



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

ENVELHECIMENTO E FLAMABILIDADE DE FORMULAÇÕES DE POLIPROPILENO  
REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO

FRANCIELI ALBANI

Dissertação para obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA

Porto Alegre

2020

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

ENVELHECIMENTO E FLAMABILIDADE DE FORMULAÇÕES DE PP REFORÇADO COM  
FIBRAS DE VIDRO

FRANCIELI ALBANI  
Engenheira de Materiais

Trabalho realizado dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2020

FRANCIELI ALBANI

ENVELHECIMENTO E FLAMABILIDADE DE FORMULAÇÕES DE POLIPROPILENO  
REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO

COMISSÃO JULGADORA

Dissertação para obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Dal Pont Morisso (FEEVALE)

Banca Examinadora

Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari (UERJ)

Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise (UCS)

Profa. Dra. Tatianny Soares Alves (UFPI)

Porto alegre, novembro de 2020

*“A persistência é o menor caminho para o êxito”.*

*(Charles Chaplin)*

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por me oportunizar um aperfeiçoamento de excelência.

À empresa Leopolymer Compostos Termoplásticos, pela acolhida, por ter permitido a realização do estudo e por colaborar com todo o apoio para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Professor Sandro Amico pela orientação, competência, profissionalismo e paciência durante o projeto. Seus conhecimentos fizeram grande diferença no resultado final deste trabalho.

Ao professor e coorientador Fernando Morisso pelas trocas de ideias, auxílio na estruturação dos dados e nos testes realizados no laboratório de ensaios da Universidade Feevale.

Ao colega de trabalho Jucie Makoski, pela amizade e pelas valiosas contribuições dadas durante todo o processo.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, o meu sincero agradecimento.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do efeito de estabilizantes na velocidade de oxidação pelo consumo de oxigênio (RABELLO, 2000).....	16
Figura 2 – Atuação genérica de um antioxidante primário e secundário (RABELO, 2007).....	17
Figura 3 - Ciclo de oxidação com ação de antioxidantes primário e secundário (JOHNSTON e MORRISON, 1998). ....	18
Figura 4 - Representação do mecanismo de foto-oxidação e as opções de estabilização do polímero (VALET, 1997). ....	19
Figura 5 – Estrutura do UNIVIL 5050, bloqueador de radical livre do tipo amina estericamente impedida (BASF, 2019).....	21
Figura 6 - Ilustração do mecanismo de estabilização das HALS (PAOLI, 2008). ....	21
Figura 7 - Representação da reação radicalar de compostos fosforados (SONNIER et al. 2019)..	25
Figura 8 - Estrutura química da unidade de repetição do PP (CANEVAROLO, 2006) .....	31
Figura 9 - Estrutura química do U-531 (Solvay, 2020).....	31
Figura 10 - Estrutura química do Saytex 8010 (NEOTRADE, 2020).....	32
Figura 11 - Estrutura química do poli(fosfato de amônio) (BUDENHEIM, 2020). ....	34
Figura 12 – Registro fotográfico das amostras, pré-mistura. ....	35
Figura 13 – Registro fotográfico da extrusora duplarrosca do LPOL/UCS (a) e injetora da empresa Leopolymer (b). ....	36
Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental e a caracterização realizada nesta proposta.....	37
Figura 15 – Desenho esquemático do teste de chama vertical UL 94 (INNES, J; 2003) e critérios para classificação conforme norma UL94. ....	39
Figura 16 - Entalhador (a) e equipamento para ensaio de Impacto Izod (b).....	40
Figura 17 - a) Registro fotográfico da máquina universal de ensaios e b) corpo de prova com extensômetro. ....	41
Figura 18 - Índice de fluidez das amostras.....	43
Figura 19 - Registro fotográfico de cor das amostras antes e após o envelhecimento acelerado. .	44
Figura 20 - Teor de residual de cinzas das amostras halogenadas e não halogenadas em teste ..	45
Figura 21 – Registro fotográfico do cadinho com teor de residual após ensaios de calcinação das amostras a) não halogenadas e b) halogenadas. ....	46
Figura 22 - Ensaio de flamabilidade das amostras: a) não-halogenadas e b) halogenadas. ....	47
Figura 23 - $T_m$ das amostras antes e após o envelhecimento acelerado ao UVB. ....	49
Figura 24 – $T_c$ das amostras analisadas antes e após o envelhecimento acelerado ao UVB. ....	49
Figura 25 - Grau de cristalinidade das amostras analisadas antes e após o envelhecimento UVB	50
Figura 26 - Curva TGA da amostra Padrão: (a) antes do envelhecimento, (b) após o envelhecimento .....	52
Figura 27 – $T_{onset}$ no DSC antes e após o envelhecimento acelerado.....	54
Figura 28 - Resistência ao Impacto Izod das amostras antes e após o envelhecimento acelerado. ....	55
Figura 29 - Resistência à tração das amostras antes e após o envelhecimento acelerado. ....	57
Figura 30 - Deformação na ruptura antes e após o envelhecimento acelerado. ....	58
Figura 31 - Módulo de elasticidade sob tração das amostras antes e após o envelhecimento acelerado.....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do UV-531. ....	32
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do Saytex 8010.....	32
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do trióxido de antimônio. ....	33
Tabela 4 - Descrição dos aditivos nas formulações.....	33
Tabela 5 - Formulações das amostras. ....	35
Tabela 6 – Efeito dos diferentes retardantes de chama no índice de fluidez das amostras halogenadas e não halogenadas.....	43
Tabela 7 - Dados colorimétricos das amostras antes e após o envelhecimento. ....	44
Tabela 8 - Efeito dos diferentes retardantes de chama no teor de residual das amostras em ensaio de teor de residual .....	46
Tabela 9 - Ensaio de flamabilidade das amostras antes do envelhecimento.....	47
Tabela 10 – Transições térmicas, entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras por DSC .....	48
Tabela 11 - Principais informações obtidas das curvas TGA para as amostras.....	53
Tabela 12 - Efeito dos diferentes retardantes de chama na resistência ao impacto das amostras halogenadas e não halogenadas.....	55
Tabela 13 - Efeito dos diferentes retardantes de chama na resistência a tração das amostras halogenadas e não-halogenadas .....	57
Tabela 14 - Efeito dos diferentes retardantes de chama na resistência a tração das amostras halogenadas e não-halogenadas .....	58
Tabela 15 - Efeito dos diferentes retardantes de chama no módulo de elasticidade das amostras halogenadas e não halogenadas.....	59

## RESUMO

Os termoplásticos têm uma ampla aplicação em nosso cotidiano, e isto em muito se deve pela fácil incorporação de aditivos para a modificação de propriedades de interesse. Porém, alguns aditivos utilizados para uma determinada finalidade podem afetar outras propriedades do material, e este efeito pode se potencializar dependendo da sua exposição a vários ambientes e condições de serviço. Neste caso, pode haver quebra de ligações químicas, com possível degradação de propriedades físicas e mecânicas, diminuindo assim sua vida útil. Este trabalho tem como objetivo estudar a flamabilidade e o efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades térmicas, mecânicas e colorimétricas de formulações de um compósito termoplástico de polipropileno reforçado com fibras de vidro, com características antichamas e anti-UV. As formulações foram desenvolvidas combinando estabilizadores de UV (bloqueador + absorvedor ou somente o bloqueador) e retardante de chama (halogenado ou não-halogenado). As composições foram processadas em extrusora duplarrosca e posteriormente injetadas para confecção dos corpos de prova. A caracterização foi realizada por ensaio de teor de massa residual e índice de fluidez e de flamabilidade, segundo a norma UL-94. Também foram realizados ensaios térmicos (TGA e DSC), de resistência ao impacto Izod (ASTM D256), de tração (ISO 527) e ensaios colorimétricos antes e após o envelhecimento acelerado por 1000 h em radiação UVB. Todas as formulações apresentaram propriedades antichama no teste de flamabilidade, obtendo classificação V0, e as amostras com retardante de chama não-halogenado não apresentaram gotejamento durante o ensaio e foram autoextinguíveis, um comportamento típico de retardantes de chama intumescentes. De modo geral, a incorporação dos aditivos não provocou mudanças na  $T_c$  e  $T_m$  do material, porém diminuiu sua resistência mecânica comparado à amostra padrão (sem aditivos), principalmente a amostra contendo absorvedor UV e retardante de chama não-halogenado. Entretanto, esta amostra, após o envelhecimento, foi a que menos apresentou redução (<5%) nas propriedades mecânicas e nas características colorimétricas, com  $\Delta E$  de 5,20, recebendo a categoria de resistência à luz II pela ASTM D4303.

**Palavras-chave:** Termoplástico reforçado; Envelhecimento acelerado; Degradação; Retardante à chama; Anti-UV.

## ABSTRACT

Thermoplastics have wide application in our daily lives, partly owing to the easy incorporation of additives that modify properties of interest. However, some additives used for a specific purpose may affect other material properties, and this effect may be potentialized depending on the environmental exposure and service conditions. In this case, chemical bonds may break, with the consequent degradation in physical and mechanical characteristics, thus reducing its useful life. This work aims to study the flammability and the effect of accelerated aging on the thermal, mechanical and colorimetric characteristics of polypropylene/glass fiber formulations with anti-flame and anti-UV characteristics. The formulations were obtained using UV stabilizers (blocker + absorber or blocker only) and flame retardant (halogenated or non-halogenated). The compositions were processed in a twin-screw extruder and subsequently injected to produce test specimens. The characterization carried out included residual mass analysis and melting flow and flammability index, according to UL-94. Thermal analyses (TGA and DSC), Izod impact strength (ASTM D256), tensile (ISO 527) and colorimetric tests were performed before and after UVB accelerated-aging for 1000 h. All formulations showed flame retardant in the flammability test, obtaining V0 classification, and the samples with non-halogenated flame retardant did not drip during the test, and also showed self-extinguishing behavior characteristic of intumescent flame retardants. In general, the incorporation of additives did not alter  $T_c$  and  $T_m$  of the material, but caused a decrease in mechanical performance in relation to the reference sample (without additives), especially the sample with UV-absorber and non-halogenated flame-retardant. However, this sample, was the least affected after aging regarding mechanical properties (<5%) and colorimetric characteristics, with 5E of 5.20, receiving a light resistance II classification according to ASTM D4303.

**Keywords:** Reinforced thermoplastic; Accelerated aging; Degradation; Flame retardant; Anti-UV.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 OBJETIVO</b> .....	13
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	14
3.1 TERMOPLÁSTICOS E ADITIVAÇÃO.....	14
3.1.1 Estabilizantes .....	15
3.1.2 Retardantes de Chama.....	22
3.1.3 Pigmentos .....	25
3.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS .....	26
3.2.1 Estudos de flamabilidade e envelhecimento de sistemas de polipropileno .....	28
<b>4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	31
4.1 MATERIAIS .....	31
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	34
4.2.1 Condições de processamento .....	35
4.2.2 Envelhecimento acelerado a irradiação UVB.....	36
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	36
4.3.1 Índice de Fluidez.....	37
4.3.2 Ensaio colorimétrico .....	37
4.3.3 Teor de carga por calcinação.....	38
4.3.4 Ensaio de flamabilidade .....	38
4.3.5 Calorimetria Diferencial Exploratória.....	39
4.3.6 Termogravimetria .....	40
4.3.7 Ensaio de resistência ao Impacto com entalhe do tipo Izod .....	40
4.3.8 Ensaio de resistência à tração.....	40
4.3.9 Análise de Variância (ANOVA).....	41
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS.....	42
5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	47
5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	54
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	61
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	62
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	63

## 1 INTRODUÇÃO

Pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novos materiais e/ou a modificação de materiais já existentes são sempre encontradas na literatura e com crescimento no número de trabalhos (MAIA, 2017; BRITIZKI et al.; 2009; LI, 2020). Neste contexto, a demanda por produtos inovadores, de alto desempenho, para aplicações específicas e que atendam a relação custo-benefício é bastante relevante. Dentre os materiais estudados, os polímeros, que apresentam amplo espectro de propriedades e formulações, além de boa processabilidade e custo relativamente baixo, são capazes de atender os mais distintos segmentos do mercado consumidor e de transformação.

São diversos os setores de aplicações destes polímeros, tais como o setor automobilístico, da construção civil, de componentes elétricos, de embalagens, dentre tantos outros. Para a adequação de alguns materiais, é de significativa importância suas características como resistência mecânica, resistência ao fogo, estabilidade térmica e resistência a intempéries.

Na indústria de termoplásticos é comum utilizar reforços para aprimorar algumas propriedades específicas. A variedade de reforços é ampla e vai desde a utilização de sílica, carbonato de cálcio e talco, até os reforços fibrosos, que são responsáveis por conferir alta rigidez e resistência mecânica ao material. A matriz mantém as fibras na posição e direção desejada, e é responsável pela proteção contra danos ambientais, como a temperatura e a umidade, por exemplo (RODRIGUES, 2007). A matriz proporciona a forma final do compósito e governa os parâmetros do processo de manufatura. Ainda, é responsável pela transferência e distribuição da tensão ao reforço, e pela separação das partículas ou fibras entre si, funcionando como uma barreira à propagação rápida de trincas (VASILIEV e MOROZOV, 2001).

Como um tipo importante de matriz, o polipropileno (PP) é muito utilizado devido a sua boa performance geral, incluindo alta resistência química a solventes, estabilidade térmica, baixo custo (MOORE, 1996; GORNI, 2019; NASIR et al., 2011) e fácil moldagem, contando com uma imensa variedade de aplicações (RABELLO, 2000). Ele vem substituindo gradualmente materiais tradicionais, como madeira, alguns metais e cerâmicos, dentre outros (JOSEPH et al., 2003; GEORGOPOULOS et al., 2005). É um material reciclável e que pode ser processado por extrusão, injeção, termoformagem, injeção sopro, rotomoldagem gerando assim peças de inúmeros formatos (CAVALCANTE e CANTO, 2012).

Como para grande parte dos polímeros, o desenvolvimento de composições de PP pela adição de aditivos pode, por exemplo, conferir resistência térmica e à radiação ultravioleta, e retardar ou até mesmo parar a propagação de chamas, sendo de grande interesse tecnológico (CANTO, 2012). Os aditivos são utilizados para promover alterações de importantes propriedades finais dos materiais poliméricos, com especificidades para as mais diversas aplicações.

A influência do intemperismo na degradação de um determinado material polimérico e a forma de prevenção desta degradação são parâmetros essenciais para se obter sucesso em qualquer aplicação. Propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, físico-químicas e relacionadas ao aspecto devem satisfazer as exigências de mercado. A degradação do material vai modificando estas propriedades e, em alguns casos, a alteração de apenas uma destas propriedades é suficiente para se considerar o material inadequado para o uso proposto. Desta forma, é importante conhecer as exigências funcionais do material polimérico e prevenir sua degradação com um adequado sistema de estabilização (SARTI et al., 1999).

Conhecendo-se os mecanismos de degradação dos materiais poliméricos (fotodegradação, termodegradação, degradação mecânica etc.), é possível escolher entre os diversos sistemas de estabilização que podem ser utilizados para garantir sua adequação ao uso em diferentes condições de serviço. Ao utilizar um material polimérico e um sistema de estabilização, é desejável que este tenha uma vida útil conhecida para esta aplicação.

Pesquisadores têm se empenhado no estudo e desenvolvimento de materiais poliméricos utilizando diferentes combinações de aditivos anti-UV ou somente a adição de retardantes à chama. Os estudos científicos dessas combinações, entretanto, são relativamente escassos, principalmente quando comparados aos estudos envolvendo os fotoestabilizantes combinados com retardantes de chama.

## 2 OBJETIVO

Este trabalho tem o objetivo de estudar a flamabilidade e o efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades térmicas, mecânicas e colorimétricas de formulações de um compósito termoplástico de polipropileno reforçado com fibra de vidro, com características antichama e anti-UV.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a influência dos diferentes teores de aditivo bloqueador de radiação UV, absorvedor de radiação UV e de aditivo antichama halogenado e não-halogenado nas formulações de polipropileno com fibra de vidro;
- Avaliar a influência do envelhecimento acelerado por exposição à radiação UV nas formulações;
- Avaliar a eficiência dos retardantes de chama nas amostras;

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 TERMOPLÁSTICOS E ADITIVAÇÃO

Com as condições científicas atuais, é notável o progresso no desenvolvimento de resinas termoplásticas, e muito deste progresso se traduz na melhoria em propriedades como as térmicas e mecânicas. O desenvolvimento de compósitos termoplásticos cresceu bastante, assim como o espectro de aplicações destes materiais, que podem ser reforçados com partículas (grandes e por dispersão) ou com fibras. A utilização de fibras como carga de reforço tem nas fibras de vidro, um de seus maiores expoentes, mas também se usa fibras de aramida, carbono, naturais e misturas híbridas (SPADETTI et al., 2017). No panorama mundial, a Europa e Estados Unidos vêm tomando a frente nessa corrida para obter materiais poliméricos funcionais de forma a ganhar novos mercados, tais como as cabines de aeronaves, de painéis de veículos, das construções civis, dos transportes e das construções de espaços públicos no geral (GALLO et al., 2001; SINO RETO, 2002).

Para reforços como fibras, é necessário que o comprimento médio ( $L_n$ ) das mesmas, seja maior que o seu comprimento crítico ( $L_c$ ), para que assim haja uma eficiência no grau de adesão do compósito e uma boa transferência de tensão da matriz para as fibras. Sendo muito importante obter um balanço destes dois fatores na produção do compósito, já que as condições de processamento influenciam na adesão.

Já a interfase, para materiais compósitos, pode ser definida como a região adjacente a interface, constituída do resultado da interação entre a fibra e a matriz, com morfologias e/ou composições químicas muito distintas. Do ponto de vista mecânico, a região de interfase é considerada contínua em termos de transferir tensões entre o reforço e a matriz. A região da interfase pode ser uma zona de difusão, de nucleação, de reação química ou qualquer combinação entre esses parâmetros (NOHARA, 2004).

Além das fibras, os aditivos exercem função técnica importante no desenvolvimento de compósitos termoplásticos. Eles estão presentes desde o processo de polimerização até a geração de propriedades finais originais e específicas. Através da escolha e dosagem adequada dos componentes, pode-se obter materiais poliméricos feitos sob medida para aplicações específicas. De modo geral, os aditivos devem apresentar eficiência em sua função, estabilidade em condições de processamento e de serviço, fácil dispersão, devem ser atóxicos e não provocar sabor ou odor, não afetar negativamente as propriedades do polímero, apresentar baixo custo e não migrar para fora da matriz polimérica (RABELLO, 2000; GNANOU e FONTANILLE, 2008).

Compósitos poliméricos estabilizados com aditivos antichama, anti-UV, antioxidantes e pigmentos de alta resistência a luz, ainda não apresentam consumo representativo, e isto se deve a fatores tais como alto custo, perdas durante o processamento e falhas de processo, caracterizadas pelo método de incorporação dos aditivos ou erros de formulações.

Ao mesmo tempo, o avanço no desenvolvimento de compósitos poliméricos está relacionado à legislação e normas regulamentares de segurança contra incêndio e com respeito a aspectos estruturais, físicos e estéticos. Para preencher essas lacunas, a demanda por aditivos que venham modificar ou tornar os materiais poliméricos mais funcionais, vem aumentando nos últimos anos (MAIA, 2017).

### **3.1.1 Estabilizantes**

No decorrer do tempo, as propriedades dos materiais poliméricos se modificam, ocorrendo reações de reticulação, cisão da cadeia principal, alterações na estrutura química, modificação na coloração e mudanças nas propriedades elétricas e químicas, além da degradação ou eliminação dos aditivos presentes. Essas alterações ocorrem devido a vários tipos de ataques físicos e químicos que o material está sujeito até o seu descarte final (PAOLI, 2008; LIU et al., 2013).

Para diminuir parte destes efeitos, é comum a utilização de aditivos chamados estabilizantes. Estes são adicionadas aos polímeros em pequenas quantidades (0,1 a 1% m/m) e são capazes, no decorrer da auto-oxidação, de capturar radicais livres ou produtos intermediários instáveis, como os hidroperóxidos, e transformá-los em produtos finais estáveis, reduzindo a velocidade de degradação das matrizes nas quais são incorporados (MURPHY, 2001; BOLGAR et al., 2008).

Alguns tipos de estabilizantes não devem apresentar cor ou contribuir para a descoloração do substrato, devem apresentar-se na forma de pó e ponto de fusão de até 250 °C ou serem líquidos de baixa a média viscosidade, possuir estabilidade térmica para suportar as etapas de mistura e processamento, apresentar estabilidade hidrolítica e resistir à extração por água ou outros solventes, dentre outras características. Na polimerização, devem ser solúveis no monômero ou solvente para melhor dispersão e distribuição, e devem ser compatíveis com os polímeros, apresentando pouca tendência a exsudação e baixa volatilidade (RABELLO, 2000; CHOI e JANG, 2011).

É costumeiro a combinação de dois ou mais tipos de estabilizantes a fim de se obter efeitos sinérgicos, como por exemplo, a utilização de antioxidantes primários e secundários, porém podem ser observados efeitos antagônicos. A Figura 1 mostra, esquematicamente, o efeito de pró-oxidantes, antioxidantes e retardador no processo de oxidação. Observa-se um período de indução

durante o qual não há oxidação e, após este período caracterizado pelo consumo dos estabilizantes, a oxidação ocorre com rapidez, exceto quando são utilizados retardadores (RABELLO, 2000).

Os produtos gerados pelos estabilizantes durante a proteção dos polímeros devem ser identificados para se entender melhor os tipos de reações envolvidas. Se eles forem quantificados, é possível determinar o grau de estabilização. Os estabilizantes também devem sofrer processos de degradação gerados por reações que não estejam relacionadas à estabilização, que podem diminuir a concentração de estabilizantes intactos no polímero. O conhecimento sobre a formação dos produtos de degradação ajuda a identificar o que causa essa degradação e os mecanismos para evitá-la (DUARTE, 2014; REINGRUBER, e BUCHBERGER, 2010).

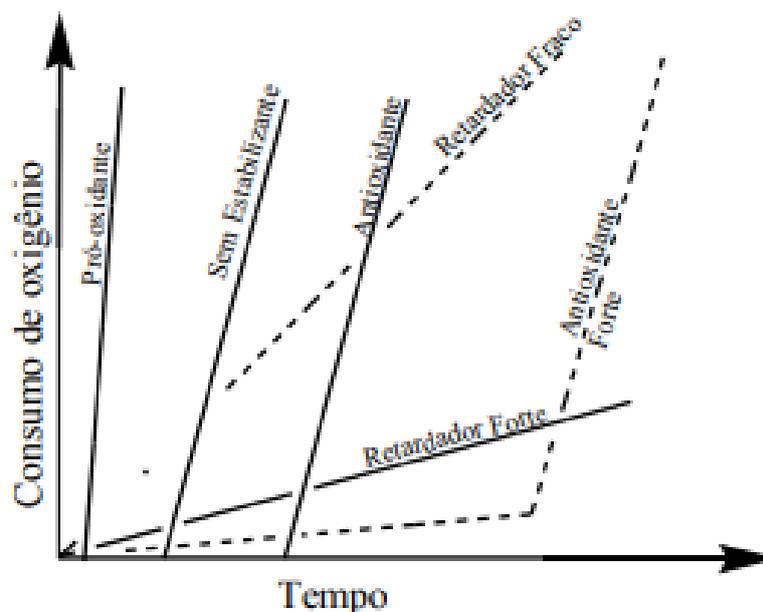


Figura 1 - Representação esquemática do efeito de estabilizantes na velocidade de oxidação pelo consumo de oxigênio (RABELLO, 2000).

#### a) Antioxidantes

O mecanismo de degradação da maioria dos polímeros implica inicialmente na formação de radicais livres, que reagem com oxigênio formando hidroperóxidos. Os antioxidantes são substâncias que, quando presentes em um sistema, inibem ou retardam o processo oxidativo. Neste sentido, podem ser divididos em 2 grupos principais:

- Antioxidantes primários ou bloqueadores de cadeia, que são os que interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais  $R\bullet$  e  $ROO\bullet$ , introduzindo novas reações de terminação; e
- Antioxidantes secundários, que destroem os hidroperóxidos, e são um dos principais iniciantes da oxidação (RABELLO, 2000).

De modo geral, os antioxidantes existentes no mercado possuem uma combinação de estabilizante primário e secundário. Os tipos mais conhecidos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos, com os radicais peróxi ou alcóxi, do que os átomos de hidrogênio da cadeia do polímero (PAOLI, 2008).

Os estabilizantes primários derivados do fenol mais comuns são os que possuem substituintes nas posições 2 e 6 (*orto* em relação à hidroxila) e com diferentes substituintes na posição 4 (*para*) do anel aromático. Esses estabilizantes são chamados comumente de fenóis impedidos (PAOLI, 2008). De forma geral, a atuação dos antioxidantes primários (AH) compete com as reações 3, 6 e 7 da Figura 2. O radical livre formado quando o antioxidante cede seu hidrogênio (A•) é estável e tem pouca tendência de reagir com o oxigênio ou retirar hidrogênio do polímero, não induzindo, portanto, novas reações oxidativas em cadeia.

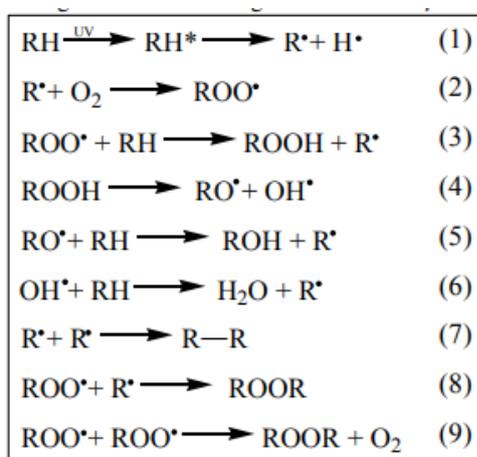


Figura 2 – Atuação genérica de um antioxidante primário e secundário (RABELO, 2007).

Os antioxidantes podem ainda atuar como retardadores de oxidação, reagindo mais lentamente com os radicais, introduzindo novas reações de propagação e prolongando a vida útil do material. No ciclo de oxidação da Figura 3, destaca-se a ação dos antioxidantes. O primário reage com as moléculas, neutralizando os radicais peróxi ou convertendo-se em hidroperóxido impedindo a propagação e, conseqüentemente, a degradação, enquanto o antioxidante secundário atua antes que ocorra formação dos radicais que irão iniciar o processo de degradação do polímero.

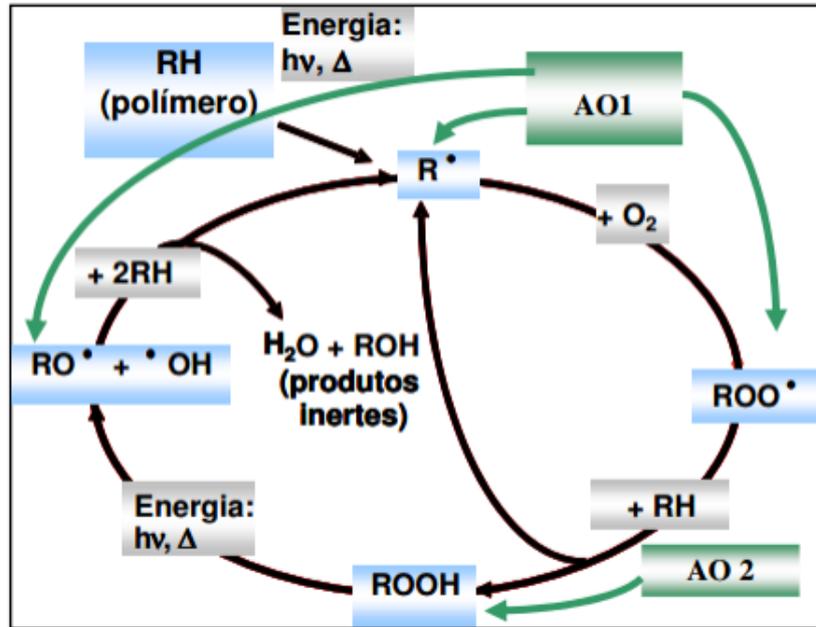


Figura 3 - Ciclo de oxidação com ação de antioxidantes primário e secundário (JOHNSTON e MORRISON, 1998).

