

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Jéssica Raquel Maciel Barbosa da Silva

**USO DA TÉCNICA DE EMISSÃO ACÚSTICA NA INVESTIGAÇÃO DO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DO POLIPROPILENO FOTOESTABILIZADO E
ENVELHECIDO ARTIFICIALMENTE**

Campina Grande – PB

2017

Jéssica Raquel Maciel Barbosa da Silva

**USO DA TÉCNICA DE EMISSÃO ACÚSTICA NA INVESTIGAÇÃO DO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DO POLIPROPILENO FOTOESTABILIZADO E
ENVELHECIDO ARTIFICIALMENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586u Silva, Jéssica Raquel Maciel Barbosa da.
Uso da técnica de emissão acústica na investigação do comportamento mecânico do polipropileno fotoestabilizado e envelhecido artificialmente / Jéssica Raquel Maciel Barbosa da Silva. – Campina Grande, 2017.
115 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello".

Referências.

1. Polipropileno. 2. Fotodegradação. 3. Fotoestabilizantes. 4. Comportamento Mecânico. 5. Emissão Acústica. I. Rabello, Marcelo Silveira. II. Título.

CDU 678.742.3(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenharia de Materiais pela UFPB (2014).

JÉSSICA RAQUEL MACIEL BARBOSA DA SILVA

USO DA TÉCNICA DE EMISSÃO ACÚSTICA NA INVESTIGAÇÃO DO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DO POLIPROPILENO FOTOESTABILIZADO E
ENVELHECIDO ARTIFICIALMENTE

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.**


Aprovado em: 22/02/2017



Dr. Marcelo Silveira Rabello
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UFCG



Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

A minha querida vovó Terezinha (in memoriam), pelas constantes orações, amor, ensinamentos e por ter proporcionado vários momentos de alegria.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sua existência na minha vida. Por ter me iluminado em toda essa caminhada e por me ajudar a trilhar cada degrau dessa jornada com entusiasmo, força e dedicação. Por conseguir enxergar as dificuldades com otimismo e como fonte de energia para enfrentar a vida com mais vigor e vontade.

Aos meus pais Josinaldo e Rosângela pelo amor e carinho ao longo destes anos e por me ensinar que o estudo é umas das maiores riquezas que se pode oferecer a um filho. Agradeço por todo esforço, incentivo e dedicação na realização dos meus sonhos.

A minha irmã Jaisângella pelo amor e torcida para a chegada deste dia...

Ao meu namorado Mário André, por estar sempre ao meu lado com entusiasmo e alegria. Pelo amor, paciência e apoio ao longo desses anos. Por sempre me valorizar e contribuir significativamente para meu crescimento intelectual, emocional e espiritual e, por toda sua compreensão nos momentos em que sempre precisei estar ausente.

Ao professor Dr. Marcelo Silveira Rabello pela valiosa contribuição e orientação para a concretização desta pesquisa.

A amiga Bárbara Fernanda, minha grande companheira de caminhada, agradeço pela amizade e ajuda sempre que precisei.

Aos amigos Hellen, Sloany, Thayse e Rennah pela amizade e por proporcionarem bons momentos de conversas.

A amiga de mestrado Rebecca pela ajuda na execução de alguns experimentos e acima de tudo pela amizade.

A Lucas pela total colaboração na realização dos ensaios de emissão acústica, que tanto contribuiu para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao professor Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo pela disponibilização dos *stubs* para a realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Ao CERTBIO pela realização das análises de espectroscopia de infravermelho e microscopia ótica.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LMEV) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFCG, em especial a Daniela Bezerra, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

A Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG) pela disponibilização dos laboratórios para a preparação e caracterização das amostras.

Ao CNPq pela bolsa concedida e disponibilização de recursos para a concretização deste trabalho.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização desta pesquisa.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar por meio de emissão acústica o comportamento mecânico do polipropileno (PP) fotoestabilizado e envelhecido artificialmente. Corpos de prova de tração moldados por injeção contendo absorvedor de UV, aminas estericamente impedidas (HALS) e HALS/absorvedor de UV nas concentrações de 0,5; 0,5 e 0,25/0,25 % em massa, respectivamente, foram expostos à radiação ultravioleta (UV) em laboratório por diferentes períodos de exposição. A monitoração por emissão acústica das amostras não expostas e expostas à radiação UV foi realizada durante os ensaios de tração. Os resultados revelaram que o PP puro apresentou um comportamento altamente frágil com o aumento do tempo de exposição, enquanto que o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor exibiram baixos valores de alongamento até a ruptura e praticamente a mesma resistência à tração em relação aos materiais não expostos. Comparando-se os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia ótica (MO) e propriedades mecânicas, verificou-se que o perfil de degradação foi um dos fatores responsáveis pelo melhor desempenho mecânico do PP contendo os aditivos fotoestabilizantes. A partir da técnica de emissão acústica foi possível detectar bandas de cisalhamento, estrição, nucleação e propagação de trincas e sua localização, assim como a falha do material. De um modo geral, os fotoestabilizantes e a mistura HALS/absorvedor foram eficazes na estabilização das propriedades mecânicas do PP, e a técnica de emissão acústica mostrou-se muito promissora na monitoração das mudanças ocorridas no PP pela exposição à radiação UV.

Palavras-chave: Polipropileno. Fotodegradação. Fotoestabilizantes. Comportamento mecânico. Emissão acústica.

ABSTRACT

This work aims to investigate the mechanical behavior of polypropylene (PP) photostabilized and artificially aged by using acoustic emission techniques. Injection molded tensile specimens containing UV absorber, sterically hindered amines (HALS) and HALS/UV absorber at concentrations of 0.5; 0.5 and 0.25/0.25 mass%, respectively, were exposed to ultraviolet (UV) radiation in the laboratory for different periods of exposure. The monitoring by acoustic emission of samples not exposed and exposed to UV radiation was carried out during the tensile tests. The results showed that pure PP exhibited a highly fragile behavior with exposure time increase, whereas the PP/absorber, PP/HALS and PP/HALS/absorber showed low elongation values until rupture and practically the same tensile strength when compared to non-exposed materials. Comparing the results obtained by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), optical microscopy and mechanical properties, it was observed that the degradation profile was one of the factors responsible for the better mechanical performance of the PP containing the photostabilizing additives. From the acoustic emission technique it was possible to detect shear bands, cracking, nucleation and crack propagation and their location as well as material failure, showing a promising way to monitor PP changes due to exposure to UV radiation. In general, light stabilizers and the HALS/absorber mixture were effective in stabilizing the mechanical properties of PP, and the acoustic emission technique has shown to be a very promising in the monitoring of PP changes due to exposure to UV radiation.

Keywords: Polypropylene. Photodegradation. Photostabilizers. Mechanical behavior. Acoustic emission.

PUBLICAÇÕES

SILVA, J. R. M. B.; NUNES, L. S. A.; RABELLO, M. S. Fotodegradação do polipropileno contendo combinação de fotoestabilizantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2017, aceito.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reações principais da fotodegradação do PP (Adaptado de Fecine, 1998).	22
Figura 2 – Mecanismo de absorção de luz da molécula de hidroxibenzofenona. As setas representam a movimentação dos elétrons no estado excitado para formar o enol (Rabello & Paoli, 2013).	30
Figura 3 – Mecanismo de absorção de luz UV da molécula de hidroxifenilbenzotriazol (Paoli, 2009).	31
Figura 4 – Estrutura de alguns HALS mais usados industrialmente (Paoli, 2009). ...	32
Figura 5 – Mecanismo sugerido para a ação estabilizante dos HALS (Kurumada et al., 1985).	32
Figura 6 – Princípio de detecção de falhas por emissão acústica (Soares, 2001). ...	38
Figura 7 – Mecanismo de propagação das ondas longitudinais (A) e transversais (B) (Andreucci, 2006).	39
Figura 8 – Parâmetros característicos de um sinal transiente de EA (Tiboni, 2011). ...	41
Figura 9 – Estrutura química dos aditivos fotoestabilizantes: Tinuvin® 326 (A) e Chimassorb® 2020 (B).	44
Figura 10 – Dispositivo utilizado para exposição à radiação ultravioleta em laboratório, com capacidade para aproximadamente 84 corpos de prova (Adaptado de Rabello e White, 1997a).	46
Figura 11 – Esquematização da posição do corpo de prova em relação à luz UV, onde a seção 1 foi utilizada para experimentos de FTIR, enquanto que a seção 2 para a microscopia ótica e difratometria de raios X (Rabello e White, 1997a).	46
Figura 12 – Espectros no infravermelho do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.	51
Figura 13 – Espectros ampliados na região de estiramento do grupo C=O do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.	52

Figura 14 – Índice de carbonila em função do tempo de exposição para o PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor.....	54
Figura 15 – Micrografias das superfícies moldadas do PP puro, expostas e não expostas à luz UV.	59
Figura 16 – Micrografias das superfícies moldadas do PP/absorvedor, expostas e não expostas à luz UV.	62
Figura 17 – Micrografias das superfícies moldadas do PP/HALS, expostas e não expostas à luz UV.	64
Figura 18 – Micrografias das superfícies moldadas do PP/HALS/absorvedor, expostas e não expostas à luz UV.....	66
Figura 19 – Curvas tensão-deformação do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.	69
Figura 20 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor não expostos à radiação UV. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.	72
Figura 21 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV durante 4 e 6 semanas. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.....	74
Figura 22 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV durante 10 e 15 semanas. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.....	76
Figura 23 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV durante 20 e 30 semanas. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.....	77
Figura 24 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV	

durante 35 semanas. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.	78
Figura 25 – Energia acústica liberada para a deformação do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor durante experimentos de tração, expostos à radiação UV por 6 e 35 semanas.	80
Figura 26 – Número de eventos durante os testes do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, expostos à radiação UV por 6 e 35 semanas.	82
Figura 27 – Localização da fratura detectada pela técnica de EA (A) e a imagem real da amostra fraturada (B) para o PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV por 20 semanas.	85
Figura 28 – Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PP puro, expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.	86
Figura 29 – Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PP/absorvedor, expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.	88
Figura 30 – Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PP/HALS, expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.	89
Figura 31 – Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PP/HALS/absorvedor, expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação do grau de cristalinidade com o tempo de exposição na superfície do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor.....	56
Tabela 2 – Resistência à tração e alongamento na ruptura do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS - Acrilonitrila butadieno estireno
ASTM - American Society for Testing and Materials
DRX - Difração de raios X
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
EA - Emissão acústica
FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC - Cromatografia por exclusão de tamanho
HALS - Aminas estericamente impedidas
IC - Índice de carbonila
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MO - Microscopia Ótica
NaOH – Hidróxido de sódio
OIT - Tempo de indução de reações de oxidação
PE - Polietileno
PEAD - Polietileno de alta densidade
PEBD - Polietileno de baixa densidade
PET - Poli(tereftalato de etileno)
PP - Polipropileno
PS - Poliestireno
SE - Életrons secundários
SEC - Cromatografia por exclusão de tamanho
 T_c - Temperatura de cristalização
 T_g - Temperatura vítrea
 TiO_2 - Dióxido de titânio
 T_m - Temperatura de fusão cristalina
UV - Ultravioleta
 X_c - Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Fotodegradação do polipropileno (PP).....	20
2.1.1	Influência da estrutura semi-cristalina do PP na fotodegradação	23
2.2	Procedimentos de exposição: envelhecimento natural e envelhecimento acelerado	25
2.3	Métodos de investigação da fotodegradação de polímeros	27
2.4	Aditivos fotoestabilizantes.....	29
2.4.1	Absorvedores de UV	30
2.4.2	Aminas estericamente impedidas (HALS)	31
2.5	Estudos abordando a fotodegradação e fotoestabilização em PP	33
2.6	Técnica de Emissão Acústica	37
2.7	Estudos abordando o uso da técnica de emissão acústica na investigação da falha em polímeros.....	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1	Materiais	44
3.2	Metodologia.....	45
3.2.1	Mistura e preparação dos corpos de prova	45
3.2.2	Exposição dos corpos de prova à radiação UV.....	45
3.2.3	Caracterização	46
3.2.3.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	46
3.2.3.2	Difratometria de Raios-X (DRX).....	47
3.2.3.3	Microscopia Ótica (MO)	47
3.2.3.4	Ensaio de Tração.....	48
3.2.3.5	Ensaio de Emissão Acústica.....	48

3.2.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	Avaliação do nível de degradação do PP puro e PP fotoestabilizado.....	49
4.2	Efeito da radiação UV e de aditivos fotoestabilizantes na cristalinidade do PP	55
4.3	Fissuramento superficial do PP puro e PP fotoestabilizado	57
4.4	Efeito da fotodegradação e fotoestabilização nas propriedades mecânicas do PP	67
4.5	Uso da técnica de emissão acústica na investigação da falha prematura do PP.....	71
4.5.1	PP fotoestabilizado e não exposto à radiação UV	71
4.5.2	PP fotoestabilizado e exposto à radiação UV	72
4.6	Avaliação das superfícies de fratura	85
5	CONCLUSÕES	91
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
	APÊNDICE 1	108
	ANEXO A	109
	ANEXO B	110
	ANEXO C	112
	ANEXO D	115

1 INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um dos mais importantes materiais poliméricos produzidos atualmente. O seu baixo custo aliado a sua alta versatilidade são aspectos importantes que propiciam o elevado emprego deste polímero e o consequente interesse por desenvolvimento de pesquisas com este material. No entanto, a alta suscetibilidade do PP à fotodegradação é uma das principais limitações que se opõem a seu emprego em aplicações em ambientes externos. Durante a exposição à radiação ultravioleta (UV) ocorrem mudanças físicas e químicas no polímero, que levam à redução da massa molar e fissuramento superficial, com drásticas consequências para as propriedades mecânicas do material. Assim, entender o comportamento de polímeros em contato com a radiação UV é de fundamental importância para subsidiar o desenvolvimento do produto e a sua expectativa de vida útil. Por este motivo, estudos sobre a fotodegradação de polímeros têm despertado grande interesse de pesquisadores (Popov *et al.*, 1983; Torikai *et al.*, 1983; Kelly *et al.*, 1997; Rabello e White, 1997a; Fehine *et al.*, 2006; Passador *et al.*, 2013; Rouillon *et al.*, 2015).

Para minimizar os efeitos degradativos causados pela exposição à radiação UV, aditivos fotoestabilizantes podem ser adicionados durante a etapa de processamento. Dentre esses aditivos, os absorvedores de UV e as aminas estericamente impedidas (HALS) têm sido largamente empregados (Gijssman e Dozeman, 1996; Gugumus, 2002; Jia *et al.*, 2007; Cristofoli *et al.*, 2012; López-Vilanova *et al.*, 2013; Chinelatto *et al.*, 2015; Lombardo *et al.*, 2015). O uso da combinação de dois ou mais tipos de fotoestabilizantes visando obter um efeito sinérgico é uma alternativa viável por ser altamente eficiente, atuando por vários mecanismos (Decker *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2002; Basfar *et al.*, 2003). O estudo científico dessas combinações, entretanto são relativamente escassos, principalmente quando comparados com os estudos envolvendo os fotoestabilizantes isoladamente.

Para avaliar a estabilidade dos polímeros à radiação UV é necessário submeter o material a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante sua vida útil. Nesse tipo de investigação utiliza-se o envelhecimento natural e o envelhecimento acelerado em laboratório (Fehine *et al.*, 2006). Este último tem sido elevado a uma posição de destaque, uma vez que é capaz de simular as

condições ambientais em um tempo mais curto de exposição, fator imprescindível na comparação de diferentes formulações e aditivações (Paoli, 2009). Em virtude disso, vários estudos têm sido realizados sobre o envelhecimento acelerado de polímeros (Shyichuk *et al.*, 2004; Gasa *et al.*, 2005; Real *et al.*, 2005; Fernandes *et al.*, 2012; Fonseca *et al.*, 2014). Porém, a principal limitação deste método é a difícil correlação com o envelhecimento natural (Fechine *et al.*, 2006).

