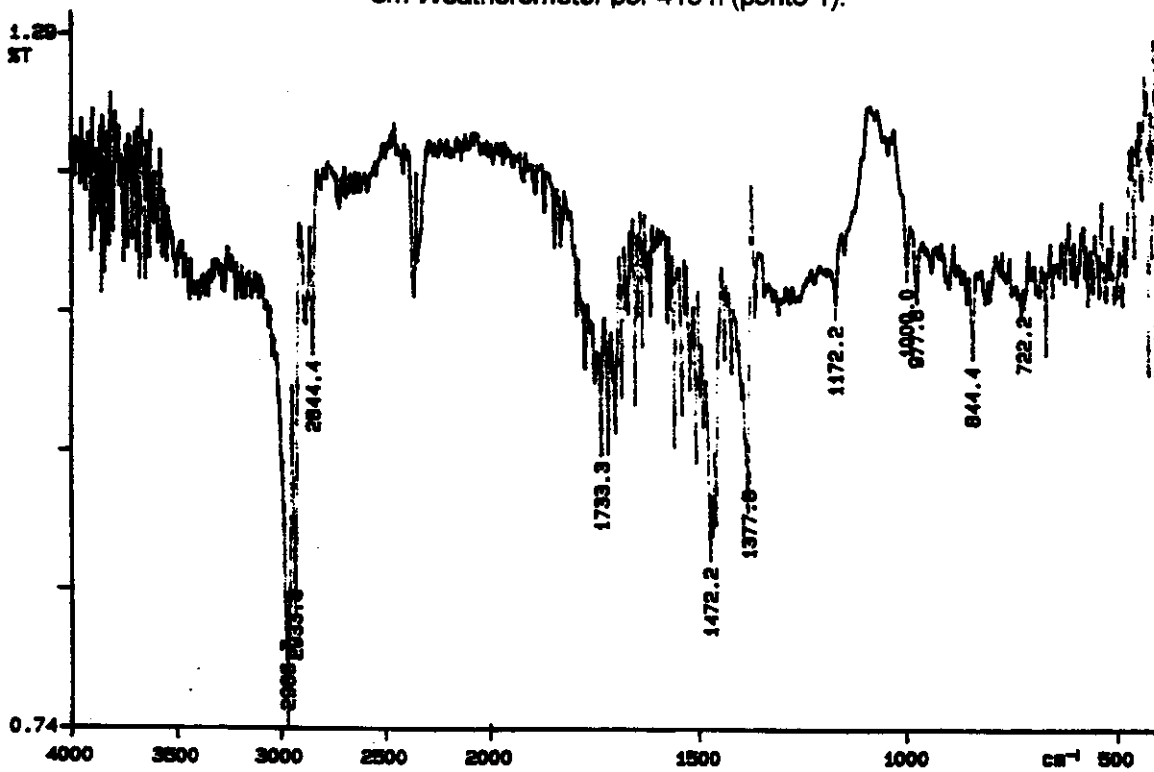
Anexo 23 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida naturalmente por 4320 h (ponto 1).



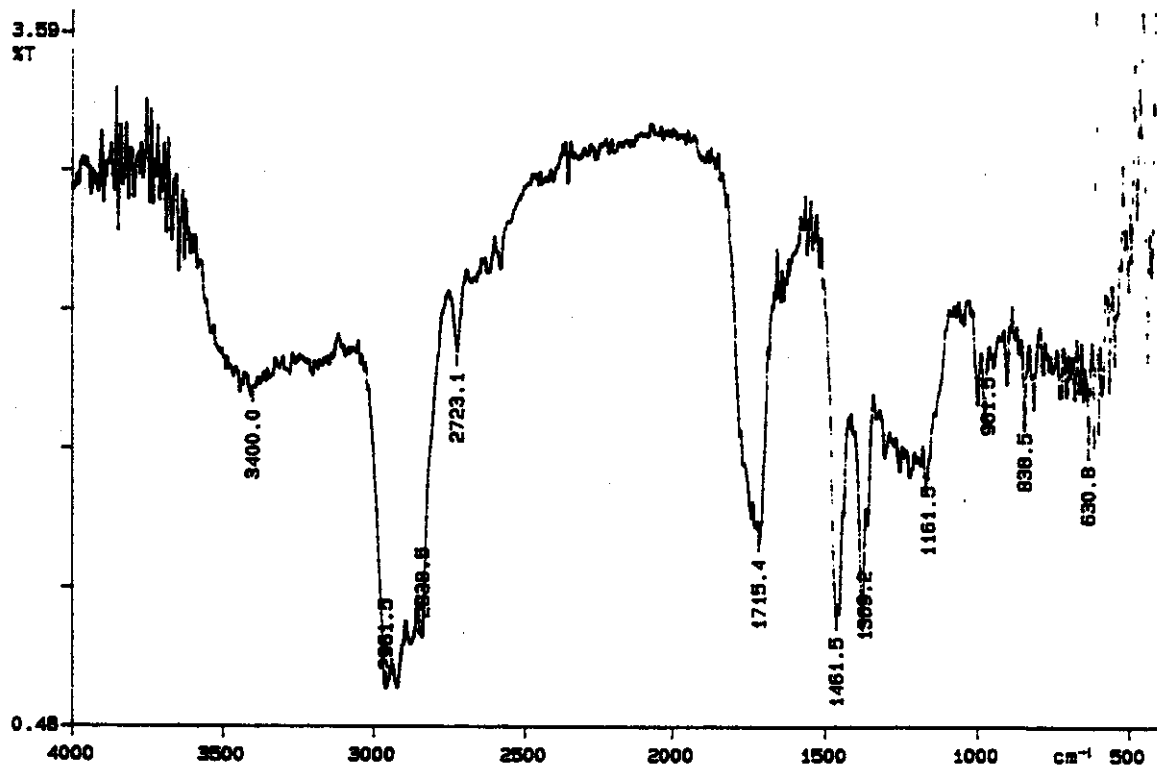
Anexo 24 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida naturalmente por 6192 h (ponto 1).



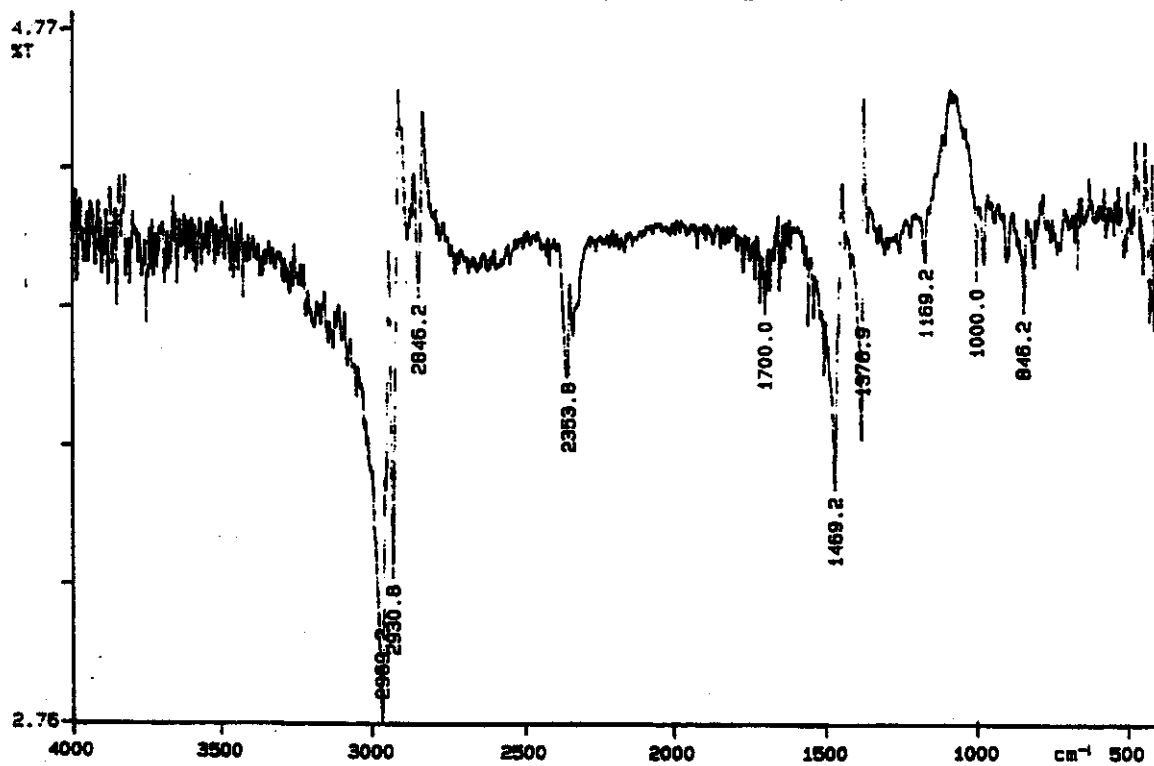
Anexo 25 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h (ponto 1).



