

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE ADITIVOS
ANTIÁCIDOS EM COMPOSTOS DE POLIPROPILENO**

CAROLINE DA SILVA FERREIRA

SÃO CARLOS -SP
2021

ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE ADITIVOS ANTIÁCIDOS EM COMPOSTOS DE POLIPROPILENO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Caroline da Silva Ferreira

RA: 627348

TÍTULO: Estudo sobre a influência de aditivos antiácidos em compostos de polipropileno (PP)

ORIENTADOR(A): Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa


CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 19/11/2021, 10h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa	10,0	10,0
Profa. Dra. Silvia Helena Prado Bettini	10,0	10,0
Média	10,0	10,0

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa e Profa. Dra. Silvia Helena Prado Bettini e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.



Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Josineide e Claudemir, e irmão José Gabriel, que me impulsionaram em direção à todas as minhas conquistas e são minhas verdadeiras fontes de inspiração.

AGRADECIMENTO

À minha família, em especial meus pais, Josineide e Claudemir, e meu irmão José Gabriel, que sempre me apoiaram, confiaram em mim e nas minhas escolhas, me estendendo a mão em todos os momentos de dificuldades. Muito obrigada por tudo!

À professora Dra. Lidiane Cristina Costa, pelo suporte, auxílio, conselhos e ensinamentos em toda a minha jornada de estágio e no desenvolvimento do trabalho. Não tenho palavras para agradecer!

Ao técnico de laboratório Denis Domingues, pela ajuda, paciência, ensinamentos e disposição em conduzir, de forma exemplar, todos os ensaios mecânicos e térmicos presentes nesse trabalho. Muito obrigada pelo tempo dedicado!

Aos meus colegas da equipe de PAD da LyondellBasell, Diogo Grillo, por todo suporte e propostas na interpretação de resultados, Ana Sarturato, pelo suporte na definição das amostras e testes a serem realizados, Rodrigo Umemura, pelos ensinamentos com os softwares de estatística e de gerenciamento de referências, e Thomas Brabo, pelo auxílio em todos os testes realizados em Sumaré. Muito obrigada pelas contribuições e auxílios ao longo dos 2 anos do meu estágio na empresa.

Aos técnicos de laboratório Silvio Mendes, Roberto Bueno e Pedro Reis, responsáveis pela preparação das amostras e injeção de corpos de prova para a realização dos ensaios. Muito obrigada!

A todos meus amigos, que me deram força e incentivo para o andamento desse trabalho, em especial à Nataly Pillco, Thais Esteves, Lucas Martins, Marina Branco, Geovanna Varaneis e tantos outros que foram minha verdadeira família em São Carlos. Muito obrigada pela convivência, apoio e momentos juntos!

À UFSCar e ao Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa-UFSCar, pelas oportunidades e suporte que me foram dadas.

À todas as pessoas equipe da LyondellBasell, de Sumaré e Pindamonhagaba, que de alguma forma me deram suporte para a realização do trabalho, mesmo que de forma indireta, me auxiliando a expandir meus conhecimentos e a desenvolver minha carreira, nesses primeiros passos. Obrigada!

RESUMO

O Polipropileno é um dos plásticos de maior consumo mundial e sua síntese se dá, principalmente, a partir da utilização de sistemas de catalisadores Ziegler-Natta, em que catalisadores e seus suportes se tratam de compostos contendo cloro em sua composição. Resíduos ácidos, a base de cloretos, permanecem no Polipropileno após sua polimerização, ocasionando problemas relacionados à corrosão de equipamentos metálicos de processamento de tal poliolefina, além da degradação do polímero e de aditivos presentes, como antioxidantes primários. Como forma de neutralizar tais resíduos, são utilizados na indústria de PP e recomendados, em diversas literaturas, aditivos antiácidos. Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar e compreender a influência de diferentes tipos de antiácidos (Hidrotalcita e Estearatos de Cálcio e de Magnésio), em teores variados de 0,05%, 0,10% e 0,20%, em propriedades mecânicas, termoxidativas, de cor e brilho para compostos de PP de aplicação no setor automotivo, junto à empresa LyondellBasell. Com isso, observou-se assim um bom comportamento entre as propriedades testadas para o antiácido do tipo Hidrotalcita, em especial em teores a partir de 0,10%.

Palavras-chave: Polipropileno. Antiácidos. Catalisador. Ziegler-Natta.

ABSTRACT

Polypropylene is one of the most consumed plastics in the world and its synthesis takes place mainly from the use of Ziegler-Natta catalyst systems, in which catalysts and their supports are compounds containing chlorine in their composition. Acid residues, based on chlorides, remain in Polypropylene after its polymerization, causing problems related to the corrosion of metallic equipment for processing such polyolefin, in addition to the degradation of the polymer and additives present, such as primary antioxidants. To neutralize such residues, antacid additives are used in the PP industry and recommended in several literatures. Thus, the present work aimed to study and understand the influence of different types of antacids (Hydrotalcite and Calcium and Magnesium Stearates), at different levels of 0.05%, 0.10% and 0.20%, on properties mechanical, thermo-oxidative, color and gloss for PP compounds for application in the automotive sector, working with the company LyondellBasell. Thus, a good behavior was observed among the properties tested for the Hydrotalcite-type antacid, especially at levels from 0.10%.

Keyword: Polypropylene. Acid Scavenger. Ziegler-Natta catalyst.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	01
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	02
2.1	POLIPROPILENO	02
2.1.1	Introdução	02
2.1.2	Tipos de Polipropileno	02
2.1.3	Polimerização e Catalisadores Ziegler-Natta	04
2.2	ADITIVOS ANTIÁCIDOS	06
2.2.1	Introdução	06
2.2.2	Tipos de Antiácidos e seus Mecanismos de Atuação	06
2.2.2.1	Estearatos Metálicos	07
2.2.2.2	Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)	08
2.2.2.2.1	<i>Hidrotalcitas</i>	09
2.2.3	Requisitos	11
3	MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1	MATERIAIS	12
3.2	MÉTODOS	12
3.2.1	Preparação dos Compostos de Polipropileno	12
3.2.2	Obtenção dos Corpos de Prova	12
3.2.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	13
3.2.4	Densidade	13
3.2.5	Contração	14
3.2.6	Propriedades Mecânicas	14
3.2.6.1	Ensaio de Tração	14
3.2.6.2	Ensaio de Flexão	15
3.2.6.3	Resistência ao Impacto Charpy	15
3.2.7	Brilho	16
3.2.8	Colorimetria	16
3.2.9	Termoxidação	17
3.2.10	Temperatura de Oxidação Induzida (OIT)	17
4	RESULTADOS	19
4.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	19
4.2	DENSIDADE	20
4.3	CONTRAÇÃO	20
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	22
4.4.1	Ensaio de Tração	22
4.4.2	Ensaio de Flexão	24
4.4.3	Resistência ao Impacto Charpy	26
4.5	BRILHO	29
4.6	COLORIMETRIA	31
4.6.1	L* - Luminosidade	34
4.6.2	a* - Coordenada Vermelho/Verde	34
4.6.3	b* - Coordenada Amarelo/Azul	35
4.7	TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO INDUZIDA (OIT)	36
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	37
5.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE	

FOURIER (FTIR)	37
5.2 DENSIDADE	37
5.3 CONTRAÇÃO	37
5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS	38
5.4.1 Ensaio de Tração	39
5.4.2 Ensaio de Flexão	39
5.4.3 Resistência ao Impacto Charpy	40
5.5 BRILHO	42
5.6 COLORIMETRIA	44
5.6.1 L* - Luminosidade	44
5.6.2 a* - Coordenada Vermelho/Verde	45
5.6.3 b* - Coordenada Amarelo/Azul	45
5.7 TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO INDUZIDA (OIT)	47
6 CONCLUSÕES	48
REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é o segundo polímero mais comercializado atualmente e, sendo formulado de forma adequada, atende às mais diversas aplicações, como o setor automotivo, de larga importância no país e no mundo. Sua ampla utilização se deu a partir das descobertas de Giulio Natta e Karl Ziegler relacionadas à catalisadores estereoespecíficos, em 1954, oferecendo aplicações e facilidades no processo de polimerização de maior interesse para a indústria.

O sistema de catalisadores Ziegler-Natta possibilitou que, com a polimerização do Polipropileno, o material final apresentasse estrutura química controlada, com encadeamento cabeça-cauda e taticidade, por meio de polimerização em cadeia por coordenação, a partir da utilização de compostos organometálicos. Novas gerações de sistemas Ziegler-Natta foram desenvolvidas e aprimoradas a fim de se aumentar a eficiência e atividade catalítica para a polimerização de poliolefinas, no geral. Porém, o sistema composto por catalisador, cocatalisador e suporte ocasionam ao polímero final a presença de resíduos ácidos catalíticos remanescentes da polimerização, que podem causar danos de corrosão à equipamentos de processamento polimérico.

Assim, aditivos antiácidos são utilizados em formulações de Polipropileno a fim de neutralizar tais resíduos, por meio de mecanismos distintos, podendo ser empregados materiais como as Hidrotalcitas, Estearato de Cálcio e de Magnésio, que foram estudadas no presente trabalho.

Visando contribuir com o entendimento da influência de antiácidos nas propriedades finais de compostos de Polipropileno, foram estudadas formulações com base em PP Heterofásico, variando o tipo de antiácido e seus teores de dosagem no composto, além de formulações sem a presença do aditivo. Foram realizados ensaios mecânicos e térmicos, cor, brilho e análise pela técnica de Infravermelho, para as diferentes formulações obtidas. O trabalho foi realizado junto à empresa LyondellBasell, com base em um produto de seu portfólio, de aplicação na indústria automotiva, como proposta de melhoria observada ao longo da realização do estágio não obrigatório.

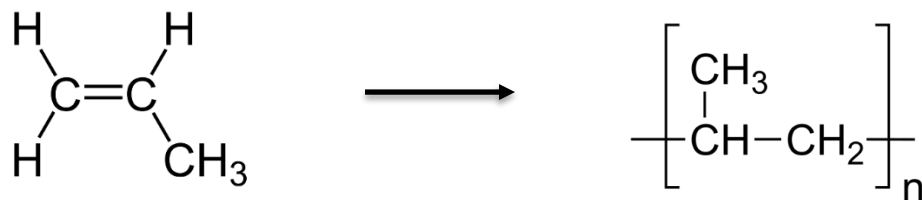
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLIPROPILENO

2.1.1 Introdução

O polipropileno (PP) é um dos polímeros de maior importância na atualidade e é um polímero semi-cristalino, da classe das Poliolefinas, sendo obtido a partir do monômero propileno (ou propeno), representados na figura 1, contendo uma dupla ligação entre os carbonos. O Polipropileno apresenta como temperaturas de transição vítrea, T_G , de -20°C , de fusão cristalina, T_M , de 165°C e de cristalização, T_C , de cerca de 130°C . (CANEVOROLO, 2013); (CATHELIN et al, 2018).

Figura 1. Monômero Propileno e obtenção de seu polímero, Polipropileno.



Fonte: (MAESTROVISTUALE, 2021); (WIKIMEDIA COMMONS, 2021)

O Polipropileno é utilizado em diversas aplicações e, para isso, são obtidas formulações a fim de adequar suas propriedades, utilizando-se alguns aditivos, como antioxidantes ou antiácidos, pigmentos, fibras de reforço e modificadores de impacto. Com isso, o consumo de Polipropileno se torna atraente, com sua implementação aliada à possibilidade de substituição de outras classes de materiais, com vantagens como redução de custo, facilidade de moldagem, baixa densidade e um aumento de performance em muitas aplicações. Em 2015, a demanda estimada de consumo para tal polímero foi de 62 milhões de toneladas por ano, sendo o segundo termoplástico mais utilizado no mundo, com cerca de 26% do consumo, ficando atrás apenas dos polímeros de Polietileno (PE), com 37%. O mercado automobilístico é um dos setores que mais consome o Polipropileno no Brasil, com cerca de 9% da produção voltada para esse mercado, e no mundo, com cerca de 15%, sendo encontrado em peças de automóveis como para-choques, painéis de portas e de instrumentos, e outras aplicações no interior e exterior de veículos. (CATHELIN et al, 2018); (DE PAOLI, 2008); (DAUDT, 2020); (BRASKEM, 2020); (TECNOLOGIA DE MATERIAIS, 2020); (MALPASS, et al, 2012).

2.1.2 Tipos de Polipropileno

A polimerização do Polipropileno a partir do seu monômero Propileno gera polímeros com as mais variadas características estruturais, que dependem das condições do processo de polimerização, de acordo com a posição do grupo metila (-CH₃) ao longo das cadeias poliméricas, devido à assimetria da estrutura química do Propileno, de acordo com a figura 1, na seção 2.1.1. O polipropileno obtido é classificado de acordo com sua taticidade, que é a regularidade espaciais que o grupo lateral metila se encontra ao longo da cadeia polimérica, sendo elas: o PP Isotático (iPP), onde os grupos metila se alocam de forma regular e do mesmo lado relativo ao plano que contém a cadeia polimérica; o PP Sindiotático (sPP), onde grupos metila se encontram dispostos de maneira alternada nos lados ao plano da cadeia; e o PP atático (aPP), que não apresenta regularidade quanto à disposição dos grupos metila. (MALPASS et al, 2012); (CATHELIN et al, 2018); (CANEVOROLO, 2013); (REUSCH, 2021); (BIN, 2021).

Os tipos de Polipropileno disponíveis comercialmente são os chamados PP Homopolímero, PP Homo, (principalmente em sua forma isotática iPP), PP Copolímero Aleatório, PP RACO, (ou PP *random*) e PP Copolímero Heterofásico, PP HECO, (ou PP *heterofase*), com o consumo estimado entre tais tipos de 78% para PP Homo, de 16% para PP HECO e 6% para PP RACO, do mercado de Polipropileno. (MALPASS et al, 2012).

O PP Homo é constituído, em sua maioria, por PP isotático, iPP, podendo ser encontradas frações menores de PP atático, aPP, em sua composição e apresentam elevada rigidez e resistência mecânica. O PP RACO se trata de um copolímero aleatório, obtido a partir dos comonômeros Propileno e, em menores quantidade de cerca de 3-4 %, Eteno, com inferiores resistência mecânica e rigidez e resistência ao impacto intermediária aos demais. Por fim, o PP HECO é constituído por uma blenda polimérica de PP isotático com elastômero de Etileno-Propileno, EPR (do inglês *Ethylene Propylene Rubber*), polimerizado sob condições específicas de processo em reatores de fase gasosa. Como resultado, os PP do tipo HECO apresentam uma matriz semicristalina do PP homopolímero, contendo como fase dispersa o elastômero EPR, tratando-se de um material heterofásico, apresentando uma elevada resistência ao impacto. No presente trabalho, foram utilizados *grades* de PP, de alta resistência ao impacto, do tipo HECO. (MALPASS et al, 2012); (CATHELIN et al, 2018); (LYONDELLBASELL, 2021);

2.1.3 Polimerização e Catalisadores Ziegler-Natta

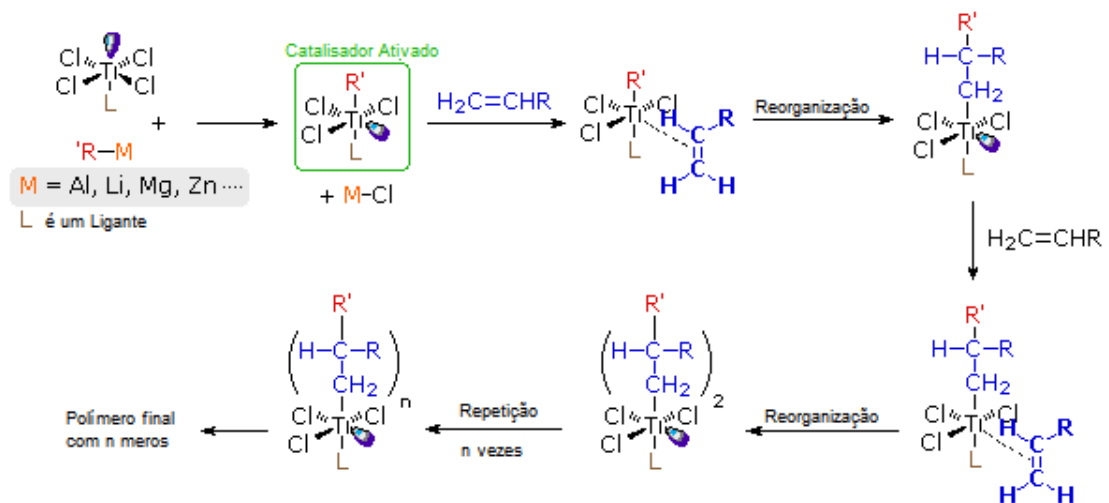
A obtenção do Polipropileno se dá por meio de polimerização em Cadeia por Coordenação, em que a formação de suas cadeias poliméricas ocorre a partir da desestabilização da dupla ligação presente no monômero propileno inicialmente, seguida por reações sucessivas de crescimento e propagação das cadeias do polímero. O sistema de reação se dá em meio heterogêneo, a partir do monômero em sua fase gasosa, junto com partículas sólidas de catalisadores, em um leito fluidizado, com a polimerização do polímero ocorrendo sobre as partículas do catalisador. (MALPASS et al, 2012); (CATHELIN et al, 2018); (CANEVOROLO, 2013); (MACHADO, 2011); (ODIAN, 2004).