Em suas diversas aplicações, o PP pode estar sujeito a ação simultânea da radiação UV e tensões mecânicas, podendo causar redução da sua vida útil. A técnica de emissão acústica tem se mostrado muito promissora na prevenção de falhas, uma vez que permite a monitoração em tempo real do desenvolvimento de descontinuidades sob a ação de tensão (Soares, 2001). No entanto, o domínio científico e tecnológico dessa técnica ainda é muito limitado (Dunegan *et al.*, 1968; Lockner, 1993; Li, 2002; Jacques, 2009; Nair e Cai, 2010; Pinto, 2011; Tiboni, 2011). A emissão acústica (EA) é considerada um tipo de ensaio não destrutivo e se destaca pela simplicidade e viabilidade de uso nas mais diversas superfícies existentes. Esta técnica é baseada na captação de sinais sonoros resultantes de ondas de tensão geradas durante um processo dinâmico de deformação (Kurz *et al.*, 2008).

Apesar dos mecanismos de fotodegradação e fotoestabilização do PP estarem razoavelmente bem estabelecidos, existe uma carência de estudos na literatura direcionados à análise de suas consequências no mecanismo de falha prematura do PP contendo combinações de fotoestabilizantes. O acompanhamento da degradação de polímeros normalmente é realizado por procedimentos tradicionais, como espectroscopia de infravermelho, determinação de massa molar ou ensaios mecânicos. Novas técnicas de acompanhamento podem ser importantes para o entendimento do comportamento desses materiais em serviço. A técnica de emissão acústica tem sido pouco empregada na análise de falha de polímeros, embora vários artigos tenham sido publicados envolvendo compósitos de matriz polimérica (Barré e Benzeggagh, 1994; De Groot *et al.*, 1995; Giordano *et al.*, 1998; Ndiaye *et al.*, 2000; Huguet *et al.*, 2002; Haselbach e Lauke, 2003; Ramirez-Jimenez *et al.*, 2004; Halász *et al.*, 2015). Além disso, não foi encontrado na literatura especializada nenhum estudo envolvendo o uso da emissão acústica para avaliar o comportamento de polímeros fotodegradados, indicando uma importante lacuna na literatura e, portanto, um estudo estratégico e de amplo campo de investigação.

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo investigar por meio de emissão acústica e outras técnicas o comportamento mecânico do polipropileno fotodegradado. Corpos de prova de tração moldados por injeção, contendo absorvedor de UV, HALS e HALS/absorvedor de UV, foram expostos à radiação ultravioleta em laboratório durante diferentes períodos, visando avaliar o efeito da fotodegradação e do tipo de fotoestabilizante na estrutura química e propriedades mecânicas do PP bem como seus efeitos no mecanismo de falha deste polímero.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fotodegradação do polipropileno (PP)

O polipropileno é um polímero do tipo *commodity*, da família das poliolefinas, um material semicristalino obtido através da polimerização em massa do monômero conhecido como propeno ou propileno. A polimerização do PP é obtida geralmente através da utilização dos chamados catalizadores Ziegler-Natta, que permitem a obtenção do polipropileno não ramificado e isotático (i-PP), de maior importância industrial (Moore, 1996).

O PP é frequentemente utilizado na produção de artigos de utilidades domésticas, tampas flip-top, tampas injetadas para uso geral e na indústria automotiva como alternativa a materiais mais caros, em componentes como pára-choques, pedais, carcaças de bateria e lanternas (Harada e Wiebeck, 2005). Entre as suas principais vantagens estão a boa resistência mecânica, excelentes propriedades isolantes, boa estabilidade térmica, alta resistência ao impacto, densidade relativamente baixa, resistência a maioria dos ácidos e solventes, ótima relação custo/benefício e facilidade de processamento por diversos métodos convencionais como extrusão, injeção, sopro ou termoformagem (Manrich, 2013). No entanto, uma de suas principais desvantagens é a baixa resistência a radiação ultravioleta, sendo altamente suscetível à fotodegradação (Rabello, 2000).

Entende-se como degradação qualquer reação química provocada pelo meio externo, que altere a qualidade de interesse, isto é, que ocasione alterações indesejáveis nas propriedades do material polimérico. Pode ser um processo de cisão de ligações químicas, hidrólise, oxidação, reticulação ou despolimerização. Pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso final (Paoli, 2009). Nesse sentido, a fotodegradação está relacionada a perda de propriedades de um determinado material pela sua exposição à luz UV em uma atmosfera contendo oxigênio.

A luz ultravioleta, que corresponde a cerca de 5% da radiação solar, é considerada uma das principais fontes causadoras da degradação de polímeros. A luz do sol, após ser filtrada pela camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera, chega à superfície da Terra com um comprimento de onda (λ) mínimo da radiação UV de 290 nm. Alguns polímeros como o PP só absorvem luz UV com λ menor que 250

nm, o que é inferior ao comprimento de onda que atinge a superfície terrestre (Rabello, 2000). Nesse sentido, impurezas (denominadas cromóforos), como resíduos de catalisadores e hidroperóxidos, gerados durante a síntese ou processamento, bem como a presença de aditivos e impurezas estranhas atuam como iniciadores de sua fotodegradação (Carlsson e Wiles, 1976). Isto resulta em locais no material onde a degradação ocorre preferencialmente, sendo estes centros altamente oxidados, o que induz algumas vezes a formação de caminhos para a falha mecânica (Margolin, 1994; Celina e George, 1995).

O mecanismo de fotodegradação do PP ocorre por meio de reações em cadeia via radicais livres. Nesse mecanismo, a absorção de luz UV por impurezas cromóforas acarreta na cisão homolítica do hidrogênio ligado ao carbono terciário da cadeia polimérica, formando um macroradical, como mostrado na reação 1 da Figura 1. Este macroradical é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi (reação 2), o qual reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido e outro radical alquil (reação 3) (Rabello, 2000).

Os hidroperóxidos são altamente instáveis e se decompõem facilmente em um radical alcóxi (reação 4), dando prosseguimento às reações oxidativas autocatalíticas. Este radical, por sua vez, se decompõe por cisão β (reação 5) formando grupos carbonila (C=O), produto característico da degradação oxidativa do PP (Fechine *et al.*, 2006). A presença desses grupos torna a macromolécula fotoquimicamente instável, pois absorvem luz na faixa de comprimentos de onda do espectro solar. Mesmo em baixíssimas concentrações, a presença de carbonilas será prejudicial, uma vez que iniciam processos reativos autocatalíticos (Paoli, 2009).

As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres (reações 6-8), não necessariamente gerando produtos estáveis, podendo ocorrer a formação de novos radicais livres que podem reiniciarem o ciclo de degradação (Rabello, 2000).

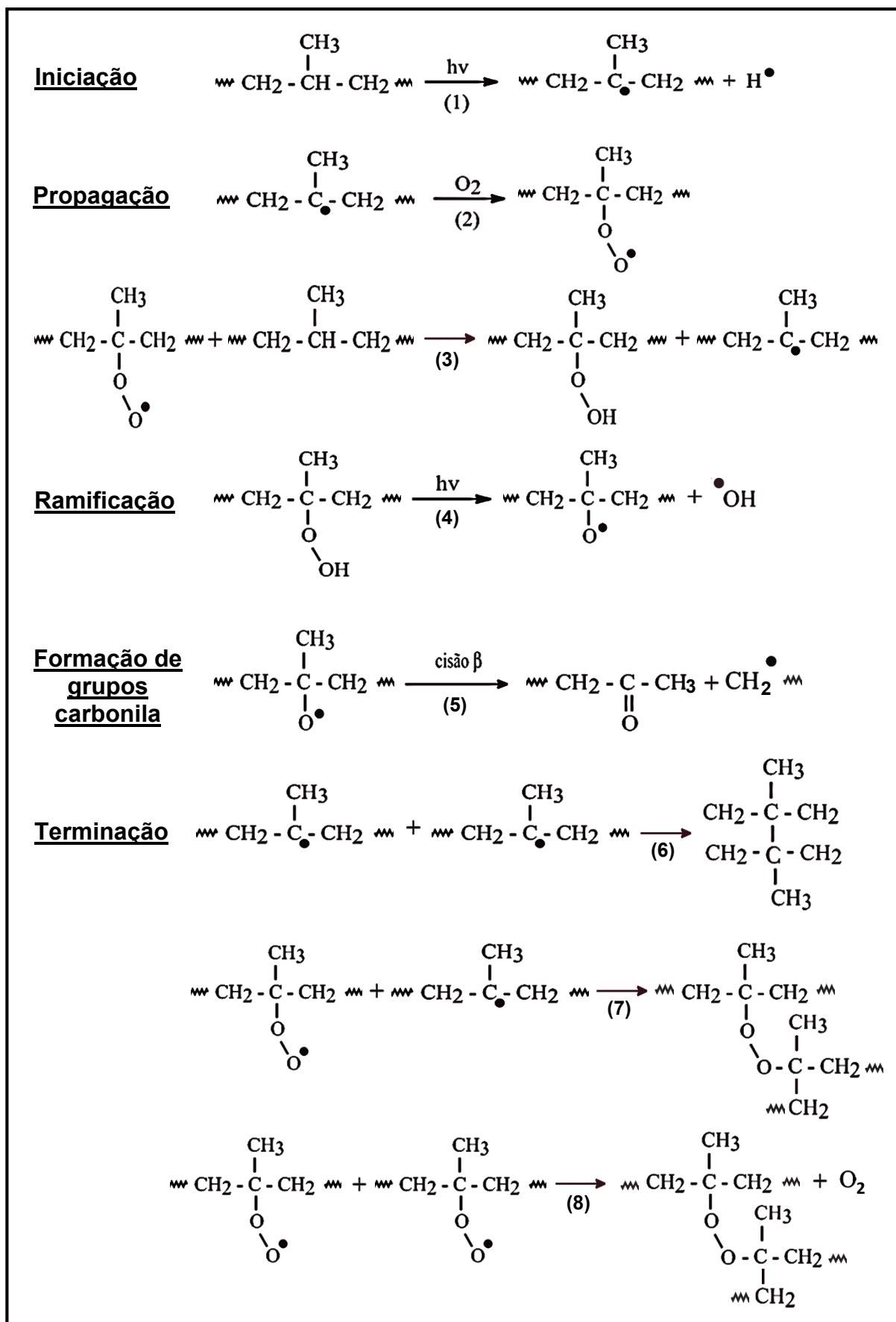


Figura 1 – Reações principais da fotodegradação do PP (Adaptado de Fechine, 1998).

2.1.1 Influência da estrutura semi-cristalina do PP na fotodegradação

Como todos os polímeros cristalizáveis, o PP apresenta uma estrutura composta por regiões amorfas e cristalinas. Em virtude de grandes tamanhos moleculares, seções de uma mesma macromolécula estão presentes em vários cristalitos e em várias regiões não cristalinas, formando as chamadas moléculas atadoras e os emaranhados moleculares. A presença destas conexões intra e interesferulíticas são as grandes responsáveis pela integridade física, resistência mecânica e tenacidade do produto final, uma vez que atuam como transdutores de tensões entre os cristalitos (Rabello, 1989; Rabello e White, 1997a).

O PP, devido a natureza de sua estrutura física e as peculiaridades da sua cristalização, apresenta várias heterogeneidades em termos de fotodegradação, como a rejeição de impurezas cromóforas e aditivos pelos cristais em crescimento tanto para regiões interesferulíticas como para o interior dos esferulitos; cisão preferencial de moléculas atadoras e emaranhados; assim como diferentes taxas de difusão de oxigênio nas regiões amorfas e cristalinas (Rabello e White, 1997a).

Durante a fotodegradação, a rejeição de impurezas cromóforas para as regiões intra e interesferulíticas acarreta na cisão de moléculas atadoras e emaranhados, que corresponde a principal causa da redução nas propriedades mecânicas do PP durante exposição à luz UV (Keith e Padden Jr, 1964; Rabello, 1989; Fechine *et al.*, 2006). Vale salientar que, quando presentes, aditivos fotoestabilizantes também são rejeitados para essas regiões, atuando assim nos locais mais críticos, onde as reações de oxidação são de fato iniciadas (Rabello e White, 1997a).

Além da cisão de moléculas atadoras e emaranhados, durante a exposição à radiação UV pode ocorrer um aumento no grau de cristalinidade do PP. Este fenômeno é chamado de *quemi-cristalização*, e acarreta na formação de fissuras superficiais no produto moldado. Estas fissuras além de prejudicarem a aparência, contribuem para a redução nas propriedades mecânicas e possibilitam uma maior difusão de oxigênio para o interior do produto, estendendo a camada degradada para posições mais profundas no material (Ogier *et al.*, 1995; Gallo *et al.*, 1997). Este aumento no grau de cristalinidade é resultado da cisão de segmentos moleculares nas regiões amorfas que não cristalizaram durante o processamento (Wunderlich, 2012). Segundo os autores Rabello e White (1997b) estes segmentos livres por possuírem mobilidade suficiente devido a temperatura de transição vítrea (T_g) do PP ser menor

do que a temperatura de exposição, podem se rearranjar em novas estruturas cristalinas, provavelmente sobre os cristais pré-existentes.

Um outro efeito da estrutura semi-cristalina do PP na não uniformidade da fotodegradação resulta das diferentes taxas de difusão de oxigênio nas regiões amorfas e cristalinas. Os radicais livres gerados pelos cromóforos presentes nas regiões amorfas podem migrar para as regiões cristalinas, estendendo assim a degradação por todo o volume do material. No entanto, as fases cristalinas por apresentarem um maior empacotamento molecular, a difusão de oxigênio é extremamente baixa, resultando em uma degradação praticamente restrita à fase amorfa do PP (Vink, 1983). Todavia, essa baixa permeabilidade de oxigênio não evita que os cristais também sofram algumas consequências da radiação UV. Vários autores registraram alterações na morfologia (Terselius *et al.*, 1982; Vaughan e Stevens, 1995) e diminuição na temperatura de fusão cristalina (T_m) do PP (Rabello e White, 1997a) devido à cisão molecular nas superfícies dos cristalitos.

Vale ressaltar que alguns autores consideram que a extensão da fotodegradação ao longo do material depende apenas da concentração de grupos cromóforos e independe da estrutura cristalina do PP (Carlsson e Wiles, 1976; Garton *et al.*, 1978; Rabek, 2012). Todavia, segundo Rabello (2000) esta afirmação é verdadeira no caso de filmes finos, onde a cinética de degradação é controlada pela velocidade de reação e não pela difusão de oxigênio. No caso de materiais mais espessos, como os empregados neste estudo, a fotodegradação é controlada por difusão, o que implica em uma grande heterogeneidade de degradação ao longo da espessura do material. Neste caso, as reações oxidativas podem ficar restritas às camadas superficiais do corpo de prova devido ao oxigênio ser consumido rapidamente antes que consiga difundir para o interior do produto.

No entanto, este perfil de degradação pode ser diferente no caso de amostras contendo fotoestabilizantes, uma vez que estes migram para a superfície do produto, conseqüentemente as moléculas de oxigênio não são consumidas na superfície, atingindo o interior que está desprotegido de estabilizantes e, desta forma, a superfície pode ser menos degradada do que o interior, conforme já reportado na literatura (White e Turnbull, 1994).

2.2 Procedimentos de exposição: envelhecimento natural e envelhecimento acelerado

O crescente uso de polímeros expostos ao ambiente externo tem aumentado os problemas decorrentes da fotodegradação (Fechine, 1998; Lodi *et al.*, 2007). Em virtude disso, estudos sobre a fotodegradação de polímeros têm despertado grande interesse em muito grupos de pesquisas. Estes estudos têm como objetivo avaliar os efeitos da ação de intempéries nas propriedades do material, buscando assim prever o seu tempo de vida útil. Vários são os métodos utilizados para estudar o envelhecimento de polímeros, seja por exposição direta do material à luz solar (envelhecimento natural), ou por simulação da radiação solar, utilizando fontes geradoras de luz UV (envelhecimento acelerado) (Fechine *et al.*, 2006). Ambos os procedimentos de exposição possuem vantagens e desvantagens, sendo a escolha de um deles relativa ao interesse do estudo e tempo disponível.

