

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Márcio D'Avila Vargas
(Químico Industrial)**

**Avaliação da adição da lactona 5,5-di(1,1-dimetiletil)-3-hidroxi-2(3H)-
benzofuranona (Irganox[®] HP-136) a sistemas antioxidantes convencionais
para a estabilização do polietileno de alta densidade**

T
541.64
V297a

**Porto Alegre
2004**

**Márcio D'Avila Vargas
(Químico Industrial)**

**Avaliação da adição da lactona 5,5-di(1,1-dimetiletil)-3-hidroxi-2(3H)-
benzofuranona (Irganox[®] HP-136) a sistemas antioxidantes convencionais
para a estabilização do polietileno de alta densidade**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof^º Dr. Ricardo Baumhardt Neto

**INSTITUTO DE QUIMICA/UFRGS
BIBLIOTECA**

**Porto Alegre
2004**

**Márcio D'Avila Vargas
(Químico Industrial)**

**Avaliação da adição da lactona 5,5-di(1,1-dimetiletil)-3-hidroxi-2(3H)-
benzofuranona (Irganox[®] HP-136) a sistemas antioxidantes convencionais
para a estabilização do polietileno de alta densidade**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada pela Banca Examinadora: Porto Alegre, 14 de junho de 2004.

BANCA EXAMINADORA:

Orientador Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Profa. Dra. Raquel dos Santos Mauler
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli
(Universidade de Campinas)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto, pelo apoio, compreensão e orientação demonstrados durante a realização deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Desenvolvimento de Produto – DEPRO, da Ipiranga Petroquímica S.A., pela amizade e trocas de experiências e informações.

À Ipiranga Petroquímica S.A., por possibilitar o uso de seus produtos e equipamentos.

À minha amada Deisi Maria Hauenstein, pelo carinho, apoio e compreensão nas horas difíceis, além da participação efetiva na normatização deste trabalho.

Aos meus familiares, em especial minha mãe Marieta D'Avila Vargas e meu pai João Donato de Lima Vargas, e a todos aqueles que, de uma maneira ou outra, colaboraram no desenvolvimento e elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Degradação de polímeros	18
3.2	Degradação oxidativa	19
3.3	Difusão e solubilidade do oxigênio no polímero	26
3.4	Degradação do polietileno de alta densidade (PEAD)	27
3.5	Estabilização termooxidativa de polímeros	30
3.5.1	ANTIOXIDANTES DOADORES DE HIDROGÊNIO	31
3.5.1.1	Antioxidante Primário Irganox® 1010	34
3.5.2	DECOMPOSITORES DE HIDROPERÓXIDOS	35
3.5.2.1	Antioxidante Secundário Irgafos® 168	37
3.5.3	DESTRUIDORES DE RADICAIS	38
3.5.3.1	Lactona HP-136	40
3.6	Planejamento Estatístico Modelagem de Misturas	43
4	PARTE EXPERIMENTAL	48
4.1	Planejamento experimental	49
4.2	Metodologia de ensaio	50
4.2.1	TAXA DE FLUIDEZ	50
4.2.2	ÍNDICE DE CARBONILA	51
4.2.3	TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA (OIT)	51
4.2.4	ÍNDICE DE AMARELECIMENTO	52
4.2.5	RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD	53
4.2.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS EM ENSAIO DE TRAÇÃO	54
4.2.7	MÓDULO SECANTE 2 %	55
4.2.8	CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	56
4.2.9	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	Taxa de fluidez	59

5.2	Índice de carbonila	63
5.3	Tempo de indução oxidativa (OIT)	66
5.4	Índice de amarelecimento	69
5.5	Resistência do impacto Izod	72
5.6	Massa molar por cromatografia de permeação em gel	75
5.7	Polidispersão por cromatografia de permeação em gel	79
5.8	Módulo secante 2 %	81
5.9	Resistência à tensão no escoamento	83
5.10	Alongamento no escoamento	85
6	CONCLUSÕES	87
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mecanismo geral de autoxidação de polímeros	21
Figura 2	Mecanismo geral da reação de cisão β de radicais alcoílicos	25
Figura 3	Relação entre temperatura de extrusão e variação de MFR	28
Figura 4	Constantes de reação envolvendo doadores de hidrogênio (DH) ...	31
Figura 5	Reação genérica envolvendo aminas aromáticas	32
Figura 6	Reação genérica entre fenóis e radicais livres	32
Figura 7	Reações envolvendo fenóis com átomos de hidrogênio na posição vicinal ao grupo fenil	33
Figura 8	Estrutura química do antioxidante Irganox 1010	35
Figura 9	Reações envolvendo decompositores de hidroperóxidos	36
Figura 10	Estrutura química do antioxidante Irgafos 168	37
Figura 11	Formação do radical nitroxílico	38
Figura 12	Estrutura química da lactona HP-136	41
Figura 13	Reações envolvendo a lactona HP-136	41
Figura 14	Corpo-de-prova para o ensaio de resistência ao impacto Izod	54
Figura 15	Esquema de aplicação da força no ensaio de flexão	55
Figura 16	Gráfico tensão-deformação	56
Figura 17	Curvas de nível do modelo quadrático para a redução percentual da taxa de fluidez após cinco regranulações	61
Figura 18	Espectros de FTIR na região de carbonilas das misturas de 1 a 9..	64
Figura 19	Termogramas das análises de OIT das misturas de 1 a 9: inicial e após 5 regranulações.....	67
Figura 20	Curvas de nível referente ao OIT (a) inicial a (b) após as regranulações	68

Figura 21	Curvas de nível do modelo linear referente ao aumento do índice de amarelecimento após cinco regranulações	71
Figura 22	Curvas de nível do modelo quadrático referentes a perda percentual da resistência ao impacto Izod após cinco regranulações	75
Figura 23	Cromatogramas das misturas de 1 a 9: inicial e após 5 regranulações	76
Figura 24	Curvas de nível do modelo linear referentes à variação percentual da massa molar (M_w) após cinco regranulações	78
Figura 25	Curvas de nível do modelo quadrático referentes ao aumento da polidispersão após cinco regranulações	81
Figura 26	Curvas tensão-deformação da propriedade módulo de elasticidade secante a 2 % para as misturas de 1 a 9: inicial e após 5 regranulações	82
Figura 27	Curvas tensão-deformação das misturas de 1 a 9: inicial e após 5 regranulações.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela I	Coeficiente de difusão e solubilidade do oxigênio em PEAD	26
Tabela II	Matriz experimental seguindo o planejamento simplex centróide com ponto central em triplicata	50
Tabela III	Taxa de fluidez das formulações de PEAD/antioxidantes.....	59
Tabela IV	ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual da taxa de fluidez	60
Tabela V	Índice de carbonila das formulações de PEAD/antioxidantes	63
Tabela VI	ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual do índice de carbonila	64
Tabela VII	OIT das formulações de PEAD/antioxidantes.....	66
Tabela VIII	ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas de OIT	67
Tabela IX	Índice de amarelecimento das formulações de PEAD/antioxidantes.....	70
Tabela X	ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para o aumento do índice de amarelecimento após cinco regranulações	70
Tabela XI	Resistência ao impacto Izod das formulações de PEAD/antioxidantes.....	72
Tabela XII	ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual da perda de resistência ao impacto Izod	73
Tabela XIII	Massa molar (Mw) das formulações de PEAD/antioxidantes.....	76
Tabela XIV	ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual da massa molar (Mw)	77
Tabela XV	Polidispersão das formulações de PEAD/antioxidantes.....	79
Tabela XVI	ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual da polidispersão	80

Tabela XVII	Módulo secante 2 % das formulações de PEAD/antioxidantes.....	82
Tabela XVIII	Resistência à tensão no escoamento das formulações de PEAD/antioxidantes.....	84
Tabela XIX	Cristalinidade das formulações de PEAD/antioxidantes	85
Tabela XX	Alongamento no escoamento das formulações de PEAD/antioxidantes.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS

AIBN	α,α' -azodiisobutironitrila
ANOVA	Análise de variância
AO1	Antioxidante Irganox [®] 1010
AO2	Antioxidante Irgafos [®] 168
BHT	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol
DH	Doador de hidrogênio
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
ESR	Espectroscopia de ressonância de spin eletrônico
FTIR	Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier
GRAN-1	Primeira granulação
GRAN-5	Quinta granulação
HAS	Amina estericamente impedida
HALS	Amina estericamente impedida
J	Joule
kcal	Kilocaloria
kg	Kilograma
kN	KiloNewton
MFR	Taxa de fluidez
OIT	Tempo de indução oxidativa
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PP	Polipropileno
R•	Radical alquílico
R	Cadeia polimérica
ROO•	Radical peróxílico
ROOH	Hidroperóxido
ROOR	Peróxido
TCB	1,2,4-triclorobenzeno
TGA	Análise por termogravimetria

TTP	2,4,6-tritercbutilfenol
UV	Ultravioleta
YI	Índice de amarelecimento

RESUMO

Estudou-se o efeito da presença do supressor de radicais 5,5-di(1,1-dimetiletil)-3-hidroxi-2(3H)-benzofuranona (lactona HP-136) na estabilização do PEAD, produzido pelo processo Ziegler-Natta, após sucessivas regranulações. Para tanto foram preparadas diversas formulações com aditivos antioxidantes seguindo um planejamento de Modelagem de Misturas. O teor da lactona HP-136 e dos antioxidantes convencionais (Irganox 1010 e Irgafos 168) utilizados em cada formulação foi calculado com base no modelo estatístico simplex centróide. O PEAD aditivado com cada uma das formulações propostas pelo modelo foi submetido a cinco sucessivas regranulações em extrusora de rosca simples na presença de oxigênio. Após a primeira e quinta granulações, foram avaliados a taxa de fluidez, o índice de carbonila, o tempo de indução oxidativa, a resistência ao impacto Izod, a massa molar, a polidispersão, o módulo secante 2 % e as propriedades mecânicas em ensaio de tração. Observou-se que as condições de extrusão impostas ao PEAD podem determinar o tipo de degradação sofrido pelo polímero, que neste caso foi por aumento de ramificações ou reticulação. Mantendo o mesmo teor de aditivos no material polimérico, a adição da lactona HP-136 ao sistema antioxidante convencional contribui para a estabilidade termomecânica oxidativa do PEAD minimizando as variações na taxa de fluidez, o aumento do índice de carbonila, as alterações de massa molar (Mw), o aumento da polidispersão e a perda de resistência ao impacto Izod. Durante o processamento, a lactona HP-136 acarreta menor amarelecimento ao PEAD comparativamente aos antioxidantes Irganox 1010 e Irgafos 168 e não proporciona aumento no tempo de indução oxidativa. Efeitos

sinérgicos significativos entre a lactona HP-136 e os antioxidantes convencionais foram observados somente nas avaliações de taxa de fluidez, resistência ao impacto Izod e polidispersão.

Palavras-chave: estabilização, PEAD, lactona HP-136, antioxidante, degradação.

ABSTRACT

High density polyethylene produced by Ziegler-Natta process was studied with respect to its thermal stabilization during multiple extrusions. Alkyl radicals scavenger 5,5-di(1,1-dimethylethyl)-3-hydroxy-2(3H)-benzofuranone (lactone HP-136), Irganox 1010 and Irgafos 168 antioxidants were used in this work. Simplex lattice design was used to determine the best performance using different combination of these antioxidants. Melt flow rate, carbonyl index, oxidative induction time, Izod impact resistance, molecular weight, polydispersity, secant modulus 2 % and mechanical properties in the tensile test were measured before and after five extrusions in a single screw extruder in the presence of oxygen. Chain branching and/or crosslinking were observed showing that the process conditions can influence the kind of polymer degradation. For the same amount of antioxidants, lactone HP-136 increases the thermal mechanic oxidative stability of high density polyethylene during the extrusions. Melt flow rate, carbonyl index, Izod impact resistance, molecular weight and polydispersity were less affected by the degradation process if lactone HP-136 was present in the formulation. After multiple extrusions high density polyethylene containing lactone HP-136 show smaller yellowness index than it is stabilized with Irganox 1010 and Irgafos 168. Lactone HP-136 did not show any effect in the oxidative induction time. Significant synergistic effects involving lactone HP-136 and conventional antioxidants were observed in the evaluations of melt flow rate, Izod impact resistance and polydispersity.

Keywords: stabilization, high density polyethylene, lactone HP-136, antioxidant

1 INTRODUÇÃO

A crescente utilização dos polímeros nas mais diversas áreas incentiva constantemente a busca por novas tecnologias e compostos com performance diferenciada de forma a atender às necessidades do mercado e consumidores.

Sistemas catalíticos e processos de polimerização são constantemente otimizados ou desenvolvidos no sentido de melhorar as propriedades poliméricas. Novas tecnologias de transformação dos polímeros nos respectivos produtos acabados também receberam uma atenção especial nestes últimos anos e a busca por produtividade se torna cada vez mais importante como item de competitividade no meio industrial. Equipamentos de processamento de alta produtividade são apresentados ao mercado diariamente e estão se tornando parte fundamental do ciclo de vida do polímero. Tais equipamentos submetem o material a condições cada vez mais propícias à sua degradação e, por consequência, levam à perda das propriedades requeridas e previamente otimizadas. Surge então a necessidade de desenvolver compostos ou aditivos capazes de impedir ou mesmo retardar a degradação do polímero, mantendo suas características físico-químicas inalteradas durante e após sua transformação.

As misturas binárias dos antioxidantes fenólicos e fosfitos até então empregadas com sucesso na estabilização de poliolefinas não são mais suficientes para atender as novas condições de processamento que empregam temperaturas e velocidades mais altas (maiores), promovendo maior cisalhamento do material e maior degradação. A utilização de maiores quantidades de antioxidantes não é uma alternativa viável, tanto pelo incremento do custo quanto pelas limitações de uso

para aplicações que requeiram contato com alimentos. Neste contexto, a utilização de aditivos antioxidantes de alto desempenho tornaram-se não só uma alternativa, mas uma necessidade de desenvolvimento.

A lactona HP-136, avaliada neste trabalho, foi apresentada recentemente como um antioxidante de alto desempenho. Misturas ternárias lactona-fenol-fosfito foram propostas como uma alternativa para incrementar a eficiência dos sistemas antioxidantes convencionais à base de fenol-fosfito. As vantagens para o acréscimo da lactona ao sistema, mostradas em trabalhos envolvendo polipropilenos, consiste no aumento do desempenho estabilizante da cada antioxidante em função de interações sinérgicas, além de possibilitar trabalhos em temperaturas mais elevadas.

Os bons resultados obtidos para o uso da lactona HP-136 nas avaliações envolvendo o polipropileno motivou sua avaliação na estabilização do polietileno de alta densidade, foco deste trabalho.

2 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- avaliar o efeito da adição da lactona HP-136 ao sistema antioxidante convencional fenol-fosfito para a estabilização termooxidativa do PEAD. Para tanto, são correlacionadas diferentes formulações antioxidantes com as variações de taxa de fluidez, cor, índice de carbonila, propriedades mecânicas, tempo de indução oxidativa e massa molar após submeter o polietileno à sucessivas regranulações;
- revisar os mecanismos de degradação de poliolefinas e de estabilização envolvendo aditivos antioxidantes;
- planejar e avaliar experimentos utilizando a ferramenta estatística Modelagem de Misturas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Degradação de polímeros

O termo degradação, na área de polímeros, é utilizado quando há alterações indesejáveis nas propriedades físicas ou físico-químicas do material, causadas por reações inter e/ou intramolecular envolvendo a cadeia polimérica.

As alterações das propriedades físicas durante o processo de degradação não deve, no entanto, ser atribuída somente a reações envolvendo quebras de cadeia, pois reações envolvendo grupos terminais ou centros ativos ligados a cadeia principal também atuam no processo. De acordo com Schnabel ⁽¹⁾, com exceção das reações de reticulação, as reações dos grupos terminais normalmente afetam as propriedades do polímero em menor escala, comparado as reações de quebra de cadeia.

As reações de reticulação podem ser consideradas como o oposto da degradação pois levam ao aumento da massa molar ou mesmo a superestruturas com características físico-químicas próprias. Contudo, a reticulação do material polimérico é tido como um processo degradativo, pois também acarreta alterações significativas nas propriedades do material.

A degradação dos polímeros pode ocorrer por diferentes processos, genericamente classificados como térmico, mecânico, fotoquímico, radiolítico, biodegradação, químico e oxidativo ^(2, 3, 4, 5). Em geral, quando não controlada, dependendo das condições do meio e características do polímero, a degradação se

conduz por mais de um processo sendo então designada como, por exemplo, termomecânica, termooxidativa, fotooxidativa, etc. Quando na presença do oxigênio, a degradação oxidativa estará presente e concorrerá com os demais processos degradativos de tal forma que, se a quantidade de oxigênio for abundante e as condições de reação favoráveis, esta se tornará o principal mecanismo de degradação sofrido pelo polímero.

3.2 Degradação oxidativa

Materiais orgânicos de origem sintética ou natural estão sujeitos ao ataque químico do oxigênio. A reação é normalmente denominada de degradação oxidativa e torna-se de grande importância para a indústria se o material orgânico tratar-se de um polímero. Quando materiais poliméricos se oxidam, há perda de propriedades mecânicas e, em alguns casos, alteração de aparência ou coloração. A oxidação pode ocorrer em diversos estágios do ciclo de vida do polímero, desde o processo de fabricação e estocagem, como durante o processamento e vida útil do produto acabado.

Diferentes polímeros apresentam diferentes comportamentos frente à oxidação. Materiais altamente insaturados como borrachas e copolímeros derivados do butadieno ou isopreno são extremamente sensíveis à oxidação.

Usualmente, a oxidação do material polimérico é chamada de envelhecimento e os efeitos da oxidação na estrutura química do material são chamados de degradação.

Numerosos produtos são formados durante a degradação oxidativa tais como peróxidos, álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos, peróxidos, γ -lactonas, etc, e o número e a quantidade relativa dos produtos formados depende da composição/estrutura molecular do polímero e do tipo de degradação em desenvolvimento. Conforme Zweifel ⁽⁶⁾, investigações espectroscópicas mostram que os produtos da degradação dos polímeros contém os mesmos grupos funcionais dos produtos de oxidação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

O processo de oxidação dos materiais poliméricos foi primeiramente investigada por Hoffman ⁽⁴⁰⁾ apud Zweifel ⁽⁶⁾ que verificou uma relação direta entre o envelhecimento de borrachas e a absorção de oxigênio. Este estudo foi o primeiro passo para o entendimento do que é designado hoje de autooxidação ou degradação oxidativa de compostos orgânicos.

O mecanismo proposto por Bolland ⁽⁷⁾ no ano de 1949 para explicar as reações de autooxidação de olefinas, mostrado esquematicamente por Zweifel ⁽⁶⁾, é aplicado ainda hoje com sucesso e pode ser visualizado na Figura 1. De acordo com o mecanismo proposto, a autooxidação é uma reação em cadeia que se processa resumidamente em três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação.