A polimerização em Cadeia por Coordenação é realizada, de forma mais comum na indústria, por meio da utilização de sistemas de catalisadores organometálicos Ziegler-Natta, para se obter polímeros com estruturas químicas controladas, com cadeias lineares, encadeamento do tipo cabeça-cauda e taticidade, como polímeros isotáticos e sindiotáticos. A utilização de compostos organometálicos como opção de catalisadores para a polimerização de Poliolefinas se deu a partir das descobertas de Karl Ziegler, que sintetizou Polietileno de cadeias lineares e controladas, e de Giulio Natta, que obteve Polipropileno Isotático de forma facilitada a partir das descobertas de Ziegler, em 1954. (MALPASS et al, 2012); (CATHELIN et al, 2018); (MACHADO, 2011).

Os sistemas de catalisadores Ziegler-Natta são heterogêneos e compostos, em grande variedade, por catalisadores do tipo sais de metais de transição, principalmente o Titânio, Zircônio ou Vanádio, como o Tetracloreto de Titânio ($TiCl_4$), e, também, por cocatalisadores que são compostos organometálicos, com metais, principalmente o Alumínio, ligados a grupamentos alquilas, como o Tri-etil-Alumínio (TEA ou $Al(Et)_3$). Em conjunto, o catalisador e cocatalisador de um sistema Ziegler-Natta, interagem quimicamente formando complexos, capazes de promover o crescimento das cadeias de poliolefinas de forma estereoespecífica na polimerização, com as moléculas dos monômeros sendo inseridas na cadeia de forma igual, em um centro ativo. Além disso, são utilizados suportes para tais catalisadores, principalmente a base de micropartículas esféricas de Cloreto de Magnésio, $MgCl$, que são inativos durante a polimerização, mas que oferecem ao sistema maior atividade catalítica, ou seja, auxiliam o sistema a obter maiores quantidades, em kg,

de polímero final por grama de catalisador utilizado, devido a um aumento de estabilidade dos centros ativos dos complexos organometálicos. O mecanismo de inserção de novos monômeros de Polipropileno, nos centros ativos dos complexos organometálicos formados, são representados pela figura 2. (MALPASS et al, 2012); (CATHELIN et al, 2018); (MACHADO, 2011); (ODIAN, 2004); (JENNY, et al, 1998); (MCKENNA, et al, 2010).

Figura 2. Mecanismo do sistema de catalisadores Ziegler-Natta.



Fonte: Adaptado de (REUSCH, 2021).

A polimerização do PP, a partir de sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta, podem gerar resíduos ácidos catalíticos em sua composição, mesmo utilizando-se as mais recentes gerações de tais sistemas, de maior eficiência e atividade. Esses resíduos, principalmente resíduos halogenados a base de cloro e cloretos, provenientes de catalisadores e seus suportes, permanecem na composição final do polímero, em faixas de concentração de ppm, oferecendo ao polímero uma certa acidez. O aumento da acidez da massa polimérica, principalmente em seu estado fundido, gera problemas como a corrosão em equipamentos metálicos para processamento de polímeros, a longo prazo, e podem diminuir a vida útil de tais equipamentos metálicos. Também, a presença de resíduos ácidos pode estimular a degradação de poliolefinas e apresentar fenômenos como mudanças de coloração e degradação durante o tempo de serviço. (HOLZNER, et al, 2001); (CANEVOROLO, 2013); (ALLEN, et al, 2020); (THURMER, 1998); (SHERMAN, et al, 2018).

2.2 ADITIVOS ANTIÁCIDOS

2.2.1 Introdução

Aditivos para polímeros são substâncias adicionadas ao material para se obter um incremento em certas propriedades físico-químicas, durante seu processamento ou aplicação final. Como já mencionado, o aumento da acidez da massa polimérica, ocasionado pela presença de resíduos catalíticos, geram problemas, sendo de extrema importância que tais substâncias sejam neutralizadas por meio de aditivos. (HOLZNER et al, 2001); (CANEVOROLO, 2013).

Antiácidos (ou em inglês, podem ser encontrados com os termos *antacids*, *acid scavengers*, *acid acceptors*, *acid neutralizers* ou *co-stabilizers*) são diferentes tipos de materiais aditivos que podem ser adicionados em formulações de polímeros, especialmente poliolefinas, a fim de se neutralizar os resíduos ácidos catalíticos do tipo cloretos, provenientes de catalisadores Ziegler-Natta. Dessa forma, os antiácidos protegem o polímero base e a longo prazo, equipamentos metálicos de processamento polimérico, prevenindo, também, a degradação de outros tipos de aditivos utilizados, como antioxidantes primários do tipo fenólicos. (HOLZNER, et al, 2001); (CANEVOROLO, 2013); (ALLEN, et al, 2020); (THURMER, 1998); (SHERMAN, et al, 2018); (PATEL, et al, 1995)

Antiácidos são capazes de neutralizar a acidez presente no meio polimérico através da captura ou reação de impurezas de origem ácida presentes. Porém, essa classe de aditivos muitas vezes é subestimada e sua utilização se dá por conhecimentos empíricos e com históricos de uso na indústria, tendo assim espaço para otimização na determinação de seus teores e tipos para cada proposta de formulação polimérica. (THURMER, 1998); (SHERMAN, et al, 2018).

2.2.2 Tipos de Antiácidos e seus Mecanismos de Atuação

Existem diversos tipos de antiácidos, que possuem mecanismos específicos para a neutralização de resíduos catalíticos do tipo cloreto, sendo utilizados em teores de até 0,3% em massa na composição de polímeros. (ALLEN, et al, 2020); (SHERMAN, et al, 2018).

Os tipos de antiácidos utilizados em poliolefinas podem ser das seguintes classes (ou mistura entre elas): Estearatos Metálicos; Hidróxidos Duplos Lamelares, HDLs (ou LDH do inglês *layered double hydroxides*), como as Hidrotalcitas (sintéticas ou naturais); e outros como os Óxidos Metálicos, Hidrocalumitas, Lactatos Metálicos

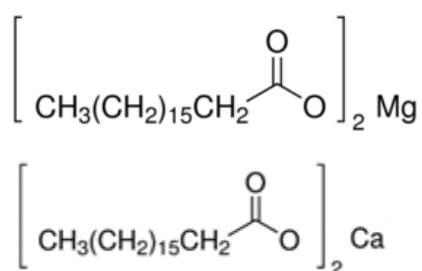
e Estearóis-2-Lactilatos Metálicos. Aqui, serão discutidas as duas principais classes de tais aditivos, que são amplamente utilizados em formulações de Polipropileno na indústria. (HOLZNER, et al, 2001); (SHERMAN, et al, 2018).

2.2.2.1 Estearatos Metálicos

Estearatos Metálicos são muito utilizados como aditivos antiácidos em poliolefinas, e contém um metal divalente junto com duas estruturas apolares, de longas cadeias carbônicas e que derivam de ácidos graxos, ligadas pelo centro inorgânico, formado pelo cátion metálico. Os Estearatos Metálicos são obtidos e produzidos a partir de reações de seus respectivos óxidos ou hidróxidos metálicos com ácidos graxos, provenientes de fontes animal ou vegetal. A origem de obtenção de ácidos graxos se relaciona com o nível presente de hidroperóxidos nos estearatos, que afeta a estabilidade térmica de polímeros, sendo mais estável quando o estearato é proveniente de fontes vegetais que de fontes animais. (HOLZNER, et al, 2001); (ALLEN, et al, 2020); (THURMER, 1998); (SHERMAN, et al, 2018); (ALLEN, et al, 2018).

Entre os estearatos metálicos utilizados como antiácidos estão os estearatos de Lítio (Li), Sódio (Na), Potássio (K), Césio (Cs), Magnésio (Mg), Cálcio (Ca), Estrôncio (Sr), Bário (Ba), Rubídio (Rb) e Zinco (Zn), sendo os mais recomendados para Polipropileno os Estearatos de Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg), representados na figura 3. (HOLZNER, et al, 2001); (DE PAOLI, 2008).

Figura 3. Estruturas químicas dos Estearatos de Magnésio e do Estearato de Cálcio.



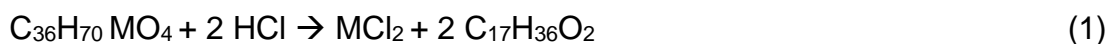
Fonte: (WIKIPEDIA, 2021)

Além de sua função como aditivo antiácido, os estearatos são utilizados como lubrificantes em Poliolefinas, como Polietileno e Polipropileno, devido às longas cadeias carbônicas em sua composição, aliados a uma certa falta de afinidade com água. Essa propriedade de lubrificação oferece ao polímero uma maior facilidade de desmoldagem em processos de injeção ou prevenindo fenômenos de fratura do fundido em processos de extrusão, como resultado de um processo de migração das

moléculas de estearato para a superfície do polímero. Também, a presença de estearatos relaciona-se à uma melhor dispersão de outros agentes misturados ao polímero, como pigmentos inorgânicos e orgânicos, cargas minerais e de reforço ou até outros aditivos. (HOLZNER, et al, 2001); (ALLEN, et al, 2020); (THURMER, 1998).

Os cátions metálicos presentes nos estearatos influenciam em suas propriedades como temperatura de fusão, viscosidade e seu poder de lubrificação, podendo também influenciar em mudanças de cor observadas no polímero, devido às interações com outros aditivos e reações de degradação. Os ácidos graxos, provenientes de fonte vegetal ou animal, devem passar por processo de hidrogenação para evitar a presença de insaturações em sua estrutura e prevenir posterior oxidação do estearato em questão, o que implicaria em mudanças de coloração e odor em polímeros, por exemplo. Também, tais aditivos podem migrar com muita facilidade para a superfície do polímero devido às regiões apolares dessas substâncias, exudando-se, o que gera fenômenos como *blooming*, que são manchas opacas que aparecem ao longo da superfície de peças poliméricas moldadas. (ALLEN, et al, 2020); (THURMER, 1998); (SHERMAN, et al, 2018).

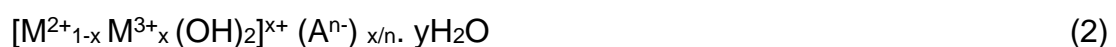
A reação genérica de neutralização de resíduos ácidos catalíticos por meio de Estearatos Metálicos, com cátions metálicos divalentes, M^{2+} , pode ser representada de acordo com a equação 1, a partir da reação com Ácido Clorídrico (HCl) como resíduo ácido, com a formação de cloretos metálicos e ácido esteárico. (HOLZNER, et al, 2001); (ALLEN, et al, 2020); (THURMER, 1998).



onde M é um cátion metálico divalente, M^{2+} , que pode ser Mg, Ca ou Zn.

2.2.2.2 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Hidróxidos de Duas Camadas, HDL (ou LDHs, do *inglês layered double hydroxides*), é uma classe de materiais compostos por duas camadas de hidróxidos, carregadas positivamente, com o balanço de carga feito por ânions entre uma camada e outra. De forma genérica, os HDLs são representados pela equação 2.



onde M^{2+} é um cátion metálico divalente, que pode ser: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+} . O termo M^{3+} trata-se de um cátion metálico trivalente, que pode

ser: Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} ou Ga^{3+} . O índice x pode variar entre 0,1 a 0,5. O A^{n-} representado é um ânion, localizado entre as camadas carregadas positivamente dos hidróxidos, que pode ser, de forma preferencial, os seguintes: Co_3^{2-} (com $n= 2$), No_3^- ($n= 1$), Br^- ($n= 1$) e SO_4^{2-} ($n= 2$), ou mistura entre tais ânions. (2-). O termo y se refere ao número de moléculas de água (H_2O) necessárias para estabilizar a estrutura cristalina das duas camadas do material, geralmente variando entre 0,5 a 4. Os cátions metálicos divalentes M^{2+} e trivalentes M^{3+} se organizam em camadas de coordenação octaédrica, formando as camadas positivamente carregadas. Entre tais camadas, os ânions A^{n-} e as partículas de água se localizam, carregando negativamente a região, e oferecendo o balanço de cargas elétricas. Da classe dos Hidróxidos de Duas Camadas, HDL, destacam-se como antiácidos as hidrotalcitas. (HOLZNER, et al, 2001).

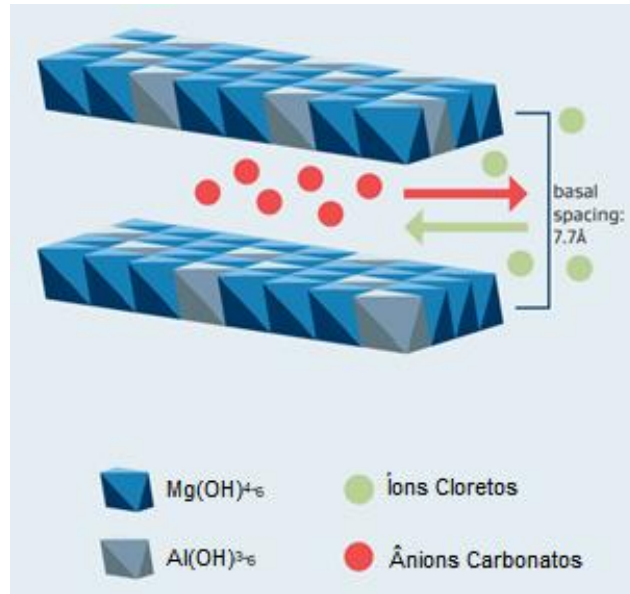
2.2.2.2.1 Hidrotalcitas

As Hidrotalcitas são materiais constituídos de duas camadas, carregadas positivamente e hidratadas, e de uma região carregada negativamente entre tais camadas, balanceando a carga do material, e considerados da classe dos HDLs. Hidrotalcitas podem ser encontradas de forma natural, porém para utilização como antiácidos em Poliolefinas é mais comum as hidrotalcitas sintéticas. As hidrotalcitas podem ser descritas, de forma genérica, pela equação 3. (HOLZNER, et al, 2001).



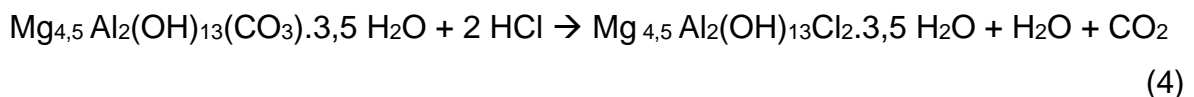
Como ocorre nos materiais HDLs, os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} se organizam em camadas de forma octaedral, carregadas positivamente. Entre as camadas, estão alocados os ânions de Carbonatos, CO_3^{2-} , e as partículas de água, H_2O , deixando a região carregada negativamente e balanceando as cargas, apresentando uma espessura entre camadas de 7,6 a 7,9 Å. A representação de como tais camadas se organizam em hidrotalcitas, são mostrados pela figura 4. (HOLZNER, et al, 2001);

Figura 4. Representação esquemática da estrutura química de Hidrotalcitas e seu mecanismo de troca iônica para neutralização de resíduos cloretos catalíticos.



Fonte: (KISUMA, 2020)

A presença dos ânions entre camadas apresenta a função de desativar os resíduos ácidos catalíticos, provenientes dos catalisadores Ziegler-Natta. Isso ocorre por meio de mecanismos de troca iônica entre os ânions carbonatos por íons cloretos, mantendo a estabilidade elétrica da estrutura cristalina da hidrotalcita. A capacidade de troca iônica e reação de neutralização pode ser representada pela equação 4, com a reação entre uma hidrotalcita de origem sintética com os resíduos ácidos (HCl) e seu mecanismo a partir do esquema da figura 4. (PATEL, et al, 1995); (HOLZNER, et al, 2001); (SHERMAN, et al, 2018).



Para facilitar a dispersão e aumentar a adesão entre as partículas inorgânicas de hidrotalcita com a matriz do polímero base, são utilizados os Estearatos de Sódio, Cálcio ou Zinco como revestimento das partículas, que devem ser finas e de área superficial específica de pelo menos 20m²/g. Além de auxiliar na dispersão dessas partículas, agindo como lubrificantes, os revestimentos de estearatos oferecem um efeito adicional à neutralização de ácidos. (THURMER, 1998); (PATEL, et al, 1995); (HOLZNER, et al, 2001); (SHERMAN, et al, 2018).

2.2.3 Requisitos

Aditivos antiácidos apresentam como requisitos uma fácil dispersão no polímero fundido durante o processamento, boa reatividade e capacidade em

neutralizar os resíduos presentes no polímero em questão, sendo estável nas temperaturas de uso e de processo do polímero, e, por fim, com um bom custo-benefício, para ser atrativo para a indústria em utilização em larga escala. (THURMER, 1998); (SHERMAN, et al, 2018)

Uma boa compatibilidade com a matriz polimérica é determinante na escolha do tipo antiácido a ser utilizado. No caso de estearatos metálicos, as regiões apolares de suas cadeias fazem com que durante o processamento e mistura, os estearatos se fundam, sendo miscíveis ao polímero. No caso de antiácidos inorgânicos, como as hidrotalcitas, o recobrimento das partículas com estearatos ou outros materiais apolares garante uma boa adesão entre as fases. Outro ponto importante são seus formatos, tamanhos e distribuição das partículas de antiácidos utilizados na formulação. No caso de antiácidos inorgânicos, por não fundir nas temperaturas de processo e serem imiscíveis com o polímero base. Também, a pureza dos antiácidos deve ser controlada, para que reações secundárias não ocorram. Por fim, os antiácidos adicionados devem possuir uma boa estabilidade térmica, devido aos tempos e temperaturas elevadas de processamento, a fim de que não ocorra degradação dessas substâncias, perdendo sua função antiácida. (THURMER, 1998); (ALLEN, et al, 2020); (ALLEN, et al, 2018); (PATEL, et al, 1995); (HOLZNER, et al, 2001); (MANRICH, 2005).