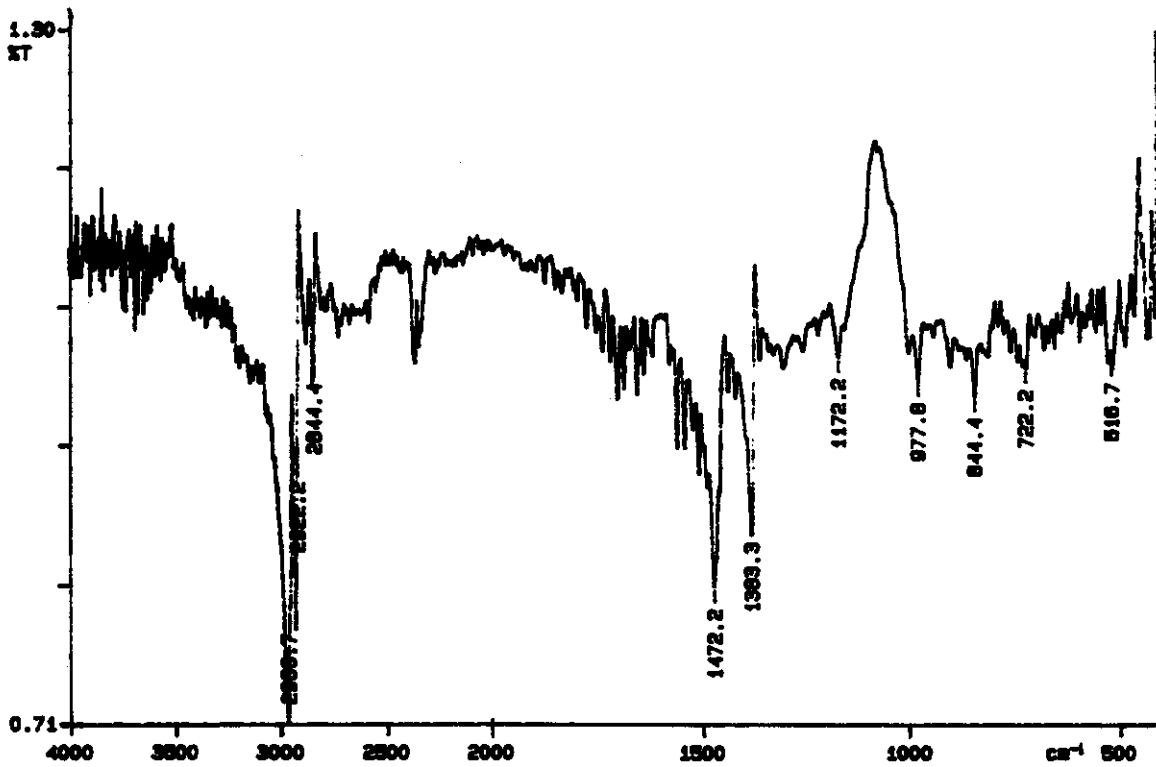
Anexo 26 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 514 h (ponto 1).



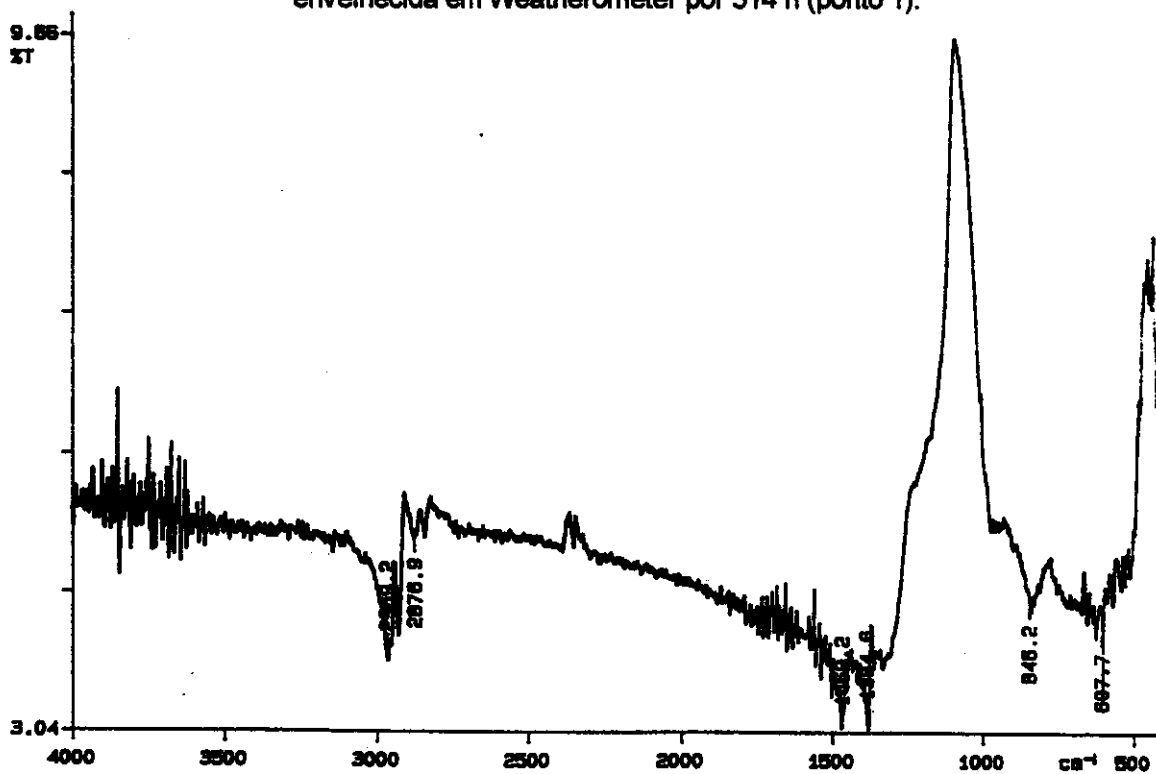
Anexo 27 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h (ponto 1).



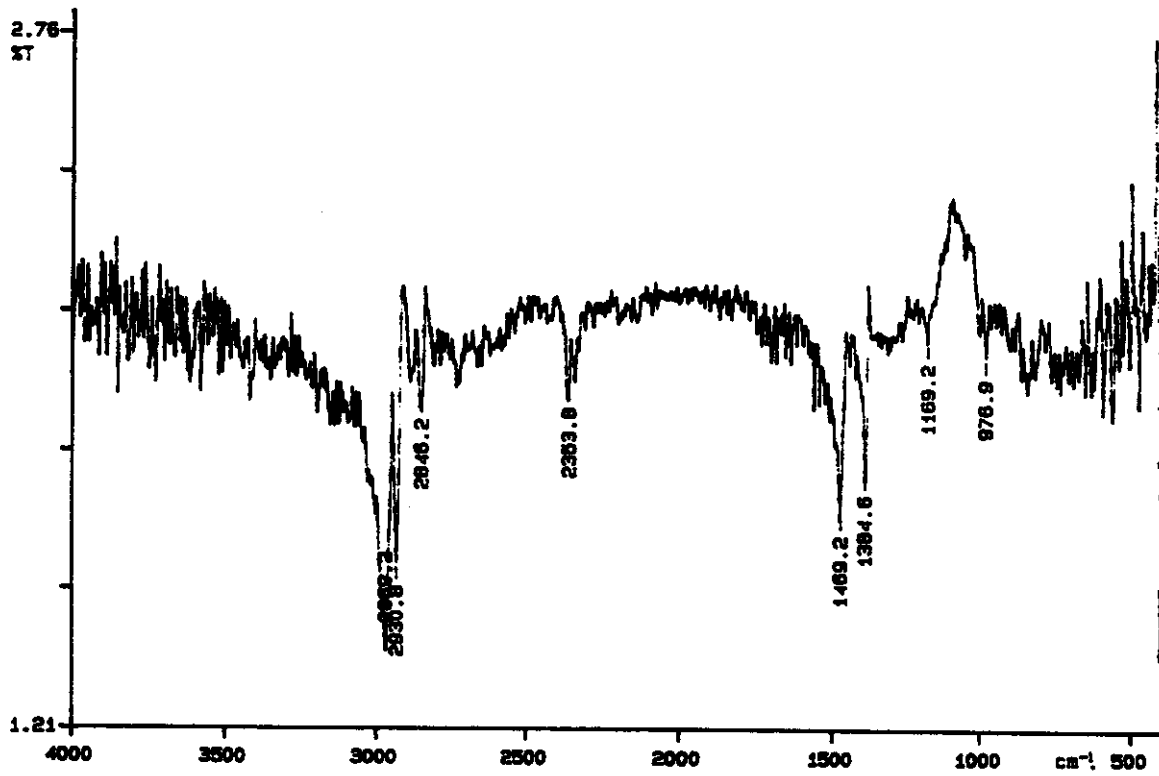
Anexo 28 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h (ponto 1).