Na etapa de iniciação devem ser gerados radicais livres capazes de reagir com o oxigênio do meio, pois, conforme Zweifel ⁽⁶⁾, a reação bimolecular direta entre o oxigênio e o hidrocarboneto não é favorecida por questões cinéticas e termodinâmicas. A origem do radical alquílico ($R \bullet$) presente na reação 1 da Figura 1, que é a espécie iniciante do processo, ainda não está totalmente elucidada. Uma das explicações propostas por Zweifel ⁽⁶⁾ e também por vários trabalhos publicados

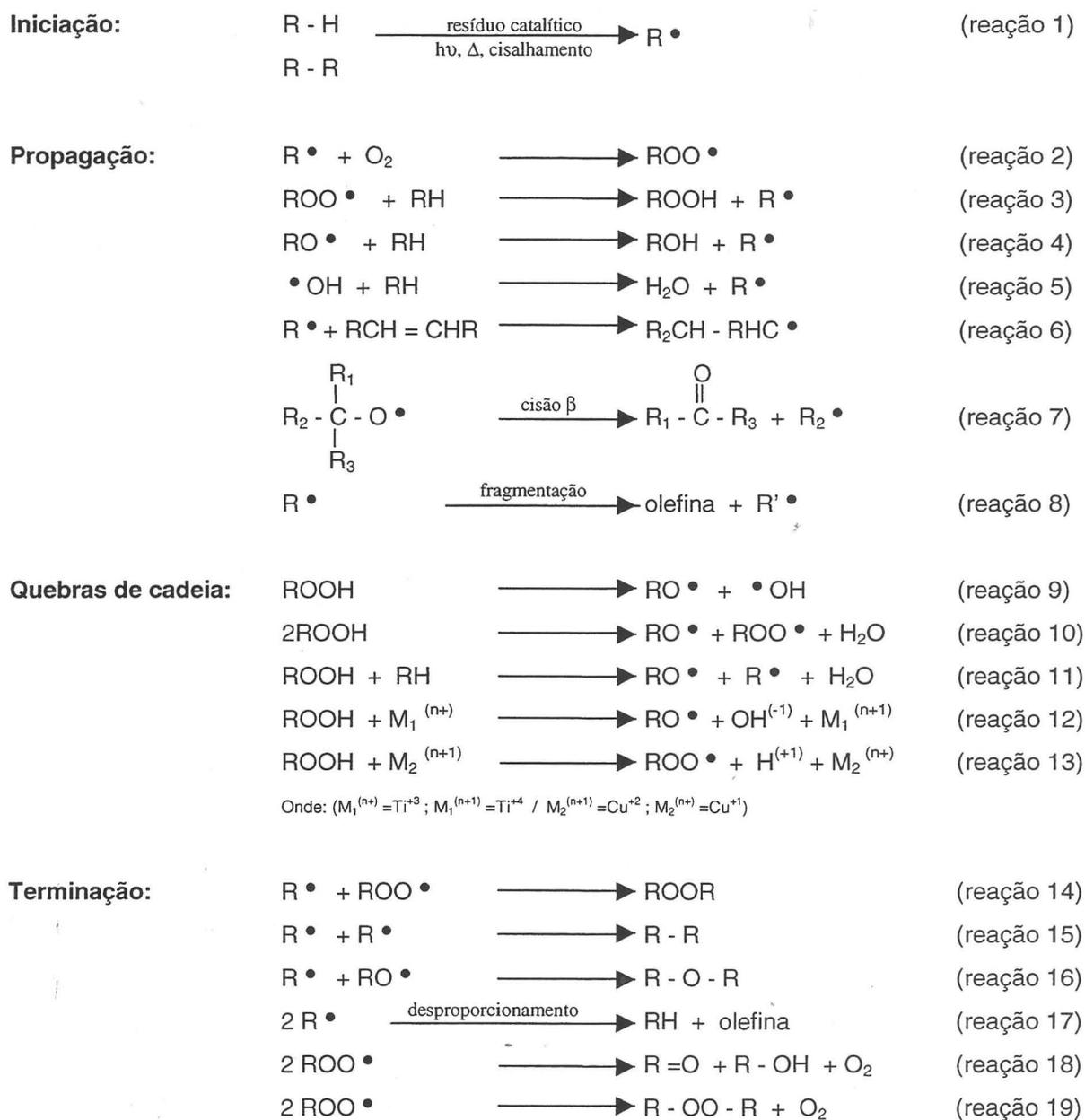


Figura 1: Mecanismo geral de autoxidação de polímeros
Fonte: Zweifel, 2001, p. 4.

publicados anteriormente por outros autores ⁽⁵²⁾, os quais atribuíam a resíduos de catalisadores a iniciação da oxidação após a polimerização, é que durante a polimerização, os resíduos catalíticos ou as impurezas provenientes dos monômeros reagem com pequenas quantidades de oxigênio que ainda estão presentes no meio formando radicais peroxílicos ($ROO\cdot$), conforme reação 2 da Figura 1. Os radicais peroxílicos atacam hidrogênios lábeis de cadeias poliméricas gerando assim os

radicais alquílicos. O ataque do oxigênio à cadeia polimérica torna-se viável, pois a fabricação de polímeros isentos de impurezas ou defeitos estruturais é praticamente impossível, ou seja, as moléculas do polímero, em sua grande maioria, apresentam centros ativos mais suscetíveis ao ataque do oxigênio possibilitando a reação.

Adicionalmente, durante os processos de extrusão, moldagem por sopro ou injeção, novos radicais peroxílicos são formados. Radicais alquílicos também podem ser gerados por cisalhamento mecânico pois, em virtude da impossibilidade do polímero dissipar totalmente a energia mecânica fornecida pelo processo devido ao emaranhado das cadeias poliméricas, a relaxação molecular pode ocorrer em somente parte da macromolécula propiciando a quebra da ligação química e, por conseqüência, gerando macrorradicais alquílicos. É esperado que quanto maior a massa molar do polímero, mais fácil seja a quebra das cadeias pois maior será o entrelaçamento entre as moléculas, o que diminui a mobilidade. Sohma ⁽⁸⁾ estudou a degradação termomecânica do polipropileno causada por cisalhamento durante a extrusão e evidenciou experimentalmente, pela técnica de ESR, a formação de macrorradicais.

Degradações mecânicas ocorrem quando o material polimérico, em qualquer estado físico, ao adquirir energia através de um esforço mecânico de qualquer natureza, dissipa esta energia rompendo ligações químicas tensionadas em competição com relaxações e ordenamento molecular. O grau de ruptura das ligações irá depender do estado físico e da estrutura química do material. No estado sólido, quanto mais rígido for o sistema, menor a possibilidade de relaxação molecular e maior a probabilidade de ocorrer o rompimento das cadeias.

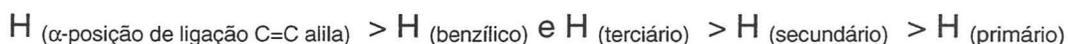
Em geral, a energia térmica fornecida durante o processamento, embora atenua o cisalhamento ao tornar o meio menos viscoso, pode favorecer a formação

de radicais, principalmente se a energia fornecida for suficiente para acarretar degradação térmica. Na verdade, mesmo que a temperatura não seja suficientemente alta para degradar o material, o simples fornecimento de energia ao sistema favorece reações de centros ativos pela diminuição da energia de ativação. Quanto maior a temperatura, maior será a energia fornecida e, por conseqüência, maior a probabilidade de formar radicais livres. Nos casos em que a temperatura do meio torna-se superior à temperatura de decomposição do material, ocorre degradação térmica pois, assim como na maioria dos compostos orgânicos, os polímeros são instáveis em temperaturas elevadas e tendem a sofrer decomposição.

Os radicais peroxílicos formados no meio abstraem hidrogênio da cadeia polimérica, conforme reação 3 da Figura 1, formando um hidroperóxido e um novo radical alquílico que poderá reiniciar o ciclo autoxidativo. A decomposição do hidroperóxido formando radicais alcoxílicos e hidroxílicos, conforme reação 9, exige certa energia de ativação que é catalisada ou favorecida pelo aumento da temperatura, presença de íons metálicos ou incidência de luz.

Os radicais alquílicos, quando presentes no meio, reagem com o oxigênio sem a necessidade de energia adicional ou catalisadores fazendo com que a reação ocorra independentemente da temperatura. De acordo com Ingold ⁽⁹⁾, a adição de oxigênio à radicais alquílicos é extremamente rápida, da ordem de $\sim 10^9$ L/mol.s, e em muitos casos, é controlada pela difusão do oxigênio no meio. A captura do hidrogênio pelo radical peroxílico, conforme reação 3, requer a quebra da ligação C-H e, portanto, exige uma energia de ativação mínima tornando esta a etapa determinante do processo autoxidativo. Segundo Leroy, Sana e Wlante ⁽¹⁰⁾, a quebra homolítica da ligação C-H em compostos orgânicos pode ser interpretada em termos de energia de estabilização das moléculas e radicais formados pelo processo de

cisão. A energia de estabilização provém de efeitos eletrônicos dos substituintes e de interações entre grupos polares. Desta forma, a energia de dissociação da ligação C-H de poliolefinas diminuirá da seguinte ordem:



Por outro lado, Howard, Ingold e Symonds⁽¹¹⁾ e Howard, Schwalm e Ingold⁽¹²⁾ mostram que radicais peroxílicos primários e secundários são cerca de 3 a 5 vezes mais reativos que radicais peroxílicos terciários com relação à reatividade frente ao hidrogênio de hidrocarbonetos. Russell⁽¹³⁾ estudou a autooxidação do cumeno, do etilbenzeno e de vários derivados deuterados destes compostos na presença de α,α' -azo di-isobutironitrila (AIBN) e evidenciou que a razão de oxidação foi independente da quantidade de oxigênio, indicando que a reação de terminação envolvendo dois radicais peroxílicos, conforme reação 18 da Figura 1, pode ocorrer gerando produtos não radicalares e a reação envolverá um estado de transição cíclico.

Sob condições restritas de oxigênio, isto é, quando a concentração de $R\cdot$ é muito maior que a de $ROO\cdot$, as reações de terminação consomem os radicais alquílicos através de reações de combinação (reações 14 e 15 da Figura 1).

As reações de maior importância são aquelas que levam à alteração na massa molar e na distribuição de massa molar do polímero, pois têm impacto imediato nas propriedades que determinam o uso e tempo de vida útil do material. A mais importante reação de propagação que leva a cisão de cadeias de macromoléculas é a cisão β de radicais alcoxílicos conforme apresentado na Figura 2.

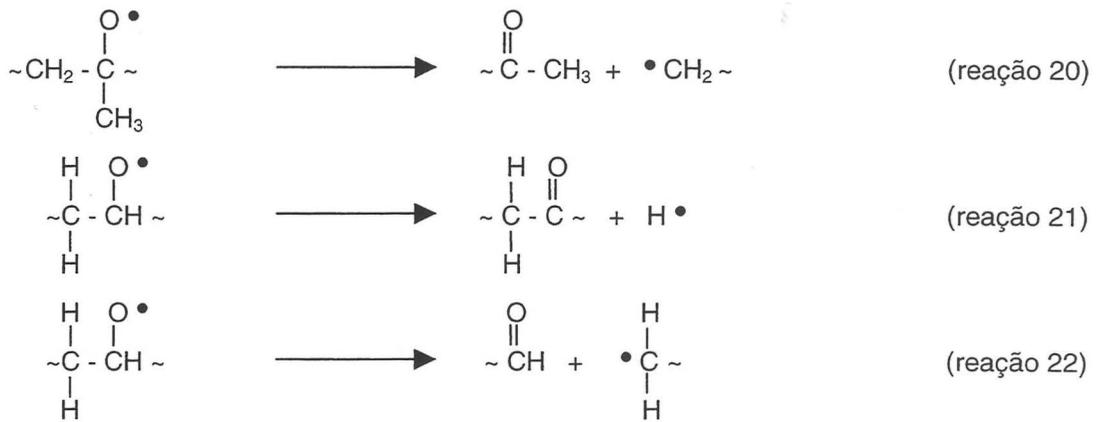


Figura 2: Mecanismo geral da reação de cisão β de radicais alcoólicos.

Fonte: Zweifel, 2001, p. 7.

Ao lado das reações de cisão β , a fragmentação de macrorradicais alquílicos, conforme reação 8 da Figura 1, é um outro caminho que leva à redução da massa molar do polímero.

A reação 4 da Figura 1 mostra o desproporcionamento entre dois radicais alquílicos e, neste caso, não há alteração na massa molar do polímero. A reação entre dois macrorradicais alquílicos leva ao aumento da massa molar.

A capacidade do polímero em resistir à degradação termooxidativa é geralmente governada pela facilidade de formação de peróxidos no meio. Assim, pode-se dizer que a estabilidade oxidativa de polímeros está vinculado à maior ou menor reatividade dos átomos de hidrogênio ligados à átomos de carbono da cadeia principal ou de grupos laterais.

3.3 Difusão e solubilidade do oxigênio no polímero

Em função das reações que levam a degradação oxidativa ocorrerem entre uma fase sólida ou altamente viscosa e um gás (oxigênio), torna-se necessário conhecer a difusão e solubilidade do oxigênio no material polimérico. Zweifel ⁽¹⁴⁾ apresenta dados de difusão e solubilidade do oxigênio em PEAD conforme Tabela I.

Tabela I: Coeficiente de difusão e solubilidade do oxigênio em PEAD

Polímero	Coeficiente de difusão 10^7 (cm ² /s)	Solubilidade a 25°C 10^3 (mol/kg)
PEAD	1,6	0,68

Fonte: Zweifel, 1998, p. 6.

Billingham ⁽⁴¹⁾ apud Zweifel ⁽⁶⁾ chegou as seguintes conclusões sobre a solubilidade e difusão do oxigênio na oxidação de polímeros:

- a solubilidade do oxigênio em poliolefinas no estado sólido é levemente inferior a solubilidade em hidrocarbonetos líquidos;
- a difusão do oxigênio em poliolefinas, no entanto, é duas vezes menor que em hidrocarbonetos líquidos;
- a difusão do oxigênio depende da morfologia do polímero e, no caso de poliolefinas, este está dissolvido exclusivamente na fase amorfa.

Genericamente, em temperaturas moderadas, a difusão do oxigênio na matriz polimérica ocorre até atingir um equilíbrio no ponto de saturação. Neste momento, a concentração de oxigênio é suficiente para transformar os radicais alquílicos em seus correspondentes radicais peroxílicos. Desta forma, pode-se afirmar que durante a vida útil do material, a concentração de ROO• na matriz polimérica é maior que a concentração de R•. Durante o processamento, no entanto, a concentração de

radicais alquílicos é maior que a concentração de radicais ROO• pois o oxigênio dissolvido no material fundido é consumido rapidamente e seu complemento por nova difusão de oxigênio não é possível pois o sistema estará fechado.

3.4 Degradação do polietileno de alta densidade (PEAD)

A polimerização do etileno pode ser feita por diferentes processos com o uso de diversos tipos de catalisadores, os quais acarretaram propriedades e características próprias ao polietileno. As diferenças estruturais e químicas dos diversos tipos de PEAD produzidos influenciam ou mesmo determinam sua maior ou menor suscetibilidade à degradação.

Durante os processos de transformação, o PEAD pode sofrer reações de degradação causadas por cisão de cadeias, aumento de ramificações e, em alguns casos, reticulação. A estrutura molecular do polímero e as condições de processamento influenciam significativamente na degradação.

Dontula ⁽¹⁵⁾ e colaboradores mostraram que a escolha das condições de processamento do PEAD em extrusora de dupla rosca determina o tipo de degradação, se por quebras de cadeia ou por reticulação.

Knobloch ⁽⁴²⁾ apud Zweifel ⁽⁶⁾ cita que reações que levam ao aumento de ramificações ou reticulação do PEAD são causadas pela reação de radicais alquílicos com ligações duplas ($R_2C=CR_2$) presentes na matriz polimérica, analogamente à degradação do polímero em bloco estireno-butadieno-estireno.

Conforme Zweifel ⁽¹⁴⁾, a extrusão de PEAD em diferentes temperaturas leva a produtos com diferentes taxas de fluidez. Nas temperaturas de extrusão entre 200 a

230°C, ramificações de cadeias são dominantes enquanto que em temperaturas mais elevadas, as reações de cisão de cadeias tornam-se dominantes. A Figura 3 mostra genericamente este comportamento.

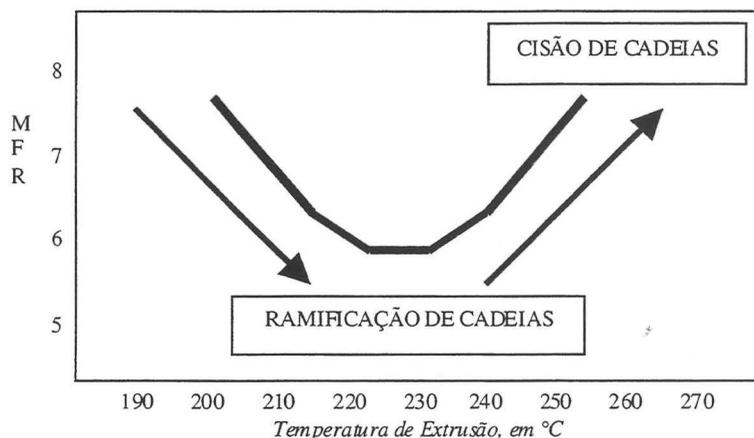


Figura 3: Relação entre temperatura de extrusão e variação de MFR
Fonte: Zweifel, 1998, p.13.

De acordo com Moss⁽¹⁶⁾, resinas de PEAD produzidas pelo processo Phillips (catalisador a base de cromo) sofrem preferencialmente reticulação durante o processamento enquanto que resinas de PEAD produzidas com o sistema catalítico Ziegler-Natta (catalisador a base de titânio) sofrem preferencialmente degradações por cisão de cadeias levando ao aumento da taxa de fluidez. Ainda conforme Moss⁽¹⁶⁾, a polidispersividade do sistema será alterada independentemente do tipo de PEAD, sendo que o aumento desta é mais pronunciado para PEAD produzido com catalisador Phillips que aquele produzido com Ziegler-Natta. Reações de reticulação e fragmentação competem durante o processamento e a degradação termooxidativa ou termomecânica oxidativa pode levar ao aumento ou decréscimo da massa molar. As reações envolvendo os grupos vinílicos são as responsáveis pelo aumento da massa molar do polímero, sendo este aumento influenciado pelo teor de grupos vinilas ($RCH=CH_2$) iniciais. Os grupos trans-vinilidenos ($R_2C=CH_2$) e vinilidenos ($RCH=CHR$), por sua vez, não reagem com radicais livres do meio, muito provavelmente devido à efeitos estéricos.

Gächter e Muller ⁽¹⁷⁾ correlacionaram a relação entre o aumento do torque em reômetro com um maior teor de grupos vinílicos iniciais presentes no polímero.

Witt e Hogan ⁽¹⁸⁾ relatam que o PEAD aumenta sua viscosidade quando é submetido à extrusão ou moldagens por injeção. A adição de estabilizantes ou antioxidantes não conseguem impedir a mudança da viscosidade do meio. Contudo, PEAD hidrogenado não reduz sua taxa de fluidez durante o tratamento térmico, indicando que os grupamentos vinílicos são os principais responsáveis pela degradação do material.

Chirinos-Padron et al. ⁽¹⁹⁾ avaliaram por DSC, TGA, FTIR e viscosimetria, polietilenos de alta densidade com diferentes teores de insaturações (grupos vinílicos, vinilidenos e trans-vinilidenos) e impurezas metálicas (resíduos catalíticos). Os resultados obtidos por estes autores mostraram que o grau de insaturação do PEAD é mais importante que as impurezas metálicas na degradação termooxidativa e fotooxidativa do PEAD no estado sólido, fundido ou em solução. Este resultado foi explicado em termos de reações de reticulação que são mais importantes para PEAD produzido pelo processo Philips que por Ziegler-Natta, em função do maior número de insaturações presentes no primeiro. Não foi observada correlação entre o teor de metal e a estabilidade das amostras.

3.5 Estabilização termooxidativa de polímeros ^(20, 21, 22, 23)

Uma das formas de evitar a degradação do material polimérico é modificar a estrutura da cadeia polimérica no sentido de bloquear ou impedir as reações oxidativas. Porém, estas modificações na cadeia podem acarretar alterações nas

propriedades do material, o que é indesejável. Desta forma, o uso de aditivos estabilizantes é o método normalmente utilizado pelas indústrias. Vários tipos de estabilizantes são continuamente desenvolvidos para a proteção dos polímeros frente a degradação, sendo que os aditivos antioxidantes correspondem à classe de produtos de maior importância e uso industrial.