Para a mistura com materiais poliméricos, de forma preferencial extrusoras de dupla-rosca, tais aditivos podem ser adicionados das seguintes maneiras: adicionando o aditivo antiácido puro ao polímero, diretamente nos processos de extrusão ou injeção; misturando o antiácido com outros aditivos ou, até, com quantidades menores do próprio polímero de forma prévia ao processo de extrusão ou injeção, em misturados ou manualmente; ou utilização de concentrados poliméricos (*masterbatches*) com altos teores de antiácidos, muitas vezes produzido por fornecedores do aditivo. (HOLZNER, et al, 2001); (SHERMAN, et al, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para o presente estudo, foram utilizadas 10 formulações distintas de Polipropileno (PP) composto, em pellets, utilizando como polímero base dois grades de PP do tipo copolímero, de alta resistência ao impacto, com pigmentação e aditivação comum para aplicações na indústria automotiva, sem adição de cargas minerais e/ou de reforço e sem polímeros adicionais para tenacificação.

Por se tratar de um produto comercial da empresa, no presente trabalho não será apresentado o nome comercial das matérias-primas utilizadas e de seus respectivos fornecedores, devido à necessidade de confidencialidade para a companhia, além de não serem informadas as demais matérias-primas presentes nas composições de cada formulação. Porém, trata-se de formulação padrão para composto de Polipropileno de aplicação para a indústria automotiva e as únicas alterações entre as fórmulas estão nos teores e tipos de antiácidos utilizados. As 10 formulações, nomeadas de F1 a F10, e seus teores e escolha dos aditivos antiácidos utilizados, estão indicadas na tabela 1.

Tabela 1. Amostras obtidas de compostos de Polipropileno, com a variação de utilização ou não de antiácidos, seus tipos e teores usados.

F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Sem Aditivo	Hidrotalcita			Estearato de Cálcio			Estearato de Magnésio		
-	0,05%	0,10%	0,20%	0,05%	0,10%	0,20%	0,05%	0,10%	0,20%

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos Compostos de Polipropileno

Para as preparações dos 10 compostos de Polipropileno propostos, foi utilizada uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, de razão L/D = 25 (comprimento L e diâmetro D), da marca Werner & Pfleiderer, do tipo 7SK75, disponível no laboratório piloto da empresa LyondellBasell em Pindamonhagaba-SP. Foram produzidos 5 kg para cada formulação (F1- F10), utilizando os aditivos antiácidos em formato de pó, diretamente através do funil de alimentação, na concentração desejada. O perfil de temperatura nas zonas da extrusora foram de 170°C - 180°C - 250°C - 261°C - 254°C - 242°C, com velocidade de rotação da rosca de 500 RPM e velocidade do rotor de 5

RPM, Torque de 62 %M e vazão de 25kg/h. A saída dos materiais se deu por matriz adequada, com resfriamento dos materiais do tipo banheira e posterior pelletização dos compostos.

3.2.2 Obtenção dos Corpos de Prova

Para produzir os corpos de prova necessários para os ensaios descritos nas próximas seções (3.2.4 até 3.2.10), foi utilizada uma injetora da marca Battenfeld modelo UnilogB4 TM130/525, pertencente ao laboratório piloto da empresa LyondellBasell, em Pindamonhagaba-SP. Antes da injeção, os pellets dos 10 compostos foram secos a 80°C por pelo menos 2 horas, em estufa de circulação de ar, para remoção de umidade. As condições de injeção para as amostras de F1 a F10 foram mantidas iguais. A temperatura do bico de injeção foi de 220°C e das 3 zonas foram 215°C-215°C-205°C, sendo a última referente à zona de dosagem dos materiais, e temperatura do molde de 50°C, pressão de injeção de 400 bar, com velocidade de rosca durante plastificação de 250 RPM.

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As formulações propostas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, a partir de 32 varreduras entre 400 a 4000 cm^{-1} , em um espectrômetro FT-IR Spectrometer Frontier MIR, da marca PerkinElmer, a partir da obtenção de filmes poliméricos prensados, porém sem espessura constante entre os compostos. Dessa forma, só será analisada a presença de bandas características de agrupamentos carbonila, de forma qualitativa, em absorção IR no número de onda de 1710 cm^{-1} característico, para compreender a influência dos antiácidos na formação grupos carbonila ao longo da cadeia polimérica, visto que estes se relacionam com à degradação do Polipropileno, por cisão de cadeia após oxidação, a partir da obtenção de curvas em Transmitância (%) em função do número de onda.

3.2.4 Densidade

A densidade de um material polimérico semi-cristalino está relacionado com o empacotamento ao resfriar-se após o processo de injeção, cristalizando-se. Assim, a densidade foi medida para 3 amostras de cada formulação, com base na norma ISO 1183-1:2019 (*Plastics — Methods for determining the density of non-cellular plastics — Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method*), após processo de injeção e resfriamento. Para isso, a partir dos corpos de prova em

formato de barras, pequenas amostras, para os 10 compostos, foram cortadas e sua densidade foi medida através do princípio de Arquimedes, com as medidas de peso seco e imerso em solvente, Álcool Isopropílico, com densidade real de 0,807 g/cm³, aferida por picnômetro. As amostras foram pesadas em uma balança adaptada para as medições de amostras imersas em solvente e amostras secas, da marca Mirage denominada Density Resolution Electronic Densimeter SD-120L, com precisão de ±0,0001 g/cm³.

Foi utilizada a equação 5 para a determinação de densidade das amostras.

$$Densidade (g/cm^3) = \frac{\text{Peso seco da amostra (g)} * 0,807 (g/cm^3)}{\text{Peso seco da amostra (g)} - \text{Peso imerso da amostra (g)}} \quad (5)$$

3.2.5 Contração

As medidas de contração foram baseadas na norma ASTM D955-21 (*Standard Test Method of Measuring Shrinkage from Mold Dimensions of Thermoplastics*) e aplicadas aos 10 compostos de PP estudados. Para tal, utilizou-se 3 paquímetros digitais da marca Starrett, com precisão de ±0,01 mm, para a realização das medidas de encolhimento, em mm, nos sentidos longitudinais e transversais ao fluxo de injeção, para 10 placas retangulares com dimensão padrão de 200x100 mm, baseado no molde de injeção, de 2,5 mm de espessura, para cada formulação. Foram obtidos resultados de Contração Transversal (%), Contração Longitudinal (%) e Contração Média (%) entre as duas primeiras.

3.2.6 Propriedades Mecânicas

A fim de se compreender a influência dos antiácidos nas propriedades mecânicas de compostos de polipropileno, tanto no tipo do aditivo como em seus respectivos teores utilizados, foram realizados os ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto Charpy (nesse caso, antes e após o envelhecimento térmico em estufa) para as 10 formulações propostas. Os resultados de ensaios de resistência mecânica sob flexão e tração foram obtidos como curvas do tipo tensão *versus* deformação e foram realizados através da aplicação de uma sollicitação ao material sob condições controladas, descritas nas seções 3.2.6.1 e 3.2.6.2 para os ensaios de tração e flexão, respectivamente.

3.2.6.1 Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas, em tração uniaxial, para corpos de prova no formato de gravatas, injetados das 10 formulações propostas, foram realizadas de

acordo com a norma ISO 527:2019 (*Plastics — Determination of tensile properties*), utilizando também como equipamento a Máquina de Ensaio Universal da marca INSTRON, MODELO 5566, porém no laboratório da LyondellBasell na cidade de Sumaré-SP. Os corpos de prova foram condicionados por 48 horas a 23°C e 50% de umidade relativa, em estufa de circulação de ar. Para o ensaio de tração, foi utilizada uma célula de carga de 5kN, sendo ensaiados 5 corpos de prova por formulação proposta. A distância entre as garras/travessas móvel e fixa, foi de 150mm. Os ensaios em tração uniaxial foram realizados sob uma velocidade de 50,0 mm/min. Em cada ensaio, foi possível medir as propriedades de Resistência à Tração no Escoamento e na Ruptura, expressas em unidades de MPa, e de Alongamento no Escoamento e na Ruptura, expressas em %, para esses materiais.

3.2.6.2 Ensaio de Flexão

As propriedades mecânicas, em flexão, para as 10 formulações propostas, foram conduzidas de acordo com a norma ISO 178:2019 (*Plastics — Determination of flexural properties*). Utilizou-se o mesmo equipamento e condições de condicionamento dos corpos de prova descritos em 3.2.6.1. Foram ensaiados 5 corpos de prova, em formato de gravatas, para cada uma das 10 formulações propostas, sob carregamento em três pontos. Os ensaios em flexão foram realizados utilizando uma célula de carga de 500N, velocidade de 2,0 mm/min, span de 64 mm e conduzidos até 5% de deformação, por se tratar de um termoplástico flexível, que não se rompe/fratura em deformações inferiores à utilizada. Foram obtidas as medidas a Resistência à Flexão, que é a máxima tensão sob flexão sustentada pelo corpo de prova durante o ensaio de flexão, e o Módulo de Flexão, medida que indica a rigidez do material, expressas em unidades de MPa.

3.2.6.3 Resistência ao Impacto Charpy

Para comparar a resistência ao impacto das formulações de Polipropileno composto obtidas, foi realizado o ensaio de impacto Charpy, em temperatura ambiente utilizando 10 corpos de prova entalhados, para cada formulação.

Os corpos de prova em forma de barras de dimensões 80 x 10 x 4 mm foram entalhados no equipamento entalhador *Notching Cutter*, dotado de uma fresa com velocidade de rotação 80 rpm, da marca *Testing Machines INC*, para se obter

entalhes de 2,0 mm e com raio de curvatura de 2,5 mm, e área de propagação da trinca de 3,2 mm². Os ensaios de impacto Charpy foram conduzidos conforme a norma ISO 179:2010 (*Plastics — Determination of Charpy impact properties — Part 1: Non-instrumented impact test*), em uma máquina de impacto pendular Resil 5,5 9Z108, com martelo de 4 Joules (J), à temperatura ambiente. Os resultados obtidos pelo equipamento são expressos em termos da energia cinética, em Joule (J), consumida pelo pêndulo durante a ruptura do corpo de prova e a resistência ao impacto Charpy é expressa em kJ/m², dividindo o valor da energia cinética pela área de propagação da trinca e de acordo com a equação 6 sendo tal valor referente a resistência à propagação da trinca durante a fratura do corpo de prova do material.

$$\text{Resistência ao Impacto Charpy} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right) = \frac{\text{Energia Cinética absorvida durante a ruptura (J)}}{0,032 \text{ (m}^2/1000)} \quad (6)$$

3.2.7 Brilho

As medidas de brilho foram realizadas em triplicatas, nas regiões centrais de 3 placas, de dimensões de 100 x 65 x 3mm, para cada formulação. Para essas medidas apresentarem um grau de confiança e repetibilidade, é importante que o local em que se faça a medição do brilho do corpo de prova seja aproximadamente igual (aqui sugerido exatamente no centro das placas), para todas as condições estudadas, antes e após envelhecimento.

Assim, utilizando o equipamento medidor de brilho Micro-Gloss, medindo em 60°, da marca BYK Gardner, foram obtidos os valores de brilho das placas de cada formulação, antes e após envelhecimento em estufa de circulação de ar, a fim de compreender a variação após o envelhecimento e consequente influência das condições de aditivos antiácidos utilizadas nos compostos de PP.

3.2.8 Colorimetria

Para todas as formulações obtidas, foram realizadas avaliações de cor de placas injetadas, a fim de se analisar mudanças significativas entre os compostos de polipropileno, que foram aditivados de formas distintas quanto aos antiácidos. A avaliação ocorre por colorimetria, que é uma técnica capaz de quantificar a percepção da cor, através de coordenadas de um sistema de cores, criadas para que uma cor possa ser descrita de uma maneira precisa.

O espaço de cores CIELAB (CIEL*a*b*), utilizado para a avaliação das placas,

é um dos mais utilizados atualmente, onde se estabelece coordenadas uniformes no espaço tridimensional de cor. Dessa forma, pode-se localizar a cor para as amostras por três parâmetros: L^* (Luminosidade), a^* (coordenada vermelho/verde) e b^* (coordenada amarelo/azul).

Foram realizadas as leituras de cor em placas lisas de dimensões, 100 x 65 x 3mm, utilizando o equipamento Colorímetro *Spectrophotometer* CM-3220d da marca Konica Minolta, de acordo com o Diagrama CIE $L^*a^*b^*$, no software On Color (da empresa Cyber Chrome - 2006), disponível nas dependências da empresa LyondellBasell em Pindamonhagaba-SP. As leituras de cor foram obtidas através de medidas, em triplicata, em 3 placas para cada formulação estudada, antes e após o envelhecimento térmico dessas placas, conforme descrito na seção 3.2.9.

3.2.9 Termoxidação

Na planta da empresa LyondellBasell em Pindamonhagaba-SP, foram envelhecidos termicamente 10 corpos de prova, de dimensões 80 x 10 x 4 mm, para cada formulação, sendo deixados em estufa com circulação de ar sob 150°C, por 168 h (7 dias), para serem posteriormente entalhados e submetidos ao ensaio de resistência ao impacto Charpy, conforme 3.2.6.3. Também, tal envelhecimento, com as mesmas condições, ocorreu para 3 placas de cada composto de PP estudado, com de dimensões 100 x 65 x 3mm, foram deixados em estufa com circulação de ar sob 150°C, por 168 h (7 dias), após medições de brilho e cor, para tais propriedades serem medidas após envelhecimento térmico, como descritos nas seções 3.2.7 e 3.2.8.

3.2.10 Temperatura de Oxidação Induzida (OIT)

Foram realizados ensaios de Tempo de Oxidação Induzida (OIT), à 230°C, baseando-se na norma ISO 11357-6 (*Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT)*) para os 10 compostos de PP obtidos, para se obter resultados referentes à resistência à oxidação em ar, realizados no laboratório da LyondellBasell em Pindamonhagaba-SP. Para isso, foi utilizado equipamento DSC 400 da marca PerkinElmer, utilizando software Pyris para interpretação e análise dos resultados, a partir gráficos de fluxo de calor x tempo de experimento (min). Foi utilizado o gás Nitrogênio (N_2), como gás inerte para estabilidade térmica e aumento de temperatura de ensaio, e o ar sintético como gás responsável pela oxidação das amostras sob a condição de ensaio de

230°C, em substituição do gás Oxigênio (O₂), que é proposto na norma ISO 11357-6. O momento da troca de gases, após estabilização da temperatura de ensaio, de N₂ para o ar sintético, é considerado como tempo zero e, a partir disso, se é contabilizado o tempo percorrido após o primeiro contato com o ar sintético até o surgimento de um pico exotérmico, referente à oxidação da amostra, considerado este como tempo de oxidação induzida (OIT), medido em minutos (min). Espera-se que o tempo para que a oxidação ocorra seja estendido em comparação ao ensaio com o gás Oxigênio (O₂) puro.

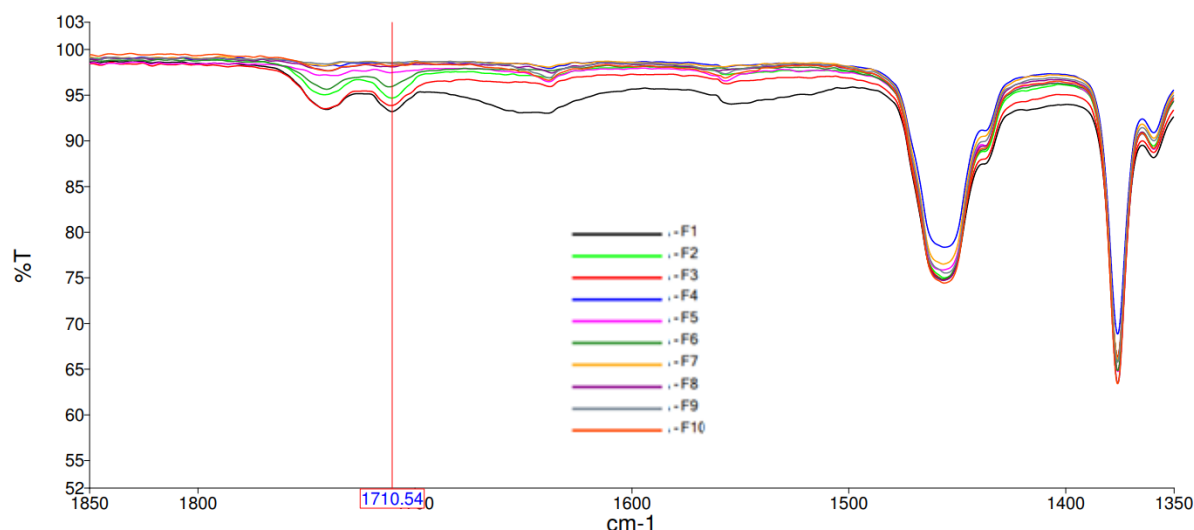
Para o teste, se utilizou uma amostra por formulação, obtendo-se pedaços de massa de 10,0 mg ± 0,2 mg a partir de cortes dos corpos de prova de 50x10x1 mm. Para o acondicionamento das amostras durante o ensaio, foi utilizado cápsulas (ou “panelinhas”) de alumínio, sem tampa, para que a troca de calor e oxidação ocorresse nas condições de teste.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As formulações propostas analisadas por espectroscopia no infravermelho, em curvas em Transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}), conforme figura 5. Foi identificada, qualitativamente, a presença ou não da banda de comprimento de onda de 1710 cm^{-1} , característico de grupos carbonilas para os compostos de PP. As formulações F4, F7, F9 e F10 não apresentaram resposta em 1710 cm^{-1} , com a incidência da radiação IR, enquanto os compostos F1, F2, F3, F6, F5 e F8 apresentaram a presença de carbonila.