Os ensaios de envelhecimento natural simulam as condições reais de uso do polímero (Paoli, 2009). Para tanto, alguns cuidados devem ser tomados durante o ensaio como a escolha correta do local de exposição, o qual deve ser representativo do ambiente de interesse, evitando sombras a qualquer hora do dia sobre as amostras. Deve-se ainda ter cuidado com a fixação das amostras, que deve ser feita em uma estante de exposição, seguindo normas pré-estabelecidas, a exemplo da norma ASTM D 1435-85 que fornece detalhes como posicionamento, altura mínima e material da estante (Gallo, 1997). Outro aspecto muito importante durante os ensaios de envelhecimento natural é o planejamento dos intervalos de coleta das amostras, pois caso não seja bem definido, dados importantes como modificações em propriedades mecânicas, físicas e químicas podem não ser detectados (Fechine, 1998).

Nas exposições naturais deve-se coletar dados meteorológicos como a intensidade da luz solar, temperatura, umidade, direção e intensidade dos ventos e, se possível, a presença ou não de poluentes atmosféricos (Paoli, 2009). A intensidade desses elementos varia significativamente com o local de exposição, a época do ano e o período do dia, de tal modo que as exposições naturais se tornam únicas e, muitas vezes, irreprodutíveis, apresentando resultados de difícil comparação para amostras expostas em diferentes períodos (Fechine *et al.*, 2006). Outro problema a ser ressaltado refere-se ao tempo de exposição, que geralmente é de longa duração. Por

estes motivos, poucos são os trabalhos na literatura envolvendo o envelhecimento natural de polímeros (Qayyum e White, 1987; O'donnell *et al.*, 1994; Gallo *et al.*, 1997; Fachine, 1998; Kaczmarek *et al.*, 2004; Kerboua *et al.*, 2004; Valadez-Gonzalez e Veleva, 2004).

Muitas vezes antes de iniciar a produção de um artefato polimérico é necessário simular o seu comportamento, do ponto de vista da estabilidade, isto é, obter uma resposta rápida com relação, por exemplo, a um tipo específico de formulação ou comparando um tipo de aditivo com outro (Paoli, 2009). Nesse sentido, o envelhecimento acelerado em laboratório tem se mostrado uma excelente alternativa, por se tratar de um método que simula as condições ambientais em um tempo mais curto de exposição. Esta alternativa já é bem conhecida, pois o estudo de envelhecimento acelerado de polímeros é alvo de diversas pesquisas há alguns anos (Torikai *et al.*, 1983; Allen *et al.*, 1996; Girois *et al.*, 1996; Gordienko e Dmitriev, 1996; Sánchez-Solís e Estrada, 1996; Gulmine *et al.*, 2003; Tavares *et al.*, 2003; Aslanzadeh e Kish, 2005; Martins *et al.*, 2009; Fernandes *et al.*, 2012; Fonseca *et al.*, 2014).

Os ensaios de envelhecimento acelerado são conduzidos em câmaras climatizadas e as variáveis mais importantes são: o tipo de fonte geradora de radiação UV, intensidade de radiação, temperatura, umidade e ciclos térmicos (Girois *et al.*, 1996; Fachine *et al.*, 2002; Guedri *et al.*, 2005). A resposta do material à exposição depende, portanto, da intensidade dessas variáveis. Nestes ensaios os fatores que causam a degradação podem ser simulados isoladamente ou em conjunto, de forma controlada (Paoli, 2009). Vale ressaltar que mesmo sem utilizar câmaras climatizadas, a fonte de radiação UV pode ser utilizada num processo denominado de "fotodegradação simples", em que há apenas radiação das amostras sem simulação ambiental (dia e noite, chuva, gases, entre outros) (Fachine, 1998).

Como mencionado anteriormente, a fonte geradora de radiação UV é um dos fatores determinantes nas exposições artificiais, uma vez que determina a irradiância espectral e o comprimento de onda das radiações que atingem as amostras (Gulmine e Akcelrud, 2004). Esta fonte pode ser lâmpadas do tipo arco-xenônio, arco de carbono, lâmpadas de vapor de mercúrio e lâmpadas fluorescentes. Dentre elas, as lâmpadas fluorescentes são as mais atrativas devido ao seu baixo custo, baixo consumo de energia, possibilidade de expor um grande número de amostras em função do seu maior tamanho em relação às demais, além de possuir uma boa correlação com o espectro solar (Fachine, 1998; Gulmine e Akcelrud, 2004).

Embora os procedimentos de exposição em laboratório sejam amplamente aplicados em estudos de degradação de polímeros, este método possui algumas desvantagens como espaço físico reduzido (limitando a quantidade e tamanho de amostras) e diminuição da emissão de radiação UV devido ao tempo de vida útil da fonte. Além disso, a principal limitação deste método é a difícil correlação com o envelhecimento natural devido a variabilidade dos elementos na natureza (Fechine, 1998; Gulmine e Akcelrud, 2004). No entanto, o fato de não existir uma correlação direta e definitiva entre as duas exposições não invalida os estudos desenvolvidos em laboratório, uma vez que os mecanismos são essencialmente os mesmos que ocorrem nas exposições naturais e, por serem mais rápidos e reprodutíveis, possibilitam investigações importantes como o desenvolvimento de formulações com estabilizantes, a influência de tipos de aditivos e os fatores que controlam a fotodegradação (Fechine *et al.*, 2006; Paoli, 2009). Por fim, destaca-se que a determinação do fator de aceleração, ou seja, quanto tempo os resultados mostrados em laboratório serão observados em exposições naturais, embora seja um parâmetro altamente desejável, varia consideravelmente conforme o tipo de polímero, propriedade avaliada e o local de exposição (Fechine *et al.*, 2006).

2.3 Métodos de investigação da fotodegradação de polímeros

Existem várias técnicas para investigar a fotodegradação de polímeros, porém cada técnica é direcionada à avaliação de determinadas mudanças. A escolha de um determinado método de análise vai depender principalmente da propriedade que se deseja estudar, podendo ir desde a simples observação visual até o uso de técnicas mais sofisticadas. Também é importante verificar a disponibilidade e o custo do equipamento (Fechine, 1998; Rabello, 2000; Paoli, 2009).

É sabido que a aparência superficial é uma característica essencial para artefatos poliméricos. Mediante a inspeção visual é possível observar os principais efeitos do processo de fotodegradação na aparência superficial do polímero. Estes efeitos incluem o amarelamento, descoloração, perda de brilho ou transparência, afloramento superficial de cargas ou pigmentos e fissuramento superficial (Carlsson e Wiles, 1976; Rabek, 2012). Além da inspeção visual, as mudanças de coloração do material ao longo do processo de envelhecimento do polímero podem ser avaliadas através da técnica de colorimetria, um método analítico comparativo que consiste em

medir as variações de cores provocadas pela inserção ou alteração de concentração, de substâncias em um meio (Ohta e Robertson, 2005). Assim, esta técnica constitui-se em uma forma importante para acompanhar a degradação do colorante durante o processo de degradação do material.

Para acompanhar as modificações na estrutura química do polímero ocorridas durante a exposição à luz UV, o método mais sensível e versátil é a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Girois *et al.*, 1996; Guerrica-Echevarria *et al.*, 1996). Este método detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto que está sendo analisado. Como cada grupo químico absorve a energia vibracional de um valor específico, é possível diferenciá-los pelo espectro de infravermelho. Além disso, esta técnica fornece informações sobre as interações entre esses grupos (Colthup *et al.*, 2012). É sabido que as reações de oxidação durante a fotodegradação do PP levam a formação de diferentes grupos químicos ligados à cadeia polimérica, sendo os principais: a carbonila e os hidroperóxidos. Estes grupos são observados facilmente nas faixas de comprimento de onda entre 1800 – 1600 e 3300 – 3600 cm^{-1} , respectivamente (Fechine, 1998). Para acompanhar o nível de degradação do polipropileno por FTIR, a quantificação mais utilizada é o índice de carbonila (IC). O seu cálculo é simples e está baseado no fato que a absorvância é proporcional à concentração da espécie química que absorve a luz UV (Paoli, 2009). Este índice é determinado pela razão entre as áreas do pico referente ao grupo carbonila e um pico de referência, sendo que este último não deve ser afetado pela degradação (Rabello e White, 1997a).

Durante o processo de fotodegradação, um dos critérios mais adotados para avaliar o nível de degradação ocorrido no polímero é a determinação da massa molar (MM), uma vez que é uma indicação direta da ocorrência de quebra de ligações na cadeia principal (Paoli, 2009). Existem vários métodos para determinar a massa molar, no entanto, o método mais sensível é a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), também chamada de cromatografia de permeação de gel (GPC), uma vez que fornece dados não somente de todas as massas molares média como também da distribuição de massas molares (Campbell *et al.*, 2000).

Outra técnica bastante utilizada na investigação da fotodegradação são os ensaios mecânicos. Estes ensaios são sensíveis as modificações físicas e químicas que o polímero sofre durante a degradação. No entanto, os testes mecânicos não dão informações diretas quanto a essas modificações, apenas fornece evidências diretas

quanto ao efeito da fotodegradação nas propriedades mecânicas de interesse (Paoli, 2009). As propriedades mais sensíveis ao envelhecimento são: deformação, resistência à tração e resistência ao impacto (Rabello, 2000). Os ensaios mecânicos quando acompanhados de análise de superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornecem informações relevantes quanto aos mecanismos de fratura do polímero durante o período de exposição (Ogier *et al.*, 1995; Rabello e White, 1997a). Além disso, informações sobre a estrutura morfológica também podem ser obtidas através da microscopia ótica (MO) (Fechine, 1998).

Outros métodos de acompanhamento da fotodegradação incluem a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a difratometria de raios-X (DRX). Essas técnicas fornecem informações sobre as variações estruturais ocorridas no polímero durante a exposição à luz UV. Através das análises por DSC pode-se obter dados importantes como a temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g), tempo de indução de reações de oxidação (OIT) e o grau de cristalinidade (Machado e Matos, 2004). As análises por DRX fornecem dados sobre o grau de cristalinidade e a orientação molecular (Rabello e White, 1997a).

2.4 Aditivos fotoestabilizantes

Os materiais poliméricos apresentam uma ampla gama de aplicações e, dependendo do tipo de aplicação, podem estar expostos a fatores que podem alterar suas propriedades, prejudicando a função a que se destinam. Assim, torna-se indispensável o uso de aditivos estabilizantes para retardar por certo tempo o processo de degradação. Estes aditivos poderão atuar desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo a sua propagação. De um modo geral, os aditivos mais eficientes são aqueles que podem se auto-regenerar em um ciclo catalítico (Paoli, 2009).

Nesse sentido, para tornar os polímeros resistentes a exposições prolongadas à radiação UV é necessário usar aditivos fotoestabilizantes. Estes aditivos são divididos em quatro categorias, segundo o seu modo de ação, sendo estas: os absorvedores de UV, filtros, supressores de estados excitados e aminas estericamente impedidas (HALS) (Rabello e Paoli, 2013). Dentre estes, os absorvedores de UV e os HALS têm sido extensivamente estudados (Gijsman e

Dozeman, 1996; Gugumus, 2002; Jia *et al.*, 2007; Cristofoli *et al.*, 2012; López-Vilanova *et al.*, 2013; Chinelatto *et al.*, 2015; Lombardo *et al.*, 2015).

2.4.1 Absorvedores de UV

Os absorvedores de UV atuam absorvendo a radiação UV e dissipando-a em forma de energia térmica, através de reações químicas a partir do estado excitado, não permitindo que o polímero ou suas impurezas o façam. Estes aditivos fotoestabilizantes atuam na fase inicial do processo de fotodegradação, prevenindo a formação de radicais livres (Wiles e Scott, 2006; Paoli, 2009). A molécula base para a maioria dos absorvedores de UV é a 2-hidroxibenzofenona, cujo mecanismo de atuação é mostrado na Figura 2. A absorção de luz por esta molécula leva a formação de um estado excitado tripleto localizado na carbonila. No estado excitado ocorre a formação do *enol*, que é menos estável termodinamicamente que a forma cetona, ocorrendo a sua regeneração para o estado eletrônico fundamental. O substituinte R na posição *meta*, em relação a hidroxila, tem a função de controlar o coeficiente de difusão da molécula na matriz polimérica (Rabello e Paoli, 2013).

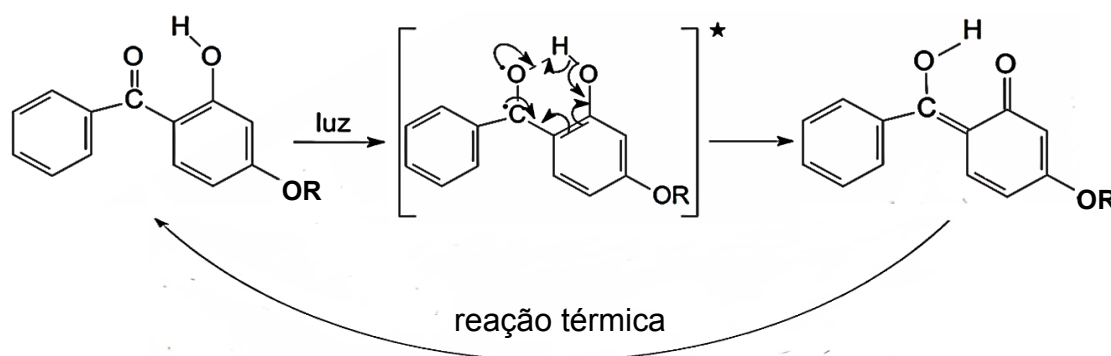


Figura 2 – Mecanismo de absorção de luz da molécula de hidroxibenzofenona. As setas representam a movimentação dos elétrons no estado excitado para formar o enol (Rabello e Paoli, 2013).

Outra molécula que atua como absorvedor de UV é a hidroxifenilbenzotriazol, cujo mecanismo de absorção de luz UV é semelhante à hidroxibenzofenona, com a formação de um estado excitado e o decaimento por uma reação térmica. Nesse caso, ocorre a formação de formas mesoméricas que absorvem a luz para gerar um estado excitado, conforme mostrado na Figura 3. A espécie que se forma no estado excitado (indicação (a)) é a que decai para o estado fundamental por uma reação térmica que

não afeta o polímero (Paoli, 2009). Este fotoestabilizante existe no mercado com uma variedade de grupos substituintes R e R', o qual é comercializado com o nome de Tinuvin®.

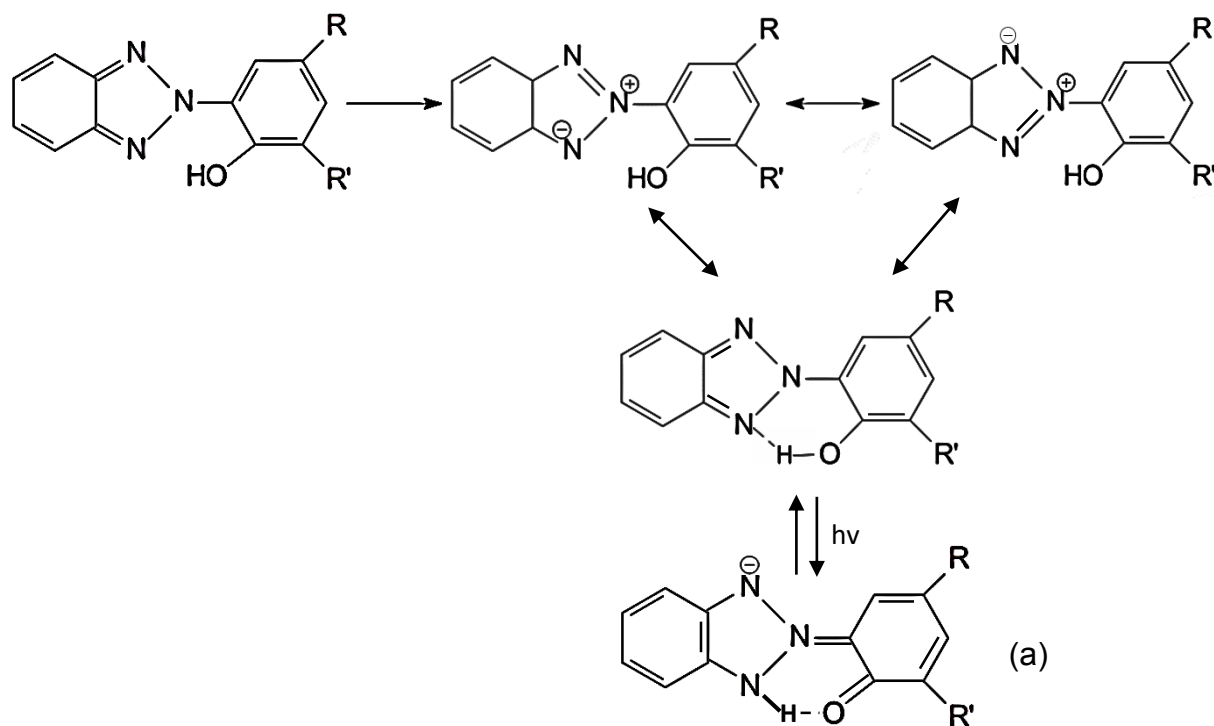
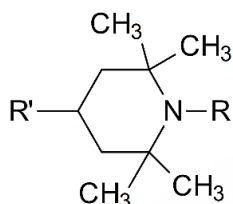


Figura 3 – Mecanismo de absorção de luz UV da molécula de hidroxifenilbenzotriazol (Paoli, 2009).