Os antioxidantes atuam inibindo as reações oxidativas durante os processos de degradação, independentemente de qual forma ou mecanismo deu início a esta degradação. Reagem diretamente com radicais livres formados no processo ou com subprodutos oriundos da degradação impedindo a propagação das reações. São adicionados ao polímero, usualmente, em pequenas quantidades antes do processamento e a sua estrutura química influenciará na sua ação/reação no ciclo oxidativo.

Os antioxidantes fornecem proteção ao polímero durante o processamento, fabricação e uso do produto final. Sua capacidade de difundir no sistema bem como de solubilizar-se na matriz polimérica são fatores importantes que influenciam na sua eficiência. Baixa volatilidade e elevada resistência à extração também contribuem para aumentar a eficiência do antioxidante.

3.5.1 ANTIOXIDANTES DOADORES DE HIDROGÊNIO ^(24, 25, 26, 27)

Um dos passos determinantes na oxidação do polímero é a reação do hidrogênio da cadeia polimérica com o radical peroxílico gerando um hidroperóxido relativamente estável. Se, no entanto, for fornecida ao sistema moléculas capazes de oferecer hidrogênios mais facilmente que a cadeia polimérica, o radical peroxílico

irá reagir preferencialmente com estas moléculas até que as mesmas sejam consumidas.

As moléculas dos doadores de hidrogênio são caracterizadas por gerarem radicais que não atacam o hidrogênio da cadeia polimérica, conforme pode ser observado pelas constantes de reação na Figura 4.

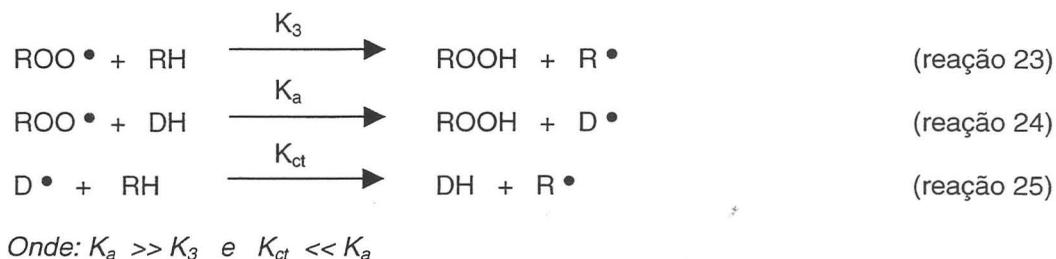


Figura 4: Constantes de reação envolvendo doadores de hidrogênio (DH).
Fonte: Zweifel, 1998, p. 42.

Existem dois grupos principais de antioxidantes doadores de hidrogênio: as aminas secundárias aromáticas e os fenóis estericamente impedidos.

As aminas aromáticas secundárias e diaminas tem sido usadas como antioxidantes há vários anos. O mecanismo genérico da ação das aminas aromáticas é mostrado na Figura 5 e foi discutido detalhadamente por Pospisil⁽²⁸⁾.

A saída do hidrogênio leva a formação de radicais centrados no nitrogênio que podem converter-se para formas mesoméricas de radicais centrados no carbono. Posteriormente, durante a reação, estes radicais reagem com outros radicais do meio formando compostos do tipo nitróxidos e monoimidaz benzoquinonas.



Figura 5: Reação genérica envolvendo aminas aromáticas.
Fonte: Zweifel, 1998, p. 47.

Em função das amins aromáticas secundárias acarretarem alteração de cor no produto final ⁽⁶⁾, o uso destes compostos ficou restrito a materiais pigmentados, normalmente contendo negro-de-fumo.

Os antioxidantes fenólicos são os doadores de hidrogênio mais conhecidos e usados atualmente. Na natureza, a ação antioxidante do α - δ -tocoferol (vitamina E), que atua como doador de hidrogênio, é conhecida desde muito tempo. A reação genérica entre o fenol e a espécie radicalar do meio é mostrada na Figura 6.

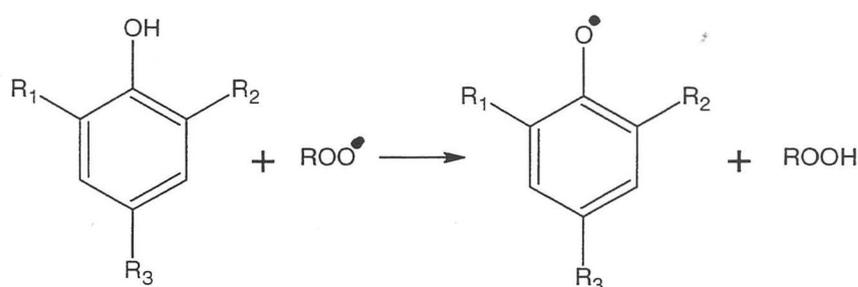


Figura 6: Reação genérica entre fenóis e radicais livres.
Fonte: Zweifel, 1998, p. 44.

A estabilidade do radical fenoxílico formado depende do impedimento estérico causado pelos substituintes das posições 2 e 6 (R₁ e R₂) do anel aromático fenólico. De acordo com Zweifel ⁽⁶⁾, a eficiência do antioxidante fenólico usado para proteção de artigos poliméricos em temperaturas entre 120 a 150°C decresce na seguinte ordem de substituição do anel:



A Figura 7 mostra o mecanismo geral da ação de um antioxidante fenólico típico com substituintes terc-butilas nas posições 2 e 6 e um grupo propionato na posição 4.

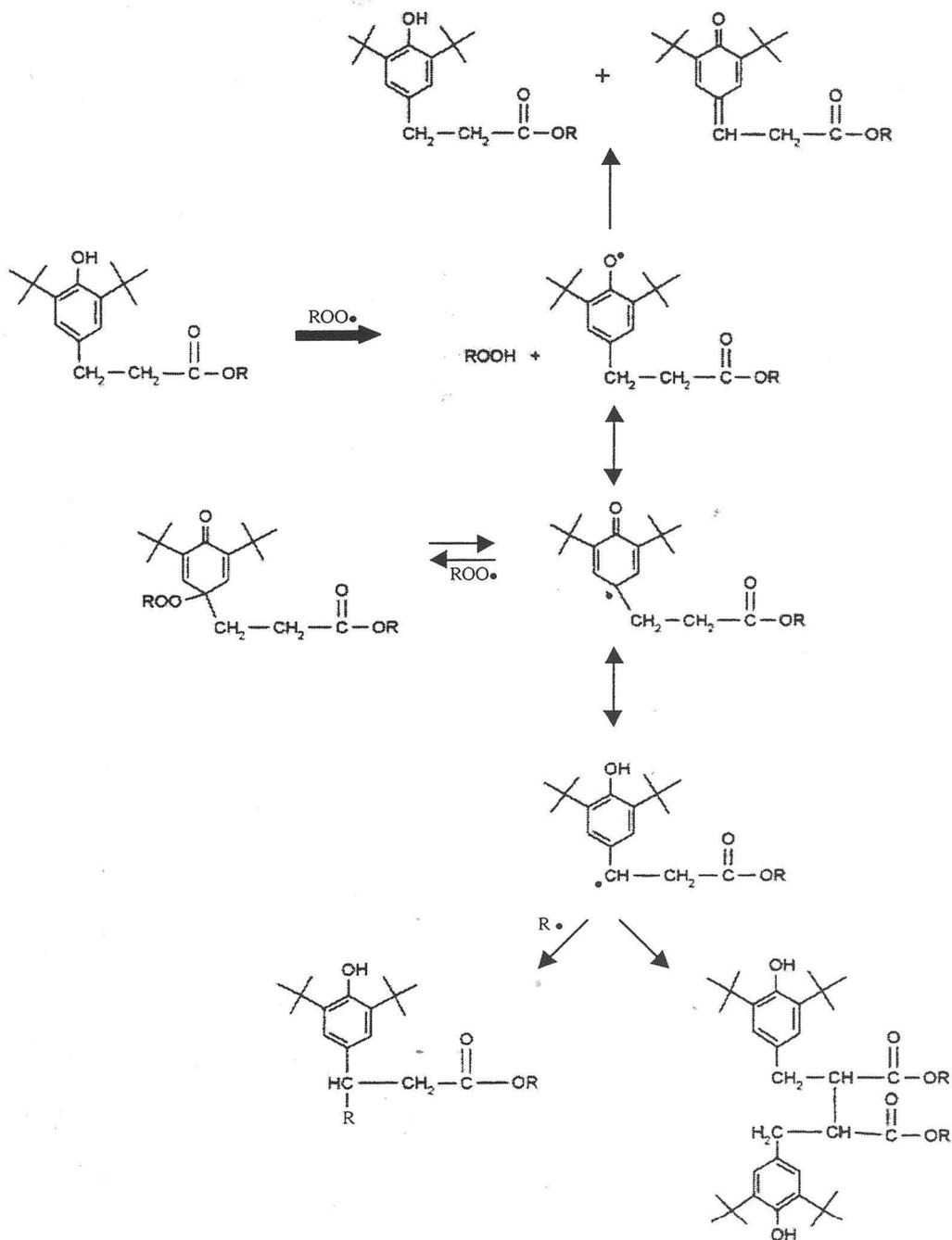


Figura 7: Reações envolvendo fenóis com átomos de hidrogênio na posição vicinal ao grupo fenil.
 Fonte: Zweifel, 1998, p. 12.

Se o radical fenoxílico formado a partir da molécula do antioxidante contiver pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono vicinal ao grupo fenil na posição 4, podem ocorrer rearranjos moleculares gerando novas estruturas reativas frente a radicais livres do tipo alquílico, alcoílico e peroxílico.

Pospisil ⁽²⁹⁾, no entanto, mostra que estas novas estruturas supracitadas atuam complementando o efeito do fenol na ação antioxidante e diferem na reatividade frente aos radicais. Elas agem como retardantes das reações oxidativas e sua ação depende da temperatura do sistema.

Klemchuk e Horng ⁽³⁰⁾ mostram que os produtos da reação dos antioxidantes fenólicos com radicais livres durante a degradação do polímero são os responsáveis pela alteração de cor do sistema e a estrutura química do fenol utilizado é a maior responsável pela alteração da cor. A escolha de um antioxidante apropriado minimiza a geração de cor.

3.5.1.1 Antioxidante Primário Irganox[®] 1010

O estabilizante propionato de pentaeritritiltetrakis-3-(3,5-ditercbutil-4-hidroxifenila) comercializado pela Ciba ⁽³¹⁾ com o nome de Irganox[®] 1010 é um sólido branco, inodoro, de baixa volatilidade, elevada resistência à extração e estável à luz. Apresenta ponto de fusão que varia entre 110 a 115°C conforme sua forma cristalina e é utilizado em teores que normalmente variam entre 0,02 a 1,0 % (m/m) do polímero.

O Irganox 1010 é empregado para proteger materiais poliméricos frente a degradação termooxidativa, principalmente a longo termo. Quando utilizado em combinação com outros estabilizantes, principalmente um antioxidante secundário, há elevado efeito sinérgico.

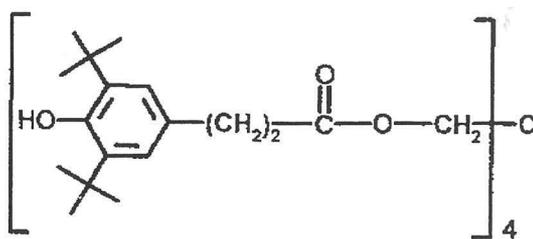


Figura 8: Estrutura química do antioxidante Irganox 1010.
 Fonte: Voigt; Todesco, 2002, 401.

A presença do grupo terc-butila nas posições 2 e 6 do anel aromático fenólico, conforme estrutura mostrada na Figura 8, é a principal característica deste composto pois tais grupos volumosos conferem à molécula o impedimento estérico e a estabilidade eletrônica necessários para estabilizar o radical fenoxílico formado. A presença do átomo de hidrogênio ligado ao carbono α ao grupo fenil possibilita rearranjos moleculares que podem gerar novas estruturas que são também reativas frente à radicais livres.

3.5.2 DECOMPOSITORES DE HIDROPERÓXIDOS

Os decompositores de hidroperóxidos são compostos químicos capazes de reagir com os hidroperóxidos do meio formando produtos não reativos e estáveis termicamente. Na reação, o hidroperóxido é reduzido ao álcool correspondente, enquanto que o decompositor de hidroperóxido é estequiometricamente oxidado.

Compostos orgânicos a base de fósforo trivalente como fosfitos e fosfonitos, a base de enxofre como sulfitos e sais metálicos de dialquilditiocarbonatos e ditiofosfatos são os decompositores de hidroperóxidos mais utilizados. Normalmente,

estes compostos são utilizados juntamente com doadores de hidrogênio, pois geralmente há um expressivo efeito sinérgico entre estes.

Os antioxidantes fosfitos e fosfonitos são utilizados basicamente como estabilizantes durante o processamento do polímero. São oxidados estequiometricamente a fosfatos pela reação com os hidroperóxidos do meio e, desta forma, praticamente não atuam durante a vida útil de produtos acabados. Schwethick ⁽³²⁾ mostrou que os radicais ROO• e RO• também reagem com compostos a base de fósforo trivalente e são reduzidos (Figura 9).

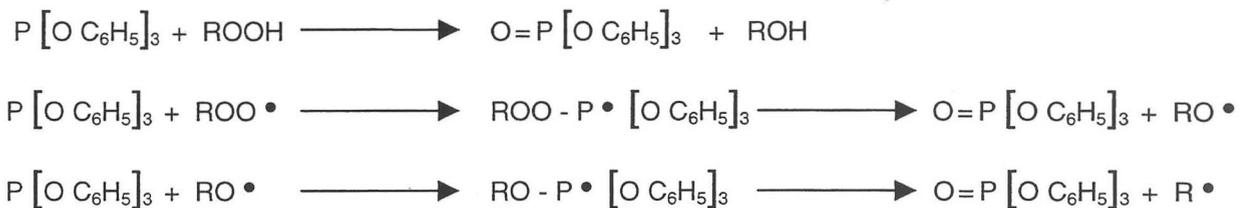


Figura 9: Reações envolvendo decompositores de hidroperóxidos.
 Fonte: Zweifel, 1998, p. 55.

Os fosfitos e fosfonitos são geralmente sensíveis à hidrólise e levam à formação de espécies ácidas que podem acarretar corrosividade aos equipamentos metálicos durante o processamento. Em função disto, é preferível usar fosfitos contendo grupos aromáticos em vez de grupos alquilas uma vez que os primeiros são mais estáveis à hidrólise.

Ésteres do ácido 3,3-tiodipropiônico são os principais compostos utilizados como antioxidantes tiosinérgicos. Durante sua ação, várias espécies são formadas as quais também contribuem para a decomposição dos hidroperóxidos.

De acordo com Drake et al. ⁽³³⁾, os antioxidantes tiosinérgicos, usados juntamente com misturas de fenóis e fosfitos, contribuem para aumentar a estabilidade do polímero durante sua vida útil e não tem contribuição durante o processamento.

3.5.2.1 Antioxidante Secundário Irgafos[®] 168

O estabilizante tri-(2,4-di-tercbutilfenil)-fosfito comercializado pela Ciba ⁽³⁴⁾ com o nome de Irgafos 168 é um sólido branco, de baixa volatilidade e de elevada resistência à hidrólise. Apresenta ponto de fusão entre 183 a 186°C e é utilizado em teores que normalmente variam entre 0,05 a 0,2 % do polímero.

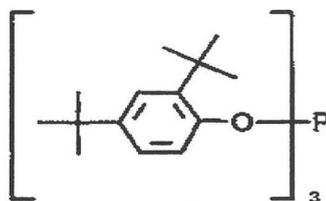


Figura 10: Estrutura química do antioxidante Irgafos 168.
Fonte: Voigt; Todesco, 2002, 401.

A principal característica da estrutura química do Irgafos 168 (Figura 10) é a presença de um átomo de fósforo trivalente capaz de reagir com hidroperóxidos formando fosfato e o respectivo álcool. É empregado para proteger materiais poliméricos frente à degradação termooxidativa durante o processamento. Quando utilizado em combinação com outros estabilizantes, em especial antioxidantes primários, há elevado efeito sinérgico.

O Irgafos 168 não tem ação durante o tempo de vida útil do polímero, pois é convertido a fosfato em um curto período de tempo, principalmente se a temperatura do meio for elevada (superior à ambiente).

3.5.3 DESTRUIDORES DE RADICAIS

A eliminação dos radicais alquílicos do meio logo após sua formação interromperia de imediato a reação de autooxidação e reduziria os efeitos da degradação. Porém, como a reação dos radicais $R\cdot$ com o oxigênio é rápida, torna-se difícil para qualquer composto competir com o oxigênio.

Aminas estericamente impedidas (HAS) ⁽⁵⁰⁾ são poderosos destruidores de radicais alquílicos, mas não atuam sobre hidroperóxidos. Sedlar et al. ⁽³⁵⁾ estudaram a reatividade de HAS frente a hidroperóxidos na temperatura ambiente e verificaram que eles não influenciam significativamente na decomposição destes. Em função da grande eficiência destes compostos na estabilização dos materiais frente à fotooxidação, as aminas estericamente impedidas são também chamadas de HALS.

O mecanismo de ação dos HALS é usualmente explicado com base na reação de radicais alquílicos com radicais nitroxílicos ⁽⁵¹⁾. A reação de formação do radical nitroxílico é mostrada na Figura 11.

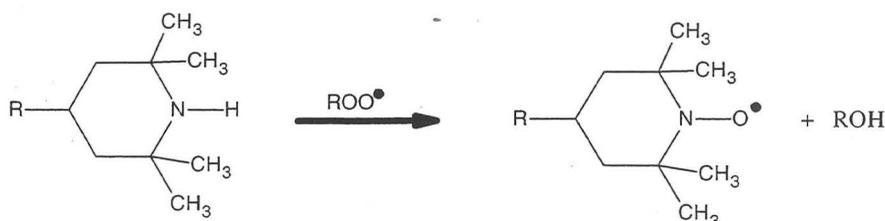


Figura 11: Formação do radical nitroxílico.
Fonte: Zweifel, 2001, p. 16.

Bowry e Ingold ⁽³⁶⁾ mostraram que fatores estéricos influenciam fortemente na reatividade dos radicais nitroxílicos com os radicais livres. Um maior impedimento estérico aumenta a reatividade do radical nitroxílico.

Denisov ⁽³⁷⁾ propõe que o mecanismo envolvendo HALS é cíclico e a efetividade destes compostos está baseada na regeneração do radical nitroxílico que é gerado como um intermediário de reação. Uma única molécula do intermediário nitroxílico é capaz de terminar muitas reações de oxidação.

Chakroborty e Scott ⁽³⁸⁾ estudaram reações envolvendo aminas hidroxiladas e propuseram mecanismos para sua ação como estabilizantes de polímeros. De acordo com os autores, há formação de espécies intermediárias nitrogenadas, todas altamente efetivas na estabilização durante o processamento, que reagem com radicais alquílicos e radicais peroxílicos. A ação das aminas ocorre por um mecanismo catalítico (processo de oxidação-redução) em que a principal diferença entre a estabilização durante o processamento e na fotooxidação é que o composto/intermediário que atua na fotooxidação deve ser estável à luz.

Yachigo et al. ⁽³⁹⁾ apud Zwiefel ⁽⁶⁾ mostraram que fenóis modificados com acrilóis são eficientes destruidores de radicais alquílicos e são muito eficientes na estabilização de copolímeros estirênicos durante o processamento.

Hinsken ⁽⁴³⁾ mostra que derivados de benzofuranonas podem agir como eficientes estabilizantes de materiais poliméricos principalmente em PP, PEAD, ABS e copolímeros PP/PE durante o processamento. Porém, quando junto com estabilizantes do tipo fenóis ou absorvedores UV, há um aumento da estabilidade frente à degradação térmica e fotooxidativa.

O derivado de benzofuranona de maior destaque como antioxidante para polímeros é a lactona 5,5-di(1,1-dimetiletil)-3-hidroxi-2(3H)-benzofuranona (Irganox[®] HP-136), aditivo estudado neste trabalho.