Figura 5. Infravermelho - FTIR. Transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}) para as 10 amostras de compostos de Polipropileno obtidas.



4.2 DENSIDADE

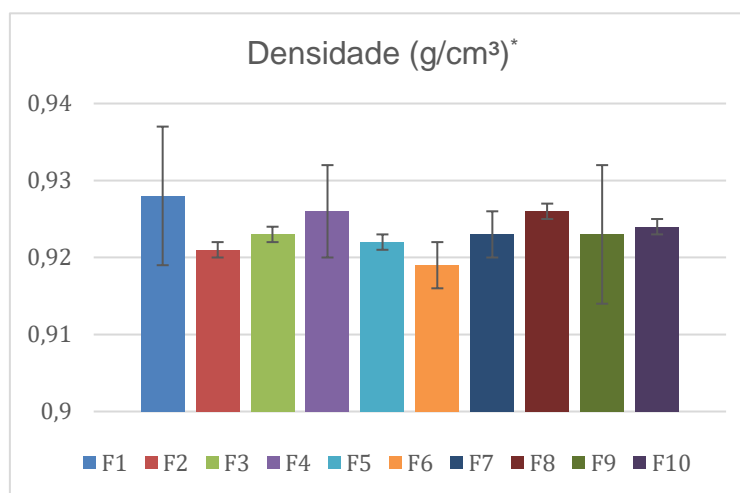
Os resultados de Densidade (g/cm^3), com os valores médios e respectivos desvios encontrados para as formulações de F1 a F10, estão indicados na tabela 2, e para melhor visualização, estão dispostos no gráfico 1.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	Amostra	Densidade (g/cm^3)
F 1	$0,928 \pm 0,009$	F 6	$0,919 \pm 0,003$
F 2	$0,921 \pm 0,001$	F 7	$0,923 \pm 0,003$

F 3	0,923 ± 0,001	F 8	0,926 ± 0,001
F 4	0,926 ± 0,006	F 9	0,923 ± 0,005
F 5	0,922 ± 0,001	F 10	0,924 ± 0,001

Tabela 2. Resultados de densidade (g/cm³) e seus respectivos desvios padrão médios.

Gráfico 1. Resultados de densidade obtidos e seus respectivos desvios padrão médios.



*No software Minitab 18 foi feita análise estatística e identificou-se que não houve diferenças significativas entre as 10 formulações.

4.3 CONTRAÇÃO

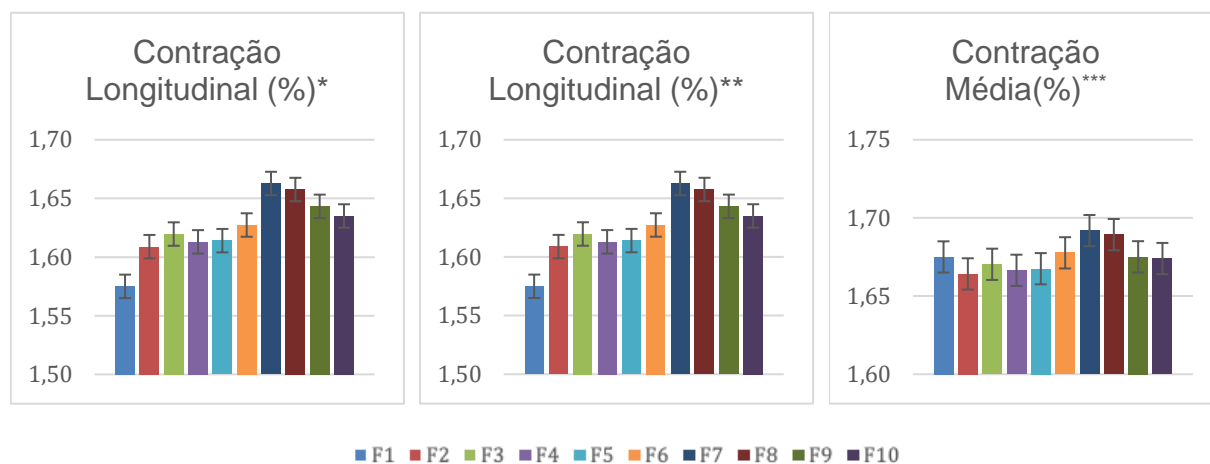
Os resultados de Contração Transversal (%), Contração Longitudinal (%) e Contração Média (%), com os valores médios e respectivos desvios encontrados para as formulações de F1 a F10, estão indicados na tabela 3 e, para melhor visualização, estão dispostos nos gráficos 2(a), 2(b) e 2 (c).

Tabela 3. Resultados de Contração Transversal, Contração Longitudinal e Contração Média, em %, obtidos e seus respectivos desvios padrão médios.

Amostra	Contração Transversal (%)	Contração Longitudinal (%)	Contração Média (%)
F 1	1,78 ± 0,01	1,58 ± 0,01	1,68 ± 0,01
F 2	1,72 ± 0,01	1,61 ± 0,01	1,66 ± 0,01
F 3	1,72 ± 0,01	1,62 ± 0,01	1,67 ± 0,01
F 4	1,72 ± 0,01	1,61 ± 0,01	1,67 ± 0,01

F 5	1,72 ± 0,01	1,61 ± 0,01	1,67 ± 0,01
F 6	1,73 ± 0,01	1,63 ± 0,01	1,68 ± 0,01
F 7	1,72 ± 0,01	1,66 ± 0,01	1,69 ± 0,01
F 8	1,72 ± 0,01	1,66 ± 0,01	1,69 ± 0,01
F 9	1,71 ± 0,01	1,64 ± 0,01	1,68 ± 0,01
F 10	1,71 ± 0,01	1,64 ± 0,01	1,67 ± 0,01

Gráfico 2. Resultados de Contração (a) Transversal, (b) Longitudinal e (c) Média, em %, para as 10 formulações propostas de PP, e seus respectivos desvios obtidos.



(a)

(b)

(c)

No software Minitab 18 foi identificado que: *Houve diferenças significativas entre os conjuntos de formulações F1 e F2 a F10 para a propriedade de Contração Transversal (%); **Houve diferenças significativas entre os conjuntos de formulações F1, F2 a F5, F6, F7 e F8, F9 e F10 para a Contração Longitudinal (%); ***Identificou-se que não houve diferenças significativas entre as 10 formulações.

Para constatar se os resultados diferiam entre os tipos de antiácidos e seus teores, foram feitas análises estatísticas no software Minitab 18 indicado nas figuras 6 e 7, mostrando a tendência das propriedades de Contração, nas direções transversal e longitudinal.

Figura 6. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de Contração Transversal, com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.

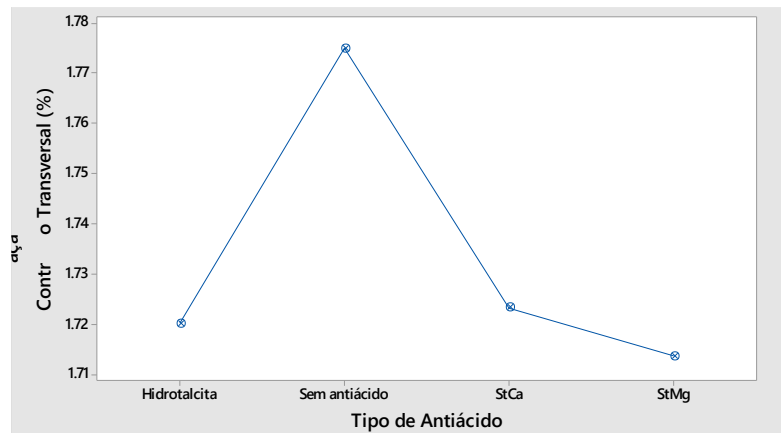
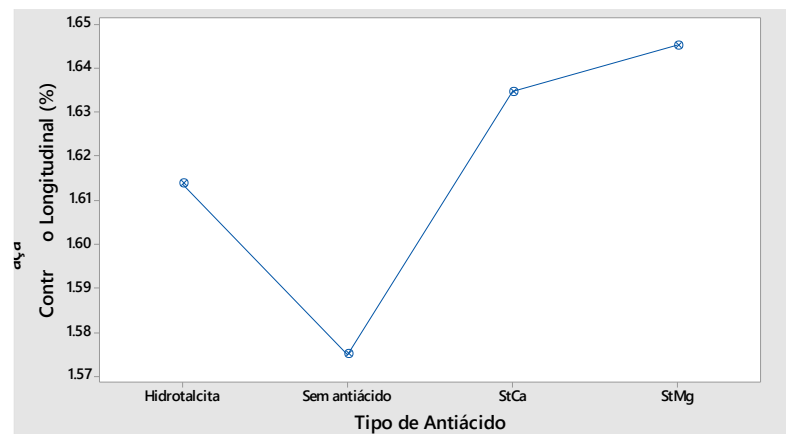


Figura 7. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de Contração Longitudinal, com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.



4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.4.1 Ensaio de Tração

Os resultados, de acordo com norma ISO 527, de Resistência à Tração no escoamento (MPa), Alongamento no escoamento (%), Resistência à Tração na Ruptura (MPa) e Alongamento na Ruptura (%), estão indicados na tabela 4. Os resultados para a propriedade de Alongamento na Ruptura (%) foram dispostos no gráfico 3, para melhor visualização.

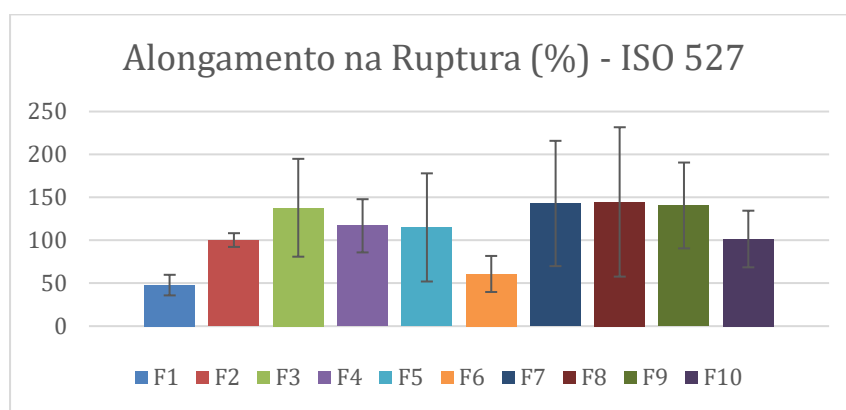
Tabela 4. Resultados de Resistência à Tração no escoamento (MPa), Alongamento no escoamento (%), Resistência à Tração na Ruptura (MPa) e Alongamento na Ruptura (%).

Amostra	Resistência à Tração no escoamento* (MPa)	Alongamento no escoamento* (%)	Resistência à Tração na Ruptura* (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
F 1	23,6 ± 0,5	4,3 ± 0,1	16,6 ± 0,8	48 ± 12

F 2	23,0 ± 0,2	4,3 ± 0,1	16,8 ± 0,8	100 ± 8
F 3	23,4 ± 0,4	4,4 ± 0,1	17,1 ± 0,4	138 ± 57
F 4	23,4 ± 0,1	4,3 ± 0,1	17,0 ± 0,5	117 ± 31
F 5	23,4 ± 0,4	4,3 ± 0,1	17,0 ± 0,8	115 ± 63
F 6	23,8 ± 0,2	4,3 ± 0,1	16,5 ± 0,4	61 ± 21
F 7	23,6 ± 0,2	4,2 ± 0,1	17,2 ± 0,7	143 ± 73
F 8	23,4 ± 0,2	4,4 ± 0,1	16,7 ± 0,5	145 ± 87
F 9	23,3 ± 0,3	4,2 ± 0,1	16,7 ± 0,9	141 ± 50
F 10	23,7 ± 0,2	4,3 ± 0,1	16,8 ± 0,1	101 ± 33

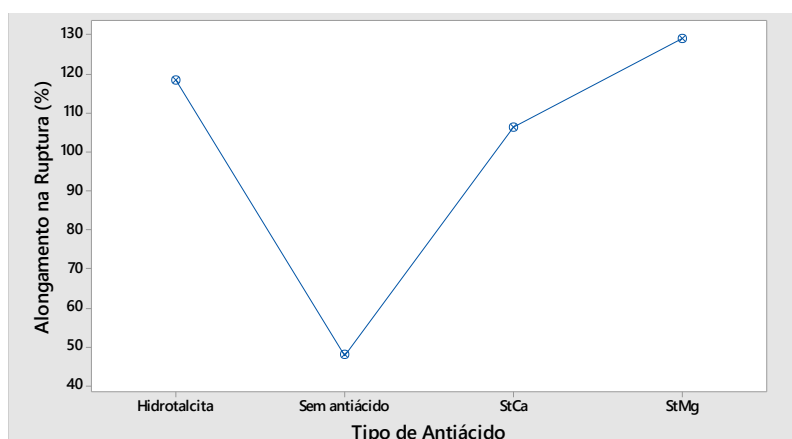
* No software Minitab 18 foi feita análise estatística e identificou-se que não houve diferenças significativas entre as 10 formulações.

Gráfico 3. Resultados de Alongamento na ruptura, em %, obtidos.



Para constatar se os resultados diferiam entre os tipos de antiácidos e seus teores na propriedade de Alongamento da Ruptura (%), foi feita análise estatística no software Minitab 18 indicado na figura 8, mostrando a tendência de tal propriedade.

Figura 8. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de Alongamento na Ruptura (%), com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.



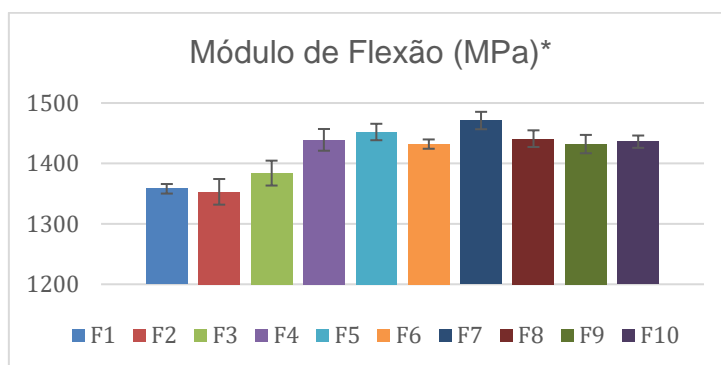
4.4.2 Ensaio de Flexão

Os resultados, obtidos de acordo com norma ISO 178, de Resistência à Flexão (MPa), e Módulo de Flexão (MPa), com os valores médios e respectivos desvios, para as formulações, estão indicados na tabela 5 e, para melhor visualização, foram dispostos nos gráficos 4 e 5.

Tabela 5. Resultados de Resistência à Flexão (MPa), e Módulo de Flexão (MPa), e seus respectivos desvios.

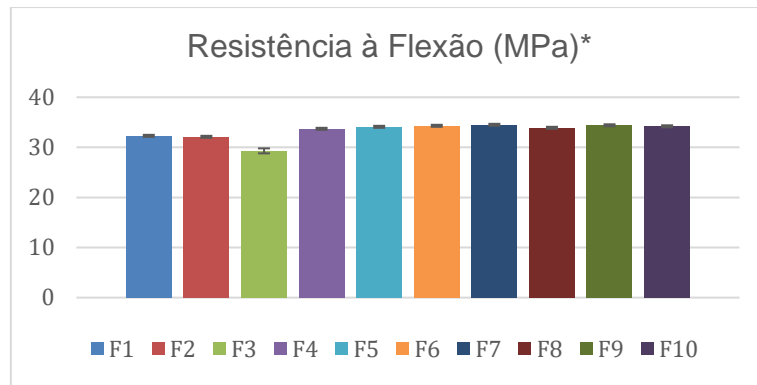
Amostra	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)	Amostra	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)
F 1	32,3 ± 0,2	1358 ± 7,9	F 6	34,3 ± 0,2	1432 ± 7,7
F 2	32,1 ± 0,2	1353 ± 21,2	F 7	34,5 ± 0,2	1471 ± 14,4
F 3	29,3 ± 0,5	1384 ± 20,6	F 8	33,9 ± 0,2	1441 ± 13,8
F 4	33,7 ± 0,2	1439 ± 18,0	F 9	34,4 ± 0,2	1432 ± 15,2
F 5	34,1 ± 0,2	1452 ± 13,6	F 10	34,2 ± 0,2	1436 ± 10,2

Gráfico 4. Resultados de Módulo de Flexão, em MPa, obtidos e seus respectivos desvios.