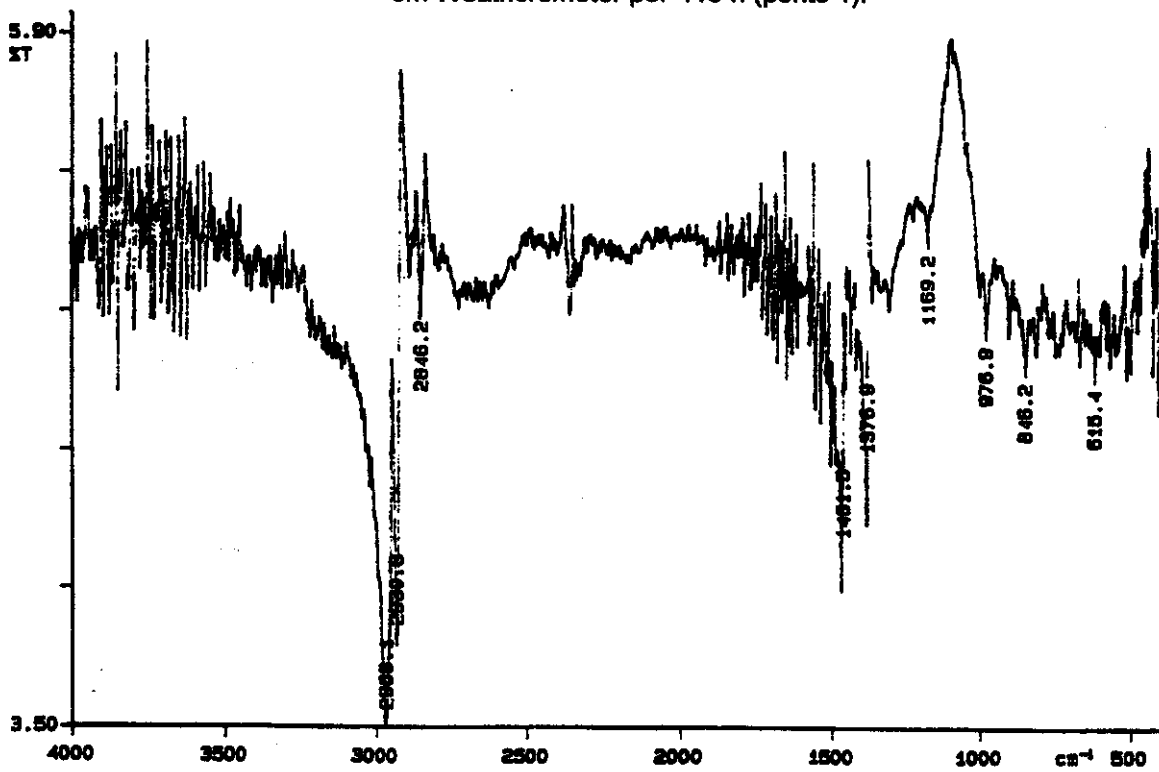
Anexo 29 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 514 h (ponto 1).



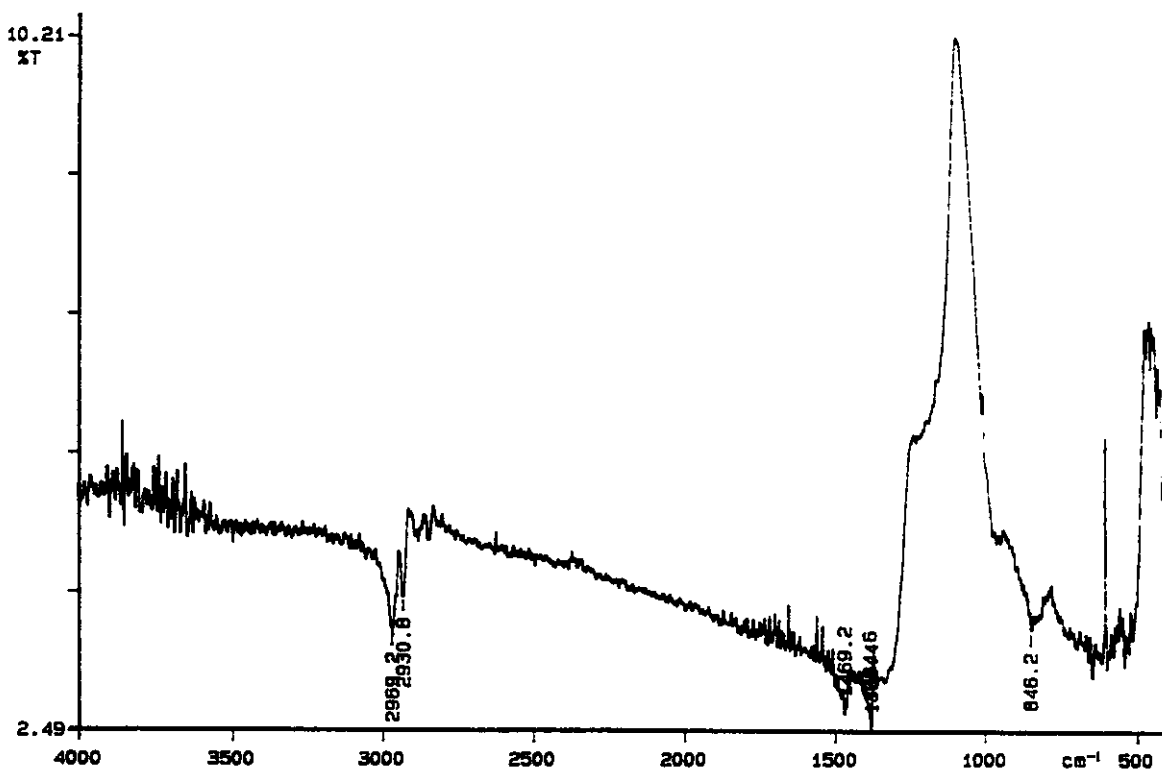
Anexo 30 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h (ponto 1).



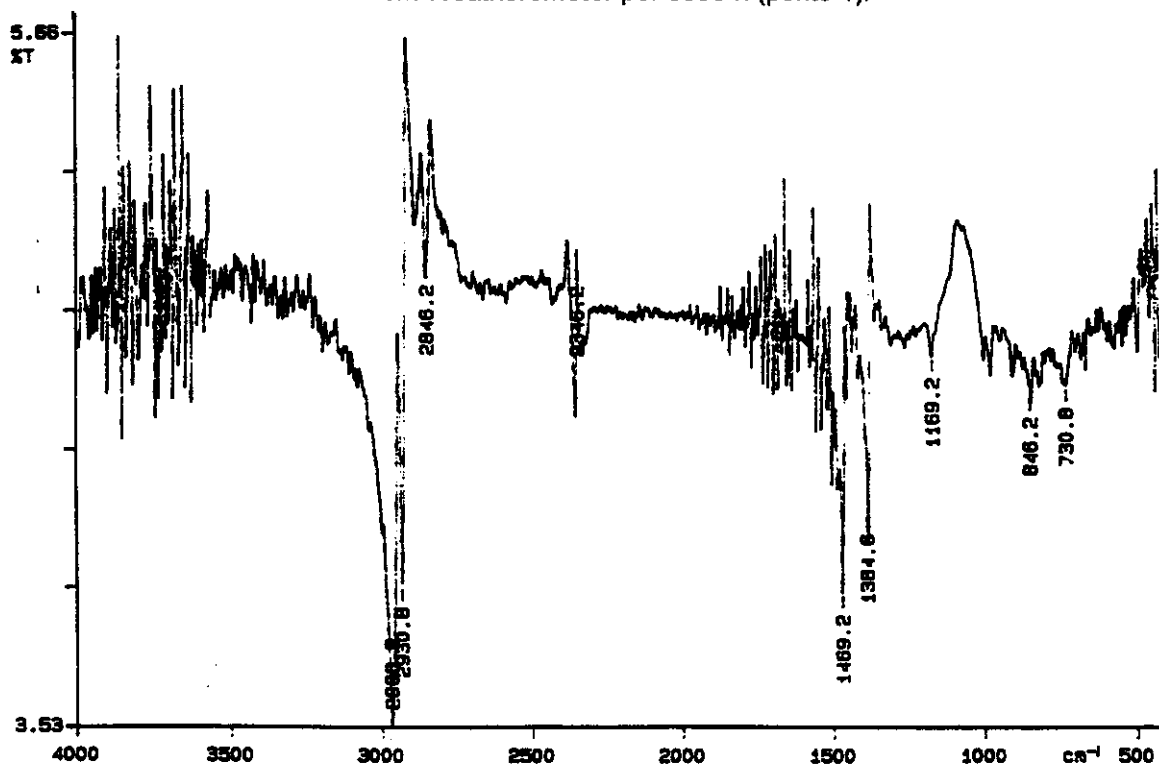
Anexo 31 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h (ponto 1).