3.5.3.1 Lactona HP-136

A ação antioxidante de um composto frente a radicais livres, no sentido de interromper a autoxidação da cadeia polimérica, é definida não somente pela sua capacidade/facilidade de doar átomos de hidrogênio ao radical, mas também pela sua estabilidade reativa frente ao oxigênio presente no meio. Assim, muitas moléculas doam facilmente hidrogênio ao sistema, mas não são considerados antioxidantes pois o radical formado, após doação do hidrogênio, reage com o oxigênio do meio e gera um radical peroxílico, que continua propagando a oxidação.

A lactona HP-136 é um excelente doador de hidrogênio e sua estrutura impede a reação posterior do radical derivado do HP-136 com o oxigênio. A estrutura química da lactona HP-136 é mostrada na Figura 12.

Scaiano ⁽⁴⁴⁾, mostra que o radical centrado no carbono formado a partir do HP-136 após doação do hidrogênio é cerca de 10^4 vezes menos reativo que típicos radicais centrados no carbono formados a partir de outros compostos. Uma reação reversível com o oxigênio é proposta de maneira análoga ao radical trifenilmetílico, sendo que a constante de reação da lactona HP-136 com o oxigênio é cerca de 10^3 vezes menor que a do trifenilmetílico. Pela análise da estrutura molecular do HP-136 por raios-X, foi observado que a estrutura da lactona força uma coplanaridade do anel aromático ligado a ela favorecendo a deslocalização do elétron desemparelhado no anel da lactona (efeito ressonante).

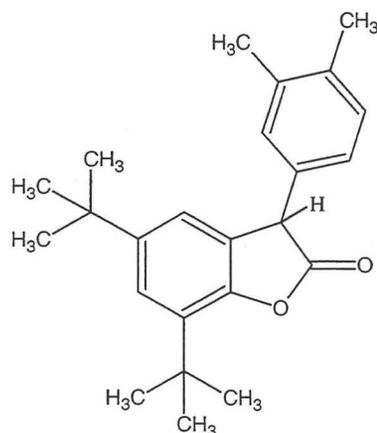


Figura 12: Estrutura química da lactona HP-136.
Fonte: Scaiano, 2000, p. 899.

Scaiano ⁽⁴⁴⁾ sugere então que a efetividade da lactona como antioxidante é devido, principalmente, à conformação molecular e a efeitos eletrônicos.

A reação genérica da lactona com radicais livres e a subsequente reação com o oxigênio é mostrada na Figura 13.

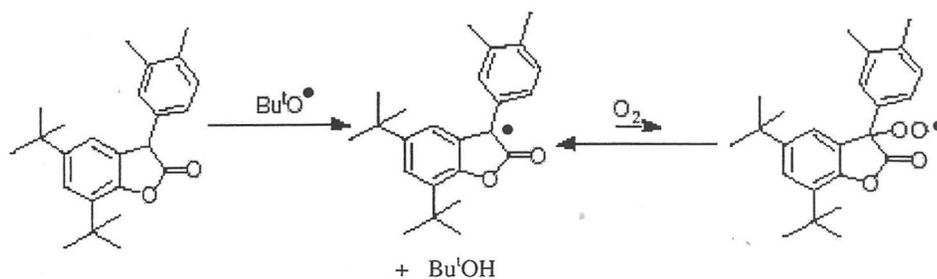


Figura 13: Reações envolvendo a lactona HP-136.
Fonte: Scaiano, 2000, p. 899 – 900.

Bejan, Font-Sanchis e Scaiano ⁽⁴⁵⁾ estudaram a reatividade, frente ao oxigênio, de radicais livres centrados no carbono com estrutura química semelhante a molécula do HP-136. Foram propostos cinco parâmetros que influenciam a reatividade do radical centrado no carbono frente ao oxigênio:

- a) estabilidade por ressonância do anel benzílico;
- b) deslocalização do spin desemparelhado do oxigênio, ou seja, o caráter do radical centrado no oxigênio;

- c) efeitos estereoeletrônicos favoráveis, isto é, a forçada planaridade molecular causada pelo anel de 5 membros da lactona;
- d) efeito elétron aceptor do radical C diminui a reatividade;
- e) efeito estérico dificulta o ataque do oxigênio ao radical.

Não foram definidos, no entanto, quais fatores teriam maior influência no comportamento da molécula, ou mesmo, se há uma combinação destes.

A lactona HP-136 é um eficiente antioxidante com características de um doador de hidrogênio capaz de reagir com radicais alquílicos, peroxílicos e alcoxílicos.

Como no processamento há quantidade reduzida de oxigênio, a concentração de radicais $R \bullet$ é muito maior que a de $ROO \bullet$, o que favorece a ação da lactona ^(24, 46) e a torna um excelente antioxidante durante o processamento.

Mar'in, Greci e Dubs ⁽⁴⁶⁾ mostraram que a lactona HP-136, que é uma mistura de 90 % de 5,7-ditercbutil-3(3,4-dimetilfenil)-3H-benzofenona-2 e 10 % de 5,7-ditercbutil-3(2,3-dimetilfenil)-3H-benzofenona-2, é um eficiente antioxidante para polipropileno nas temperaturas de 180 e 200°C. Fosfitos, sulfitos e fenóis aumentam a eficiência da lactona durante a oxidação do polímero. É possível reduzir a quantidade de fenóis e fosfitos pelo uso da lactona sem decréscimo da estabilidade termooxidativa do polipropileno. De acordo com o estudo, a combinação da lactona com decompositores de hidroperóxidos ou com fenóis acarreta um significativo efeito sinérgico na estabilização do material. É proposto que a lactona regenera o antioxidante fenólico a partir do correspondente radical fenoxílico formado. Como os resultados obtidos mostram uma melhor performance da lactona HP-136 em relação ao Irganox 1010 e ao TTP (2,4,6-tritercbutilfenol), é proposto que a energia de

ligação C-H da lactona é 1 a 2 kcal/mol menor que a dos dois antioxidantes citados, que é de 81 kcal/mol.

Mar'in, Greci e Dubs ⁽⁴⁷⁾ também estudaram a solubilidade do HP -136 no polipropileno em temperaturas entre 50 e 100°C. A lactona é caracterizada por apresentar boa solubilidade e pequena migração no polímero, o que favorece seu uso como antioxidante. Não foram encontrados, no entanto, trabalhos referentes à solubilidade e difusão do HP-136 em PEAD.

Voigt e Todesco ⁽⁴⁸⁾, mostram efeitos sinérgicos entre sistemas binários fenol-fosfito e ternários lactona-fenol-fosfito. As avaliações no PP em temperaturas de até 340°C mostram que a lactona fornece bons resultados. A variação de MFR em PEAD após sucessivas etapas de processamento nas temperaturas de 220 e 280°C mostram que sistemas ternários contendo lactona-fenol-fosfito apresentam melhor performance que o sistema binário tradicional 1:2 de fenol:fosfito.

3.6 Planejamento Estatístico Modelagem de Misturas ^(49, 54)

O estudo de aditivos na estabilização de materiais poliméricos através de métodos clássicos, em que cada fator (variável) é avaliado de uma vez, pode levar muitas vezes a convergências duvidosas e a conclusões errôneas sobre a real atividade ou eficiência deste no processo. Isto ocorre porque muitos aditivos, principalmente os antioxidantes, quando em conjunto com outros na estabilização de poliolefinas, apresentam efeitos sinérgicos ou antagônicos. Assim, a utilização de

modelos multidimensionais torna-se fundamental para a obtenção de resultados coerentes e confiáveis na avaliação dos antioxidantes.

A Modelagem de Misturas é um caso especial entre os diversos métodos de planejamento experimental em que os componentes do sistema não são independentes e estão relacionados através da seguinte equação:

$$y = \sum_{i=1}^n x_i$$

Onde n é o número total de componentes da mistura e x_i a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde à fração unitária (=1).

Para otimizar as propriedades de uma mistura alterando a sua formulação, as novas proporções dos componentes têm que continuar obedecendo a equação anterior. Em termos gerais, as etapas de avaliação dos componentes de uma mistura são idênticas às empregadas para sistemas com variáveis independentes. Postula-se um ou mais modelos matemáticos para descrever as propriedades de interesse em função da composição da mistura, define-se um planejamento experimental especificando as composições das misturas a serem estudadas, faz-se o ajuste, com o mínimo de erro, do modelo postulado aos dados obtidos experimentalmente e determina-se os parâmetros matemáticos que irão descrever as respostas da propriedade em função da composição da mistura. A forma escolhida para o modelo determina quais são as composições mais adequadas, do ponto de vista estatístico, para a obtenção da estimativa dos seus parâmetros.

No caso da mistura de dois componentes, a equação se reduz a $x_1 + x_2 = 1$ e é representada geometricamente pela equação de reta $x_2 = 1 - x_1$. Todas as misturas dos dois componentes correspondem a pontos localizados sobre esta reta, ou seja, o espaço experimental é unidimensional. Para sistemas de três componentes, a equação torna-se $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ e corresponde geometricamente a um triângulo

equilátero. As diferentes composições da mistura são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto que os pontos internos às misturas dos três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura, pode ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo ou por curvas de nível.

O modelo mais simples na Modelagem de Misturas é o linear, que não prevê interações entre os componentes e pode ser determinado somente pela avaliação dos componentes puros. Para este modelo, a resposta para uma dada composição qualquer é dada pela média ponderada das respostas observadas para os componentes puros, tendo como peso as respectivas proporções. Para um sistema de n componentes, o modelo linear define-se pela seguinte equação:

$$y = \sum_{i=1}^n b_i x_i$$

Onde y representa o valor experimental de uma propriedade de interesse, b os parâmetros do modelo, x o valor de cada componente no nível codificado e i um número inteiro.

Caso o modelo linear não se mostre adequado ou suspeita-se que há interações entre os componentes (efeitos sinérgicos ou antagônicos), um modelo quadrático deverá ser utilizado.

O modelo quadrático, pode ser obtido a partir do modelo linear (componentes puros) acrescentando os pontos referentes às misturas binárias dos componentes, normalmente misturas com 50 % de cada componente. Para misturas de três componentes, é possível determinar todos os coeficientes do modelo sem realizar nenhuma avaliação experimental que envolva misturas ternárias. A resposta do modelo quadrático é a soma das contribuições lineares devido aos componentes

puros com as contribuições das misturas binárias. Para um sistema de n componentes, o modelo quadrático define-se pela seguinte equação:

$$y = \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i < j}^{n,n} b_{ij} x_i x_j$$

Para misturas ternárias onde o modelo quadrático se mostre insuficiente para explicar o comportamento da mistura, isto é, há interações entre os três componentes, o modelo cúbico deve ser utilizado. A equação que descreve o modelo cúbico completo para misturas de n componentes é dada pela equação:

$$y = \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i < j}^{n,n} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k}^{n,n,n} b_{ijk} x_i x_j x_k$$

Resolvendo matematicamente a equação acima, obtém-se dez termos e, portanto, seria necessário realizar, no mínimo, dez ensaios diferentes para determinar os valores de todas as variáveis (coeficientes) do modelo o que, para muitos casos, é exagerado. Assim, normalmente emprega-se uma equação contendo apenas um termo cúbico que irá requerer somente um ensaio adicional ao modelo quadrático. Este modelo simplificado é denominado de modelo cúbico especial.

O planejamento experimental normalmente empregado para determinar os valores dos coeficientes do modelo cúbico especial é o simplex centróide que é obtido acrescentando ao planejamento simplex em rede um ponto central, representado pela mistura ternária de partes iguais (1/3; 1/3; 1/3). A precisão dos modelos pode ser melhorada fazendo-se repetições dos ensaios em cada ponto e, neste caso, utilizar as médias das respostas obtidas.

Uma análise de variância (ANOVA) possibilita isolar e estimar as variâncias que contribuem para a variação total do experimento. Quando se deseja saber o

efeito de diversos fatores sobre uma variável de resposta, faz-se a comparação de variância de cada fator em estudo com a variância relativa ao resíduo ou erro inerente à medida. Testes de hipóteses ou significância são utilizados pela ANOVA para aceitar ou rejeitar as hipóteses formuladas sobre os parâmetros populacionais que são baseados em resultados amostrais. Neste trabalho utilizou-se a distribuição F de Snedecor (teste F) para avaliar os modelos gerados a partir dos dados experimentais. O teste F consiste na comparação do F calculado com o F tabelado, para o nível de significância escolhido. O F calculado é o quociente entre a variância dos termos do modelo e a variância relativa ao resíduo. Quanto maior o F calculado em relação ao F tabelado, mais significativo é o modelo e mais adequado será para explicar o comportamento populacional. Neste caso, os erros serão mínimos quando os resultados preditos pelo modelo empírico forem confrontados com os resultados experimentais.

4 PARTE EXPERIMENTAL

As avaliações foram realizadas em amostras de PEAD produzidas na Ipiranga Petroquímica S.A. pelo processo suspensão com catalisador Ziegler-Natta. Os antioxidantes Irganox1010 (AO1), Irgafos168 (AO2) e Irganox HP-136 (HP-136) foram adquiridos da Ciba - Geigy Corporation e o estearato de cálcio da Lestar Química S.A.

O PEAD utilizado apresenta taxa de fluidez (190°C/2,16 kg) de 0,25 g/10 min e densidade de 0,954 g/cm³. Valores típicos esperados para as propriedades mecânicas deste polímero são resistência ao impacto Izod a 23°C de 190 ± 10 J/m, módulo secante 2 % de 1040 ± 10 MPa, tensão no escoamento de 28 ± 1 MPa e alongamento no escoamento de 8,5 ± 0,2 %.

A incorporação dos aditivos à resina, conforme teor definido pelo modelo experimental, foi feita através de mistura física em misturador Mecanoplast ML-40 VAR por 2 min, seguido de fusão/extrusão em extrusora Reifenhäuser, modelo EH 160.1.45/200, rosca simples com 900 mm de comprimento, L/D = 20, equipada com calha de resfriamento com água e picotador PGS 150. Esta mesma extrusora foi utilizada para realizar as regranulações. Utilizou-se 60 rpm como velocidade de extrusão, o que acarretou um tempo de residência da resina na extrusora de aproximadamente 1 min. Todas as misturas bem como a extrusão das amostras foram feitas aleatoriamente.

Para cada nível experimental proposto, foram avaliadas as propriedades da resina antes e após cinco sucessivas regranulações, ou seja, verificou-se a estabilidade do sistema após submetê-lo à degradação termomecânica na presença

de quantidades limitadas de oxigênio. Todas as regranulações foram realizadas utilizando como perfil de temperatura 180°C na zona de alimentação e 210°C nas demais zonas, temperaturas típicas empregadas no processamento de resinas com taxa de fluidez de 0,25 g/10 min.

4.1 Planejamento experimental

A definição de cada nível experimental foi feita seguindo um planejamento em Rede Simplex com ponto central denominado Simplex Centróide. A escolha deste planejamento deve-se a conhecida sinergia entre aditivos antioxidantes durante sua ação como estabilizante de poliolefinas. As respostas obtidas neste sistema permitem a avaliação das interações binárias e terciárias dos componentes.

O teor total dos aditivos antioxidantes adicionados à resina em todos os níveis experimentais foi de 0,03 % (m/m). Todas as misturas contêm 0,05 % (m/m) de estearato de cálcio utilizado como neutralizante de ácidos oriundos de resíduos catalíticos. A matriz experimental é mostrada na Tabela II.

Para facilitar a realização dos cálculos estatísticos, usou-se o programa DESIGN-EXPERT[®], versão 5, da empresa Stat-Ease Corporation.

Tabela II: Matriz experimental seguindo o planejamento centróide simplex com ponto central em triplicata.

Mistura	Teor adicionado de cada antioxidante, em % (m/m)			Composição do nível experimental, em % (m/m)			Variáveis codificadas		
	Irganox HP-136	AO1 (Irg.1010)	AO2 (Irg.168)	HP ▷100% HP136	M2 ▷ 66,6 % AO1 ▷ 33,3 % AO2	M3 ▷ 33,3 % AO1 ▷ 66,6 % AO2	HP	M2	M3
1	0,030	0	0	0,030	0	0	1	0	0
2	0	0,020	0,010	0	0,030	0	0	1	0
3	0	0,010	0,020	0	0	0,030	0	0	1
4	0,015	0,010	0,005	0,015	0,015	0	1/2	1/2	0
5	0,015	0,005	0,010	0,015	0	0,015	1/2	0	1/2
6	0	0,015	0,015	0	0,015	0,015	0	1/2	1/2
7	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	1/3	1/3	1/3
8	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	1/3	1/3	1/3
9	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	1/3	1/3	1/3

4.2 Metodologia de Ensaio

4.2.1 TAXA DE FLUIDEZ

A taxa de fluidez foi avaliada conforme método descrito na norma ASTM D 1238 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2002a) ⁽⁶⁰⁾. Aproximadamente 15 g de amostra de cada nível experimental das 1^a e 5^a granulações foram colocadas em plastômetro Göttfert, modelo MP-E, utilizando carga de 2,16 kg e temperatura de 190°C. A amostra permanece por 5 min dentro do plastômetro sem a aplicação da carga de maneira a fundir totalmente a resina. A seguir é aplicada a carga e o material extrudado é coletado durante 2 min e pesado.

A taxa de fluidez é calculada em gramas de resina extrudada, extrapolando-se para 10 min de extrusão. O valor da taxa de fluidez obtido para cada amostra corresponde a média aritmética de duas determinações, sendo que a diferença entre as duplicatas foi de no máximo 5 %.

4.2.2 ÍNDICE DE CARBONILA

O índice de carbonila foi determinado para cada formulação antes e após as regranulações a partir da razão entre a área total da região de absorção correspondente ao estiramento da ligação da carbonila ($1780 - 1680 \text{ cm}^{-1}$) e a área total da absorção do padrão interno entre $2032 - 1980 \text{ cm}^{-1}$ (bandas de referência). Foi utilizado o Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Nicolet Magna-IR 560, no modo transmitância, com resolução de 2 cm^{-1} em atmosfera de nitrogênio. Para a avaliação, foram preparados 3 filmes com espessura de aproximadamente 1 mm obtidos após prensagem da amostra entre folhas de alumínio, na temperatura de aproximadamente 130°C por cerca de 15 s. A diferença entre as medições de uma mesma amostra foi sempre inferior a 10 %.

4.2.3 TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA (OIT)

O tempo de indução oxidativa foi avaliado com base norma ASTM D 3895 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2002c) ⁽⁵⁶⁾. As análises

foram realizadas em calorímetro diferencial de varredura - DSC 190 com controlador TA 3100 utilizando como condições de análise uma rampa de aquecimento de 20°C/min até 180°C sob atmosfera de N₂, seguido de uma isotérmica a 180°C sob fluxo de 50 mL/min de O₂. A temperatura de 180°C utilizada para o ensaio foi determinada a partir de experimentos preliminares que indicaram ser esta a melhor temperatura para a obtenção de valores significativamente mensuráveis e com boa repetibilidade. As amostras avaliadas foram primeiramente moldadas por compressão à quente em uma placa de aproximadamente 1 mm, sendo que a temperatura do molde foi de aproximadamente 160°C para todas as amostras, para então retirar cerca de 0,15 g de amostra para o teste. O resultado de OIT obtido para cada amostra corresponde a média aritmética de duas determinações, sendo a diferença entre as duplicatas inferior a 10 %.

4.2.4 ÍNDICE DE AMARELECIMENTO

O índice de amarelecimento (YI) das amostras foi medido em colorímetro Colorquest (software Universal-Hunterlab), conforme a norma ASTM D 6290 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2002d) ⁽⁵⁷⁾. O YI mede o grau de amarelecimento baseado nos valores X, Y e Z, os quais simulam a coloração detectada pelo observador humano, sob iluminação da luz do dia, ou seja, é um índice calculado de dados espectrofotométricos que descreve a cor ou mudança de cor de branco ou natural para cor amarelecida.

