

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Estudo dos processos químicos envolvidos na  
descoloração de materiais PVC/PUR***

**Tese de Mestrado**

de

**Joana Mafalda de Sousa Pereira**

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

**TMG Automotive - Tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria  
automóvel, S.A.**



Orientador na FEUP: **Prof. Doutor Adélio Mendes**

Orientador na TMG Automotive: **Engenheira Isabel Dias**



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia

**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2014**



## Agradecimentos

Ao Doutor Adélio Mendes, orientador na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por todo o apoio prestado para a realização da dissertação.

À Engenheira Elizabete Pinho, diretora do departamento de Investigação, Desenvolvimento e Inovação da TMG Automotive, a oportunidade de realizar o estágio nesta empresa.

À orientadora na empresa, Engenheira Isabel Dias, pela orientação, pelos conhecimentos e pelo apoio que demonstrou ao longo de todo o projeto. Agradeço também pela dedicação e empenho, mesmo quando o tempo era escasso e os resultados não eram o esperado.

Ao Engenheiro Filipe Gonçalves pelo acompanhamento, pelos sábios conselhos e simpatia que prestou durante toda a duração do estágio.

Ao Doutor César Águia pela disponibilidade e o grande apoio que sempre demonstrou ao longo de todo o estágio.

Ao Grupo PVC, Engenheira Irene Lobo e Sr. Albino, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos meus colegas de estágio, Tiago Marinho e Bruno Martins, um sincero obrigado pela amizade e companheirismo que sempre demonstraram.

A todos os funcionários da TMG Automotive que colaboraram para a realização do presente projeto.

Aos meus pais, Júlia Sousa e José Pereira, e à minha irmã, Matilde Pereira, pelo apoio incondicional, pela paciência e motivação que demonstraram ao longo do estágio e durante os cinco anos do curso. Sem o apoio e esforço deles não seria possível a concretização desta etapa.

Ao Fábio Moreira e à Liliana Mendanha pela amizade incondicional.

A todos um Muito Obrigado!

---

## Resumo

A presente dissertação foi realizada na empresa TMG Automotive no departamento de Investigação, Desenvolvimento e Inovação, no grupo responsável pelos produtos em PVC.

O projeto desenvolvido teve como objetivo o estudo dos fenómenos que influenciam a descoloração dos materiais poliméricos usados no revestimento de interiores automóvel. *Pinking (gas fading)* e *yellowing* são os termos usados para descrever os vários tipos de descoloração dos polímeros dos quais resultam tons vermelhos e amarelos.

Numa fase inicial do projeto foi efetuada uma pesquisa bibliográfica sobre as propriedades e comportamento de cada matéria-prima utilizada na formulação do plastissol. Posteriormente, foram identificadas algumas das possíveis causas que influenciavam a alteração de cor nos artigos. O comportamento e respetivas propriedades de alguns estabilizantes têm um papel de destaque para a ocorrência do fenómeno. Assim, o trabalho teve como base o estudo dos antioxidantes fenólicos presentes nos estabilizantes, no artigo flexível de PVC e nos poliuretanos incorporados nas lacas de acabamento do artigo.

Este estudo com os antioxidantes fenólicos e respetiva interação química destes com outros compostos químicos permitiu à empresa otimizar e melhorar os métodos de ensaio usados no estudo da alteração de cor em artigos.

**Palavras Chave (Tema):** Descoloração, Estabilizantes, Antioxidantes Fenólicos, Plastissol

---

## Abstract

This work was concluded in the company TMG Automotive in the Research, Development and Innovation department, in the group responsible for PVC products.

The project developed aimed the study of phenomenon that influence the discoloration of polymeric materials used in the upholstery of automotive interiors. Pinking (gas fading) and yellowing are the terms used to describe the various types of discoloration of polymers from which result red and yellow tones.

Initially, it was performed a literature search on the properties and behavior of each raw material used in the formulation of plastisol. Later, it was identified some of the possible causes that influenced the color change in the materials. The respective properties and behavior of some stabilizers have a prominent role for the occurrence of the phenomenon. Thus, the work was based on the study of phenolic antioxidants contained in the stabilizers, in the lacquers which are PUR based and in the flexible material of PVC.

The study of the phenolic antioxidants and respective chemical interaction of these with other chemical compounds allowed the company to optimize and improve the testing methods used in the study of color change in materials.

**Keywords (Subject):** Discoloration, Stabilizers, Phenolic Antioxidants, Plastisol

---



## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

*Assinar e datar*

# Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	5
1.3	Contributos do Trabalho.....	6
1.4	Organização da Tese .....	6
2	Estado da Arte .....	7
2.1	Derivados Fenólicos - Mecanismo de estabilização dos Antioxidantes.....	7
2.2	Poluentes Atmosféricos - NO/NO <sub>2</sub> .....	9
2.3	Alcalinidade - Influência das Aminas .....	10
2.4	Ausência de radiação solar direta .....	11
3	Materiais e Métodos .....	12
3.1	Preparação de uma amostra de PVC .....	12
3.2	Técnicas e testes de caracterização.....	15
3.2.1	Descoloração na presença de aminas e de óxidos de azoto (NO <sub>x</sub> ) - TMG 332 .....	16
3.2.2	Descoloração na presença de óxidos de azoto (NO <sub>x</sub> ) - TMG 339/B .....	16
3.2.3	Espectrofotometria - Medição de Cor.....	16
4	Resultados e Discussão.....	19
4.1	Avaliação da influência dos antioxidantes fenólicos, presentes nos estabilizantes, no fenómeno de descoloração .....	20
4.1.1	Antioxidante Fenólico - Irganox 1010.....	22
4.1.2	Antioxidante Fenólico - Cyanox 1790.....	23
4.1.3	Antioxidante Fenólico - Irganox 1330.....	25
4.2	Avaliação do fenómeno de descoloração no artigo <i>Garmex "X"</i> cor cinza claro .....	29
4.3	Avaliação do fenómeno de descoloração nas lacas de base PUR.....	39
5	Conclusões .....	43
6	Avaliação do Trabalho Realizado .....	43
6.1	Objetivos Realizados .....	44



6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	44
6.3	Limitações e Trabalho Futuro .....	44
6.4	Apreciação final .....	45
	Referências .....	46
Anexo 1	Determinação da quantidade mássica de antioxidante e de dióxido de azoto (NO <sub>2</sub> ) .....	47
Anexo 2	Relatório de Formação no Grupo PVC.....	49

# Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> Estrutura molecular: a) cloreto de vinilo e b) poli(cloreto de vinilo) (extraído de [2]) .....	1
<b>Figura 2</b> Representação esquemática da tripla utilizada na TMG Automotive, na produção industrial (extraído de [5]) .....	3
<b>Figura 3</b> Microscopia ótica de corte transversal do material <i>Pelgon</i> .....	4
<b>Figura 4</b> Microscopia ótica de corte transversal do material <i>Garmex</i> .....	4
<b>Figura 5</b> Interior do automóvel onde se deu a descoloração (extraído de [5]).....	5
<b>Figura 6</b> Encosto de cabeça exposto onde se deu a descoloração (extraído de [5]) .....	5
<b>Figura 7</b> Gama de temperaturas para cada tipo de estabilizante polimérico (adaptado de [6]) .....	7
<b>Figura 8</b> Estrutura de fenol impedido com o substituinte R (R = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> , C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ou C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) (extraído de [8]) .....	8
<b>Figura 9</b> Mecanismo reacional de estabilização por ação de derivados fenólicos, em que P representa o polímero de PVC (adaptado de [8]) .....	8
<b>Figura 10</b> Mecanismo reacional de formação de compostos quinólicos (adaptado de [8]).....	9
<b>Figura 11</b> Mecanismo de descoloração causada pelos óxidos de azoto (adaptado de [6]) .....	10
<b>Figura 12</b> Fotografia da mistura da pasta em ambiente laboratorial .....	12
<b>Figura 13</b> Estufa <i>Werner Mathis AG</i> (usada em laboratório) .....	13
<b>Figura 14</b> Aplicação da pasta da primeira camada sobre o papel .....	13
<b>Figura 15</b> Deslocação longitudinal da faca .....	13
<b>Figura 16</b> Pasta aplicada antes da gelificação e fusão desta na estufa .....	13
<b>Figura 17</b> Aplicação da pasta da segunda camada sobre a primeira camada .....	14
<b>Figura 18</b> Aplicação da pasta de espuma sobre a segunda camada de PVC .....	14
<b>Figura 19</b> Artigo <i>Garmex</i> “X” completo (lado do direito).....	14
<b>Figura 20</b> Artigo <i>Garmex</i> “X” completo (lado do avesso) .....	14
<b>Figura 21</b> Aplicação de laca sobre o artigo.....	14
<b>Figura 22</b> Mecanismo genérico proposto para a descoloração nos artigos em PVC (R: substituinte dependente do antioxidante fenólico).....	15
<b>Figura 23</b> Colocação das amostras no copo de vidro para depois colocar no frasco reator.....	16
<b>Figura 24</b> Frasco reator no qual é injetado o NO.....	16
<b>Figura 25</b> Diagrama de cor para sistema CIE L* a* b* .....	17
<b>Figura 26</b> Diagrama causa - efeito do problema de descoloração em materiais PVC [5].....	19

<b>Figura 27</b> Representação esquemática da estratégia de resolução .....	19
<b>Figura 28</b> Antioxidante fenólico Irganox 1010: Estrutura molecular (à esquerda) e fotografia da amostra (à direita) .....	20
<b>Figura 29</b> Antioxidante fenólico Cyanox 1790: Estrutura molecular (à esquerda) e fotografia da amostra (à direita) .....	20
<b>Figura 30</b> Antioxidante fenólico Irganox 1330: Estrutura molecular (à esquerda) e fotografia da amostra (à direita) .....	20
<b>Figura 31</b> Teste 1: Antioxidante Irganox 1010 com 12 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo pálido) .....	22
<b>Figura 32</b> Teste 1: Antioxidante Irganox 1010 com 12 mL de NO, depois de 6 horas ao sol (Cor: Branco) .....	22
<b>Figura 33</b> Teste 2: Antioxidante Irganox 1010 com 18 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo) ..	22
<b>Figura 34</b> Teste 2: Antioxidante Irganox 1010 com 18 mL de NO, depois de 6 horas ao Sol (Cor: Branco) .....	22
<b>Figura 35</b> Teste 3: Antioxidante Irganox 1010 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Vermelho) .....	23
<b>Figura 36</b> Teste 3: Antioxidante Irganox 1010 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, depois de 6 horas ao sol (Cor: Amarelo forte) .....	23
<b>Figura 37</b> Teste 4: Antioxidante Irganox 1010 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Vermelho) .....	23
<b>Figura 38</b> Teste 4: Antioxidante Irganox 1010 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, depois de 6 horas ao sol (Cor: Amarelo forte) .....	23
<b>Figura 39</b> Teste 1: Antioxidante Cyanox 1790 com 12 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo)...	24
<b>Figura 40</b> Teste 2: Antioxidante Cyanox 1790 com 18 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo forte).....	24
<b>Figura 41</b> Teste 3: Antioxidante Cyanox 1790 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Acastanhado) .....	24
<b>Figura 42</b> Teste 4: Antioxidante Cyanox 1790 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Acastanhado) .....	25
<b>Figura 43</b> Teste 1: Antioxidante Irganox 1330 com 12 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo forte).....	25
<b>Figura 44</b> Teste 1: Antioxidante Irganox 1330 com 12 mL de NO, depois de 6 horas ao sol (Cor: Branco) .....	25
<b>Figura 45</b> Teste 2: Antioxidante Irganox 1330 com 18 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo forte).....	26

<b>Figura 46</b> Teste 2: Antioxidante Irganox 1330 com 18 mL de NO, depois de 6 horas ao sol (Cor: Branco)	26
<b>Figura 47</b> Teste 3: Antioxidante Irganox 1330 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo)	26
<b>Figura 48</b> Teste 3: Antioxidante Irganox 1330 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, depois de 6 horas ao sol (Cor: Amarelo pálido)	26
<b>Figura 49</b> Teste 4: Antioxidante Irganox 1330 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo)	27
<b>Figura 50</b> Teste 4: Antioxidante Irganox 1330 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, depois de 6 horas ao sol (Cor: Amarelo pálido)	27
<b>Figura 51</b> Reação de hidrólise de antioxidantes fenólicos contendo ligações éster (adaptado de [8])	27
<b>Figura 52</b> Representação gráfica da alteração de cor das amostras após o ensaio TMG 332 (60 °C, 6 horas)	31
<b>Figura 53</b> Fase 1: Representação gráfica do parâmetro $\Delta a^*$ após o teste da exposição à radiação solar 33	
<b>Figura 54</b> Fase 2: Representação gráfica do parâmetro $\Delta a^*$ , após o ensaio TMG 332 (60 °C, 6 horas)	36
<b>Figura 55</b> Fase 2: Representação gráfica do parâmetro $\Delta a^*$ após o ensaio TMG 339/B (60 °C, 16 horas)	36
<b>Figura 56</b> Fase 2: Representação gráfica do parâmetro $\Delta a^*$ após o teste da exposição à radiação solar (TMG 332)	38
<b>Figura 57</b> Fase 2: Representação gráfica do parâmetro $\Delta a^*$ após o teste da exposição à radiação solar (TMG 339/B)	39
<b>Figura 58</b> Filme do PUR A (PUR em meio aquoso; incorporado nas lacas do direito 2 e 3)	40
<b>Figura 59</b> Filme do PUR B (PUR em meio solvente; incorporado na laca do avesso)	40
<b>Figura 60</b> Filme do PUR C (PUR em meio solvente; incorporado na laca do direito 1)	40
<b>Figura 61</b> Filme do PUR D (PUR em meio solvente; incorporado na laca do avesso)	40
<b>Figura 62</b> Teste 1: PUR A (Cor: Amarelo)	41
<b>Figura 63</b> Teste 1: PUR B (Cor: Não houve alterações)	41
<b>Figura 64</b> Teste 1: PUR C (Cor: Não houve alterações)	41
<b>Figura 65</b> Teste 1: PUR D (Cor: Não houve alterações)	41
<b>Figura 66</b> Teste 2: PUR A (Cor: Não houve alterações)	41
<b>Figura 67</b> Teste 2: PUR B (Cor: Não houve alterações)	41
<b>Figura 68</b> Teste 2: PUR C (Cor: Não houve alterações)	41
<b>Figura 69</b> Teste 2: PUR D (Cor: Não houve alterações)	41

**Figura 70** Relatório de Formação no Grupo PVC - Fotografia do ensaio de estabilidade térmica (210 °C; 35 minutos) ..... 51

**Figura 71** Relatório de Formação no Grupo PVC - Representação gráfica da viscosidade em função da taxa de corte ..... 52

**Figura 72** Relatório de Formação no Grupo PVC - Dimensões e marcações efetuadas a cada provete do ensaio ..... 53

**Figura 73** Relatório de Formação no Grupo PVC - Representação gráfica da viscosidade em função da taxa de corte ..... 54

**Figura 74** Relatório de Formação no Grupo PVC - Fotografia microscópica das estruturas de espuma das diferentes formulações de pastas. .... 55

# Lista de Tabelas

Tabela 1 Principais aditivos utilizados e respectivas funções nas formulações de PVC (adaptado de [2])	.3
Tabela 2 Intervalo de valores de $\Delta E^*$ para cada grau de alteração de cor (extraído de [15])	18
Tabela 3 Estrutura química dos três antioxidantes fenólicos estudados	20
Tabela 4 Propriedades dos antioxidantes fenólicos Irganox 1010, Cyanox 1790 e Irganox 1330	21
Tabela 5 Descrição dos testes efetuados aos antioxidantes	21
Tabela 6 Formulação das diferentes versões de compacta	30
Tabela 7 Condições de produção das compactas de PVC	30
Tabela 8 Versões e condições de laca aplicadas nas amostras	30
Tabela 9 Fase 1: Resultados obtidos pelo método TMG 332	31
Tabela 10 Fase 1: Resultados obtidos da amostra 2PADE_A após exposição à radiação solar	32
Tabela 11 Formulação das diferentes versões de artigo <i>Garmex "X"</i>	33
Tabela 12 Condições de produção	34
Tabela 13 Condições de aplicação do acabamento nas amostras	34
Tabela 14 Fase 2: Resultados obtidos pelo método TMG 332	35
Tabela 15 Fase 2: Resultados obtidos pelo método TMG 339/B	35
Tabela 16 Fase 2: Amostra <i>Garmex "X"_A</i> após exposição à radiação solar (TMG 332)	37
Tabela 17 Fase 2: Amostra <i>Garmex "X"_A</i> após exposição à radiação solar (TMG 339/B)	38
Tabela 18 Composição dos poliuretanos relativamente a antioxidantes fenólicos (extraído de [5])	39
Tabela 19 Descrição dos testes efetuados	40
Tabela 20 Dados correspondentes a cada antioxidante fenólico	47
Tabela 21 Dados do reagente: $\text{NO}_2$	47
Tabela 22 Estequiometria do mecanismo reacional	47
Tabela 23 Relatório de Formação no Grupo PVC - Descrição das formulações de plastissol para o estudo da influência do estabilizante e do co-estabilizante	49
Tabela 24 Relatório de Formação no Grupo PVC - Descrição das formulações de plastissol para o estudo da influência retardante de chama	49
Tabela 25 Relatório de Formação no Grupo PVC - Descrição das formulações de plastissol para o estudo da influência do agente de expansão e do <i>kicker</i>	50
Tabela 26 Relatório de Formação no Grupo PVC - Resultados obtidos das duas amostras (ensaio de combustibilidade)	53

**Tabela 27** Relatório de Formação no Grupo PVC - Resultados das espessuras dos diferentes filmes a várias temperaturas ..... 54

## Notação e Glossário

$V_{NO}$	Volume de monóxido de azoto	mL
$m_{DABCO}$	Massa de DABCO 33-LV	g
$m_{AOx}$	Massa de antioxidante	g

### Letras Gregas

$\Delta E^*$	Diferença total de cor
$\Delta L^*$	Varição da coordenada de cor $L^*$
$\Delta a^*$	Varição da coordenada de cor $a^*$
$\Delta b^*$	Varição da coordenada de cor $b^*$

### Lista de Siglas

$a^*$	Coordenada de cor: tonalidade
Ar-O $\cdot$	Radical fenoxilo
$b^*$	Coordenada de cor: saturação
BHT	<i>Butylated hydroxytoluene</i>
C	Carbono
CIE	<i>Comission Internationale de L'Eclairage</i>
Cl	Cloro
H	Hidrogénio
HALS	<i>Hindered Amine Light Stabilizer</i>
HCl	Cloreto de Hidrogénio
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KOH	Hidróxido de Potássio
$L^*$	Coordenada de cor: luminosidade
$N_2$	Azoto
NaOH	Hidróxido de Sódio
NO	Monóxido de Azoto (Óxido Nítrico)
$NO_2$	Dióxido de Azoto
$NO_x$	Óxidos de Azoto
NP	Norma Portuguesa
$O_2$	Oxigénio
OH	Grupo hidroxilo
OSE	Óleo de Soja Epoxidado
$P\cdot$	Radical polimérico alquilo
$POO\cdot$	Radical polimérico peroxilo
PTN	Pressão e Temperatura Normais
PUR	Poliuretano
PVC	Policloreto de Vinilo
R	Radical Livre
SGIDI	Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
TPE	Elastómeros Termoplásticos
UV	Ultravioleta
VDA	<i>Verband der Automobilindustrie</i>



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Em Portugal o setor automóvel assume um importante papel na economia, sendo um dos setores mais dinâmicos e inovadores. Em 2008, a produção de automóveis e respetivos componentes foi responsável por 14,4% do total de produtos exportados. A indústria automóvel nacional é competitiva, com infraestruturas tecnológicas de excelência e fortes ligações a centros de conhecimento nacionais e internacionais [1].