Cada polímero, de acordo com sua constituição química, apresenta maior ou menor sensibilidade a um determinado comprimento de onda. Assim, é importante ressaltar que a escolha do tipo de absorvedor de UV deve coincidir com a sensibilidade espectral do polímero, para absorver preferencialmente radiação na faixa mais prejudicial ao polímero (Rabello, 2000).

2.4.2 Aminas estericamente impedidas (HALS)

Dentre os aditivos fotoestabilizantes existentes, os HALS têm sido elevados a uma posição de destaque, uma vez que são altamente eficientes na estabilização de polímeros contra os efeitos da radiação UV. O impedimento estérico sobre a função amina é exercido pelos quatro grupos metila nos carbonos adjacentes a ela, como mostrado na Figura 4. Praticamente todos os HALS disponíveis no mercado de estabilizantes são moléculas de alta massa molar, possuindo baixo coeficiente de difusão na massa polimérica (Rabello e Paoli, 2013).



R = H, nC₄H₉, CH₃, CH₂-CH=CH₂

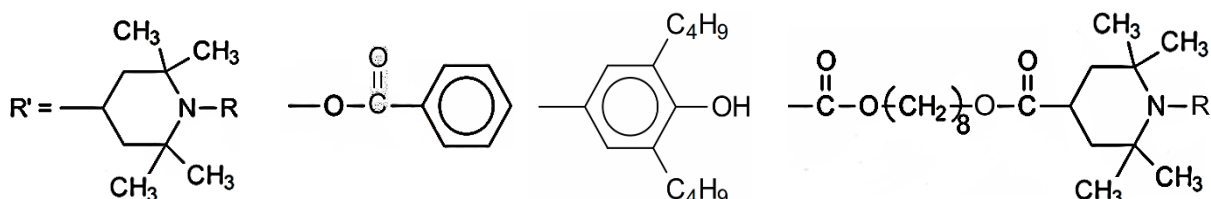


Figura 4 – Estrutura de alguns HALS mais usados industrialmente (Paoli, 2009).

Uma das propostas para o mecanismo de ação estabilizante dos HALS é mostrada na Figura 5. Este fotoestabilizante age por supressão de radicais livres, onde a espécie ativa (nitroxila) se forma pela ação da luz na presença de oxigênio e é regenerada pela reação do produto final com radicais peroxila (Kurumada *et al.*, 1985). Alguns produtos destas reações também atuam como antioxidantes primários, interrompendo o ciclo de propagação, introduzindo assim novas reações de terminação, o que aumenta bastante a eficiência deste tipo de estabilizante (Rabello, 2000). Segundo Rabello e Paoli (2013) é o impedimento estérico exercido pelos grupos metila que proporciona a estabilidade ao radical nitroxila (NO•). Todavia, ainda há muita controvérsia sobre o mecanismo de atuação destes fotoestabilizantes. Vale salientar que os HALS também agem como antioxidantes secundários, desativando os hidroperóxidos existentes, um dos principais iniciantes da oxidação.

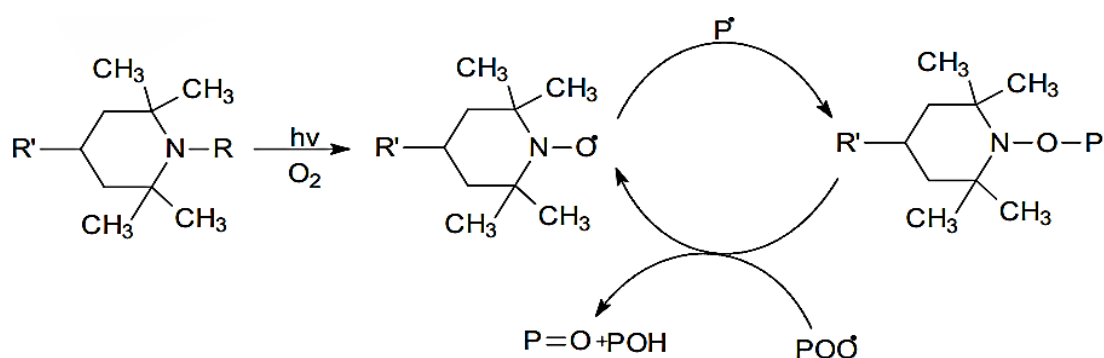


Figura 5 – Mecanismo sugerido para a ação estabilizante dos HALS (Kurumada *et al.*, 1985).

É possível a combinação de dois ou mais tipos de fotoestabilizantes a fim de se obter efeitos sinérgicos. A utilização em conjunto de um HALS e de um absorvedor de UV tem atraído bastante atenção de pesquisadores, devido ao melhoramento considerável da estabilização do polímero à radiação UV (Kurumada *et al.*, 1987; Becker *et al.*, 1988; Bigger e Delatycki, 1989; Decker *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2002; Basfar *et al.*, 2003; Cristofoli *et al.*, 2012). No entanto, nem sempre a combinação de HALS com absorvedor de UV tem um efeito positivo na fotoestabilização (Balint *et al.*, 1979; Allen *et al.*, 1981; Jia *et al.*, 2007). Neste caso, a concentração de estabilizantes na matriz polimérica é o fator determinante na fotoestabilidade do polímero. Concentrações altas podem levar a formação de produtos que também atuam como pró-degradantes. Assim, existe uma concentração limiar acima da qual o efeito é constante ou pode ser revertido (Paoli, 2009).

2.5 Estudos abordando a fotodegradação e fotoestabilização em PP

Tendo em vista a alta suscetibilidade do polipropileno à radiação UV, estudos sobre a sua fotodegradação e fotoestabilização têm sido desenvolvidos por vários grupos de pesquisas. Contudo, o número de publicações é ainda muito limitado, particularmente no que diz respeito ao PP contendo combinações de HALS e absorvedor de UV. A seguir, estão descritos os trabalhos reportados na literatura.

Kurumada *et al.* (1987) investigaram a relação entre a composição da mistura HALS/absorvedor de UV e a sua eficiência na fotoestabilização do polipropileno, polietileno de alta densidade (PEAD), acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e poliestireno (PS). O PP e o PEAD foram moldados por injeção na forma de placas com dimensões de 70 x 50 x 2 mm. O ABS foi moldado por injeção na forma de corpos de prova, enquanto que o PS foi moldado por compressão em placas de 1,5 mm de espessura. As amostras foram expostas à radiação UV em laboratório. Os resultados indicaram um elevado nível de sinergia nas resinas de PP, PEAD e ABS, e um efeito sinérgico moderado no PS. A máxima eficiência na estabilização foi observada quando a razão HALS/absorvedor de UV foi de 75:25 para o PP e PEAD; 90:10 para o ABS e 80:20 para o PS. Segundo os autores o sinergismo é proveniente de diferentes mecanismos de estabilização, sendo explicado pela excelente difusão do HALS a partir da massa polimérica, a qual é protegida pelo absorvedor de UV, em direção à camada superficial onde a fotooxidação acontece.

Qayyum e White (1993) avaliaram o efeito de estabilizantes no mecanismo de falha do PP envelhecido naturalmente. Corpos de prova moldados por injeção contendo negro de fumo e HALS, respectivamente, foram expostos ao ambiente natural por períodos de até 8 anos. Em poucas semanas, as amostras sem estabilizantes apresentaram um comportamento frágil, enquanto que os materiais estabilizados mantiveram significativa ductilidade por longos períodos de exposição. No primeiro ano, as amostras contendo HALS apresentaram uma baixa taxa de degradação em relação às amostras com negro de fumo, após esse período foram rapidamente degradadas. Em contrapartida, após dois anos de exposição, as amostras com negro de fumo mantiveram boa parte da ductilidade, não havendo após esse tempo, alterações significativas. Nas amostras não estabilizadas, a superfície exposta tornou-se tão frágil que fraturas, durante os ensaios de tração, nuclearam na região não exposta, provavelmente devido à transferência de tensão da superfície exposta para o interior.

Ogier *et al.* (1995) estudaram a influência da morfologia e do tratamento superficial na fotodegradação do PP. Corpos de prova moldados por injeção foram submetidos à tratamentosq de usinagem e polimento, com o intuito de se obter amostras com diferentes morfologias. Após a remoção da superfície, as regiões interiores dos corpos de prova foram expostas à luz UV por períodos de até 18 semanas. Os autores observaram trincas que seguiam as marcas de usinagem, resultando no enfraquecimento do material. Estas marcas provavelmente forneceram sítios preferenciais para a fotooxidação. Parte da ductilidade foi recuperada para os casos em que houve remoção das marcas de usinagem, através do polimento. A intensidade dos danos causados pelo aumento da fotooxidação levou a aumentos na cristalinidade. De acordo com os autores, os segmentos livres provenientes da cisão de cadeiais participam de uma cristalização secundária, provavelmente através do crescimento dos cristais pré-existentes.

Gijsman e Dozeman (1996) compararam a química de fotodegradação de filmes de PP e polietileno (PE) não estabilizado e estabilizado com HALS. Os ensaios de degradação foram realizados em filmes soprados de PE com espessura de 150 μm e em filmes prensados de PP com espessura comparável. Os filmes foram expostos à radiação UV em laboratório. O consumo de oxigênio pelos polímeros não estabilizados levou às mudanças esperadas nos espectros de FTIR bem como a fragilização dos filmes. Por outro lado, nas amostras estabilizadas poucas foram as

alterações, indicando que o oxigênio foi consumido no início da fotodegradação devido provavelmente à atuação do estabilizante.

Girois *et al.* (1996) estudaram o mecanismo de perda de massa na fotooxidação de filmes de PP sem estabilizantes. Os filmes com espessura de 110 ± 20 μm foram moldados por compressão e submetidos ao envelhecimento acelerado em laboratório por 1400 h. Observaram que passado o período de pseudo-indução as amostras apresentaram um aumento na massa molar, de forma sigmoide, atingindo um máximo e depois reduzindo abruptamente. A partir dos resultados de FTIR, os autores atribuíram o ganho de massa à incorporação de hidroperóxidos e grupos carbonila nas cadeias poliméricas, enquanto que a perda de massa pode advir de um processo de cadeia “backbiting” capaz de propagar ao longo da macromolécula.

Rabello e White (1997a) analisaram alguns aspectos da fotodegradação heterogênea do PP e compósitos de PP com talco. Amostras moldadas por compressão e por injeção foram expostas à radiação UV em laboratório por períodos de até 48 semanas. Os resultados mostraram que a fotodegradação no PP ocorreu preferencialmente nas superfícies moldadas, enquanto que em compósitos de PP com talco apenas a superfície exposta foi degradada. Foram observadas perdas acentuadas nas propriedades mecânicas das amostras, sendo este efeito mais significativo nos corpos de prova produzidos por compressão, por apresentarem esferulitos grandes e provavelmente maior segregação de cromóforos. Observaram ainda a formação de fissuras superficiais devido ao aumento na cristalinidade durante a exposição, e uma diminuição na T_m devido às reações de oxidação nas superfícies dos cristais. Mostrou-se neste estudo que o padrão de fissuramento superficial depende da técnica de processamento e que em amostras injetadas pode haver variação na concentração de fissuras, o que está relacionada com variações de orientação na superfície.

Rabello e White (1997c) estudaram o papel da estrutura física e da morfologia no comportamento fotodegradativo do PP. Amostras moldadas por injeção e compressão, utilizando diferentes condições de moldagem, foram expostas à radiação UV em laboratório por períodos de até 48 semanas. Os autores reportaram que a cristalinidade fracionada é o principal parâmetro estrutural que afeta a taxa de degradação do PP. As propriedades mecânicas mostraram-se dependentes não apenas da degradação química mas também da estrutura física do polímero, especialmente o tamanho de esferulito. Uma recuperação parcial das propriedades

têenseis foi observada após 6 – 9 semanas de exposição. As análises das superfícies de fratura mostraram que a melhoria nas propriedades têenseis foi devido ao aparecimento de uma banda dúctil entre a camada degradada e o interior, indicando que as fissuras superficiais ficaram retidas ao atingir a porção dúctil no interior no material. Fissuras superficiais foram formadas espontaneamente após 9 semanas de exposição, sendo o padrão de concentração dessas fissuras dependente do tipo e das condições de processamento. Nas amostras moldadas por injeção, as fissuras superficiais apresentaram-se na forma de arcos circulares, as quais irradiaram a partir do ponto de injeção, sendo correlacionadas com as linhas de fluxo geradas durante o preenchimento do molde.

Turton e White (2001) avaliaram o efeito do estabilizador e pigmento na profundidade dos perfis de fotodegradação do PP. Corpos de prova moldados por injeção contendo HALS, dióxido de titânio (TiO_2) e HALS/ TiO_2 , respectivamente, foram expostos à radiação UV em laboratório. Os resultados mostraram que o nível de degradação na superfície das amostras estabilizadas foi muito menor em relação às amostras sem estabilizantes, enquanto que no interior a degradação foi muito maior. Tal comportamento foi atribuído ao consumo reduzido de oxigênio na superfície das amostras estabilizadas, fazendo com que mais oxigênio difunda para o interior. A adição do pigmento TiO_2 provocou uma forte redução na degradação devido ao bloqueio da radiação UV, resultando em uma degradação praticamente restrita à superfície.

Fechine *et al.* (2006) avaliaram a fotodegradação do PP e do polietileno de baixa densidade (PEBD) através de exposição natural e artificial assim como possíveis correlações entre as exposições, observaram também o grau multiplicador da exposição artificial em relação à natural. As amostras foram moldadas por compressão em forma de chapas planas com dimensões 14 cm x 14 cm x 0,45 mm. Independente do tipo de exposição, os resultados revelaram uma redução drástica nas propriedades mecânicas do PP, fato atribuído às reações oxidativas que levaram à cisão de moléculas atadoras, juntamente com a formação de fissuras superficiais. No caso do PEBD, durante a exposição natural, nenhuma modificação sistemática nos valores de resistência à tração foi observada. Por outro lado, nas amostras expostas artificialmente ocorreu inicialmente uma pequena diminuição, e em seguida algumas oscilações sem tendência definitiva. Este comportamento pode estar relacionado com as reações de cisão e reticulação que ocorrem simultaneamente durante o processo

fotodegradativo do PEBD. Em ambos os polímeros a taxa de reação fotodegradativa foi acelerada nas exposições em laboratório, com a ocorrência das transformações físicas e químicas em tempos menores. A determinação do fator de aceleração da degradação em laboratório em relação à degradação ambiental mostrou que este parâmetro varia consideravelmente conforme o tipo de polímero e o critério utilizado na sua determinação. A existência de um fator de aceleração universal, válido para todos os polímeros, não foi observada no presente estudo.

White *et al.* (2006) investigaram o efeito do estabilizador e pigmento na fotodegradação do PP em termos de cisão macromolecular e medições de reticulação. A profundidade dos perfis de fotodegradação foi analisada através da distribuição de massa molar. Foram preparados corpos de prova moldados por injeção contendo HALS/estabilizador fenólico, pigmento TiO₂ e pigmento/HALS/estabilizador fenólico, respectivamente. Os autores concluíram que o pigmento foi mais eficaz na proteção contra a fotodegradação quando comparado com o conjunto HALS/estabilizador fenólico. Pouca melhoria foi observada com a adição do pigmento ao conjunto estabilizante. A inibição do processo de degradação causada pela presença do pigmento ou estabilizador foi bastante significativa. A quantidade relativa de cisão e reticulação variou de acordo com os aditivos presentes e com a profundidade da superfície exposta. Taxas de reação oxidativa elevadas favoreceram a cisão e taxas menores levaram a um maior concentração de reticulação.