Nota: A01: antioxidante primário; A02: antioxidante secundário

#### b) Foto estabilizantes

Os aditivos são geralmente conhecidos como estabilizadores de luz (foto estabilizadores) quando há a necessidade de proteção da degradação induzida pela luz ultravioleta. Este termo não está relacionado a nenhum mecanismo de ação dos aditivos, portanto o importante é identificá-los como absorvedores de UV ou bloqueadores de radicais livres. A Figura 4 apresenta o mecanismo de foto-oxidação e as várias opções de estabilização do polímero. Como aditivo de preservação, pode-se utilizar um absorvedor de UV, bloqueador de radicais livres e um agente de decomposição de peróxido, sendo que cada tipo de aditivo atua na estabilização de uma etapa específica do ciclo de foto-oxidação (FERREIRA, 2001).

De uma maneira geral, o polímero contém muitos grupos cromóforos (Ch) capazes de absorver a radiação UV, causando em seguida uma transferência de elétrons na molécula. A absorção da luz por um cromóforo "Ch" converte este a um estado excitado "Ch\*", iniciando o ciclo de foto-oxidação. O ciclo de degradação prossegue com 4 possibilidades de reação (VALET, 1997):

- 1- O estado excitado (Ch\*) retorna ao estado fundamental via fluorescência, não resultando em prejuízo para o polímero;
- 2- O estado excitado (Ch\*) se decompõe em radicais livres, e em seguida reage com o polímero e/ou oxigênio;

3- O estado excitado ( $\text{Ch}^*$ ) realiza abstração de átomo de hidrogênio do polímero, formando outros radicais livres;

4- O estado excitado ( $\text{Ch}^*$ ) pode transferir a energia, por exemplo para o oxigênio, levando a formação de singleto de oxigênio  $\text{O}_2$ .

Existem vários tipos de aditivos para proteger os polímeros contra os efeitos da radiação ultravioleta mas, de maneira geral, são compostos caracterizados por altos coeficientes de extinção no range espectral de 300-400 nm (ZWEIFEL, 1998). Esses aditivos atuam absorvendo preferencialmente a radiação na faixa ultravioleta, não permitindo que o polímero ou suas impurezas o façam. Esses compostos são então utilizados como filtros que absorvem os fótons e dissipam a energia (RABELLO, 2000; GNANOU e FONTANILLE, 2008). A presença indesejável de resíduos de catalisadores e outros cromóforos, subprodutos do processo de polimerização ou processamento, podem desencadear o processo de degradação.

Nos ciclos da foto-oxidação, aditivos específicos devem ser utilizados para atuar em fases distintas, como:

- Absorvedores de UV (UVA) atuam preferencialmente na absorção da radiação UV emitida sobre o material polimérico, reduzindo a formação do estado excitado " $\text{Ch}^*$ ";
- Desativador para eliminar o estado excitado " $\text{Ch}^*$ " formado no polímero;
- Bloqueadores de radicais livres (*hindered amine light stabilizers* - HALS), para interceptar os radicais livres formados, impedindo que os mesmos iniciem o processo de foto-oxidação;
- Agentes de decomposição de peróxidos para eliminar os peróxidos formados pelas reações de foto-oxidação.

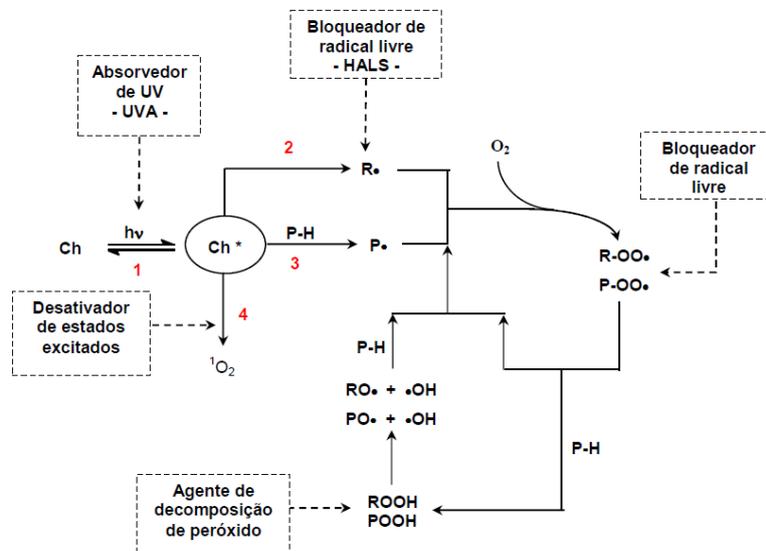


Figura 4 - Representação do mecanismo de foto-oxidação e as opções de estabilização do polímero (VALET, 1997).

Os absorvedores de UV são compostos que reduzem a absorção de radiação ultravioleta pela ação de seus grupos cromóforos e pertencem à classes químicas como a das benzofenonas, dos benzotriazóis, dos cinamatos e das oxanilidas. Tais aditivos são capazes de absorver a radiação ultravioleta e dissipá-la na forma de calor, sem prejuízo para a estrutura química do polímero, além de serem estáveis.

Cada polímero, de acordo com a sua composição química, apresenta maior ou menor sensibilidade a um determinado comprimento de onda, por isso o estabilizante de ultravioleta deve ser específico para cada material, absorvendo radiação preferencialmente na faixa mais prejudicial à matriz polimérica em questão. É comum a utilização de misturas de absorvedores a fim de obter uma faixa mais abrangente de aplicação (RABELLO, 2000).

Outra característica importante, especialmente quando utilizados em aplicações que requerem transparência, é que sejam incolores e não espalhem a luz. Para serem ativos, os absorvedores necessitam ser foto-estáveis (DIEPENS e GIJSMAN 2010) e, pela absorção da luz, os absorvedores de UV são conduzidos a um estado excitado que, por processos intramoleculares rápidos, é desativado e retorna ao seu estado original. Assim, a energia imposta à matriz polimérica não inicia o processo de degradação (MURPHY, 2001).

Já os desativadores de estados excitados são aditivos que atuam desativando o estado excitado do grupo cromóforo e a molécula volta ao seu estado fundamental, pois na iniciação da fotodegradação a molécula absorve a radiação UV e atinge um estado excitado antes de haver a ruptura de ligações químicas. Um dos motivos para o bom desempenho deste tipo de aditivo é que ele também atua como absorvedor de UV, protegendo o polímero por dois mecanismos diferentes, além de atuar como antioxidante durante a termo-degradação (RABELLO, 2000; GNANOU e FONTANILLE, 2008; ZWEIFEL, 1998).

Existem também os desativadores de metais que são importantes estabilizantes pois os íons metálicos a que a matriz polimérica pode estar exposta atuam como agentes cromóforos e catalisam as reações de degradação. O principal uso de desativadores de metais se dá em formulações de polímeros utilizados no revestimento de fios e cabos, onde o metal (cobre, alumínio) do substrato catalisa a degradação durante e após a aplicação do revestimento. Esses estabilizantes também são utilizados em formulações contendo cargas minerais onde há, frequentemente, uma concentração elevada de íons metálicos (RABELLO, 2000).

Ainda existem os bloqueadores de radicais livres (*free radical scavengers*) que promovem captura dos radicais livres (alquila ou peróxi) tão logo são formados. Tal mecanismo é análogo ao processo de estabilização termo-oxidativo. São exemplos destes compostos as aminas

estericamente impedidas ou HALS. A estrutura química de uma HALS está representada na Figura 5.

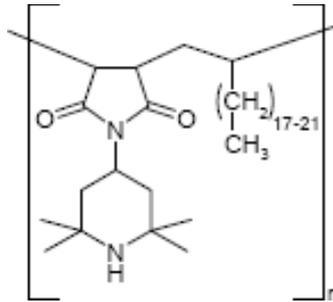


Figura 5 – Estrutura do UNIVIL 5050, bloqueador de radical livre do tipo amina estericamente impedida (BASF, 2019).

As aminas estericamente impedidas são estabilizantes extremamente eficientes contra a degradação induzida por processos foto-oxidativos na maioria dos polímeros. Estes compostos não absorvem luz UV, mas inibem a degradação do polímero aumentando sua vida útil. A grande vantagem das HALS é o resultado alcançado com concentrações relativamente baixas, inferiores a 0,5% (massa) (BASF, 2019). Outra vantagem é a elevada longevidade atribuída ao processo cíclico pelo qual HALS são regenerados continuamente em vez de serem consumidas durante o processo de estabilização.

A Figura 6 ilustra de forma simplificada o mecanismo de estabilização proporcionado por este tipo de aditivo. Nesta proposta de mecanismo a nitroxila se forma pela ação da luz na presença de oxigênio e esta nitroxila é regenerada pela reação do produto final com radicais peroxila (KURUMADA et al., 1987).

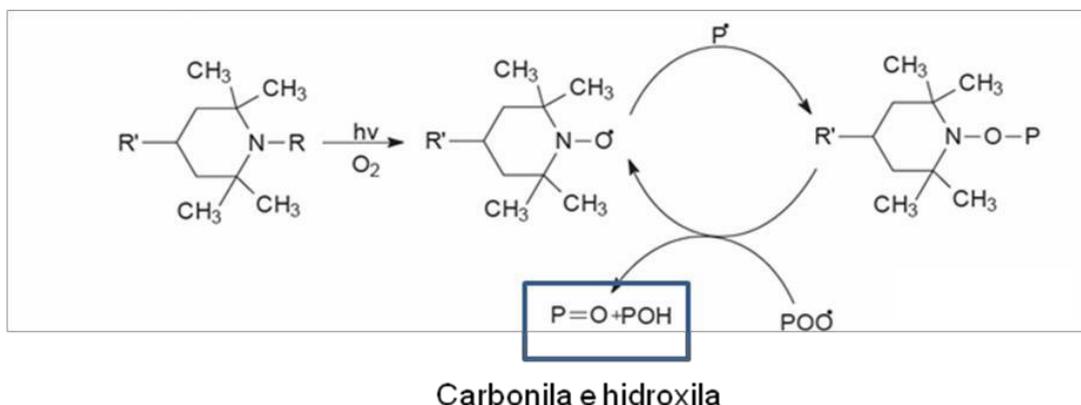


Figura 6 - Ilustração do mecanismo de estabilização das HALS (PAOLI, 2008).

Na prática, é impossível alcançar a completa proteção do polímero, motivo pelo qual, na

maioria das vezes, os estabilizantes UV são empregados na forma de pacotes com substâncias que atuam com mecanismos diferentes, buscando-se um efeito sinérgico de proteção do polímero. Trabalhos na literatura relatam a respeito da instabilidade dos HALS em relação a agentes químicos, como por exemplo agro-tóxicos, pesticidas ou ácidos. Estes ácidos, por exemplo, atacam o sítio básico da molécula de HALS e impedem a reação para a formação do radical nitroxila.

### 3.1.2 Retardantes de Chama

Para cada setor de aplicação, por exemplo construção civil, transporte, têxtil, moveleira e até a indústria de eletrônicos, é necessário um efeito retardante adequado e específico. Para os polímeros, dependendo da aplicação, sua flamabilidade pode se tornar um impedimento para sua utilização e inibir sua reação ao fogo pode ser difícil, o que exige conhecimento sobre as propriedades do polímero, dos aditivos e da sua aplicação final (PAOLI, 2008; RABELLO e WHITE, 2013; RABELLO, 2000).

Apesar disso, a ação simultânea dos princípios de retardação pode contribuir efetivamente para os sistemas de atuação, já que um efeito não anula o outro. Portanto, a combinação de diferentes retardantes de chama pode contribuir para o sucesso da retardância, que pode ocorrer por diferentes formas: (PAWELEC, 2014; BAR et al.; 2015).

a) Pela decomposição endotérmica de agentes químicos incorporados quando expostos ao calor, impedindo que o polímero atinja a temperatura de pirólise.

b) Utilizando agentes químicos que liberam gases não inflamáveis, que formam uma camada carbonizada que dificulta ou impede a transferência de calor entre a fase de gás e de condensação.

c) Pelo mecanismo da fase gasosa, onde o retardante de chama libera gases não inflamáveis que levam à diminuição da concentração de oxigênio, inibindo o processo de queima (BAR et al., 2015; LAOUTID et al., 2009).

Os retardantes de chama (RC) são classificados como halogenados ou não-halogenados e com base em informações sobre o tipo de polímero, tipo de peça e sua utilização final, podem ser selecionados um ou mais RC para serem incorporados à formulação do polímero. Estes aditivos atuam no processo de combustão, evitando que, durante ou após a ignição do polímero, a chama possa se desenvolver e se espalhar (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; RABELLO e WHITE, 2013; RIBEIRO, 2013).

Os RC para poliolefinas são oriundos de um ou mais materiais, podendo ser compostos halogenados, compostos inorgânicos de base mineral e compostos intumescentes (tipicamente de base fósforo) que carbonizam (*char-forming compound*). Muito se discute sobre os perigos que podem ser decorrentes dos compostos halogenados. Por exemplo, o RC atua na fase gasosa de

modo a liberar moléculas de bromo mesmo em baixas temperaturas. Porém, a substituição desses produtos halogenados por não-halogenados é bastante difícil, devido à baixa performance, alto custo e grande interferência nas propriedades mecânicas causadas por estes últimos (TOLINSKI, 2015; RABELLO e WHITE, 2013).

Os principais compostos utilizados como agentes retardantes de chama são o hidróxido de alumínio, os boratos, os fosfatos, os halogenados bromados [dibromopentaeritritol (alifático), hexabromo ciclo-hexano (cicloalifático) e tetrabromobisfenol A (aromático)], o trióxido de antimônio e o hidróxido de magnésio (AGNELLI e CINELATTO, 1992; DE PAOLI e RABELLO, 2013).

Em estudos de Bocchini et al. (2010), o PP, necessita de um alto teor de retardante a chama (em torno 20-30% em massa) para se obter um bom desempenho, o que tende a aumentar a fragilidade e diminuir a resistência mecânica dos compostos. O uso do  $Sb_2O_3$  como agente sinérgico pode diminuir custos, além de trazer uma redução na quantidade de aplicação do retardante a chama halogenado necessária para se obter uma determinada propriedade (AMBROGI et al., 2016). No entanto, a quantidade usual dos bromados em PP é de 35% a 40% em massa com relação à matriz polimérica, e como decorrência desse alto teor é possível verificar, em alguns casos, foto-oxidação precoce da matriz e até inativação de antioxidantes do tipo HALS. Também podem trazer efeitos indesejáveis como o *blooming*, que é uma exsudação indesejada da carga retardante de chama à superfície da matriz (TOLINSKI, 2015) e por isso a estabilização ultravioleta (UV) de sistemas de PP contendo retardantes de chama é desafiadora.

O mecanismo de ação é baseado na reação do trióxido de antimônio com os ácidos halogenídricos, resultando na formação de halogeneto correspondente, que atuará na supressão dos radicais livres (GUERRA, 2011). As equações a seguir ilustram o processo de substituição que tem como resultado a retardância de chama (GALLO e AGNELLI, 1998). A Equação (1) mostra a degradação do RC com a consequente formação do radical halogênio.



Em seguida, o radical halogênio reage com uma ligação R-H, para formar o ácido halogenídrico correspondente.



O ácido formado reage com os radicais hidrogênio e hidroxila, estabilizando-os e interrompendo o mecanismo que sustenta o processo de combustão.



Os radicais de alta energia  $\text{H}\cdot$  e  $\text{HO}\cdot$  são substituídos por radicais halogênio, que possuem energia menor e são incapazes de manter a reação de combustão (GALLO e AGNELLI, 1998). Os agentes fluorados e os iodados não atuam como retardantes de chama pois a ligação C–F é forte suficiente para não ser rompida mesmo em altas temperaturas, não gerando o radical do flúor. Com relação aos iodados, a ligação C–I é tão fraca que não possui energia suficiente para reagir com os hidrogênios da ligação C–H (GALLO e AGNELLI, 1998; NUNES, 2010). O Bromo é o halogênio mais efetivo, pois apresenta o balanço mais adequado entre a facilidade de formar o radical halogênio livre  $\text{X}\cdot$  e a habilidade deste de gerar o ácido halogenídrico correspondente.

Como os retardantes de chama halogenados atuam por meio da reação com os gases gerados na combustão, o mecanismo independe da estrutura do polímero e podem ser aplicados universalmente. Entretanto, apresentam desvantagens como oxidação dos equipamentos utilizados no processamento, geração de vapores tóxicos e redução da estabilidade térmica e fotoquímica do polímero (RABELLO e WHITE, 2013).

Os RC orgânicos não-halogenados também demonstram desempenho na retardância e boa interação com a matriz polimérica em decorrência de uma boa afinidade química. Neste sentido, a área interfacial e o tipo de interação entre a fase dispersa e a fase contínua são dois fatores importantes para definir as características do polímero (SUBASINGHE et al., 2016).

Nas poliolefinas, tem-se uma melhora no comportamento térmico com a adição do antichama de nitrogênio/fósforo. Estes sistemas de retardância de chama à base de fósforo se decompõem a altas temperaturas gerando uma espuma carbonizada intumescente na superfície do plástico que isola o restante do material polimérico da propagação da chama. Estes antichamas de nitrogênio/fósforo possuem como vantagem baixa toxicidade, baixa corrosão e diminuição de gotejamento e derretimento (TOLINSKI, 2015).

Sobre RC's fosforados, Tolinski (2015) cita ser difícil explicar seu mecanismo de ação, pois o átomo de fósforo pode alcançar diversos estados de oxidação. Por originar espuma e reticulação nas poliolefinas, um componente iniciador de carbonização é necessário. Para alcançar resultados V0 ou 5VA (classificações de resultados da análise de queima da norma UL 94), a aplicação de RC à base de fósforo varia entre 20-35% em massa. Para aplicações em PP, 20% em massa é geralmente o mínimo para se obter alguma classificação retardante desta ordem. O teor pode ser ainda maior, entre 30-40% em massa, para alcançar a classificação V0 (MORGAN e WILKIE, 2010; UL 94 vertical).

Em contato com o calor, alguns compostos fosforados podem gerar ácido fosfórico ou ácido polifosfórico, que formam uma camada viscosa, protegendo o substrato do polímero da fase gasosa. A ação dos compostos fosforados na fase gasosa é baseada no uso de óxido de trifenilfosfina, e a reação recombina hidrogênios, eliminando oxigênio radicalar com a reação do fósforo molecular, como apresentado no Figura 7 (GALLO e AGNELLI, 1998).

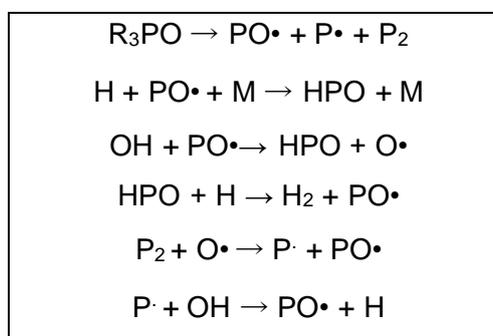


Figura 7 - Representação da reação radicalar de compostos fosforados (SONNIER et al. 2019).

### 3.1.3 Pigmentos

São aditivos utilizados para conferir cor aos materiais poliméricos, além de aumentar o brilho, aumentar a opacidade ou mesmo conferir estabilidade à radiação ultravioleta (SARON e FELISBERTI, 2006). Pode-se dividir os pigmentos em quatro categorias gerais, a saber, pigmentos orgânicos, inorgânicos, solúveis e especiais. Os pigmentos especiais consistem em uma mistura de pigmentos visando efeitos como fluorescência, aspecto metálico, efeito perolizado etc. Normalmente os pigmentos orgânicos são solúveis no polímero fundido enquanto os inorgânicos são insolúveis (SARON e FELISBERTI, 2006).

Pelo fato de interagir diretamente com a radiação luminosa que incide sobre o material, os pigmentos podem influenciar diretamente na fotodegradação dos polímeros, estabilizando ou acelerando o processo. A estabilização ocorre com a utilização de pigmentos que funcionam como filtros que protegem o interior do polímero (agentes de ocultação), reduzindo os processos fotodegradativos, normalmente com boa eficiência (AGNELLI, 2000). Os pigmentos também podem atuar como catalisadores do processo de degradação térmica (PATTON, 1983). A foto-descoloração e a foto-estabilidade de polímeros pigmentados é um problema comercial que envolve um conjunto complexo de fenômenos e mecanismos, muitos não completamente compreendidos. Estes fenômenos estão relacionados não apenas ao pigmento isoladamente, mas às interações pigmento/polímero (SHANG et al., 2003).

### 3.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A perda das propriedades pelos efeitos ambientais, que provocam mudanças na estrutura química do polímero ou no grau de polimerização, é denominada envelhecimento (CARVALHO e PAZ, 2014). A degradação pode ser térmica, mecânica, química e biológica. Esses fenômenos geram no material variações nas propriedades físicas iniciais, assim como na cor, nas resistências mecânicas, na flexibilidade, na solubilidade etc., e estes efeitos são acompanhados pela emissão de gases orgânicos voláteis (PAOLI, 2008). As causas destas alterações são, em parte, devido à composição e estrutura do polímero e, também, às condições ambientais às quais o material esteja submetido (JIANG et al., 2012).

Nos compósitos poliméricos pode ocorrer a degradação da matriz polimérica, do reforço ou do sistema como um todo. Na ausência de luz e à temperatura ambiente, a maioria dos polímeros é estável por longos períodos. No entanto, sob a luz do sol a taxa de oxidação dos polímeros é acelerada e este efeito pode ser exacerbado pela presença de poluentes atmosféricos, como o nitrogênio e os óxidos de enxofre, que são componentes frequentes da atmosfera industrial. Neste caso, a degradação ocorre devido aos fenômenos de fotólise, decomposição química ocasionada pela luz, e foto-oxidação. Em geral, a fotólise conduz primariamente à insaturação no polímero, enquanto a foto-oxidação conduz à produção de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (PAOLI, 2008).

Os processos de degradação podem ser térmicos, mecânicos, químicos ou por radiação. O processo de degradação térmica é um processo irreversível e se refere a quando os polímeros, em altas temperaturas, começam a experimentar mudanças químicas, com ou sem a participação de um agente químico, ou seja, a temperatura afeta o envelhecimento físico e químico destes materiais (TUCUNDUVA, 2017; POSADA, 2005; GONZÁLEZ-PROLONGO, 2005). Os materiais poliméricos mudam suas propriedades de acordo com a temperatura a que são submetidos. Assim, se temperatura a que o material é exposto é inferior à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) os deslocamentos moleculares no material encontram-se num estado de congelamento, no qual o avanço das reações de degradação é lento. Porém, acima da  $T_g$ , a mobilidade das cadeias poliméricas é maior, favorecendo a degradação do material (POSADA, 2005; PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005).

A degradação mecânica está relacionada aos efeitos macroscópicos que levam à fratura e deformação pela aplicação de forças, assim como às mudanças químicas induzidas pelos esforços mecânicos. Neste processo, a ruptura das uniões na cadeia principal pode dar-se durante a produção do polímero ou durante sua vida útil. Por exemplo, durante a aplicação de um polímero reticulado de alta massa molar e/ou com cadeias orientadas, ocorre ruptura das ligações primárias

em fadiga, gerando a falha na peça (LIU et al., 2013; POSADA, 2005; PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005). Os materiais, quando em uso, estão sujeitos à degradação mecânica em função de tensões aplicadas. Macroscopicamente pode não ser possível visualizar a degradação, porém em nível microscópico, o dano existe. Este tipo de degradação pode atuar em sinergia com outros tipos de degradação já vistos anteriormente. Apesar de não ser predominante, este tipo de degradação pode ativar ou acelerar o processo degradativo (TUCUNDUVA, 2017).

A degradação química corresponde aos processos em que os danos são induzidos pela ação de agentes químicos como ácidos, bases, gases, solventes, água, óleos etc., que entram em contato com a estrutura molecular do polímero (TUCUNDUVA, 2017; POSADA, 2005; GONZÁLEZ-PROLONGO, 2005). A degradação química pode ser considerada um ataque químico onde está envolvida uma reação química irreversível, com perda de propriedades. A degradação pode ser relacionada à quebra de ligações químicas, à hidrólise, à oxidação, à reticulação ou à despolimerização (TUCUNDUVA, 2017; PAOLI, 2008). Toda degradação química inicia pela quebra de uma ligação da cadeia principal ou lateral originando radicais livres (TUCUNDUVA, 2017).

A radiação ultravioleta é a parte da radiação solar responsável pela iniciação dos processos de deterioração nos polímeros, assim este processo é também chamado de fotodegradação. Seu mecanismo de ação é similar ao da degradação térmica e, quando exposto ao sol, o polímero sofre oxidação térmica e foto-oxidativa. A magnitude da degradação induzida pela luz solar é dependente do comprimento de onda dentro da faixa UV e do tempo de exposição, assim como da capacidade do material de absorver a radiação, pois a energia desta pode ser suficiente para romper ligações químicas levando à degradação do polímero (TUCUNDUVA, 2017).

A radiação solar que atinge as camadas mais exteriores da atmosfera terrestre possui espectro contínuo de comprimento de onda na faixa de 0,7 e 3000 nm. Porém, quando passa pelas diversas camadas da atmosfera, apenas uma parte deste espectro atinge a superfície terrestre (acima de 270 nm) (AGNELLI e CHINELATTO, 1992). Somente 6% da radiação incidente na superfície terrestre encontra-se dentro da faixa do ultravioleta. Entretanto, esta pequena porção do espectro solar é responsável por grande parte dos processos fotodegradativos sofridos pelos polímeros comerciais (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; KOCKOTT, 1989).

As três faixas de radiação UV são a UVA, de 315 a 400 nm, a UV B, de 290 a 315 nm e a UVC, abaixo de 290 nm. A faixa de comprimentos de onda em que alguns polímeros são sensíveis e sua sensibilidade é relacionada às energias de dissociação das ligações químicas e, normalmente, localiza-se na região da radiação UV com comprimento de onda entre 290 e 400nm, especialmente na faixa do UVB. O PP, em específico, absorve energia UV entre 297-370 nm, com máxima absorção entre 310-370 nm (KATANGUR, 2006; AGNELLI e CHINELATTO, 1992).

As reações promovidas pela luz solar podem ser fotolíticas e fotoquímicas. As primeiras são provocadas pelo excesso de luz. Para que uma reação fotolítica ocorra, precisa-se de uma radiação com um nível de energia suficientemente alto para gerar ruptura nas ligações da cadeia do polímero. Porém, os plásticos já processados podem já ter sofrido degradações térmicas ou mecânicas, as quais podem criar espécies instáveis como a união (O–O) ou espécies cromóforas como (C=O), que são absorventes da radiação eletromagnética, e transferir a energia absorvida para outras ligações da estrutura principal, como por exemplo a C–H, o que pode gerar sua ruptura. As reações fotoquímicas resultam da ação combinada com um agente químico, e são mais frequentes pois o mecanismo pelo qual ocorrem se dá em etapas (processo de oxidação). A energia para que este processo ocorra é mais baixa que a necessária para o processo fotolítico, implicando na degradação pela radiação da luz visível (SAN ANDRÉS et al., 2010). Os efeitos mais comuns da degradação por radiação UV são o amarelamento do material, a descoloração, a fragilidade superficial, o enrijecimento superficial e a perda de propriedades mecânicas, entre outras (TUCUNDUVA, 2017).

### **3.2.1 Estudos de flamabilidade e envelhecimento de sistemas de polipropileno**

Rabello e White (1997) analisaram alguns aspectos da fotodegradação heterogênea do polipropileno e de PP com talco. Amostras moldadas por compressão e processados posteriormente por injeção foram expostas à radiação ultravioleta, com lâmpadas fluorescentes UVA-340, por períodos de até 48 semanas. As amostras foram caracterizadas por cromatografia de permeação em gel, espectroscopia de infravermelho, calorimetria diferencial de varredura, difração de raios-X, ensaio mecânico e microscopia ótica e eletrônica. A heterogeneidade na fotodegradação do PP foi relacionada a três principais aspectos, a saber, natureza semicristalina do polímero, perfil de degradação e variações estruturais em diferentes posições nos corpos de prova. As consequências da fotodegradação heterogênea foram discutidas, enfatizando-se os efeitos nas propriedades físicas.