A TMG Automotive é, desde 1971, uma empresa fornecedora de materiais para revestimento do interior de automóveis. As matérias-primas base usadas são o policloreto de vinilo (PVC), o poliuretano (PUR) e os elastómeros termoplásticos (TPE). Atualmente, os produtos flexíveis de PVC constituem o seu maior volume de negócios, sendo o material em estudo na presente dissertação.

O policloreto de vinilo [CAS Nr. 9002-86-2], vulgarmente conhecido por PVC, conta com mais de um século de existência desde a sua descoberta em laboratório e com mais de 75 anos de produção industrial, representando o segundo termoplástico mundialmente mais consumido [2].

Denominado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) de policloroeteno, o PVC é um composto orgânico de fórmula química  $(C_2H_3Cl)_n$ , Figura 1 (b). Em termos estequiométricos o respetivo monómero, Figura 1 (a), é obtido a partir de 56,8% (m/m) de cloro, proveniente do cloreto de sódio, e 43,2% (m/m) de eteno proveniente de fontes não renováveis, como o petróleo e o gás natural [3].

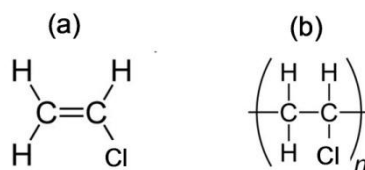


Figura 1 Estrutura molecular: a) cloreto de vinilo e b) poli(cloreto de vinilo) (extraído de [2])

O PVC é um termoplástico que se destaca pela versatilidade, flexibilidade e resistência. Com um custo altamente competitivo e com inúmeras qualidades, é fácil entender que cada vez mais as indústrias têm optado pelo PVC para o desenvolvimento de novas aplicações e produtos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC poderá ter as suas características alteradas num amplo espetro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível [3].

A presença do átomo de cloro na sua estrutura molecular, torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo em aplicações nas quais a baixa inflamabilidade é um critério obrigatório. Além disso, o grande teor de cloro presente na estrutura molecular torna a molécula de PVC extremamente polar, o que aumenta a sua afinidade, permitindo a mistura com uma imensa gama de aditivos. Assim, possibilita a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação [2].

O PVC é um polímero obtido através da polimerização via radical livre, por processos de polimerização em suspensão, emulsão, micro suspensão, massa e solução. Cerca de 80 % do PVC consumido mundialmente é produzido pelo processo de polimerização em suspensão, e apenas 10 % a 15 %, obtém-se pelo processo de emulsão e micro suspensão. Relativamente à polimerização em massa e em solução têm pouca representatividade no consumo mundial da resina [4].

Na TMG Automotive as várias resinas de PVC utilizadas são obtidas por polimerização em emulsão e micro suspensão. As partículas sintetizadas através destes dois mecanismos apresentam baixa porosidade, resíduos da película emulsionante e diâmetros na gama de 0,1 µm a 1 µm (polimerização em emulsão) e de 0,1 µm a 3 µm (polimerização em micro suspensão) [2].

O PVC é naturalmente rígido, e durante o seu processamento pode ser incorporada na resina uma classe especial de aditivos de modo a gerar compostos flexíveis de PVC, os plastificantes. A *IUPAC* define plastificantes como “substâncias incorporadas a plásticos ou elastómeros com a finalidade de aumentar a sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento” [2].

A mistura da resina de PVC com plastificantes dá origem a uma dispersão (suspensão) denominada por pasta, ou plastissol. Para além de plastificantes existem outros aditivos incorporados na formulação do plastissol, de modo a promover características específicas ao produto final. Na Tabela 1 são apresentados os principais aditivos incorporados numa formulação de PVC, bem como uma breve descrição das suas funções.

Tabela 1 Principais aditivos utilizados e respectivas funções nas formulações de PVC (adaptado de [2])

Aditivo	Função na formulação
Plastificante	Alteração da flexibilidade e dureza
Estabilizante	Retardante das reações de degradação causadas por fatores como o calor, luz e agentes oxidantes
Pigmento	Alteração da aparência
Agente de Expansão	Formação de estrutura celular com conseqüente redução de densidade
Espessante	Aumento da viscosidade do plastissol
Cargas	Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
Redutor de viscosidade	Redução da viscosidade das pastas
Retardante à chama	Alteração das características de inflamabilidade
Catalisador ( <i>kicker</i> )	Aumenta a velocidade de decomposição do agente de expansão a temperaturas mais baixas

A formação de um filme flexível de PVC, a partir do plastissol, envolve a aplicação de tensão de corte e calor num processo denominado por gelificação. Este processo consiste na solvatação das moléculas de PVC pelo plastificante, por meio de difusão intermolecular, sob o efeito térmico (temperaturas típicas de gelificação entre 120 °C a 150 °C). Após o processo de gelificação e com a aplicação progressiva de calor, normalmente entre 180 °C a 210 °C, o plastissol apresenta características de resistência mecânica e química necessárias à finalização da conformação do produto final. Esta etapa denomina-se por fusão [2].

Para induzir os processos de gelificação e fusão, a TMG Automotive usa a tecnologia de recobrimento por faca (*knife coating*) na produção de artigos. Na Figura 2 é apresentada a máquina de recobrimento, a tripla, que consiste em três estufas de gelificação/fusão [5].

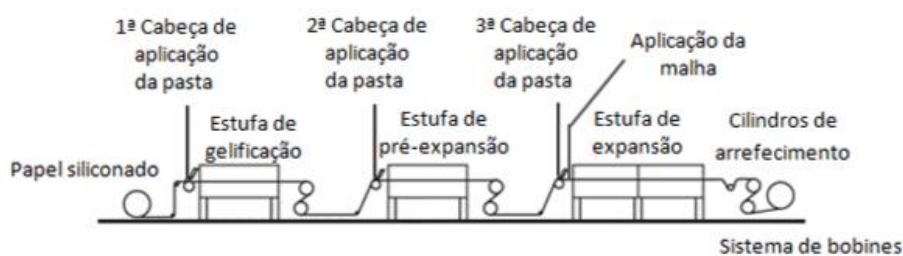


Figura 2 Representação esquemática da tripla utilizada na TMG Automotive, na produção industrial (extraído de [5])

Concluída a fase de recobrimento, são dois os acabamentos a que são sujeitos os artigos produzidos: a lacagem e a gravação. O processo de lacagem consiste na aplicação de películas muito finas de lacas sobre o artigo. Estas lacas são na sua maioria de natureza química poliuretano (PUR), e conferem ao material propriedades de resistência à radiação ultravioleta (UV), à ação de compostos químicos e abrasão. A gravação é a última etapa de todo o

processo de produção e consiste no tipo de acabamento que confere textura ao artigo de modo a que este se assemelhe ao couro natural [5].

Os artigos flexíveis de PVC são tipicamente constituídos por diferentes camadas: compacta flexível de PVC, espuma flexível de PVC e suporte têxtil. No entanto, há dois tipos de materiais os quais se diferenciam, essencialmente, pela presença ou não do suporte têxtil e pela espessura da camada de espuma. Materiais para corte e costura e uso em estofos denominam-se por *Pelgon* e apresentam uma camada compacta, uma camada de espuma e um suporte têxtil (Figura 3).

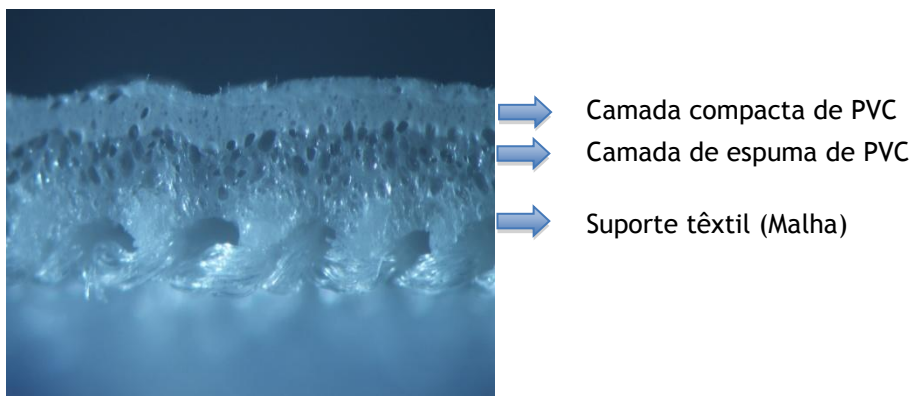


Figura 3 Microscopia ótica de corte transversal do material *Pelgon*

Materiais para moldagem térmica são denominados por *Garmex*, apresentam uma camada de espuma de espessura maior e não têm suporte têxtil (Figura 4).

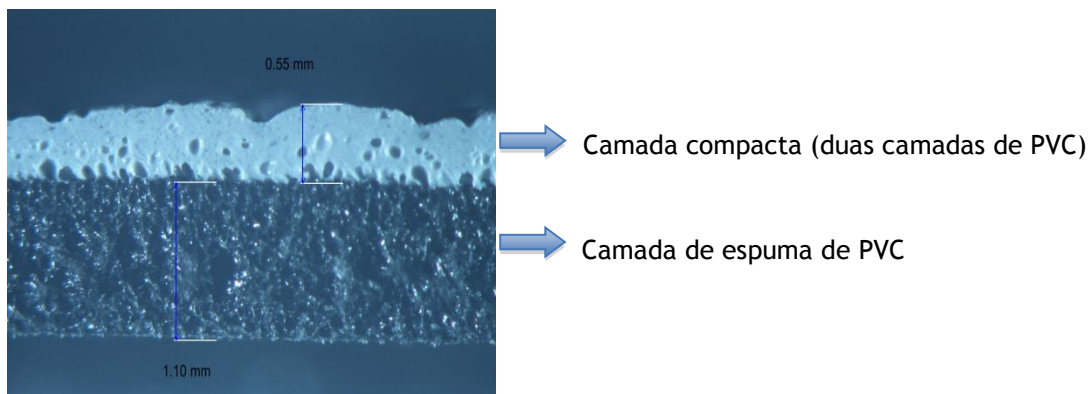


Figura 4 Microscopia ótica de corte transversal do material *Garmex*

A TMG Automotive tem vindo a receber reclamações devido a alterações de cor em artigos de PVC para um tom avermelhado, como se pode verificar na Figura 5 e Figura 6. Foi em 2007 que a empresa recebeu pela primeira vez uma reclamação por avermelhamento, sendo o fenómeno completamente desconhecido até ao momento da reclamação. Mais tarde, em 2012, a TMG recebeu novamente uma reclamação relativamente à ocorrência deste fenómeno.



**Figura 5** Interior do automóvel onde se deu a descoloração (extraído de [5])



**Figura 6** Encosto de cabeça exposto onde se deu a descoloração (extraído de [5])

A estabilidade dos materiais de PVC é portanto uma preocupação evidente. Assim, o projeto desenvolvido na TMG Automotive tem como objetivo principal a compreensão dos fenómenos envolvidos na descoloração dos revestimentos de PVC/PUR e a respetiva comprovação experimental.

## 1.2 Apresentação da Empresa

Em 1937 foi fundada a empresa Têxtil Manuel Gonçalves (TMG) em São Cosme do Vale, Vila Nova de Famalicão, por Manuel Gonçalves. Em 1965, foi transformada em Sociedade Anónima e anos mais tarde, em 1997, houve uma reorganização do Grupo em áreas independentes de negócio:

- TMG Fabrics - Fornece tecidos de fibras naturais para camisaria, vestuário exterior e decoração.
- TMG Knitting - Fornece malhas de algodão e outras fibras.
- TMG Finishing - Completa o ciclo produtivo dos tecidos e malhas.
- TMG Automotive - Produz tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel.

A TMG Automotive teve origem na Divisão de Tecidos Plastificados criada em 1952 na Têxtil Manuel Gonçalves, S.A. A TMG Automotive é uma das áreas estratégicas de negócio do Grupo TMG. Foi em 1971 que iniciou o fornecimento de materiais para o revestimento do interior automóvel, sendo a filial do grupo a obter a certificação pelo Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela norma NP 4457:2007. Esta unidade produz revestimentos para vários componentes da linha automóvel como painéis de instrumentos, painéis de portas, assentos, apoios de braço, alavancas, travões de mão,

capotas e palas protetoras da luz solar. A presença da TMG Automotive no mercado automóvel, suportada pela inovação, evolução tecnológica e crescimento sustentado, realça a Filosofia do seu Fundador "*Tecnologia e Qualidade são inseparáveis*". Atualmente, é vista como o segundo fornecedor europeu deste tipo de materiais, capaz de apresentar soluções globais de materiais para interiores de automóveis.

### 1.3 Contributos do Trabalho

Com a realização do presente projeto na TMG Automotive, pretendia identificar e reduzir as causas que estão na origem do problema da descoloração em revestimentos de PVC/PUR. Como base do trabalho foram selecionados dois antioxidantes de modo a estudar o comportamento dos respetivos estabilizantes que os contêm. O trabalho foi realizado ao nível dos antioxidantes, das lacas de base PUR e do artigo completo de PVC. A realização deste trabalho foi um importante contributo para a empresa na compreensão do mecanismo químico envolvido na alteração de cor nos materiais de revestimento em PVC/PUR. Este projeto proporcionou, ainda à empresa, o conhecimento sobre formas de otimizar os métodos de ensaio para o estudo da alteração de cor em artigos.

### 1.4 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se organizada em seis capítulos: Introdução, Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do Trabalho Realizado.

No capítulo 1, relativo à introdução, é apresentado o problema base do projeto e respetivo enquadramento nos produtos da TMG Automotive. É também apresentado o processo de produção industrial onde são definidos os conceitos base à formação de um artigo flexível de PVC.

No capítulo 2 é apresentado o estado da arte, no qual é descrito todo o fenómeno de descoloração de materiais em PVC e respetivos fatores que influenciam a alteração de cor dos materiais.

O capítulo 3 descreve todos os procedimentos experimentais efetuados, desde a preparação de amostras às técnicas de caracterização utilizadas. Neste capítulo é também apresentada a estratégia proposta para a resolução do problema.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e respetiva discussão.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho realizado.

Finalmente, no capítulo 6 é feita uma avaliação global de todo o trabalho efetuado, com a descrição dos objetivos propostos e alcançados, outros trabalhos realizados e possíveis sugestões de trabalhos futuros.

## 2 Estado da Arte

A descoloração em superfícies de plástico é, normalmente, um sinal do seu envelhecimento, estando associada a mudanças químicas e físicas do material. Os termos usados para descrever a cor envolvida ou a causa da descoloração incluem amarelecimento (*yellowing*) e avermelhamento (*pinking* ou *gas fading*) [6, 7].

O projeto desenvolvido incide essencialmente no estudo dos fenómenos de avermelhamento e amarelecimento. São dois tipos de descoloração que, na sua maioria, estão associados a um problema comum, isto é, resultam de uma incorreta oxidação dos compostos fenólicos. A principal fonte de compostos fenólicos são os antioxidantes dos estabilizantes usados na formulação do polímero que o protegem da oxidação atmosférica.

Após várias investigações sobre a interação química dos antioxidantes com diversos fatores sugere-se que para ocorrer os fenómenos de descoloração é necessário reunir determinadas condições que serão abordadas de seguida.

### 2.1 Derivados Fenólicos - Mecanismo de estabilização dos Antioxidantes

Os antioxidantes podem ser classificados de primários, caso tenham a função de inibir a oxidação, reagindo com os radicais alquilo ( $P^{\bullet}$ ) e peróxilo ( $POO^{\bullet}$ ) consequentes da degradação do PVC. Os antioxidantes que decompõem as moléculas de peróxido em produtos estáveis denominam-se por antioxidantes secundários. Geralmente é utilizado um sistema de estabilização que corresponde à combinação de ambos os tipos de antioxidantes [8]. Cada tipo de antioxidante apresenta uma gama de temperaturas sobre a qual se apresenta mais eficiente, conforme apresentado na Figura 7.