*No software Minitab 18 foi identificado que houve diferenças significativas para os conjuntos de formulações de F1 a F2, F3 e F4 a F10.

Gráfico 5. Resultados de Resistência à Flexão, em MPa, obtidos e seus respectivos desvios.



*No software Minitab 18 foi identificado que houve diferenças significativas entre as formulações para os conjuntos de formulações de F1 a F2, F3 e F4 a F10.

Para constatar se os resultados diferiam entre os tipos de antiácidos e seus teores, foram feitas análises estatísticas no software Minitab 18 indicado nas figuras 9 e 10, mostrando a tendência dos valores de Módulo de Flexão e Resistência à Flexão em relação ao tipo de antiácido utilizado.

Figura 9. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de Módulo de Flexão com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.

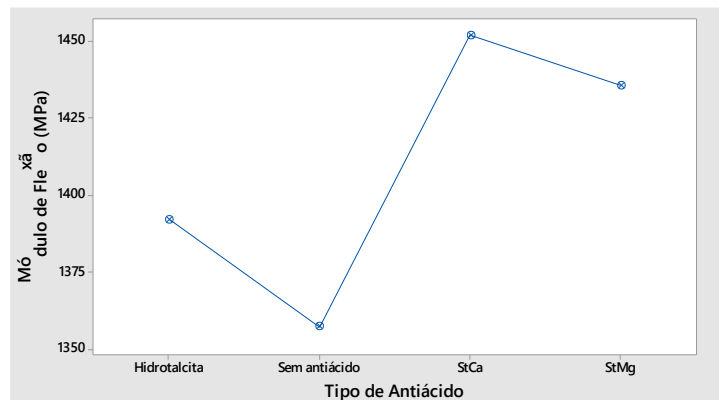
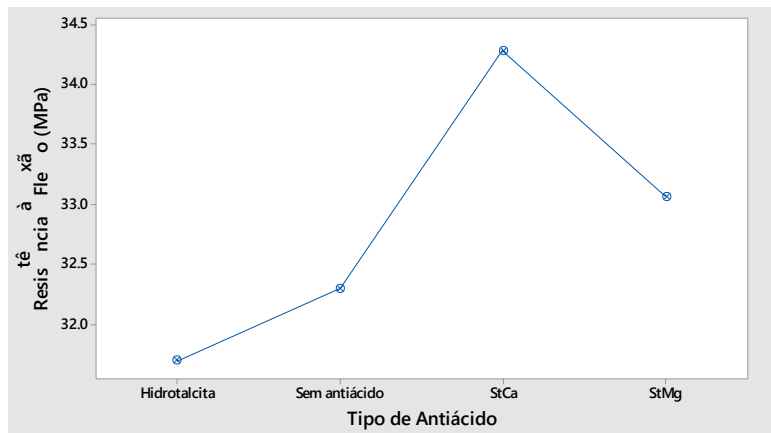


Figura 10. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de Resistência à Flexão com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.



4.4.3 Resistência ao Impacto Charpy

Os resultados, obtidos, antes e após envelhecimento térmico, de acordo com a norma ISO 179, para Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m^2), Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (kJ/m^2) e Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (%), com os valores médios e respectivos desvios encontrados para as formulações, estão indicados na tabela 6 e, para melhor visualização, dispostos nos gráficos 6, 7 e 8.

O cálculo de Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (%), foi realizado conforme equação 7.

$$\text{Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (\%)} = 100 \cdot \frac{\text{Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (kJ/m}^2) - \text{Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m}^2)}{\text{Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m}^2)} \quad (7)$$

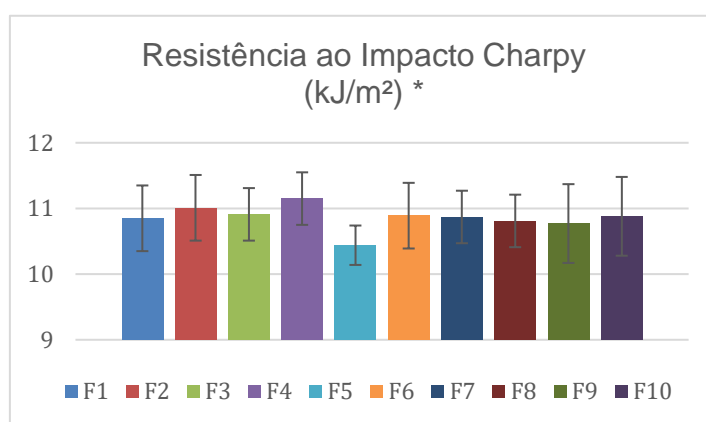
Tabela 6. Resultados de Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m^2), Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (kJ/m^2) e Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (%), e seus respectivos desvios.

Amostra	Resistência ao Impacto Charpy* (kJ/m^2)	Resistência ao Impacto Charpy – após termox. (kJ/m^2)	Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy – após termox. (%)
F 1	10,8 ± 0,5	22,4 ± 0,5	106,9 ± 10,0
F 2	11,0 ± 0,5	21,3 ± 0,7	93,9 ± 9,2
F 3	10,9 ± 0,4	22,0 ± 1,6	101,8 ± 13,0
F 4	11,1 ± 0,4	22,6 ± 0,5	103,5 ± 10,5

F 5	10,4 ± 0,3	21,5 ± 1,7	106,0 ± 17,3
F 6	10,9 ± 0,5	17,1 ± 0,8	57,6 ± 11,6
F 7	10,9 ± 0,4	15,8 ± 0,5	45,9 ± 8,8
F 8	10,8 ± 0,4	15,1 ± 0,3	40,0 ± 6,3
F 9	10,8 ± 0,6	17,0 ± 0,8	58,7 ± 11,9
F 10	10,9 ± 0,6	14,3 ± 0,4	31,4 ± 9,4

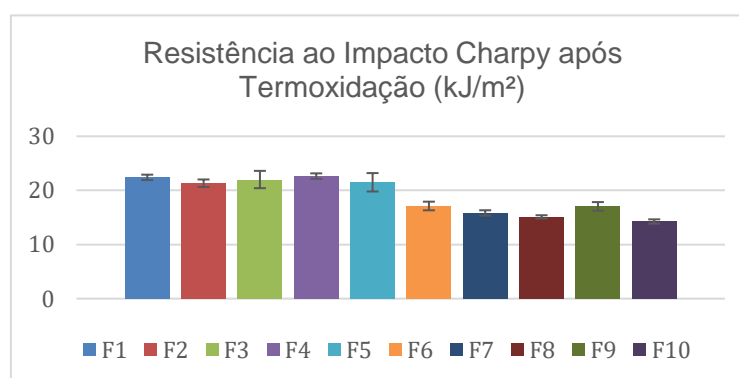
No software Minitab 18 foi identificado que não houve diferenças significativas entre as formulações para a propriedade de Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m²) antes de envelhecimento térmico.

Gráfico 6. Resultados de Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m²) e seus respectivos desvios.



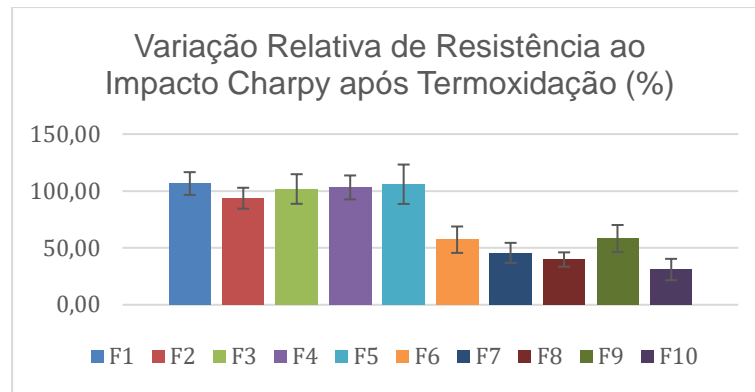
No software Minitab 18 foi identificado que não houve diferenças significativas entre as formulações para a propriedade de Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m²) antes de envelhecimento térmico.

Gráfico 7. Resultados de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (kJ/m²) e seus respectivos desvios.



*No software Minitab 18 foi identificado que houve diferenças significativas entre os conjuntos das formulações F1, F2, F3 a F5, F6 e F9, F7 a F8 e F10.

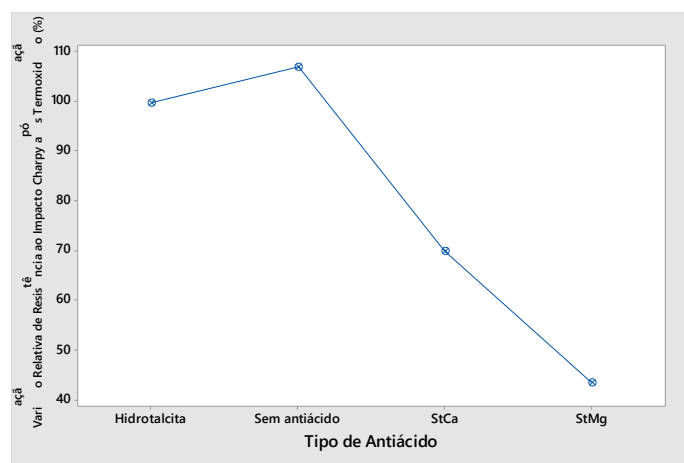
Gráfico 8. Resultados de Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (%) e seus respectivos desvios.



*No software Minitab 18 foi identificado que houve diferenças significativas entre os conjuntos das formulações F1, F2, F3 a F5, F6 e F9, F7 a F8 e F10.

Para constatar se os resultados diferiam entre os tipos de antiácidos e seus teores, foram feitas análises estatísticas no software Minitab 18 indicado na figura 11, mostrando a tendência dos valores de Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (%), em relação ao antiácido utilizado nos compostos de PP.

Figura 11. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (%), com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.



4.5 BRILHO

Os resultados, antes e após envelhecimento térmico, de Brilho (uDb), Brilho após Termoxidação (uDb), Variação Absoluta de Brilho após Termoxidação (uDb) e Variação Relativa de Brilho após Termoxidação (%), com os valores médios e respectivos desvios encontrados para as formulações, indicados na tabela 7 e, para melhor visualização, os resultados de Brilho (uDb) e Variação Relativa de Brilho após

Termoxidação (%) estão indicados nos gráficos 9 e 10.

Para o cálculo de Variação Relativa de Brilho após Termoxidação (%), foi utilizada a equação 8.

Variação Relativa de Brilho após Termoxidação (%)

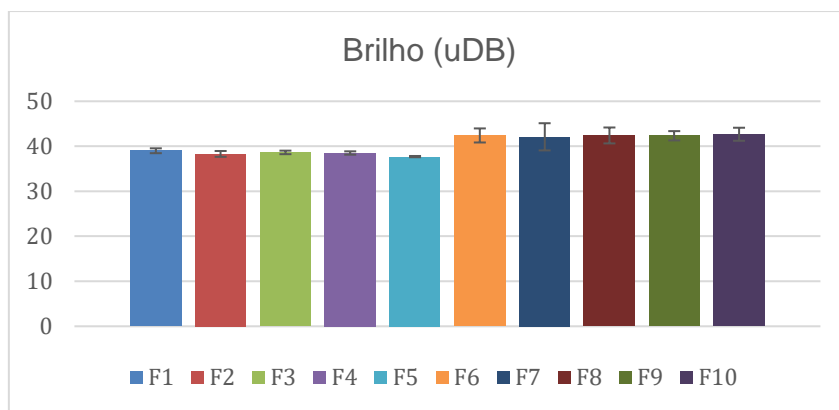
$$= 100 * \frac{\text{Brilho após Termoxidação (uDb)} - \text{Brilho (uDb)}}{\text{Brilho (uDb)}}$$

(8)

Tabela 7. Resultados de Brilho (uDb), Brilho após Termoxidação (uDb), Variação Absoluta de Brilho após Termoxidação (uDb) e Variação Relativa de Brilho após Termoxidação (%), e seus respectivos desvios.

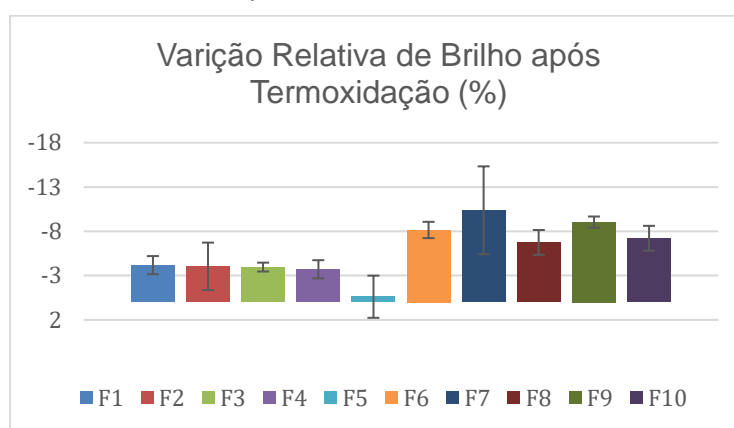
Amostra	Brilho (uDb)	Brilho – após termoxidação (uDb)	Variação Absoluta de Brilho – após termoxidação (uDb)	Variação Relativa de Brilho – após termoxidação (%)
F 1	39,00 ± 0,54	37,37 ± 0,59	-1,63 ± 0,40	-4,19 ± 1,02
F 2	38,30 ± 0,65	36,73 ± 0,40	-1,57 ± 1,04	-4,05 ± 2,68
F 3	38,63 ± 0,39	37,10 ± 0,22	-1,53 ± 0,21	-3,96 ± 0,50
F 4	38,50 ± 0,37	37,07 ± 0,05	-1,43 ± 0,41	-3,71 ± 1,03
F 5	37,70 ± 0,14	37,47 ± 0,92	-0,23 ± 0,90	-0,62 ± 2,38
F 6	42,40 ± 1,56	38,93 ± 1,20	-3,47 ± 0,48	-8,15 ± 0,92
F 7	42,10 ± 3,02	37,60 ± 1,24	-4,50 ± 2,48	-10,37 ± 4,96
F 8	42,40 ± 1,77	39,53 ± 1,60	-2,87 ± 0,62	-6,75 ± 1,40
F 9	42,33 ± 1,03	38,50 ± 0,78	-3,83 ± 0,34	-9,04 ± 0,63
F 10	42,67 ± 1,45	39,57 ± 0,78	-3,10 ± 0,71	-7,22 ± 1,40

Gráfico 9. Resultados de Brilho (uDb) e seus respectivos desvios.



*No software Minitab 18 foi identificado que houve diferenças significativas entre os conjuntos das formulações F1 a F5, F6 a F10.

Gráfico 10. Resultados de Variação Relativa de Brilho após Termoxidação (%) e seus respectivos desvios.



*No software Minitab 18 foi identificado que houve diferenças significativas entre as formulações dos conjuntos F1 a F4, F5, F6, F7, F9, F8 e F10.

Para constatar se os resultados diferiam entre os tipos de antiácidos e seus teores, foi feita análise estatística no software Minitab 18 indicado nas figuras 12 e 13, mostrando a tendência dos valores de Brilho antes e após envelhecimento.

Figura 12. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de Brilho (uDb), com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.

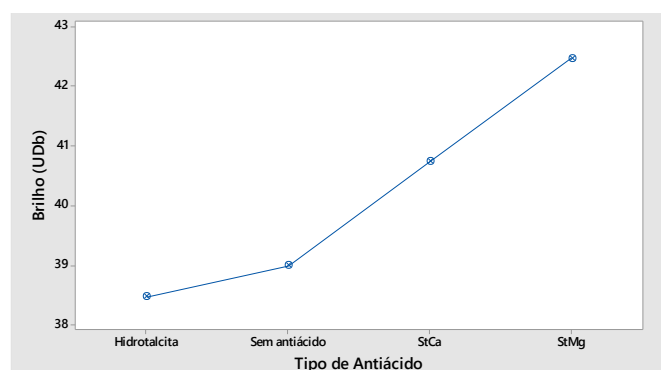
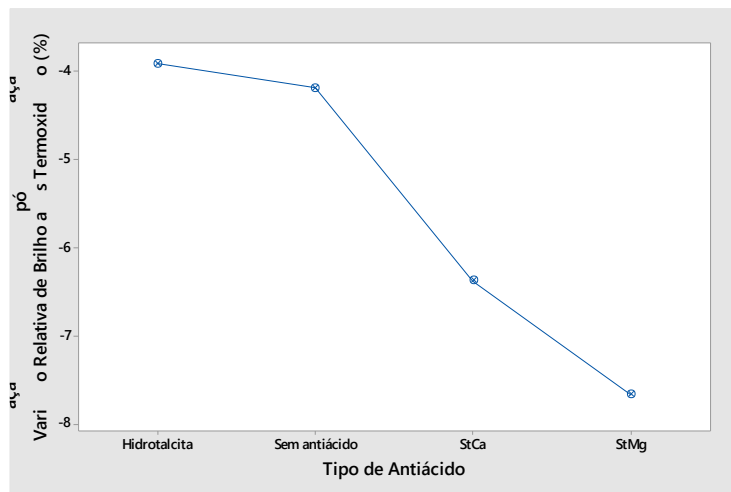


Figura 13. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de Variação Relativa de Brilho após Termoxidação (%), com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.