Aproximadamente 250 g de amostra na forma de grânulos, após condicionamento a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa do ar por no mínimo 3 h, é colocada em um copo de medição de quartzo e levado ao equipamento para leitura. A luz proveniente de uma lâmpada instalada no interior do equipamento incide em um ângulo de 45° sobre a amostra que a reflete dentro de uma rede de difração iluminando um semicondutor, onde os sinais são amplificados e processados por um conversor analógico para o cálculo do índice de amarelecimento. O valor de YI obtido consiste na média aritmética de 3 determinações, sendo que cada uma destas determinações foi realizada com uma nova porção de 250 g da amostra. A diferença entre as determinações para cada amostra foi sempre inferior a 10 %.

4.2.5 RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD

A resistência ao impacto Izod foi medida conforme norma ASTM D 256 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2002b) ⁽⁵⁸⁾ e consiste na medida da energia cinética necessária para iniciar a fratura e continuá-la até que ocorra a ruptura do corpo-de-prova. O teste foi realizado em equipamento de pêndulo Zwik sob condições climatizadas ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa do ar). Os corpos-de-prova (Figura 14) foram obtidos por moldagem por compressão a 150°C por 5 min, sob pressão de 5 t, seguido de resfriamento com taxa constante de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, sob pressão de 10 t. Os mesmos foram entalhados para prevenir sua deformação sob o efeito do impacto. Foram avaliados 7 corpos-de-prova de cada amostra, sendo que o resultado obtido consiste na média aritmética de 5

determinações, uma vez que os valores dos extremos (maior e menor valor) foram desconsiderados. A diferença entre dos valores obtidos para os corpos-de-prova de cada amostra foi de no máximo 6 %.

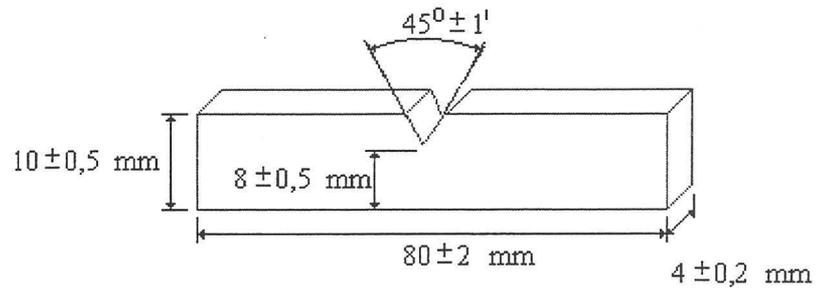


Figura 14: Corpo-de-prova para o ensaio de resistência ao impacto Izod.

4.2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS EM ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados conforme a norma ASTM D 638 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2002e) ⁽⁵⁵⁾ utilizando a máquina universal de ensaios Instron, modelo 4204. Os corpos-de-prova foram obtidos por moldagem por compressão com tamanhos padronizados tipo IV, conforme a norma. A velocidade de ensaio foi constante de 50 mm/min e o mesmo foi realizado em condições climatizadas ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa do ar). Com a obtenção das curvas de tensão-deformação foi possível determinar a tensão na escoamento e o alongamento no escoamento. Para cada amostra foram ensaiados 7 corpos-de-prova, sendo que o resultado obtido consiste na média aritmética de 5 determinações, uma vez que os valores dos extremos (maior e menor valor) foram desconsiderados. A diferença entre os valores obtidos para os corpos-de-prova de cada amostra foi de no máximo 1 % e 8 % para,

respectivamente, as propriedades de tensão no escoamento e alongamento no escoamento.

4.2.7 MÓDULO SECANTE 2 %

O módulo de elasticidade secante a 2 % foi determinado conforme a norma ASTM D 790 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2002f) ⁽⁵⁹⁾, procedimento B, utilizando a máquina universal de ensaios marca Instron modelo 4204 com software Instron *Series IX*. Os corpos-de-prova, obtidos de placas prensadas das amostras, foram submetidos a um esforço de flexão com carga de 1 kN e velocidade de deslocamento de 12,7 mm/min. Foi utilizado um dispositivo de aplicação da carga de 3 pontos: 2 apoios e 1 ponto central de aplicação de força (Figura 15). Para cada amostra foram ensaiados 7 corpos-de-prova, sendo que o resultado obtido consiste na média aritmética de 5 determinações, uma vez que os valores dos extremos (maior e menor valor) foram desconsiderados. A diferença entre os valores obtidos para os corpos-de-prova de uma mesma amostra foi de no máximo 2 %.

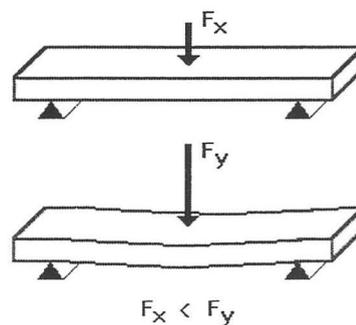


Figura 15: Esquema de aplicação da força no ensaio de flexão.

O módulo de elasticidade secante 2 % é a razão entre a tensão e a deformação correspondente a 2 % (Figura 16) e é calculado pela seguinte equação:

$$\text{Módulo de elasticidade secante a 2 \%} = \frac{L^3 m}{4 b e^3}$$

Onde:

L = Distância entre os apoios

e = Espessura do corpo-de-prova

b = Largura do corpo-de-prova

m = Inclinação da reta secante da curva tensão-deformação desde a origem até 2 % de deformação

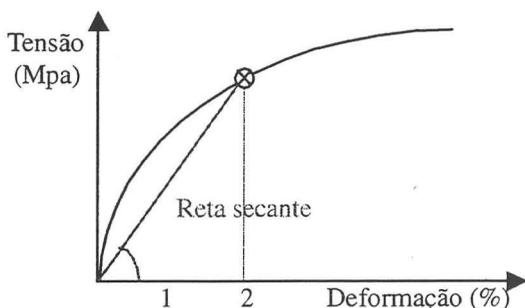


Figura 16: Gráfico tensão-deformação.

4.2.8 CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

Utilizou-se um cromatógrafo de alta temperatura Waters, modelo 150 C, equipado com refratômetro diferencial ótico Waters 410, com bomba de fluxo constante e sistema de injeção de amostras automático. Foi usado um conjunto com quatro colunas de separação do tipo Shodex Styragel mista tipo GPC AT-806 M/S e uma pré-coluna Shodex do tipo GPC - AT. O solvente utilizado nas análises foi o

1,2,4-triclorobenzeno (TCB) que foi primeiramente purificado, depois aditivado com 0,05 % de antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) e, posteriormente, filtrado. Na análise foi utilizado fluxo de 1 mL TCB/min e temperatura das colunas e detector de 140°C.

Para a avaliação das massas molares e polidispersão utilizou-se uma curva de calibração universal obtida a partir de padrões de poliestireno monodispersos. Foram utilizadas as seguintes constantes de Mark Houwink: $K = 0,000395$ e $\alpha = 0,726$.

As amostras, uma representativa de cada mistura proposta pelo modelo experimental, dissolvidas a 0,1 % em TCB, foram colocadas em estufa a 170°C por 30 min de maneira a garantir a completa solubilização.

4.2.9 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Utilizou-se um calorímetro diferencial modelo 2920 TA Instruments, com acessório de resfriamento controlado. As amostras, pesando aproximadamente 5 mg, foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio, a 10°C/min até 190°C e mantidas por 5 min nesta temperatura. Em seguida, foram resfriadas a uma taxa de 10°C/min até 25°C e a seguir, novamente, aquecidas à taxa de 10°C/min até 190°C, sendo considerada, sempre, a segunda varredura para a obtenção dos valores de calor e temperatura de fusão. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras e o percentual de cristalinidade (X_c) foi calculado relacionando-se as entalpias por unidade de massa da amostra e de um padrão de polietileno 100 %

cristalino conforme a equação $X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) \times 100$, onde ΔH_f é o calor de fusão e ΔH_f° é o calor de fusão do padrão de polietileno 100 % cristalino, geralmente aceito como aproximadamente 290 J/g ⁽⁶¹⁾.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Taxa de fluidez

Na Tabela III podem ser visualizados os resultados obtidos para a taxa de fluidez das amostras em cada nível experimental avaliadas antes e após cinco regranulações. A última coluna da tabela apresenta a variação percentual da propriedade. Esta variação percentual será utilizada para a construção do modelo experimental.

Tabela III: Taxa de fluidez das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas da taxa de fluidez		
				Inicial	Após 5 regranulações	Variação percentual
	HP	M2	M3	g/10min		%
1	1	0	0	0,26	0,20	- 23
2	0	1	0	0,25	0,17	- 32
3	0	0	1	0,27	0,22	- 19
4	1/2	1/2	0	0,25	0,19	- 24
5	1/2	0	1/2	0,26	0,23	- 12
6	0	1/2	1/2	0,24	0,19	- 21
7	1/3	1/3	1/3	0,25	0,21	- 16
8	1/3	1/3	1/3	0,24	0,20	- 17
9	1/3	1/3	1/3	0,24	0,21	- 13

Os resultados mostram que em todos os níveis experimentais avaliados sempre há redução da taxa de fluidez do sistema indicando aumento de massa molar do polímero. Embora os polímeros produzidos pelo sistema catalítico Ziegler-Natta tendam, durante o processamento, a degradar-se por cisão de cadeias, conforme menciona Moss ⁽¹⁶⁾, observa-se que neste caso há evidências que o

aumento das ramificações ou que os processos de reticulação foram dominantes, possivelmente em função da temperatura de extrusão empregada (210°C). Segundo Zweifel ⁽¹⁴⁾, o processamento nesta temperatura favorece a degradação por aumento de ramificações ou reticulação. Dontula ⁽¹⁵⁾ também conclui que as condições de processamento definem o tipo de degradação sofrida pelo polímero. A massa molar da resina também deve ser considerada, pois quanto maior a massa molar maior a tendência de quebrar cadeias em função da energia fornecida pelo cisalhamento mecânico. O polímero utilizado nesta avaliação, no entanto, apresenta massa molar relativamente baixa (resina típica de injeção com $M_w \approx 150 \text{ kg/mol}$) e a tendência ao aumento de ramificações da cadeia polimérica pela incorporação de macrorradicais era esperado.

A partir da variação da taxa de fluidez mostrada na Tabela III, fez-se a avaliação dos modelos estatísticos possíveis para descrever o sistema conforme a técnica de Modelagem de Misturas. A análise de variância (ANOVA) dos modelos linear, quadrático e cúbico especial é apresentada na Tabela IV.

Tabela IV: ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual da taxa de fluidez.

Modelo	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Valor de F (calculado)	Prob > F
Linear	152	2	2,96	0,13
Quadrático	143	3	11,98	0,04
Cúbico especial	3	1	0,76	0,48

De acordo com a ANOVA, verifica-se que o modelo quadrático é aquele que melhor explicaria o comportamento do sistema, pois foi o modelo que apresentou o maior valor do F calculado e, por conseqüência, a menor probabilidade de que o modelo seja nulo ou inadequado. Este modelo será então utilizado para estimar as respostas com relação à influência de cada componente (variável).

A equação estatística gerada pelo modelo quadrático é mostrada a seguir. Os termos desta equação foram avaliados quanto a sua significância estatística, ou seja, foi avaliado se o coeficiente obtido em cada um dos termos da equação é maior que o erro padrão inerente ao experimento.

$$\text{Variação da Taxa de Fluidez} = -23 \text{ HP} - 32 \text{ M2} - 19 \text{ M3} + 18 \text{ HP M2} + 40 \text{ HP M3} + 22 \text{ M2 M3}$$

(± 2) (± 2) (± 2) (± 9) (± 9) (± 9)

Observa-se que todos os coeficientes da equação apresentam valores significativos comparado ao erro padrão da avaliação (valor entre parênteses na linha abaixo da equação). Coeficientes negativos dos termos individuais indicam que a redução da fluidez é maior quando tais componentes estão presentes individualmente. Coeficientes positivos dos termos que representam as interações entre as variáveis mostram que há efeito sinérgico com o acréscimo da lactona no sentido minimizar a variação/redução da taxa de fluidez, principalmente quando em combinação com M3. A Figura 17 apresenta as curvas de nível que descrevem o comportamento do sistema.

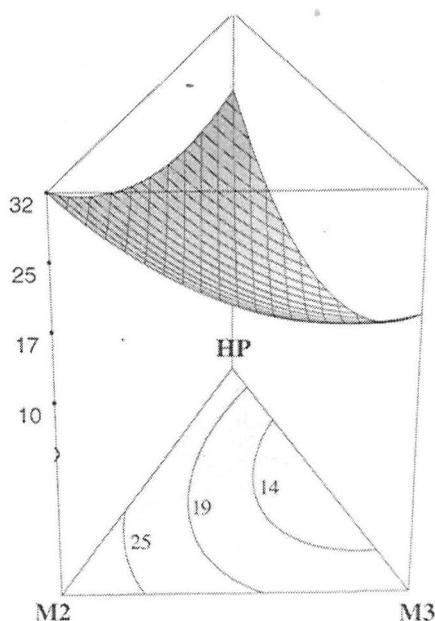


Figura 17: Curvas de nível do modelo quadrático para a redução percentual da taxa de fluidez após cinco regranulações. Os valores numéricos correspondem à variação/redução % da taxa de fluidez entre as amostras originais e após 5 regranulações.

Conforme avaliação estatística e curvas de nível geradas pelo modelo, a menor estabilidade é obtida quando tem-se elevado teor do componente M2 que contém o maior teor de Irganox 1010. Este resultado confirma os dados da literatura quanto a melhor performance do Irgafos 168 e lactona HP-136 em relação ao Irganox 1010 na estabilização durante o processamento.

Como durante o processamento a quantidade de radicais alquílicos é superior aos radicais peroxílicos, é esperado que a lactona, por atuar diretamente sobre radicais centrados no carbono, acarrete ganhos de estabilidade termooxidativa do polímero. O aumento individual do teor da lactona em substituição à mistura de igual teor dos antioxidantes Irganox 1010 e Irgafos 168, contudo, não melhorou significativamente o desempenho do sistema. O melhor resultado é obtido quando lactona e Irgafos 168 estão presentes nos maiores teores.

Um maior teor de antioxidante fenólico (66 % de Irganox 1010 em M2) resulta em menor estabilidade termooxidativa do sistema, comparativamente à mistura de lactona e Irgafos 168. O menor efeito sinérgico entre a lactona e o Irganox 1010 deve-se, provavelmente, ao fato da lactona agir sobre os radicais alquílicos gerando espécies estáveis ($R\bullet + HP136 \rightarrow R-HP136$) preferencialmente antes do oxigênio, inibindo a formação de radicais peroxílicos ($R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$) que seriam o alvo do antioxidante fenólico ($ROO\bullet + AO1 \rightarrow ROOH + AO1\bullet$).

5.2 Índice de Carbonila

Na Tabela V podem ser visualizados o índice de carbonila das amostras em cada nível experimental antes e após as cinco regranulações. A última coluna da tabela apresenta a variação percentual do índice e será utilizada para a construção do modelo. Na Figura 18, pode ser observado o aumento das bandas na região de absorção correspondentes ao estiramento das ligações de grupamentos carbonílicos para cada mistura após as regranulações.

Tabela V: Índice de carbonila das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas do índice de carbonila		
				Inicial	Após 5 regranulações	Variação percentual
	HP	M2	M3	---		%
1	1	0	0	0,080	0,122	+ 53
2	0	1	0	0,091	0,211	+ 132
3	0	0	1	0,053	0,088	+ 66
4	1/2	1/2	0	0,081	0,121	+ 49
5	1/2	0	1/2	0,063	0,124	+ 97
6	0	1/2	1/2	0,078	0,222	+ 185
7	1/3	1/3	1/3	0,063	0,177	+ 181
8	1/3	1/3	1/3	0,064	0,222	+ 247
9	1/3	1/3	1/3	0,084	0,211	+ 151

Observa-se que todas as amostras tiveram um aumento do índice de carbonila indicando que houve oxidação do material. Quanto maior o aumento do índice de carbonilas, mais suscetível à oxidação encontrava-se o polímero e menos eficaz foi o sistema estabilizante empregado. As misturas 1, 3, 4 e 5, que contém os maiores teores de HP-136 ou Irgafos 168, foram aquelas que apresentaram o menor

aumento do índice de carbonila após regranulações indicando performance superior destes em relação ao Irganox 1010.

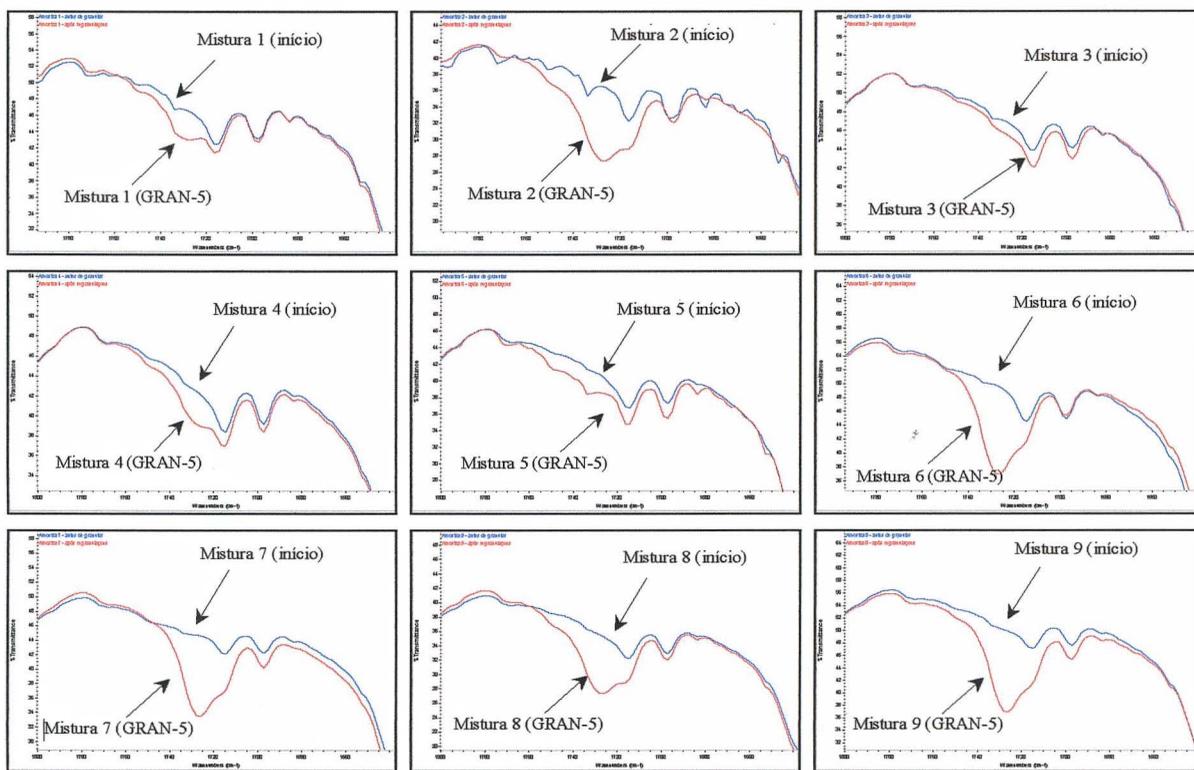


Figura 18: Espectros de FTIR na região de carbonilas das misturas de 1a 9 (amostra original (início) e após 5 regranulações (GRAN-5))

A partir da variação do índice de carbonila mostrada na Tabela V, fez-se a avaliação dos modelos estatísticos possíveis para descrever o sistema. A ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial é apresentada na Tabela VI.

Tabela VI: ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual do índice de carbonila.