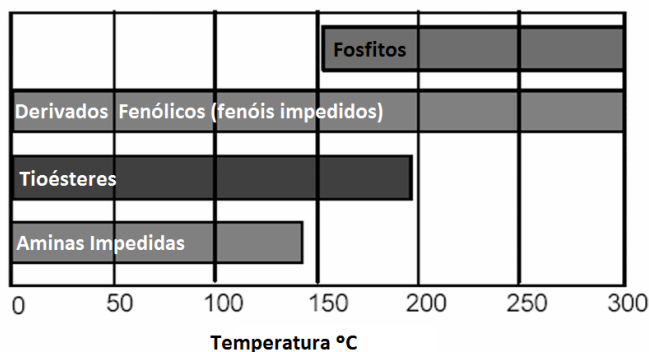
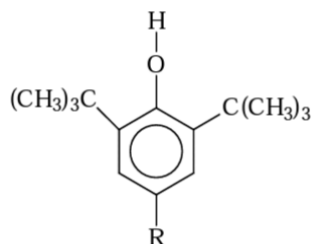


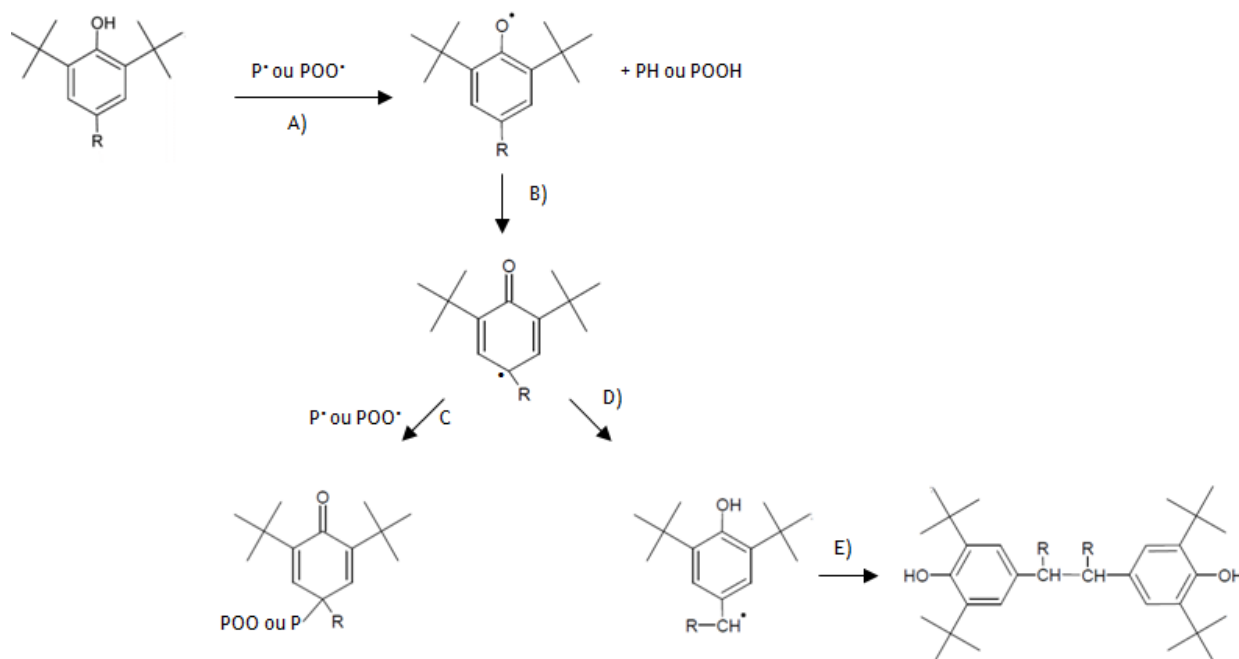
Figura 7 Gama de temperaturas para cada tipo de estabilizante polimérico (adaptado de [6])

Os antioxidantes primários apresentam uma elevada eficiência contra a degradação do polímero de PVC durante o seu processamento, bem como na exposição ao *stress* térmico a longo prazo. Os mais comuns são derivados do fenol, como é apresentado na Figura 8 [8].



**Figura 8** Estrutura de fenol impedido com o substituinte R (R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> ou C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) (extraído de [8])

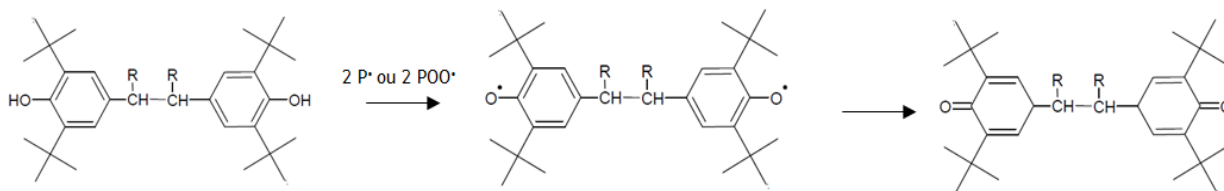
Os substituintes nas posições 2 e 6 são os grupos *tert*-butil (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) que protegem o grupo hidroxilo (OH), e garantem a sua estabilidade por impedimento estérico. Estes antioxidantes são denominados de fenóis impedidos. A finalidade de colocar substituintes de massa molar grande, como os grupos indicados na legenda da Figura 8 pela letra “R”, é a redução do coeficiente de difusão do estabilizante na massa polimérica. O controlo do coeficiente de difusão é importante uma vez que aumenta a persistência do antioxidante reduzindo as perdas por migração. A etapa chave na reação de estabilização por ação dos derivados fenólicos é a desativação dos macro radicais alquilo (P<sup>•</sup>) e peróxido (POO<sup>•</sup>) através da transferência do hidrogénio do grupo OH e a formação do radical fenoxilo (Ar-O<sup>•</sup>), conforme o mecanismo apresentado na Figura 9 [8].



**Figura 9** Mecanismo reacional de estabilização por ação de derivados fenólicos, em que P representa o polímero de PVC (adaptado de [8])



No mecanismo apresentado na Figura 9, os radicais livres (alquilo ou peroxilo) são desativados ao retirar o hidrogénio do grupo hidroxilo do composto fenólico (etapa A da Figura 9). Quando o eletrão migra para a posição *para* do anel é formada uma quinona, representada pela etapa B da Figura 9. Posteriormente, ocorre a desativação de um outro radical livre com a incorporação da molécula do estabilizante à cadeia do polímero (etapa C). Esta etapa tem a vantagem de desativar mais um radical livre derivado do PVC. No entanto, as quinonas absorvem luz na gama UV do espectro solar, tendo a desvantagem de incorporar à cadeia de PVC um grupo cromóforo que irá acelerar a degradação fotoquímica do polímero. Caso a desativação do radical no anel quinona não ocorra, os radicais livres podem condensar (etapa D) formando um dímero representado na etapa E da Figura 9. Como este dímero tem na sua constituição dois grupos fenol com impedimento estérico, desativa outros dois macro radicais dando origem à formação de dois anéis quinonas, segundo o mecanismo apresentado na Figura 10 [8, 9].



**Figura 10** Mecanismo reacional de formação de compostos derivados de quinonas (adaptado de [8])

Este fenómeno, mais uma vez, tem a vantagem de desativar outros dois macro radicais, no entanto, também assume um aspeto desfavorável. Uma vez que as quinonas absorvem fortemente na região do UV da luz solar, estas são responsáveis pelo amarelecimento e pela aceleração da fotodegradação do polímero [7, 8]. Assim, o composto que é usado para atuar como estabilizante do polímero pode também atuar como pró - degradante ao incorporar-se na cadeia polimérica na forma de quinona ou ainda, se estiver numa concentração suficientemente alta vai permitir a formação dos dímeros [8].

## 2.2 Poluentes Atmosféricos - NO/NO<sub>2</sub>

Os antioxidantes fenólicos podem sofrer oxidação através dos radicais livres presentes na atmosfera, nomeadamente dos óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>). Estes gases atmosféricos resultam da combinação de monóxido de azoto (NO) com o dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), provenientes essencialmente da combustão automóvel e de processos industriais. O monóxido de azoto é o produto de reação entre o azoto atmosférico e o oxigénio (equação 2.1) [10]



Uma vez libertado para a atmosfera, o monóxido de azoto é convertido para dióxido de azoto (equação 2.2).



A interação química entre  $\text{NO}_2$  atmosférico, mesmo em concentrações reduzidas, e os antioxidantes fenólicos acelera a descoloração no polímero (Figura 11) [6, 11].

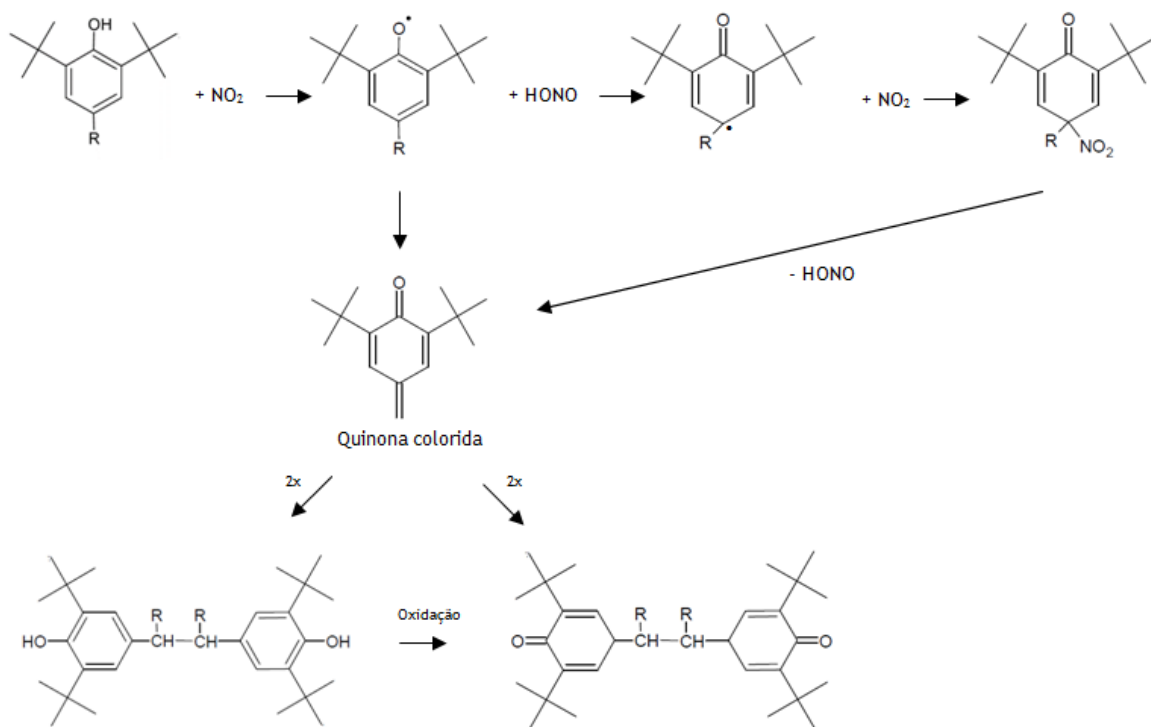


Figura 11 Mecanismo de descoloração causada pelos óxidos de azoto (adaptado de [6])

### 2.3 Alcalinidade - Influência das Aminas

No interior automóvel existem aminas provenientes das espumas de poliuretano. São usadas como catalisadores da reação entre o isocianato e o polioliol, que origina o poliuretano. As aminas são voláteis e, por isso, são indicadas como uma das principais causas de descoloração em aplicações revestidas com PVC. Estão também presentes no acabamento aplicado ao artigo, uma vez que é usualmente de base poliuretano (em meio solvente ou meio aquoso). Além disso, os acabamentos podem ainda conter fotoestabilizantes do tipo HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*). Em sequência da formação de quinonas, devido à oxidação dos antioxidantes fenólicos, estas podem sofrer alterações de cor quando sujeitas a novas interações químicas [12, 13]. Um exemplo desse fenómeno ocorre quando a oxidação dos antioxidantes fenólicos se dá em meios alcalinos, como na presença de aminas.

## 2.4 Ausência de radiação solar direta

No caso do avermelhamento, este tipo de descoloração manifesta-se em ambientes onde não há incidência de luz solar direta ou mesmo na sua ausência, e verifica-se que desaparece quando exposto à radiação solar, que inclui a radiação UV. Segundo fontes bibliográficas, não se verifica a reversibilidade de uma reação química, mas a transformação do grupo cromóforo numa outra estrutura, que é incolor. De modo a ser considerado a reversibilidade de um fenómeno químico, neste caso, era necessário ocorrer a troca de átomos de hidrogénio entre o grupo cromóforo e o grupo hidroxilo, de modo a formar-se novamente um derivado fenólico. No entanto, a radiação UV é apenas uma radiação eletromagnética e não uma fonte de átomos de hidrogénio [9, 14].

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Preparação de uma amostra de PVC

Como referido anteriormente, o método usado pela TMG Automotive na produção de artigos é o recobrimento por faca (*knife coating*). De forma a minimizar defeitos no produto final, antes de serem processadas industrialmente, as pastas são produzidas em ambiente laboratorial e, posteriormente testadas nas condições pretendidas. Quer em ambiente laboratorial quer em industrial, o processo de produção de artigos é composto pelas etapas sequenciais: produção de pastas, recobrimento e acabamento superficial.

Ao longo de todo o trabalho, o material em estudo foi um *Garmex "X"* de cor cinza claro, que como referido anteriormente, é composto por duas camadas compactas de PVC e outra de espuma de PVC. Consoante o que se pretendia estudar, foram produzidos o artigo completo e a primeira camada da compacta de PVC.

#### Produção de Pastas

A produção de pastas, à escala laboratorial, consiste na introdução de todos os componentes da formulação num copo de mistura. Após a incorporação de todos os componentes recorre-se a um misturador de modo a obter uma pasta homogénea (Figura 12).



Figura 12 Fotografia da mistura da pasta em ambiente laboratorial

#### Recobrimento

Em laboratório, a reprodução do processo industrial é efetuada com recurso a uma estufa *Werner Mathis AG* que simula as mesmas temperaturas de massa (temperatura medida na pasta de PVC) e tempo de permanência de cada uma das estufas da tripla. Antes da deposição da pasta sobre o substrato de papel, este é colocado num tabuleiro e é introduzido na estufa durante 1 minuto de modo a eliminar qualquer vestígio de humidade (ver Figura 13).

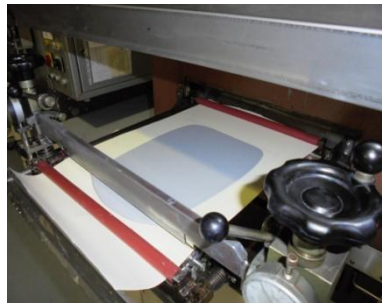


**Figura 13** Estufa *Werner Mathis AG* (usada em laboratório)

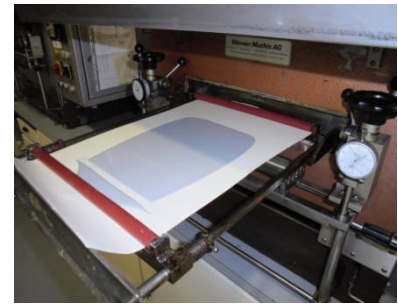
De seguida coloca-se a faca na posição que se pretende, estando esta apoiada sobre um cilindro. A espessura da camada de pasta a aplicar sobre o suporte de papel é ajustada com ajuda de um equipamento denominado por “apalpa folgas”, o qual define a espessura entre o papel e a faca. Com todos os parâmetros definidos, a pasta relativa à primeira camada do artigo *Garmex “X”* é aplicada, e de seguida é introduzida na estufa, na qual ocorrem os processos de gelificação e fusão (ver Figura 14 à Figura 16).



**Figura 14** Aplicação da pasta da primeira camada sobre o papel

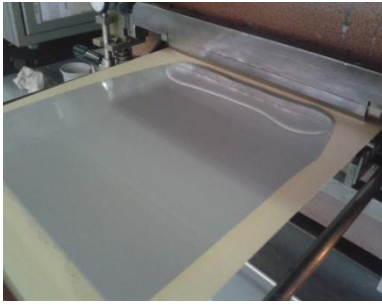


**Figura 15** Deslocação longitudinal da faca



**Figura 16** Pasta aplicada antes da gelificação e fusão desta na estufa

No final do tempo pretendido e à temperatura seleccionada, o tabuleiro sai e é formada a primeira camada de PVC. Sobre esta é aplicada a pasta da segunda camada (Figura 17) repetindo o procedimento anterior. Após a formação da compacta de PVC com as duas camadas, é então aplicada a pasta de espuma de PVC (Figura 18) seguindo novamente o mesmo procedimento de gelificação e fusão na estufa.



**Figura 17** Aplicação da pasta da segunda camada sobre a primeira camada



**Figura 18** Aplicação da pasta de espuma sobre a segunda camada de PVC

Assim, dá-se por completa a produção de uma amostra do artigo *Garmex "X"* (Figura 19 e Figura 20).



**Figura 19** Artigo *Garmex "X"* completo (lado do direito)



**Figura 20** Artigo *Garmex "X"* completo (lado do avesso)

### Acabamento Superficial

O acabamento superficial consiste na aplicação de laca na amostra produzida. Esta laca pode ser de base solvente ou base aquosa. Tal como se pode ver na Figura 21, em laboratório, as lacas são aplicadas com auxílio de uma vareta, que controla a quantidade de laca aplicada e corresponde ao cilindro de aplicação a nível industrial.



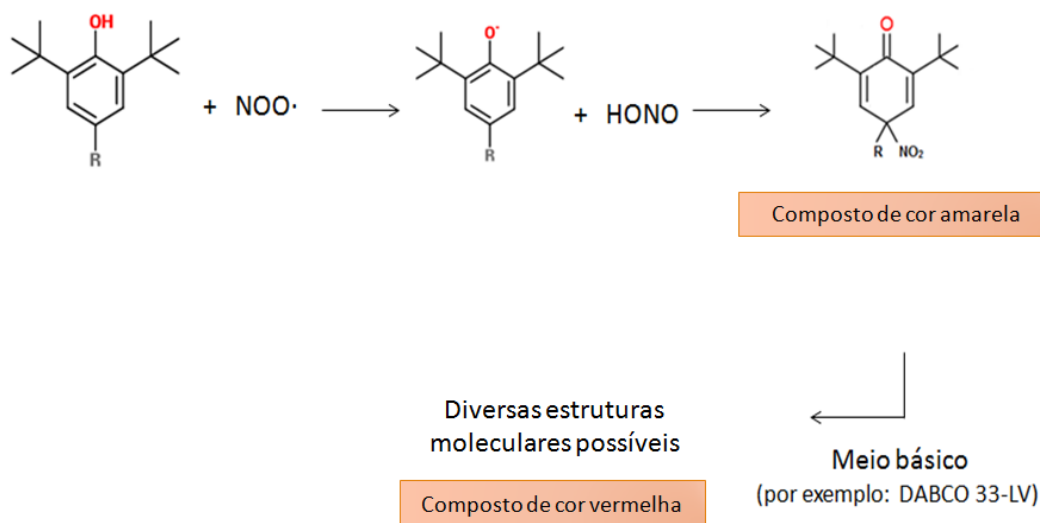
**Figura 21** Aplicação de laca sobre o artigo

Relativamente à quantidade aplicada, isto é, o tipo de varetas e o número de passagens, esta varia conforme o que se pretende estudar. Após a aplicação de uma camada de laca, a

amostra é introduzida numa estufa, a um determinado tempo e temperatura, de modo a evaporar o solvente (orgânico ou água).

### 3.2 Técnicas e testes de caracterização

Com base nos mecanismos referidos no Estado da Arte, e em dois dos métodos já desenvolvidos pela TMG Automotive (TMG 332 e TMG 339/B), relativos ao fenómeno de descoloração, foi sugerido um mecanismo reacional que simula o fenómeno (Figura 22). Este mecanismo é genérico uma vez que serão vários os antioxidantes fenólicos em estudo. Não há certeza em relação ao composto vermelho formado.