Benavies (2003) estudou o envelhecimento acelerado de seis formulações de polipropileno contendo carbonato de cálcio e um aditivo surfactante (ácido esteárico) e um estabilizador UV. A degradação foi seguida pela medição propriedades mecânicas (porcentagem de alongamento e resistência ao impacto), a dinâmica comportamento mecânico e algumas mudanças químicas, como peso molecular e formação do grupo carbonila junto com as temperaturas de oxidação, encontradas por quimioluminescência. A adição de 30 phr de enchimento ao polímero reduziu a estabilidade da mistura, e o ácido esteárico usado para tratar o enchimento aumentou este efeito consideravelmente. Por outro lado, a adição do fotoestabilizador controlou até certo ponto tais

efeitos negativos, embora não completamente. A formulação mais estável foi a polipropileno contendo apenas o estabilizador LJV.

Santos (2007) avaliou o efeito de estabilizantes e de aditivos anti-UV em um PP utilizado na indústria automobilística. As propriedades mecânicas de resistência a tração e resistência ao impacto apresentaram seus valores reduzidos após o envelhecimento, pela alteração das ligações moleculares do polímero. Para a resistência ao impacto a maior redução foi observada foi de 10%. E referente a tração e alongamento, os valores em geral não afetaram significativamente suas propriedades, com perdas menores que 5%.

Britzki et al. (2009), estudou o efeito da radiação UV nas propriedades mecânicas do compósito polipropileno/fibra de vidro longa (diâmetro médio de cada filamento é da ordem de 17mm). A exposição artificial foi realizada em uma câmara de envelhecimento com lâmpadas fluorescentes UVA e o ciclo definido foi de 8 h sob luz UV a 60 °C e 4 h sem luz, e condensação a 50 °C. O compósito apresentou menor queda em propriedades mecânicas que o PP puro (aproximadamente 30%) quando exposto à radiação UV por 9 semanas.

Nunes (2010) investigou o efeito da adição de compostos retardantes de chama na flamabilidade e resistência mecânica de poliolefinas e observou melhora considerável na flamabilidade para concentrações de aditivos superiores a 20%, apresentaram perdas em torno de 30% nas propriedades de flexão e tração, em relação às poliolefinas puras. A utilização de trióxido de alumina (ATH), óxido decabromodifenila (DBDPO) e trióxido de antimônio ( $Sb_2O_3$ ) proporcionou efeitos sinérgicos, possibilitando atingir classificação V-0 (UL94). O mesmo efeito foi observado para  $Sb_2O_3$  em conjunto com DBDPO, em concentrações inferiores a 10% (m/m) com perdas mecânicas que não foram significativas.

Adivarekar et al (2013), estudaram retardantes de chama à base de fósforo, livres de halogênio, com matriz de PP, que é altamente inflamável à temperatura ambiente e quase não deixa carvão. O retardante sintetizado aumenta os valores de índice de oxigênio (LOI) do PP e também interrompe o efeito de anti-gotejamento do polímero. Entretanto, verificaram que a resistência à ruptura dos filamentos de PP retardadores de chama diminui com o aumento da concentração do composto FR, e a estabilidade térmica do PP aumentou, com o aumento da temperatura de degradação, onde o FR desempenha seu papel no aumento térmico para a estabilidade do polímero.

Silva et al. (2016) avaliaram o efeito da fotodegradação por radiação UV na extensão da degradação química e nas propriedades mecânicas do PP contendo aminas estericamente impedidas (HALS) e HALS/absorvedor de UV em concentrações de 0,5; 0,5 e 0,25/0,25% em massa. O PP puro apresentou um comportamento frágil com o aumento do tempo de exposição, enquanto o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor exibiram fratura com pouco

alongamento máximo e praticamente a mesma resistência à tração em relação aos referidos materiais não expostos. Verificou-se que os aditivos fotoestabilizantes e a mistura HALS/absorvedor são eficientes na estabilização do PP, especialmente o aditivo HALS.

Rault (2015), estudou eficiência de novos fosfinatos, em combinação com cianurato de melamina, usando diferentes estruturas têxteis de polipropileno. A influência de diferentes proporções até uma quantidade total de 6% em peso na fibra de polipropileno foi investigada usando o índice limitante de oxigênio (LOI) e o método do calorímetro de cone para fins de pesquisa, enquanto os desempenhos foram correlacionados aos padrões FMVSS 302 (Federal Motor Vehicle Normas de Segurança) e DIN 4102-I (Deutsches Institut für Normung) usados mais especificamente para o setor automotivo e de construção.

Bringel (2018) produziu, através do processo de extrusão, diferentes formulações de PP utilizando retardante de chama halogenado (tetrabromo bisfenol A e trióxido de antimônio) e não-halogenado (fósforo e nitrogênio), com e sem agente compatibilizante. Os ensaios realizados mostraram que os retardantes de chama diminuem, em aproximadamente 20%, algumas propriedades mecânicas, como resistência à tração, à flexão e ao impacto em relação ao PP virgem. Porém, quando o agente compatibilizante é utilizado, as propriedades mecânicas podem ser recuperadas parcial ou totalmente, e não interferindo de maneira significativa em outras propriedades como a fluidez.

LIAO et al., (2019) estudaram a influência dos taninos reticulados em diferentes frações de peso (5, 10, 15 e 30%) e sua capacidade anti-UV nas propriedades morfológicas, mecânicas, reológicas, de cristalização e térmicas. Os resultados experimentais indicaram que os taninos reticulados melhoram o módulo de Young, a cristalinidade e a estabilidade térmica e reforçam a rede interna do polipropileno. Após o intemperismo acelerado por UV, o polipropileno apresentou menos rachaduras superficiais, menor índice de carbonila, menos diminuições de cristalinidade e menos perda de propriedades mecânicas com o aumento do conteúdo de tanino.

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Para realização desse estudo, utilizou-se o PP H103 proveniente da Braskem. O PP utilizado é um homopolímero de média fluidez (30 g/10 min), aditivado para uso geral, apresentando boa processabilidade e bom balanço de propriedades como rigidez e resistência ao impacto. A Figura 8 apresenta a estrutura molecular da unidade de repetição do PP.

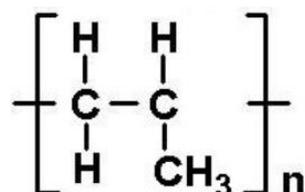


Figura 8 - Estrutura química da unidade de repetição do PP (CANEVAROLO, 2006)

Utilizou-se como absorvedor UV o UV-531 (Figura 9), um aditivo antienvhecimento da categoria das benzofenonas que atua como um absorvedor de luz altamente eficiente. Apresenta características como cor clara, ausência de toxicidade, boa compatibilidade com polímeros e outros aditivos, baixa mobilidade e boa processabilidade, podendo absorver radiação UV em 280-380 nm. Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do aditivo UV-531, descritas na ficha de informação de segurança para produtos químicos (FISPQ), fornecida pela Solvay (FISPQ, Solvay, 2020).

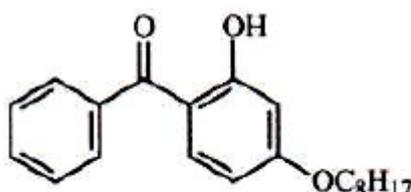


Figura 9 - Estrutura química do U-531 (Solvay, 2020).

Utilizou-se como bloqueador o CYASORB CYNERGY SOLUTIONS® B877, que é um estabilizador de luz UV do tipo amina estericamente impedida. Este oferece ótima proteção física e térmica contra a radiação UV a longo prazo, sendo eficiente contra a degradação induzida por processos foto-oxidativos. É recomendado para diversas aplicações como componente de insumos utilizados em faces externas na construção civil.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do UV-531.

PROPRIEDADES	VALORES
Forma/cor	lascas/amarelado
Peso molecular	326 g/mol
Temperatura de decomposição	>300 °C
Ponto de fusão	45-46 °C
Densidade	1,16 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: FISPQ, Solvay, 2020.

Utilizou-se como retardante de chama o organo-bromado SAYTEX<sup>®</sup> 8010, que apresenta boa estabilidade térmica, com alto índice de bromo aromático, o que o torna adequado para aplicação em alta temperatura e que requerem estabilidade de cor. Na Figura 10 está representada a estrutura química do Saytex 8010 (Etano-1,2 bis (pentabromofenil)) e, na Tabela 2, algumas propriedades físico-químicas.

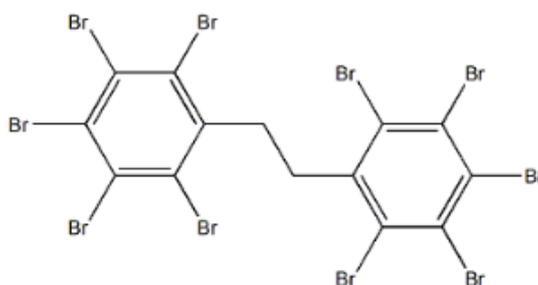


Figura 10 - Estrutura química do Saytex 8010 (NEOTRADE, 2020).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do Saytex 8010.

PROPRIEDADES	VALORES
Bromo (teórico)	82,30%
Ponto de fusão (por DSC)	início 350 °C
Massa molecular	971,2 g/mol
Aparência	Pó branco

Fonte: FISPQ, Neotrade, 2019.

Para obter alta retardância para o PP, como a classificação V0 conforme norma UL 94, é necessário combinar retardantes bromados como o trióxido de antimônio. Este é um pó branco,

denso, com partículas de, em média, 1,0-1,9 µm de diâmetro, facilmente incorporável ao polímero no processamento. Ele fornece propriedade antichama somente na presença de uma espécie química halogenada (cloro ou bromo), e pode ser necessário utilizar alta concentração deste componente, entre 30 e 40% em peso de polímero, para alcançar a eficiência desejada. Seu uso, requer a elevação da temperatura do processamento, com possível redução de propriedades físicas, mas favorece a estabilidade à luz e reduz a oxidação degradante do tempo. Na Tabela 3 encontram-se algumas propriedades físico-químicas do trióxido de antimônio.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do trióxido de antimônio.

PROPRIEDADES	VALORES
pH	2 a 3
Ponto de Fusão	656 °C
Solubilidade	insolúvel em solventes orgânicos comuns; pouco solúvel em água; solúvel em ácido clorídrico, ácido sulfúrico concentrado, ácido tartárico e hidróxido de potássio.
Aparência	Pó branco superfino

Fonte: FISPQ, Oxyquímica, 2019.

Como retardante de chama não-halogenado utilizou-se o Exolit AP 766, representado na Figura 11, cedido pela empresa Clariant S.A. Segundo o fornecedor, esta é uma mistura de poli(fosfato de amônio), um retardante de chama com base em fósforo e sinergismo de nitrogênio. O produto alcança seu efeito retardador de chama com a intumescência. Na Tabela 4 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do retardante de chama poli(fosfato de amônio) (APP), contidas na Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) de acordo com a NBR 14725-2, fornecida pela Clariant S.A.

Tabela 4 - Descrição dos aditivos nas formulações.

PROPRIEDADES	VALORES
Forma	Pó
pH	Cerca 5,5 (20 °C, 100 g/L)
Limite inferior de explosividade	250.000 mg/m <sup>3</sup>
Temperatura de decomposição	>250 °C
Solubilidade em água	12 g/L solúvel
Densidade	1,7 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)

Fonte: FISPQ, Clariant, 2020.

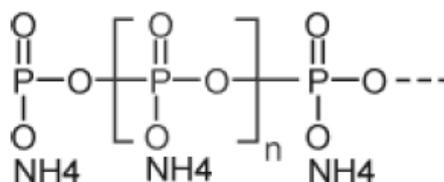


Figura 11 - Estrutura química do poli(fosfato de amônio) (BUDENHEIM, 2020).

#### 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As formulações foram desenvolvidas com uma combinação de foto estabilizadores (bloqueador + absorvedor UV), ou somente o bloqueador, e aditivo antichama (halogenado e não-halogenado). Todas as formulações contêm 5% em massa de fibra de vidro (TM305K - com comprimento de 4,5 mm e diâmetro de 13 micras), indicados para extrusão de compostos de polipropileno, fornecida pela CPIC do Brasil, e de 1% de pigmento amarelo à base de benzimidazolona do fabricante Clariant, o qual foi adicionado somente para ser possível avaliar o desbotamento na combinação dos aditivos utilizados. O percentual de fibra de vidro foi de 5% apenas para compor um produto final com rigidez maior na sua aplicação e o pigmento amarelo foi adicionado para verificar o desbotamento do corpo de prova após o envelhecimento acelerado.

Nas formulações com retardante de chama halogenado foi utilizado o retardante à base de bromo (óxido de pentabromo), juntamente com o trióxido de antimônio, e nas formulações não-halogenadas, foi utilizado o retardante de chama à base de poli(fosfato de amônio). Além disso, é importante ressaltar que a porcentagem de retardantes que foi adicionado ao polipropileno foi alta (28 e 31% em massa), e a escolha dos percentuais foi devido a este valor ser utilizado por diversos autores na literatura e também indicado pelos fornecedores (ARJMANDI et. al, 2017; KHANAL et. al. 2018; PAL, 2004). Para cada tipo de retardante de chama foram preparadas formulações com e sem absorvedor UV, como apresentado na Tabela 5. A formulação Padrão contém apenas PP, fibra de vidro e pigmento. As amostras AMH1 e AMNH1 diferem no retardante de chama (halogenado e não-halogenado, respectivamente), assim como as amostras AMH2 e AMNH2.

Tabela 5 - Formulações das amostras.

Função	Padrão	AMH1	AMH2	AMNH1	AMNH2
	% massa				
Bloqueador	-	1	1	1	1
Absorvedor UV	-	1	-	1	-
Antichama Halogenado (H)	-	31	31	-	-
Antichama Não Halogenado (NH)	-	-	-	28	28
Fibra de vidro	5	5	5	5	5
Pigmento	1	1	1	1	1
Polipropileno	94	62	61	65	64

#### 4.2.1 Condições de processamento

As matérias-primas foram pesadas em balança analítica na empresa Leopolymer e colocadas em embalagens poliméricas de polietileno (Figura 12) para pré-mistura manual por 5 min. O material foi então processado em uma extrusora duplarrosca de marca M.H. EQUIPAMENTOS LTDA e modelo CO-ROTANTE MH-COR-20-32-LAB do laboratório LPOL da Universidade de Caxias do Sul como apresentada na Figura 13(a). O perfil de temperatura utilizado foi entre 160-175 °C da alimentação até a matriz (160, 170, 170, 170, 175, 175, 165, 175). A alimentação da mistura foi feita pelo funil principal e a rotação da rosca foi de 200 rpm.



Figura 12 – Registro fotográfico das amostras, pré-mistura.

Os compósitos peletizados foram secos em uma estufa convencional, por 2 h a 60 °C e injetados na forma de corpos de prova para ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência a flexão e resistência ao impacto com entalhe do tipo Izod utilizando uma injetora Tipo MG60 pertencente ao laboratório de testes físicos da empresa Leopolymer [Figura 13(b)]. Os parâmetros do processo de injeção foram: pressão de 60 bar, faixa de temperatura 190-220 °C e molde a 60

°C. Os corpos de prova obtidos foram acondicionados em laboratório a  $23\text{ °C} \pm 2$  e umidade relativa controlada de  $\sim 50\%$  (BRINGEL, 2018).



Figura 13 – Registro fotográfico da extrusora duplarrosca do LPOL/UCS (a) e injetora da empresa Leopolymer (b).

#### 4.2.2 Envelhecimento acelerado a irradiação UVB

O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado em câmara de intemperismo, modelo EQUV, marca Equilam, no Laboratório de estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale, conforme ASTM G154-16. Cada ciclo foi composto por 8 h de irradiação UVB de 313 nm (lâmpada de 40w) com intensidade de  $0,71\text{ W/m}^2/\text{nm}$  e 4 h de condensação de vapor na superfície da amostra. A irradiação durou 43 dias, totalizando 1000 h de exposição ou 86 ciclos. Todos os ciclos foram conduzidos a  $40\text{ °C}$ .

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A Figura 14 apresenta um fluxograma com as etapas de caracterização. Para as amostras extrusadas, realizou-se os ensaios de índice de fluidez e teor de cinzas. As amostras injetadas, envelhecidas ou não, foram submetidas a ensaios mecânicos, térmicos e colorimétricos.

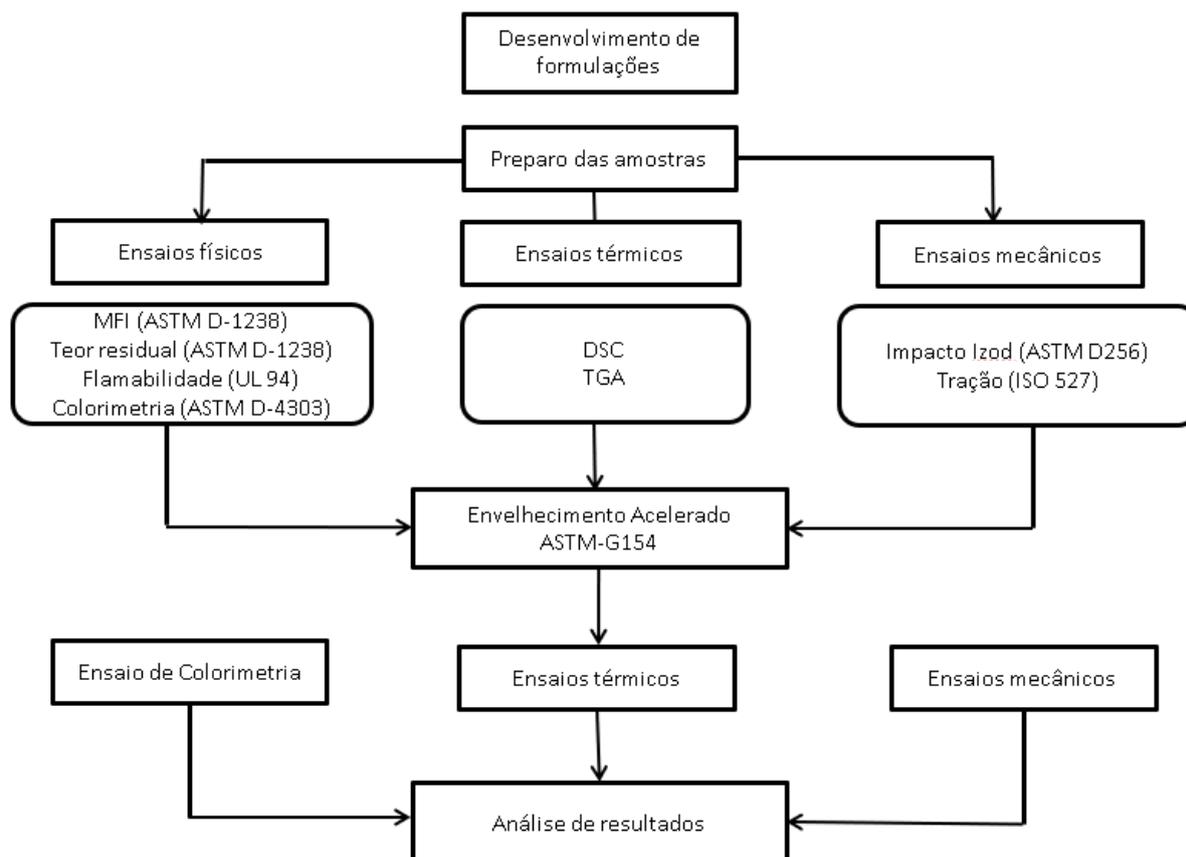


Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental e a caracterização realizada nesta dissertação.

#### 4.3.1 Índice de Fluidez

Para avaliar a influência das cargas na viscosidade do PP foram realizados ensaios de índice de fluidez para as diferentes misturas. A análise de MFI foi realizada conforme descrito na norma ASTM D1238-2013, no equipamento de modelo DSM MI-1. Os parâmetros utilizados foram: temperatura de 230 °C e carga de 2160 g.

#### 4.3.2 Ensaio colorimétrico

Baseado nas informações da "Commission Internationale de l'éclairage" (CIE) são definidos três espaços de cor, CIE XYZ, CIE L\*C\*h e CIE L\*a\*b\*, para a comunicação e expressão das cores. A avaliação das coordenadas de cor foi utilizada como suporte para corroborar o estudo de degradação.

Quando as cores são ordenadas podem ser expressas em termos de tonalidade, luminosidade e saturação. Com a criação de escalas para esses atributos, é possível expressar

cores de forma precisa. O espaço de cor  $L^*a^*b^*$  foi criado após a teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo. As coordenadas que devem ser consideradas para leitura de mudança de tonalidade após estudos de intemperismo são:

$L^*$  = luminosidade;

$a^*$  = coordenada vermelho/verde (+a indica vermelho e -a indica verde);

$b^*$  = coordenada amarelo/azul (+b indica amarelo e -b indica azul);

As coordenadas colorimétricas  $a^*$  e  $b^*$  são denominadas de cromaticidade, e  $L^*$  claridade, e estas definem a cor de um estímulo. Para essa etapa, as amostras foram injetadas com corpos de prova de 50 mm x 50 mm e analisadas em espectrofotômetro de marca e modelo *Color IControl*, antes e após o envelhecimento acelerado, com base na norma ASTM D6290-13.

#### **4.3.3 Teor de carga por calcinação**

Esse ensaio foi realizado conforme a norma ISO 3451-08 método A (calcinação direta), o qual define que 2 g (+/-0,03) de amostra sejam submetidos a 600 °C por 30 min em forno do tipo mufla (Quimis) e, após este período, seja calculado o percentual de massa residual das cinco amostras.

#### **4.3.4 Ensaio de flamabilidade**

A flamabilidade foi avaliada conforme a norma *Underwriters Laboratories (UL94)* da (2014), em quintuplicata. Os procedimentos foram realizados conforme descrito para realização do teste de chama vertical. Para tanto, cinco corpos de prova injetados com  $125 \pm 5$  mm x  $13 \pm 0,5$  mm x  $10 \pm 0,5$  mm (comprimento x largura x espessura) foram fixados com garra apropriada e submetidos à chama controlada, em duas exposições de 10 s cada. Foram registrados os tempos de duração da chama no corpo de prova após a primeira aplicação ( $t_1$ ) e após a segunda aplicação ( $t_2$ ). A Figura 15(a) mostra o desenho esquemático do ensaio. Os parâmetros de classificações de comportamento ao fogo, previstos pela norma UL94-V, podem ser verificados na Figura 15(b).



<b>Critérios para Classificação</b>	<b>V-0</b>	<b>V-1</b>	<b>V-2</b>
Tempo de queima do corpo de prova após extinção da chama em t1 ou t2	≤10s	≤30s	≤30s
Tempo total de queima de 05 corpos de prova	≤50s	≤250s	≤250s
Tempo de persistência luminosa após a extinção da chama	≤30s	≤60s	≤60s
Corpo de prova pode queimar até a base do sistema de fixação	não	não	não
Corpo de prova pode gotejar e queimar o algodão	não	não	sim

Figura 15 – Desenho esquemático do teste de chama vertical UL 94 (INNES, J; 2003) e critérios para classificação conforme norma UL94.

#### 4.3.5 Calorimetria Diferencial Exploratória

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é essencial na caracterização de polímeros, pois fornece dados fundamentais como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) (CANEVAROLO, 2006). O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi obtido a partir da equação a seguir:

$$X_c = \frac{\Delta H_m \cdot 100}{\omega \cdot \Delta H_m^\circ} \quad (5)$$

Sendo,  $\Delta H_m^\circ$  representa a entalpia de fusão da amostra hipoteticamente 100% cristalina de 207 J/g, e  $\omega$  representa a fração em massa de polipropileno no compósito, conforme indicado nos estudos de Rawlings (2009) e Líbano (2012).

A determinação da  $T_m$  e  $T_c$  dos compósitos de PP foi realizada com base nas normas ASTM D3417-99 e ASTM D3418-99. Os ensaios foram realizados em equipamento Perkin Elmer, modelo DSC 6000, no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. A condição de análise foi aquecimento inicial de 20 a 300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, para apagar a memória térmica das amostras, seguido de resfriamento até -90 °C e novo aquecimento até 300 °C, com taxa de 10 °C/min, sempre sob fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

#### 4.3.6 Termogravimetria

A termogravimetria (TG ou TGA) A análise foi conduzida utilizando um equipamento da marca Shimadzu, Modelo TGA-51H, no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. Para tanto, as amostras foram aquecidas de 25 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

#### 4.3.7 Ensaio de resistência ao Impacto com entalhe do tipo Izod

Para o ensaio de impacto Izod, os corpos de prova foram condicionados a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $50 \pm 10\%$  por, no mínimo, 48 h. Os corpos de prova foram entalhados em entalhador marca NZ – Engineering, modelo XQS (Figura 16) e o ensaio foi conduzido em equipamento modelo XJC-25D da *Eletronic Impact Testing Machines*, com base na ASTM D256-2018. O pêndulo utilizado foi o correspondente a 2,75 J. Os corpos de provas utilizados no ensaio apresentavam espessura entre 3,20 - 3,95 mm e largura entre 10,11 - 10,21 mm.



Figura 16 - Entalhador (a) e equipamento para ensaio de Impacto Izod (b).

#### 4.3.8 Ensaio de resistência à tração

As propriedades em resistência à tração foram obtidas em uma máquina universal de ensaios mecânicos TECSISTEL DM 3.0, de acordo com a norma ISO 527, utilizando corpos de prova do tipo 1A, célula de carga de 2000 kgf e extensômetro de 785 mm (Figura 17). No ensaio de tração, foram utilizados 5 corpos de prova por grupo de composições, acondicionados no ambiente

em que foram realizados os ensaios, a uma temperatura de 25 °C e umidade relativa de 50 ± 10%. Os ensaios ocorreram em velocidade constante de 5mm/mim e foram coletados dados de deformação no ponto de escoamento (%), tensão no ponto de escoamento (MPa), deformação na ruptura (%) e tensão na ruptura (MPa).

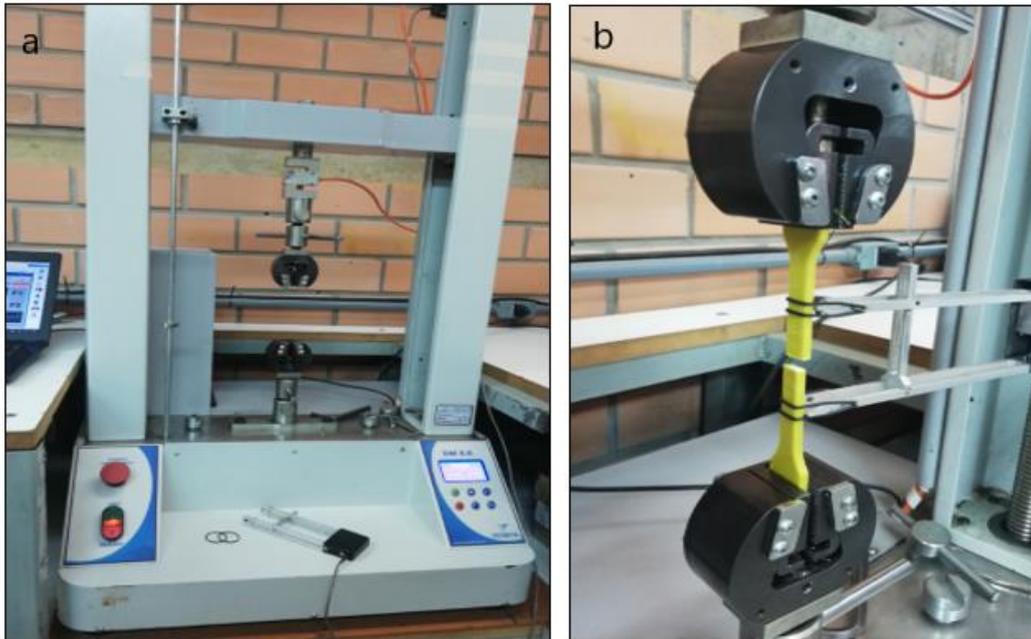


Figura 17 - a) Registro fotográfico da máquina universal de ensaios e b) corpo de prova com extensômetro.

#### 4.3.9 Análise de Variância (ANOVA)

Análise da Variância (ANOVA) é um método para testar a igualdade de três ou mais médias populacionais, baseado na análise das variâncias amostrais. Os dados amostrais são separados em grupos segundo uma característica (fator). Fator (ou tratamento) é uma característica que permite distinguir diferentes populações umas das outras. Cada fator contém dois ou mais grupos (classificações).