4.6 COLORIMETRIA

Foram registradas, antes e após envelhecimento térmico, as principais coordenadas de cor do sistema CIELab, ou seja, os valores de L^* , a^* e b^* . Os resultados das coordenadas de cor L^* , a^* e b^* , estão indicados na tabela 8, as coordenadas de cor L^* , a^* e b^* após Termoxidação indicadas na tabela 9 por L^*_{termox} , a^*_{termox} e b^*_{termox} , as Variações Absolutas entre as coordenadas L^* , a^* e b^* após Termoxidação (representadas por, respectivamente, ΔL , Δa e Δb) indicadas na tabela 10 e as Variações Relativas entre as coordenadas L^* , a^* e b^* após Termoxidação (%) (representadas por, respectivamente, $\Delta_{\text{rel}}L$, $\Delta_{\text{rel}}a$ e $\Delta_{\text{rel}}b$) indicadas na tabela 11 com todos os valores médios e respectivos desvios encontrados para as formulações dispostos em cada tabela citada.

Para o cálculo de Variações Relativas entre as coordenadas L^* , a^* e b^* após Termoxidação (%), foi utilizada a equação 9, onde X representa as coordenadas L^* , a^* e b^* .

$$\begin{aligned} & \text{Variação Relativa da Coordenada } X \text{ após Termoxidação (\%)} \\ &= 100 * \frac{\text{Coordenada } X \text{ após Termoxidação} - \text{Coordenada } X}{\text{Coordenada } X} \end{aligned} \quad (9)$$

Tabela 8. Resultados das coordenadas de cor L^* , a^* e b^* , e seus respectivos desvios.

Amostra	L*	a*	b*	Amostra	L*	a*	b*
F 1	25,67	-0,41	-3,34	F 6	26,08	-0,55	-3,06
	±0,07	±0,03	±0,06		±0,05	±0,06	±0,03
F 2	26,03	-0,56	-3,49	F 7	26,06	-0,53	-3,08
	±0,22	±0,08	±0,11		±0,05	±0,02	±0,02
F 3	26,57	-0,83	-3,72	F 8	25,97	-0,55	-3,16
	±0,21	±0,06	±0,06		±0,08	±0,01	±0,04
F 4	26,37	-0,76	-3,59	F 9	26,06	-0,58	-3,26
	±0,06	±0,04	±0,02		±0,01	±0,01	±0,03
F 5	26,03	-0,63	-3,46	F 10	26,11	-0,62	-3,21
	±0,22	±0,06	±0,12		±0,03	±0,02	±0,02

Tabela 9. Resultados das coordenadas de cor L*, a* e b* após Termoxidação, e seus respectivos desvios.

Amostra	L* _{termox}	a* _{termox}	b* _{termox}	Amostra	L* _{termox}	a* _{termox}	b* _{termox}
F 1	28,37	-0,44	-2,33	F 6	28,81	-0,49	-1,99
	±0,03	±0,02	±0,08		±0,10	±0,03	±0,04
F 2	28,67	-0,57	-2,46	F 7	28,77	-0,45	-2,02
	±0,14	±0,10	±0,12		±0,07	±0,05	±0,04
F 3	29,19	-0,73	-2,68	F 8	28,46	-0,47	-2,12
	±0,16	±0,04	±0,03		±0,11	±0,07	±0,07
F 4	28,97	-0,62	-2,58	F 9	28,64	-0,52	-2,26
	±0,05	±0,07	±0,05		±0,09	±0,01	±0,05
F 5	28,79	-0,63	-2,43	F 10	28,61	-0,56	-2,20
	±0,30	±0,14	±0,09		±0,11	±0,04	±0,01

Tabela 10. Resultados de Variações Absolutas entre as coordenadas L*, a* e b* após Termoxidação (representadas por, respectivamente, ΔL, Δa e Δb) e seus respectivos desvios.

Amostra	ΔL	Δa	Δb	Amostra	ΔL	Δa	Δb
F 1	2,70	-0,03	1,01	F 6	2,73	0,06	1,07
	±0,07	±0,02	±0,11		±0,11	±0,10	±0,06
F 2	2,65	-0,01	1,03	F 7	2,71	0,08	1,06
	±0,09	±0,10	±0,01		±0,03	±0,05	±0,03

F 3	2,62	0,10	1,04	F 8	2,50	0,08	1,04
	±0,06	±0,04	±0,09		±0,19	±0,06	±0,11
F 4	2,60	0,14	1,01	F 9	2,58	0,06	1,01
	±0,02	±0,09	±0,04		±0,09	±0,01	±0,04
F 5	2,75	0,01	1,04	F 10	2,50	0,06	1,02
	±0,09	±0,08	±0,09		±0,13	±0,06	±0,01

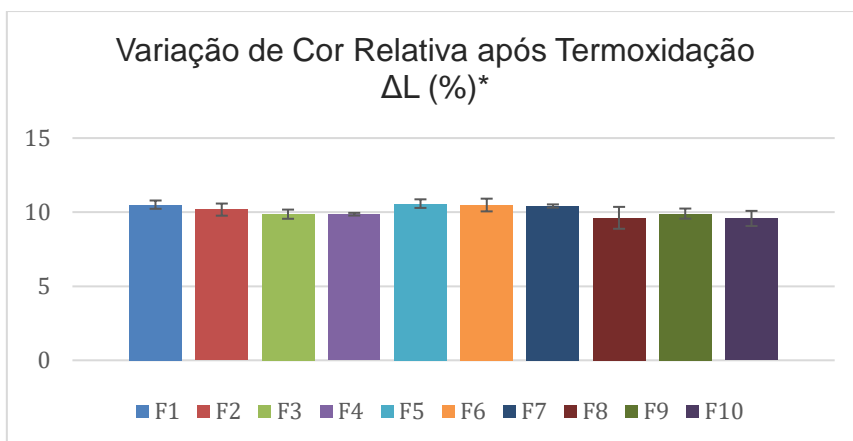
Tabela 11. Resultados de Variações Relativas entre as coordenadas L*, a* e b* após Termoxidação (%) (representadas por, respectivamente, Δ_{relL} , Δ_{rela} e Δ_{relb}), e seus respectivos desvios.

Amostra	Δ_{relL}	Δ_{rela}	Δ_{relb}	Amostra	Δ_{relL}	Δ_{rela}	Δ_{relb}
F 1	10,51	8,38	30,25	F 6	10,48	10,45	34,89
	±0,28	±4,59	±2,97		±0,43	±14,70	±1,64
F 2	10,17	12,13	29,54	F 7	10,41	14,53	34,45
	±0,41	±9,87	±1,16		±0,11	±8,66	±1,01
F 3	9,86	12,34	27,91	F 8	9,62	15,28	32,99
	±0,31	±3,48	±1,84		±0,74	±10,30	±2,99
F 4	9,86	18,10	28,16	F 9	9,90	10,28	30,85
	±0,09	±11,50	±1,13		±0,34	±1,62	±1,33
F 5	10,58	9,74	29,92	F 10	9,58	10,61	31,64
	±0,29	±5,96	±2,11		±0,51	±7,78	±0,12

4.6.1 L* - Luminosidade

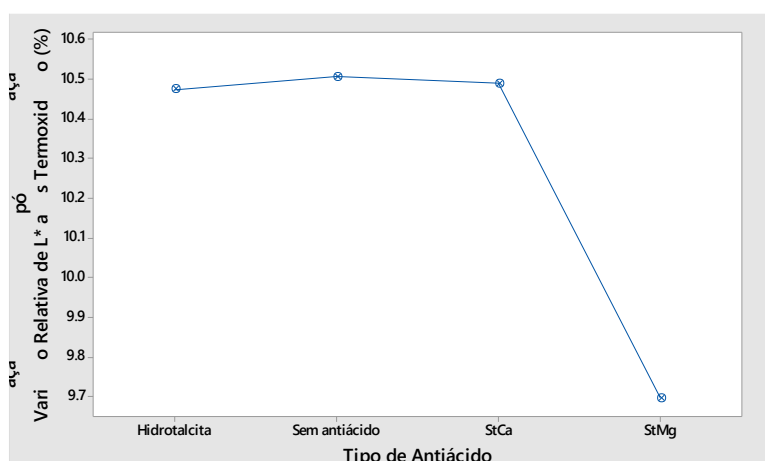
Os resultados de Variações Relativas entre as coordenadas L* após Termoxidação (%), para as formulações estão indicadas no gráfico 11 e para constatar se os resultados para essa propriedade diferiam entre os tipos de antiácidos e seus teores, foi feita análise estatística no software Minitab 18 indicado na figura 14.

Gráfico 11. Resultados de Variação Relativa de L* após Termoxidação (%) e seus respectivos desvios.



*No software Minitab 18 foi identificado que não houve diferenças significativas entre os as formulações.

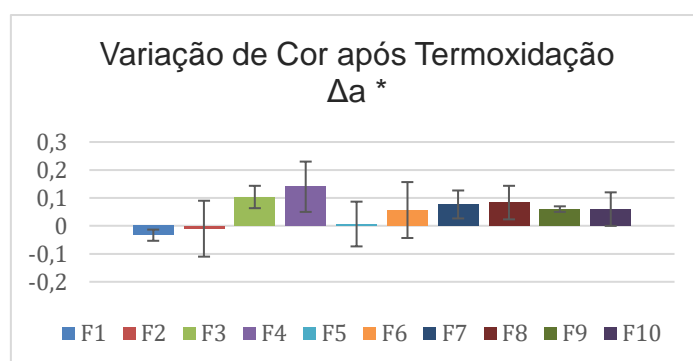
Figura 14. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de Variação Relativa de L^* após Termoxidação (%), com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.



4.6.2 a^* - Coordenada Vermelho/Verde

Os resultados de Variações Relativas entre as coordenadas a^* após Termoxidação (%), para as formulações estão indicadas no gráfico 12.

Gráfico 12. Resultados de Variação Relativa de a^* após Termoxidação (%) e seus respectivos desvios.

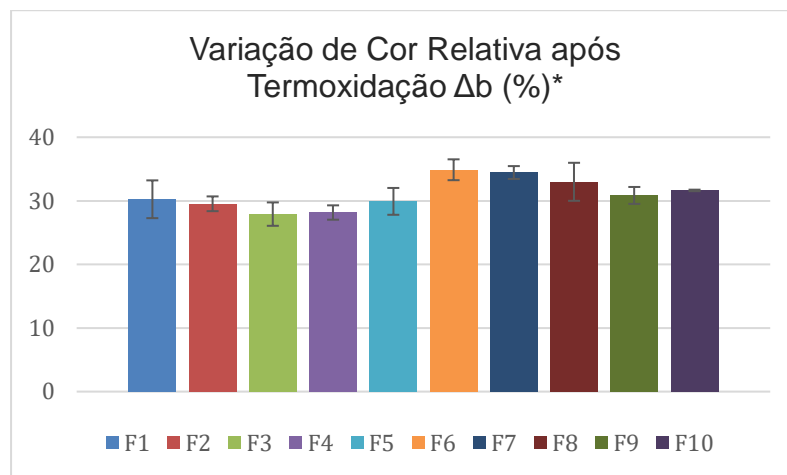


*No software Minitab 18 foi identificado que não houve diferenças significativas entre os as formulações.

4.6.3 b* - Coordenada Amarelo/Azul

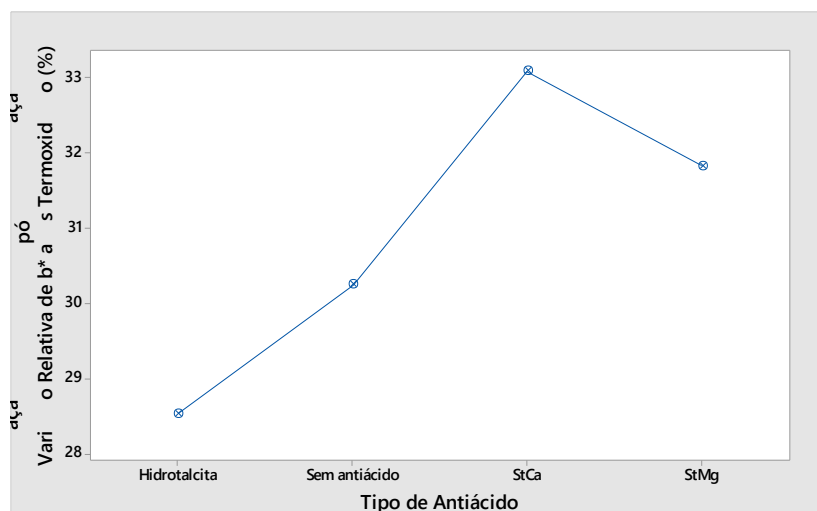
Os resultados de Variações Relativas entre as coordenadas b* após Termoxidação (%), para as formulações estão indicadas no gráfico 13 e para constatar se os resultados para essa propriedade diferiam entre os tipos de antiácidos e seus teores, foi feita análise estatística no software Minitab 18 indicado na figura 15.

Gráfico 13. Resultados de Variação Relativa de b* após Termoxidação (%) e seus Respective desvios.



*No software Minitab 18 foi identificado que houve diferenças significativas entre os conjuntos das formulações F1 a F4, F5, F6 a F8 e F9 a F10.

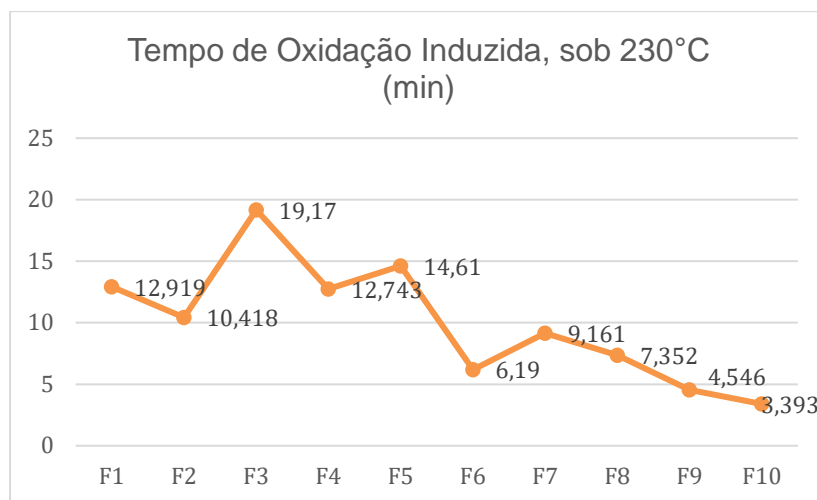
Figura 15. Análise estatística em Minitab 18 dos de resultados Variação Relativa de b* após Termoxidação (%), com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.



4.7 TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO INDUZIDA (OIT)

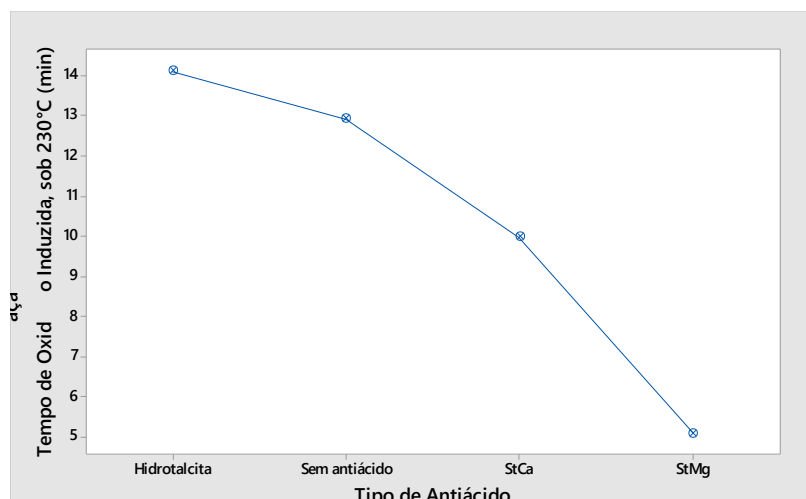
Os resultados de Tempo de Oxidação Induzida (min), ou OIT, à 230°C, baseando-se na norma ISO 11357-6, porém utilizando como gás responsável pela oxidação dos materiais o ar sintético em substituição do oxigênio, para os compostos estão indicados e esquematizados, para melhor visualização, no gráfico 14.

Gráfico 14. Resultados de Tempo de Oxidação Induzida, sob 230°C, em min.



Para constatar se os resultados diferiam entre os tipos de antiácidos e seus teores, foi feita análise estatística no software Minitab 18 indicado na figura 18, mostrando a tendência dos valores de Tempo de Oxidação Induzida (min), à 230°C em relação ao tipo de antiácido utilizado.

Figura 16. Análise estatística em Minitab 18 dos resultados de OIT, sob 230°C, em min, com a tendência principal do tipo de antiácido utilizado, onde StCa e StMg se referem aos Estearatos de Cálcio e Magnésio, respectivamente.