**Figura 22** Mecanismo genérico proposto para a descoloração nos artigos em PVC (R: substituinte dependente do antioxidante fenólico)

Os dois métodos de ensaio, referidos anteriormente, utilizam monóxido de azoto (óxido nítrico) e não dióxido de azoto. Isto reside no facto de estes métodos de ensaio serem baseados num método discutido em reuniões do VDA (*Verband der Automobilindustrie*, grupo que representa a indústria automóvel alemã), nas quais a TMG Automotive participa. Assim, tal como indicado na equação 2.2 do capítulo Estado da Arte, o NO<sub>2</sub> surge da reação química do NO (usado como reagente) com o oxigénio presente na atmosfera.

O NO é abastecido a partir de uma garrafa de gás comprimido. O meio básico é proveniente da utilização do produto DABCO 33-LV (33 % de trietilenodiamina e 67 % de dipropilenoglicol).

Os testes de descoloração foram realizados no laboratório da TMG Automotive, o qual se encontra em condições controladas de temperatura e humidade relativa, de (23 ± 2) °C e (50 ± 5) %, respetivamente.



### 3.2.1 Descoloração na presença de aminas e de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) - TMG 332

Este método permite avaliar a alteração de cor de uma amostra quando esta é sujeita simultaneamente a um ambiente saturado de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) e em contacto com amina terciária contida na DABCO 33-LV. É um método desenvolvido pela TMG Automotive, e surgiu da necessidade de simular em escala de tempo reduzida, as condições naturais que causam o avermelhamento e/ou o amarelecimento. Assim, na superfície da amostra que se pretende avaliar é espalhada a DABCO 33-LV. De seguida, as amostras são colocadas num frasco reator e no orifício do frasco são injetados 3 mL de NO com uma seringa de gás (ver Figura 23 e Figura 24).



**Figura 23** Colocação das amostras no copo de vidro para depois colocar no frasco reator



**Figura 24** Frasco reator no qual é injetado o NO

Os frascos com as amostras são colocados numa estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  num período de tempo de 6 horas. Após o teste terminar, as amostras são retiradas da estufa e após 2 horas é efetuado o registo de leituras de cor no espectrofotómetro para análise de resultados. Os resultados obtidos correspondem a uma média resultante de três amostras da mesma referência.

### 3.2.2 Descoloração na presença de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) - TMG 339/B

Este método permite avaliar a alteração de cor de uma amostra quando esta é sujeita apenas a um ambiente saturado de  $\text{NO}_x$ . Relativamente ao procedimento experimental, este é semelhante ao do TMG 332, com a principal diferença de não se utilizar a DABCO 33-LV. A quantidade de NO inserido no frasco reator é de 12 mL. Os frascos com as amostras são colocados numa estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , num período de tempo de 16 horas. No final do teste é efetuada a leitura de cor às amostras, após 2 horas, para posterior análise de resultados. Neste método, os resultados obtidos correspondem a uma média resultante de cinco amostras da mesma referência.

### 3.2.3 Espectrofotometria - Medição de Cor

A leitura de cor é um procedimento inerente aos ensaios anteriormente referidos, TMG 332 e TMG 339/B. É realizado através do espectrofotómetro *Datacolor 650* e consiste na medição da diferença de cor entre a amostra analisada e a amostra de referência. O método usado para



as medições de cor é o sistema CIE L\* a\* b\* que calcula a diferença de cor através de três coordenadas. L\* representa a luminosidade e avalia numa escala de 0 para preto e 100 para o branco. A tonalidade é definida pela coordenada a\*, que representa a proporção vermelho/verde, e a coordenada b\* define a saturação através da proporção amarelo/azul. Na Figura 25 é apresentado o diagrama de cor do sistema CIE L\* a\* b\* [7].

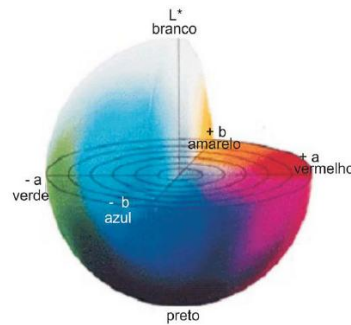


Figura 25 Diagrama de cor para sistema CIE L\* a\* b\*

A diferença de cor é expressa pela diferença de coordenadas conforme as equações 3.1, 3.2 e 3.3.

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{referência} \quad (3.1)$$

- Se  $\Delta L^* > 0$  a amostra analisada é mais clara que a amostra referência.

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{referência} \quad (3.2)$$

- Se  $\Delta a^* > 0$  a amostra analisada é mais vermelha que a amostra referência.

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{referência} \quad (3.3)$$

- Se  $\Delta b^* > 0$  a amostra analisada é mais amarela que a amostra referência.

Os valores obtidos na medição de cor das três coordenadas são combinados num único valor ( $\Delta E^*$ ), que quantifica a diferença total de cor, pela equação 3.4 [7].

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.4)$$

A partir da leitura da cor são obtidos os valores de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta E^*$  e é através do valor de  $\Delta E^*$  que se atribui o grau de alteração de cor de acordo com os valores da Tabela 2.

**Tabela 2** Intervalo de valores de  $\Delta E^*$  para cada grau de alteração de cor (extraído de [15])

Alcance de $\Delta E^*$	Grau de Alteração de Cor
< 0,40	5
0,40 < $\Delta E^*$ < 1,25	4-5
1,25 < $\Delta E^*$ < 2,10	4
2,10 < $\Delta E^*$ < 2,95	3-4
2,95 < $\Delta E^*$ < 4,10	3
4,10 < $\Delta E^*$ < 5,80	2-3
5,80 < $\Delta E^*$ < 8,20	2
8,20 < $\Delta E^*$ < 11,60	1-2
$\geq 11,60$	1

Depois de as amostras serem sujeitas aos ensaios TMG 332 e TMG 339/B, além da leitura de cor pelo espectrofotômetro, é também efetuada uma avaliação visual da cor.

## 4 Resultados e Discussão

O fenómeno de descoloração nos materiais PVC levou a equipa da TMG Automotive a elaborar um diagrama causa - efeito (Figura 26). Este diagrama, também conhecido por diagrama de *Yshikawa*, serviu para reunir o que a TMG Automotive considera como possíveis causas do problema.

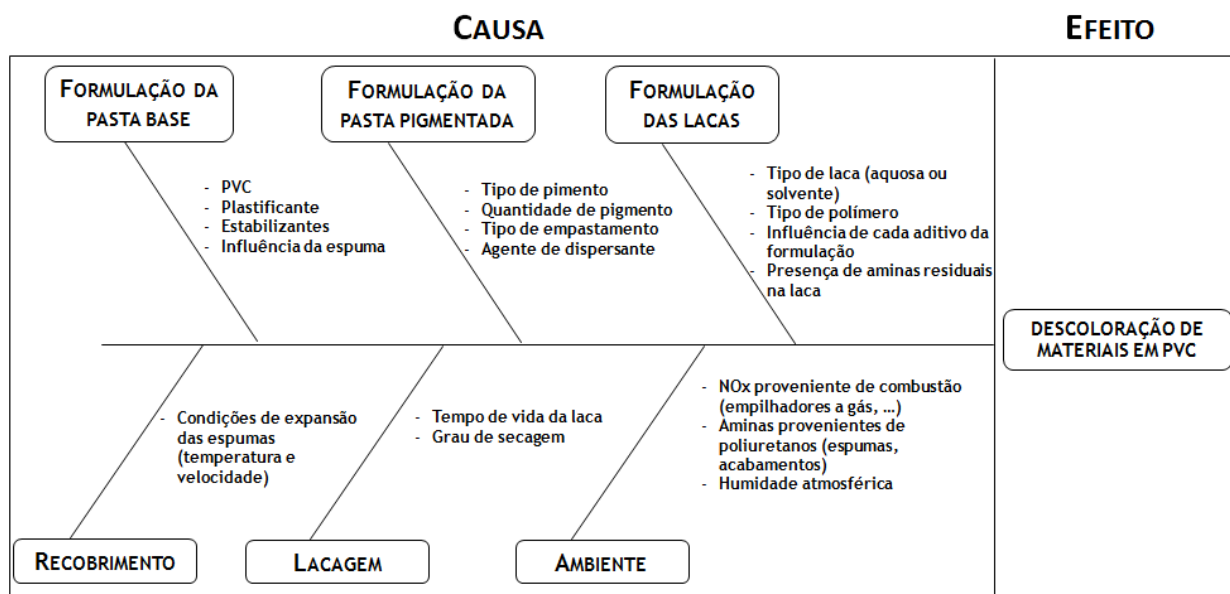


Figura 26 Diagrama causa - efeito do problema de descoloração em materiais PVC [5]

A maioria das possíveis causas apresentadas na Figura 26 já foi estudada, anteriormente, pela TMG Automotive. Atendendo ao estado de conhecimento atual, e considerando a duração deste projeto, a estratégia adotada traduziu-se no plano de ação apresentado na Figura 27.

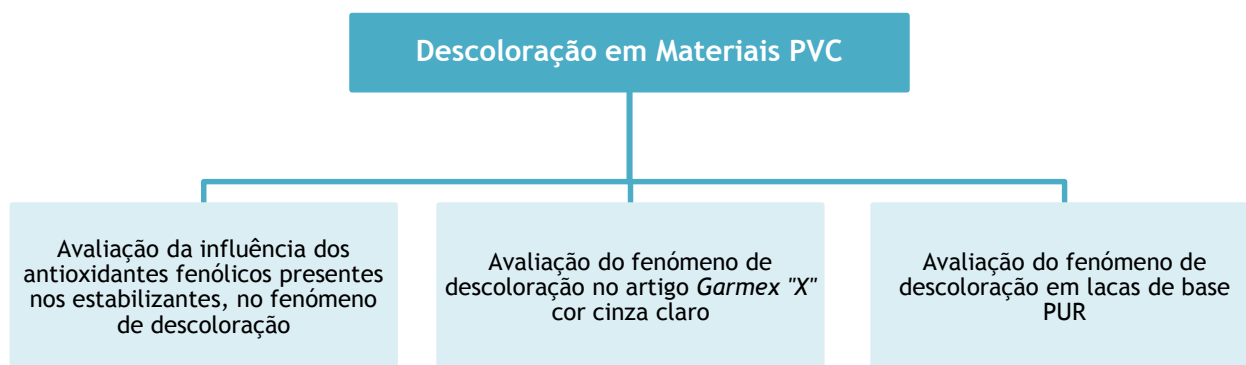
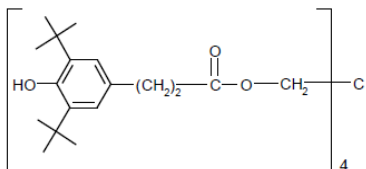

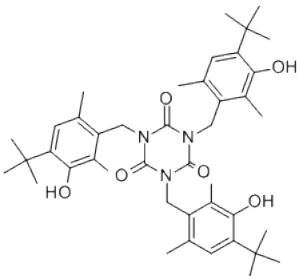

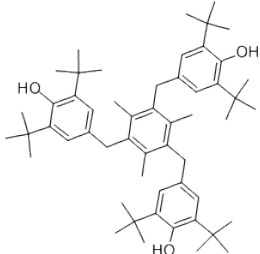
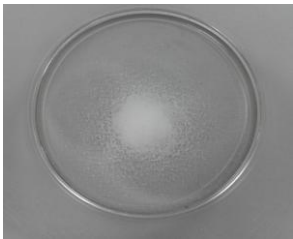


Figura 27 Representação esquemática da estratégia de resolução

## 4.1 Avaliação da influência dos antioxidantes fenólicos, presentes nos estabilizantes, no fenômeno de descoloração

Nesta vertente do projeto, o objetivo consistiu apenas no estudo de alguns antioxidantes fenólicos. Estes não são compostos individuais que se incorporam na formulação da pasta, mas fazem parte integrante da composição dos estabilizantes usados. Inicialmente, foram estudados dois antioxidantes, que estão presentes em dois estabilizantes, os quais já foram associados a fenômenos de descoloração: Irganox 1010 e Cyanox 1790. Após a pesquisa na literatura e análise da estrutura molecular dos vários antioxidantes, sugeriu-se um antioxidante que fosse capaz de ser mais resistente à descoloração do polímero. O antioxidante proposto foi o Irganox 1330. Na Tabela 3 são apresentados os três antioxidantes mencionados e respectivas fotografias das amostras antes de serem submetidas a testes.

Tabela 3 Estrutura química dos três antioxidantes fenólicos estudados

Antioxidante Fenólico	
Estabilizante A	  <p>Figura 28 Antioxidante fenólico Irganox 1010: Estrutura molecular (à esquerda) e fotografia da amostra (à direita)</p>
Estabilizante B	  <p>Figura 29 Antioxidante fenólico Cyanox 1790: Estrutura molecular (à esquerda) e fotografia da amostra (à direita)</p>
Não está incorporado em nenhum dos estabilizantes estudados	  <p>Figura 30 Antioxidante fenólico Irganox 1330: Estrutura molecular (à esquerda) e fotografia da amostra (à direita)</p>

Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades dos antioxidantes mencionados na tabela anterior (Tabela 3).

**Tabela 4** Propriedades dos antioxidantes fenólicos Irganox 1010, Cyanox 1790 e Irganox 1330

Propriedades	Irganox 1010	Cyanox 1790	Irganox 1330
Número do CAS	6683-19-8	40601-76-1	1709-70-2
Fórmula Química	$C_{73}H_{108}O_{12}$	$C_{42}H_{57}N_3O_6$	$C_{54}H_{78}O_3$
Massa Molar ( $g \cdot mol^{-1}$ )	1178	699,9	775,2
Temperatura de ebulição ( $^{\circ}C$ )	110 - 130	163 - 165	243 - 245
Estado físico (PTN) / Cor	Sólido / Branco	Sólido / Amarelo suave	Sólido / Branco
Observações	Forte impedimento estéreo Com ligações éster	Fraco impedimento estéreo Sem ligações éster	Forte impedimento estéreo Sem ligações éster

As amostras dos antioxidantes fenólicos foram sujeitas aos testes apresentados na Tabela 5. Os testes consistiram na pesagem de uma determinada quantidade de antioxidante fenólico a qual foi, posteriormente, sujeita a um ambiente de óxidos de azoto (num recipiente de 1,2 L) e, em alguns casos, em contacto com DABCO 33-LV, durante 16 horas à temperatura ambiente. Após as 16 horas as amostras foram expostas durante 6 horas à radiação solar.

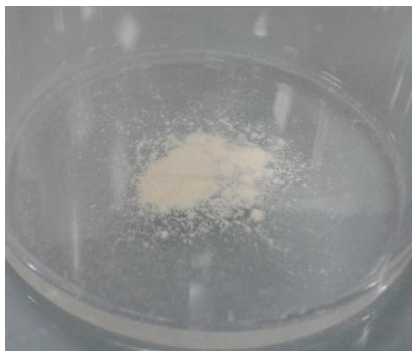
**Tabela 5** Descrição dos testes efetuados aos antioxidantes

Teste	Descrição	Irganox 1010	Cyanox 1790	Irganox 1330
1	Antioxidante + NO_12 mL	$m_{AOx} = 0,43 g$ $V_{NO} = 12 mL$	$m_{AOx} = 0,34 g$ $V_{NO} = 12 mL$	$m_{AOx} = 0,38 g$ $V_{NO} = 12 mL$
2	Antioxidante + NO_18 mL	$m_{AOx} = 0,43 g$ $V_{NO} = 18 mL$	$m_{AOx} = 0,34 g$ $V_{NO} = 18 mL$	$m_{AOx} = 0,38 g$ $V_{NO} = 18 mL$
3	Antioxidante + NO_12 mL + DABCO 33-LV	$m_{AOx} = 0,43 g$ $V_{NO} = 12 mL$ $m_{DABCO} = 0,15 g$	$m_{AOx} = 0,34 g$ $V_{NO} = 12 mL$ $m_{DABCO} = 0,15 g$	$m_{AOx} = 0,38 g$ $V_{NO} = 12 mL$ $m_{DABCO} = 0,15 g$
4	Antioxidante + NO_18 mL + DABCO 33-LV	$m_{AOx} = 0,43 g$ $V_{NO} = 18 mL$ $m_{DABCO} = 0,15 g$	$m_{AOx} = 0,34 g$ $V_{NO} = 18 mL$ $m_{DABCO} = 0,15 g$	$m_{AOx} = 0,38 g$ $V_{NO} = 18 mL$ $m_{DABCO} = 0,15 g$

Relativamente às quantidades mássicas de antioxidante e de NO, estas foram calculadas a partir da suposta estequiometria de reação entre os dois compostos. Assumiu-se a conversão total do NO em NO<sub>2</sub>, e que este último iria interagir com cada grupo fenólico do antioxidante. O objetivo foi avaliar a influência da concentração de NO<sub>x</sub> no mecanismo reacional. Os respetivos cálculos encontram-se demonstrados no Anexo 1.

#### 4.1.1 Antioxidante Fenólico - Irganox 1010

Foi estudado o comportamento do antioxidante fenólico, presente no estabilizante que compõe o plastissol, à presença do NO. Fez-se contactar o antioxidante Irganox 1010 com 12 mL e 18 mL de NO durante 16 horas - testes 1 e 2 (Tabela 5). Verificou-se que na presença de óxidos de azoto, o antioxidante Irganox 1010 amarelece ao fim de 16 horas (ver Figura 31 e Figura 33). Após as 16 horas de teste as amostras foram colocadas sob radiação solar direta e verificou-se que voltaram à cor original (ver Figura 32 e Figura 34).



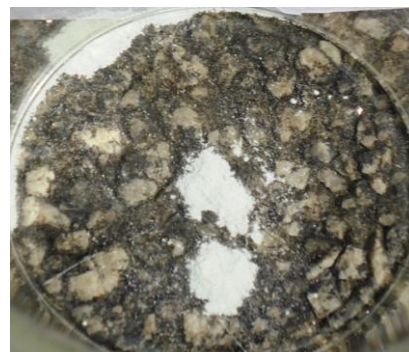
**Figura 31** Teste 1: Antioxidante Irganox 1010 com 12 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo pálido)



**Figura 32** Teste 1: Antioxidante Irganox 1010 com 12 mL de NO, depois de 6 horas ao sol (Cor: Branco)

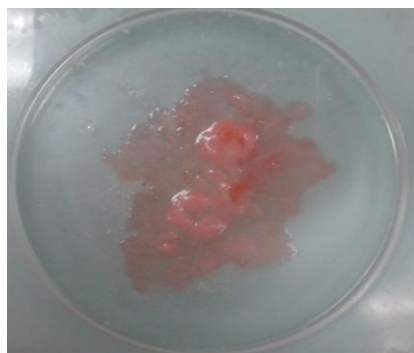


**Figura 33** Teste 2: Antioxidante Irganox 1010 com 18 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo)



**Figura 34** Teste 2: Antioxidante Irganox 1010 com 18 mL de NO, depois de 6 horas ao Sol (Cor: Branco)

Foi estudado também, o comportamento do antioxidante fenólico Irganox 1010 à presença do NO e de DABCO 33-LV. Fez-se contactar o antioxidante Irganox 1010 com 12 mL e 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV (simulação do meio básico) durante 16 horas - testes 3 e 4 (Tabela 5). Verificou-se que na presença de óxidos de azoto e da DABCO 33-LV, o antioxidante Irganox 1010 avermelha ao fim de 16 horas (ver Figura 35 e Figura 37). Após as 16 horas de teste as amostras foram colocadas sob radiação solar direta e verifica-se que perdem a cor vermelha (ver Figura 36 e Figura 38).