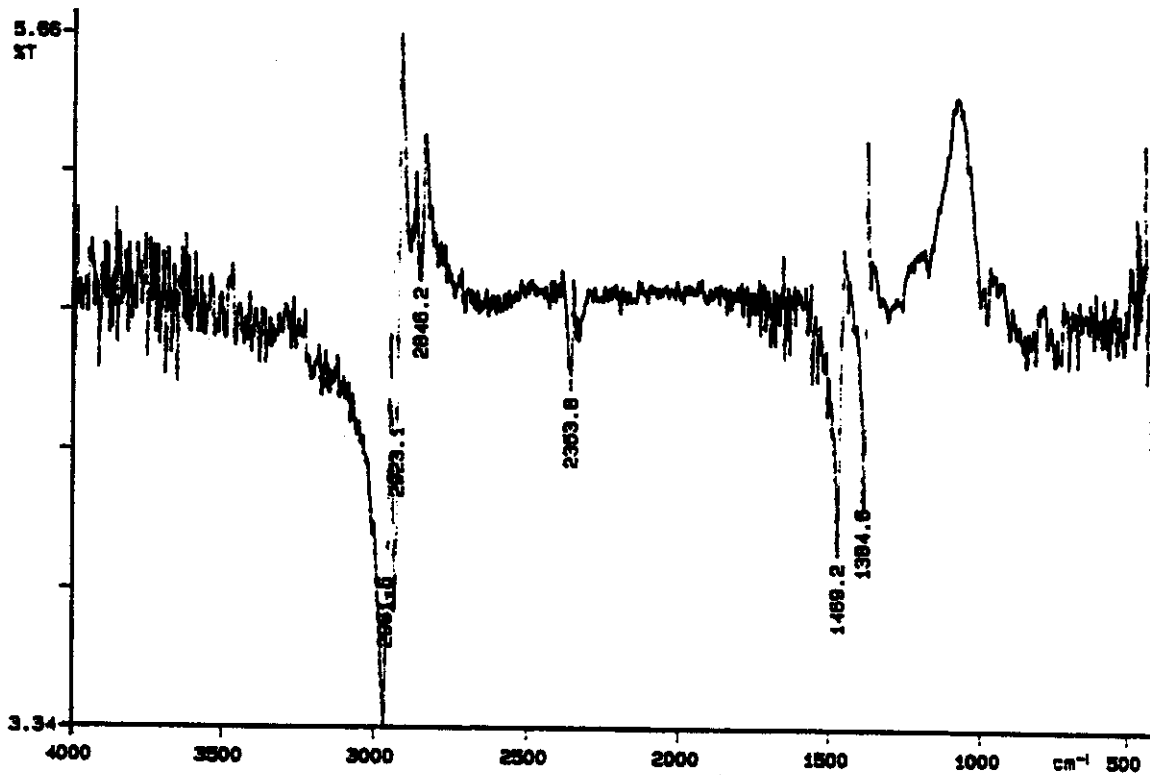
Anexo 32 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 514 h (ponto 1).



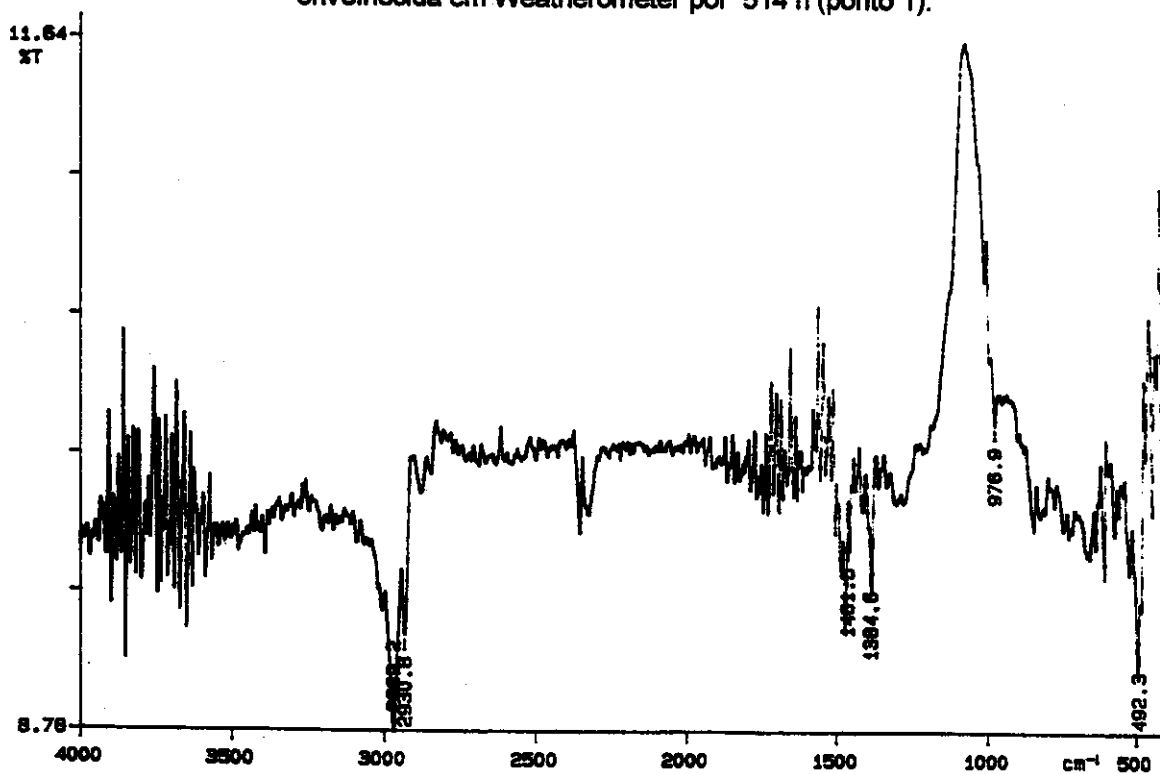
Anexo 33 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h (ponto 1).



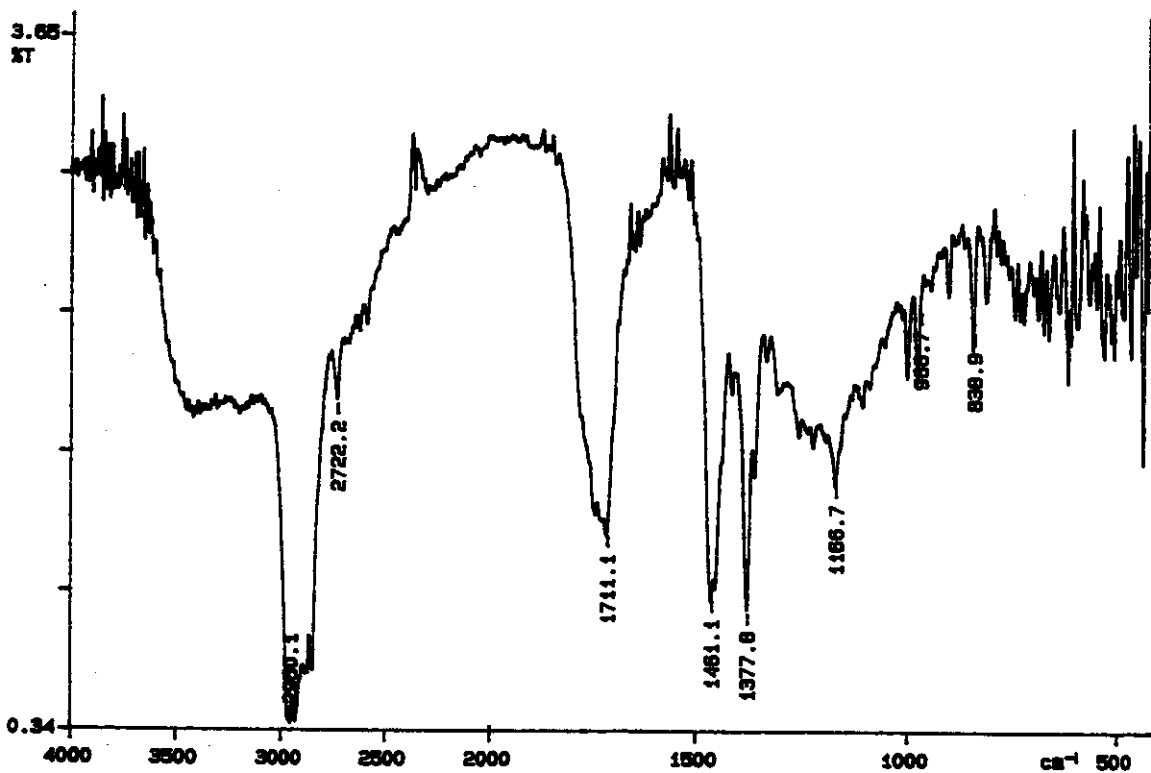
Anexo 34 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h (ponto 1).