Para este trabalho foi realizado o teste de hipótese por teste-F. O resultado do teste F não é positivo, se exceder 1,0, indica que existem diferenças entre os meios. Nas tabelas da distribuição F, lê-se fora do valor crítico de F em um determinado valor p (geralmente 0,05) para os graus de liberdade ( $p - 1$ ) e  $C (n_i - 1)$ . Deve-se notar que o teste F é unilateral, uma vez que estamos apenas testando a possibilidade de que as diferenças entre os meios sejam desproporcionalmente grandes em comparação com a variação dentro dos grupos. O teste F pode ser usado para comparar qualquer par de variações e, portanto, pode ser útil para muitas situações diferentes na ANOVA.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos ensaios realizados, chegamos aos seguintes resultados apresentados a seguir, com uma breve discussão sobre os mesmos.

### 5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

A Figura 18 apresenta os resultados encontrados de índice de fluidez para os materiais estudados. A comparação entre a amostra Padrão e as demais, contendo aditivos, apresentou uma diminuição no MI. Esta redução era esperada como consequência da incorporação da carga de aditivos, que dificultou o fluxo do polímero no estado fundido (PLENTZ et al., 2004). A presença de cargas sólidas na matriz polimérica, somada à adição de estabilizantes, restringiu sua mobilidade livre, elevando, portanto, a viscosidade do material, o que implicou em um menor índice de fluidez (RAMOS et al., 1993).

Nos compostos com retardante de chama halogenado (RCH), observou-se uma diminuição de  $\approx 43\%$  no índice de fluidez comparado ao padrão, e nos compostos com retardante de chama não-halogenado (RCNH) observou-se uma diminuição de  $\approx 59\%$ . As formulações AMH1 e AMH2 que contém 31% de retardante de chama halogenado, apresentaram resultados similares. Por possuírem maior concentração de carga que as demais amostras, poderia ser esperada uma redução mais expressiva no MI, porém os retardantes de chama halogenados podem volatilizar no processamento, e neste caso não afetou o MI de forma tão expressiva quanto se poderia esperar (TOLINSKI, 2015). As formulações que foram preparadas com retardantes de chama não-halogenados (AMNH1, AMNH2), em proporção de 28% de RCNH, também apresentaram resultados similares entre si. Segundo Pawelec (2014), os aditivos retardantes de chama podem, por consequência, modificar as características de índice de fluidez para permitir um gotejamento suficiente para remover parte do calor gerado na superfície do polímero.

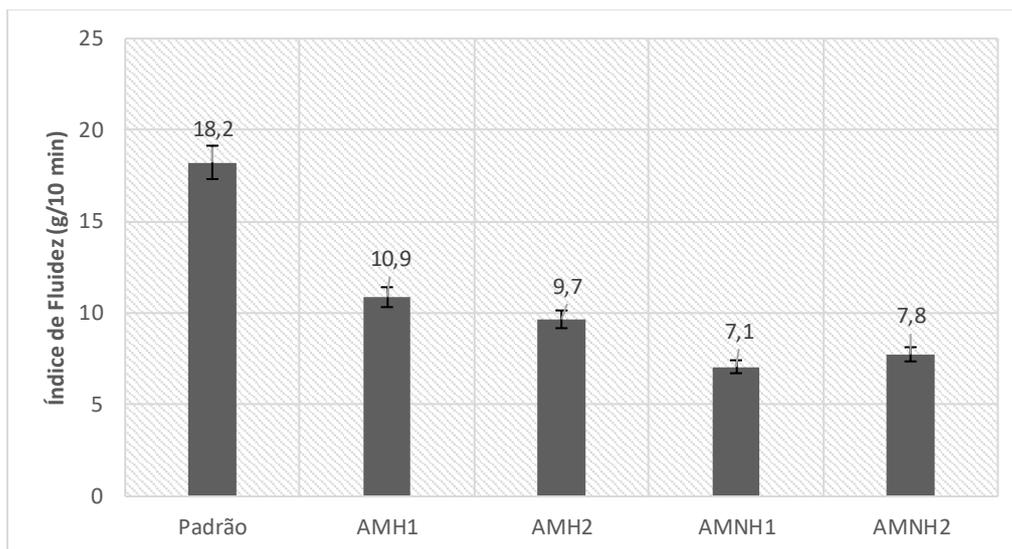


Figura 18 - Índice de fluidez das amostras.

Conforme ferramenta estatística de análise de dados, ANOVA, as formulações halogenadas apresentaram resultados similares levando em consideração 5% de significância entre os valores, AMH1 e AMH2. Em paralelo, as formulações que fizeram uso dos retardantes livres de halogênio, também apresentaram resultados similares conforme ferramenta ANOVA (Tabela 6).

Tabela 6 – Efeito dos diferentes retardantes de chama no índice de fluidez das amostras halogenadas e não halogenadas

Amostras	Valor-P
AMH1, AMH2	0,1463
AMNH1, AMNH2	0,4064

A Figura 19 apresenta a comparação visual de cor, antes (placas superiores na Figura 19) e após (placas inferiores na Figura 19) o envelhecimento acelerado. A partir dos dados colorimétricos obtidos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), compilados na Tabela 7, foi possível verificar a mudança de coloração pelos valores de  $\Delta E$ . A amostra Padrão, que não contém aditivos retardantes a chama, foi a que apresentou a menor variação ( $\Delta E = 4,77$ ), obtendo ótima resistência a luz somente com o pigmento. A amostra AMNH1, que contém retardante de chama não-halogenado combinado com o bloqueador (HALS) e absorvedor UV, recebe a categoria II de resistência à luz pela ASTM D4303 e foi a que apresentou melhor desempenho entre as amostras formuladas ( $\Delta E=5,20$ ), sem desbotamento após o envelhecimento.

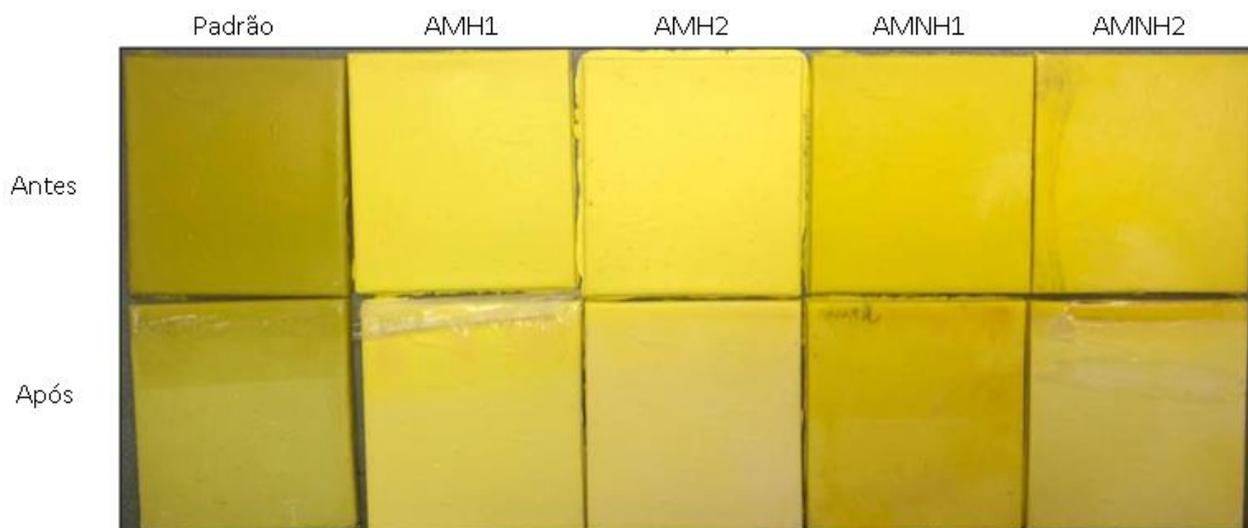


Figura 19 - Registro fotográfico de cor das amostras antes e após o envelhecimento acelerado.

Tabela 7 - Dados colorimétricos das amostras antes e após o envelhecimento.

Amostra	Envelhecimento	L*	a*	b*	$\Delta E$
Padrão	não	67,74	-3,03	57,78	4,77
	sim	73,74	-4,24	48,99	
AMH1	não	87,18	-5,05	67,04	6,03
	sim	87,42	-2,66	49,95	
AMH2	não	88,49	-4,82	68,52	9,18
	sim	88,33	-0,69	42,54	
AMNH1	não	81,66	-1,36	73,44	5,20
	sim	82,02	-0,53	58,66	
AMNH2	não	80,28	-2,41	69,39	8,27
	sim	85,02	-4,54	47,29	

As amostras AMH1, AMH2 e AMNH2 apresentaram uma variação maior de  $\Delta E$ , sendo 6,03, 9,18 e 8,27, respectivamente, e receberam categoria V de resistência à luz, por apresentarem desbotamento da cor da matriz, conforme a ASTM D4303-16. A adição dos antichamas halogenados nas formulações trouxeram um impacto negativo na função do absorvedor e do bloqueador UV, algo esperado uma vez que os aditivos sendo expostos de forma direta na luz sofrem pelo ataque ácido dos antichamas (MAIA, 2017) interferindo na proteção UV, afetando a estabilidade do pigmento e permitindo a mudança de coloração. Os ácidos formados na exposição UV com o retardante halogenado, por exemplo, atacam o sítio básico da molécula dos Anti-UVs

impedindo a reação para a formação do radical nitroxila, (KURUMADA et al., 1987). Outros trabalhos relatam também que o trióxido de antimônio ( $Sb_2O_3$ ) tem efeito deletério sobre a pigmentação (GALLO e AGNELLI, 1998).

No ensaio de teor de carga por calcinação, as amostras apresentaram comportamento compatível com as formulações com relação ao teor de aditivos e considerando que todas as amostras continham 5% de fibra de vidro (Figura 20). A amostra Padrão e as amostras, AMH1 e AMH2, apresentaram uma pequena variação, em torno de 1,2% em relação ao esperado que era de 5% de residual da fibra de vidro, provavelmente devida à carbonização incompleta do retardante de chama, carga do pigmento ou mesmo resíduos da matriz polimérica.

Já as amostras não halogenadas, AMNH1 e AMNH2, por serem fosfatadas, de acordo com Gallo e Agnelli (1998) e Dasari (2013), quando queima por calcinação, sofrem decomposição e podem gerar ácido fosfórico ou ácido polifosfórico, que promove a formação de uma camada viscosa (espuma carbonizada intumescente) na superfície do polímero. Esta camada, na condição de análise, isola o restante do material polimérico da propagação da chama e forma um produto de oxidação semelhante a um carvão, estável, na superfície (Figura 21) e que explicaria o alto teor de resíduo encontrado nas mesmas, como também o efeito antigotejamento que foi observado nas amostras no teste de flamabilidade, com formação de uma camada viscosa (TOLINSKI, 2015).

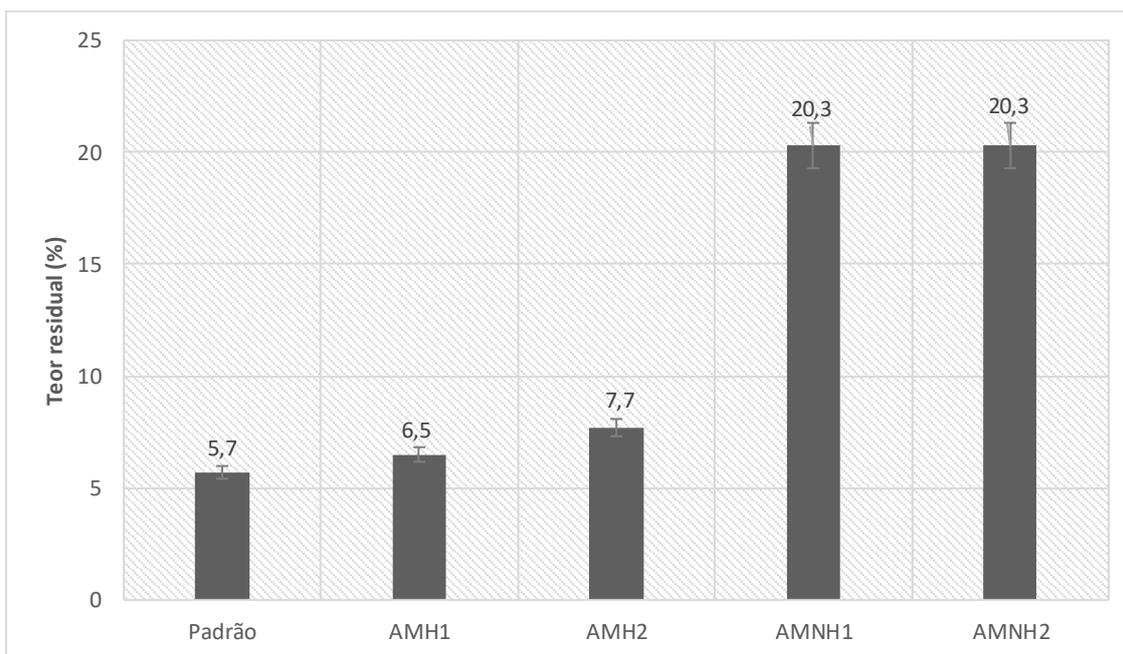


Figura 20 - Teor de residual de cinzas das amostras halogenadas e não halogenadas em teste



Figura 21 – Registro fotográfico do cadinho com teor de residual após ensaios de calcinação das amostras a) não halogenadas e b) halogenadas.

A Tabela 8 apresenta formulações que não indicaram similaridade no resultado acima no teor de residual, conforme a ferramenta estatística ANOVA, levando em consideração 5% de significância entre os valores das amostras AMH1 e AMH2, visto que houve uma diferença de 18% entre as amostras.

Tabela 8 - Efeito dos diferentes retardantes de chama no teor de residual das amostras em ensaio de teor de residual

<b>Amostras</b>	<b>Valor-P</b>
AMH1, AMH2	0,2317
AMNH1, AMNH2	0,2000

Com relação à retardância de chama, cujos resultados estão compilados na Tabela 9, a classificação segundo a norma UL94 para a amostra Padrão foi de falha, pois ela não foi capaz de extingui-la. Esta é uma característica das poliolefinas, que são inflamáveis e apresentam um alto índice de gotejamento. As amostras que contém retardantes de chama, halogenado ou não-halogenado, apresentaram o comportamento esperado de extinção e resistência ao fogo e isso se deve ao alto teor de aditivo aplicado. Entretanto, as amostras AMH1 e AMH2, quando submetidas à chama, mostraram comportamento semelhante ao da amostra Padrão, com gotejamento ainda que sem chama. No entanto, esse gotejamento (sem incandescência) não foi suficiente para que houvesse ignição do algodão e assim a classificação sugerida foi de V0.

Tabela 9 - Ensaio de flamabilidade das amostras antes do envelhecimento

Formulação	Classificação	Tempo de combustão $t_1+t_2$	Chama atingiu a garra fixadora	Houve queima do algodão
<b>Padrão</b>	Não classificado	>250 s	Sim	Sim
<b>AMH1</b>	V0	7 s	Não	Não
<b>AMH2</b>	V0	7 s	Não	Não
<b>AMNH1</b>	V0	0 s	Não	Não
<b>AMNH2</b>	V0	0 s	Não	Não

As amostras que continham retardante de chama não-halogenado (AMNH1 e AMNH2) não apresentaram gotejamento e apagaram logo após a retirada da chama. Este comportamento é típico de retardantes intumescentes. Assim, o retardante de chama não-halogenado mostrou, também, função antigotejamento (do inglês, *antidripping*), como pode ser observado na Figura 22.

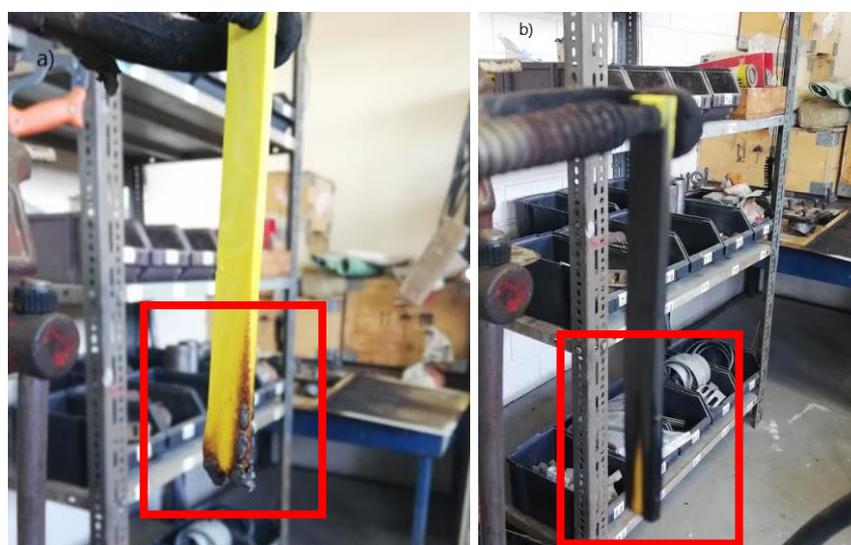


Figura 22 - Ensaio de flamabilidade das amostras: a) não-halogenadas e b) halogenadas.

## 5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A análise de DSC foi realizada para o PP virgem e as demais formulações. O 1º ciclo de aquecimento foi utilizado para comparar o histórico térmico das amostras e posteriormente associá-lo aos resultados das propriedades mecânicas. As curvas de DSC se encontram no Apêndice A e as principais informações obtidas estão compiladas na Tabela 10 e nas Figuras 23 a 25.

Tabela 10 – Transições térmicas, entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras por DSC

Amostra	Envelhecimento	Fração do PP $\omega$ (%)	Aquecimento		Resfriamento		Grau de Cristalinidade
			$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)
Padrão	não	94	160	90,39	120	-91,65	46,01
	sim		162	88,38	122	-90,69	44,99
AMH1	não	61	156	65,86	118	-68,92	51,66
	sim		160	45,62	122	-55,86	35,78
AMH2	não	62	154	54,57	119	-53,89	42,11
	sim		160	43,27	125	-53,64	33,39
AMNH1	não	64	160	63,88	120	-67,06	47,76
	sim		164	50,88	123	-63,87	38,04
AMNH2	não	65	161	58,99	121	-61,24	43,42
	sim		163	48,53	121	-62,53	35,72

Nas Figuras 23 e 24 foi possível observar que as temperaturas de fusão e cristalização da amostra Padrão são apenas levemente alteradas em relação às amostras contendo retardantes a chama não halogenados, não sendo consideradas relevantes. Já a temperatura de fusão acabou sendo diminuída (aproximadamente 6°C) das amostras contendo retardante a chama halogenado (AMH1 e AMH2) comparadas ao padrão.

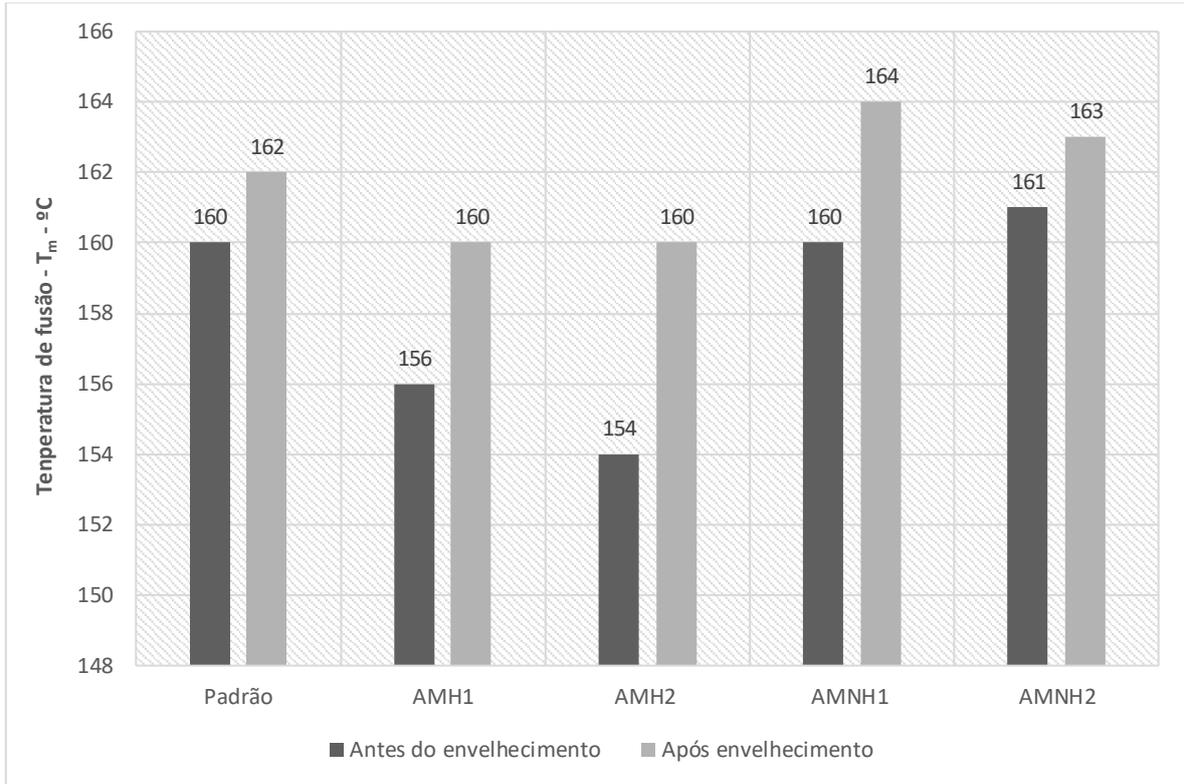


Figura 23 -  $T_m$  das amostras antes e após o envelhecimento acelerado ao UVB.

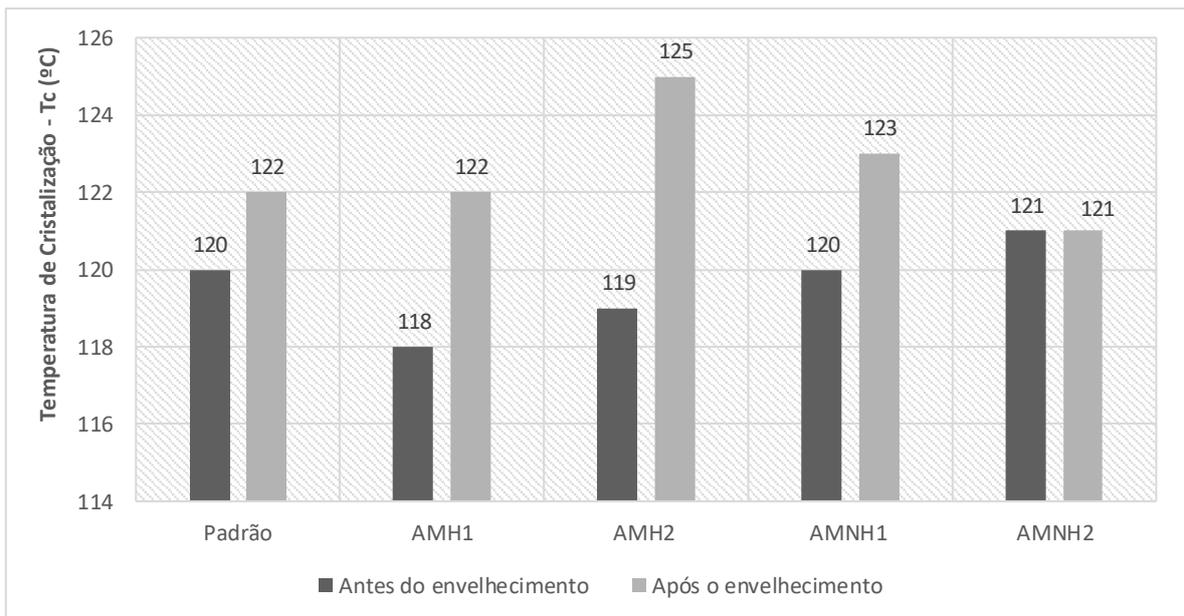


Figura 24 –  $T_c$  das amostras analisadas antes e após o envelhecimento acelerado ao UVB.

Verificou-se que a utilização dos retardantes de chama, tanto halogenado (AMH1), quanto não halogenado (AMNH1), combinados com 2% de aditivos anti UV (bloqueador + absorvedor UV) causaram aumento do valor de grau de cristalinidade, pressupõe-se que essa combinação de

aditivos atuaram de maneira secundária como uma espécie de agente nucleante, acelerando e aumentando a cristalização do polipropileno. Portanto, há a necessidade de um estudo mais aprofundado com relação às propriedades térmicas.

O grau de cristalinidade e a orientação das cadeias dependem da forma e das condições de processamento dos materiais, que por sua vez está diretamente ligada ao comportamento mecânico do material (TORRES, 2007). De acordo com a literatura (RABEK, 2012; RABELLO e WHITE, 1997; Scott, 2013) durante o processo de fotodegradação do PP as reações oxidativas na superfície do material levam à cisão de cadeias nas regiões amorfas, liberando pequenos segmentos moleculares. Estes segmentos por possuírem mobilidade suficiente podem se rearranjar em novas estruturas cristalinas, provavelmente sobre cristais pré-existentes. Com isso, tem-se um aumento no grau de cristalinidade do polímero durante a exposição. Tal fenômeno é chamado de quemi-cristalização e, devido à densificação, causa fissuramento superficial dos produtos expostos.

Entretanto, observou-se na Figura 25 que todas as amostras apresentam redução no grau de cristalinidade, após o tempo de exposição, onde Ramos (1993) explica, que teores mais elevados de carga implicariam na formação de cristais menores e menos perfeitos, uma vez que um número maior de sítios seriam nucleados, havendo portanto, maior número de impedimentos ao seu crescimento, o que resultaria eventualmente num decréscimo no grau de cristalinidade (NUNES, 2010; GREIN et al., 2002).

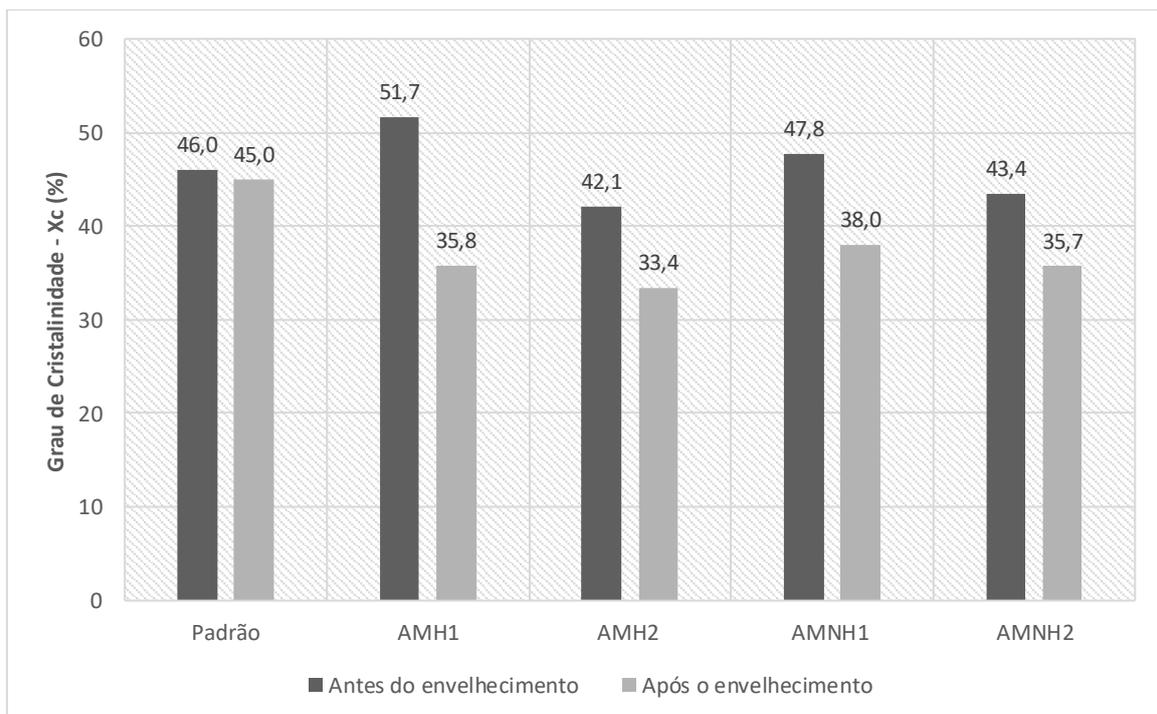


Figura 25 - Grau de cristalinidade das amostras analisadas antes e após o envelhecimento UVB

Na curva TGA da amostra Padrão, nas Figuras 26(a-b), foi observado único evento de perda de massa, que ocorreu na temperatura de  $T_{onset} = 454$  °C. Este evento de perda de massa pode ser relacionado a cisão das ligações (da cadeia principal) do PP (VERHEYEN et al., 2004). A temperatura máxima de degradação e o percentual de massa residual se encontram na Tabela 11, juntamente, com os resultados das outras formulações de compostos de PP. As demais características das curvas DSC se encontram no Apêndice B.