**Figura 35** Teste 3: Antioxidante Irganox 1010 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Vermelho)



**Figura 36** Teste 3: Antioxidante Irganox 1010 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, depois de 6 horas ao sol (Cor: Amarelo forte)



**Figura 37** Teste 4: Antioxidante Irganox 1010 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Vermelho)



**Figura 38** Teste 4: Antioxidante Irganox 1010 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, depois de 6 horas ao sol (Cor: Amarelo forte)

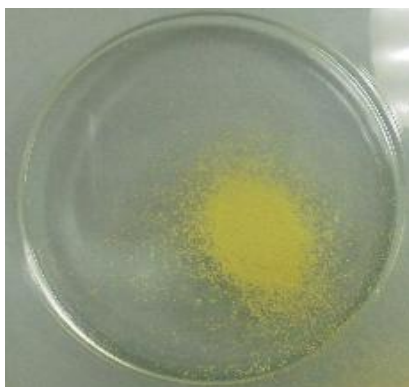
#### 4.1.2 Antioxidante Fenólico - Cyanox 1790

Avaliou-se o comportamento do antioxidante fenólico Cyanox 1790, presente num outro estabilizante, à presença do NO. Fez-se contactar o antioxidante com 12 mL e 18 mL de NO durante 16 horas - testes 1 e 2 (Tabela 5). Verificou-se que na presença de óxidos de azoto, o antioxidante Cyanox 1790 amarelece ao fim de 16 horas (ver Figura 39 e Figura 40).





**Figura 39** Teste 1: Antioxidante Cyanox 1790 com 12 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo)



**Figura 40** Teste 2: Antioxidante Cyanox 1790 com 18 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo forte)

Foi estudado também, o comportamento do antioxidante fenólico Cyanox 1790 à presença do NO e da DABCO 33-LV. Submeteu-se o antioxidante com 12 mL e 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV durante 16 horas - testes 3 e 4 (Tabela 5). Verificou-se que o antioxidante Cyanox ao fim de 16 horas sofreu alteração de cor para tons acastanhados (ver Figura 41 e Figura 42).



**Figura 41** Teste 3: Antioxidante Cyanox 1790 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Acastanhado)

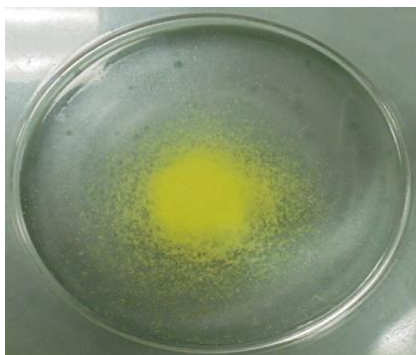




**Figura 42** Teste 4: Antioxidante Cyanox 1790 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Acastanhado)

#### 4.1.3 Antioxidante Fenólico - Irganox 1330

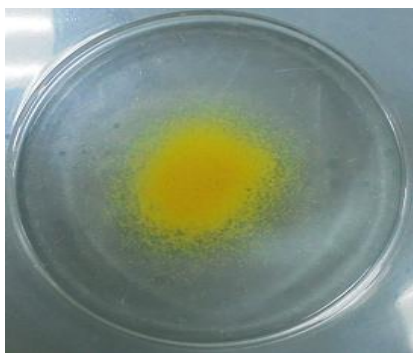
O comportamento do antioxidante fenólico Irganox 1330 foi também estudado à presença do NO. Fez-se contactar o antioxidante Irganox 1330 com os dois volumes utilizados nos antioxidantes anteriores, 12 mL e 18 mL, de NO durante 16 horas - testes 1 e 2 (Tabela 5). Verificou-se que na presença de óxidos de azoto, o antioxidante Irganox 1330 apresenta uma forte tonalidade de amarelo ao fim de 16 horas (ver Figura 43 e Figura 45). Após as 16 horas de teste as amostras foram colocadas sob radiação solar direta e verificou-se que voltaram à cor original (ver Figura 44 e Figura 46).



**Figura 43** Teste 1: Antioxidante Irganox 1330 com 12 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo forte)



**Figura 44** Teste 1: Antioxidante Irganox 1330 com 12 mL de NO, depois de 6 horas ao sol (Cor: Branco)

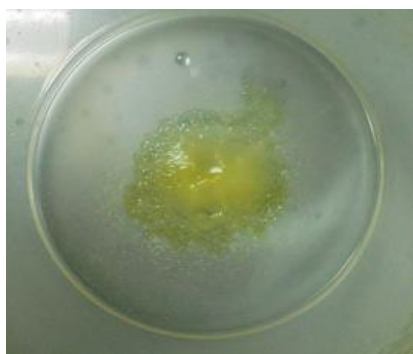


**Figura 45** Teste 2: Antioxidante Irganox 1330 com 18 mL de NO, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo forte)



**Figura 46** Teste 2: Antioxidante Irganox 1330 com 18 mL de NO, depois de 6 horas ao sol (Cor: Branco)

O antioxidante fenólico Irganox 1330 foi também avaliado à presença do NO e de DABCO 33-LV. Fez-se contactar o antioxidante com 12 mL e 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV durante 16 horas - testes 3 e 4 (Tabela 5). Verificou-se que na presença de óxidos de azoto e da DABCO 33-LV, o antioxidante Irganox 1330 amarelece ao fim de 16 horas (Figura 47 e Figura 49). Após as 16 horas de teste as amostras foram colocadas sob radiação solar direta e verifica-se que perdem ligeiramente a cor amarela formada na etapa anterior (ver Figura 48 e Figura 50).



**Figura 47** Teste 3: Antioxidante Irganox 1330 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo)



**Figura 48** Teste 3: Antioxidante Irganox 1330 com 12 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, depois de 6 horas ao sol (Cor: Amarelo pálido)



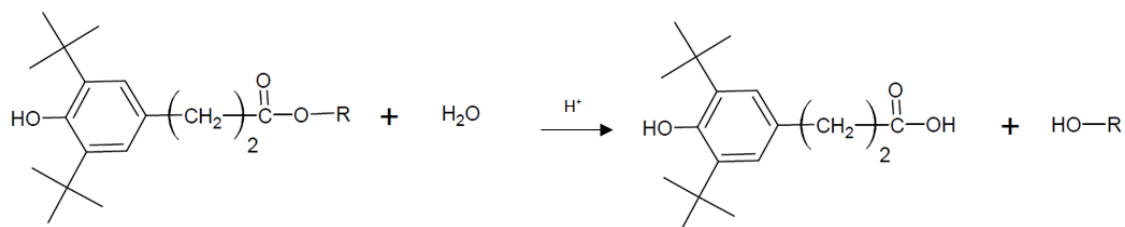
**Figura 49** Teste 4: Antioxidante Irganox 1330 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, ao fim de 16 horas (Cor: Amarelo)



**Figura 50** Teste 4: Antioxidante Irganox 1330 com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, depois de 6 horas ao sol (Cor: Amarelo pálido)

O estudo individual dos antioxidantes fenólicos através dos testes anteriormente apresentados, face à investigação efetuada à estrutura molecular de cada antioxidante, permitiu tirar algumas conclusões sobre a utilização dos mesmos.

O antioxidante fenólico Irganox 1010 é uma molécula com massa molar grande e ligações éster. A vantagem do seu uso está no facto de ter um forte impedimento estéreo permitindo a estabilidade do anel aromático e, além disso, a massa molar grande evita a sua migração. No entanto, as ligações éster podem ser um inconveniente quando sujeitas a reações de hidrólise. Conforme apresentado no mecanismo da Figura 51, as ligações éster da molécula podem quebrar formando fragmentos de ácidos carboxílicos e álcoois [8].



**Figura 51** Reação de hidrólise de antioxidantes fenólicos contendo ligações éster (adaptado de [8])

Com a formação dos fragmentos, a massa molar diminui e a possibilidade de migração é maior, reduzindo assim a função de estabilizante ao polímero.

O antioxidante fenólico Cyanox 1790, usado em alguns estabilizantes, torna-se numa alternativa ao uso do Irganox 1010. Tem elevada massa molar o que dificulta a perda por migração e não apresenta ligações éster na sua estrutura. Contudo, apresenta um fraco impedimento estéreo, facto que pode reduzir a estabilidade da molécula.

O Irganox 1330 é um antioxidante fenólico com grande massa molar, sem ligações éster e ainda com forte impedimento estéreo.

Face aos resultados obtidos, estes evidenciam que os óxidos de azoto por si só alteram a tonalidade dos três antioxidantes para tons amarelos, estando consistente com o mecanismo anteriormente proposto (Figura 22). Ao colocar uma determinada quantidade de solução DABCO 33-LV, para além dos óxidos de azoto, os antioxidantes já não se comportam de maneira semelhante.

- O antioxidante Irganox 1010 avermelha na presença de NO em meio básico provocado pela DABCO 33-LV. Este avermelhamento está de acordo com o mecanismo químico proposto na Figura 22.
- O Cyanox 1790 não apresentou descoloração para tonalidade vermelha. Este resultado não é consistente uma vez que, os artigos com o estabilizante que contém o Cyanox 1790 já tiveram problemas de avermelhamento.
- O Irganox 1330 evidencia tonalidade amarela. Embora apresente descoloração esta não é tão evidente como no caso do Irganox 1010, devido ao forte impedimento estérico do anel e à ausência de ligações éster.

A exposição das amostras, Irganox 1010 e Irganox 1330, à radiação solar evidenciou que estas alteram de cor por efeito da radiação UV, como referido no subcapítulo 2.4. No caso do Cyanox 1790 não foi possível efetuar atempadamente esta experiência por adversidade das condições climatéricas e, posteriormente, por falta de monóxido de azoto. Neste caso do Cyanox 1790 pretendia-se efetuar ainda mais ensaios de modo a compreender a tonalidade acastanhada obtida.

## 4.2 Avaliação do fenômeno de descoloração no artigo *Garmex “X”* cor cinza claro

O artigo *Garmex “X”* foi alvo de estudo no presente projeto uma vez que, apresenta problemas de descoloração (*pinking*). Esta vertente do trabalho consistiu na avaliação da influência de diferentes estabilizantes na descoloração do artigo completo e, também, na camada compacta do mesmo. Foi avaliada a influência de três estabilizantes, dos quais dois contêm os já referidos antioxidantes fenólicos Irganox 1010 e Cyanox 1790 e, para comparação, foi ainda avaliado um terceiro antioxidante de natureza não fenólica. Este terceiro estabilizante encontra-se em fase de estudo pela TMG Automotive pretendendo ser uma solução melhorada no que diz respeito a envelhecimentos térmicos e fenômenos de descoloração. O artigo *Garmex “X”* de cor cinza claro é comercializado correntemente. O estabilizante incorporado neste artigo é o estabilizante de referência “A” constituído pelo antioxidante fenólico Irganox 1010.

Relativamente ao antioxidante fenólico Irganox 1330, estudado no subcapítulo anterior 4.1, não foi alvo de estudo ao nível do artigo, uma vez que, a TMG Automotive não tem nenhum estabilizante que o contenha.

Nesta vertente do projeto foi também, avaliada a influência do acabamento aplicado nas amostras. Avaliou-se ainda, a influência da exposição à radiação solar das amostras que apresentaram descoloração.

O estudo foi realizado em duas fases, em que na Fase 1 foi avaliado o problema da descoloração ao nível das compactas do artigo *Garmex “X”* e, na Fase 2 foi estudado o artigo completo.

- **Fase 1** - Avaliação da alteração de cor em compacta de PVC pertencente ao artigo *Garmex “X”*. Foram estudadas diferentes formulações de plastissol, variando apenas o tipo de estabilizante, mantendo as restantes matérias-primas. Nesta fase procedeu-se apenas ao estudo da camada compacta do artigo de modo a simplificar o sistema em estudo. Uma vez que corresponde à camada mais superficial do artigo é, por isso, a mais relevante no que diz respeito à variação de estabilizante e conseqüente descoloração.

Na Tabela 6 são apresentadas as diferentes versões de compactas de PVC que diferem apenas nos tipos de estabilizantes usados.

**Tabela 6** Formulação das diferentes versões de compacta

Plastissol: 2PADE (Compacta de PVC do artigo <i>Garmex "X"</i> )			
Referência	2PADE_A	2PADE_B	2PADE_C
Cor	Cinza claro	Cinza claro	Cinza claro
Estabilizante	A	B	C
Antioxidante fenólico contido no estabilizante	Irganox 1010	Cyanox 1790	Não contém

As condições de produção das versões das compactas podem ser consultadas na Tabela 7.

**Tabela 7** Condições de produção das compactas de PVC

Estufa <i>Werner Mathis AG</i>		
Temperatura (°C)	Tempo (segundos)	Quantidade de plastissol (g·m <sup>-2</sup> )
210	60	550

O acabamento deste artigo, do lado do direito, consiste em lacas pigmentadas. No entanto, para esta Fase 1 do projeto foram usadas as lacas sem pigmentos para simplificar o sistema em estudo.

Para cada versão de compactas foram avaliadas duas versões de laca. Uma versão, correspondente ao acabamento do lado do direito do artigo, que consiste em três camadas de laca aplicadas na compacta. A outra versão apenas difere na composição da camada de laca em contacto direto com a compacta de PVC (lado do direito 1), à qual se retirou o fotoestabilizante (HALS). Este fotoestabilizante consiste numa amina e, como mencionado anteriormente, pode afetar ao nível da descoloração. Por essa razão, achou-se pertinente o estudo deste sistema com e sem o fotoestabilizante. As referências das lacas e as condições de aplicação são apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8** Versões e condições de laca aplicadas nas amostras

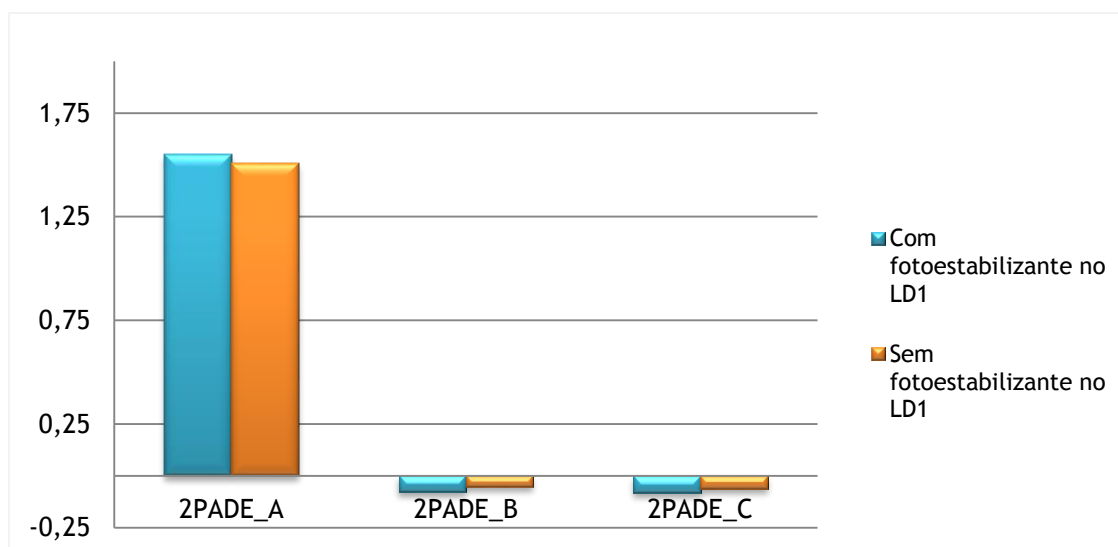
Referência	Laca_LD1 com fotoestabilizante	Laca_LD1 sem fotoestabilizante	Temperatura (°C)	Tempo (segundos)	Passagens
Lado do Direito 1 (LD1)	Base PUR em meio solvente (Com fotoestabilizante)	Base PUR em meio solvente (Sem fotoestabilizante)	140	30	Primeira
Lado do Direito 2 (LD2)	Base PUR em meio aquosa	Base PUR em meio aquosa	120	30	Segunda
Lado do Direito 3 (LD3)	Base PUR em meio aquosa	Base PUR em meio aquosa	120	40	Terceira

As amostras foram submetidas ao método de ensaio TMG 332. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** Fase 1: Resultados obtidos pelo método TMG 332

Referência	Avaliação visual	Grau	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
2PADE_A (Com fotoestabilizante no LD1)	rosado	3-4	2,55	-1,66	1,55	1,20
2PADE_A (Sem fotoestabilizante no LD1)	rosado	3-4	2,49	-1,55	1,51	1,22
2PADE_B (Com fotoestabilizante no LD1)	praticamente sem alteração	4-5	1,19	-0,33	-0,08	1,08
2PADE_B (Sem fotoestabilizante no LD1)	praticamente sem alteração	4-5	1,14	-0,44	-0,05	1,04
2PADE_C (Com fotoestabilizante no LD1)	praticamente sem alteração	4-5	0,88	-0,16	-0,08	0,87
2PADE_C (Sem fotoestabilizante no LD1)	praticamente sem alteração	4-5	0,80	-0,01	-0,06	0,78

Em relação ao parâmetro  $\Delta a^*$ , referente à proporção vermelho/verde, os resultados estão representados no gráfico da Figura 52.



**Figura 52** Representação gráfica da alteração de cor das amostras após o ensaio TMG 332 (60 °C, 6 horas)

Após a análise da Tabela 9 e da Figura 52, conclui-se que a presença ou não do fotoestabilizante na laca do lado do direito 1 não tem influência significativa na alteração de cor para a mesma formulação de plastissol. No entanto, verifica-se uma grande discrepância de valores entre a versão 2PADE\_A com as restantes, 2PADE\_B e 2PADE\_C. Conclui-se que a presença do Irganox 1010 numa formulação de PVC assume grande influência na descoloração

da amostra. Em relação às formulações 2PADE\_B e 2PADE\_C não se verifica diferenças significativas entre ambas.