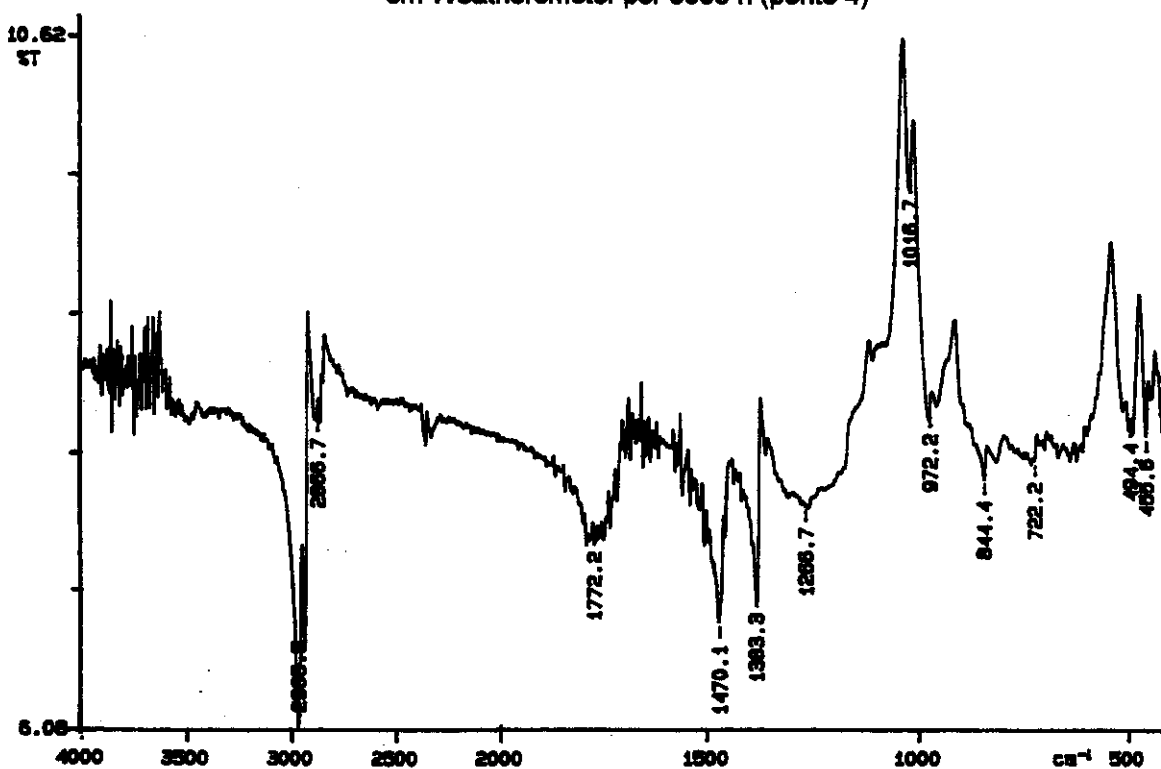
Anexo 35 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 514 h (ponto 1).



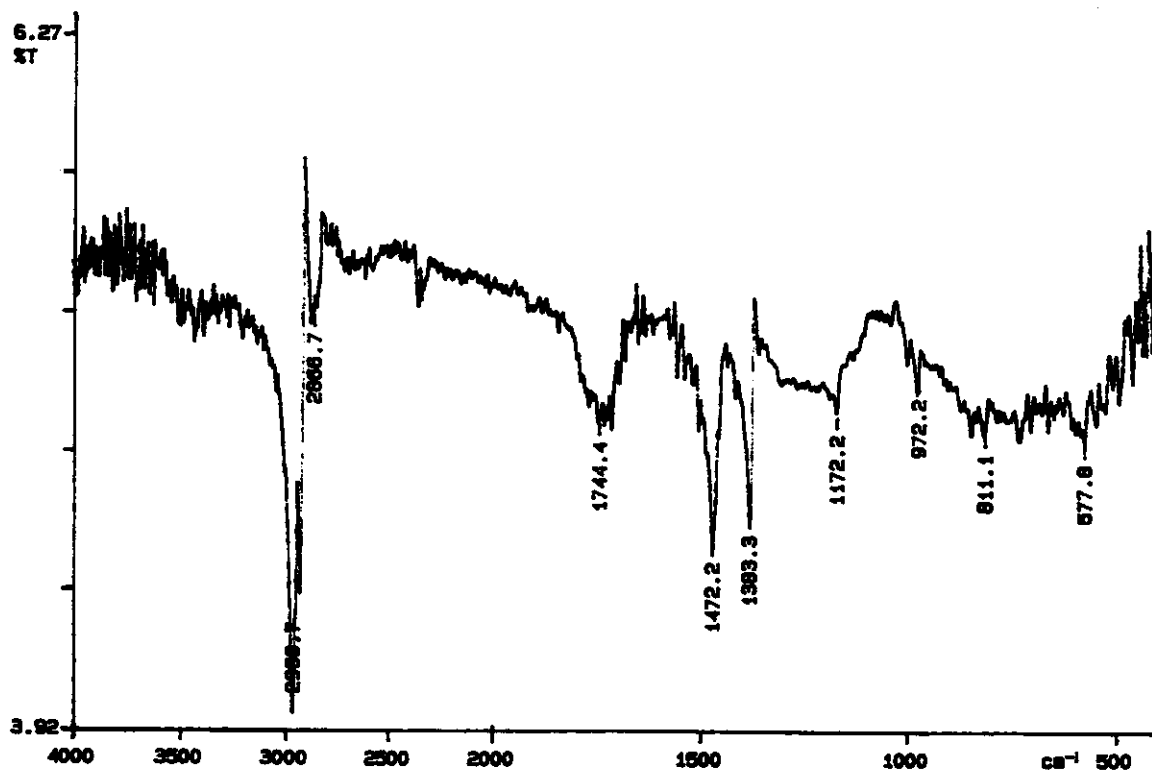
Anexo 36 - Espectro de infravermelho da face não exposta à luz da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h (ponto 1).