2.6 Técnica de Emissão Acústica

Em suas diversas aplicações, os materiais poliméricos podem estar submetidos a esforços e ambientes agressivos, que ao longo do tempo podem desencadear falha prematura. Assim, o uso de técnicas que permitam a detecção e localização do crescimento do dano é um fator determinante na prevenção de falhas. A técnica de emissão acústica tem se mostrado uma alternativa bastante atraente, uma vez que permite a monitoração em tempo real do desenvolvimento de descontinuidades sob a ação de tensão (Soares, 2001).

A emissão acústica (EA) constitui uma técnica de ensaios não destrutivos, que tem como objetivos detectar, avaliar e interpretar descontinuidades no material quando submetido ao carregamento (Tiboni, 2011). No entanto, a EA só fornece indicações de descontinuidades ativas, ou seja, aquelas que liberem energia de

deformação quando o material é tensionado. Eventos que podem ser detectados durante o ensaio de emissão acústica incluem a nucleação e crescimento de trincas, bandas de deslizamento, fratura e decoesão de inclusões, deslocamento de discordâncias, transformações de fases, entre outros (Magalhães, 1999).

É sabido que quando o material é submetido a uma solicitação e um valor de tensão crítica é excedido, este falha localmente. As pequenas alterações que ocorrem quando o material inicia os processos de fratura gera, em maior ou menor grau, uma quantidade de ondas elásticas transiente, de natureza mecânica, as quais se propagam concentricamente em volta do local de origem, se propagando através do material até atingirem a superfície, como mostrado na Figura 6. Estas ondas são originadas pela liberação de energia que está associada a deformação armazenada. A energia liberada pode ser detectada por meio de sensores adequados, que tornam possível converter os movimentos da superfície do material em sinais elétricos (Ramirez-Jimenez *et al.*, 2004).

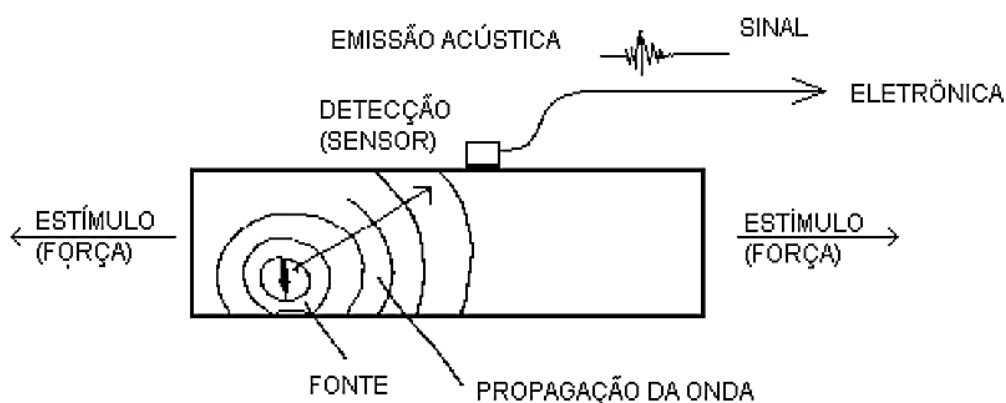


Figura 6 – Princípio de detecção de falhas por emissão acústica (Soares, 2001).

Como mencionado anteriormente, o ensaio de EA fundamenta-se na detecção de sinais sonoros resultantes de ondas elásticas transiente geradas pela rápida liberação de energia no interior de um material, durante um processo dinâmico de deformação. Nesse sentido, para compreender melhor o princípio da EA é preciso entender a formação das ondas elásticas. Os átomos nos materiais sólidos estão vibrando constantemente em frequências muito altas e com amplitudes relativamente pequenas. Em vez de serem independentes umas das outras, as vibrações estão acopladas entre si pelas ligações interatômicas e estão coordenadas de tal modo que são produzidas ondas reticulares que se propagam a velocidade do som dentro do

material. Estas ondas podem ser consideradas elásticas ou simplesmente ondas sonoras (Callister Jr. e Rethwisch, 2012). Desta forma, se uma força externa for aplicada, os átomos serão deslocados de suas posições de equilíbrio provocando o deslocamento dos átomos adjacentes, propagando assim uma onda elástica. Estas ondas podem ser classificadas em quatro tipos: longitudinais (ou de compressão), transversais (ou de cisalhamento), superficiais (ou de Rayleigh) e ondas de Lamb (Tiboni, 2011). Vale salientar que nos materiais comumente usados em engenharia as ondas elásticas propagam sob a forma longitudinal e transversal (Soares, 2001). Segundo Magalhães (1999) estas ondas têm uma configuração esférica e propagam-se através do material até atingirem a sua superfície, onde se convertem em ondas superficiais (de Rayleigh ou de Lamb), que podem ser detectadas por sensores apropriados.

As ondas longitudinais se propagam no material produzindo uma série de regiões de compressão e rarefação, cuja as moléculas que compõem o material oscilam na mesma direção de propagação da onda, fazendo com que as ondas longitudinais apresentem as maiores velocidades de propagação. Por outro lado, nas ondas transversais as partículas do material oscilam na direção perpendicular à direção de propagação da onda (Silva Jr. e Marquers, 2006), como ilustrado na Figura 7. As ondas de Rayleigh são ondas transversais que tangenciam a superfície do material. A velocidade desse tipo de onda é aproximadamente 90% da velocidade de uma onda transversal. As ondas de Lamb são ondas que percorrem chapas muito finas de material e as condições de propagação deste tipo de onda dependem de características do material como densidade, propriedades elásticas e espessura (Andreucci, 2006).

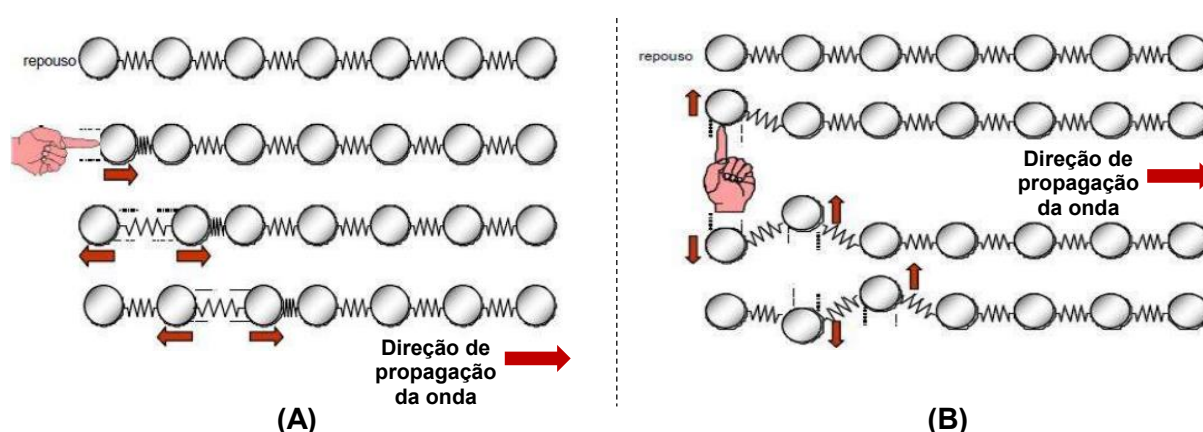


Figura 7 – Mecanismo de propagação das ondas longitudinais (A) e transversais (B) (Andreucci, 2006).

Nos ensaios de EA os sensores comumente usados são do tipo piezoelétrico (Ozevin *et al.*, 2006), onde a polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido pela aplicação de forças externas (Callister Jr. e Rethwisch, 2012). Segundo Cheeke (2002) a propagação de uma onda sonora na superfície do material gera uma diferença de potencial nos sensores piezoelétricos, que convertem as ondas elásticas em um sinal elétrico. Todavia, este sinal tem uma fraca amplitude, necessitando de grandes amplificações para evitar que seja atenuado ao longo do cabo de transmissão. Essa amplificação é feita em duas etapas, no pré-amplificador e no amplificador. O pré-amplificador amplifica o sinal de forma a evitar perturbações ambientais e permitir o seu transporte a longas distâncias. Por outro lado, o amplificador tem a função de elevar o sinal a um nível suficiente para ser tratado (Magalhães, 1999).

Após ser detectado pelo sensor e amplificado, o sinal é direcionado à placa de aquisição de sinais de EA onde é novamente amplificado e filtrado. Isso é realizado por circuitos comparadores que geram uma saída digital cada vez que o sinal de EA excede uma tensão selecionada, definida como limiar de referência (*threshold*). Após ser digitalizado, o sinal passa por um circuito onde são formados os sinais de EA (denominados *hits*) e extraídos os parâmetros (Tiboni, 2011). Os *hits* são atividades acústicas individuais produzidas por mudanças locais no material inspecionado (Soares, 2001). Quando os sinais de EA gerados por uma fonte são detectados por mais de um sensor, estes podem ser localizados na superfície examinada e, assim tem-se a identificação de um evento de emissão acústica, um dos principais parâmetros do ensaio.

Outros parâmetros extraídos de um sinal de EA são: (i) amplitude, que corresponde ao maior pico de tensão atingido pelo sinal de EA e está relacionado à magnitude da fonte do evento; (ii) contagem, ou seja, o número de vezes que o sinal cruza o limiar de referência; (iii) duração, que corresponde ao intervalo de tempo entre a primeira e última vez que o sinal ultrapassa o limiar, e (iv) energia de EA, que é a área medida abaixo da envoltória do sinal retificado (Tiboni, 2011), representada pela área azul da Figura 8.



Figura 8 – Parâmetros característicos de um sinal transiente de EA (Tiboni, 2011).

É importante ressaltar que na montagem de um sensor de EA é essencial um bom contato entre a face do sensor e a superfície da estrutura a ser examinada para minimizar perdas de sinal na interface da estrutura para o sensor de emissão acústica, visto que normalmente existe uma fina camada de ar entre as duas superfícies devido à rugosidade dos componentes analisados. Neste caso, o uso de um agente acoplante é crucial para a qualidade do acoplamento entre o sensor e a amostra, uma vez que produz uma melhora na transmissão das ondas acústicas (Theobald *et al.*, 2005). Normalmente são usadas graxas com base em silicone, óleo ou cola. Vale salientar que o agente acoplante não deve reagir com a amostra e deve ser adequado para a temperatura do ensaio, já que alguns se tornam frágeis a temperaturas relativamente baixas, podendo desenvolver trincas, caso o sensor se mova, gerando um falso sinal de EA (Magalhães, 1999).

2.7 Estudos abordando o uso da técnica de emissão acústica na investigação da falha em polímeros

Em seguida, estão descritos os trabalhos reportados na literatura usando a técnica de emissão acústica na análise de falha de polímeros. Vale salientar que são poquíssimos os trabalhos científicos nesse tema.

Grabec e Peterlin (1976) investigaram por meio de emissão acústica o desenvolvimento de fissuras em poliviniltolueno durante os ensaios de tração e flexão. Observaram que as fissuras começaram quando um certo valor de deformação foi atingido e depois cresceram rapidamente à medida em que a tensão aumentou, o que

acarretou em aumentos na intensidade das atividades acústicas. A intensidade da emissão foi maior quanto mais frágil o polímero. Os autores reportaram que a EA pode ser aplicada com sucesso como um método complementar para a investigação das propriedades de falha mecânica de polímeros.

Hollmann e Hahn (1989) estudaram o comportamento sob tração de resinas epóxis de diferentes ductilidades através da técnica de emissão acústica. Os ensaios de EA foram realizados durante os testes de tração sob diferentes taxas de carregamento. As atividades acústicas detectadas foram relacionadas com a nucleação e o crescimento de microfissuras. Os eventos ocorreram antes do limite de escoamento e durante o processo de fratura frágil. A ocorrência de eventos em diferentes taxas de carregamento foi fortemente influenciada pelo comportamento no escoamento e pela tenacidade à fratura.

Gomes *et al.* (2014) avaliaram por meio da técnica de emissão acústica a influência de dois agentes químicos (tolueno e uma solução aquosa de Igepal®) na estrutura semicristalina do PEAD. As amostras foram completamente imersas nas soluções de tolueno e Igepal por períodos de 1, 6, 24 e 72 horas. Em seguida, foram caracterizadas por difratometria de raios X e ensaios de tração, sendo essas técnicas correlacionadas com os sinais e parâmetros gerados pela EA. Dependendo do fluido de contato e do tempo de imersão foram observadas alterações significativas nos sinais de EA emitidos durante a falha. Os sinais de alta frequência, acima de 400 kHz, foram relacionados aos danos nas lamelas cristalinas, enquanto que os sinais de baixa frequência, abaixo de 150 kHz, foram indicativos de fissuração entre as lamelas. Um único sinal em torno de 210 kHz surgiu com a penetração do fluido, sendo relacionado com o desemaranhamento das cadeias na região amorfa e/ou do rompimento das cadeias dentro das lamelas cristalinas. Os autores concluíram que a emissão acústica é uma técnica promissora para o entendimento de mudanças estruturais em polímeros, sendo capaz de acompanhar a penetração de fluidos em polietileno, levando ao reconhecimento da ruptura precoce.

Casiez *et al.* (2014) investigaram através da técnica de emissão acústica o início da plasticidade e dos danos em amostras de PE de diferentes cristalinidades durante os ensaios de tração. Uma atividade acústica fraca foi registrada durante os testes, e a localização dos eventos de EA nem sempre foi possível. Os sinais de EA detectados antes do escoamento mostraram o início da plasticidade. A maioria dos sinais registrados durante os testes foram originados da deformação plástica assim

como dos danos causados no material. O número e a energia dos sinais de EA aumentaram com a taxa de deformação. Além disso, as atividades acústicas e os eventos aumentaram fortemente com a cristalinidade. As microcavidades formadas antes do escoamento nas amostras de PE com elevada cristalinidade, provavelmente iniciaram a liberação de energia acústica. As amostras de PE que não apresentaram microcavidades exibiram uma atividade acústica fraca. Neste caso, o cisalhamento dos cristalitos e/ou a fragmentação das lamelas cristalinas podem ser uma fonte de liberação de energias acústicas.

Teófilo e Rabello (2015) utilizaram a técnica de emissão acústica na análise de falhas no poli(tereftalato de etileno) (PET) por stress cracking. A análise de falha do PET foi conduzida sob condições de tração e de relaxação de tensão. Os ensaios foram realizados na presença e na ausência de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). A técnica de emissão acústica mostrou ser muito útil na monitoração das mudanças ocorridas no material durante os experimentos, sendo possível detectar fenômenos como bandas de cisalhamento, formação e localização de trincas e avaliar os danos causados ao polímero em diferentes condições experimentais. Na ausência da solução de NaOH, os sinais de emissão acústica mais significativos ocorreram durante a formação das bandas de cisalhamento e do empescoçamento. Quando as amostras foram testadas com NaOH, os sinais de EA foram relacionados à nucleação e propagação de trincas. As maiores energias e intensidades dos sinais foram observadas durante a falha catastrófica. Os autores reportaram que o uso da técnica de emissão acústica (EA) mostrou ser muito eficiente na análise da falha por stress cracking.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foi usado o polipropileno H301, com índice de fluidez de 10 g/10 min, produzido pela Braskem na forma de *pellets*. Conforme o fabricante, este polímero é adequado para a produção de artigos nos segmentos de utilidades domésticas, tampas com lacre ou *flip-top* e tampas injetadas para uso geral. As informações técnicas deste material constam no Anexo A.

Como aditivos fotoestabilizantes foram usados o absorvedor de UV, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, com o nome comercial de Tinuvin® 326, sob a forma de pó, e o HALS, 1,6 hexanodiamina, polímero de N,N'-bis(2,2,6,6 tetrametil-4-piperidinil) com 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, produtos de reação de N-butil-1-butanamina e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina, com o nome comercial de Chimassorb® 2020, sob a forma de microgrânulos, ambos fornecidos pela BASF. As estruturas químicas dos referidos aditivos estão apresentadas na Figura 9, e nos Anexos B e C podem ser visualizadas as informações técnicas destes materiais. A graxa de silicone MARFAK MP2, fornecida pela Texaco, foi usada como agente de acoplamento entre os corpos de prova e os sensores de emissão acústica.