5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As formulações F4, F7, F9 e F10 não apresentaram resposta em 1710 cm^{-1} , com a incidência da radiação IR, enquanto os compostos F1, F2, F3, F6, F5 e F8 apresentaram a presença de carbonila. Isso sugere que, para estas últimas, certa degradação ocorreu ao longo do processamento de extrusão, para a produção das amostras (e obtenção dos filmes), com mais facilidade que as demais, não sendo identificada uma tendência em relação à escolha do tipo de antiácido utilizado. Enquanto a formulação sem antiácido (F1) aparece no agrupamento em que o pico de carbonila é identificado, podemos considerar que para tal fenômeno não ocorrer, em formulações contendo antiácidos, é necessário um teor mínimo de 0,20% de Hidrotalcita e de Estearato de Cálcio (F4 e F7, respectivamente) e de 0,10% de Estearato de Magnésio (F9) de dosagem de tais aditivos. Também, por apresentarem outros aditivos em sua composição, pode ocorrer interações entre eles e os antiácidos durante o processamento, interferindo na presença da banda de carbonila, por exemplo, e dificultando a interpretação.

5.2 DENSIDADE

A partir dos resultados de Densidade, indicados na tabela 2, foi possível notar que o uso ou não de aditivos antiácidos, além de seus tipos e teores utilizados, não influenciaram nos valores de densidade encontrados de forma significativa nos compostos de Polipropileno, visto que tal propriedade é fortemente influenciada pelo polímero base da formulação. Isso indica que aditivos antiácidos não influenciam na cristalização e empacotamento do Polipropileno, que são características que influenciam a densidade do material. Para constatar se os resultados diferiam entre eles, foi feita análise estatística no software Minitab 18, indicado no gráfico 1, mostrando que a diferença entre as 10 formulações não é significativa.

5.3 CONTRAÇÃO

A partir dos resultados de Contração Transversal (%), Contração Longitudinal (%) e Contração Média (%), indicados na tabela 3 e nos gráficos 2 a), b) e c), é possível notar uma diferença significativa nas contrações longitudinais e transversais

dos compostos de PP quando comparada a formulação sem antiácidos (F1) com as demais formulações (F2-F10). A F1 apresentou uma maior contração transversal ($1,78 \pm 0,01\%$) e menor contração longitudinal ($1,58 \pm 0,01\%$). O conjunto de formulações F2 a F10, com algum tipo de aditivação antiácida, não apresentaram diferença significativa entre os resultados de contração transversal.

Tais resultados mostram uma maior intensidade na diferença entre a contração na direção do fluxo do polímero ao preencher o molde (longitudinal) em relação à contração na direção transversal a esse fluxo (contração transversal) quando não se é utilizado nenhum tipo de aditivo antiácido, não sendo observada diferença para a contração média dos compostos, a partir de análise estatística em Minitab, indicado no gráfico 2c).

No geral, foi observado que, para todas as formulações, as contrações no sentido transversal foram superiores às no sentido longitudinal, indicando uma diferença preferencial de orientação molecular durante o resfriamento e cristalização das placas injetadas de compostos de Polipropileno. Assim, a propriedade de contração apresenta comportamento anisotrópico para as formulações, que se deve à orientação molecular sofrida de forma muito mais intensificada em F1 (sem aditivo antiácido) que as demais (F2-F10) nas direções longitudinais e transversais ao fluxo de preenchimento do polímero fundido, como é possível observar nas figuras 6 e 7, com análises estatísticas em Minitab sobre a influência do tipo de antiácido utilizado. A orientação molecular distinta, comum em processos de injeção, pode proporcionar um maior encolhimento na direção paralela ao fluxo, apresentando um padrão diferente de contração em cada direção. É importante ressaltar que o fenômeno de contração é inerente ao processo de injeção e irá ocorrer inevitavelmente, sendo mais pronunciados em polímeros semi-cristalinos, como o PP, que em polímeros amorfos, devendo ser considerado em projetos de moldes. (CANEVOROLO, 2013); (MANRICH, 2005).

Também, conforme discussão na seção 5.2, o empacotamento não sofre mudança ao se alterar o aditivo antiácido. Assim, o fator cristalinidade e sua influência na propriedade de contração para os compostos, pode ser desconsiderada.

5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas, no geral dependem fortemente das características do polímero base utilizado, como estrutura química, massa molar e sua distribuição e

cristalinidade, de outras matérias-primas incorporadas ao polímero, como fibras de reforço, elastômeros para tenacificação e plastificantes, além das condições de ensaio empregadas, como velocidade de ensaio, cargas e temperatura. (CANEVOROLO, 2004).

Os resultados obtidos para os ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto Charpy, foram discutidos nas seções a seguir.

5.4.1 Ensaio de Tração

Os valores para as propriedades de Resistência à Tração no Escoamento, Alongamento no Escoamento e Resistência à Tração na Ruptura, indicados na tabela 4, para as formulações propostas de compostos de PP não apresentaram diferenças significativas entre as 10 amostras, o que mostra a não influência da escolha do tipo e teor do aditivo antiácido utilizado, além de seu emprego ou não na formulação polimérica, em tais propriedades.

Porém, para a propriedade de Alongamento na Ruptura (%) foram observadas fortes variações entre as amostras, com o menor resultado obtido para a amostra F1, que não contém nenhum tipo de antiácido. Os resultados foram dispostos no gráfico 3, para melhor visualização e a partir de análise estatística sobre a tendência de resultados em relação ao tipo de antiácido, conforme figura 8, é possível notar que a presença de antiácidos em compostos de PP auxilia a se ter maiores resultados de Alongamento na Ruptura, devido a um grau de lubrificação no estado fundido oferecido pelas partículas ao polímero, seja devido aos Estearatos Metálicos adicionados ou ao revestimento de Hidrotalcita com estes materiais.

5.4.2 Ensaio de Flexão

Os resultados de Resistência à Flexão (MPa) e de Módulo de Flexão (MPa), indicados na tabela 5, mostram que houve diferenças significativas nas propriedades de flexão, de resistência e módulo, com a utilização ou não de aditivos antiácidos, além de seus tipos empregados, em compostos de Polipropileno, com menores diferenças, porém, quanto aos teores utilizados de cada antiácido.

As propriedades sob Flexão, tanto para o Módulo de Flexão, conforme resultados indicados no gráfico 4 e análise estatística na figura 9, que relaciona-se à rigidez dos materiais, quanto para a Resistência à Flexão, conforme resultados apresentados no gráfico 5 e análise estatística na figura 10, indicam que tais propriedades apresentam valores superiores quando empregados como antiácidos os Estearatos de Cálcio (F5-F7) e de Magnésio (F8-F10, nessa ordem, seguidos pelos

compostos com Hidrotalcita (F2-F5) e, por fim, a formulação de referência sem antiácido, F1.

Essa observação pode estar relacionada com a presença de outros aditivos e componentes, como pigmentos inorgânicos, que podem de alguma forma aumentar a resistência mecânica e rigidez do Polipropileno, quando mais bem dispersos na matriz polimérica. Assim, nos casos das formulações com os estearatos (F5-F10), as propriedades em flexão apresentaram maiores valores, devido a uma melhor dispersão oferecida ao conjunto de outros aditivos e, principalmente, de pigmentos inorgânicos, devido à sua propriedade de lubrificação à massa polimérica. Em seguida, os compostos F2-F4 com Hidrotalcita, apresentaram melhores resultados em flexão, quando comparados ao composto sem antiácido, indicando que a presença de certas quantidades de seu revestimento com base em estearatos, já auxilia em certa dispersão também de outras partículas inorgânicas no polímero, alcançando uma melhora de rigidez e resistência mecânica a partir de teores de 0,20%, em F4, o que pode estar relacionado a um certo teor mínimo de estearatos na formulação para se obter melhores resultados. (PATEL, et al, 1995); (SHERMAN, et al, 2018); (HOLZNER, et al, 2001).

5.4.3 Resistência ao Impacto Charpy

As propriedades de Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m^2), antes do envelhecimento térmico, indicados na tabela 6, não apresentaram diferenças significativas entre as 10 amostras, apresentando uma independência de tal propriedade em relação à presença de aditivos antiácidos na composição de Polipropileno, como indicado na tabela 6 e gráfico 6.

Já após o envelhecimento térmico das amostras, a propriedade de Resistência ao Impacto Charpy apresentou valores superiores àqueles realizados em amostras não envelhecidas, para todos as formulações obtidas. Isso pode ser observado a partir dos resultados de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (kJ/m^2) e Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (%), representados para melhor visualização nos gráficos 7 e 8, respectivamente, com seus valores na tabela 6.

As principais hipóteses para se explicar o aumento nos valores de resistência ao impacto desses compostos, após à exposição à temperatura, estão relacionadas às características estruturais e moleculares dos compostos após esse envelhecimento térmico, de relaxamento de tensões congeladas e de perda de

orientação de cadeias. É possível que após termoxidação, os corpos de prova injetados das formulações apresentem mudanças em relação à liberação de possíveis tensões residuais e congeladas durante o processamento desses materiais em injetora, que orientam as cadeias nos sentidos de preenchimento do molde, ligadas à um rápido resfriamento e cristalização do Polipropileno, que congelam certas tensões devido às diferenças de orientação.

A condição de relaxamento de tensões, faz com que as cadeias poliméricas diminuam certas diferenças de orientação, na superfície das barras injetadas e em seu núcleo, aumentando a resistência ao impacto. Isso porque, a orientação das macromoléculas em peças plásticas injetadas tem influência em seu comportamento de impacto, causando uma maior resistência ao impacto na direção da orientação das cadeias poliméricas, enquanto essa resistência é significativamente reduzida nas direções perpendiculares à orientação, gerando anisotropia na propriedade de impacto. Tal comportamento diminui a resistência ao impacto global das peças injetadas, já que tal propriedade depende do comportamento de todas as direções do material, visto que as tensões geradas sob impacto são multiaxiais. Assim, um relaxamento das tensões acumuladas e da orientação molecular das cadeias poliméricas tende a aumentar a resistência ao impacto, à medida que o material fica mais isotrópico. (CANEVOROLO, 2004); (MANRICH, 2005).

Também, após o envelhecimento térmico, foram observadas variações significativas entre as amostras, indicando que a escolha dos antiácidos pode influenciar em características do Polipropileno após termoxidação, que afetam a sua resistência ao impacto, conforme análise estatística indicada na figura 11. Observando as tendências nos resultados de Variação Relativa de Resistência ao Impacto Charpy após Termoxidação (%), é possível notar que os compostos com os antiácidos do tipo Estearatos Metálicos (F6-F10) apresentaram uma menor variação no aumento da propriedade de impacto, após envelhecimento, comparados às formulações com Hidrotalcita (F2-F4) e sem antiácido (F1), junto à F5, com o Estearato de Cálcio apresentando os menores resultados de variação apenas a partir do teor de 0,10% de antiácido, mais próximos que os demais resultados para os compostos com o Estearato de Magnésio.

Como hipótese, acredita-se que pelo fato de os estearatos oferecerem propriedade de lubrificação ao polímero, a diferença de orientação e de relaxamento de tensões congeladas é menos pronunciada, por talvez já apresentarem uma

característica menos anisotrópica antes da exposição da temperatura, devido à melhor dispersão das cadeias, orientando-as menos as cadeias durante o processo de injeção, e por consequência, reduzindo suas tensões congeladas. O menor valor apresentado pela F5, com 0,05% de Estearato de Cálcio, pode indicar que existe um mínimo a ser utilizado desse antiácido para uma menor variação de impacto. após a Termoxidação. Também, visto que as partículas inorgânicas de Hidrotalcita contêm certo recobrimento de materiais apolares, como os próprios estearatos, as formulações F2-F4 apresentaram menores variações de resistência ao impacto quando comparadas à F1 sem nenhum tipo de aditivação, indicando que a presença dos estearatos na formulação influencia na diminuição da variação após envelhecimento mesmo em menores teores.

Também, é importante ressaltar que a temperatura de envelhecimento térmico, empregado para as amostras, foi de 150°C, acima da temperatura de cristalização do PP. Assim, durante o tempo de termoxidação, alterações na morfologia cristalina podem ter ocorrido para os compostos, como uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e uma certa orientação destas, em tais temperatura, nas amostras contendo os antiácidos do tipo Estearatos, que oferecem maior lubrificação e, por consequência, mobilidade às cadeias. Com isso, pode ter ocorrido um aumento em na cristalinidade para as amostras F5 à F10, após Termoxidação. Assim, esse aumento de cristalinidade, proporcionou a essas formulações uma menor resistência ao impacto que as demais formulações, com Hidrotalcita e sem antiácido, após envelhecimento, mesmo liberações de tensões residuais nos corpos de prova. Isso porque, o aumento do teor de cristalinidade no polímero, diminui sua resistência ao impacto, observando-se assim menores variações relativas em tal propriedade após o envelhecimento térmico para as formulações com os estearatos. (CANEVAROLO, 2004)

5.5 BRILHO

Em todas as amostras estudadas, houve uma queda nos resultados obtidos de brilho após o envelhecimento térmico, sendo que a intensidade de tal queda, indicado pelos resultados, indicados na tabela 7, de Variação Absoluta de Brilho após Termoxidação e Variação Relativa de Brilho após Termoxidação para cada formulação, se mostrou dependente da escolha dos aditivos antiácidos utilizados.

Foram observados brilhos mais elevados, antes e após a exposição ao envelhecimento, para as formulações contendo os antiácidos Estearato de Cálcio e Estearato de Magnésio (F6 – F10) em comparação com as formulações sem aditivação com antiácidos (F1) e aquelas com os antiácidos do tipo Hidrotalcita (F2-F4), visualizado no gráfico 9 e pelo estudo estatístico na figura 12. Isso pode ser explicado devido a característica de lubrificação oferecida ao Polipropileno por antiácidos do tipo Estearatos, que oferecem uma melhor dispersão dos pigmentos inorgânicos e de outros aditivos na matriz polimérica, visto que aglomerados de tais partículas reduzem o brilho de materiais poliméricos, além do que as partículas de estearatos são miscíveis ao polímero e não apresentariam esse problema. Aqui, a propriedade de brilho apresentou maiores valores para os compostos com Estearato de Magnésio que o de Cálcio, com os menores resultados, entre todas as amostras, sendo observados na F5, indicando que pode haver um teor mínimo de 0,10% para o Estearato de Cálcio para alcance de melhor dispersão e melhor brilho.

Outra observação, é que as formulações com hidrotalcita (F2-F4) apresentaram os menores valores de brilho, em média, antes e após o envelhecimento térmico em estufa quando comparado com os demais compostos, como mostra a figura 12. Isso pode ser explicado pois a hidrotalcita se trata de partículas inorgânicas, que são dispersas no polímero, porém que não fundem durante o processo. Essas partículas, opacas, podem gerar uma redução de brilho ao material, caso migrem para superfície. De forma não significativa, os valores de brilho para as formulações com maiores teores de hidrotalcita apresentaram menores resultados, porém não é claro a tendência e dependência dessa propriedade nos teores utilizados de hidrotalcitas como antiácidos.

Mesmo apresentando os valores mais elevados de brilho, antes e após envelhecimento, as formulações contendo os antiácidos Estearatos (F5-F10) apresentaram as maiores variações, em média, em tal propriedades após certa termoxidação das placas analisadas, conforme mostrado na tabela 7, gráfico 10 e análise estatística na figura 13. Como explicação, a característica de lubrificação ao polímero dos estearatos, através da facilidade de migração de suas moléculas para a superfície dos materiais conforme o aumento de temperatura, pode influenciar na ocorrência de alguns fenômenos como *blooming*, que se trata da presença de marcas e manchas na superfície de peças injetadas após exposição à temperatura, com certa pegajosidade na superfície das placas. Esses fenômenos podem aumentar a

opacidade do material, resultando em valores menores nas medições de brilho. Essa explicação pode se estender para as demais formulações sem a presença de estearatos, (F1-F4), já que outros aditivos comuns a todos os 10 compostos de Polipropileno podem, também, migrar para a superfície e apresentar tais fenômenos. Os compostos com a hidrotalcita (F2-F4) e sem aditivação (F1) apresentaram variações de brilho, após envelhecimento, menos pronunciadas que as demais, não se diferenciando significativamente entre elas.

5.6 COLORIMETRIA

Os resultados obtidos de análise colorimétrica para as formulações, antes e após envelhecimento, serão discutidos nas próximas seções, para cada coordenada em específico, a partir dos resultados das coordenadas de cor L^* , a^* e b^* , indicados na tabela 8, das coordenadas de cor L^* , a^* e b^* após Termoxidação, indicadas na tabela 9 por L^*_{termox} , a^*_{termox} e b^*_{termox} , das Variações Absolutas entre as coordenadas L^* , a^* e b^* após Termoxidação (representadas por, respectivamente, ΔL , Δa e Δb) indicadas na tabela 10 e as Variações Relativas entre as coordenadas L^* , a^* e b^* após Termoxidação (%) (representadas por, respectivamente, $\Delta_{\text{rel}L}$, $\Delta_{\text{rel}a}$ e $\Delta_{\text{rel}b}$) indicadas na tabela 11.