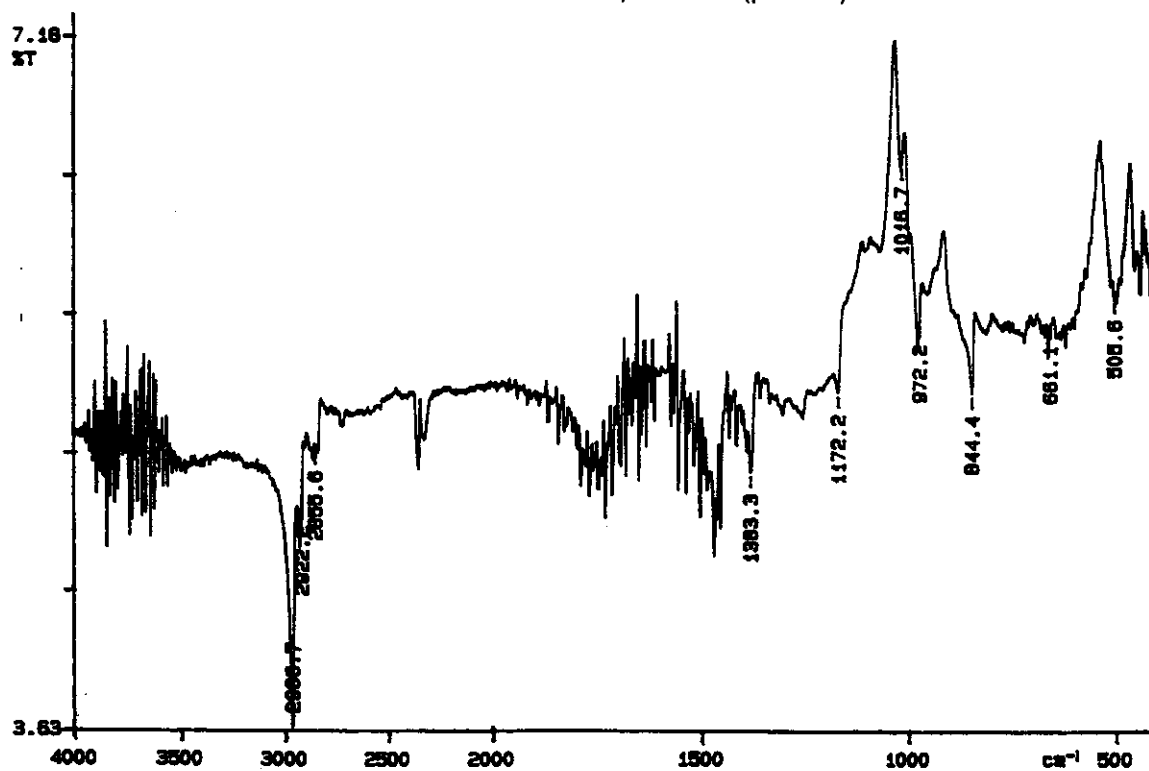
Anexo 37 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h (ponto 4)



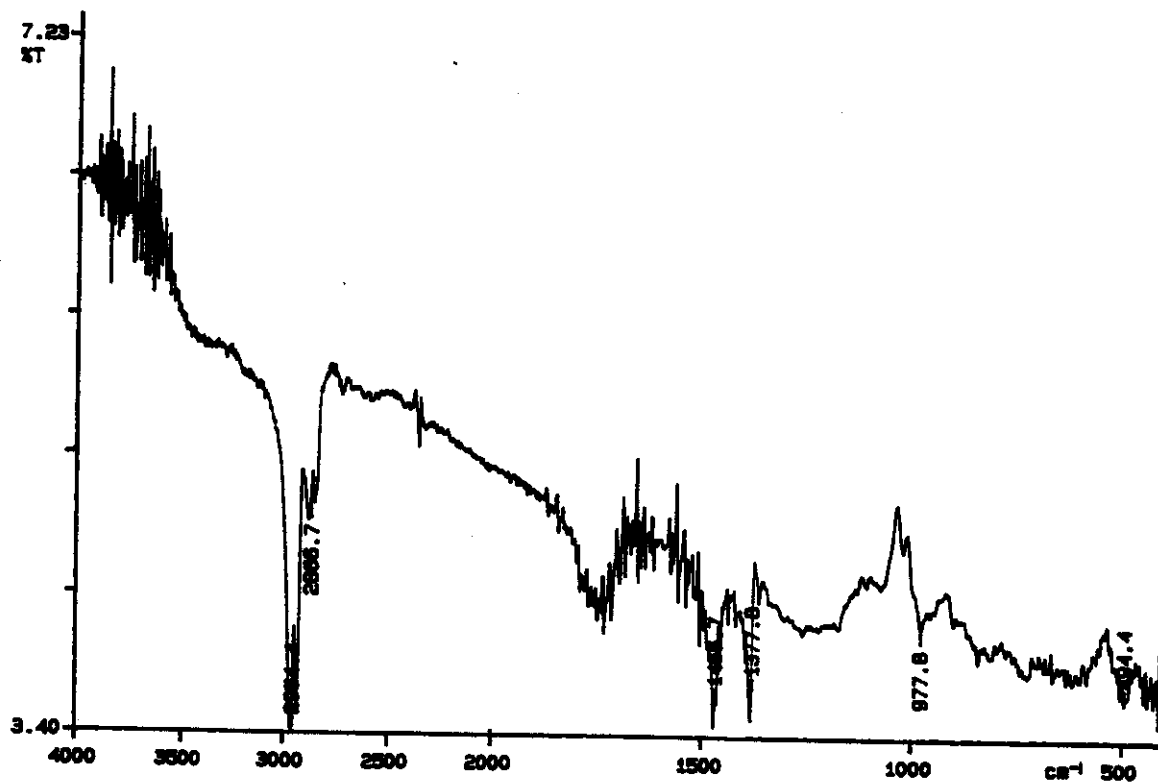
Anexo 38 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h (ponto 4).



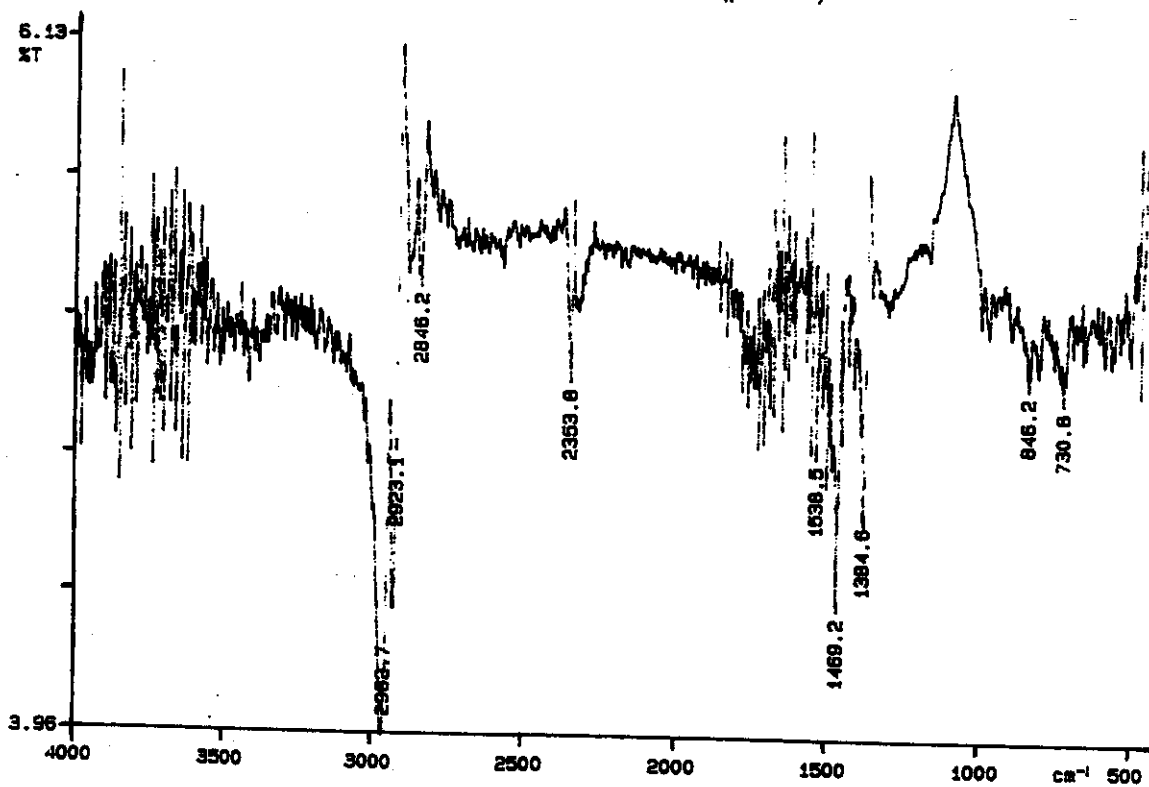
Anexo 39 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 514 h (ponto 2).