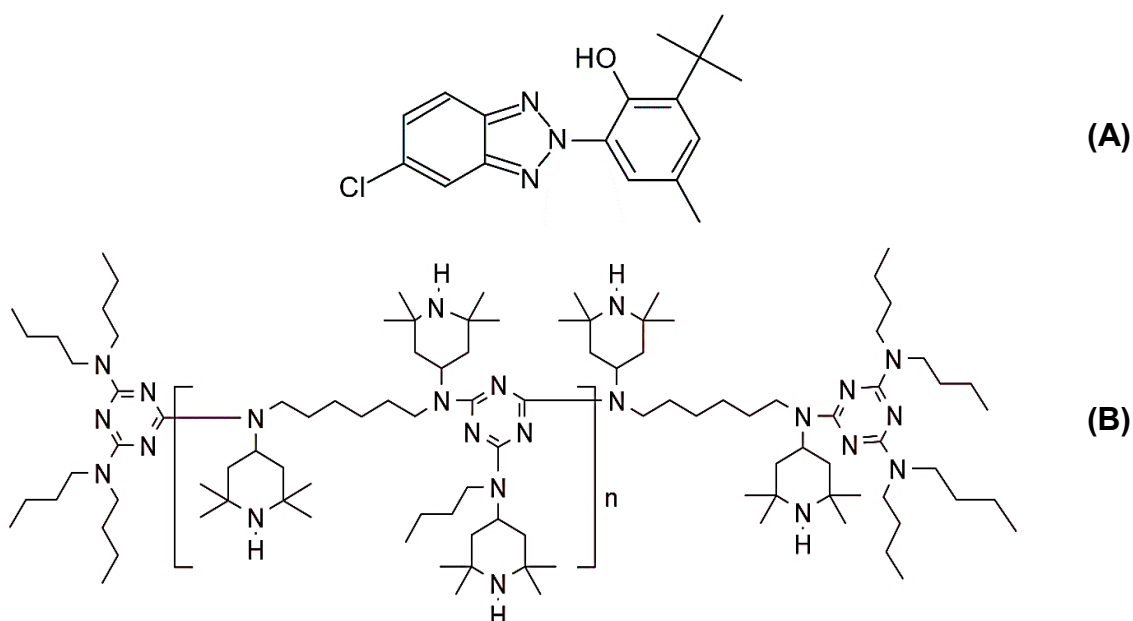


Figura 9 – Estrutura química dos aditivos fotoestabilizantes: Tinuvin® 326 (A) e Chimassorb® 2020 (B).

3.2 Metodologia

3.2.1 Mistura e preparação dos corpos de prova

Inicialmente foram preparados concentrados (*masterbatches*) contendo 5 % em massa de absorvedor de UV, HALS e HALS/absorvedor de UV, respectivamente, utilizando o PP como veículo, em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake PolyLab QC da Thermo Scientific, operando com rotores do tipo roller a 180 °C e 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados foram triturados em moinho de facas e misturados a frio ao PP, em quantidades necessárias para obtenção do teor nominal de 0,5, 0,5 e 0,25/0,25 % em massa de absorvedor de UV, HALS e HALS/absorvedor de UV, respectivamente. As misturas foram moldadas por injeção em Injetora FLUIDMEC, modelo H30-40 na forma de corpos de prova de tração tipo I (ASTM D638-14), utilizando as seguintes condições de processamento: temperatura de 200 °C nas duas zonas de aquecimento; tempo de injeção de 4 s; tempo de resfriamento de 25 s e temperatura do molde de 20 °C. Os corpos de prova de PP contendo os diferentes *masters* foram codificados como PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor. É importante ressaltar que o resíduo do ponto de injeção permitiu a identificação das superfícies frontal e oposta do corpo de prova, detalhe importante nos procedimentos de exposição e caracterização, conforme descrição a seguir.

3.2.2 Exposição dos corpos de prova à radiação UV

A exposição à radiação UV foi realizada em laboratório utilizando-se lâmpadas fluorescentes R-UVA TL produzidas pela PHILIPS. Para a exposição foi confeccionado um dispositivo de exposição com quatro lâmpadas UV, conforme a Figura 10. Os corpos de prova foram posicionados com a superfície contendo o ponto de injeção oposta à fonte de UV (Figura 11). Esta padronização foi adotada devido às variações estruturais do PP nas duas superfícies, resultante de efeitos de pressão e de fluxo durante o preenchimento do molde (Schurz *et al.*, 1993). Segundo Rabello e White (1997a) esta variação estrutural pode resultar em diferentes características de fotodegradação em ambas as superfícies.

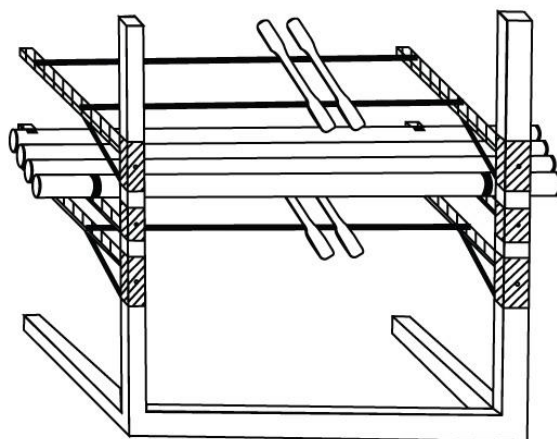


Figura 10 – Esquema do dispositivo utilizado para exposição à radiação ultravioleta em laboratório, com capacidade para aproximadamente 84 corpos de prova (Adaptado de Rabello e White, 1997a).

Devido à existência da variação estrutural ao longo do comprimento de amostras injetadas, os corpos de prova foram divididos em seções para efeito de caracterização, como mostrado na Figura 11. As amostras foram expostas por períodos de 0, 4, 6, 10, 15, 20, 30 e 35 semanas. A intensidade da radiação UV atingindo a superfície de exposição foi mantida em $0,15 \text{ mW/cm}^2$ e medida duas vezes por semana com um espectroradiômetro UV Light Meter, modelo YK-34UV, fornecido pela Lutron.

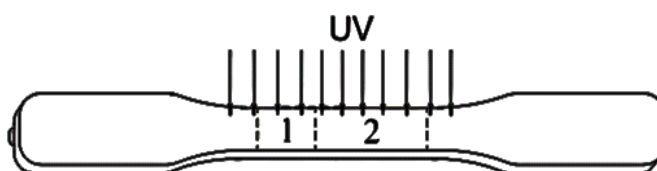


Figura 11 – Esquematização da posição do corpo de prova em relação à luz UV, onde a seção 1 foi utilizada para experimentos de FTIR, enquanto que a seção 2 para a microscopia ótica e difratometria de raios X (Rabello e White, 1997a).

3.2.3 Caracterização

3.2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho do PP puro e do PP com aditivos fotoestabilizantes, expostos e não-expostos à luz UV foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR,

com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução máxima de 4 cm^{-1} . As amostras foram caracterizadas diretamente por reflexão, sem nenhum tipo de preparação. A determinação do índice de carbonila foi feita através da razão entre as áreas sob o pico de grupos carbonila (situado na faixa de 1800 – 1600 cm^{-1}) e um pico de referência para o PP (situado em 2720 cm^{-1}). O pico de referência foi escolhido seguindo-se outros estudos da literatura (Peter *et al.*, 1991; Livanova e Zaikov, 1992; Rabello e White, 1997a; Fachine, 1998) e está relacionado às vibrações angulares CH e axial do grupo CH_3 , insensíveis ao envelhecimento (Tobin, 1960; Cáceres e Canevarolo, 2009).

3.2.3.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os corpos de prova expostos e não expostos à radiação UV foram examinados em um intervalo de 2θ entre 7 e 35 ° com velocidade de varredura de 2 °/min. A partir dos difratogramas obtidos foi determinado o grau de cristalinidade (X_c), de acordo com o método desenvolvido por Weidinger e Hermans (1961), conforme mostrado na Equação 1 e no Anexo D.

$$X_c = \frac{1}{1 + 1,297 \left(\frac{A_{am}}{A_c} \right)} \quad (1)$$

Onde: A_{am} é a área sob o halo amorfo e A_c é a área total correspondente às frações cristalinas.

3.2.3.3 Microscopia Ótica (MO)

As superfícies moldadas dos corpos de prova (expostas e não expostas à luz UV) foram analisadas em transmissão utilizando um microscópio ótico HIROX com a lente MX-10C (OL – 350 II) e aumento de 700 x.

3.2.3.4 Ensaio de Tração

Os corpos de prova foram ensaiados mecanicamente sob tração segundo a norma ASTM D638-14 em uma máquina universal de ensaios da EMIC, modelo DL – 1000, com célula de carga de 20 kN e empregando uma taxa de deslocamento de 50 mm/min. É sabido que dependendo da temperatura em que é realizado o ensaio de tração, o polímero apresentará comportamento mecânico diferente. Assim, todos os ensaios foram realizados à 24 ± 2 °C, após condicionamento nesta temperatura por 24 horas. Os dados de tração reportados foram resultados médios de 5 medidas por composição.

3.2.3.5 Ensaio de Emissão Acústica

O ensaio de emissão acústica foi realizado durante os testes de tração por meio de um sistema PCI-2 de dois canais com sensores piezoelétricos WD, com faixa de frequência entre 100 e 1000 kHz. Os sensores foram posicionados nos corpos de prova com a presença de graxa de silicone, mantendo-se uma distância entre eles de 70 mm, como mostrado no Apêndice 1. Os sinais obtidos foram amplificados em 40 dB por pré-amplificadores Mistras 2/4/6 e enviados ao sistema de aquisição de dados do PC. A calibração dos sensores pelo método “quebra de grafite”, que consta do uso de uma barra de grafite 2H de diâmetro 0,3 mm que deve ser fraturada (quebrada) na superfície do material, com comprimento entre 2 e 3 mm, foi realizada para cada corpo de prova. Em geral, o valor aceitável para os sinais de calibração do sistema, indicando assim um bom acoplamento do sensor à estrutura, deve estar entre 90 e 100 dB de amplitude (ABNT NBR 15361:2015).

3.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

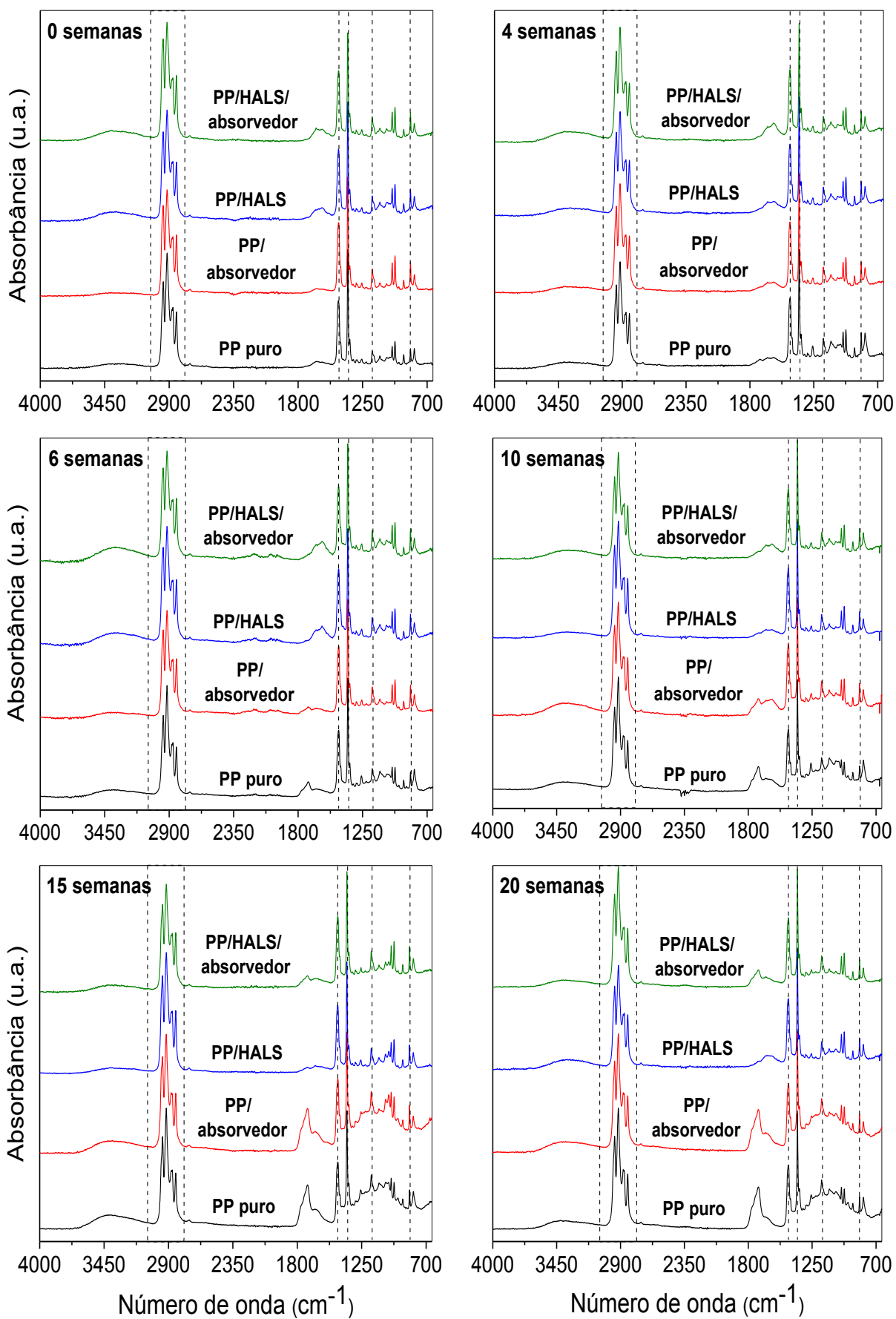
As superfícies de fratura dos corpos de prova usados no ensaio de tração foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura com elétrons secundários (MEV SE), modelo VEGA 3 da TESCAN, com ampliação de 25 x e voltagem de 30 kV. As amostras foram recobertas com uma película de ouro para evitar acúmulo de cargas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do nível de degradação do PP puro e PP fotoestabilizado

A técnica de espectroscopia no infravermelho tem-se mostrado um método poderoso para acompanhar as modificações na estrutura química do polímero ocorridas durante a exposição à luz UV, permitindo a monitoração semi-quantitativa do cálculo do nível de degradação ocorrido no polímero através do índice de carbonila (Girois *et al.*, 1996; Guerrica-Echevarria *et al.*, 1996). Os espectros no infravermelho dos materiais em estudo estão apresentados na Figura 12. Observa-se para todas as composições, independente do período de exposição, picos intensos na faixa de 3020 – 2763 cm^{-1} , atribuídos aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica do grupo CH_3 e deformação axial simétrica do grupo CH_2 . Os picos em torno de 1453 e 1377 cm^{-1} estão associados a deformação angular do grupo CH_3 . Em 1167 cm^{-1} observa-se vibrações de estiramento C-C, e o pico de baixa intensidade em 840 cm^{-1} corresponde à deformação angular do grupo C-H (Kerim *et al.*, 1985; Carvalho *et al.*, 2007). Nota-se que a posição e a forma destes picos praticamente não variam com o tempo de exposição.

Observa-se ainda nos espectros das amostras não expostas a presença de duas bandas discretas, de baixa intensidade, na região entre 3605 – 3104 cm^{-1} e em torno de 1640 cm^{-1} , associadas à presença de hidroperóxidos e insaturações, respectivamente, provavelmente oriundos da degradação térmica do PP nos equipamentos de mistura e processamento (Babetto e Canevarolo, 2000; Qin *et al.*, 2005; Pinheiro *et al.*, 2006; Cáceres e Canevarolo, 2009). Segundo alguns autores (Carlsson e Wiles, 1976; Girois *et al.*, 1996; Čunko *et al.*, 1999; Fehine *et al.*, 2006; Rabek, 2012) a presença destes grupos cromóforos no PP pode iniciar seu processo fotodegradativo, uma vez que a absorção da radiação UV por esses cromóforos inicia uma série de reações químicas fotooxidativas e, como subproduto dessas reações, tem-se a formação de grupos carbonila (C=O), principal grupo químico característico da degradação oxidativa do PP. Nos espectros de infravermelho esses grupos localizam-se na faixa entre 1800 e 1600 cm^{-1} (Rabello e White, 1997d; Tang *et al.*, 2005; Paoli, 2009).