Uma vez que a formulação “B” tem na sua constituição um antioxidante fenólico (Cyanox 1790) era esperado uma evidência de alteração de cor na amostra. No entanto, tal como explicado no subcapítulo 4.1, o Irganox 1010 pode sofrer reações de hidrólise devido ao grupo éster contido na sua estrutura molecular. Como as amostras, nesta fase, foram sujeitas à aplicação do acabamento em meio aquoso, é possível que se esteja a provocar a hidrólise do Irganox 1010. No entanto, dado que o Cyanox 1790 tem um impedimento estérico mais fraco que o Irganox 1010 seria expectável que o primeiro fosse mais suscetível a fenómenos de descoloração. Perante os resultados obtidos sugere-se que o efeito da hidrólise se sobrepõe ao do impedimento estérico.

Na presente etapa do projeto, as amostras das compactas 2PADE\_A, anteriormente sujeitas ao método TMG 332, foram sujeitas à exposição solar direta. Na Tabela 10 são apresentados os resultados de leitura de cor, obtidos por espectrofotometria, antes e após do teste da exposição solar. Para cada uma das referências, as variações de cor foram sempre medidas contra a respetiva amostra inicial (amostra não submetida a nenhum ensaio).

**Tabela 10** Fase 1: Resultados obtidos da amostra 2PADE\_A após exposição à radiação solar

Referência	Avaliação visual	Grau	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
Com fotoestabilizante no LD1 Antes da exposição à radiação solar	Rosado	3-4	2,55	-1,66	1,55	1,20
Com fotoestabilizante no LD1 Após 6 horas de exposição à radiação solar	praticamente sem alteração	4-5	0,63	-0,28	0,45	0,34
Sem fotoestabilizante no LD1 Antes da exposição à radiação solar	rosado	3-4	2,49	-1,55	1,51	1,22
Sem fotoestabilizante no LD1 Após 6 horas de exposição à radiação solar	praticamente sem alteração	4-5	0,67	-0,37	0,44	0,35

Em relação aos resultados obtidos do parâmetro  $\Delta a^*$ , estes são representados no gráfico da Figura 53.



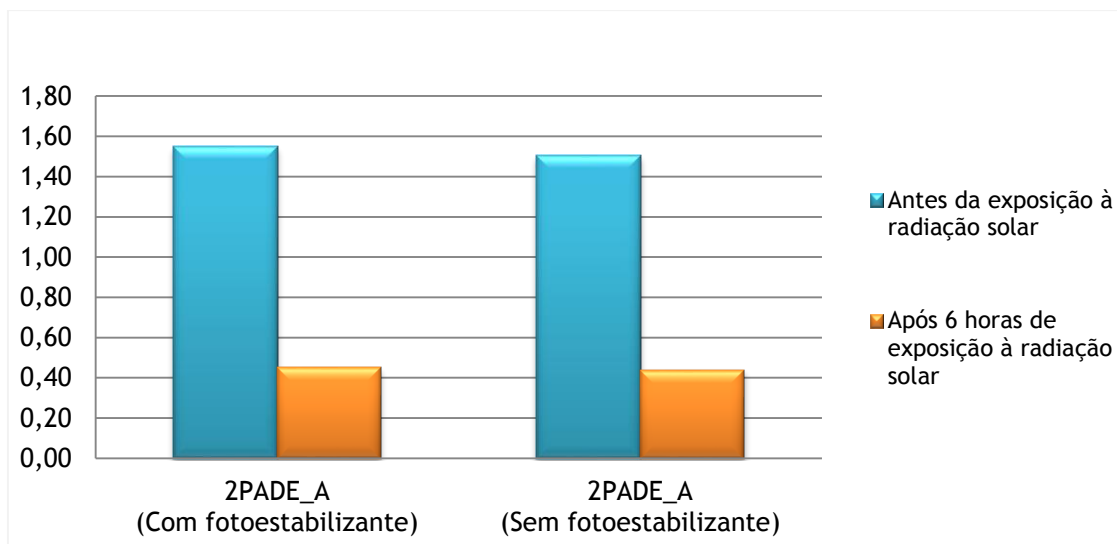


Figura 53 Fase 1: Representação gráfica do parâmetro  $\Delta a^*$  após o teste da exposição à radiação solar

Analisando os resultados da Tabela 10 e o gráfico da Figura 53, verificou-se que houve perda da tonalidade vermelha adquirida anteriormente pelo método TMG 332. Este comportamento é semelhante ao que se verificou no estudo individual do antioxidante Irganox 1010.

- **Fase 2** - Nesta fase, o estudo foi realizado em duas versões do artigo *Garmex* “X” com os estabilizantes “A” e “C”, já referidos na Fase 1. Selecionou-se o “A” dado que se trata do estabilizante do artigo corrente, e o “C” como sendo uma alternativa.

Na Tabela 11 são apresentadas as formulações do artigo estudadas na presente fase.

Tabela 11 Formulação das diferentes versões de artigo *Garmex* “X”

Referência	<i>Garmex</i> “X”_A	<i>Garmex</i> “X”_C
Cor	Cinza claro	Cinza claro
1ª Camada da Compacta de PVC	2PADE_A	2PADE_C
2ª Camada da Compacta de PVC	2PABH_A	2PABH_C
Estabilizante das camadas compactas	A	C
Antioxidante fenólico contido no estabilizante	Irganox 1010	Não contém
Camada de espuma de PVC	2FBKF20799	

As condições de produção das amostras são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 Condições de produção

	Estufa <i>Werner Mathis AG</i>		
	Temperatura (°C)	Tempo (segundos)	Quantidade de plastissol (g·m <sup>-2</sup> )
1ª Camada compacta	210	60	170
2ª Camada compacta	210	60	350
Camada de espuma	210	65	550

No processo industrial, além do acabamento aplicado do lado do direito do artigo (já referido na Fase 1), é também aplicado um acabamento à camada de espuma do mesmo. Este tipo de acabamento na espuma é denominado por acabamento de avesso. É do conhecimento da TMG Automotive que o acabamento aplicado do lado do direito dos artigos tem influência nos fenómenos de descoloração. A empresa teve recentemente a informação de que um dos poliuretanos contidos no acabamento de avesso contém BHT (2,6-di-tert-butil-4-metilfenol) o qual é um antioxidante fenólico. Assim, relativamente à avaliação da influência das lacas, foram estudadas as seguintes versões de acabamento:

- Sem acabamento
- Acabamento padrão (acabamento real do artigo que consiste na aplicação de laca no lado do direito e no lado do avesso)
- Acabamento sem aplicação de laca do lado do avesso

Na Tabela 13 são apresentadas as condições de aplicação do acabamento nas amostras dos artigos *Garmex "X"\_A* e *Garmex "X"\_C*.

Tabela 13 Condições de aplicação do acabamento nas amostras

Referência	Temperatura (°C)	Tempo (segundos)	Passagens
Lado do Direito 1	140	30	Primeira
Lado do Direito 2	120	30	Segunda
Lado do Direito 3	120	40	Terceira
Lado do Averso	140	40	Única

As amostras foram submetidas aos ensaios TMG 332 e TMG 339/B, e os resultados obtidos podem ser consultados na Tabela 14 e Tabela 15, respectivamente.

Tabela 14 Fase 2: Resultados obtidos pelo método TMG 332

Referência		Avaliação visual	Grau	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
Sem acabamento	<i>Garmex "X"_A</i>	avermelhado	3-4	2,73	-1,98	2,00	0,82
	<i>Garmex X"_C</i>	praticamente sem alteração	4-5	1,19	-0,35	-0,03	1,13
Acabamento padrão	<i>Garmex "X"_A</i>	rosado	3-4	2,19	-1,54	1,31	0,71
	<i>Garmex "X"_C</i>	praticamente sem alteração	4-5	1,00	-0,13	-0,01	0,86
Acabamento sem aplicação de laca do lado do avesso	<i>Garmex "X"_A</i>	rosado	4	2,02	-1,40	1,27	0,57
	<i>Garmex "X"_C</i>	praticamente sem alteração	4-5	1,02	-0,33	-0,15	0,69

Tabela 15 Fase 2: Resultados obtidos pelo método TMG 339/B

Referência		Avaliação visual	Grau	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
Sem acabamento	<i>Garmex "X"_A</i>	praticamente sem alteração	4-5	0,85	-0,49	0,38	0,59
	<i>Garmex X"_C</i>	sem alteração	5	0,25	-0,10	0,04	0,22
Acabamento padrão	<i>Garmex "X"_A</i>	ligeiramente rosado	4	1,91	-1,34	1,21	0,48
	<i>Garmex "X"_C</i>	praticamente sem alteração	4-5	0,94	0,56	0,14	0,65
Acabamento sem aplicação de laca do lado do avesso	<i>Garmex "X"_A</i>	ligeiramente rosado	4	2,01	-1,50	1,19	0,46
	<i>Garmex "X"_C</i>	praticamente sem alteração	4-5	0,92	0,36	0,15	0,70

Em relação aos resultados obtidos do parâmetro  $\Delta a^*$ , pelo método TMG 332, estes são representados no gráfico da Figura 54.

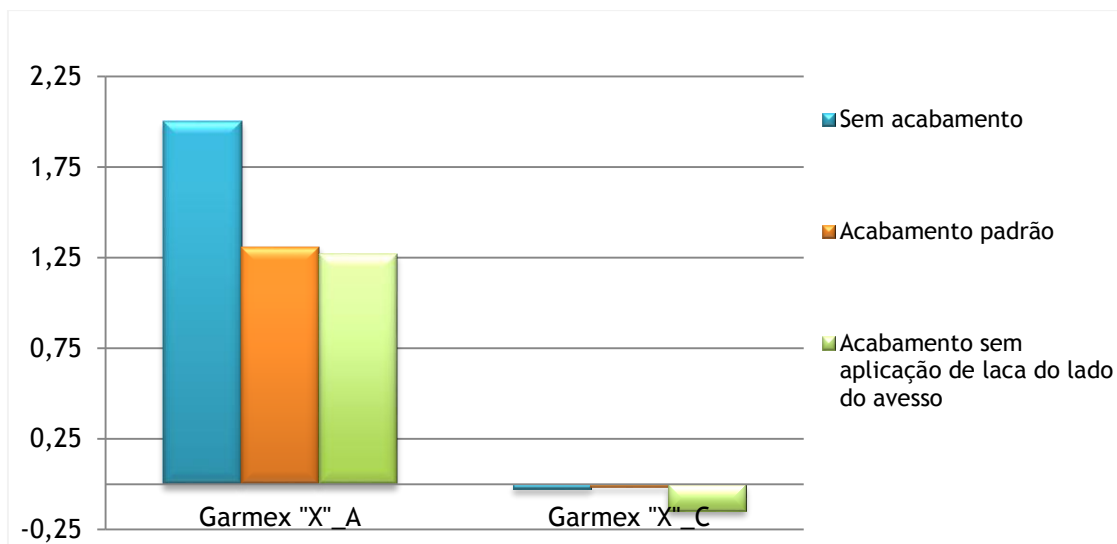


Figura 54 Fase 2: Representação gráfica do parâmetro  $\Delta a^*$ , após o ensaio TMG 332 (60 °C, 6 horas)

Relativamente ao método TMG 339/B, os resultados obtidos do parâmetro  $\Delta a^*$  são representados na Figura 55.

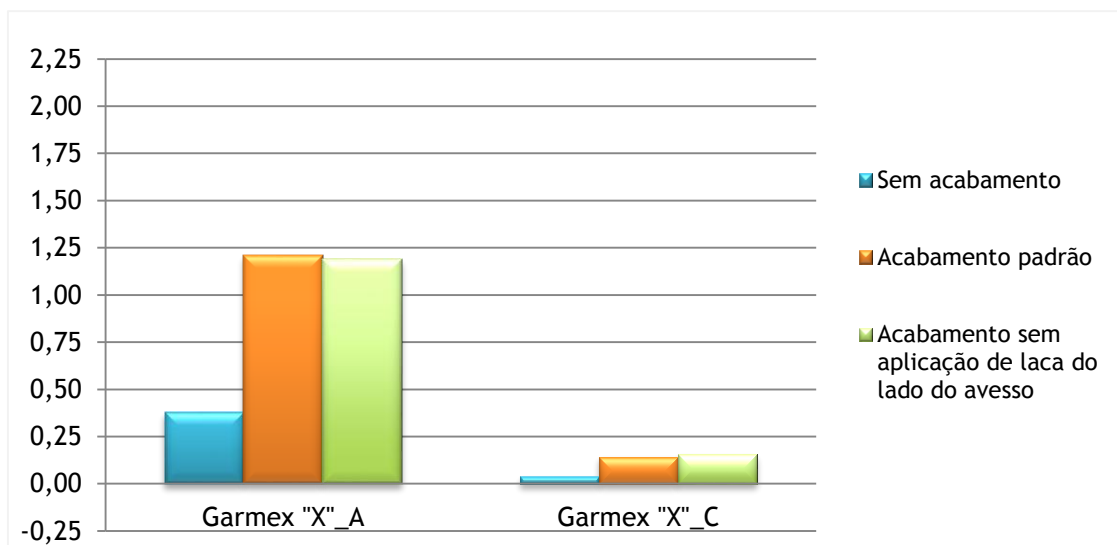


Figura 55 Fase 2: Representação gráfica do parâmetro  $\Delta a^*$  após o ensaio TMG 339/B (60 °C, 16 horas)

Analisando os resultados da Tabela 14 e da Tabela 15, assim como os gráficos da Figura 54 e Figura 55, conclui-se que:

- As alterações de cor para tons vermelhos estão, mais uma vez, de acordo com o mecanismo apresentado na Figura 22. De facto, nos casos em que tal aconteceu, havia presença simultânea de antioxidante de base fenólica e de óxidos de azoto em meio básico (DABCO 33-LV).

- O atual estabilizante A (*Garmex* “X”\_A) conduz a descolorações mais acentuadas relativamente ao estabilizante C (*Garmex* “X”\_C). Este facto vai de encontro aos resultados obtidos na Fase 1.
- A laca de avesso não tem influência sobre a descoloração observada no lado do direito dos artigos. Conclui-se que a presença do antioxidante fenólico BHT num dos poliuretanos contidos na laca de avesso do artigo não afeta a descoloração.
- A influência do acabamento na descoloração das amostras *Garmex* “X”\_C não é significativa. Os resultados obtidos foram semelhantes nas amostras com ou sem acabamento.

Relativamente às amostras do *Garmex* “X”\_A, os resultados não foram consistentes pelos dois métodos de ensaio. Pelo método TMG 339/B verificou-se que o acabamento contribui para o aumento da descoloração para tons vermelhos. Isto pode ser explicado pelo facto de os poliuretanos usados nas lacas do acabamento terem na sua constituição amins residuais. Contrariamente ao obtido pelo método TMG 339/B, a descoloração para tons vermelhos pelo método TMG 332 foi superior no caso da amostra sem acabamento. Uma possível explicação para este resultado pode dever-se ao facto de o acabamento aplicado do lado do direito ter carácter ácido após secagem, e como o método TMG 332 envolve a aplicação direta de um produto básico (DABCO 33-LV) sobre o lado do direito da amostra, as amostras com acabamento deslocarão o sistema para um carácter menos básico.

As amostras do artigo *Garmex* “X”\_A, anteriormente sujeitas aos métodos TMG 332 e TMG 339/B, foram também sujeitas à exposição da radiação solar direta. Na Tabela 16 e na Tabela 17 são apresentados os resultados de leitura de cor, obtidos por espectrofotometria, antes e após do teste da exposição solar. Também nesta fase, as variações de cor foram sempre medidas contra a respetiva amostra inicial (amostra não submetida a nenhum ensaio).

Tabela 16 Fase 2: Amostra *Garmex* “X”\_A após exposição à radiação solar (TMG 332)

Referência	Avaliação visual	Grau	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	
Sem acabamento	Antes da exposição à radiação solar	avermelhado	3-4	2,73	-1,98	2,00	0,82
	Após 6 horas de exposição à radiação solar	praticamente sem alteração	4-5	0,44	-0,31	0,32	-0,01
Acabamento padrão	Antes da exposição à radiação solar	rosado	3-4	2,19	-1,54	1,31	0,71
	Após 6 horas de exposição à radiação solar	praticamente sem alteração	4-5	0,67	-0,46	0,46	0,16
Acabamento sem aplicação de laca do lado do avesso	Antes da exposição à radiação solar	rosado	4	2,02	-1,40	1,27	0,57
	Após 6 horas de exposição à radiação solar	praticamente sem alteração	4-5	0,55	-0,02	0,44	0,33

Tabela 17 Fase 2: Amostra *Garmex "X" \_A* após exposição à radiação solar (TMG 339/B)

Referência	Avaliação visual	Grau	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	
Sem acabamento	Antes da exposição à radiação solar	praticamente sem alteração	4-5	0,85	-0,49	0,38	0,59
	Após 6 horas de exposição à radiação solar	praticamente sem alteração	5	0,22	-0,19	0,11	-0,02
Acabamento padrão	Antes da exposição à radiação solar	ligeiramente rosado	4	1,91	-1,34	1,21	0,48
	Após 6 horas de exposição à radiação solar	praticamente sem alteração	4-5	0,54	-0,44	0,30	-0,03
Acabamento sem aplicação de laca do lado do avesso	Antes da exposição à radiação solar	ligeiramente rosado	4	2,01	-1,50	1,19	0,46
	Após 6 horas de exposição à radiação solar	praticamente sem alteração	4-5	0,75	0,34	0,38	0,55

Os resultados obtidos do parâmetro  $\Delta a^*$ , para as amostras dos testes TMG 332 e TMG 339/B, são representados, respetivamente, nos gráficos da Figura 56 e da Figura 57.