Os resultados obtidos mostram uma quantidade de resíduos nas amostras não-halogenadas de  $\approx 20\%$ , indicando que uma quantidade alta do retardante de chama não-halogenado não volatiliza até 800 °C, o que corrobora com os resultados da calcinação. Nesse sentido, a maior parte dos compostos à base de fósforo convertem-se em ácido fosfórico durante a decomposição térmica que, por condensação, gera pirofosfatos e polifosfatos com a eliminação da água. Estes compostos podem catalisar a desidratação e provocar a formação de resíduo carbonáceo (DASARI, 2013; LAOUTID, 2009).

Nas amostras com RCNH foi possível observar dois eventos de perda de massa, no primeiro evento ocorreu perda de massa entre 370 e 420 °C e um segundo evento ocorre na temperatura de 488 °C. Khanal et al. (2018), explicam que o primeiro evento de perda de massa deste material corresponde à liberação de moléculas de amônia e água, e durante este evento também ocorre a formação de ácido fosfórico reticulado. Já no segundo evento ocorre a desidratação do ácido fosfórico e a perda de  $P_4H_{10}$ .

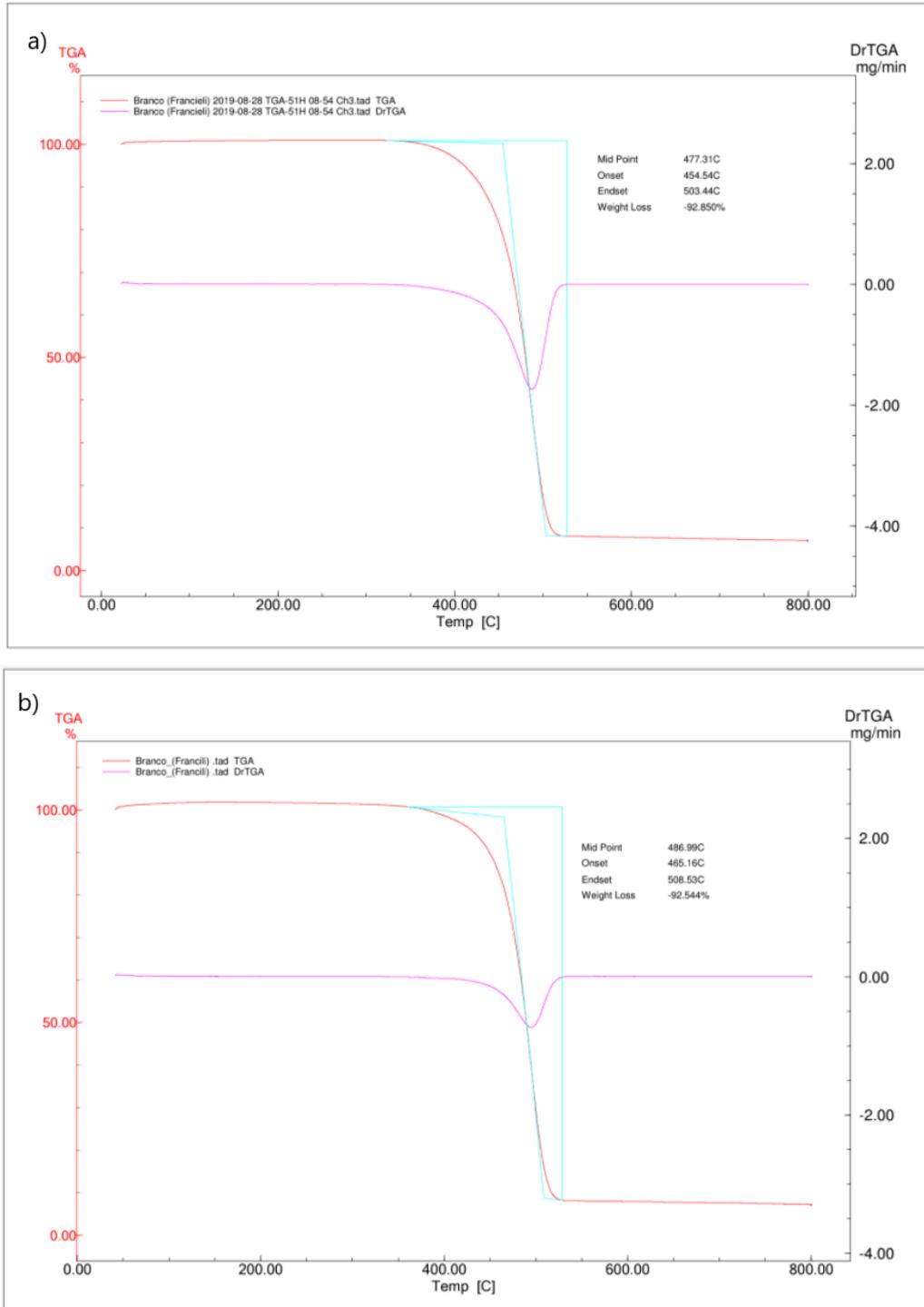


Figura 26 - Curva TGA da amostra Padrão: (a) antes do envelhecimento, (b) após o envelhecimento

Nas amostras com RCH ocorreu a degradação para produzir HBr na fase gás. De acordo com Gallo e Agnelli (1998), em temperaturas acima de 250 °C, o trióxido de antimônio reagiria com os ácidos halogenídricos para formar o halogeneto correspondente,  $SbX_3$ . O mesmo atuaria como

interceptador de radicais livres, de forma mais eficiente que os ácidos halogenídricos. Os resultados obtidos mostram uma quantidade de resíduos nas amostras halogenadas de  $\approx 10\%$ , que pode estar associado aos resíduos que não volatilizaram a  $800^\circ\text{C}$  (fibra de vidro,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e carga do pigmento ou mesmo resíduos da matriz polimérica), que está de acordo com os resultados de massa residual.

Tabela 11 - Principais informações obtidas das curvas TGA para as amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Envelhecimento</b>	<b>T onset (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Massa residual (%)</b>
Padrão	não	454,5	7,15
	sim	465,1	7,46
AMH1	não	377,3	6,90
	sim	369,0	10,88
AMH2	não	373,0	9,40
	sim	362,5	9,39
AMNH1	não	487,8	20,57
	sim	479,6	16,29
AMNH2	não	488,0	20,08
	sim	462,9	21,37

Além disso, nota-se na Figura 27 que as amostras halogenadas tiveram seu processo de degradação em temperaturas inferiores quando comparado a amostra padrão. Essa variação de temperatura é resultante da instabilidade térmica causada pelo retardante de chama, que foi responsável por promover a reação de decomposição do PP (BRINGEL, 2018), onde se esperava o contrário visto ser um aditivo que retarda essa degradação.

As amostras AMNH1 e AMNH2 se destacaram, com temperatura de degradação de  $488^\circ\text{C}$ , ou seja, os aditivos retardantes a chama combinados aos anti-UV se mostraram de grande utilidade ao estabilizar a temperatura de início da degradação dos compostos. Segundo Bringel (2008), este aumento no valor das temperaturas de início da degradação térmica pode ser atrelado a uma forte adesão que o fósforo parece apresentar, ao polímero com a utilização do nitrogênio. Um mecanismo que acontece na fase gasosa é a liberação molecular de nitrogênio que dilui os produtos voláteis oriundos da decomposição (JOSEPH, 2010). E, após o envelhecimento, todos os compostos tiveram um decréscimo nas temperaturas de degradação que reduziu entre 1,5 - 5,0%.

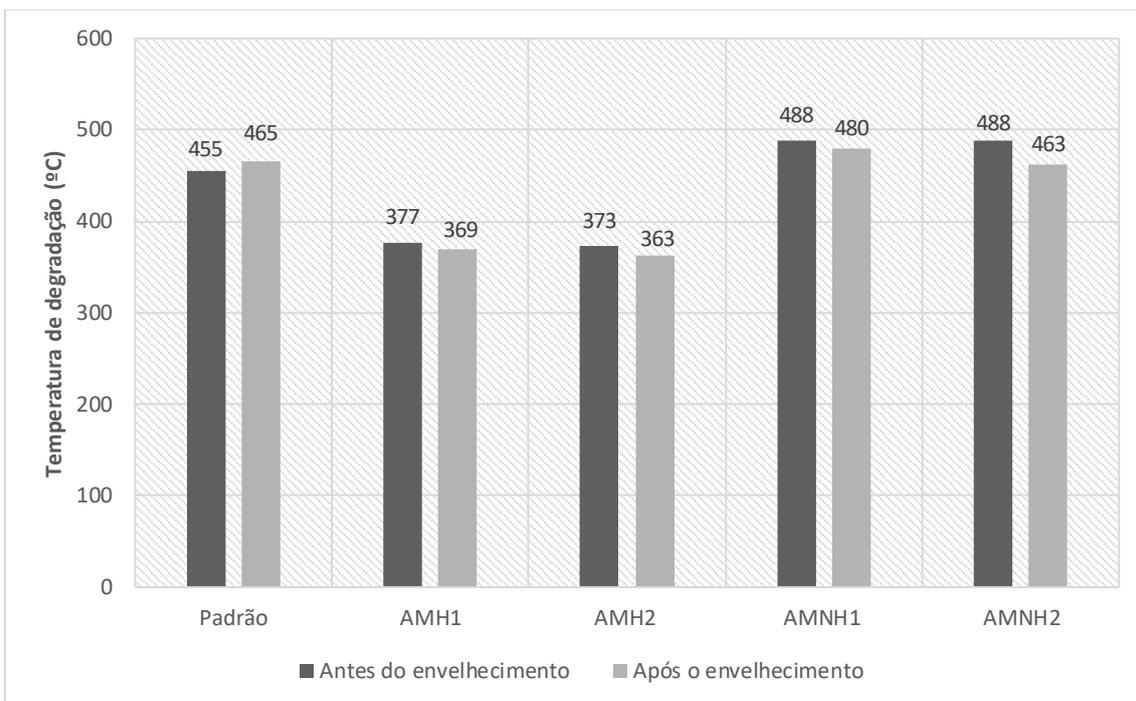


Figura 27 –  $T_{onset}$  no DSC antes e após o envelhecimento acelerado.

### 5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Figura 28, apresenta os resultados de resistência ao impacto. Observou-se uma diminuição de 12,6% na referida propriedade com a incorporação do retardante de chama não-halogenado, como na amostra AMNH1 em relação ao padrão. Nas demais amostras, a diferença não chegou a 5% em relação ao Padrão, ou seja, todas mostraram tendência de aumento da fragilidade. Desta forma, todas as aplicações de retardante de chama, principalmente à base de fósforo combinada com os aditivos UV, interferiram negativamente na propriedade de resistência ao impacto, como também relatado por Bringel (2018) em seu estudo de PP com retardantes de chama, onde usou uma concentração de 18 e 27% de RCH e RCNH, respectivamente, e obteve uma perda de 18% aproximadamente.

Após o envelhecimento, percebeu-se que as amostras AMH1 e AMNH1, que continham 2% em massa de estabilizantes UV (bloqueador e absorvedor) foram as que apresentaram menor perda de resistência ao impacto, 4,4% e 2% respectivamente, evidenciando um forte efeito de estabilização da propriedade mecânica de resistência ao impacto. Nas amostras que continham somente 1% do bloqueador acabaram sofrendo maiores modificações devido à exposição ao intemperismo, com redução de  $\approx 20\%$ .

Neste estudo, confirmou-se a eficiência da combinação de 2% de aditivos na estabilização dos compostos durante o processo de degradação. A absorção preferencial da radiação UV e o

bloqueio dos radicais livres, minimizaram os efeitos da degradação, melhorando a estabilidade ao intemperismo, que também confirma os resultados de grau de cristalinidade comentado anteriormente. Nichols e Gerlock (2000) e Silva et al. (2016) justificaram que a adição de aditivos foto estabilizadores, altera o modelo de degradação, resultando em uma menor taxa de cisão de cadeias poliméricas.

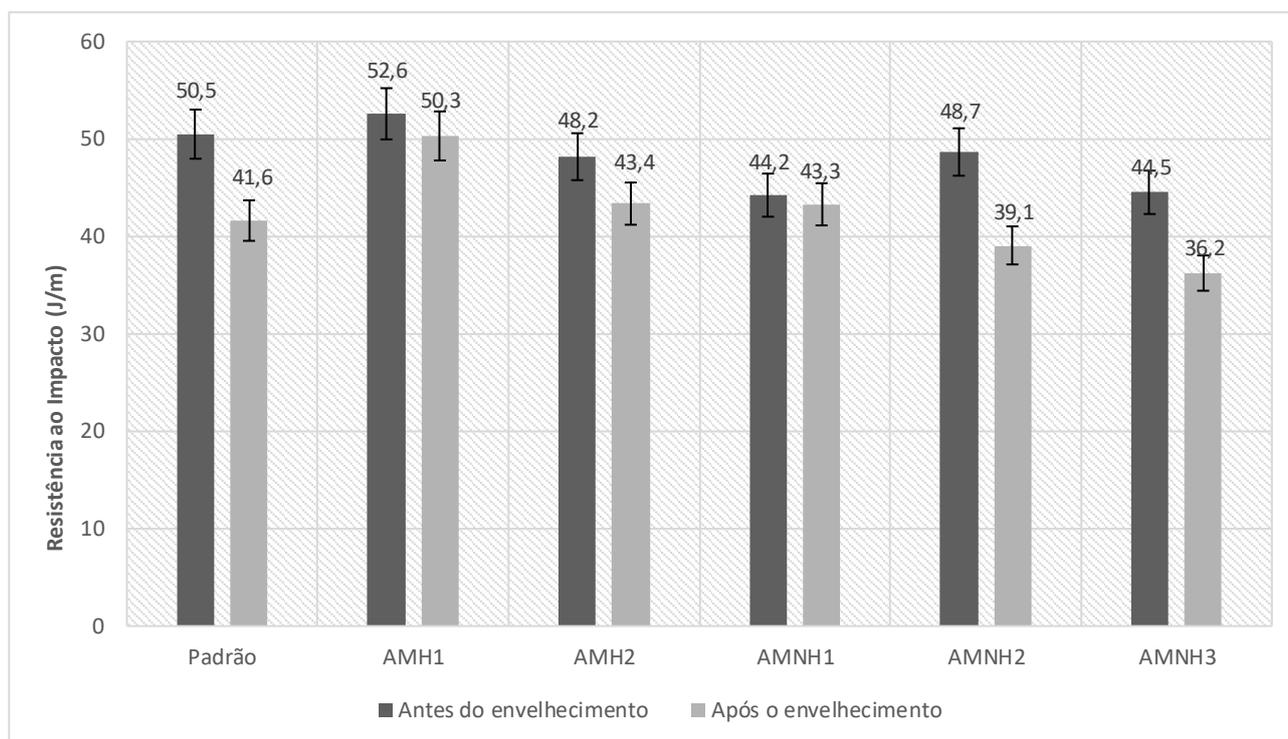


Figura 28 - Resistência ao Impacto Izod das amostras antes e após o envelhecimento acelerado.

A Tabela 12 apresenta formulações que indicaram similaridade no resultado acima de resistência ao impacto, conforme a ferramenta estatística ANOVA, levando em consideração 5% de significância entre os valores das amostras.

Tabela 12 - Efeito dos diferentes retardantes de chama na resistência ao impacto das amostras halogenadas e não halogenadas

Amostras	Valor-P
AMH1, AMH2	0,092
AMNH1, AMNH2	0,025

Os resultados de resistência à tração (Apêndice C e Figura 29) dos materiais não expostos comparados com a amostra Padrão, mostraram uma queda bastante expressiva, que variou de 10% até 40%, principalmente nas amostras AMNH1 e AMNH2. Isto pode ser explicado pela baixa

compatibilidade entre o retardante a base de fósforo e a matriz de PP, como reporta a literatura (QIN et al., 2019). Este resultado também está de acordo com o trabalho de Silva et al. (2016), no qual a resistência à tração do composto de PP com retardante não-halogenado apresentou redução em comparação ao PP virgem, em cerca de 39%.

Com o envelhecimento das amostras, também apresentado na Figura 29, observou-se uma redução pouco significativa na resistência à tração, que variou em até 5%, comprovando a eficiência da sinergia entre os aditivos anti-UV e os retardantes de chama nas formulações. Na pesquisa de Silva et al. (2016) a razão para o melhor desempenho mecânico do PP/absorvedor/HALS deve-se ao perfil de degradação, onde foi observado por Microscopia ótica, que apenas a superfície exposta do PP/absorvedor sofreu os efeitos da fotodegradação, enquanto que o PP/absorvedor/HALS não apresentou fissuras em ambas as superfícies, demorando um tempo maior de presença de microfissuras na superfície exposta. Os materiais aditivados, portanto, possuem uma substancial fração não degradada ao longo da espessura, oferecendo uma maior resistência mecânica.

Para a amostra Padrão a redução foi maior, em torno de 15%, evidenciando um comportamento mais frágil e a ocorrência de falha, que é mostrado nas curvas de tensão *versus* deformação (Apêndice C). Tais comportamentos podem ser atribuídos à cisão de moléculas atadoras nas regiões intra e interesferulíticas devido à ampla presença de impurezas cromóforas nestas regiões, expulsas pelos cristais em crescimento durante a cristalização do PP, que também foram observadas por PAPIOT e VERDU, 1981; SILVA et al., 2016. É de conhecimento que nas proximidades dos grupos cromóforos ocorre uma taxa de fotodegradação consideravelmente maior do que nas demais regiões, uma vez que a foto-oxidação não é iniciada diretamente pelas moléculas de PP (CARLSSON e WILES, 1976). Quando o número de moléculas atadoras diminuiu, cada uma delas deve suportar uma força proporcionalmente maior. Assim, quando estas moléculas se rompem, as trincas são desenvolvidas rapidamente e o material sofre fratura rapidamente (OGIER et al., 1995, RABELLO et al., 2001; FECHINI e RABELLO, 2006). Além do efeito direto da cisão de moléculas, a formação de fissuras superficiais e o perfil de degradação também tem amplas consequências para a redução das propriedades mecânicas do PP (RABELLO e WHITE, 1997).

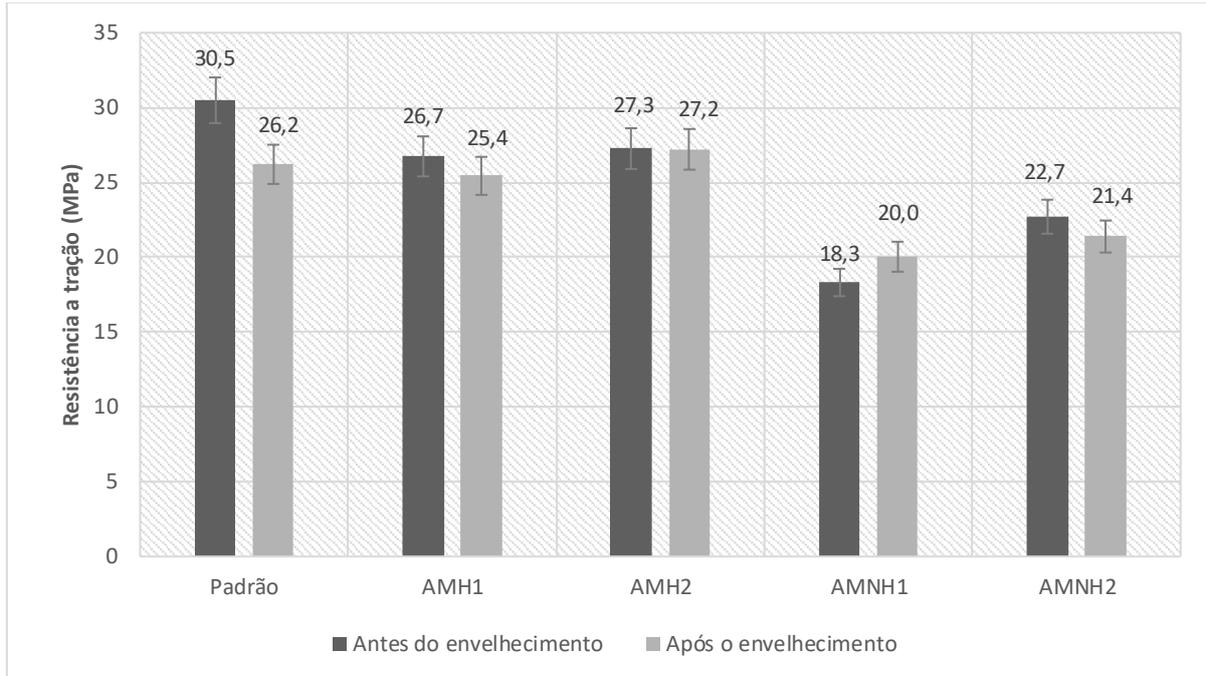


Figura 29 - Resistência à tração das amostras antes e após o envelhecimento acelerado.

A Tabela 13 apresenta formulações que indicaram similaridade no resultado acima de resistência à tração, conforme a ferramenta estatística ANOVA, levando em consideração 5% de significância entre os valores das amostras.

Tabela 13 - Efeito dos diferentes retardantes de chama na resistência a tração das amostras halogenadas e não-halogenadas

Amostras	Valor-P
AMH1, AMH2	0,003
AMNH1, AMNH2	0,024

Observou-se na Figura 30 que todas as amostras contendo aditivos apresentam redução na deformação na ruptura, evidenciando um comportamento menos dúctil quando comparado ao padrão. De fato, uma redução da ductilidade dos compostos era esperada, visto a menor quantidade de polipropileno para uma maior quantidade de fibra e de aditivos adicionados. Notou-se que após o tempo de exposição, não resultou em redução significativa (<5%) nessa propriedade, evidenciando um forte efeito de estabilização nas amostras aditivadas, como relatado por Bringel (2018).

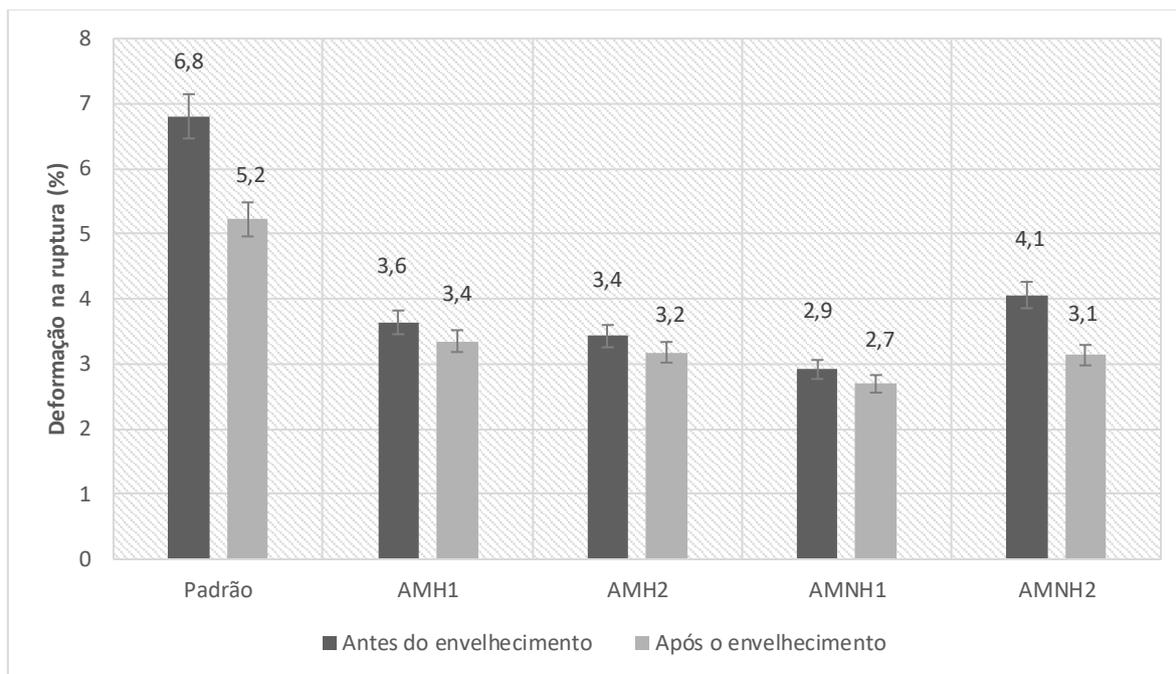


Figura 30 - Deformação na ruptura antes e após o envelhecimento acelerado.

A Tabela 14 apresenta formulações que indicaram similaridade no resultado acima de resistência à tração, conforme a ferramenta estatística ANOVA, levando em consideração 5% de significância entre os valores das amostras AMH1 e AMH2, já para as amostras AMNH1 e AMNH2 a diferença foi significativa não indicando similaridade entre os resultados.

Tabela 14 - Efeito dos diferentes retardantes de chama na resistência a tração das amostras halogenadas e não-halogenadas

Amostras	Valor-P
AMH1, AMH2	0,077
AMNH1, AMNH2	0,151

Comparando-se os resultados do módulo de elasticidade dos materiais (Figura 31), constatou-se um aumento da rigidez das amostras comparadas à amostra Padrão. Também se observou nas curvas de tensão *versus* deformação (Apêndice C) que os corpos de prova apresentaram elevada fragilidade, o que não é característico do polipropileno original (não-aditivado) que apresenta um grau mais elevado de deformação plástica (FÉLIX, 2002).

Viu-se, portanto, que ambos retardantes de chama causaram aumento no módulo de elasticidade e isso se deve também ao alto teor de carga de aditivos aplicada nos compostos (NUNES,2010). Este comportamento se deu pelo enfraquecimento das interações no polímero, fragilizando-o.

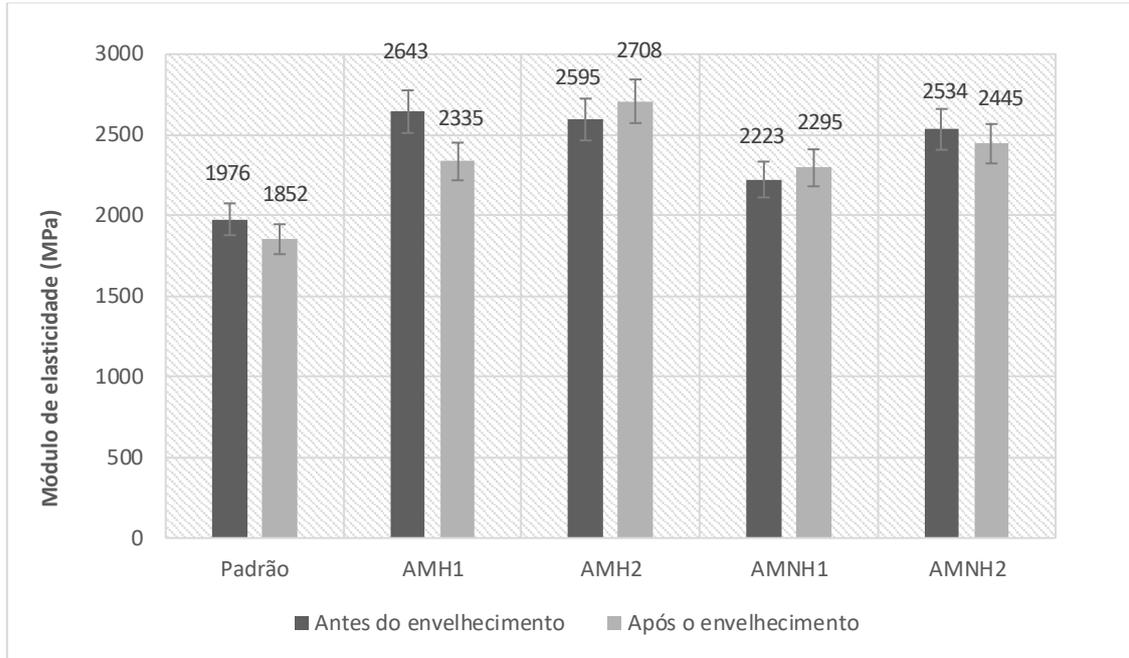


Figura 31 - Módulo de elasticidade sob tração das amostras antes e após o envelhecimento acelerado.