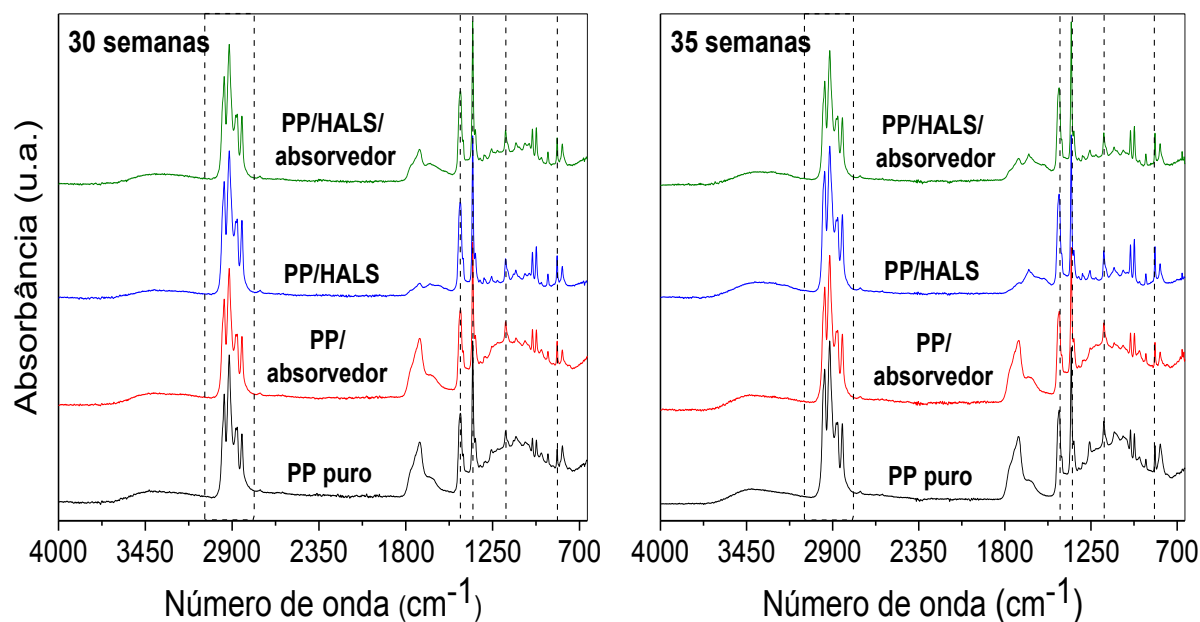


Figura 12 – Espectros no infravermelho do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.

Para uma melhor visualização da região referente aos grupos carbonila é apresentada uma ampliação dos espectros na região de $1900 - 1490 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 13). É possível ver nitidamente, a partir de 4 semanas de exposição, o surgimento de um discreto ombro de baixa intensidade no PP puro em 1713 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C=O do grupo carbonila (Khabbaz e Albertsson, 2001; Pandey *et al.*, 2003; Pinheiro *et al.*, 2006). Isto sugere que neste tempo de exposição, as reações oxidativas que levam a formação de grupos carbonila ainda são pouco expressivas no material. Comportamento semelhante também foi observado por (Tidjani, 1997; Fernando *et al.*, 2007). Por outro lado, verifica-se a ausência deste ombro nos espectros ampliados do PP fotoestabilizado, indicando que a presença de aditivos fotoestabilizantes retardam o processo de fotodegradação do PP (Vaillant *et al.*, 1997).

Com o aumento do tempo de exposição, observa-se um aumento significativo na intensidade da banda do grupo C=O, para o PP puro e PP/absorvedor quando comparado com a intensidade da referida banda no PP/HALS e PP/HALS/absorvedor. Isto indica que o aditivo HALS e a mistura HALS/absorvedor podem estar desativando ou consumindo os produtos reativos da degradação oxidativa do PP, reduzindo a sua taxa de degradação (Paoli, 2009).

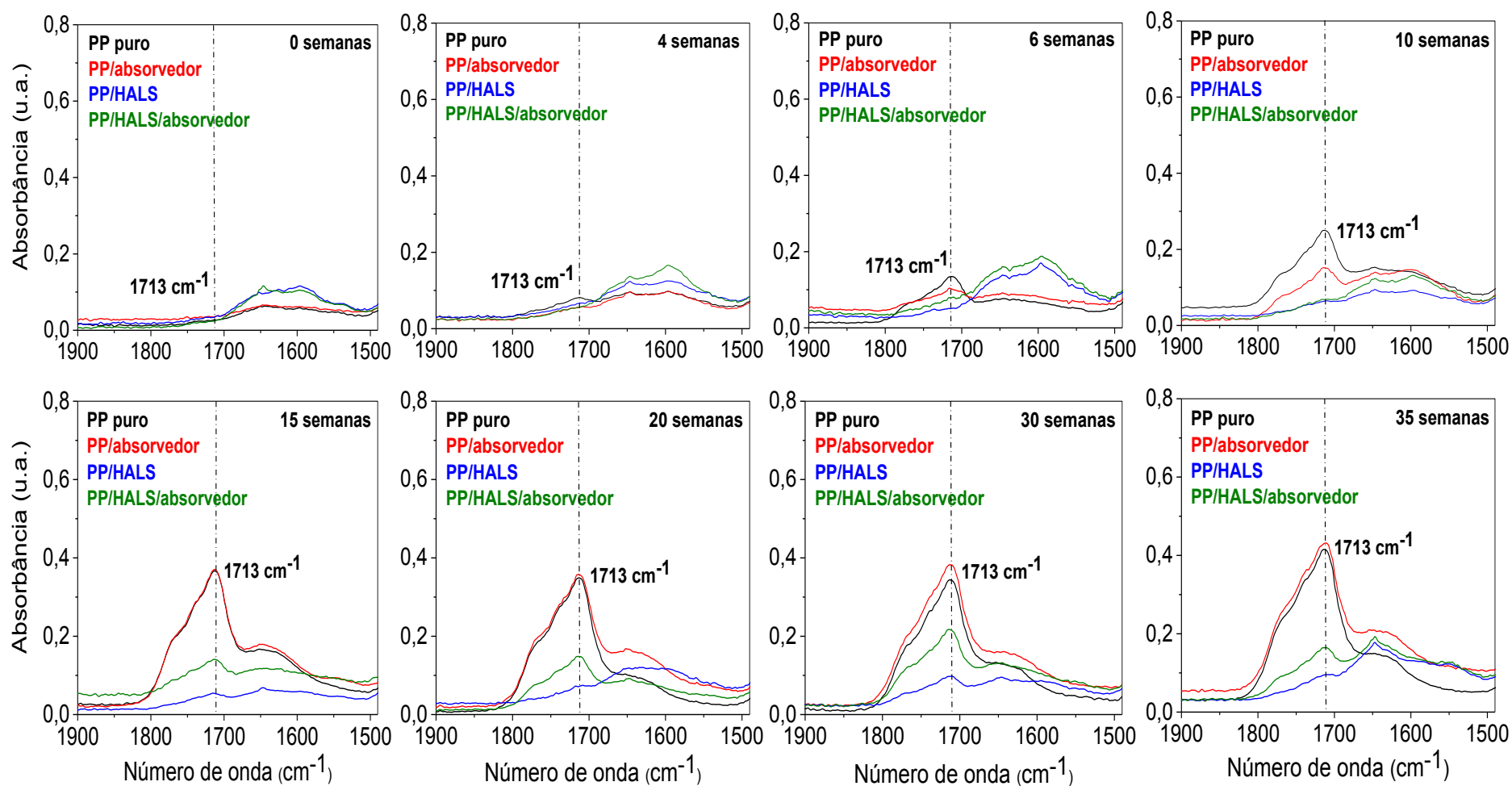


Figura 13 – Espectros ampliados na região de estiramento do grupo C=O do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.

Visando quantificar o nível de degradação do PP puro e PP fotoestabilizado, expostos por diferentes tempos de exposição determinou-se o índice de carbonila, como mostrado na Figura 14. Este índice foi calculado de acordo com o reportado no item 3.2.3.1. Observa-se que para um período de 4 semanas o PP puro apresenta um discreto aumento no IC, indicando uma baixa taxa de degradação. Após este período, nota-se um aumento progressivo da concentração de grupos carbonila com o tempo de exposição, conforme também observado por alguns autores (Allen *et al.*, 1994; Chinelatto e Agnelli, 1995; Rabello e White, 1997d; Fachine *et al.*, 2006; Cristofoli *et al.*, 2012). Contudo, após 20 semanas de exposição observa-se uma estabilização no índice de carbonila. De acordo com Rabello (1996), existem pelo menos duas razões para tal comportamento: 1) como a degradação do PP ocorre preferencialmente pela abstração do átomo de hidrogênio no carbono terciário, a disponibilidade destes locais diminui com o avanço da degradação, podendo chegar a um estado em que a taxa de degradação diminui e 2) alguns grupos carbonila formados durante a fotodegradação são decompostos pela radiação UV, reiniciando o mecanismo de reação oxidativa.

Observa-se ainda na Figura 14, um tempo de indução de 4 semanas para o PP/absorvedor e PP/HALS/absorvedor e, de 6 semanas para o PP/HALS. Isto indica que a presença de aditivos fotoestabilizantes no PP agem retardando o seu processo de fotodegradação (Pas *et al.*, 2007; Paoli, 2009), especialmente o aditivo HALS. De acordo com Feller (1995), o tempo de indução para a observação da degradação de polímeros está relacionado com diversos fatores, incluindo o consumo de aditivos estabilizantes, difusão de oxigênio para o produto, geração de hidroperóxidos e de outras espécies reativas.

À medida que o tempo de exposição aumenta para 10 semanas, observa-se que o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor exibem aumentos no IC, porém estes aumentos são menores em relação aos do PP puro, indicando menores taxas de degradação, especialmente para o PP/HALS. Isto significa que os aditivos fotoestabilizantes estão desativando os produtos reativos da degradação do PP ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo a sua propagação (Pas *et al.*, 2007; Paoli, 2009). Contudo, em um período de 15 – 20 semanas, tem-se um aumento significativo da concentração de grupos carbonila no PP/absorvedor, sendo esta concentração semelhante à apresentada pelo PP puro. Após este período, o IC é ligeiramente superior ao do polímero puro. Tais comportamentos podem ser indicativos do consumo de absorvedor de UV durante o tempo de exposição (nas

reações químicas de estabilização) bem como da sua perda física, por evaporação, devido à difusão para a superfície do polímero durante a exposição (Chiellini *et al.*, 2006; Dobashi e Ohkatsu, 2008). Segundo alguns autores (Gerlock *et al.*, 1995; Haider e Karlsson, 2001; Gugumus, 2002; Dobashi e Ohkatsu, 2008) o consumo e a perda de aditivos fotoestabilizantes resultam em uma taxa de degradação mais acelerada no polímero, uma vez que também podem estar relacionados com a degradação do fotoestabilizante em fragmentos menores e, a subsequente difusão e volatilização destes fragmentos, assim como reações entre os mesmos. Comportamento semelhante envolvendo o consumo de absorvedor de UV durante a exposição à radiação ultravioleta também é reportado na literatura (Pickett, 1987; Hoekstra *et al.*, 1995; Maria *et al.*, 2011). Por outro lado, verifica-se que no intervalo de 10 – 20 semanas não há variações significativas no IC do PP/HALS e PP/HALS/absorvedor. Isto indica que o HALS e a mistura HALS/absorvedor estão retardando por certo tempo o processo de degradação do PP, uma vez que após 20 semanas tem-se um aumento na concentração de grupos carbonila, especialmente para o PP/HALS/absorvedor. Todavia, após 30 semanas de exposição, observa-se uma queda na taxa de degradação, resultante da diminuição das espécies fotoativas e da formação de produtos estáveis, mostrando a eficiente atuação do HALS e da mistura HALS/absorvedor na fotoestabilização do PP.

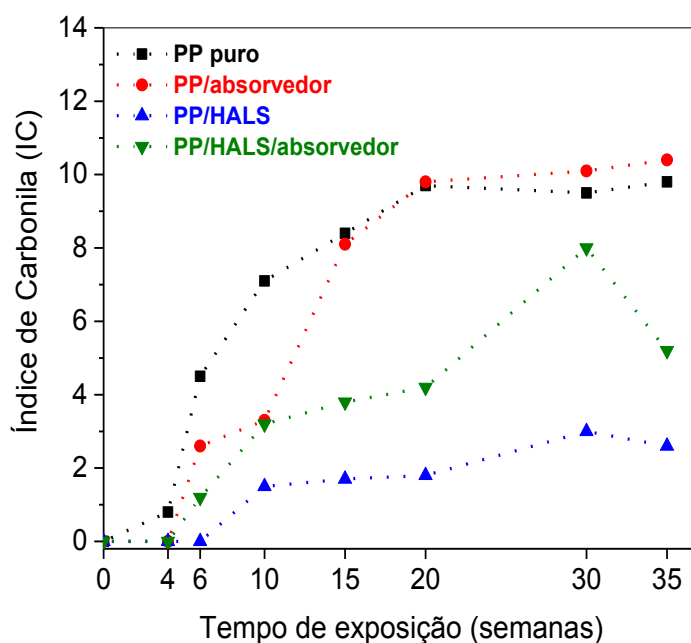


Figura 14 – Índice de carbonila em função do tempo de exposição para o PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor.

De uma forma geral, pode-se evidenciar que o PP/HALS e PP/HALS/absorvedor exibem menores taxas de degradação do que o PP/absorvedor, mostrando uma melhor eficiência do aditivo HALS e da combinação HALS/absorvedor na fotoestabilização do PP, em especial, o HALS. A alta eficiência deste aditivo pode ser atribuída a autoregeneração dos radicais nitroxilas (espécies que estão envolvidas no mecanismo de estabilização) bem como a supressão de radicais livres e desativação de hidroperóxidos e grupos carbonila formados durante o processo de fotodegradação (Kurumada *et al.*, 1987; Qayyum e White, 1987; Gijssman e Dozeman, 1996; Rabello, 2000; Peña *et al.*, 2001; Pas *et al.*, 2007; Paoli, 2009).

4.2 Efeito da radiação UV e de aditivos fotoestabilizantes na cristalinidade do PP

De acordo com a literatura (Carlsson e Wiles, 1976; Rabello e White, 1997e; Rabek, 2012; Scott, 2013) durante o processo de fotodegradação do PP as reações oxidativas na superfície do material levam à cisão de cadeias nas regiões amorfas, liberando pequenos segmentos moleculares. Estes segmentos por possuírem mobilidade suficiente podem se rearranjar em novas estruturas cristalinas, provavelmente sobre cristais pré-existentes. Como resultado tem-se um aumento no grau de cristalinidade do polímero durante a exposição. Tal fenômeno é chamado de *quemi-cristalização* e, devido à densificação, causa fissuramento superficial dos produtos expostos. Para avaliar esse efeito, medidas do grau de cristalinidade foram realizadas e os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Observa-se que para um tempo de exposição de até 4 semanas não há variação no grau de cristalinidade do PP puro, confirmando os resultados de FTIR. Com o aumento do tempo de exposição verifica-se que o grau de cristalinidade aumenta até atingir um valor constante no período de 10 – 15 semanas. Após esse tempo, observa-se uma redução gradual na cristalinidade. O aumento no grau de cristalinidade é atribuído ao fenômeno de *quemi-cristalização*, como resultado da cisão de cadeias. Por outro lado, a tendência da cristalinidade em assumir um valor constante assim como de sofrer redução em tempos mais longos de exposição deve-se à crescente presença de defeitos químicos (como grupos carbonila e hidroperóxidos) na cadeia polimérica que torna a cristalização mais difícil, uma vez

que estes grupos estão aleatoriamente distribuídos, dificultando a organização cristalina (Janimak *et al.*, 1992; Avella *et al.*, 1993; Rabello e White, 1997d).