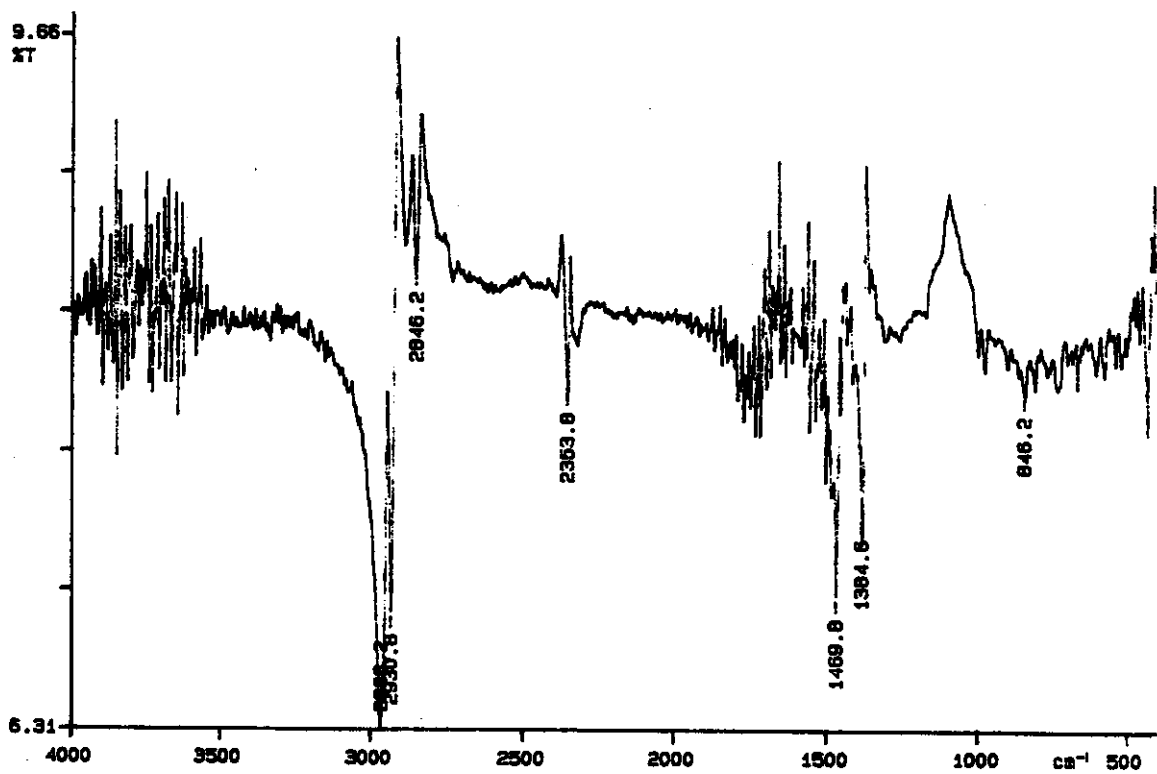
Anexo 40 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h (ponto 2).



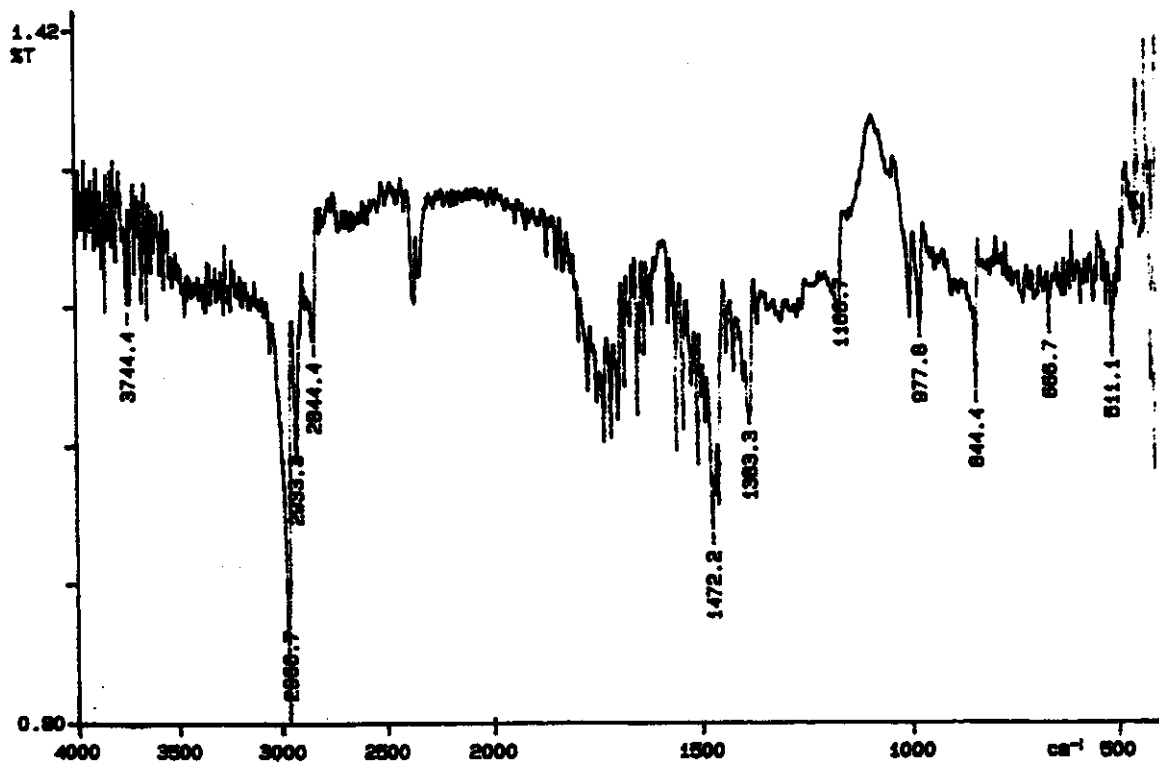
Anexo 41 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida naturalmente por 3192 h (ponto 3).



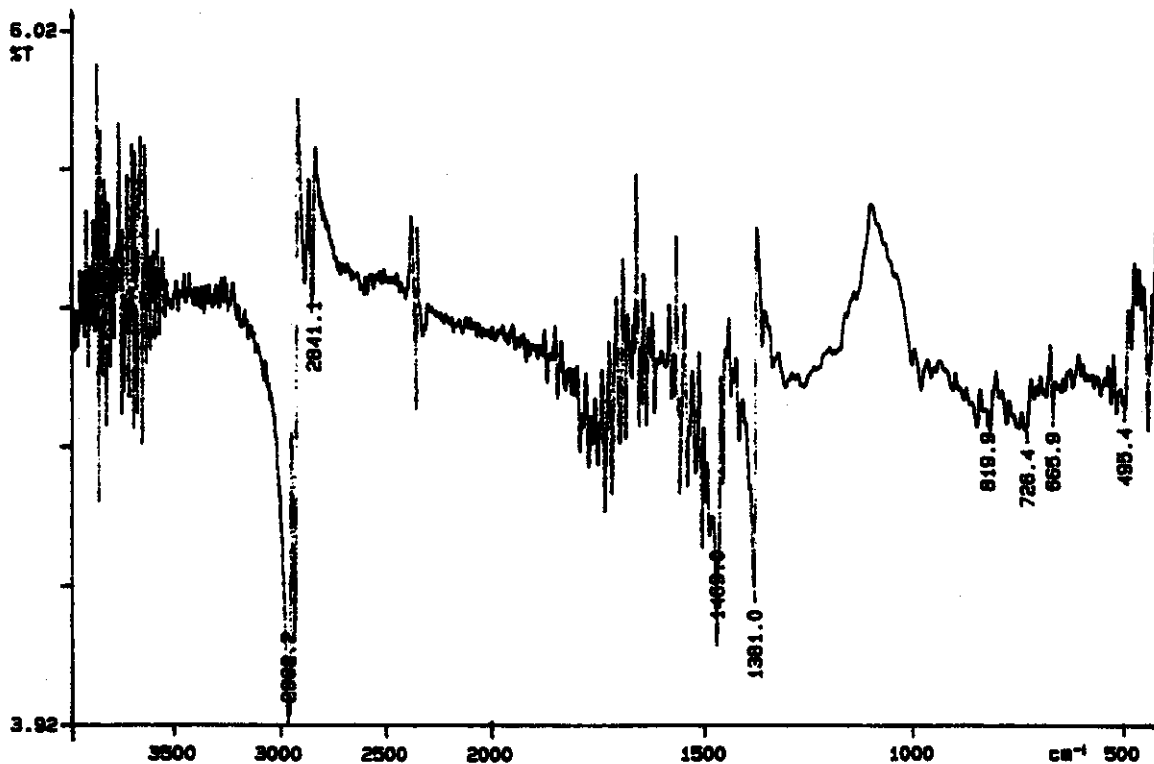
Anexo 42 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h (ponto 3).