Modelo	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Valor de F (calculado)	Prob > F
Linear	6254	2	0,60	0,58
Quadrático	20695	3	1,98	0,30
Cúbico especial	5652	1	2,34	0,27

De acordo com a ANOVA, verifica-se que o modelo cúbico especial é aquele que melhor explicaria o comportamento do sistema e será então utilizado para

estimar as respostas com relação a influência de cada componente. A equação estatística é mostrada a seguir.

$$\text{Variação do índ. de carbonila} = + 53 \text{ HP} + 132 \text{ M2} + 66 \text{ M3} - 174 \text{ HP M2} + 150 \text{ HP M3} + 344 \text{ M2 M3} + 1992 \text{ HP M2 M3}$$

(± 49) (± 49) (± 49) (± 240) (± 240) (± 240) (± 1301)

Como somente o coeficiente do termo M2 apresenta valor significativo comparado ao erro padrão da avaliação, a equação que descreve o sistema se reduz somente a este componente.

Em função de M2 representar a mistura com o maior teor de Irganox 1010, a equação obtida sugere que este antioxidante favorece ou não minimiza a formação de carbonilas no meio. Como o índice de carbonilas está atrelado à degradação do polímero pelo ataque do oxigênio a centros ativos que podem ser radicais alquílicos ou insaturações, os resultados mostram que a lactona dificulta esta reação pela provável redução dos radicais alquílicos. Não é possível afirmar, contudo, baseado nestes resultados, se a maior concentração de carbonilas gerada nas misturas com maior quantidade de Irganox 1010 é decorrente da degradação do polímero ou se é devido a geração de carbonilas a partir da própria estrutura molecular do antioxidante.

Como a equação gerada pelo modelo indicou que somente um termo apresenta efeito significativo na variação do índice de carbonila, não há sentido em plotar o gráfico atrelado a estas respostas.

5.3 Tempo de indução oxidativa (OIT)

A Tabela VII apresenta os resultados das avaliações da propriedade OIT em cada nível experimental proposto pelo modelo antes e após cinco regranulações. Os termogramas obtidos para cada experimento são mostrados na Figura 19.

Tabela VII: OIT das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas de OIT	
				Inicial	Após 5 regranulações
	HP	M2	M3	min	
1	1	0	0	7	6
2	0	1	0	15	13
3	0	0	1	7	4
4	1/2	1/2	0	7	5
5	1/2	0	1/2	7	5
6	0	1/2	1/2	14	9
7	1/3	1/3	1/3	6	5
8	1/3	1/3	1/3	6	5
9	1/3	1/3	1/3	9	5

Os resultados da Tabela VII mostram que após as regranulações há uma pequena redução do OIT, certamente em virtude do consumo dos antioxidantes durante o processamento.

A avaliação dos modelos estatísticos possíveis para descrever o sistema conforme o planejamento Modelagem de Misturas é apresentada na Tabela VIII. De acordo com a ANOVA, verifica-se que os modelos linear e cúbico especial são, respectivamente, aqueles que melhor explicariam o comportamento do sistema antes e após as cinco regranulações.

Tabela VIII: ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas de OIT

Modelo		Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Valor de F (calculado)	Prob > F
Inicial	Linear	56	2	4,34	0,07
	Quadrático	27	3	2,45	0,24
	Cúbico especial	5	1	1,71	0,32
Após 5 regranulações	Linear	43	2	5,68	0,04
	Quadrático	22	3	26,79	0,01
	Cúbico especial	1	1	6,37 x10 ⁷	< 0,01

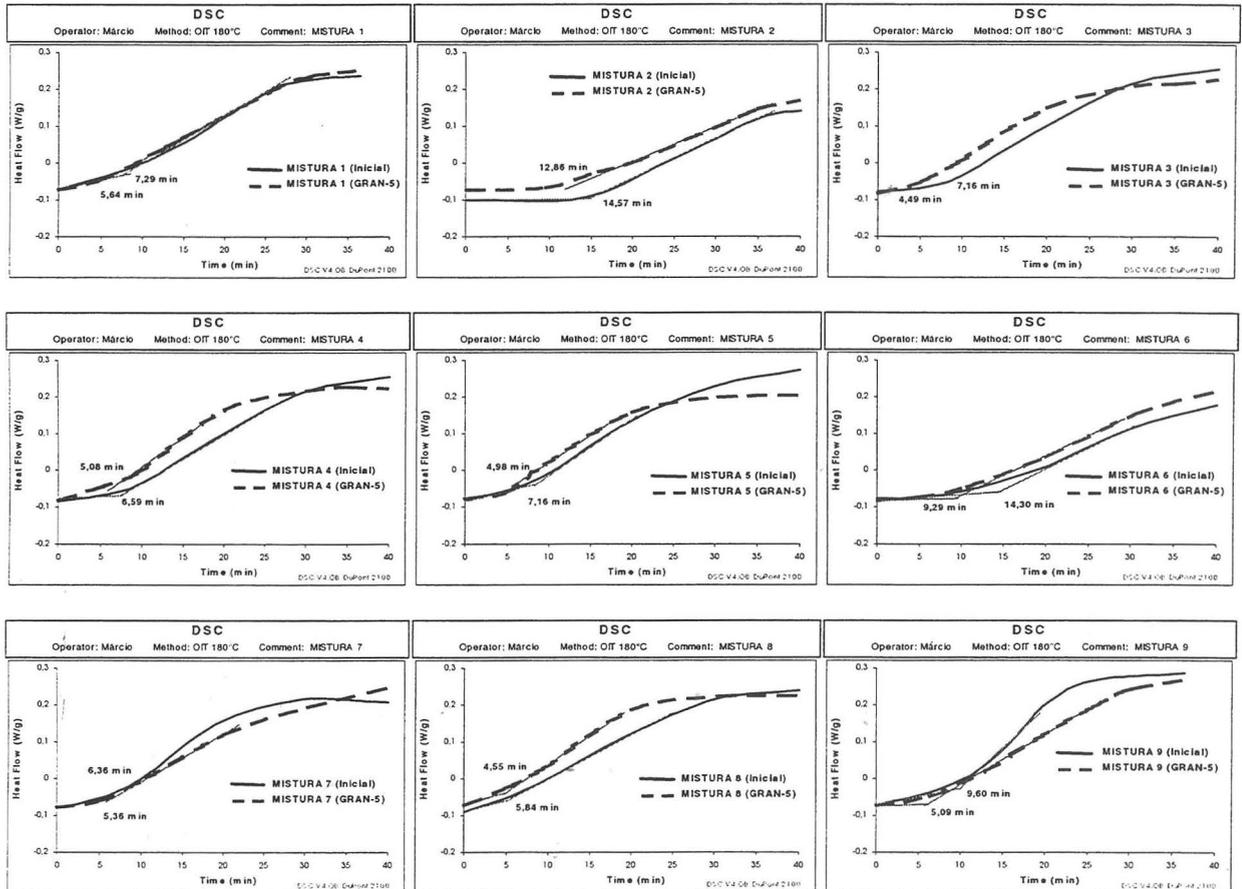


Figura 19: Termogramas das análises de OIT das misturas de 1 a 9: inicial e após 5 regranulações.

As equações estatísticas geradas pelos modelos são mostradas a seguir.

$$OIT (inicial) = + 5 HP + 14 M2 + 7 M3$$

$$(\pm 2) \quad (\pm 2) \quad (\pm 2)$$

$$OIT (após 5 regranulações) = + 6 HP + 13 M2 + 4 M3 - 18 HP M2 + 2 M2 M3 - 24 HP M2 M3$$

$$(\pm 0) \quad (\pm 0)$$

Observa-se que o OIT inicial (antes das regranulações) pôde ser explicado por um modelo linear, que considera somente os efeitos das variáveis principais.

Nenhuma interação entre os componentes foi relevante a ponto de contribuir para a estabilização do sistema. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que no início o teor total de antioxidante do sistema é elevado pois ainda não houve consumo dos mesmos e a ação individual de cada aditivo se sobressai em relação aos efeitos conjugados. Após as regranulações, o teor total de antioxidante em cada mistura é reduzido pois os aditivos passam a agir sobre os radicais livres e hidroperóxidos gerados no processamento. A redução do teor total de antioxidante no meio faz com que os efeitos de interação sejam aumentados em relação aos efeitos individuais, o que é visivelmente observado pelo modelo estatístico que passa a ser cúbico especial.

A Figura 20 apresenta as curvas de nível que descrevem o comportamento do sistema.

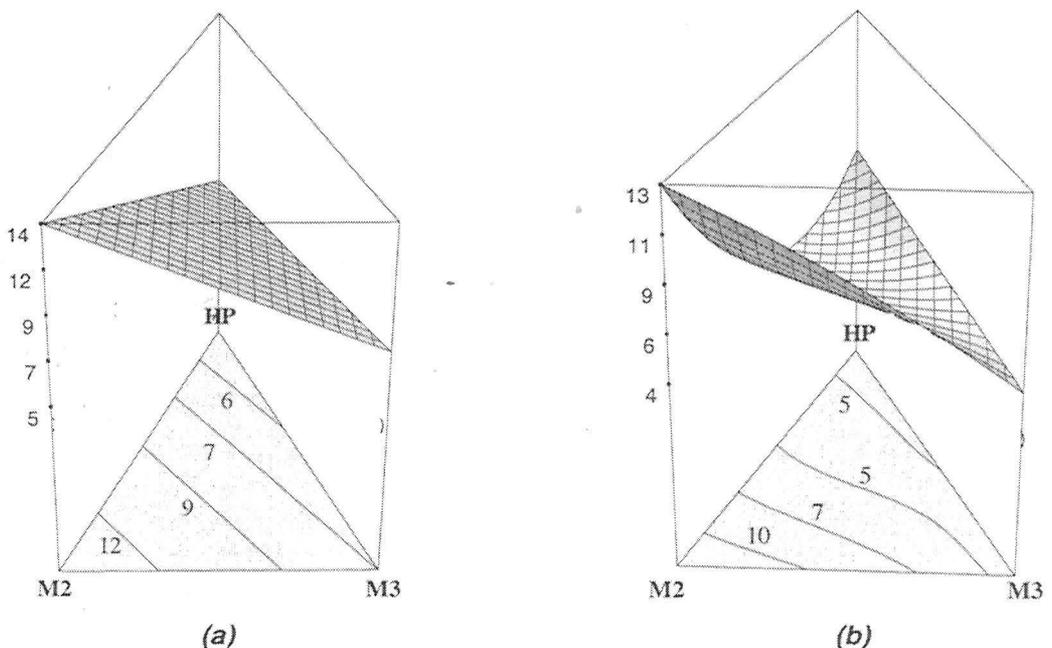


Figura 20: Curvas de nível referentes ao OIT (a) inicial e (b) após as regranulações. Os valores numéricos correspondem ao valor de OIT conforme previsto pelo modelo.

Conforme avaliação, a lactona HP-136 não trouxe um ganho de performance no OIT. Os maiores valores foram obtidos para elevados teores de M2, ou seja,

maiores teores de Irganox 1010. O elevado coeficiente do termo M2 da equação mostra a significância estatística deste componente.

Como a análise de OIT é realizada em ambiente com abundância de oxigênio, a quantidade de radicais peroxílicos do meio é muito maior que a quantidade de radicais alquílicos uma vez que todo radical alquílico é rapidamente transformado em radical peroxílico ($R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$), o que explica a maior eficiência do antioxidante fenólico que atua sobre estes radicais peroxílicos ($ROO\bullet + AO1 \rightarrow ROOH + AO1\bullet$) e a pouca participação da lactona que apresenta alta performance na ação sobre radicais alquílicos ($R\bullet + HP136 \rightarrow R-HP136$)^(14, 24, 46).

De acordo com Pouquet⁽⁵³⁾ apud Zwiefel⁽⁶⁾, resultados de OIT podem ser correlacionados com o teor de antioxidante, sendo que os antioxidantes fenólicos são os compostos que apresentam a maior performance neste tipo de avaliação, o que foi verificado neste trabalho.

5.4 Índice de amarelecimento

A Tabela IX mostra os resultados das avaliações da propriedade de índice de amarelecimento em cada nível experimental.

Os resultados mostram que há um aumento do amarelecimento com as regranações e isto está atrelado a geração de compostos cromóforos oriundos de modificações estruturais dos próprios antioxidantes ou do aumento do número de ligações insaturadas conjugadas durante a degradação da cadeia polimérica. A geração de cromóforos carbonílicos pelo ataque do oxigênio às ligações duplas do

polímero ou a centros ativos da cadeia, conforme observado pelo índice de carbonila, leva ao incremento do amarelecimento do sistema. Quanto maior a concentração de cromóforos carbonílicos maior a cor.

Tabela IX: Índice de amarelecimento das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas de índice de amarelecimento		
	HP	M2	M3	Inicial	Após 5 regranulações	Varição
1	1	0	0	-2	2	+ 4
2	0	1	0	-2	6	+ 8
3	0	0	1	-2	4	+ 6
4	1/2	1/2	0	-3	2	+ 5
5	1/2	0	1/2	-2	2	+ 4
6	0	1/2	1/2	-2	5	+ 7
7	1/3	1/3	1/3	-3	2	+ 5
8	1/3	1/3	1/3	-2	2	+ 4
9	1/3	1/3	1/3	-3	2	+ 5

Compostos fenólicos tipicamente aumentam o amarelecimento de materiais poliméricos durante processos degradativos pela geração de quinonas ^(30, 63). As misturas contendo elevado teor do antioxidante fenólico Irganox 1010 foram as que apresentaram o maior aumento de cor e do índice de carbonila após as regranulações.

A avaliação estatística dos modelos possíveis para descrever o aumento do índice de amarelecimento é apresentada na Tabela X.

Tabela X: ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para a aumento do índice de amarelecimento após cinco regranulações

Modelo	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Valor de F (calculado)	Prob > F
Linear	12	2	9,41	0,01
Quadrático	3	3	3,44	0,17
Cúbico especial	0	1	0,62	0,51

De acordo com a ANOVA, verifica-se que o modelo linear é aquele que melhor explicaria o comportamento do sistema. A equação estatística gerada e o erro padrão associado a cada medida são mostradas a seguir.

$$\text{Variação do Índice de amarelecimento} = + 3 \text{ HP} + 7 \text{ M2} + 5 \text{ M3} \\ (\pm 0,64) \quad (\pm 0,64) \quad (\pm 0,64)$$

Conforme equação, verifica-se estatisticamente que as interações entre a lactona e os antioxidantes usuais não são significativas. Os coeficientes positivos de todas as variáveis indicam que, independentemente do antioxidante, há aumento do amarelecimento do polímero, o que era esperado em função do aumento da concentração de carbonilas observado via técnica de FTIR. Quanto maior o coeficiente, maior a contribuição para o acréscimo da cor. A Figura 21 apresenta as curvas de nível que descrevem o comportamento do sistema.

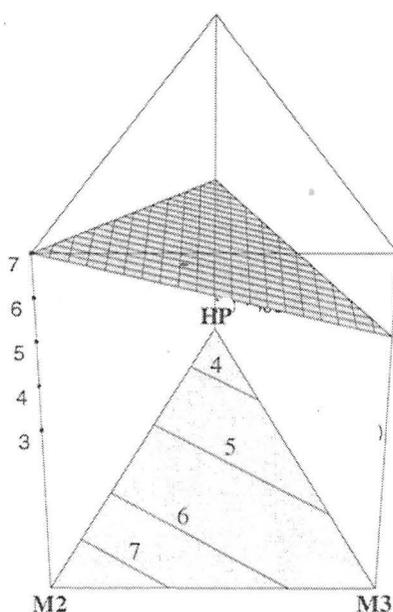


Figura 21: Curvas de nível do modelo linear referente ao aumento do índice de amarelecimento após cinco regranulações. Os valores numéricos correspondem o aumento do índice de amarelecimento entre as amostras originais e após 5 regranulações.

O gráfico com as curvas de nível deixa claro que o acréscimo da lactona no sistema reduz a geração de cor, muito provavelmente pela redução do teor total do

antioxidante fenólico utilizado. Observa-se que em M2, que contém o maior teor de antioxidante fenólico, tem-se o maior amarelecimento, o qual diminui na medida que o teor do fenol é reduzido. O gráfico evidencia que a lactona é menos suscetível a gerar compostos cromóforos durante o processamento e pode ser então utilizada para minimizar o aparecimento de cor em materiais cuja aplicação final exige um menor amarelecimento.

5.5 Resistência ao impacto Izod

A Tabela XI apresenta os resultados das avaliações da propriedade de resistência ao impacto Izod a 23°C em cada nível experimental antes e após cinco regranulações.

Tabela XI: Resistência ao impacto Izod das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas de impacto Izod		
				Inicial	Após 5 regranulações	Varição percentual
	HP	M2	M3	J/m		%
1	1	0	0	204	171	- 16
2	0	1	0	189	177	- 6
3	0	0	1	195	167	- 14
4	1/2	1/2	0	180	178	- 1
5	1/2	0	1/2	198	172	- 13
6	0	1/2	1/2	194	171	- 12
7	1/3	1/3	1/3	179	175	- 2
8	1/3	1/3	1/3	178	178	0
9	1/3	1/3	1/3	186	173	- 7

Observa-se que, em praticamente todas as misturas, há redução da resistência ao impacto Izod após as regranulações mostrando que o sistema tornou-se mais rígido. A redução da resistência ao impacto pode ser um indício da reticulação do sistema e está, portanto, de acordo com a redução da taxa de fluidez observada. Quanto menor a resistência ao impacto, mais rígido é o sistema e menos eficiente foi a ação do estabilizante utilizado pois a reticulação deve-se, essencialmente, à reação de radicais livres entre cadeias poliméricas.

A partir das respostas geradas, fez-se a avaliação dos modelos estatísticos possíveis para descrever o sistema conforme o planejamento de Modelagem de Misturas. A ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial é apresentada na Tabela XII.

Tabela XII: ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual da perda de resistência ao impacto Izod.

Modelo	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Valor de F (calculado)	Prob > F
Linear	85	2	1,21	0,36
Quadrático	162	3	3,42	0,17
Cúbico especial	22	1	1,66	0,33

De acordo com a ANOVA, o modelo quadrático é aquele que melhor explicaria o comportamento do sistema. A equação gerada por este modelo é mostrada a seguir.

$$\text{Variação da Resist. Impacto Izod} = - 16 \text{ HP} - 6 \text{ M2} - 14 \text{ M3} + 50 \text{ HP M2} + 18 \text{ HP M3} + 2 \text{ M2 M3}$$

$$(\pm 4) \quad (\pm 4) \quad (\pm 4) \quad (\pm 17) \quad (\pm 17) \quad (\pm 17)$$

Como somente os coeficientes dos termos HP, M3 e HPM2 apresentam valores significativos comparado ao erro padrão da avaliação, a equação que descreve o sistema torna-se:

$$\text{Variação da Resist. Impacto Izod} = - 16 \text{ HP} - 14 \text{ M3} + 50 \text{ HP M2}$$

Os coeficientes negativos dos termos HP e M3 indicam que há maior redução da propriedade e portanto menor estabilidade quando tem-se tais componentes de forma isolada. Por outro lado, o elevado coeficiente positivo do termo referente ao efeito sinérgico entre a lactona e o M2 indica que a adição da lactona ao sistema antioxidante usual, neste caso representando 66 % do Irganox 1010 e 34 % de Irgafos 168, minimiza a perda da resistência ao impacto.

Como a variação da propriedade utilizada no modelo experimental representa a redução da resistência ao impacto com as regranulações, pode-se dizer que a lactona não melhorou a estabilidade quando presente isoladamente. Porém, quando adicionada aos antioxidantes usuais, traz ganhos na estabilidade termooxidativa, principalmente quando elevados teores de Irganox 1010 estão presentes no meio.

Conforme evidenciado pelo índice de carbonila, o polímero sofreu ataque do oxigênio em todas as formulações propostas formando compostos carbonilados. De acordo com o mecanismo de reação proposto por Bolland ⁽⁷⁾ para a degradação de materiais poliméricos (Figura 1), as reações subseqüentes à ação do oxigênio geram além de compostos carbonílicos, vários peróxidos ou radicais oxigenados que atuam promovendo a reticulação do sistema.