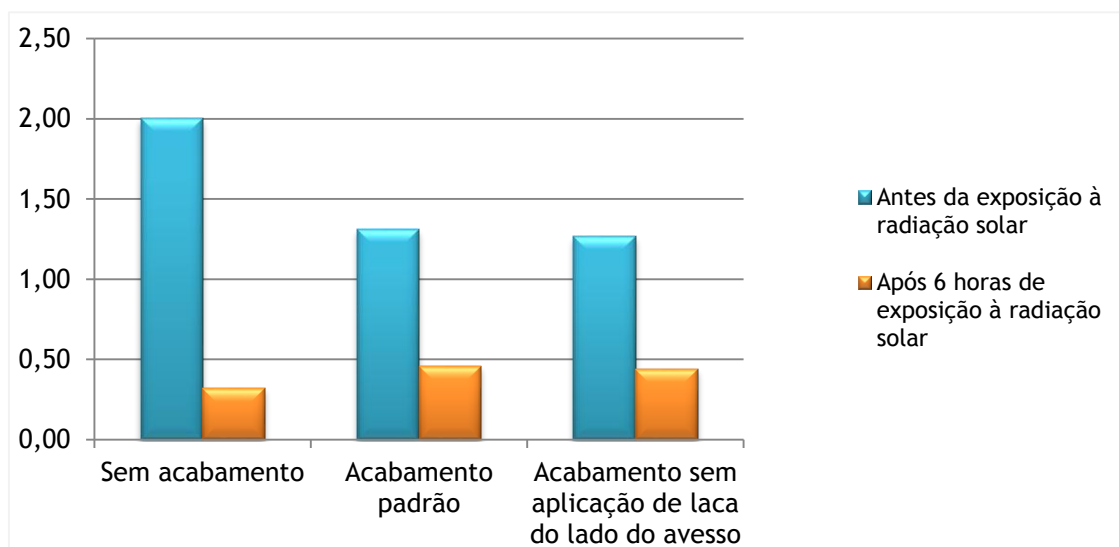
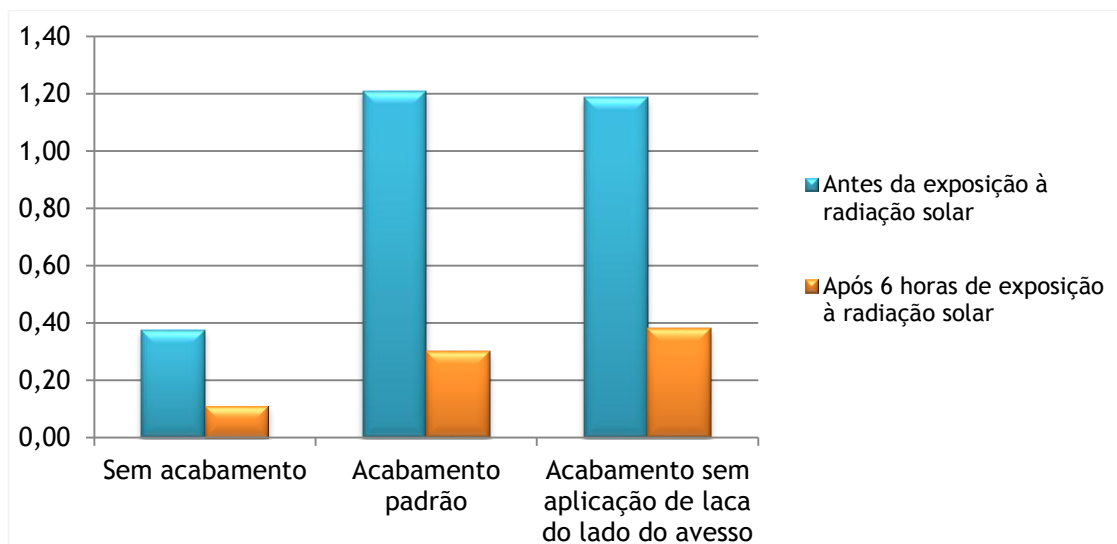


Figura 56 Fase 2: Representação gráfica do parâmetro  $\Delta a^*$  após o teste da exposição à radiação solar (TMG 332)



**Figura 57** Fase 2: Representação gráfica do parâmetro  $\Delta a^*$  após o teste da exposição à radiação solar (TMG 339/B)

Analisando os resultados da Tabela 16 e da Tabela 17 e os gráficos da Figura 56 e Figura 57, foi verificada a perda da tonalidade vermelha adquirida anteriormente pelos métodos TMG 332 e TMG 339/B. Este comportamento é novamente semelhante ao que se verificou no estudo individual do antioxidante fenólico Irganox 1010 e das compactas da Fase 1.

### 4.3 Avaliação do fenómeno de descoloração nas lacas de base PUR

Esta etapa do projeto consistiu no estudo individual dos poliuretanos que fazem parte da formulação das lacas do acabamento aplicado ao artigo. Os poliuretanos usados pela TMG Automotive provêm dos fornecedores já com alguns aditivos contidos na sua formulação, sendo alguns de natureza fenólica. Na Tabela 18 é apresentada a composição dos poliuretanos em estudo nesta etapa, no que diz respeito à incorporação de antioxidantes fenólicos.

**Tabela 18** Composição dos poliuretanos relativamente a antioxidantes fenólicos (extraído de [5])

Poliuretanos	Presença de antioxidante fenólico
A	Contém
B	Contém
C	Não contém
D	Não contém

O objetivo foi avaliar a interação química entre o poliuretano e os óxidos de azoto e, em alguns casos, em presença da DABCO 33-LV.

Procedeu-se ao estudo dos poliuretanos em fase sólida (formação de filme após secagem). Nas figuras seguintes (da Figura 58 à Figura 61) são apresentados os filmes de poliuretano

estudados nesta etapa antes de serem submetidos a testes, referindo em qual laca do acabamento do artigo *Garmex "X"* se incorpora cada um desses poliuretanos (PUR).



**Figura 58** Filme do PUR A (PUR em meio aquoso; incorporado nas lacas do direito 2 e 3)



**Figura 59** Filme do PUR B (PUR em meio solvente; incorporado na laca do avesso)



**Figura 60** Filme do PUR C (PUR em meio solvente; incorporado na laca do direito 1)



**Figura 61** Filme do PUR D (PUR em meio solvente; incorporado na laca do avesso)

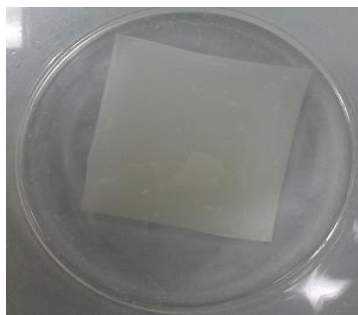
Na Tabela 19 são descritos os testes efetuados aos filmes de poliuretano, os quais foram realizados num período de tempo de 16 horas à temperatura ambiente, num recipiente de 1,2 L.

**Tabela 19** Descrição dos testes efetuados

Descrição do teste		
PUR	1	2
A	Filme PUR (50 × 50 mm) + 18 mL de NO	Filme PUR (50 × 50 mm)
B		+ 18 mL de NO
C		+ 0,15 g de DABCO 33-LV
D		

Foi estudado o comportamento de cada um dos quatro poliuretanos à presença do NO (Figura 62 à Figura 65). Fez-se contactar cada poliuretano com 18 mL de NO durante 16 horas - teste 1 da Tabela 19.

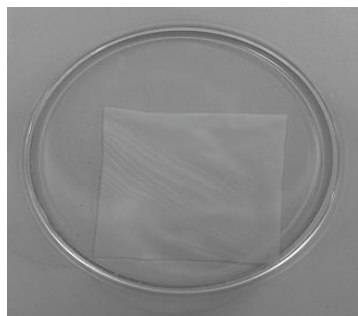




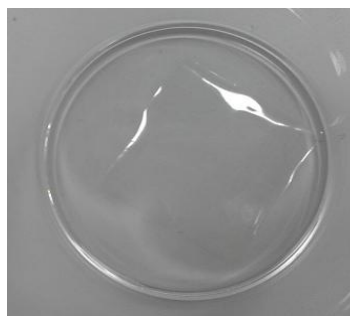
**Figura 62** Teste 1: PUR A (Cor: Amarelo)



**Figura 63** Teste 1: PUR B (Cor: Não houve alterações)



**Figura 64** Teste 1: PUR C (Cor: Não houve alterações)

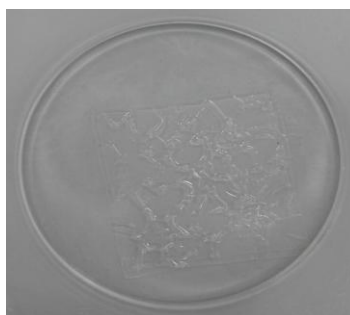


**Figura 65** Teste 1: PUR D (Cor: Não houve alterações)

Foi avaliado também o comportamento de cada um dos quatro poliuretanos à presença do NO e da DABCO 33-LV (ver Figura 66 à Figura 69). Fez-se contactar cada poliuretano com 18 mL de NO e 0,15 g de DABCO 33-LV, durante 16 horas - teste 2 da Tabela 19.



**Figura 66** Teste 2: PUR A (Cor: Não houve alterações)



**Figura 67** Teste 2: PUR B (Cor: Não houve alterações)



**Figura 68** Teste 2: PUR C (Cor: Não houve alterações)



**Figura 69** Teste 2: PUR D (Cor: Não houve alterações)

Foi observado que na presença de óxidos de azoto, apenas o poliuretano “A”, de entre os restantes, sofre descoloração ao fim de 16 horas. A alteração de cor originou uma tonalidade amarela, o que está de acordo com o mecanismo proposto na Figura 22. Como referido na Tabela 18 o poliuretano “A” contém antioxidante fenólico, sendo este potencialmente suscetível à formação de cor. No entanto, não evidenciou alteração de cor para tons vermelhos na presença simultânea de óxidos de azoto e de DABCO 33-LV.

No poliuretano “B” foi verificado que este não evidenciou alteração de cor em ambos os testes 1 e 2 da Tabela 19. Este resultado não é consistente com o mecanismo inicialmente proposto, uma vez que, o poliuretano “B” é composto por um antioxidante de natureza fenólica e por isso, seria de prever formação de cor.

Nos filmes dos poliuretanos “C” e “D” foi observado que estes não sofreram alterações relativamente à cor original após os testes 1 e 2 da Tabela 19. Ambos os resultados estão consistentes com o mecanismo, uma vez que na composição de cada poliuretano não há presença de antioxidantes fenólicos.

## 5 Conclusões

Este projeto teve como objetivo principal o estudo dos fenômenos que influenciam a descoloração dos revestimentos de PVC/PUR e a respetiva comprovação experimental.

Foi parcialmente verificada a consistência do mecanismo proposto nos casos estudados, onde é condição necessária que para a formação de cor deve estar presente um antioxidante de natureza fenólica, óxidos de azoto e meio básico (neste projeto simulado por DABCO 33-LV).

O antioxidante fenólico Irganox 1010, contido no estabilizante “A” usado na formulação do plastissol, conduz a resultados mais acentuados ao nível da formação de cor. Foi verificada a coerência de resultados relativamente ao avermelhamento no estudo do antioxidante isolado e no artigo (compacta ZPADE\_A e no artigo completo *Garmex “X”\_A*).

A incorporação do estabilizante “C” no plastissol, que não contém antioxidante fenólico, evidenciou melhor resistência à formação de cor, podendo representar para a empresa uma solução para o problema da descoloração do artigo *Garmex “X”\_A*. No entanto, é ainda necessário confirmar se o artigo com o novo estabilizante preenche todos os restantes requisitos estabelecidos pelo cliente.

Foi verificado que, dos quatro poliuretanos contidos no acabamento do artigo *Garmex “X”*, apenas o poliuretano “A” aplicado do lado do direito do artigo mostrou tendência para descolorar. Por ser em meio aquoso e por ter aditivos de natureza fenólica, outras formulações deste tipo de poliuretano poderão ser equacionadas pela empresa.

Dado os resultados finais obtidos, estes apresentam-se bastante motivadores para a continuação do estudo da descoloração dos revestimentos em materiais poliméricos.

## 6 Avaliação do Trabalho Realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

O projeto desenvolvido teve como objetivo principal o estudo dos fenómenos que influenciam a descoloração dos materiais poliméricos de PVC/PUR usados no revestimento de interiores automóvel.

Foi verificada a descoloração para tons amarelos devido à reação química entre antioxidantes fenólicos e óxidos de azoto e, para tons avermelhados caso o sistema apresente meio básico (presença da DABCO 33-LV). No entanto, não foi possível confirmar a estequiometria das reações devido à duração do projeto e à falta do reagente monóxido de azoto.

### 6.2 Outros Trabalhos Realizados

Paralelamente ao projeto desenvolvido foram também elaborados outros trabalhos no âmbito do mesmo problema. Participação no estudo, ainda a decorrer, para a *Daimler* sobre o avermelhamento do artigo *Garmex "X"* em duas cores distintas, bege e cinza claro.

Inicialmente foi também realizada uma formação teórico-prática na qual foram adquiridos conhecimentos sobre as matérias-primas usadas nas formulações das pastas de PVC, e respetivas funções. Este trabalho encontra-se descrito no Anexo 2.

### 6.3 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação que este trabalho teve foi o tempo, devido à complexidade do problema em estudo era necessário perceber eficazmente o tema proposto e reunir todos os conhecimentos e recursos que os testes exigiam. Outra limitação foi o fornecimento de reagente, nomeadamente, a garrafa de gás do NO. Devido às grandes quantidades utilizadas foi necessário repor por duas vezes e o período de espera das garrafas foi muito longo.

Uma vez que o problema de descoloração dos materiais em PVC não ficou totalmente resolvido é fundamental a continuação do estudo. Para trabalho futuro as sugestões para prosseguir o presente trabalho são:

- Probabilidade de substituição do reagente NO por NO<sub>2</sub> de forma a ser consistente com o mecanismo proposto.
- Implementação de um sistema fechado para doseamento do gás (NO ou NO<sub>2</sub>) da garrafa para o frasco reator.

- Tornar o meio básico por adição de uma base inorgânica (por exemplo NaOH ou KOH) alternativamente à DABCO 33-LV. Em relação à composição da DABCO 33-LV, é ainda pertinente o estudo da influência de cada um dos seus dois constituintes, de forma isolada.
- Continuação da investigação da estrutura química do composto vermelho formado.
- Compreensão da natureza química dos compostos formados após a exposição à radiação solar.
- Proceder novamente ao estudo do antioxidante fenólico Cyanox 1790, submetendo à exposição da radiação solar as amostras que apresentem descoloração.
- Solicitar aos fornecedores um estabilizante com o antioxidante Irganox 1330 contido na sua composição, e proceder à sua caracterização.
- Continuação do estudo do artigo *Garmex "X"\_C* tendo em conta os requisitos do cliente.
- Proceder ao estudo dos poliuretanos em fase líquida e, ainda, à avaliação da influência de cada uma das camadas do acabamento separadamente.

## 6.4 Apreciação final

Numa opinião pessoal, a realização do presente projeto permitiu compreender o funcionamento interno de uma empresa, e estar em contacto com a realidade e com as exigências que envolve um negócio na área industrial. Foi uma experiência que possibilitou a aquisição de novos conhecimentos, não só do tema em estudo, mas também dos vários tipos de processamento e de análise a que um material polimérico é submetido.

## Referências

1. ACAP (Associação do Comércio Automóvel de Portugal)  
<http://www.acap.pt/conheca-a-importancia-do-sector-automovel-em-portugal.html?MIT=36493>. (consultado em Abril de 2014)
2. Rodolfo, A., Jr. ; Nunes, L. R.; Ormanji, W., *Tecnologia do PVC*. Pro Editores/Braskem, São Paulo. 2006.
3. Rodolfo, A., Jr.; Mei, Lúcia Helena I., *Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review*. Polímeros, 2007. 17: p. 263-275.
4. Endo, K., *Synthesis and structure of poly(vinyl chloride)*. Progress in Polymer Science, 2002. 27(10): p. 2021-2054.
5. *Documentação Interna da TMG Automotive*.
6. Kuhn, D.T., *Discolorations of White Plastics*. KRONOS INTERNATIONAL, Inc., 51373 Leverkusen, Germany.
7. Edge, M., et al., *Surface pinking in titanium dioxide/lead stabiliser filled PVC profiles*. Polymer Degradation and Stability, 2010. 95(10): p. 2022-2040.
8. De Paoli, M.A., *Degradação e Estabilização de Polímeros - 2ª versão on-line* 2008.
9. AMPACET. *Yellowing and Pinking of White PE/PP*.  
<http://www.ampacet.com/faqs/yellowing-and-pinking-white-pe-pp/>.(consultado em Maio de 2014)
10. CHANG, R., *Química Geral*. 8ª ed. 2005: MCGRAW HILL - ARTMED.
11. Sabino, H., *Amarelecimento de substratos têxteis na estocagem*. Golden Química do Brasil Ltda.
12. Coutinho, F.M.B. and M.C. Delpech, *Poliuretanos como materiais de revestimento de superfície*. Polímeros, 1999. 9: p. 41-48.
13. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos - Aminas*. M  
<http://www.poliuretanos.com.br/livro/livro.htm>.(consultado em Maio de 2014)
14. Gardette, J.-L. and J. Lemaire, *Reversible discoloration effects in the photoaging of poly(vinyl chloride)*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 1997. 3(2): p. 107-111.
15. *Têxteis - Ensaio de solidez da cor*  
*Parte A05: Avaliação instrumental da alteração da cor para classificação na escala cinza*, in ISO 105-A05:1996.

## Anexo 1 Determinação da quantidade mássica de antioxidante e de dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>)

A quantidade mássica de antioxidante foi calculada a partir da suposta estequiometria entre os dois compostos. Foi assumido que o NO<sub>2</sub> interage com cada grupo fenólico do antioxidante.

Tabela 20 Dados correspondentes a cada antioxidante fenólico

	Irganox 1010	Cyanox 1790	Irganox 1330
Fórmula Química	C <sub>73</sub> H <sub>108</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>57</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>78</sub> O <sub>3</sub>
Massa Molar (g·mol <sup>-1</sup> )	1178	699,9	775,2
Número de grupos fenólicos na molécula	4	3	3

Tabela 21 Dados do reagente: NO<sub>2</sub>

Dióxido de Azoto	
Fórmula Química	NO <sub>2</sub>
Massa Molar (g·mol <sup>-1</sup> )	46,01

Segundo o número de grupos fenólicos em cada molécula de antioxidante, foi proposta a estequiometria apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 Estequiometria do mecanismo reacional

Irganox 1010 : NO <sub>2</sub>	1:4 mol
Cyanox 1790 : NO <sub>2</sub>	1:3 mol
Irganox 1330 : NO <sub>2</sub>	1:3 mol

Adotou-se a quantidade de NO de 12 mL usada no método de ensaio TMG 339/B e a partir daí determinou-se a massa de antioxidante necessária.

Pela equação dos gases ideais, equação A1.1, foi determinado o número de moles de NO<sub>2</sub>,  $n$ , para o volume que se pretendeu estudar.

$$PV = nRT \Leftrightarrow n = \frac{PV}{RT} \quad (\text{A1.1})$$

em que,  $P$  representa a pressão em atm,  $V$  o volume em L,  $R$  a constante dos gases 0,08206 L · atm/(K · mol) e,  $T$  a temperatura em K.

Sabendo a quantidade molar ( $n$ ) para um determinado volume, foi calculada a quantidade mássica de  $\text{NO}_2$ , a partir da massa molar  $M$ , apresentada na Tabela 21.

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{A1.2})$$

Assim, a massa de antioxidante fenólico foi depois determinada para cada caso atendendo à estequiometria da reação apresentada na Tabela 22.



## Anexo 2 Relatório de Formação no Grupo PVC

### 1) Objetivo

Compreender as diferenças entre os constituintes de uma formulação de PVC.