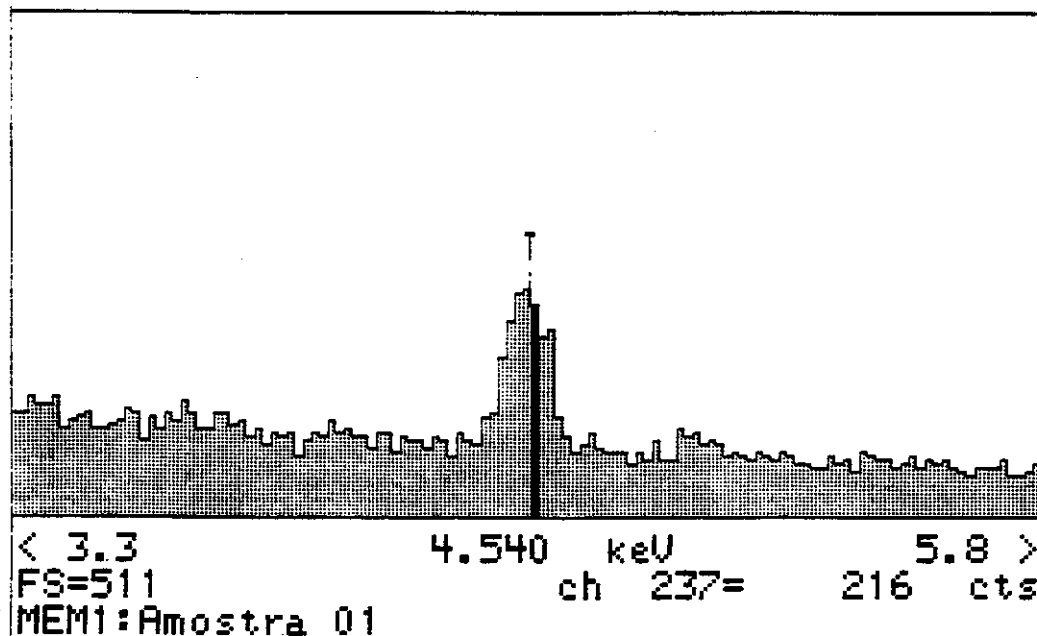
Anexo 43 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 413 h (ponto 4).



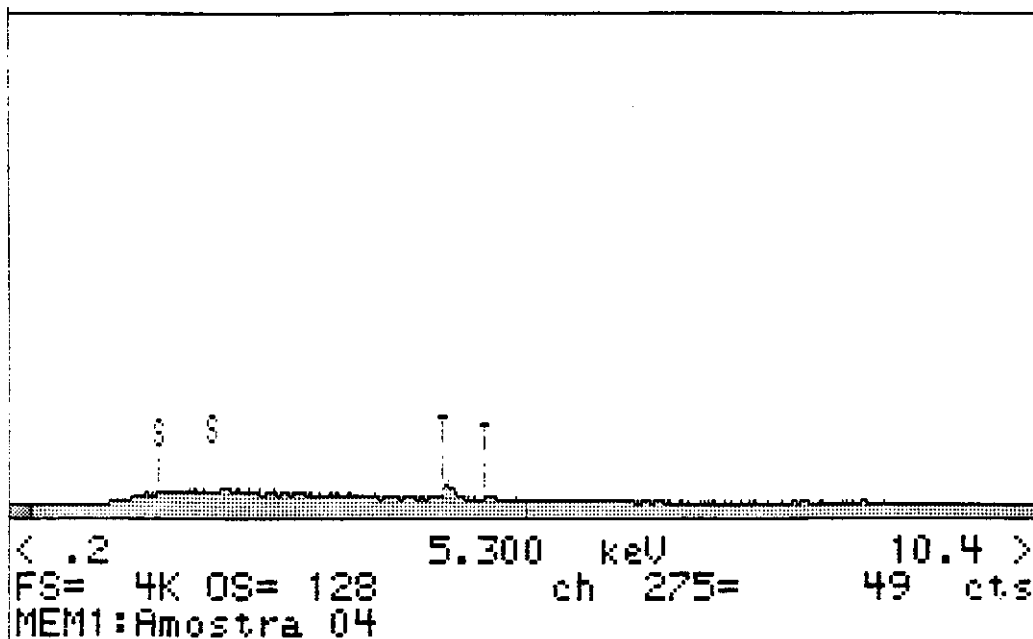
Anexo 44 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 514 h (ponto 3).



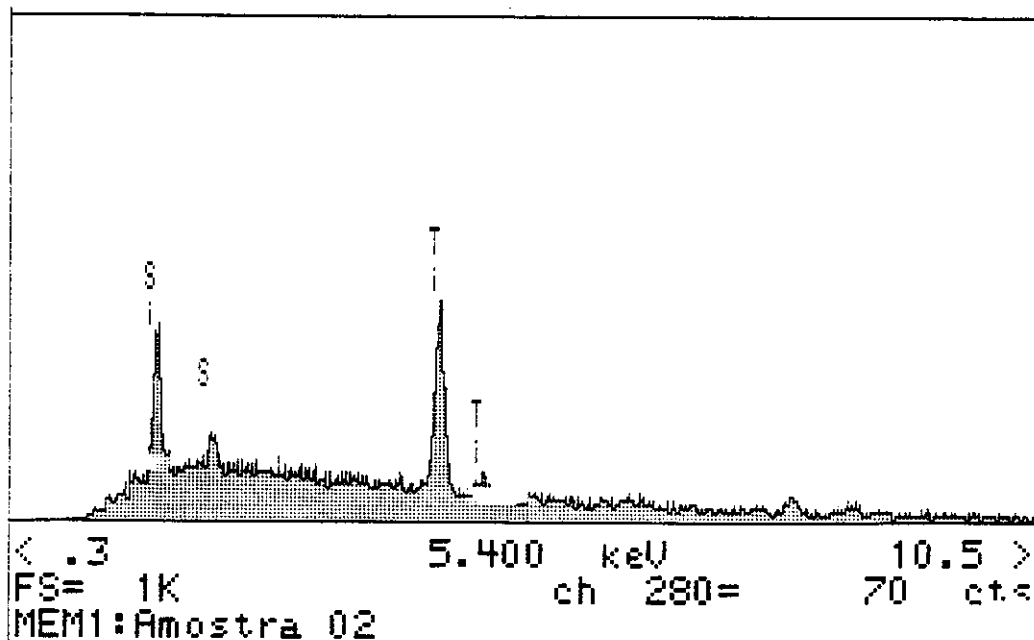
Anexo 45 - Espectro de infravermelho da face exposta à luz da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 514 h (ponto 4).



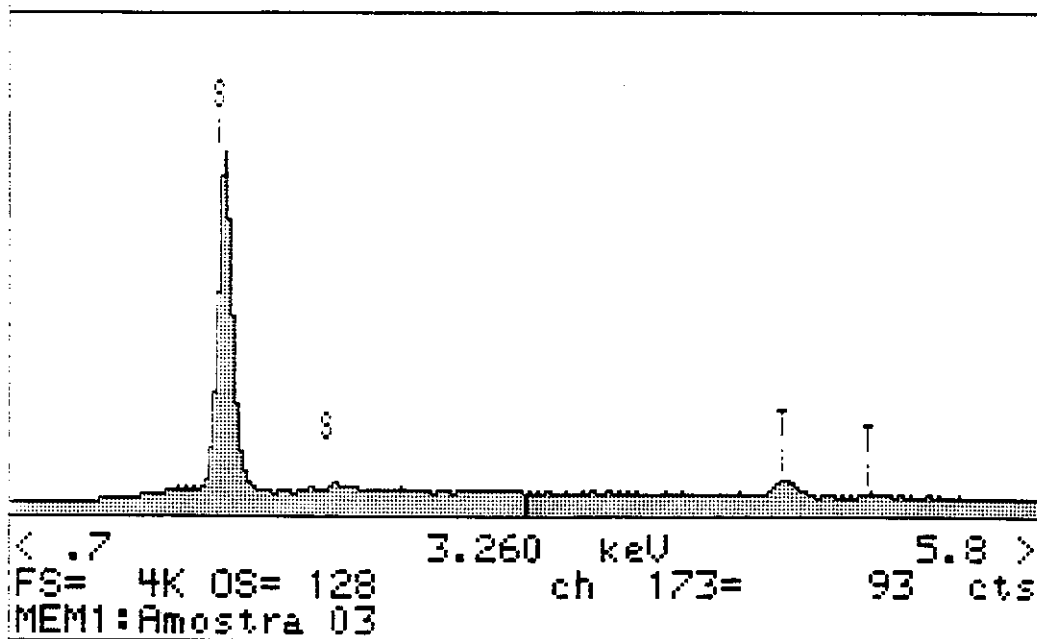
Anexo 46 - Espectro de raios-X por energia dispersiva da amostra controle sem aditivos.



Anexo 47 – Espectro de raios-X por energia dispersiva da amostra controle com aditivos.



Anexo 48 – Espectro de raios-X por energia dispersiva da amostra sem aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h.



Anexo 49 – Espectro de raios-X por energia dispersiva da amostra com aditivos envelhecida em Weatherometer por 3008 h.