As amostras envelhecidas aditivadas tiveram um aumento do seu módulo devido ao aumento de sua rigidez causado pelas alterações químicas durante a sua exposição. Esses resultados vão de encontro aos já discutidos de resistência ao impacto, onde percebe-se o aumento da rigidez pela perda da absorção de energia aplicada. Em relação a pequena variação do teor de aditivo anti-UV (1 e 2%), aparentemente não provocou nenhuma interferência nesses resultados.

A Tabela 15 apresenta formulações que indicaram similaridade no resultado acima de resistência à tração, conforme a ferramenta estatística ANOVA, levando em consideração 5% de significância entre os valores das amostras AMH1 e AMH2, já para as amostras AMNH1 e AMNH2 a diferença foi significativa não indicando similaridade entre os resultados.

Tabela 15 - Efeito dos diferentes retardantes de chama no módulo de elasticidade das amostras halogenadas e não halogenadas

Amostras	Valor-P
AMH1, AMH2	0,077
AMNH1, AMNH2	0,151

Analisando-se de forma conjunta os resultados de resistência à tração, deformação na ruptura, módulo de elasticidade, e resistência ao impacto, verificou-se que todos os aditivos utilizados ocasionaram, em maior ou menor grau, um aumento na rigidez e na fragilidade das

composições. Após a exposição ao intemperismo, a amostra AMNH1 foi a que apresentou a menor redução, evidenciando que a combinação de aditivos fotoestabilizantes (bloqueador/absorvedor) pode contribuir para a estabilização do PP.

## 6 CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou estudar diferentes formulações de PP com fibra de vidro combinado com diferentes tipos de retardantes de chama e aditivos foto estabilizantes. Onde os resultados podem ser utilizados como balizamento para determinar a proporção mínima de aditivos com boa eficiência na redução dos efeitos de degradação e oxidação e, deste modo, redução dos gastos no processo produtivo.

Os resultados apresentados de redução de flamabilidade foram promissores e evidenciaram o efeito sinérgico entre os retardantes a chama halogenados e não-halogenados, ou seja, todas as formulações apresentaram boa retardância a chama no teste antichama, obtendo classificação V0. Além disso, as amostras com retardante de chama não-halogenado não apresentaram gotejamento durante o ensaio e foram autoextinguíveis, um comportamento típico de retardantes de chama intumescentes, exibindo carbonização, onde é uma alternativa viável livre de halogênio.

Os estudos comprovaram que o aumento da concentração de aditivos aumenta a fragilidade dos compostos. A amostra AMNH1, contendo retardante de chama não-halogenado combinado com o bloqueador (HALS) e absorvedor UV, foi a que apresentou melhor desempenho na análise colorimétrica, recebeu a categoria II de resistência à luz pela ASTM D4303, sem o desbotamento do corpo de prova após o envelhecimento acelerado. Confirmou-se assim que os retardantes de chama influenciam negativamente na estabilização das propriedades colorimétricas do pigmento.

Em relação às propriedades térmicas, as temperaturas de fusão e cristalização não foram alteradas significativamente com a introdução dos aditivos, e o grau de cristalinidade das amostras, após o envelhecimento diminuiu, portanto, uma alteração nas propriedades mecânicas de resistência ao impacto, resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, era esperada.

Além disso, as amostras AMNH1 e AMNH2 se destacaram com as suas temperaturas máximas de degradação de 488 °C, ou seja, os aditivos retardantes de chama a base de fósforo combinados, se mostraram de grande utilidade em estabilizar a temperatura de degradação dos compostos.

De forma genérica, a incorporação dos aditivos nas formulações acabou fragilizando o compósito final especialmente pela sua alta concentração. Após a exposição, a amostra AMNH1 (absorvedor UV + bloqueador + RCNH), se destacou nesta avaliação das propriedades mecânicas, por não apresentar perdas, evidenciando que a combinação de aditivos foi eficiente. E embora que houve uma fragilização nas demais amostras, é possível reduzir os danos e maximizar os resultados mecânicos do PP retardante a chama exposto à degradação, com a adição de aditivos fotoestabilizantes.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta pesquisa gerou conhecimento básico para outras pesquisas que podem buscar propriedades que não foram avaliadas, ou ainda adicionar outros tipos de cargas na formulação para verificar a possibilidade de produtos finais ainda mais econômicos ou mais sustentáveis. Pode-se sugerir também:

- Incorporar agentes compatibilizantes para facilitar a interação da matriz polimérica com o agente retardante de chama, visando aumento nas propriedades mecânicas.

- Realizar análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho para avaliar interface polímero/carga.

- Realizar um comparativo com teores menores de antichama na composição, juntamente com microscopia óptica.

## REFERÊNCIAS

- ADIVAREKAR, R V.; DASARWAR, S. D.; KHURANA, N. S. Synthesis of halogen free flame retardant and its application on polypropylene. **Indian Journal of Fiber & Textile Research**. Vol.38(1). P 9-13, 2013.
- AGNELLI, J. A. M. Degradação, **Estabilização e Envelhecimento de Polímeros**; Centro de Caracterização e Desenvolvimento de MateriaisCCDM-UFSCar/UNESP, São Carlos, 2000.
- AGNELLI, J. M.; CHINELATTO, M.A. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Paulo, p. 27 a 31. 1992.
- ALVES, C.; FERRÃO, P.M. C.; SILVA, A. J.; REIS, L. G.; FREITAS, M.; RODRIGUES, L. B.; ALVES, D. E. Eco design of automotive components making use of natural jute fiber composites. **Journal of Cleaner Production**, v.18, p.313-327, 2010.
- ARJMANDI, R.; HASSAN, A.; BAKAR, A. A. Effects of ammonium polyphosphate content on mechanical, thermal and flammability properties of kenaf/polypropylene and rice husk/polypropylene composites. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 484–493, 2017.
- American Society for Testing Materials. *ASTM D4303 – 10. Standard Test Methods for Lightfastness of Colorants Used in Artists’ Materials*. EUA: 6p. 2016.
- American Society for Testing Materials. *ASTM D6290 “Standard Test Method for Color Determination of Plastic Pellets”*. EUA: 7p. 2019.
- American Society for Testing Materials. *ASTM D1238 - Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*. EUA: 16p. 2013.
- American Society for Testing Materials. *ASTM D256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. EUA: 20p. 2018.
- American Society for Testing Materials. *ASTM G154 - Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials*. EUA: 11p. 2016.
- BANNISTER, M.: “Challenges for Composites into the next Millennium – a Reinforcement Perspective”, *Composites – Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, pp. 901-910, 2001.
- BAR M, ALAGIRUSAMY R., DAS A. Flame Retardant Polymer Composites. **Fibers and Polymers** Vol.16, No.4, 705-717. India, 2015.
- BASF, disponível em: [http://worldaccount.BASF.com/wa/NAFTA~en\\_US/Catalog/PlasticAdditives/pi/BASF/range/prod\\_br\\_pl\\_add\\_organox](http://worldaccount.BASF.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/PlasticAdditives/pi/BASF/range/prod_br_pl_add_organox). Acesso em agosto de 2019.

- BATISTA, A. C. M.C. **Envelhecimento ambiental em compósitos poliméricos à base de tecidos de reforço híbridos**. Dissertação (Mestrado- Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. p 7-18, 2013.
- BENAVIES, R. Accelerated degradation of highly loaded polypropylene. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, MARCH 2003, Vol. 9, No. 1
- BODER, G. **Structural Investigations of Polymers**. Ellis Horwood, New York, 1991.
- BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R. M. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. **Composites Science and Technology**, v 65, p 563-569, 2005.
- BRINGEL, R, G. **RETARDANTE DE CHAMA HALOGENADO E NÃO HALOGENADO EM POLIPROPILENO: compatibilização e influência nas propriedades de engenharia**. Dissertação (Mestrado- Engenharia Mecânica) – Centro Universitário FEI. p 7-18, 2018.
- BRINSON, H. F.; BRINSON, L. C. **Polymer engineering science and viscoelasticity – An introduction**. Springer, p 57-100, 2008.
- BRITZKI, L. G. P.; BRITZKI, M. P.; SILVEIRA, L. H.; MIRANDA, L. F.; FECHINE, G. J. M. *Photodegradation study of the polypropylene / fiberglass composite "long": mechanical properties*. University Presbiteriana Mackenzie - UPM. Engineering School. Materials Engineering Department. Proceedings of the 10th Brazilian Polymer Congress – Foz do Iguaçu. PR. 6p. 2009.
- CALVERT, P., RYAN, T. Reversible secondary crystallization during cooling of polypropylene. **Polymer**, 25 (7), 921-926, 1984.
- CANEVAROLO, JR. S. V. **Ciência de Polímeros**. 2º Ed. Editora Artliber, São Paulo, 2006.
- CARLSSON, D., WILES, D. The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes. **Journal of Macromolecular Science: Reviews in Macromolecular Chemistry**, 14 (1), 65-106, 1976.
- CARVALHO, T.C.; PAZ, R.A. Avaliação do efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de PA6/argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2 ,98–105 ISSN 1809-8797, 2014.
- CHOI, S.-S. e J.-H. JANG. "Analysis of UV absorbers and stabilizers in polypropylene by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionizationmass spectrometry." **Polymer Testing** 30(6): 673-677, 2011.
- CHOW, C. P. L.; XING, X. S.; LI, R. K. Y. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 2, p. 306-313, 2007.
- DASARI, A.; YU, Z-Z.; CAI, G-P.; MAI, Y-W. - "Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials". **Progress in Polymer Science**. 38, 1357-1387. 2013

- DOAN, T.T.; BRODOWSKY, H. e MADER, E. **Composites Ciência e Tecnologia**. 67, 2707-2714. 2007
- DUARTE, G. W. **Avaliação do efeito do tratamento corona no desempenho de aditivos anti-uv utilizados em filmes termoplásticos**. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. p 42 – 52. 2014.
- FECHINE, G. J. M., SANTOS, J. A. B., Rabello, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**, 29 (4), 674, 2006.
- FÉLIX, A. H.O. **Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro utilizando Vinitrietoxisilano como agente de adesão**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. 129p. 2002.
- GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros** vol.8 no.1 São Carlos Jan./Mar. ISSN 0104-1428, 2001.
- GNANOU, Y.; FONTANILLE, M. Organic and physical chemistry of polymers. New Jersey, Wiley-Interscience, 2008.
- GONZÁLEZ, P. M. **Propiedades Químicas y Físicas de Polímeros**. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Espanha. 2005
- GORNI, A. A. **Introdução aos plásticos**. Revista Plástico Industrial, 2004. Disponível em: <<http://www.gorni.eng.br/intropol.html>> Acesso em 2019.
- GUERRA P., ALAEE M., ELJARRAT E., BARCELÓ D. Introduction to Brominated Flame Retardants: Commercially Products, Applications, and Physicochemical Properties. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**. Barcelona, 2011.
- GREIN, C.; PLUMMER, C. J. G.; KAUSCH, H. H.; GERMAIN, Y.; BEGUELIN, P. Microdeformação e fratura em poliolefinas em massa. **Polymer**. 43, 3279. 2002.
- INNES, J.; INNES, A. Plastic Flame Retardants: Technology and Current Developments. Rapra Review Reports. **Smithers Rapra Technology** Vol. 14. Dezembro, 2003.
- ISO - International Organization for Standardization. **ISO 527-2 “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”**. Inn: Information and documentation: guidelines for bibliographic references and citations to information resources de 2012.
- ISO - International Organization for Standardization. ISO 3451 - **Determination of ash — Part 1: General methods**. Inn: Information and documentation: guidelines for bibliographic references and citations to information resources de 2008.
- JIANG, X.; KOLSTEIN, H.; BIJLAARD, F. S. K. Moisture diffusion and hygrothermalaging in pultruded fibre reinforced polymer composites of bridge decks. **Materials&Design**, v.37, p.304-312, 2012.

- LI, G., CAO, S., ZHENG, S., WANG, W., CAO, Y., & WANG, J. Crystallization, melting behavior, and crystal structure of reactive, intumescent, flame-retardant polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, 132(5), 2014.
- SONNIER, R.; OTAZAGHINE, B.; VAGNER, C.; BIER, F.; SIX, J.L.; DURAND, A.; VAHABI, H. Exploring the Contribution of Two Phosphorus-Based Groups to Polymer Flammability via Pyrolysis–Combustion Flow Calorimetry. **Materials**, 12(18), 2961, 2019.
- JOSEPH, P. V.; MATHEW, G.; JOSEPH, K.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A**, v 34, p 275-290, 2003.
- KATANGUR, P.; et al. Nanostructured ultraviolet resistant polymer coatings. Elsevier. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91. p. 2437 -2442, 2006.
- KHANAL, S.; ZHANG, W.; AHMED, S.; ALI, M.; XU, S. Effects of intumescent flame retardant system consisting of tris (2- hydroxyethyl) isocyanurate and ammonium polyphosphate on the flame retardant properties of high-density polyethylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Elsevier. v. 112, p. 444–451, 2018.
- KIAM, T. M.; PEREIRA, N. C. - Estudo de Caso de Peça Moldada pelo Processo de Injeção-Compressão para Termoplásticos Utilizando Análise Computacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 1, p. 16-22, 2007.
- KOCKOTT, D. Surface modification of poly (ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment. Elsevier, **Polymer Stabilization**. pp.25-181. 1989.
- KURUMADA. T., OHSAWA. H. J., YAMAZAKI. T. Synergism of hindered amine light stabilizers and UV absorbers. **Degradação e estabilidade de polímero**. v 19, Edição 3. p. 263-272, 1987.
- LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE M., LOPES-CUESTA, J.M.; DUBOIS, P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**. Vol 63. p. 100-125, 2009.
- LEWIN, M.; MEY-MAROM, A.; FRANK, R. Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals. **Polymers for Advanced Technologies**, New York, v. 16, n. 6, p. 429-441, 2005.
- LÍBANO, E. V. D. G., VISCONTE, L. L. Y., PACHECO, E. B. A. V. **Propriedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno e Bentonita Organofílica**. *Polímeros*. vol. 22, n. 5, p. 430-435, 2012
- LI, W-X., ZHANG H-J., HU, X-P., YANG, W-X.; CHENG, Z.; XIE, C-Q. Highly Efficient Replacement of Traditional Intumescent Flame Retardants in Polypropylene by Manganese Ions Doped Melamine Phytate Nanosheets, **Journal of Hazardous Materials**, 2020.
- LIAO, J., BROSSE, N., PIZZI, A., HOPPE. A. Tanino reticulado dinamicamente como um reforço das propriedades de proteção de polipropileno e UV. *Polímeros (Basel)*, 2019.

- LIU, Z., CHEN S. et al. "Effect of UV absorbers and hindered amine light stabilizers on the photodegradation of ethylene– octene copolymer." **Journal of Applied Polymer Science** 127(2): 1135-1147, 2013.
- LU, X.; ZHANG, M.Q.; RONG, M.Z.; YUE, D.L e YANG, G.C. Degradabilidade Ambiental de compósitos auto-reforçados feitos de sisal. **Composites Science and Technology**, 64, 1301-1310, 2004.
- MAIA, A. **Avaliação do comportamento de vida útil e inflamabilidade de um Nanocompósito de polipropileno modificado com aditivos funcionais**. Dissertação de Mestrado – Universidade de Campinas. 2017.
- MALLICK, P.K. Fiber reinforced composites. Taylor & Francis Group, Third edition. P 42, **Broken Sound Parkway**, NW. 2007.
- MOORE, E. P. **Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications** - Hanser Publishers, Munich, New York: Hanser Publishers; Cincinnati: Hanser/ Gardner Publications, 1996.
- MORGAN A. B.; WILKIE. C.A. In Fire Retardancy of Polymeric Materials: 2<sup>nd</sup> Edition, **CRC Press**, Boca Raton, FL, USA, pp.15-42, 2010.
- NASIR, A.; YASIN. T. Thermo-oxidative degradation behavior of recycled polypropylene. **Applied Polymer Science**. p.119, 3315, 2011.
- NICHOLS, M. E.; GERLOCK, J. L. Rates of Photooxidation Induced Crosslinking and Chain Scission in Thermoset Polymer Coatings - II. Effect of Hindered Amine Light Stabilizer and Ultraviolet Light Absorber Additives. **Polymer Degradation and Stability**, v.69, p. 197-207, 2000.
- NOHARA, L. B. **Estudo da interface de compósitos termoplásticos estruturais processados a partir de moldagem por compressão a quente e suspensões poliméricas**. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências) - Departamento de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). p 301. 2005.
- NOHARA, L. B.; A. M. KAWAMOTO; M. F. K. TAKAHASHI; WILLS. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE. M.C. Síntese de um poli (ácido âmico) para aplicação como interfase em Compósitos Termoplásticos de Alto Desempenho - **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, nº 2, p. 122-128, 2004.
- NUNES, S. A. **Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas**, Dissertação de mestrado, UF-SC, 2010.
- OGIER, L.; RABELLO, M.; WHITE, J. Influence of morphology and surface preparation on the weatherability of polypropylene. **Journal of Materials Science**, 30 (9), 2364-2376, 1995.
- OLIVEIRA, J. **Estudo de aditivação em massa ou por recobrimento de filme de BOPP com compostos orgânicos e nanopartículas anti UV**. Dissertação de Mestrado - Universidade

- Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, p 15-22, 2012.
- PABIOT, J., VERDU, J. The change in mechanical behavior of linear polymers during photochemical aging. **Polymer Engineering & Science**, 21 (1), 32-38, 1981.
- PAL, K., RASTOGI, JN. Desenvolvimento de uma mistura de polímero elastômero termoplástico retardante de chama sem halogênio. **Journal of Applied Polymer Science**, 94 (2), 407–415. 2004.
- PAOLI, M. A. D. Degradação e Estabilização de Polímeros. Chemkeys, 228p. 2008.
- PATTON, T. C.; Pigment Handbook, **Applications and Markets**, John Wiley; Londres, vol. II. 1983.
- PEREIRA, C. G. **Estrutura e propriedades mecânicas de poli(tereftalato de butileno) reforçado com fibras de vidro submetido a ensaios de envelhecimento termoquímico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, p 29 – 31, 2016.
- PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. Thermal Degradation of Polymeric Materials. Primeira edição. ed. **Rapra Technology Limited**. Crewe. Vol.1, 2005.
- POSADA, B. La Degradación de los Plasticos. Universidad Eafit. Bogota Colombia. Vol. 94, 2005.
- QIN, Z., YANG, R., ZHANG, W., LI, D., & JIAO, Q. Synergistic barrier effect of aluminum phosphate on flame retardant polypropylene based on ammonium polyphosphate/dipentaerythritol system. **Materials & Design**, 107913. 2019.
- RABEK, J. F. Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods. **Springer Science & Business Media**; p. 255 – 372, 2012.
- RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Carlos - SP, Artliber. p. 242, 2000.
- RABELLO, M., TOCCHETTO, R., BARROS, L., D'ALMEIDA, J., WHITE, J. Weathering of polypropylene composites containing weldlines. **Plastics, Rubber and Composites**, 30 (3), 132-140, 2001.
- RAMOS, S. M. L. S. et al. Efeitos da estabilização do Polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de Polipropileno/Atapulgita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 1993.
- RANBY, B.; RABICK, J. Photodegradation and photostabilization of polymers. ED. **John & Sons Ltd**, New York, 1975.
- RAULT F., GIRAUD S., SALAÜN F., ALMERAS X. Development of a Halogen Free Flame Retardant Masterbatch for Polypropylene Fibers. **Polymers**. França. Vol 7, p. 220 -234. 2015.
- RAWLINGS B. Crystallinity in Polymers. Fev 2009. Disponível em: <http://willson.cm.utexas.edu/Teaching/Chem367L392N/Files/Crystallinity%20in%20Polymers.pdf>  
Acesso em: 10 fev. 2020.
- REINGRUBER, E. e W. Buchberger. "Analysis of polyolefin stabilizers and their degradation products." **Journal of Separation Science** 33(22): 3463-3475, 2010.

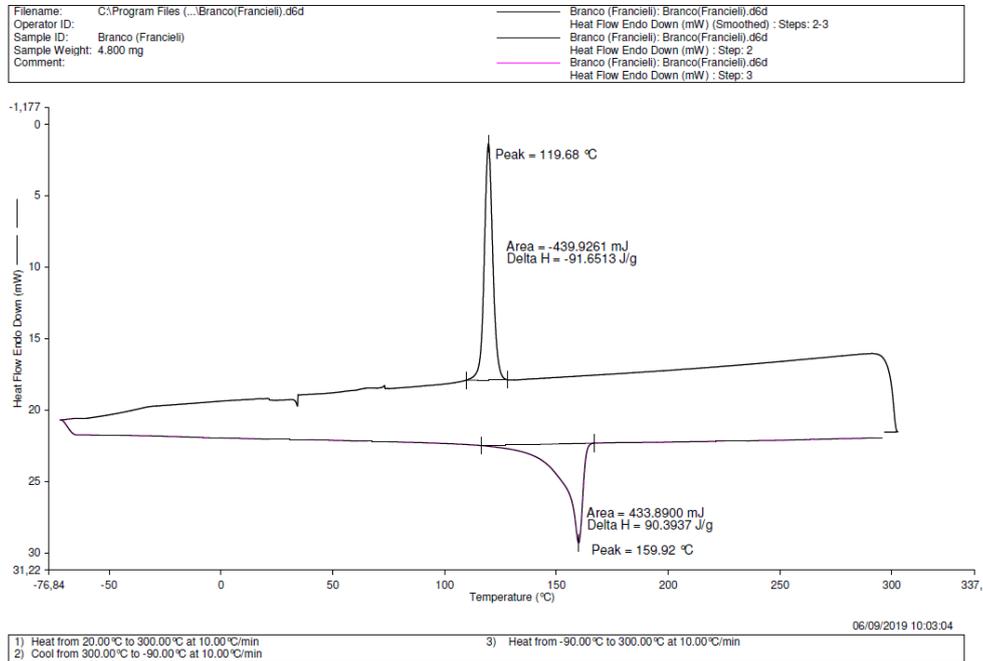
- RETEGI, A., ARBELAIZ, A., ALVAREZ P., LIANO, P. R., LABIDI, J. e MODRAGON, I., **Journal of Applied Polymer Science**, 102 – 3438-3445, 2006.
- RODRIGUES, L. P. S. **Efeitos do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos**. p.39-45 Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2007.
- SAN ANDRÉS, M. et al. **Factores Responsbales de la Degradación Química de los Polímeros**. Efectos Provocados por la Radiación Lumínica sobre algunos Materiales Utilizados em Conservación: Primeros Resultados. Universidad Nacional de Medellin. Colombia. 2010.
- SANTOS, A. L. **Estudo da modificação superficial de fibras de carbono por meio de tratamentos a plasma para o aumento da adesão na interface de compósitos fibra de carbono/PPS**. 2015. 155 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.
- SANTOS, T. C.; MELO, G., CAMPOS. R.M., SANTOS, E. A. P.; SANTO, A.M.E. **Agentes estabilizadores e degradação de polipropileno**. UNIVAP/Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, São José dos Campos/SP, 2007.
- SARON. C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 1, 124-128, 2006.
- SARTI, J., ROSA, D.S., MEI, L.H.I., MENDES FILHO, M. e SILVEIRA, S., A Study of parameters interfering in oxidatíve induction time (OIT) resu1ts obtained by differentia1 scanning calorimetry in po1yolefin. **Polymer Testing**, Elsevier Science, 1999.
- SCOTT, G. Degradable polymers: principles and applications, vol 2. **Springer Science & Business Media**; 2013.
- SHANG, J.; CHAI, M.; ZHU, Y.F.; Environ. Sci. **Technol.** 37, 4494. 2003.
- SILVA, J. R.M.B., NUNES, L. S. A., RABELO, M. S. Fotodegradação do Polipropileno contendo combinação de foto estabilizantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2 – p. 112–120. 2016.
- SINO RETO, M. A. Plásticos de engenharia - Corrida tecnológica impulsiona as resinas de alto desempenho. **Plástico Moderno**. n. 31: Vol. 3. - p. 8 - 24. 2002.
- SINO RETO, M. A. Plásticos Especiais - Formulações aprimoram o desempenho das resinas. **Plástico Moderno**. São Paulo: Editora QD Ltda. n. 346, Vol. 33, p. 6 - 16. 2003.
- SPADETTI, C.; SILVA FILHO, E. A.; SENA, G. L.; MELO, C. V. P. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol 27, p. 84-90, 2017.
- TEIXEIRA, D. **Influência da restrição do fluxo na Microestrutura e nas propriedades mecânicas de compósitos de poliamida 6.6 reforçados por fibras de vidro longas obtidos por**

- injeção**. Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. p 28-30, 2012.
- TOLINSKI, M. Additives for Polyolefins, Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. Ed. 2., **Waltham**: Elsevir INC, 2015.
- TORRES Amélia A. U. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) / Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia; Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. – Rio de Janeiro, RJ: [s.n.], 2007.
- TSAI, K.-h.; CHIU, C.-H.; WU, T.-H.: Fatigue Behavior of 3D multi-Layer Angle Interlock Woven Composite Plates, **Composites Science and Technology**, Vol. 60, pp. 241-248, 2000.
- TUCUNDUVA, R.C. **Caracterização de PEAD antes e após envelhecimento em diferentes meios e condições**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e de Materiais) – PUC-Rio, Rio de Janeiro. p 31-42. 2017.
- UNDERWRITERS LABORATORIES. **UL 94**: Standard for safety of flammability of plastic materials for parts in devices and appliances testing, 2006.
- VALET, A. Light Stabilizers of Paint, Ed. Vincentz, Hannover, 144p. 1997.
- VASILIEV, V. V.; MOROZOV, E. V. Mechanical and analysis of composite materials. **Elsevier Science**, 424p. 2001.
- ZWEIFEL, H. Stabilization of polymeric materials. New York, USA, **Springer**. 1998.