### 2) Função do estabilizante e do co-estabilizante

**Tabela 23** Relatório de Formação no Grupo PVC - Descrição das formulações de plastissol para o estudo da influência do estabilizante e do co-estabilizante

Descritivo Matéria-Prima	2PANE	Sem Co-estabilizante e Sem estabilizante	Sem Co-estabilizante	Com Co-estabilizante
Referência	2PANE	S/OSE e S/ESTAB	S/ OSE	C/ OSE
Plastificante	x	x	x	x
Co-estabilizante (OSE)	x	---	---	x
Estabilizante	x	---	x	---
PVC	x	x	x	x

#### Ensaio:

- Estabilidade térmica, método de ensaio TMG 062 (200 °C, 35 minutos)
- Viscosidade, método de ensaio TMG 061

### 3) Qual a função do retardante à chama ?

**Tabela 24** Relatório de Formação no Grupo PVC - Descrição das formulações de plastissol para o estudo da influência retardante de chama

Descritivo Matéria-Prima	2PANE	Com Retardante de chama
Referência	2PANE	C/FR
Plastificante	x	x
Co-estabilizante	x	x
Estabilizante	x	x
PVC	x	x
Retardante de chama	---	x

#### Ensaio:

- Combustibilidade, método de ensaio FMVSS302

#### Condições de Preparação dos filmes:

- Peso: 550 g·m<sup>-2</sup>

- Temperatura: 210 °C
- Tempo: 1 minuto
- Sem adição de pigmento

#### 4) Qual a função do *kicker* e do agente de expansão ?

**Tabela 25** Relatório de Formação no Grupo PVC - Descrição das formulações de plastissol para o estudo da influência do agente de expansão e do *kicker*

Descritivo Matéria-Prima	2EAAI	Sem <i>kicker</i>	Sem Agente de Expansão	2EAAI Sem <i>Kicker</i> e sem Agente de expansão
Referência	2EAAI	S/K	S/AG	2EAAI S/AG S/K
Plastificante	x	x	x	x
<i>Kicker</i>	x	---	x	---
PVC 1	x	x	x	x
PVC 2	x	x	x	x
Retardante de chama	x	x	x	x
Carga	x	x	x	x
Agente expansão	x	x	---	---

#### Condições de Preparação dos filmes:

##### 2EAAI - S/K - S/AG - 2EAAI S/AG S/K (4 Lado a Lado)

- Peso: 550 g·m<sup>-2</sup>
- Temperatura: 210 °C
- Tempo: 1 minuto
- Sem adição de pigmento

##### 2EAAI - S/K - S/AG (3 Lado a Lado)

- Peso: 550 g·m<sup>-2</sup>
- Temperatura: 180 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C
- Tempo: 1 minuto

#### Ensaio:

- Viscosidade, método de ensaio TMG 061
- Medição de espessuras (TMG 159)
- Análise da estrutura da espuma e seu registo em fotografia através do microscópio ótico (TMG 028)

## 1) Objetivo

Compreender as diferenças entre os constituintes de uma formulação de PVC através de uma formação prática. Esta formação, no Grupo PVC, permitiu obter novos conhecimentos bem como novas competências na produção de pastas em laboratório. Para a avaliação da influência dos diferentes constituintes de uma pasta produziu-se três grupos de pastas, nos quais se fez variar a sua constituição relativamente aos parâmetros que se pretendia estudar. De acordo com as tabelas de formulação de pastas fornecidas pela ficha de formação, num grupo de pastas foi feita a análise da influência da presença de estabilizante e co-estabilizante, num outro grupo estudou-se a existência de agente retardante à chama e, por último, foi feito o estudo relativamente à presença de um agente de expansão e do *kicker*.

## 2) Função do estabilizante e do co-estabilizante

### • Estabilidade Térmica

Para a avaliação da estabilidade térmica e do envelhecimento dos filmes, foi usada uma estufa rotativa. Foram retiradas oito amostras de cada filme, das quais uma é usada como referência sendo as restantes submetidas a uma temperatura de 200 °C. No entanto, cada uma das sete amostras introduzidas na estufa foram sujeitas a um intervalo de tempo diferente para, posteriormente, ser estudada a degradação térmica. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra com as quatro formulações. Conforme é apresentado na Figura 70, é possível verificar a evolução da estabilidade térmica para os diferentes filmes ao longo do tempo à temperatura estabelecida.



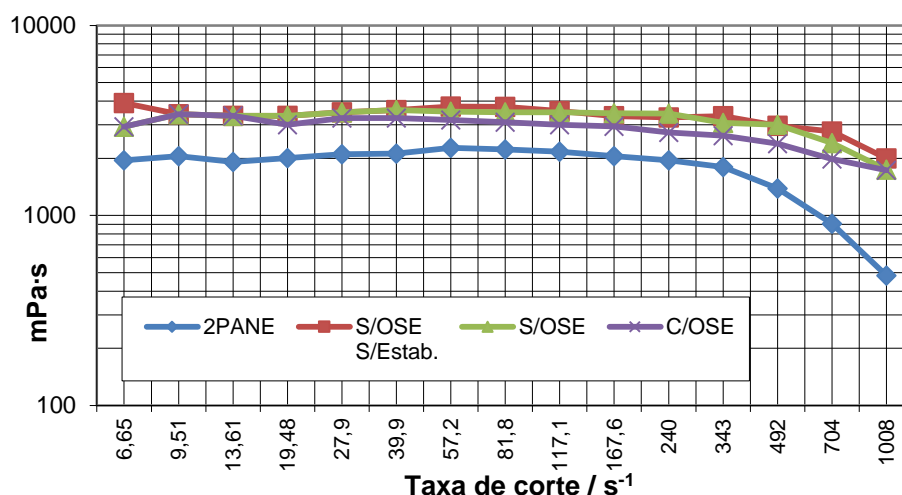
**Figura 70** Relatório de Formação no Grupo PVC - Fotografia do ensaio de estabilidade térmica (210 °C; 35 minutos)

Analisando a Figura 70, é possível verificar que o filme que contém todos os constituintes na sua formulação (2/PANE) é o que apresenta menor degradação ao longo do tempo, sendo por isso o que apresenta maior estabilidade térmica. No entanto, e como seria de esperar, o filme que não inclui na sua constituição estabilizante nem co-estabilizante (S/OSE e S/ESTAB) apresenta sinais de degradação logo ao final de 5 minutos. Relativamente ao filme que apresenta apenas co-estabilizante (C/OSE),

este apresenta uma maior degradação térmica comparativamente ao filme que inclui apenas estabilizante (S/OSE). Conclui-se assim, que o estabilizante confere mais estabilidade térmica do que apenas o uso de co-estabilizante.

- **Viscosidade**

Para a avaliação da viscosidade das pastas foi usado um viscosímetro rotacional - *Contraves Rheomat 115*. Este equipamento é composto por uma haste acoplada a um mecanismo que promove a sua rotação em velocidades reguláveis e um cilindro fixo onde é introduzida a pasta a analisar. O ensaio consistiu na avaliação dos valores fornecidos pelo equipamento, os binários, necessários para promover a rotação da haste a velocidades crescentes. Os binários foram posteriormente convertidos em viscosidade a partir de um fator de correção, que é selecionado tendo em conta o módulo do viscosímetro bem como o diâmetro do cilindro. A taxa de corte aplicada foi determinada também a partir o módulo do viscosímetro. Assim, foi possível traçar uma representação gráfica, apresentada na Figura 71, que relaciona a viscosidade em função da taxa de corte aplicada.



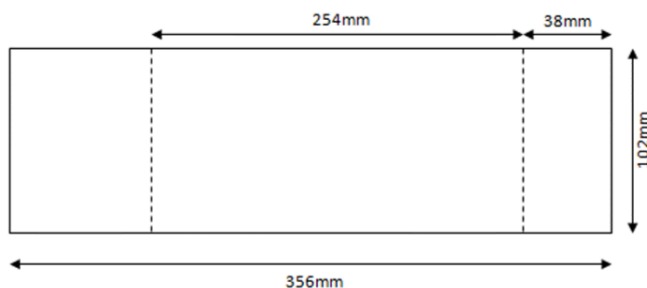
**Figura 71** Relatório de Formação no Grupo PVC - Representação gráfica da viscosidade em função da taxa de corte

Analisando os resultados obtidos no gráfico da Figura 71, verifica-se que a pasta 2PANE apresenta uma menor viscosidade comparativamente com as restantes. A viscosidade de uma pasta é, essencialmente, determinada pelo teor e pelo tipo de PVC e plastificante que contém. Uma vez que a pasta 2PANE inclui na sua formulação todos os constituintes usados, e por isso apresenta uma maior quantidade de componentes líquidos, era esperado que apresentasse uma menor viscosidade. No entanto, a pasta que apenas contém PVC e plastificante (S/OSE S/Estab.) apresenta-se como a mais viscosa, embora as outras duas pastas em estudo estejam bastante próximas desta. Este resultado deve-se ao facto de ser a pasta com menos componentes líquidos na sua formulação. Relativamente às pastas S/OSE e C/OSE e tendo em conta a quantidade de componentes líquidos, a pasta C/OSE apresenta-se ligeiramente menos viscosa, uma vez que o óleo de soja epoxidado (OSE) é menos viscoso que o estabilizante usado. Desta forma, conclui-se que os resultados obtidos vão de encontro ao esperado.

### 3) Função do retardante à chama

- **Combustibilidade**

O objetivo do ensaio da combustibilidade consistiu na avaliação e determinação da velocidade de propagação de chama em dois filmes de PVC. Este dois filmes diferiam apenas na presença do agente retardante à chama. Foram preparados dois provetes, respetivos a cada filme, sendo posteriormente o ensaio efetuado numa câmara de flamabilidade. Antes de iniciar o ensaio, cada provete é marcado conforme as dimensões apresentadas na Figura 72.



**Figura 72** Relatório de Formação no Grupo PVC - Dimensões e marcações efetuadas a cada provete do ensaio

Após as marcações nos provetes deu-se início ao ensaio, sendo este feito da direita para a esquerda. Fez-se incidir a chama durante 15 segundos na extremidade do provete, sendo esta de 38 mm. O tempo que demora a propagação da chama é apenas contabilizado entre as duas linhas a tracejado, sendo assim determinado o tempo que a chama demorou a propagar numa determinada distância. Caso a chama não chegue a atingir a primeira linha a tracejado, o artigo é classificado como auto - extingüível. Os resultados obtidos para os dois provetes são apresentados na Tabela 26.

**Tabela 26** Relatório de Formação no Grupo PVC - Resultados obtidos das duas amostras (ensaio de combustibilidade)

	2PANE	C/FR
Comprimento do percurso da chama (mm)	254	0
Tempo (s)	226	0
Velocidade de combustão (mm·min <sup>-1</sup> )	67,4	0

O cálculo da velocidade de propagação de chama foi obtido pela expressão descrita na equação A2.1:

$$\text{velocidade de combustão (mm} \cdot \text{min}^{-1}) = \left(\frac{D}{t}\right) \times 60 \quad (\text{A2.1})$$

em que,  $D$  corresponde ao comprimento do percurso da chama (mm),  $t$  ao tempo (s) dado pela chama para fazer o percurso  $D$  e, 60 corresponde ao fator de conversão do resultado em minutos. Fazendo uma análise dos resultados apresentados na Tabela 26, verifica-se uma grande diferença entre os dois provetes, devido ao facto de a constituição de ambos diferirem na presença de um agente retardante à chama. Na amostra que contém na sua formulação o retardante, verificou-se um comportamento auto - extingüível, isto é, a chama extingüiu-se antes de atingir a primeira marca. Por outro lado, a amostra

que não inclui o agente retardante apresentou uma velocidade de propagação de 67,4 mm·min<sup>-1</sup>. Os resultados estão de acordo com o esperado.

#### 4) Função do *kicker* e do agente de expansão

- Viscosidade

A avaliação da viscosidade deste grupo de pastas foi feita seguindo o mesmo raciocínio descrito anteriormente, estando os resultados obtidos representados no gráfico da Figura 73.

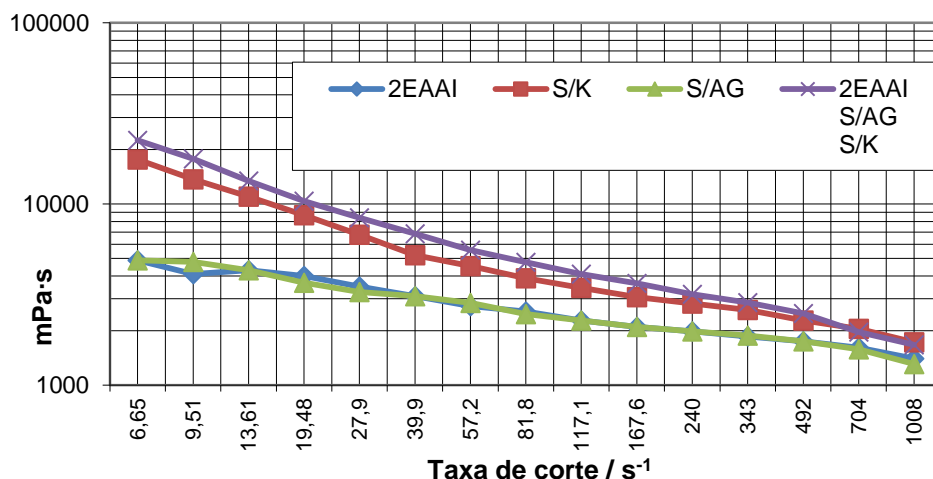


Figura 73 Relatório de Formação no Grupo PVC - Representação gráfica da viscosidade em função da taxa de corte

Analisando o gráfico da Figura 73 verifica-se que a pasta 2EAAI S/AG e S/K é a mais viscosa, o que se justifica uma vez que é a pasta que contém menos componentes líquidos. Contudo, a ordem decrescente de viscosidades que seria expectável é 2EAAI S/AG e S/K, S/K, S/AG e 2EAAI. Analisando o gráfico, embora as curvas correspondentes à pasta 2EAAI e S/AG estejam na sua maioria sobrepostas, verifica-se que os resultados obtidos vão de encontro ao esperado.

- Medição de espessuras

Para a avaliação das espessuras dos diferentes filmes foi usado um medidor de espessuras de base 45, isto é, de diâmetro 45 mm. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 Relatório de Formação no Grupo PVC - Resultados das espessuras dos diferentes filmes a várias temperaturas

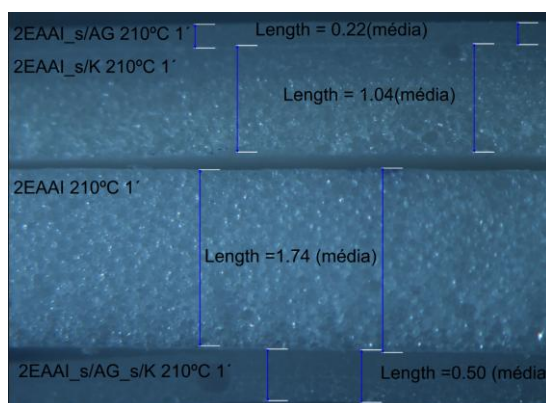
		Temperatura (°C)			
		180	200	210	220
Espessura (mm)	2EAAI	1,16	1,63	1,74	1,71
	S/K	0,55	0,65	0,86	1,23
	S/AG	0,48	0,46	0,50	0,49

Analisando os dados da Tabela 27 é possível concluir claramente as funções do *kicker* e do agente de expansão. Comparando as pastas que incluem o agente de expansão como componente (2EAAI e S/K), verifica-se uma notável diferença entre a presença ou não do *kicker*. Isto porque o *kicker* assume a função de catalisador, isto é, acelera a decomposição do agente de expansão dando origem à formação da estrutura celular a temperaturas mais baixas. Assim, é expectável que a pasta com *kicker* se expanda rapidamente a temperaturas mais baixas comparativamente à pasta que não inclui este componente na sua formulação (S/K). Através da medição de espessura comprovou-se tal facto, a uma temperatura de 180 °C o artigo com a pasta 2EAAI apresenta uma espessura bastante superior ao da pasta S/K e, só com o aumento da temperatura (220 °C), esta última apresenta uma espessura semelhante à da pasta 2EAAI. Relativamente ao artigo da pasta S/AG conclui-se que sem a presença do agente de expansão o filme se torna numa camada mais compacta e, conseqüentemente, mais fina, independentemente do aumento da temperatura.

Outro aspeto a salientar é a ligeira diminuição de espessura da pasta 2EAAI da temperatura de 210 °C a 220 °C. A formação da estrutura celular provocada pelo agente de expansão atinge um pico de expansão, a partir do qual se dá a redução da espessura.

- **Análise de estrutura da espuma e seu registo em fotografia através de microscópio ótico**

Outro ensaio realizado, também para a avaliação das espessuras, foi a análise microscópica das quatro formulações de pastas (2EAAI, S/K, S/AG e 2EAAI\_S/K\_S/AG). Na Figura 74 estão apresentadas as fotografias microscópicas correspondentes a cada formulação, todas sujeitas à mesma temperatura de 210 °C.



**Figura 74** Relatório de Formação no Grupo PVC - Fotografia microscópica das estruturas de espuma das diferentes formulações de pastas.

Analisando as espessuras verifica-se que a camada mais espessa corresponde à 2EAAI, seguindo-se a 2EAAI\_S/K e a menos espessa a 2EAAI\_S/AG, tal como se verificou no ensaio de medição de espessuras. Mais uma vez se comprova que com a adição do *kicker* há uma aceleração na expansão da espuma.

## 5) Conclusão

Os ensaios efetuados permitiram avaliar e perceber as funções que cada componente assume numa formulação de PVC.

O estabilizante e o co-estabilizante têm como função retardar a degradação do produto final. Relativamente aos retardantes à chama são aditivos que quando adicionados a materiais combustíveis retardam a ignição, a combustão e a propagação da chama quando expostos a fontes de calor. Assim, permitem diminuir a velocidade de combustão do produto podendo mesmo torná-lo auto - extingüível. Quanto maior a quantidade de retardante maior a capacidade do artigo em auto - extinguir.

O agente de expansão tem como função promover uma estrutura celular nos produtos de PVC rígidos e flexíveis. É o responsável pela formação da espuma, a qual consiste em pequenas bolhas no produto. O *kicker* é um catalisador que acelera a decomposição do agente de expansão e conseqüentemente possibilita a formação de uma estrutura celular a uma temperatura mais baixa.

Foram efetuados também ensaios relativos à viscosidade das pastas, uma vez que a análise da viscosidade é um parâmetro importante na produção de um artigo. Conclui-se que a viscosidade de uma pasta depende maioritariamente do teor e do tipo de PVC e dos plastificantes usados, sendo estes os componentes de maiores quantidades nas pastas de PVC.