A presença da lactona minimiza a formação dos radicais oxigenados, pois reduz a quantidade de radicais alquílicos que facilmente reagiriam com o oxigênio. O antioxidante Irganox 1010, por atuar diretamente sobre os radicais oxigenados, tem importante participação na estabilização, confirmada pelos resultados experimentais. A eliminação ou redução dos radicais oxigenados do meio reduz o processo de reticulação e por conseqüência mantém a resistência ao impacto do material. A Figura 22 descreve o comportamento do sistema.

Conforme curvas de nível observadas na Figura 22, a região ótima onde tem-se a menor perda de resistência ao impacto é aquela onde HP e M2 apresentam teores similares.

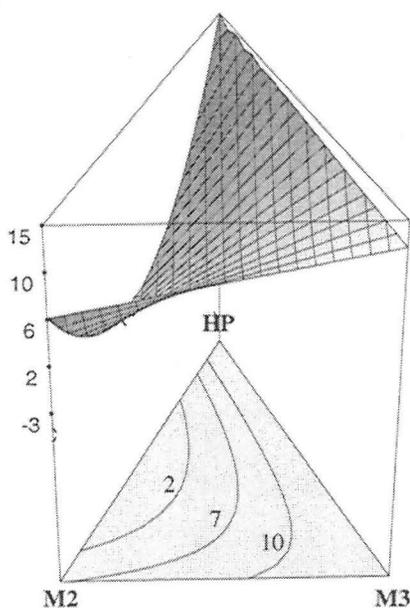


Figura 22: Curvas de nível do modelo quadrático referentes a perda percentual da resistência ao impacto Izod após cinco regranulações. Os valores numéricos correspondem à perda % da resistência ao impacto Izod entre as amostras originais e após 5 regranulações.

5.6 Massa molar por cromatografia de permeação em gel

A Tabela XIII apresenta os resultados de massa molar (M_w) por cromatografia de permeação em gel em cada nível experimental proposto pelo modelo. Os cromatogramas obtidos para cada mistura antes e após as cinco regranulações são mostrados na Figura 23.

Tabela XIII: Massa molar (Mw) das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas de massa molar (Mw)		
				Inicial	Após 5 regranulações	Variação percentual
	HP	M2	M3	kg/mol		%
1	1	0	0	154	155	+ 1
2	0	1	0	137	146	+ 6
3	0	0	1	154	173	+ 11
4	1/2	1/2	0	152	153	+ 1
5	1/2	0	1/2	155	156	+ 1
6	0	1/2	1/2	147	162	+ 9
7	1/3	1/3	1/3	132	141	+ 6
8	1/3	1/3	1/3	147	152	+ 3
9	1/3	1/3	1/3	143	147	+ 3

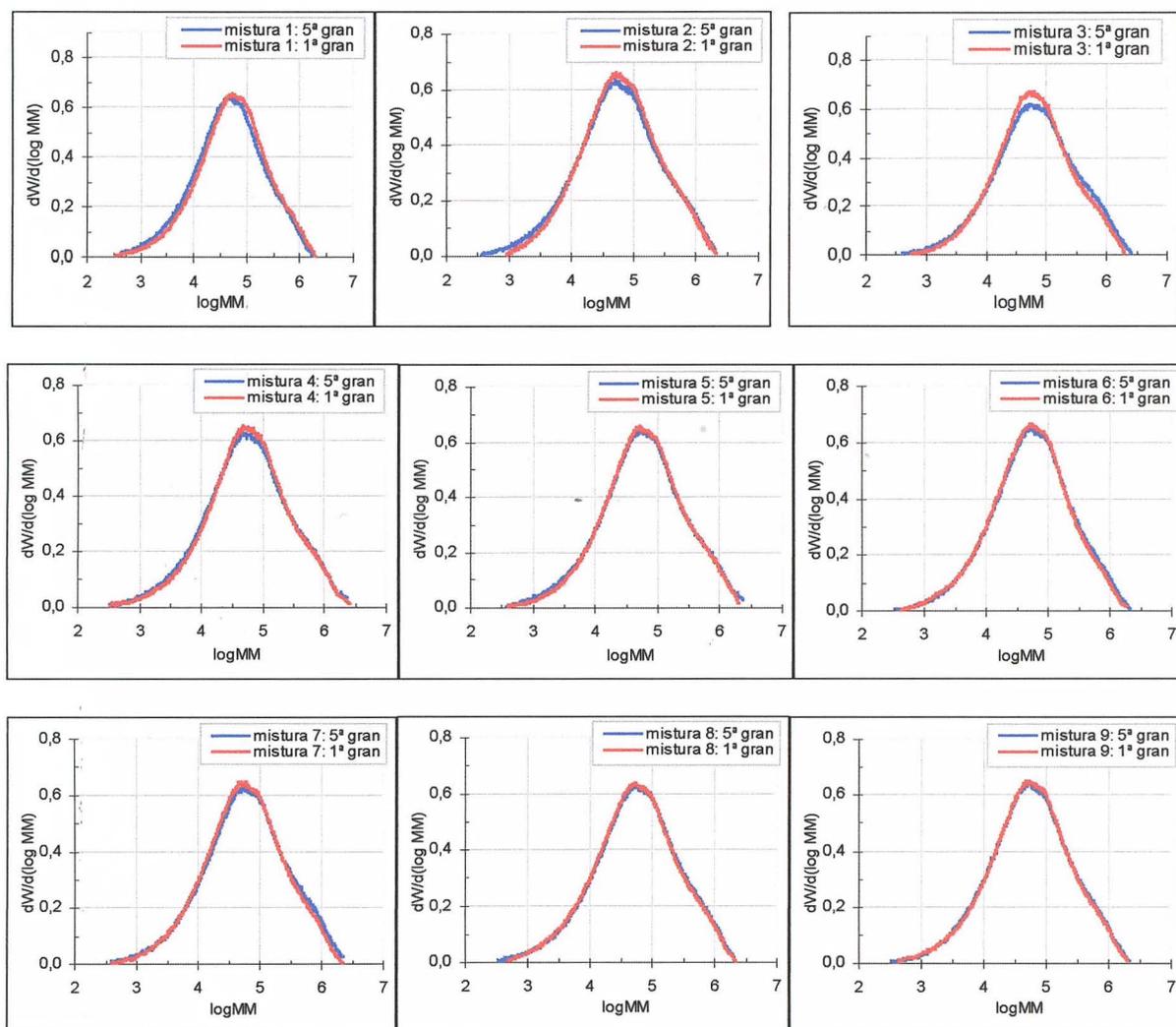


Figura 23: Cromatogramas das misturas de 1 a 9: inicial e após 5 regranulações

Os resultados da Tabela XIII mostram um aumento do Mw, o que está de acordo com a redução da fluidez observada. O aumento de Mw confirma que nas condições em que a resina foi extrusada, a degradação ocorre preferencialmente por aumento de ramificações ou reticulação. Sabe-se que as reações de fragmentação competem com as reações de reticulação durante o processamento e o aumento da massa molar é devido, principalmente, às reações envolvendo os grupamentos vinílicos e o oxigênio do meio. Deve-se considerar, no entanto, que a técnica de GPC pode levar a resultados inconsistentes pois nos casos em que há moléculas de elevado peso molecular ou frações de géis oriundo de sistemas reticulados, o filtro utilizado antes da injeção da amostra na coluna cromatográfica pode reter estas moléculas ou géis prejudicando a análise. Desta forma, embora tenha-se quantificado o aumento de massa molar do sistema, não é possível afirmar que a variação tenha sido precisamente mensurada.

Contudo, a partir da variação da massa molar das misturas após as regranulações, fez-se a avaliação dos modelos estatísticos possíveis para descrever o sistema. A ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial é apresentada na Tabela XIV.

Tabela XIV: ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual da massa molar (Mw).

Modelo	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Valor de F (calculado)	Prob > F
Linear	80	2	9	0,02
Quadrático	20	3	3	0,21
Cúbico especial	1	1	< 1	0,58

De acordo com a ANOVA, verifica-se que o modelo linear é aquele que melhor explicaria o comportamento do sistema e será então utilizado para estimar as respostas com relação a influência de cada componente. A equação estatística é mostrada a seguir.

$$\text{Variação de Massa Molar (Mw)} = -2 \text{ HP} + 7 \text{ M2} + 10 \text{ M3}$$

(±2)
(±2)
(±2)

Observa-se que somente o termo HP apresenta coeficiente negativo e que, embora este não seja significativo pois é estatisticamente inferior ao erro do experimento, indica que a lactona minimiza o aumento de massa molar do polímero. Os termos relacionados aos antioxidantes usuais são estatisticamente significativos e com coeficientes positivos mostrando que independentemente de sua presença no sistema, nos teores propostos, há aumento de massa molar (degradação).

Desta forma, os resultados de Mw evidenciam a maior efetividade da lactona em comparação aos antioxidantes usuais utilizados neste trabalho. Como a degradação proposta foi conduzida com quantidade reduzida de oxigênio (na extrusão), a concentração de radicais alquílicos é maior que à de radicais peroxílicos ($[R\bullet] \gg [ROO\bullet]$), e isto favorece a ação da lactona que atua diretamente sobre esses radicais ($R\bullet + \text{HP136} \rightarrow R\text{-HP136}$). A Figura 24 mostra o gráfico gerado pelo modelo, mantendo o termo HP, para melhor explicitar o comportamento do sistema.

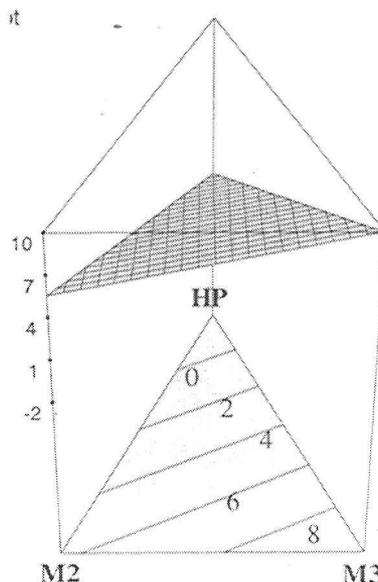


Figura 24: Curvas de nível do modelo linear referentes à variação percentual da massa molar (Mw) após cinco regranulações. Os valores numéricos correspondem à variação % do Mw entre as amostras originais e após 5 regranulações.

5.7 Polidispersão por cromatografia de permeação em gel

A Tabela XV mostra os resultados da polidispersão em cada nível experimental, antes e após cinco regranulações.

Tabela XV: Polidispersão das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas de polidispersão		
				Inicial	Após 5 regranulações	Varição percentual
	HP	M2	M3			
1	1	0	0	8,4	8,7	+ 9
2	0	1	0	6,8	9,5	+ 28
3	0	0	1	7,0	9,1	+ 23
4	1/2	1/2	0	9,2	9,7	+ 5
5	1/2	0	1/2	8,1	8,7	+ 6
6	0	1/2	1/2	8,1	9,3	+ 13
7	1/3	1/3	1/3	7,7	8,1	+ 5
8	1/3	1/3	1/3	8,7	9,5	+ 8
9	1/3	1/3	1/3	8,4	9,3	+ 10

Os resultados mostram um aumento da polidispersão para todas as misturas após as regranulações indicando alteração das cadeias polimérica (degradação). De acordo com Moss ⁽¹⁶⁾, a polidispersão do sistema é alterada com as reações de degradação independentemente de qual processo o PEAD tenha sido fabricado (se Phillips ou Ziegler-Natta).

A partir das respostas geradas, fez-se a avaliação dos modelos estatísticos possíveis para descrever o sistema. A ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial é apresentada na Tabela XVI.

Tabela XVI: ANOVA dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para as respostas da variação percentual da polidispersão.

Modelo	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Valor de F (calculado)	Prob > F
Linear	227	2	2	0,19
Quadrático	287	3	11	0,04
Cúbico especial	14	1	2	0,27

De acordo com a ANOVA, verifica-se que o modelo quadrático é aquele que melhor explicaria o comportamento do sistema e será então utilizado para estimar respostas com relação à influência de cada componente. A equação estatística gerada pelo modelo é mostrada a seguir.

$$\text{Variação da Polidispersão} = + 8 \text{ HP} + 27 \text{ M2} + 22 \text{ M3} - 45 \text{ HP M2} - 31 \text{ HP M3} - 41 \text{ M2 M3}$$

$$(\pm 3) \quad (\pm 3) \quad (\pm 3) \quad (\pm 13) \quad (\pm 13) \quad (\pm 13)$$

Conforme equação, o menor coeficiente do termo HP em relação aos M2 e M3 indica que a lactona é mais efetiva que os antioxidantes Irganox 1010 e Irgafos 168 no sentido de minimizar o aumento da polidispersão. Quanto maior o coeficiente do termo individual, menor a capacidade de manter o sistema nos níveis iniciais após o processamento. Os coeficientes negativos dos termos binários mostram que a adição da lactona aos antioxidantes usuais tem expressivo efeito sinérgico, favorecendo a manutenção da polidispersão. Este resultado era esperado pois, sendo a lactona HP-136 um antioxidante que age preferencialmente sobre os radicais alquílicos, a redução do teor destes minimiza as reações radicalares, principais responsáveis pelo aumento da polidispersão. Desta forma, pode-se pensar que a degradação do sistema (aumento das ramificações) ocorreu majoritariamente pelo ataque do oxigênio aos centros ativos do polímero, como as ligações duplas, gerando compostos oxigenados (carbonilas), como indicaram os espectros de FTIR.

O gráfico mostrado na Figura 25 confirma que a presença da lactona minimiza o aumento da polidispersão. Quanto maior o teor da lactona, menor a alteração do sistema.

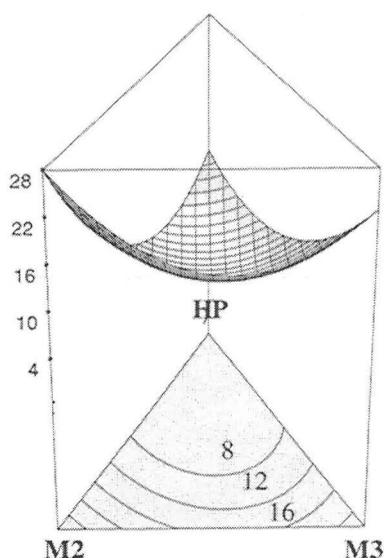


Figura 25: Curvas de nível do modelo quadrático referentes ao aumento da polidispersão após cinco regranulações. Os valores numéricos correspondem à variação % da polidispersão entre as amostras originais e após 5 regranulações.

5.8 Módulo secante 2 %

A Tabela XVII apresenta os resultados das avaliações da propriedade módulo secante 2 % em cada nível experimental. O módulo é um indicativo da rigidez do sistema, sendo uma propriedade muito importante para a aplicação final do polímero pois permite estimar, comparativamente a outras resinas, a carga que o material suporta. Na Figura 26 é possível observar o comportamento do material conforme às curvas de tensão-deformação.

Tabela XVII: Módulo secante 2 % das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas de módulo secante 2 %		
				Inicial	Após 5 regranulações	Variação percentual
	HP	M2	M3	Mpa		%
1	1	0	0	1071	1080	+ 1
2	0	1	0	1027	1033	+ 1
3	0	0	1	1041	1062	+ 2
4	1/2	1/2	0	1055	1073	+ 2
5	1/2	0	1/2	1051	1065	+ 1
6	0	1/2	1/2	1028	1039	+ 1
7	1/3	1/3	1/3	1061	1069	+ 1
8	1/3	1/3	1/3	1061	1069	+ 1
9	1/3	1/3	1/3	1055	1065	+ 1

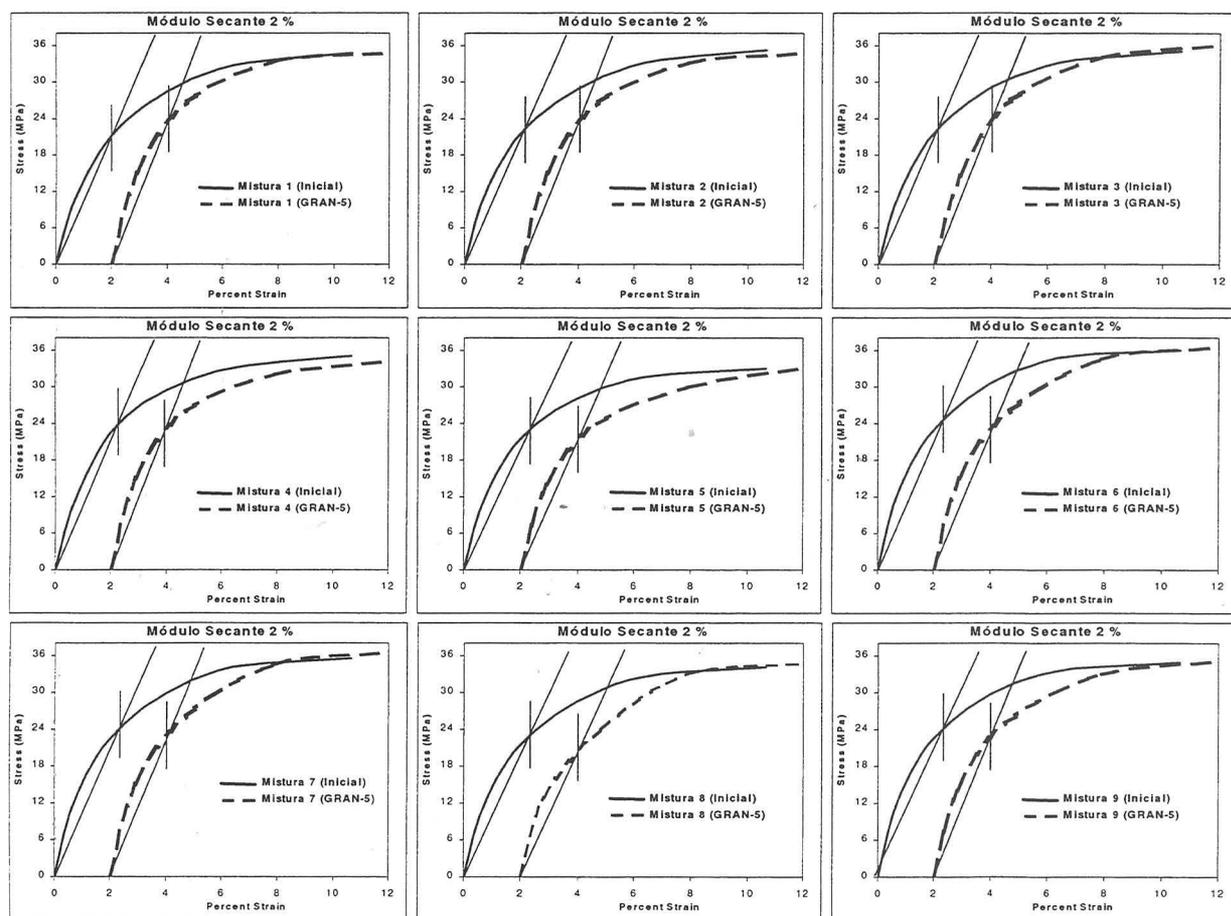


Figura 26: Curvas tensão-deformação da propriedade módulo de elasticidade secante a 2 % para as misturas de 1 a 9: inicial e após 5 regranulações

Observa-se que praticamente não houve variação desta propriedade após as regranulações (Tabela XVII). Somente um pequeno aumento é observado, reflexo

provavelmente do aumento da massa molar do polímero pelo aumento de ramificações que tornam as cadeias mais rígidas. Como não houve variação significativa do módulo secante 2 % após as regranulações, a análise estatística não foi realizada. Certamente para se obter variações significativas desta propriedade seria necessário submeter o polímero a condições mais drásticas que propiciassem maior degradação, embora alterações significativas tenham sido verificadas na taxa de fluidez, massa molar e polidispersão. Além disso, a literatura indica que cinco regranulações do material, na sua temperatura usual de processamento, são suficientes para simular as condições de uso e portanto, uma avaliação submetendo o polímero à condições mais drásticas de processamento não foi contemplada neste trabalho.