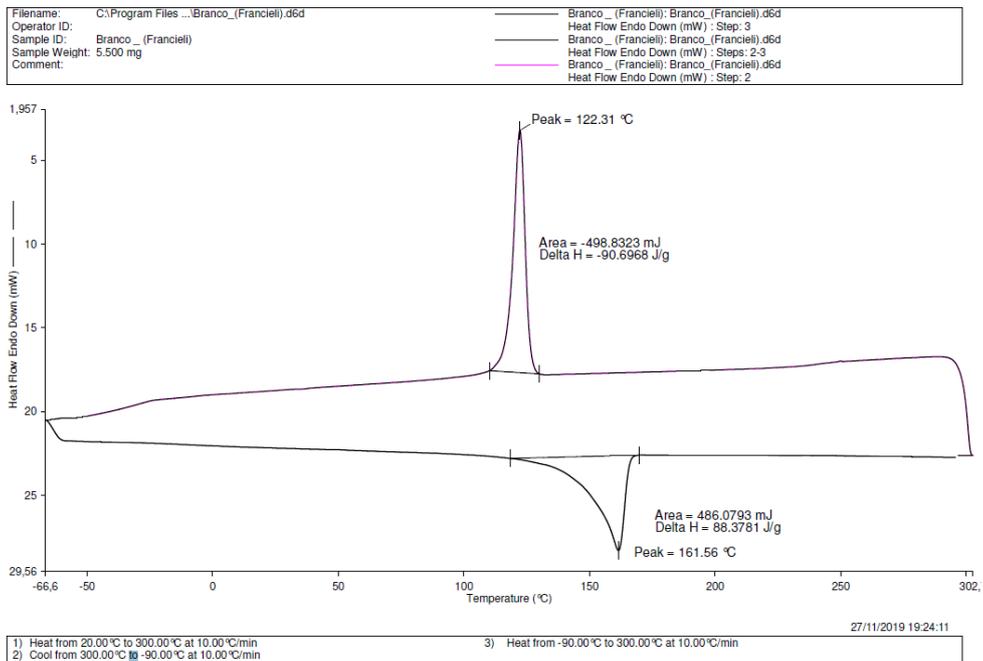
## APÊNDICE

### Apêndice A – Curvas DSC das amostras antes e após o envelhecimento UVB

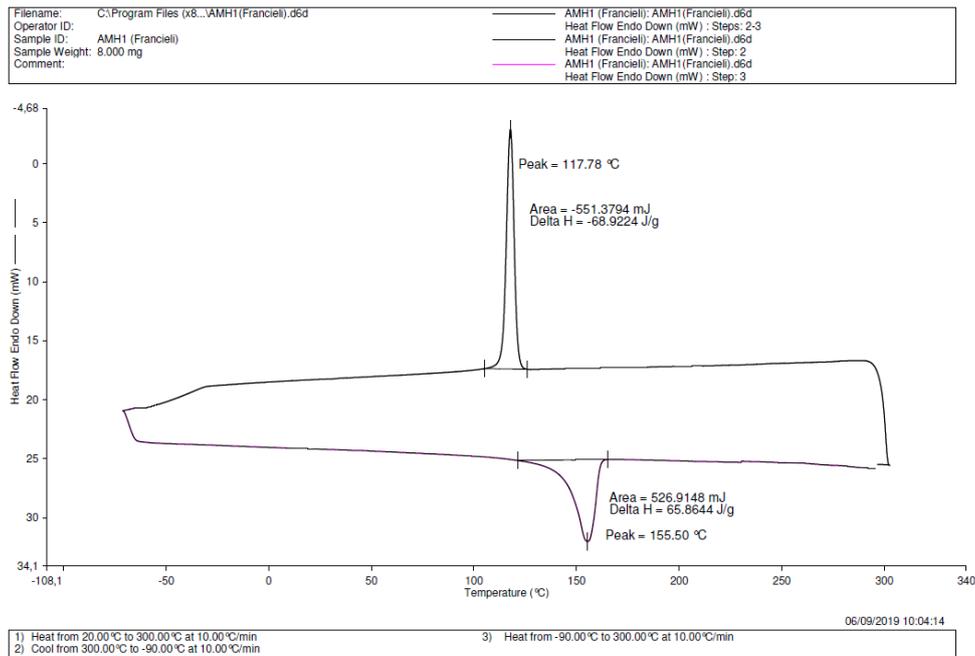
#### Padrão antes do envelhecimento



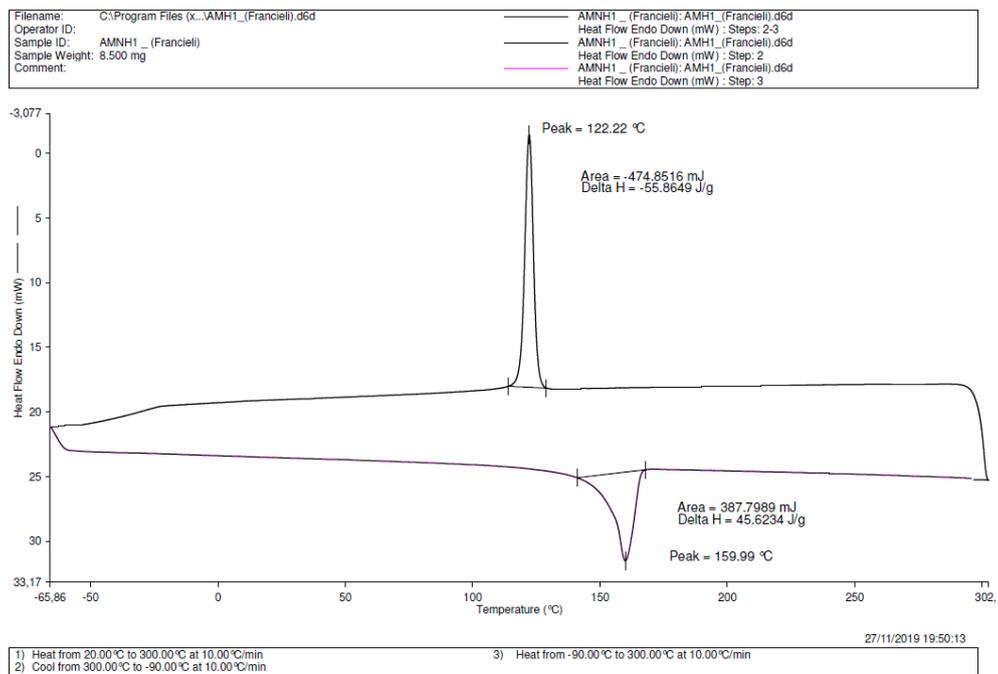
#### Padrão após o envelhecimento



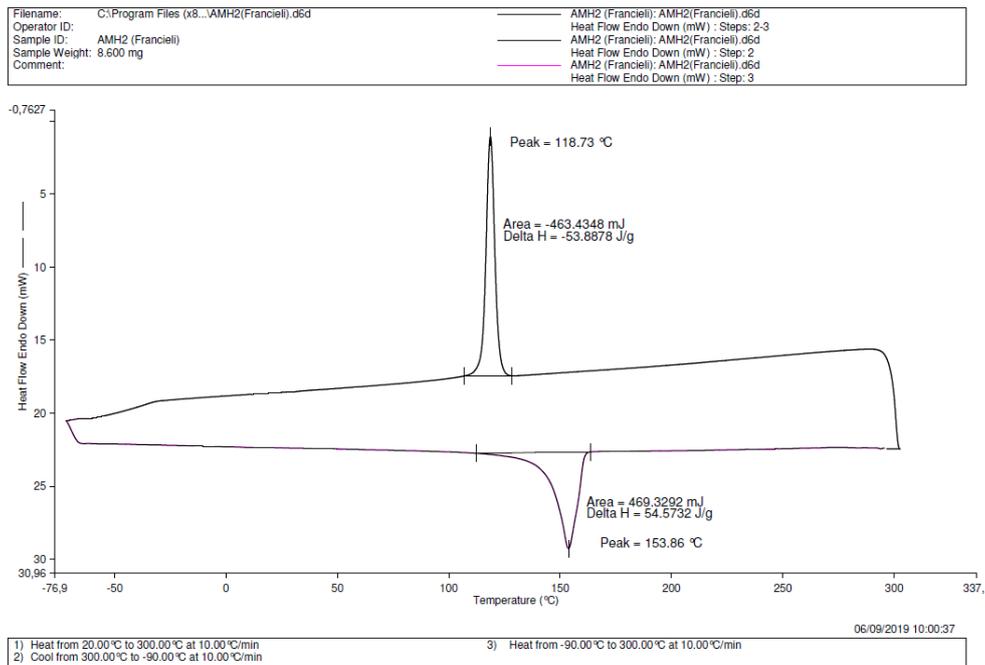
## AMH1 antes do envelhecimento



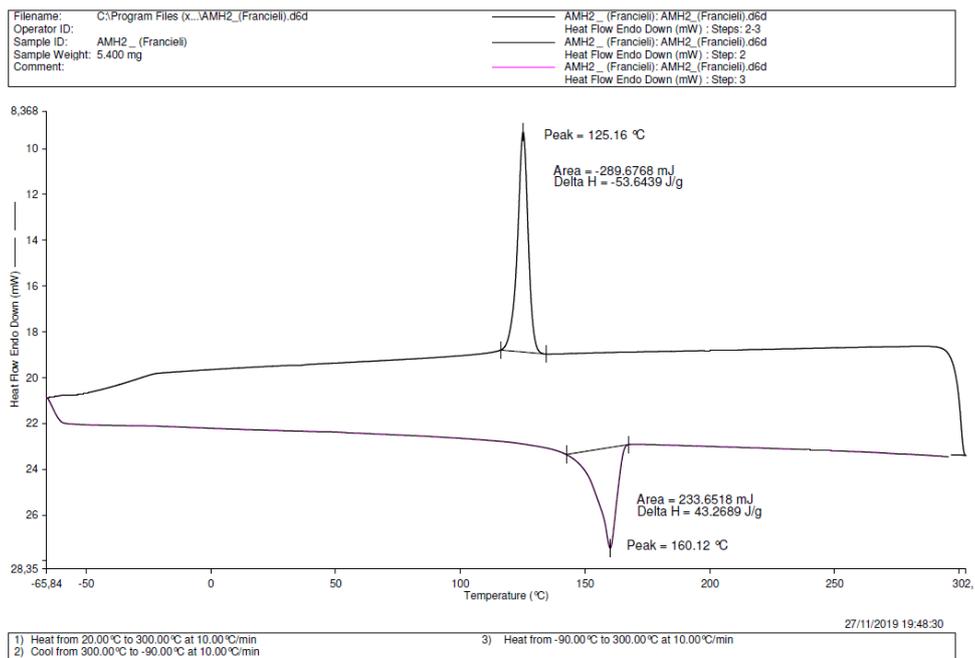
## AMH1 após o envelhecimento



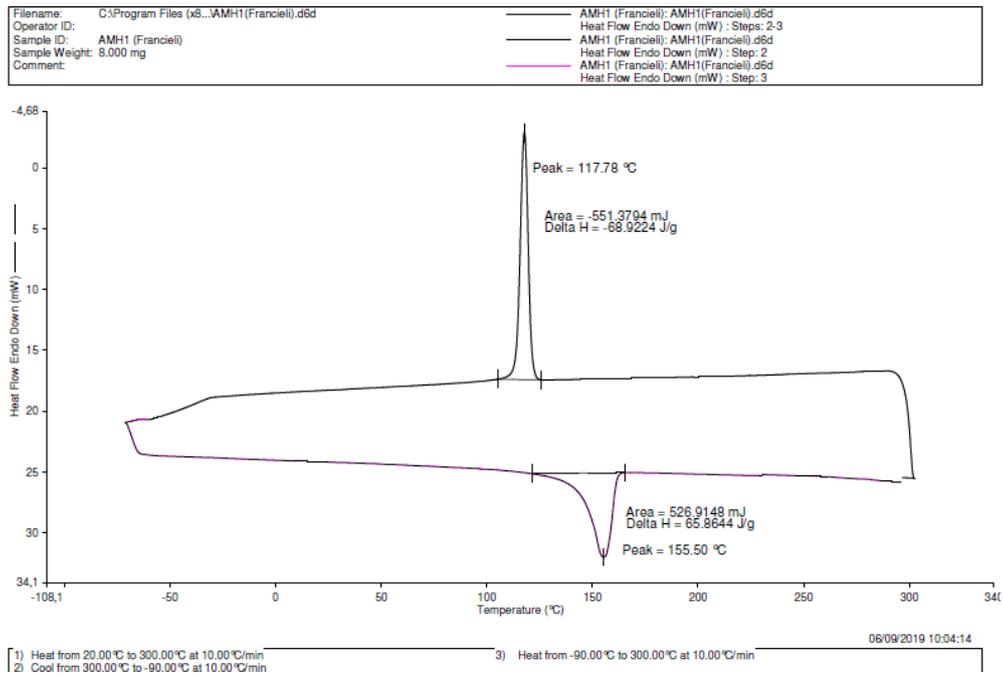
## AMH2 antes do envelhecimento



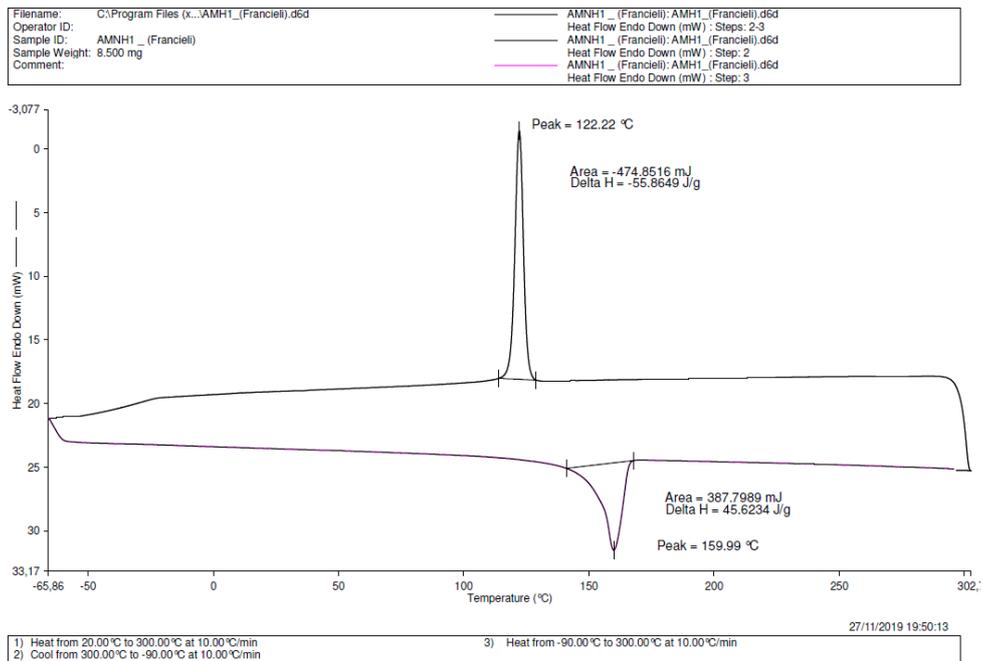
## AMH2 após o envelhecimento



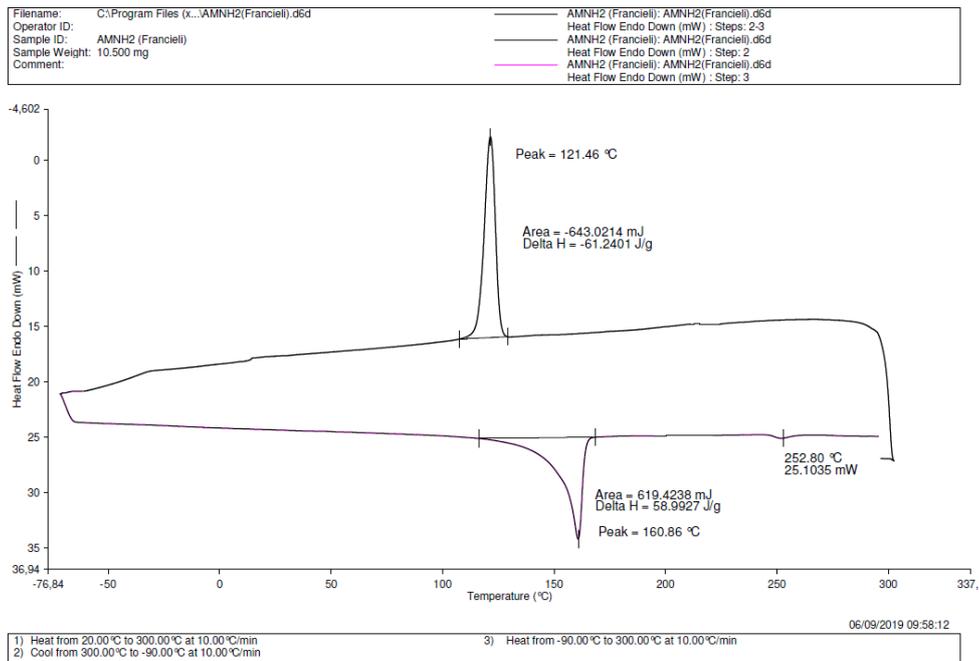
## AMNH1 antes do envelhecimento



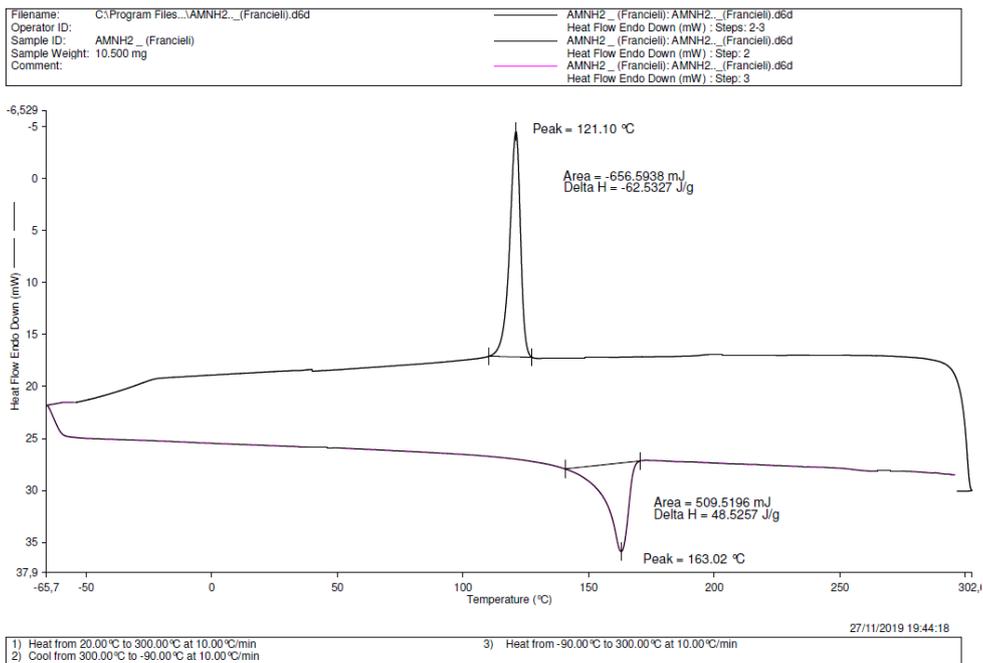
## AMNH1 após o envelhecimento



## AMNH2 antes do envelhecimento



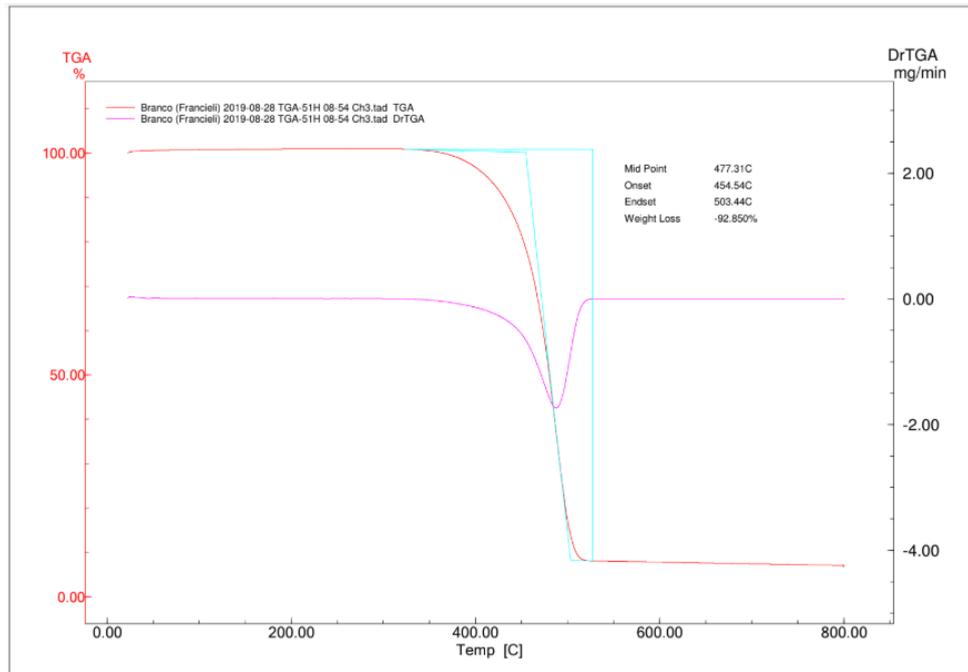
## AMNH2 após o envelhecimento



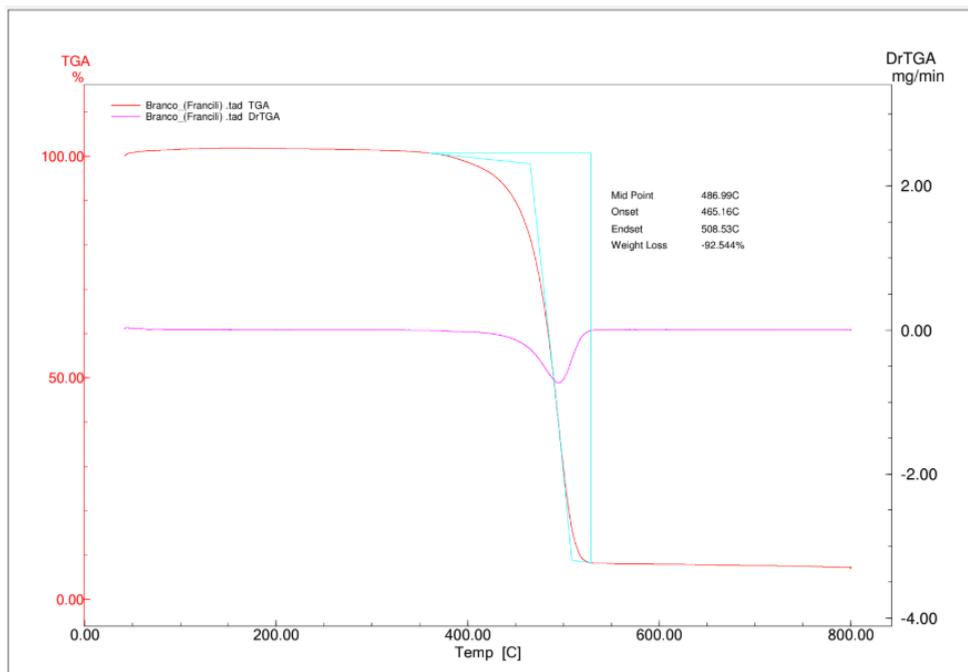
## Apêndice - B

## Curvas TGA das amostras antes e após o envelhecimento UVB

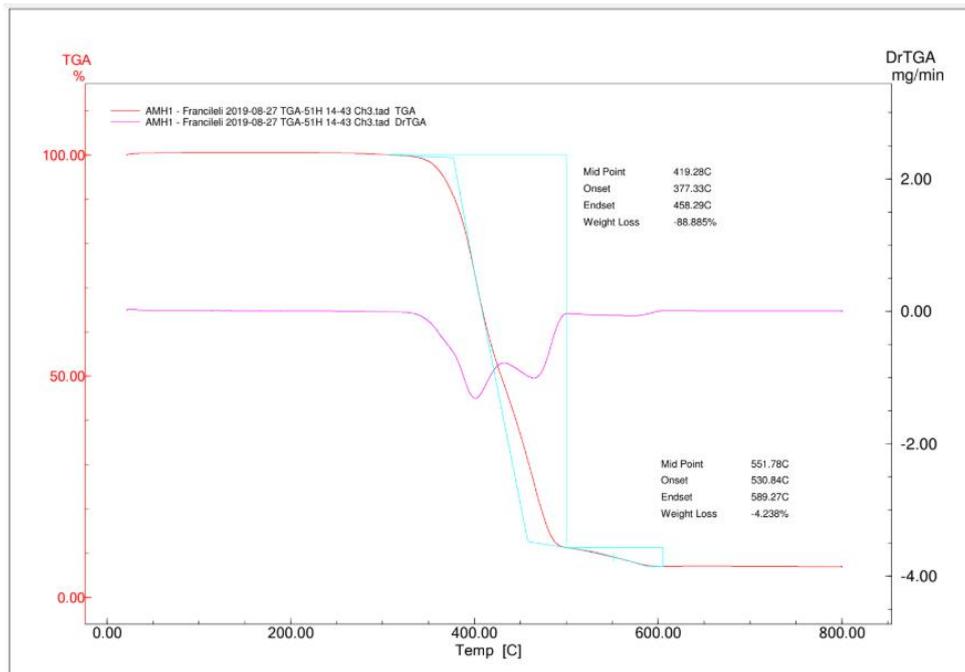
## TGA Padrão antes do envelhecimento



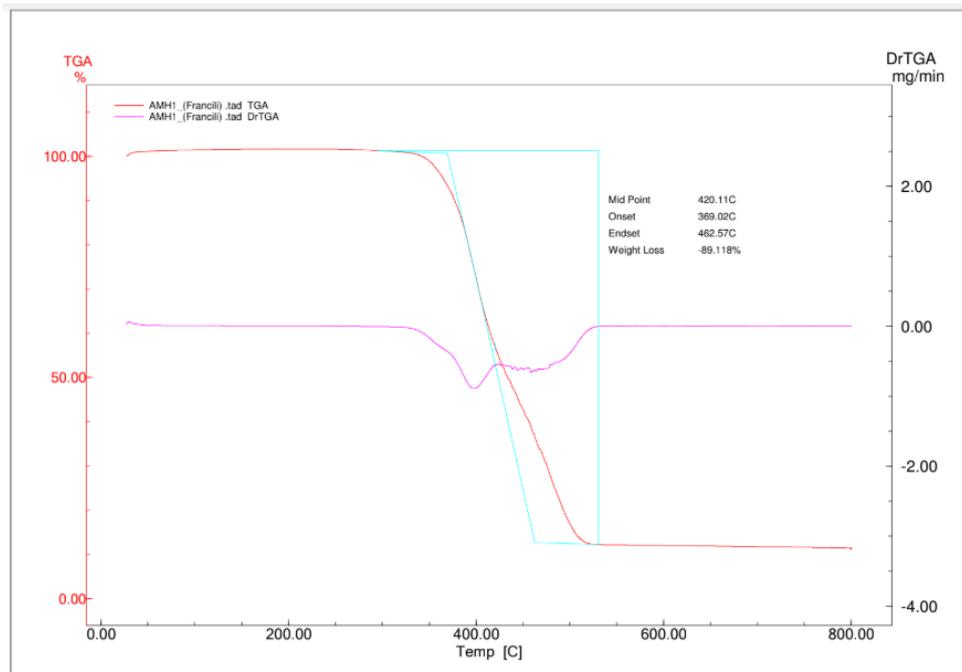
## TGA Padrão após o envelhecimento



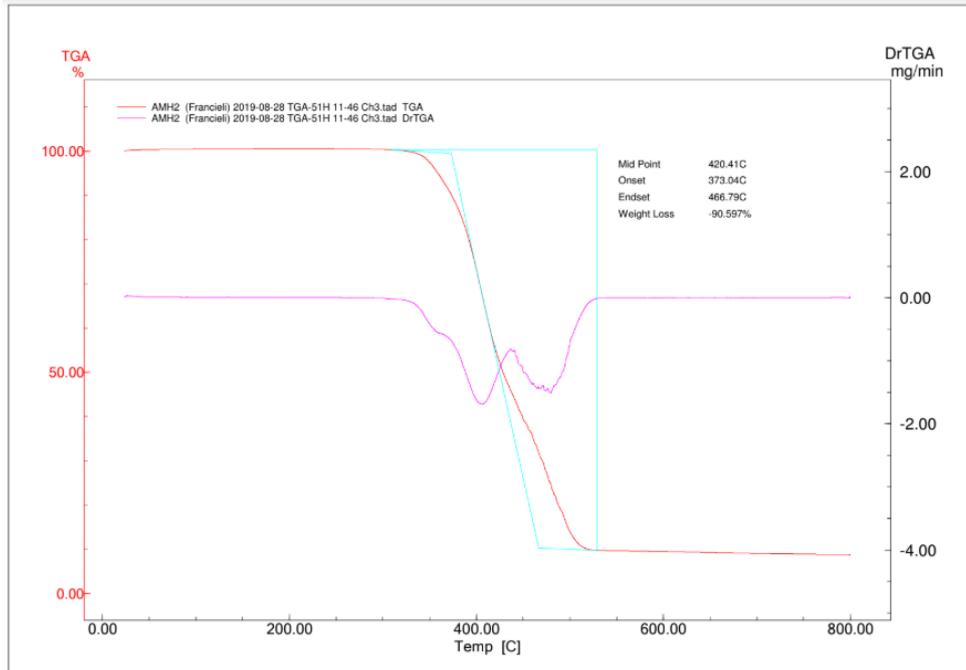
## TGA amostra AMH1 antes do envelhecimento



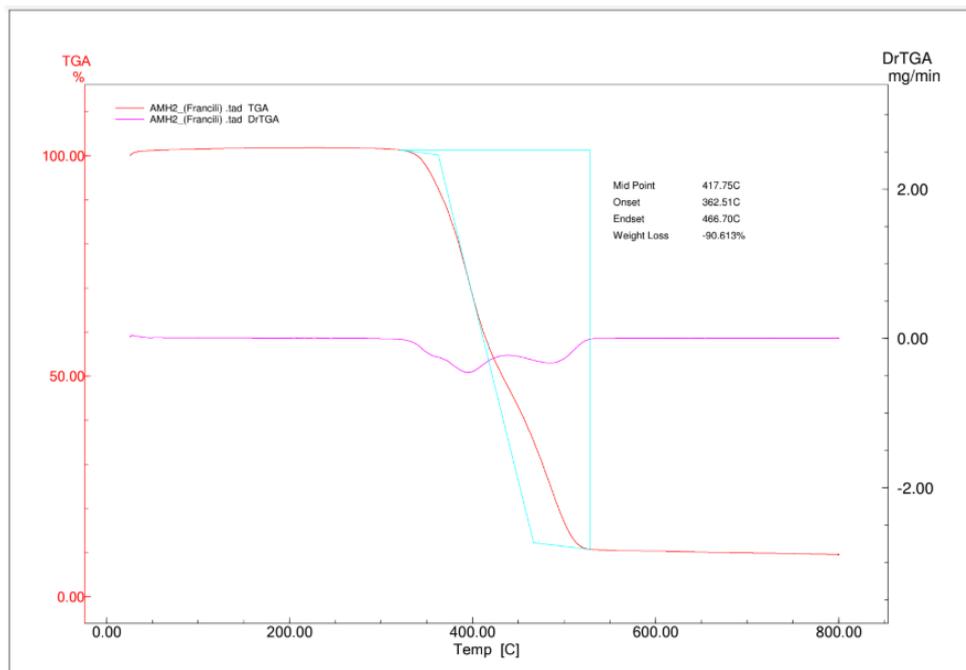
## TGA amostra AMH1 após o envelhecimento