5.6.1 L^* - Luminosidade

Para todas as formulações, foi observado um certo aumento nas medições da coordenada de L^*_{termox} , ou seja, após envelhecimento térmico, em comparação à L^* antes da exposição, apresentando resultados de ΔL sempre positivos para todos os 10 compostos de PP, indicados nas tabelas 8, 9 e 10. Esses resultados, indicam que as placas injetadas dos materiais tenderam a ficar mais claras, com cor tendendo mais para o branco, após envelhecimento, podendo isso ser explicado devido efeito de *blooming*, como discutido na seção 5.4, que é a migração de aditivos para a superfície do material polimérico ou de peças finais causando um certo embranquecimento nas placas analisadas, a partir de regiões com manchas mais claras.

Porém, diferente das medições de brilho, as variações de ΔL , após Termoxidação, entre as formulações não se mostraram significativas, não ficando claro se ocorre uma tendência maior de clareamento entre as amostras, de acordo com a utilização ou não de antiácidos, além do tipo escolhido e de seus teores. O

gráfico 11 mostra as Variações Relativas entre a coordenada L^* após Termoxidação (%) (representadas por $\Delta_{rel}L$), junto com suas barras de desvios encontradas, mostrando que não há uma diferença significativa entre cada formulação, principalmente entre as formulações contendo como antiácidos a Hidrotalcita, Estearato de Cálcio e sem nenhuma aditivação, como indicado na figura 14, com a análise estatística dos resultados.

5.6.2 a^* - Coordenada Vermelho/Verde

Para todas as formulações, não foram notadas diferenças significativas entre os valores de a^* e a^*_{termox} , comparadas antes e após termoxidação, obtendo-se resultados de Δa muito pequenos ($< 0,01$), conforme ilustrado no gráfico 12, e com valores de Variação Relativa entre a coordenada a^* após Termoxidação (%) (representadas por $\Delta_{rel}a$) com erros elevados, devido aos baixos valores de Δa , para todas as formulações, indicadas na tabela 11. Assim, também não houve diferenças nos valores entre cada formulação, mostrando que não houve influência da escolha dos aditivos antiácidos, antes e após envelhecimento térmico, em tal coordenada de cor para os materiais estudados.

Poderia ser esperado que nas coordenadas de cor a^* , correspondente ao eixo verde ($-a^*$) e vermelho ($+a^*$), a formulação F1, não contendo nenhum tipo de antiácido, apresentasse resultados de cor tendendo mais para o vermelho, devido ao fenômeno denominado de *pinking*, que é uma mudança na coloração do polímero para tons mais rosa ou vermelho, devido a degradação e oxidação de compostos fenólicos presentes na composição do Polipropileno, como antioxidantes primários, o que não foi observado. Isso seria esperado pois, conforme literatura, aditivos antiácidos oferecem uma certa proteção contra degradação à esses compostos fenólicos, já que neutralizam os resíduos ácidos catalíticos que podem estimular a reação de degradação de tais antioxidantes. Outro ponto a ser citado é que todas as formulações contêm pigmentos coloridos, que podem disfarçar tal efeito na cor do material, caso a degradação do antioxidante primário do tipo fenólico, tenha ocorrido em tais condições. (AMPACET, 2021); (KING PLASTIC CORPORATION, 2021); (THURMER, 1998); (ALLEN, et al, 2020).

5.6.3 b^* - Coordenada Amarelo/Azul

Para todas as formulações, foi observado um forte aumento nas medições da coordenada de b^*_{termox} , ou seja, após envelhecimento térmico, em comparação à b^*

antes da exposição, apresentando resultados de Δb positivos para as 10 formulações. Os resultados, nas tabelas 8, 9 e 10, indicam que as composições tenderam a ficar mais amareladas após envelhecimento, devido a ocorrência de degradação do Polipropileno devido à exposição em condições com temperaturas elevadas, aliadas a um certo tempo de exposição. Essa mudança de coloração provém da formação de ligações insaturadas a partir da cisão de cadeia que ocorre em Polipropileno ao se degradar, e, mesmo que de forma superficial no caso de peças moldadas e em temperaturas abaixo de sua temperatura de fusão, a alteração de cor já pode ser notada. (CANEVOROLO, 2004); (MANRICH, 2005).

Também, houveram algumas leves diferenças entre as variações de Δb entre conjuntos de formulações após o envelhecimento térmico, sendo possível identificar uma certa influência da escolha dos aditivos antiácidos na degradação superficial dos compostos de PP, observado pelo amarelamento das placas injetadas. O gráfico 13 mostra as Variações Relativas entre a coordenada b^* após Termoxidação (%) (representadas por $\Delta_{rel}b$), e a figura 15 indica a tendência entre tais variações para os tipos de antiácidos utilizado, sendo utilizados para melhor visualização e interpretação dos resultados. Assim, se pode observar, a partir deles, que as menores variações no Δb , ou seja, menor grau de amarelamento e conseqüente menor degradação superficial das placas, ocorreram para as formulações F2-F4, contendo o antiácido Hidrotalcita, seguido pela formulação sem antiácidos, F1, e com os maiores amarelamientos das superfícies das placas ocorrendo para as formulações contendo os Estearatos Metálicos, de Cálcio e de Magnésio (F5-F10).

Isso pode ser explicado pelo fato de que alguns estearatos são utilizados em poliolefinas como agentes pró-oxidantes, o que explicaria o maior amarelamento e, talvez, uma maior degradação sob as condições de envelhecimento térmico empregado, quando comparados à não aditivação em F1. Já as Hidrotalcitas, melhora tal propriedade, pelo fato de apenas neutralizar os resíduos catalíticos, sem estimular degradações secundárias, podendo indicar que os compostos F2-F4 apresentaram melhores comportamentos quanto à proteção contra degradação das cadeias poliméricas dos compostos de PP. Por fim, não houve uma tendência clara em relação aos teores de tais aditivos na mudança de coloração. (THURMER, 1998); (ALLEN, et al, 2020).

5.7 TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO INDUZIDA (OIT)

A partir dos resultados de Tempo de Oxidação Induzida (min), à 230°C, com seus valores indicados no gráfico 14, foi observado que para os compostos com o antiácido Estearato de Magnésio ocorreu uma notável queda na propriedade de resistência à oxidação, observada com resultados de menores tempos de OIT, quando foi aumentado o teor utilizado desse antiácido. Isso porque, tal material, pode apresentar um certo efeito pró-oxidante conforme discutido na seção 5.5.3. Porém, não foi observado uma tendência clara na relação dos teores utilizados dos antiácidos do tipo Hidrotalcita e Estearato de Cálcio com os resultados obtidos. (THURMER, 1998); (ALLEN, et al, 2020).

Comparando-se as distintas formas de aditivação com antiácidos, através da análise estatística na figura 16, observou-se que os maiores valores na propriedade de OIT foram obtidos para as formulações contendo o antiácido do tipo Hidrotalcita, com valor médio de OIT superior aos valores das formulações com os antiácidos do tipo Estearato (F5-F10) e ao composto sem aditivação (F1). Também, foi notado que a formulação sem nenhum antiácido, teve seu resultado de OIT, em 230°C, superior aos valores médios dos compostos com antiácidos do tipo Estearatos, indicando que essa propriedade pode ser prejudicada ao se utilizar os Estearatos de Cálcio e de Magnésio, em tal temperatura.

Essa explicação pode se relacionar com o que foi discutido na seção 5.5.3, visto que tanto a propriedade de Tempo de Oxidação Induzida quanto a de amarelamento superficial, em placas, após envelhecimento térmico estão ligadas a uma maior tendência de degradação do Polipropileno, com a diferença em que no ensaio de OIT, se trata de uma oxidação e degradação em toda a massa polimérica no estado fundido, em uma temperatura de processamento e muito acima da T_M do PP (165°C), enquanto que nos ensaios de envelhecimento em estufa, a degradação relaciona-se à superfície de peças, em condições de uso do material.

6 CONCLUSÕES

Através do presente estudo, foi possível compreender a relação da utilização de aditivos antiácidos, incluindo seus tipos e teores utilizados, em propriedades de compostos de Polipropileno, de aplicação automotiva, com algumas confirmações presentes na literatura, sendo este o principal objetivo do trabalho. Para isso, foram produzidos 10 compostos de PP, diferindo entre eles pela utilização ou não de antiácido, com teores de 0,05%, 0,10% e 0,20%, e tipos Hidrotalcita, Estearato de Cálcio e de Magnésio), sendo todo o trabalho desenvolvido junto à empresa LyondellBasell, responsável pela produção das amostras e realização dos ensaios.

Propriedades mecânicas, como Alongamento na Ruptura (%), Módulo de Flexão (MPa) e Resistência à Flexão (MPa) apresentaram resultados dependentes do tipo de antiácido utilizado relacionadas à influência de antiácidos em características relacionadas à dispersão de outras partículas inorgânicas e aditivos. Assim, quando tal dispersão é favorecida, como nos compostos com base em Estearatos Metálicos, valores superiores em tais propriedades são notadas, com os compostos com Hidrotalcita apresentando ainda resultados superiores que a formulação sem antiácido. A lubrificação e dispersão dos antiácidos influenciaram também em outras propriedades, como brilho e na diferença na orientação molecular causada durante o processo de injeção, observado em propriedades de Impacto Charpy após envelhecimento térmico e Contração. Propriedades de cor observadas, corroboraram com a literatura, apresentando o amarelamento dos compostos após envelhecimento e *blooming*. Também, em propriedades de oxidação de OIT, foram comprovados que os estearatos apresentam os piores resultados, comportamentos pró-oxidantes, em relação aos demais. Não foi possível se relacionar tais resultados com o ensaio de FTIR, porém foi descoberto que é preciso teores mínimos de antiácidos para não ocorrer a formação de grupos carbonilas, por consequência da cisão de cadeia do PP, por oxidação, como 0,10% sendo um bom teor inicial a ser testado. Ao comparar, de uma maneira geral, os resultados de propriedades das formulações com os variados antiácidos utilizados, foi possível notar que os compostos com Hidrotalcita, em especial aqueles com teores de 0,10 e 0,20%, apresentaram os melhores comportamentos, visto sua parcela dada aos seus recobrimentos apolares. É interessante citar, que em propriedades mecânicas apresentou comportamentos intermediários às formulações sem antiácidos e com os estearatos, que apresentaram

características semelhantes, porém em propriedades de resistência à oxidação, como OIT, presença de carbonilas e amarelamento após envelhecimento, apresentou os melhores resultados.

Por fim, como sugestão para trabalhos futuros, se sugere a utilização de técnicas que comprovem que os resíduos catalíticos foram realmente neutralizados, como teste de corrosão, e, também, produção de amostras que envolvam menos variáveis, como composições de poliolefinas apenas com aditivos antiácidos, sem pigmentos e outros aditivos adicionados, a fim de se compreender a fundo as interações entre eles.

REFERÊNCIAS

ALLEN, N. S. EDGE, M. LIAUW, C. M. HOANG, E.. Role of phenol and phosphite antioxidant combinations in the thermal stabilisation of metallocene LLDPE (mLLDPE): Optimisation and performance and influence of metal stearates on multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, v 152, p 208-217, 2018.

ALLEN, N. S. EDGE, M. Perspectives on additives for polymers: 1. Aspects of stabilization. **Journal of Vinyl and Additive Technology**. v 27, p. 1-23. 2020.

AMPACET. Yellowing and Pinking of White PE/PP. Disponível em: <<https://www.ampacet.com/faqs/yellowing-and-pinking-white-pe-pp/>>. Acesso em: 18 mai. 2021.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D955 – 21. Standard Test Method of Measuring Shrinkage from Mold Dimensions of Thermoplastics. Pensilvânia, EUA. 2021. 9 p.

BIN, How Wei. Tacticity and Crystallinity: Some things can be arranged. Disponível em: <<https://blogs.ntu.edu.sg/cy1101-1819s1-g09/2018/10/tacticity-and-crystallinity/>>. Acesso em: 6 out. 2021.

BRASKEM. Indústria automotiva. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/industria-automotiva>>. Acesso em: 12 jun. 2020.

CANEVOROLO, S. V. J. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2013. 448 p.

CANEVOROLO, S. V. J. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2004. 280 p.

CATHELIN, C.; DORINI, M.; MEI, G.; et al. Polypropylene. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, Ferrara, p.1-27, 2018.

DAUDT, G. WILLCOX, L., D. BNDES. Indústria Automotiva. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/16241/1/PRCapLiv214167_industria_automotiva_compl_P.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2020.

DE PAOLI, M., A. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2 ed., online. Chemkeys,

2008.

HOLZNER, A. CHMIL, K. Acid Scavenger. In: ZWEIFEL, H. **Plastics Additives Handbook**. 5 ed. Cincinnati: Ciba, 2001. cap.4, p. 485-509.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 11357-6:2018. Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT). Genebra, Suíça. 2018. 12 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 1183-1:2019. Plastics — Methods for determining the density of non-cellular plastics — Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. Genebra, Suíça. 2019. 12 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 178:2019. Plastics — Determination of flexural properties. Genebra, Suíça. 2019. 25 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 179-1:2010. Plastics — Determination of Charpy impact properties — Part 1: Non-instrumented impact test. Genebra, Suíça. 2010. 22 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 179-2:2020. Plastics — Determination of Charpy impact properties — Part 2: Instrumented impact test. Genebra, Suíça. 2020. 23 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 527-1:2019. Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles. Genebra, Suíça. 2019. 26 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 527-2:2012. Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. Genebra, Suíça. 2012. 11 p.

JENNY, Charles; MADDOX, Peter. Supported polyolefin catalysts. **Solid State & Materials Science**, v.3, p.94-103. 1998.

KING PLASTIC CORPORATION. Color Changes in Polyolefins – Pinking. Disponível

em: <<https://www.kingplastic.com/wp-content/uploads/2011/03/Pinking-Bulletin.pdf>>. Acesso em: 27 mai. 2021.

KISUMA. DHT-4A® - ACID SCAVENGER FOR POLYMERS. Disponível em: <https://www.kisuma.com/images/Brochures/KCBV_DHT-4A_brochure_website.pdf>. Acesso em: 10 out. 2020.

LYONDELLBASELL. Polymers. Disponível em: <<https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/>>. Acesso em: 02 set. 2021.

MACHADO, F. PINTO, J. C. Uma Revisão sobre Polimerização de Olefinas Usando Catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos. **Polímeros**, v 21, nº 4, p. 321-334, 2011.

MAESTROVISTUALE. Propileno: Estrutura Química, Propriedades e Usos. Disponível em: <<https://maestrovirtuale.com/propileno-estrutura-quimica-propriedades-e-usos/>>. Acesso em: 26 out. 2021.

MALPASS, D. B. BAND, E. I. **Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts, Processes**. 1. Ed. Salem: Scrivener Publishing, 2012. 318 p.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2005. 432 p.

MCKENNA, T. F.L; DI MARTINO, A. WEICKERT, G. et al. Particle Growth During the Polymerisation of Olefins on Supported Catalysts, 1 – Nascent Polymer Structures. **Macromolecular Reaction Engineering**, v.4 , p. 40 -64 , 2010.

MILLIPORE SIGMA. Zinc stearate: technical grade. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/307564>>. Acesso em: 17 out. 2021.

ODIAN, G. Stereochemistry of Polymerization. **Principles of Polymerization**. 4 ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004. cap.8, p. 619-728.

PATEL, S. H. XANTHOS, M. GRENCI, J. Mechanisms and Performance of Hydrotalcite Acid Neutralizers in Thermoplastics. **Journal Of Vinyl & Additive Technology**, New Jersey, v 1, n 3, p.201-206, 1995.

REUSCH, William. Ziegler–Natta Catalysts and Polymer Stereochemistry. Disponível em:

<[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Smith\)/Chapter_31%3A_Synthetic_Polymers/31.4%3A_Ziegler%E2%80%93Natta_Catalysts_and_Polymer_Stereochemistry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Smith)/Chapter_31%3A_Synthetic_Polymers/31.4%3A_Ziegler%E2%80%93Natta_Catalysts_and_Polymer_Stereochemistry)>. Acesso em: 15 out. 2021.

SHERMAN, R. L. J. KERN, K. E. Acid Scavengers for Polyethylene. In: SPALDING, M. A. CHATTERJEE. **Handbook of Industrial Polyethylene and Technology**. 1. Ed. Salem: Scrivener Publishing, 2018. cap.27, p. 793-820.

TECNOLOGIA DE MATERIAIS. Plástico na indústria automobilística. Disponível em:<http://www.tecnologiademateriais.com.br/portal/noticias/plasticos_engenharia/2014/junho/automobilistica.html>. Acesso em: 14 jun. 2020.

THURMER, A. Acid Scavengers for Polyolefins. In: PRITCHARD, G. **Plastics Additives**. 1. Ed. Salem: Springer Science, 1998. p. 43-48.

WIKIMEDIA COMMONS. File:Polypropylene.svg. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polypropylene.svg>>. Acesso em: 2 out. 2021.

WIKIPEDIA. Estearato de calcio. Disponível em: <https://es.wikipedia.org/wiki/Estearato_de_calcio>. Acesso em: 17 out. 2021.

WIKIPEDIA. Estearato de Magnésio. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Estearato_de_magn%C3%A9sio>. Acesso em: 17 out. 2021.