5.9 Resistência à tensão no escoamento

A Tabela XVIII apresenta os resultados das avaliações da propriedade de resistência à tensão no escoamento no ensaio de tração para cada nível experimental proposto pelo modelo antes e após cinco regranulações. As curvas de tensão-deformação podem ser observadas na Figura 27.

Não houve perda da resistência à tensão no escoamento das amostras após as regranulações. Novamente não foram observadas perdas significativas da propriedade mecânica com a degradação proposta.

Tabela XVIII: Resistência à tensão no escoamento das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas de resistência à tensão no escoamento		
				Inicial	Após 5 regranulações	Variação percentual
	HP	M2	M3	Mpa		%
1	1	0	0	28	28	0
2	0	1	0	28	28	0
3	0	0	1	28	28	0
4	1/2	1/2	0	27	28	+ 4
5	1/2	0	1/2	28	28	0
6	0	1/2	1/2	28	28	0
7	1/3	1/3	1/3	28	28	0
8	1/3	1/3	1/3	28	28	0
9	1/3	1/3	1/3	28	28	0

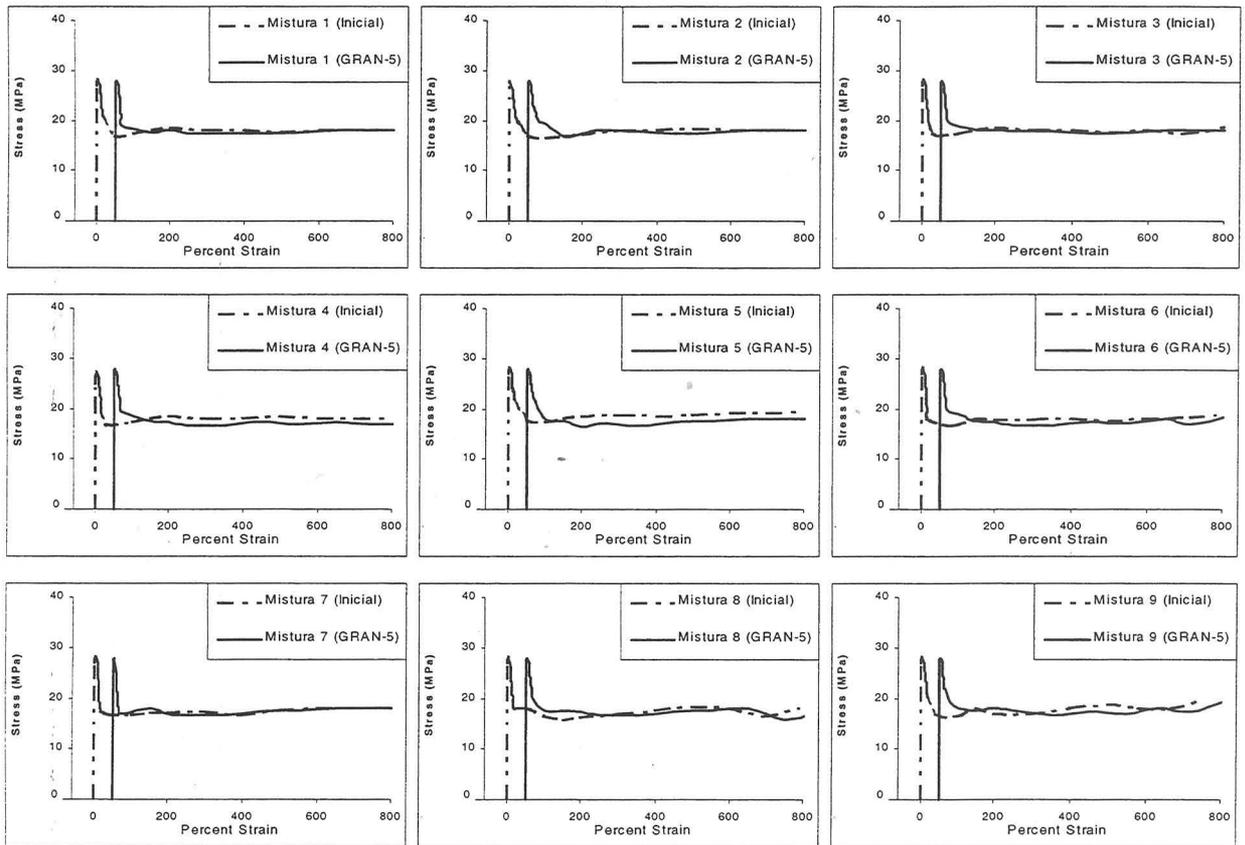


Figura 27: Curvas tensão-deformação das misturas de 1 a 9: inicial e após 5 regranulações

De acordo com Narkis e colaboradores ⁽⁶²⁾, que estudaram a reação do PEAD com 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano-3, a tensão no escoamento está

diretamente relacionada ao grau de cristalinidade do material. Desta forma, utilizando a técnica de DSC, determinou-se para as amostras das misturas 1, 2, 3 e 7 a cristalinidade antes e após as 5 regranulações propostas. Os resultados, mostrados na Tabela XIX, indicam que não houve variação significativa da cristalinidade e desta forma justificam a variação praticamente inexistente dos valores de tensão no escoamento após o processamento proposto.

Tabela XIX: Cristalinidade das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Cristalinidade (%)	
	HP	M2	M3	Inicial	Após 5 regranulações
1	1	0	0	69	69
2	0	1	0	69	68
3	0	0	1	68	68
7	1/3	1/3	1/3	69	68

5.10 Alongamento no escoamento

A Tabela XX apresenta os resultados das avaliações da propriedade de alongamento no escoamento em cada nível experimental proposto pelo modelo antes e após cinco regranulações.

Novamente não houve alteração significativa da propriedade após o processo degradativo proposto. Este resultado era esperado uma vez que o aumento de ramificações não foi significativo ao ponto de alterar a estrutura cristalina do PEAD, conforme resultados de cristalinidade medidos por DSC (Tabela XIX). Ou seja, muito provavelmente as ramificações inseridas na cadeia polimérica e que aumentaram a massa molar do polímero, conforme verificado pela redução da taxa de fluidez do

sistema, ficaram dispostas nas zonas amorfas do material após sua cristalização e não comprometeram a cristalinidade. Este resultado indica que, provavelmente, o número de ramificações ou o tamanho destas não é elevado.

Tabela XX: Alongamento no escoamento das formulações de PEAD/antioxidantes

Mistura	Nível experimental			Respostas de alongamento no escoamento		
				Inicial	Após 5 regranulações	Varição percentual
	HP	M2	M3	%		%
1	1	0	0	8,4	8,4	0
2	0	1	0	8,4	8,5	+ 1
3	0	0	1	8,0	8,5	+ 6
4	1/2	1/2	0	8,7	8,7	0
5	1/2	0	1/2	8,3	8,7	+ 5
6	0	1/2	1/2	8,7	8,7	0
7	1/3	1/3	1/3	8,5	8,4	- 1
8	1/3	1/3	1/3	8,6	8,6	0
9	1/3	1/3	1/3	8,7	8,6	- 1

6 CONCLUSÕES

O PEAD utilizado neste estudo, produzido com sistema catalítico Ziegler-Natta, degradou-se por aumento de ramificações ou reticulação durante sucessivas regranulações mostrando que as condições de processamento impostas podem determinar o tipo de degradação sofrido pelo polímero.

Mantendo o mesmo teor de aditivos no PEAD, o acréscimo da lactona HP-136 ao sistema antioxidante convencional (Irganox 1010 e Irgafos 168) melhora a estabilidade termomecânica oxidativa deste polímero, minimizando as variações na taxa de fluidez, o aumento do índice de carbonila, a alteração da massa molar, o aumento da polidispersão e a perda de resistência ao impacto.

Foi possível observar, através da ferramenta estatística Modelagem de Misturas, efeitos sinérgicos significativos entre a lactona HP-136 e os antioxidantes convencionais nas avaliações de taxa de fluidez, resistência ao impacto Izod e polidispersão, durante o processamento do PEAD. Nenhum efeito sinérgico foi observado entre a lactona e os antioxidantes convencionais nas avaliações de índice de amarelecimento e alteração da massa molar.

A lactona HP-136 acarreta menor amarelecimento ao PEAD comparativamente às misturas dos antioxidantes Irganox 1010 e Irgafos 168 durante o processamento. Este aditivo, contudo, não traz ganhos no tempo de indução oxidativa (OIT), sendo esta propriedade influenciada majoritariamente pelo antioxidante fenólico.

Não foi possível mensurar, nas condições de degradação às quais o PEAD foi submetido, a influência da lactona HP-136 na propriedade de módulo secante 2 % e nos ensaios de tração.

Considerando os aditivos e o teor utilizado, as condições de processamento e avaliação e as propriedades mensuradas, o modelo estatístico indica que, em termos de estabilidade termomecânica oxidativa durante o processamento, a melhor performance do sistema antioxidante empregado ocorre quando tem-se 17 % de Irganox 1010, 8 % de Irgafos 168 e 75 % de lactona HP-136.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SCHNABEL, W. **Polymer degradation: principles and practical applications**. New York: Macmillan, 1981.
2. ROMANI, F. et al. Monitoring the chemical crosslinking of propylene polymers through rheology. **Polymer**, Oxford, v. 43, n. 4, p. 1115-1131, 2002.
3. APONE, S. et al. Effects of thermomechanical treatments on HDPE used for TLC ducts. **Polymer Testing**, Essex, v. 22, n. 3, p. 275-280, 2003.
4. WALDMAN, W. R.; PAOLI, A. de P. Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 60, n. 2-3, p. 301-308, 1998.
5. YING, Q.; ZHAO, Y.; LIU, Y. A study of thermal oxidative and thermal mechanical degradation of polypropylene. **Die Angewandte Mackromolekulare Chemie**, Basel, v. 192, p. 1041-1058, 1991.
6. ZWEIFEL, H. (Ed.) **Plastics additives handbook**. 5th ed. Munich: Hanser, 2001.
7. BOLLAND, J. L. Kinetics of olefin oxidation. **Quarterly Review**, London, v. 3, n. 3, p.1-21, 1949.
8. SOHMA, J. Mechano-radical formation in polypropylene by an extruder action and its after-effects. **Colloid and Polymer Science**, Darmstadt, v. 270, n. 11, p. 1060-1065, 1992.
9. INGOLD, K. U. Peroxy radicals. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 2, n. 1, p. 1-9, 1969.
10. LEROY, G. et al. Bond-dissociation energies of organic compounds: a tentative rationalization based on the concept of stabilization energy. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 198, p. 159-173, 1989.
11. HOWARD, J. A.; INGOLD, K. U.; SYMONDS, M. S. Absolute rate constants for hydrocarbon oxidation. VIII. The reactions of cumylperoxy radicals. **Canadian Journal of Chemistry**, Ottawa, v. 46, n. 6, p. 1017-1022, 1968.
12. HOWARD, J. A.; SCHWALM, W. J.; INGOLD, K. U. **Advances in Chemistry Series**, Washington, v. 75, p. 6, 1968.

13. RUSSELL, G. A. Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons: mechanism of the interaction of peroxy radicals. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 79, n. 14, p. 3871-3877, 1957.
14. ZWEIFEL, H. **Stabilization of polymeric materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
15. DONTULA, N.; CAMPBELL, C. A.; CONNELLY, R. A study of degradation of high density polyethylene in a corotating intermeshing twin screw extruder. **Polymer Engineering and Science**, Stanford, v. 33, n. 5, p. 271, 1993.
16. MOSS, S.; ZWEIFEL, H. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 25, n. 2-4, p. 217-245, 1989.
17. GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. (Ed.) **Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics**. 4. ed. Munich: Hanser, 1996.
18. WITT, D. R.; HOGAN, J. P. Double-bond isomerization and hydrogenation in polyethylene with soluble nickel catalysts. **Journal of Polymer Science: part A-1**, New York, v. 8, p. 2689-2701, 1970.
19. CHIRINOS-PADRON, A. J. et al. Influences of unsaturation and metal impurities on the oxidative degradation of high density polyethylene. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 23, n. 12, p. 935-940, 1987.
20. LEMAIRE, J. Stratégies de stabilisation par additivation. **Plastiques Modernes et Elastomeres**, Paris, v. 50, p. 19-23, 1998.
21. GUGUMUS, F. Critical stabilizer concentrations in oxidizing polymers. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 46, n. 1, p. 123-140, 1994.
22. EPACHER, E. et al. Chemical reactions during the processing of stabilized PE: 1. discolouration and stabilizer consumption. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 63, n. 3, p. 489-497, 1999.
23. ORTIZ, R. A.; SALAS, E. A. R.; ALLEN, N. S. Thermal and photo-oxidative stabilisation of polyolefin films: mode of action of novel naphthalene-hindered piperidine derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 60, n. 1, p. 195-204, 1998.

24. PITTELOUD, R.; DUBS, P. Antioxidants for industrial applications. **Chimia**, Zurich, v. 48, n. 9, p. 417-419, 1994.
25. PAUQUET, J. Antioxidants. **Kunststoffe Plast Europe**, Munchen, v. 89, n. 7, p. 80-84, 1999.
26. BAUER, W. D. et al. Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers: effects during photooxidation of polypropylene: II. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 55, n. 2, p. 217-224, 1997.
27. ALLEN, N. S. et al. Influence of processing aids on the thermal and photostabilisation of HDPE with antioxidant blends. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 72, n. 2, p. 367-376, 2001.
28. POSPISIL, J. Mechanisms of aromatic amine antidegradants. In: KLEMCHUK, Peter P. (Ed.). **Polymer stabilization and degradation**. Washington: American Chemical Society, 1985. p. 157-172.
29. POSPISIL, J.; NESPUREK, S.; ZWEIFEL, H. The role quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers: II properties and activity mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 54, n. 1, p. 15-21, 1996.
30. KLEMCHUK, P. P.; HORNG, P. L. Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 34, n. 1-3, p. 333-346, 1991.
31. CATÁLOGO Ciba Especialidades Químicas: **Literatura técnica - Irganox 1010**, São Paulo: Ciba-Geigy Química, 15 maio 1995.
32. SCHWETLICK, K. et al. Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 15, n. 2, p. 97-108, 1986.
33. DRAKE, W. et al. Stabilization of polypropylene during melt processing: influence on long-term thermal stability. **Polymer Preprints**, New York, v. 34, n. 2, p. 174-175, 1993.
34. CATÁLOGO Ciba Especialidades Químicas: **Literatura técnica - Irgafos 168 em combinação com antioxidantes da linha Irganox**. São Paulo: Ciba-Geigy Química, 09 nov. 1995.
35. SEDLAR, J. et al. Photostabilizing activity of sterically hindered piperidines – I: Peroxide decomposing and hydrogen donating ability. **European Polymer Journal**, Oxford. 16, n. 7, p. 659-662, 1980.

36. BOWRY, V. W.; INGOLD, K. U. Kinetics of nitroxide radical trapping: 2 – structural effects. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 114, n. 13, p. 4992-4996, 1992.
37. DENISOV, E. T. Mechanism of regeneration of hindered nitroxyl and aromatic amines. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 25, n. 2-4, p. 209-215, 1989.
38. CHAKRABORTY, K. B.; SCOTT, G. Mechanisms of antioxidant action: stabilization of polymers by spin traps. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters**, New York, v. 22, n. 10, p. 553-558, 1984.
39. YACHIGO, S. et al. Studies on polymer stabilizers: Part V: influences of structural factors on oxidative discoloration and thermal stability of polymers. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 39, n. 3, p. 317-328, 1993.
40. HOFFMAN, A. W. **Journal of the Chemical Society**, London, v. 13, p. 87, 1861.
41. BILLINGHAM, N.C. In: POSPISIL, J.; KLEMCHUCK, P. (Ed.). **Oxidation inhibition in organic materials**. Boca Raton: CRC, 1990. v. 2, p. 249.
42. KNOBLOCH, G., **Die Angewandte Mackromolekulare Chemie**, Basel, Vol. 333, p. 176 - 177, 1990.
43. HISNKEN, H. et al. **Benzofuranone or indolinone compounds useful as stabilizers for organic materials**. USP 4,325,863, 20 Apr. 1982.
44. SCAIANO, J. C. et al. A carbon-centered radical unreactive toward oxygen: unusual radical stabilization by a lactone ring. **Organic Letters**, Washington, v. 2, n. 7, p. 899-901, 2000.
45. BEJAN, E.V.; FONT-SANCHIS, E.; SCAIANO, J.C. Lactone-derived carbon-centered radical: formation and reactivity with oxygen. **Organic Letters**, Washington, v. 3, n. 25, p. 4059-4062, 2001.
46. MAR'IN, A.; GRECI, L.; DUBS, P. Antioxidative activity of 3-aryl-benzofuran-2-one stabilizers (irganox[®]HP-136) in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 76, n. 3, p. 489-494, 2002.
47. MAR'IN, A.; GRECI, L.; DUBS, P. Physical behavior of 3-aryl-benzofuran-2-ones (irganox[®]HP-136) in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 78, n. 2, p. 263-267, 2002.

48. VOIGT, W.; TODESCO, R. New approaches to the melt stabilization of polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 77, n. 3, p. 397-402, 2002.
49. BARROS NETO, B. de; SCARPMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Unicamp, 1996.
50. ORTIZ, R. A.; LARA, A. E.; ALLEN, N. S. Thermal and photostabilization behaviour of a novel naphthalene-HALS derivative in HDPE and PP films. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 64, n. 1, p. 49-54, 1999.
51. BECKWITH, A. L. J.; BOWRY, V. W.; INGOLD, K. U. Kinetics of nitroxide radical trapping. **Journal of the Chemical Society**, London, v. 114, n. 13, p. 4983, 1992.
52. PETERSON, J. D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). **Macromolecular Chemistry and Physics**, Basel, v. 202, n. 6, p. 775-784, 2001.
53. PAUQUET, J. R.; TODESCO, R. V.; DRAKE, W. O.. Limitations and Applications of Oxidative Induction Time (OIT) to Quality Control of Polyolefins. In: International Wire & Cable Symposium, 42, 1993, Saint Louis. **Proceedings**.
54. PEIXOTO, J.L., A property of well-formulated polynomial regression models. **The American Statistician**, Alexandria, v. 44, n. 1, p. 26-30, 1990.
55. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 638: Standard test method for tensile properties of plastics. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Annual book of ASTM standard**. West Conshohocken: ASTM, 2002. p. 45. v. 08.01, Section 8.
56. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 3895: Standard testing method for oxidative-induction time of polyolefins by differential scanning calorimetry. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Annual book of ASTM standard**. West Conshohocken: ASTM, 2002. p. 502. v. 08.02, Section 8.
57. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 6290: Standard test method for color determination of plastic pellets. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Annual book of ASTM standard**. West Conshohocken: ASTM, 2002. p. 941. v. 08.03, Section 8.
58. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 256: Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Annual book of ASTM standard**. West Conshohocken: ASTM, 2002. p. 1. v. 08.01, Section 8.

59. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 790: Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Annual book of ASTM standard**. West Conshohocken: ASTM, 2002. p. 147. v. 08.01, Section 8.
60. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 1238: Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Annual book of ASTM standard**. West Conshohocken: ASTM, 2002. p. 165. v. 08.01, Section 8.
61. LAMBERT, W. S.; PHILLIPS, P. J. Structural and melting studies of crosslinked linear polyethylenes. **Polymer**, Oxford, v. 31, p. 2077-2082, 1990.
62. NARKIS, M. et al. Structure and tensile behavior of irradiation and peroxide crosslinked polyethylenes. **Journal of Macromolecular Science Physics**, Monticello, B26 n.1, p. 37-58, 1987.
63. POSPISIL, J., et. al. Discoloration of polymers by phenolic antioxidants. **Polymer Degradation and Stability**, Essex , v. 77, n. 3, p. 531-538 , 2002.

INSTITUTO DE QUIMICA/UFRGS
BIBLIOTECA