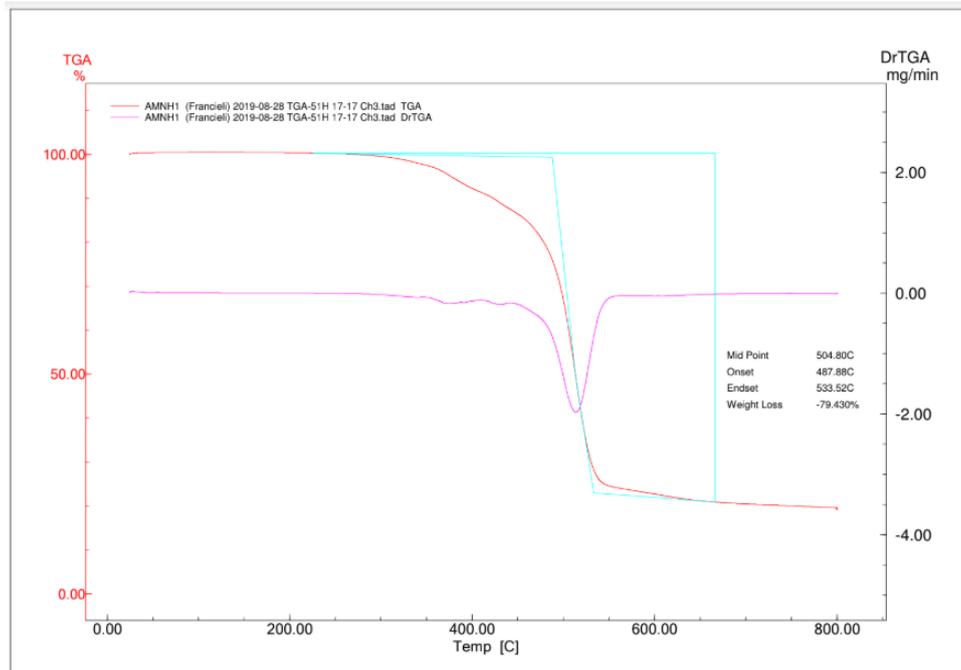
TGA amostra AMH2 antes do envelhecimento



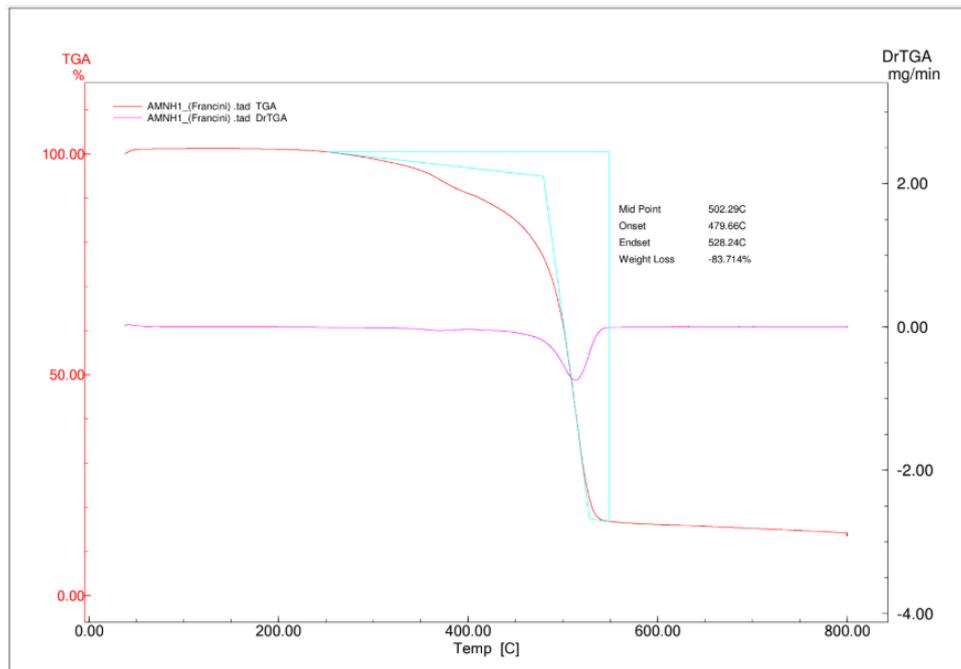
TGA amostra AMH2 após o envelhecimento



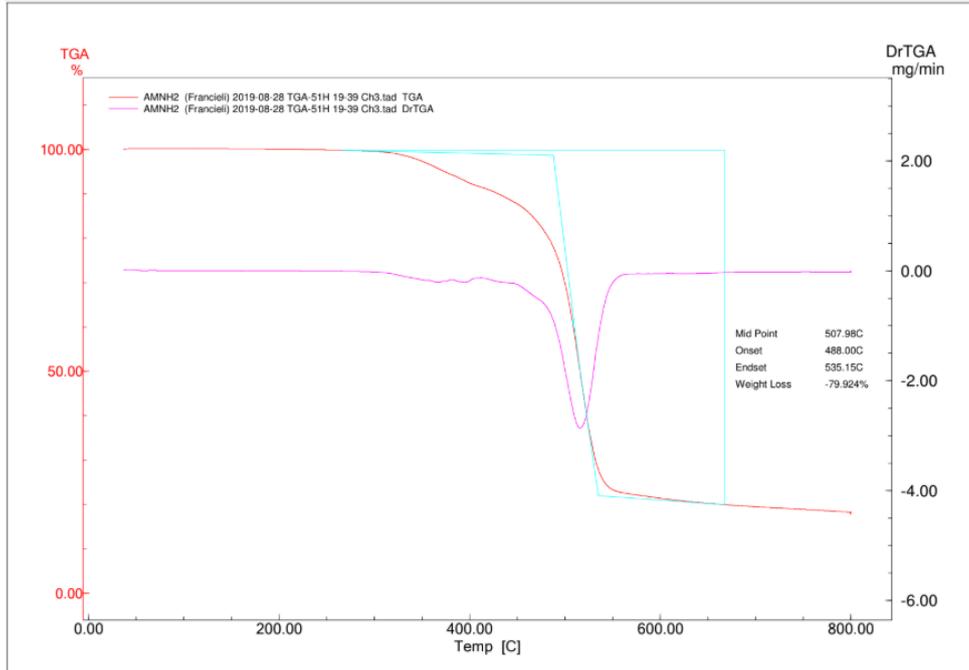
TGA amostra AMNH1 antes do envelhecimento



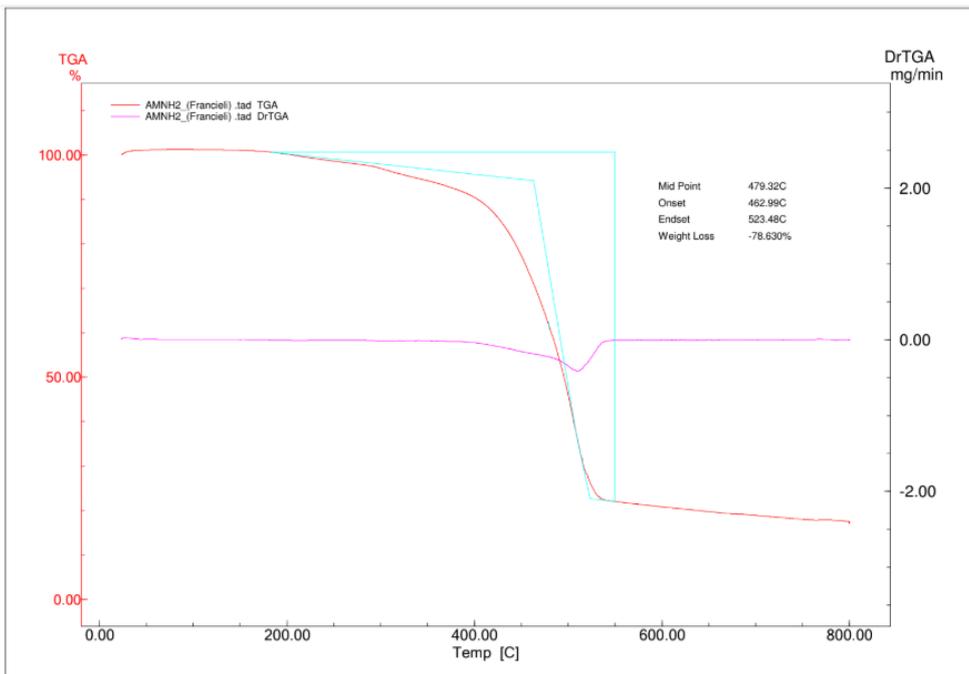
TGA amostra AMNH1 após o envelhecimento



TGA amostra AMNH2 antes do envelhecimento



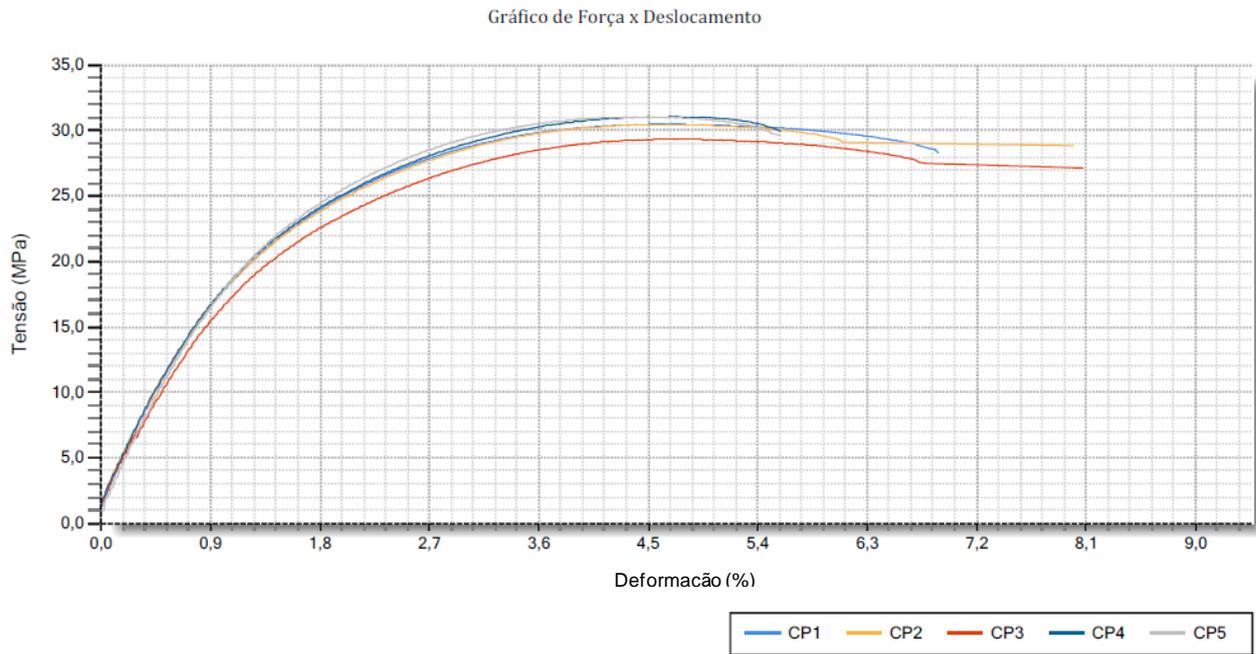
TGA amostra AMNH2 após o envelhecimento



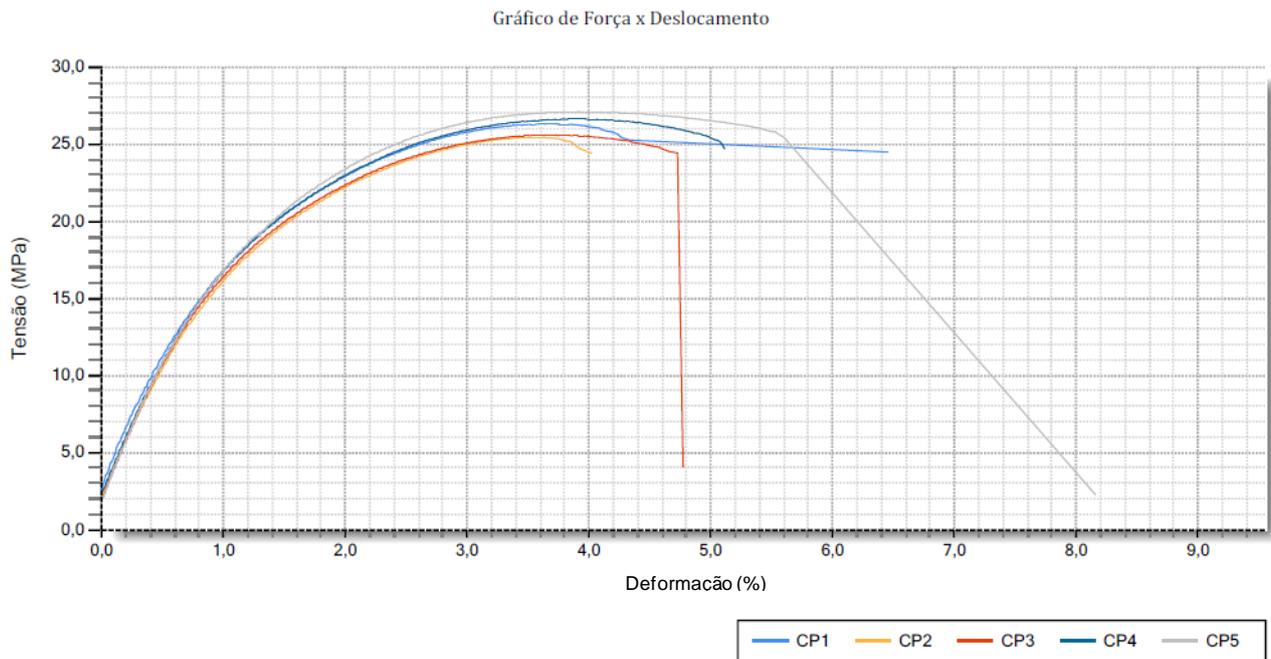
## Apêndice - C

## CURVAS DE TENSÃO X DEFORMAÇÃO

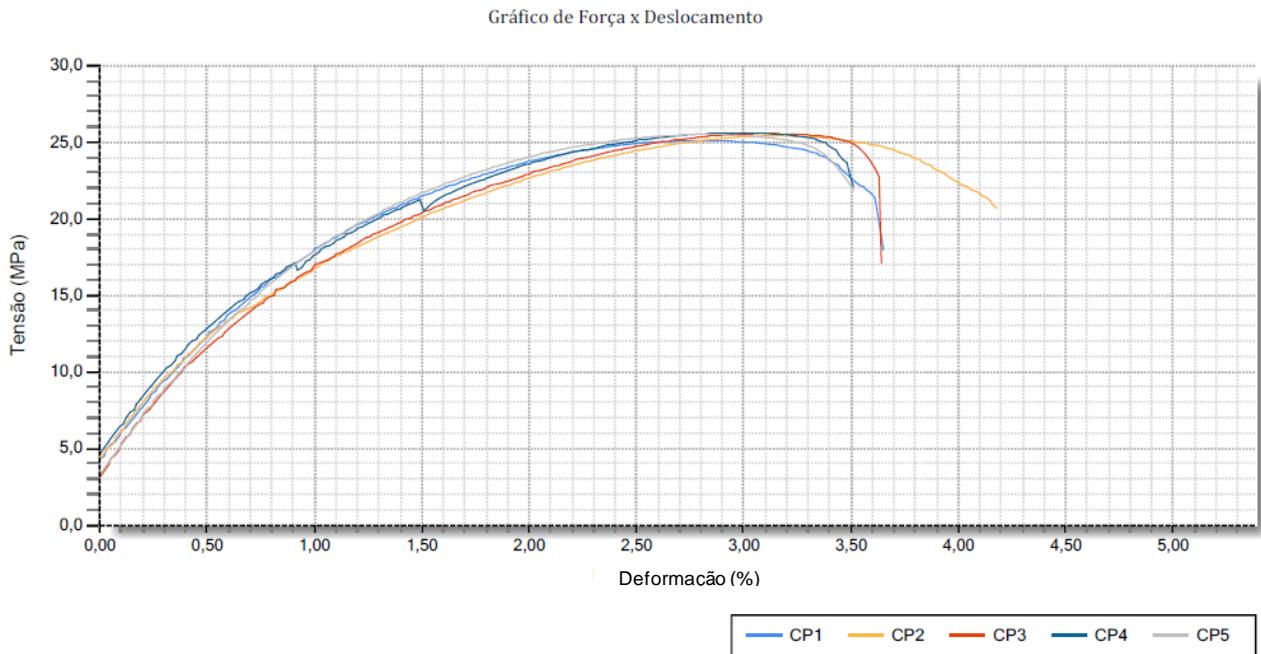
Curva de tensão x deformação da amostra padrão antes do envelhecimento



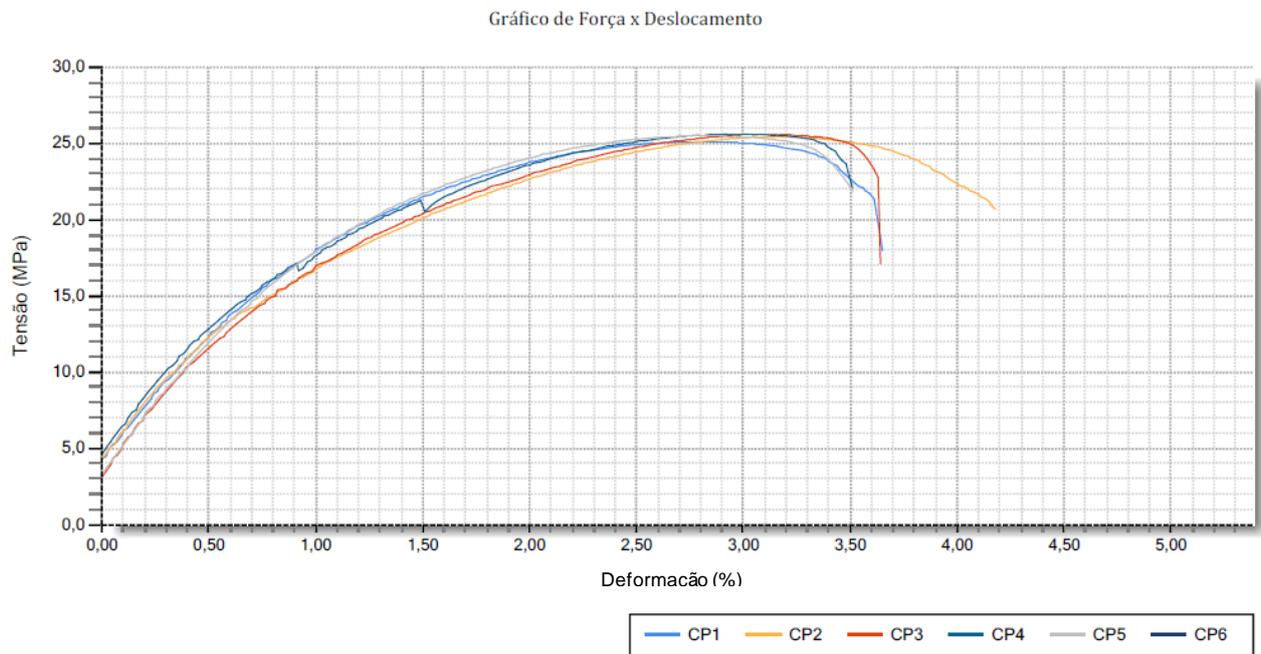
Curva de tensão x deformação da amostra padrão após o envelhecimento



## Curva de tensão x deformação da amostra AMH1 antes do envelhecimento

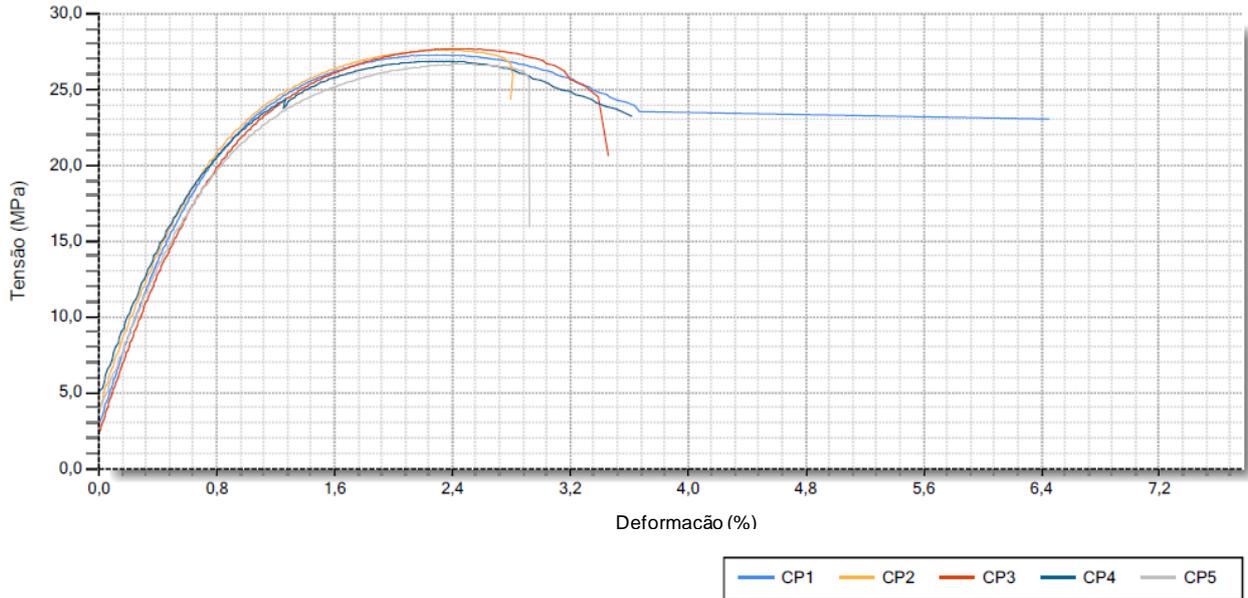


## Curva de tensão x deformação da amostra AMH1 após o envelhecimento



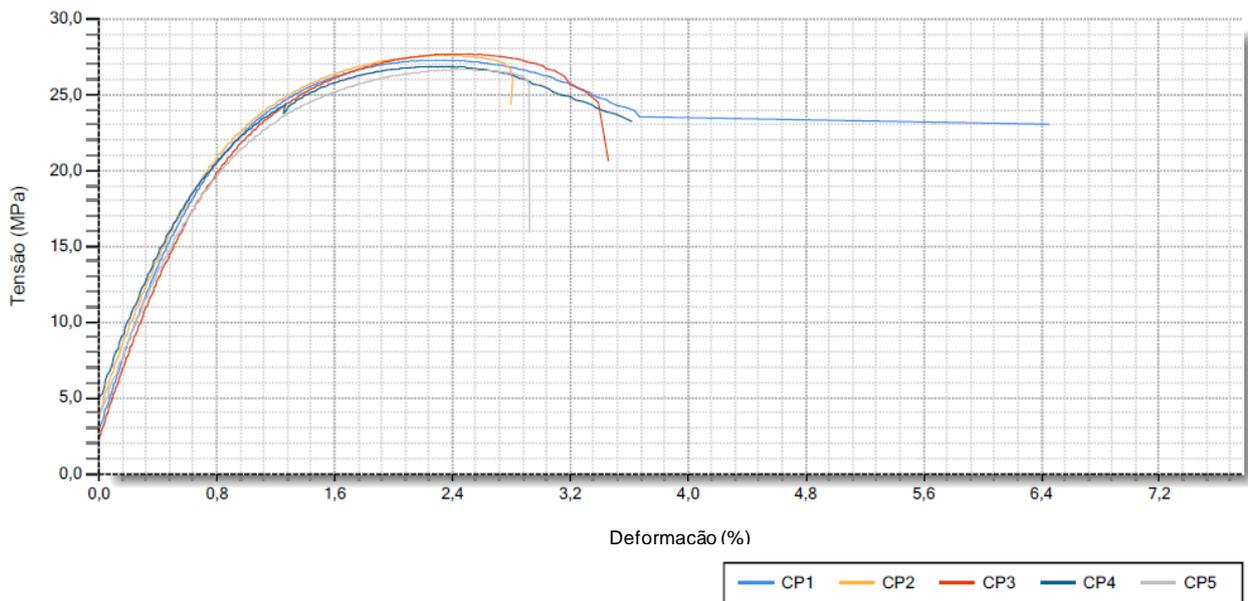
## Curva de tensão x deformação da amostra AMH2 antes do envelhecimento

Gráfico de Força x Deslocamento

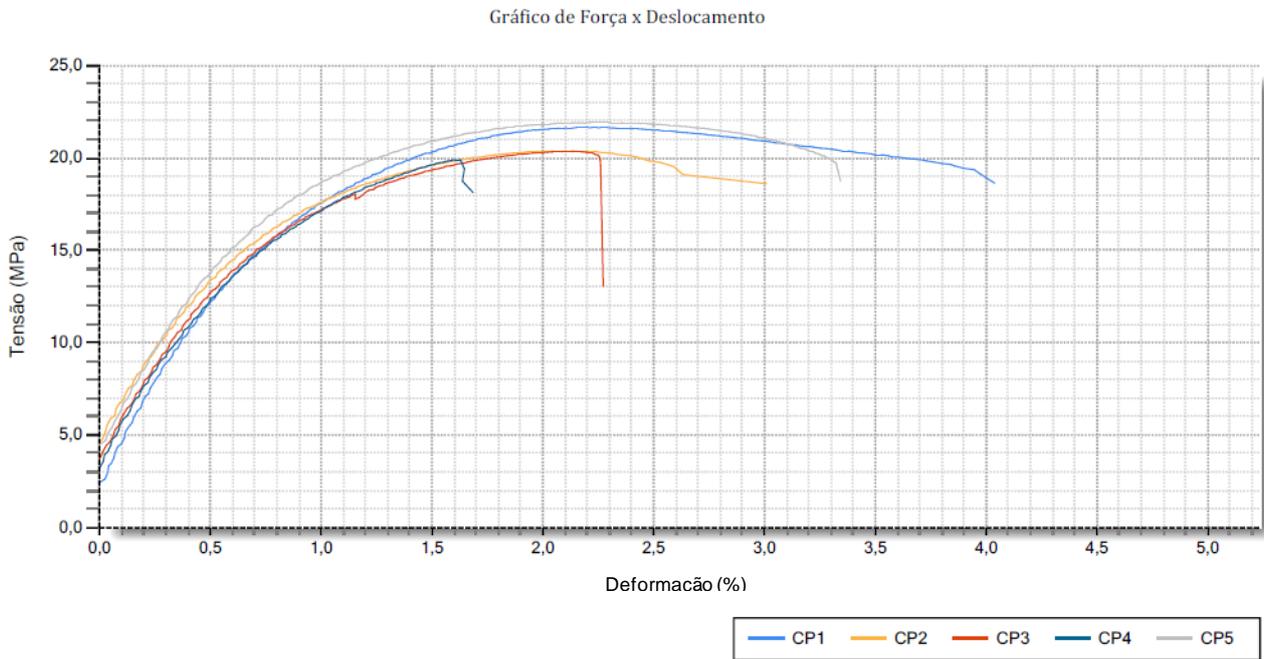


## Curva de tensão x deformação da amostra AMH2 após o envelhecimento

Gráfico de Força x Deslocamento



## Curva de tensão x deformação da amostra AMNH2 antes do envelhecimento



## Curva de tensão x deformação da amostra AMNH2 após do envelhecimento