Analisando o grau de cristalinidade do PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor não expostos à radiação UV, observa-se que a incorporação de diferentes aditivos fotoestabilizantes ao polímero PP não altera a sua cristalinidade, indicando a não atuação dos fotoestabilizantes como agente de nucleação heterogênea. Quando as composições são expostas à radiação UV por diferentes períodos verifica-se que após um tempo de indução a cristalinidade aumenta, sendo este aumento mais significativo para o PP/absorvedor, especialmente no período de 15 – 20 semanas. Esta observação está consistente com os resultados de FTIR, onde foi observado maiores taxas de degradação para o PP/absorvedor quando comparado com o PP/HALS e PP/HALS/absorvedor. Verifica-se ainda que, após 20 semanas, o PP/absorvedor exibe uma redução na cristalinidade seguida de uma estabilização. Isto deve-se à presença de um grande número de grupos carbonila e hidroperóxidos na cadeia do PP, que agem dificultando a organização cristalina, como reportado anteriormente. Nota-se também que o grau de cristalinidade do PP/HALS e PP/HALS/absorvedor atinge um valor constante, após 10 semanas. Contudo, um aumento na cristalinidade do PP/HALS/absorvedor é observado após 20 semanas de exposição, sofrendo redução após 30 semanas. Estas evidências são coerentes com o cálculo de IC.

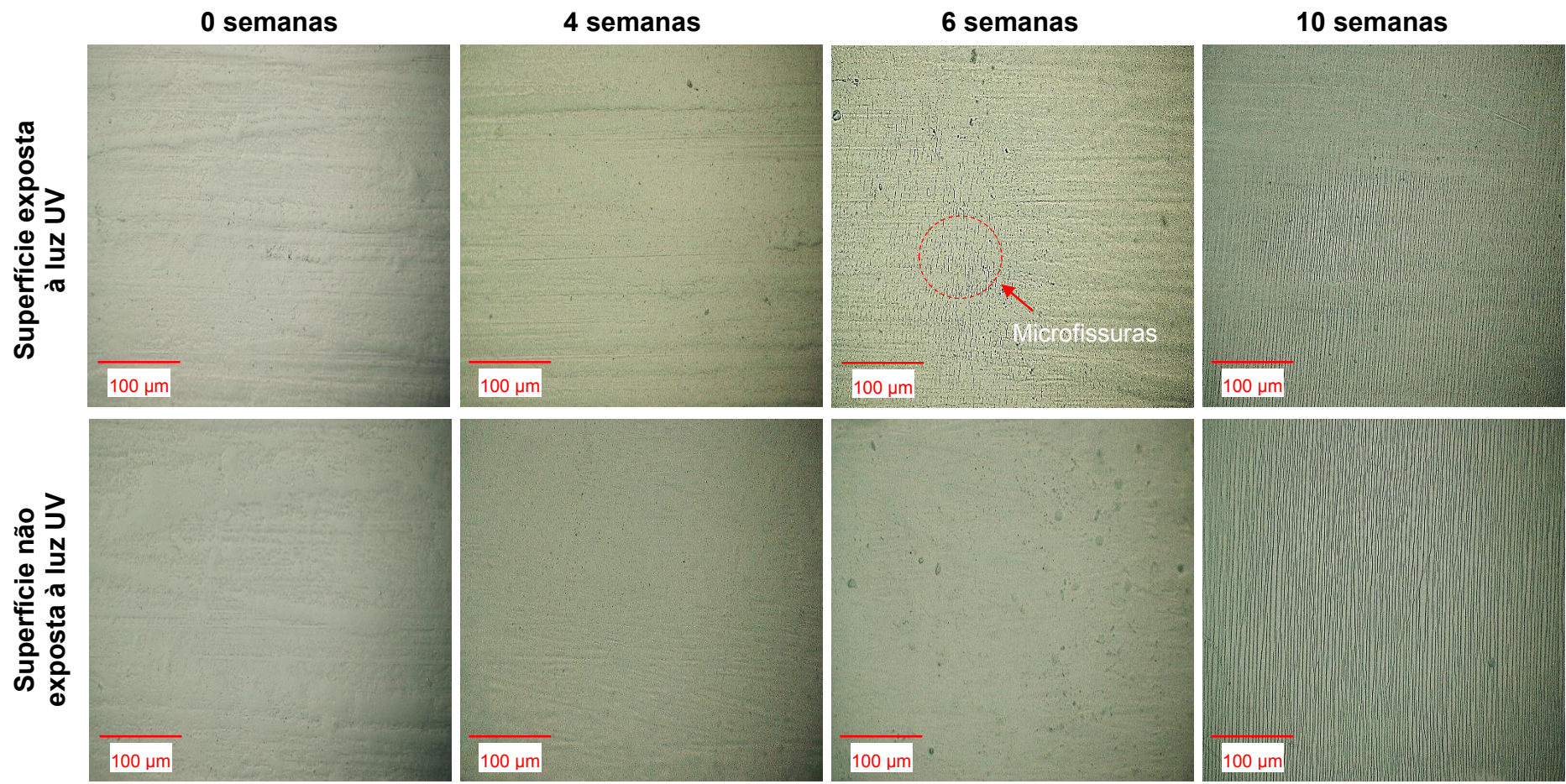
Tabela 1 – Variação do grau de cristalinidade com o tempo de exposição na superfície do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor.

Amostras	Grau de cristalinidade (%)							
	Tempos de exposição (semanas)							
	0	4	6	10	15	20	30	35
PP puro	52	52,3	54,3	56,3	56,5	55,6	54,8	53,6
PP/absorvedor	52,8	52,7	54,1	54,5	56	56,7	53,9	53,7
PP/HALS	52,6	52,8	52,7	53,6	53,4	53,7	53,7	53,2
PP/HALS/absorvedor	52,7	52,6	53,7	54,4	54,5	54,6	55,5	54,2

4.3 Fissuramento superficial do PP puro e PP fotoestabilizado

A microscopia ótica é uma importante técnica utilizada para avaliar as mudanças ocorridas na superfície dos materiais poliméricos, ocasionadas pela ação da radiação UV (Cho e Choi, 2001). Com esta técnica é possível observar a formação de fissuras superficiais, resultantes do fenômeno de *quemi-cristalização*. As micrografias das superfícies moldadas do PP puro, não expostas e expostas à luz UV por diferentes períodos de exposição estão apresentadas na Figura 15. Analisando as superfícies expostas, observa-se que para um período de 4 semanas de exposição não há a formação de fissuras superficiais no material. Após 6 semanas, nota-se uma discreta formação de microfissuras, distribuídas de forma não homogênea. Com o aumento do tempo de exposição, observa-se fissuras maiores e mais profundas, com padrões lineares e, distribuídas uniformemente por toda a superfície do material, além de muitas microfissuras. Verifica-se também o surgimento de fissuras longitudinais, após 15 semanas de exposição. Estas observações estão consistentes com os resultados de FTIR e DRX. Além de prejudicarem a aparência, as fissuras contribuem para a redução nas propriedades mecânicas, como será discutido posteriormente. É importante ressaltar que as fissuras ocorrem perpendicularmente à direção de injeção. Este comportamento pode ser atribuído à orientação molecular nas amostras durante o processamento, onde as linhas de fluxo geradas durante o preenchimento do molde favorecem na formação de fissuras (Rabello *et al.*, 2001; Kotek *et al.*, 2004).

Análises das superfícies não expostas (Figura 15) mostram a presença de fissuras essencialmente com as mesmas características das superfícies expostas. Isto pode ser indicativo de que a intensidade de luz atingindo a superfície não exposta é relativamente alta, equivalendo a cerca de 50% da intensidade original (Rabello e White, 1997d). Segundo a literatura (Schoolenberg e Vink, 1991; Ogier *et al.*, 1995; Gallo *et al.*, 1997) as fissuras formadas na superfície exposta possibilitam uma maior difusão de oxigênio e de transmissão de luz UV para o interior, estendendo a camada degradada para posições mais profundas no material.



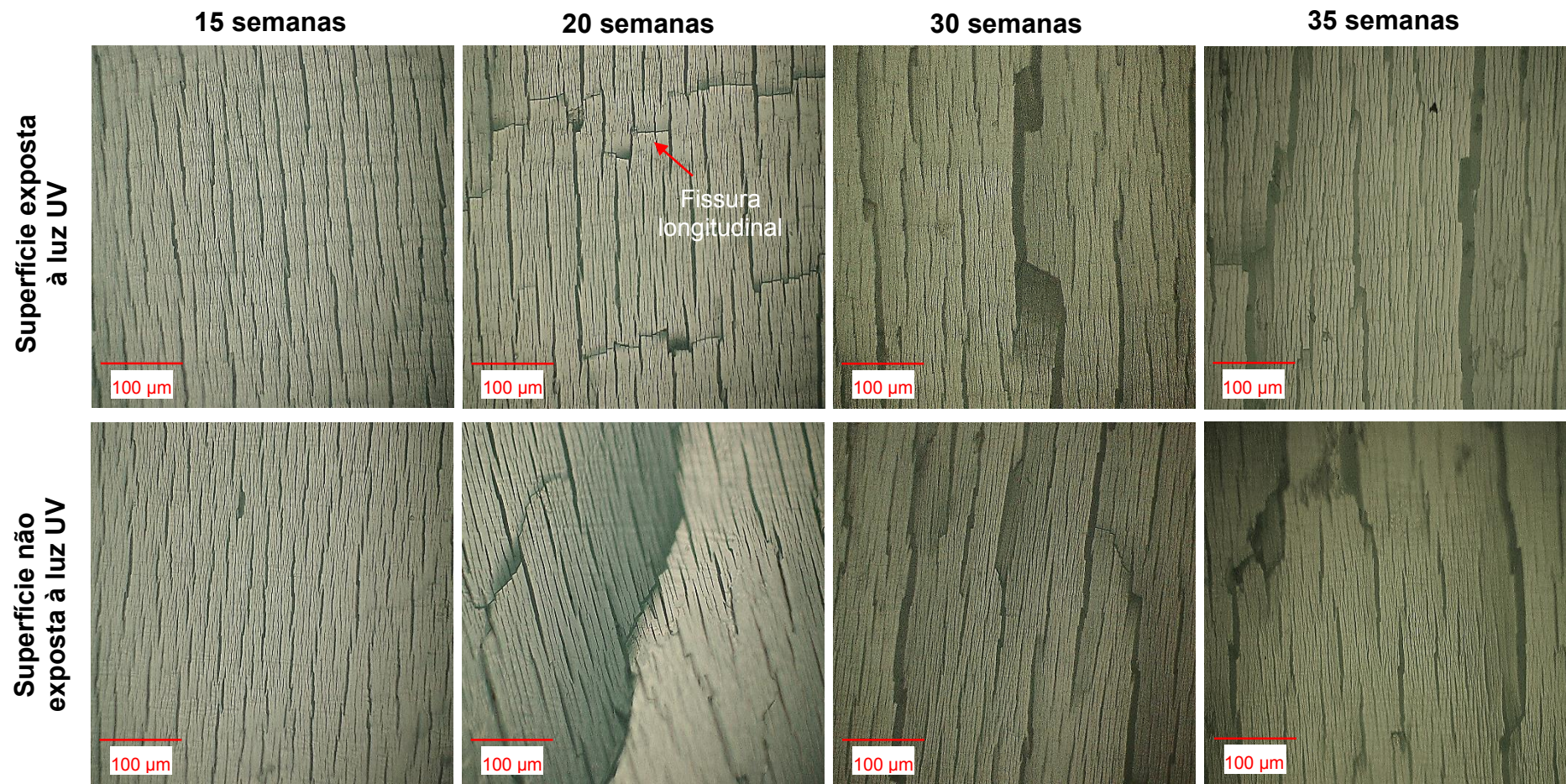
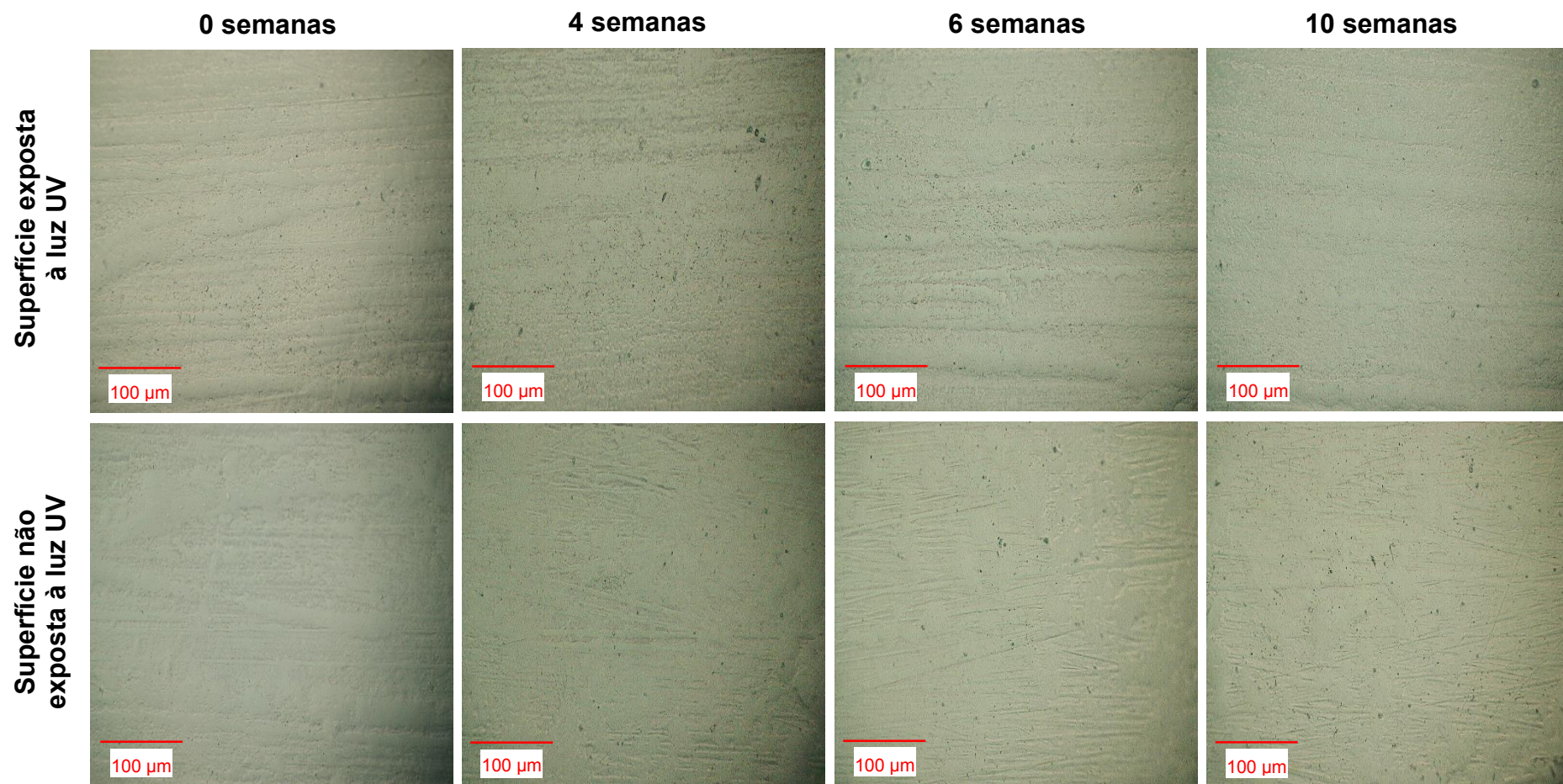


Figura 15 – Micrografias das superfícies moldadas do PP puro, expostas e não expostas à luz UV.

Na Figura 16 estão apresentadas as micrografias das superfícies moldadas do PP/absorvedor, não expostas e expostas à luz UV por diferentes períodos de exposição. É possível observar nas superfícies expostas que para um tempo de até 10 semanas, não há a formação de fissuras superficiais no material. Com o aumento do tempo de exposição, observa-se uma grande quantidade de fissuras e microfissuras, distribuídas de forma uniforme por toda a superfície e, orientadas perpendicularmente à direção de injeção. Nota-se ainda a presença de fissuras longitudinais, após 20 semanas. Uma diferença significativa em relação ao PP puro é que nas faces não expostas, não se observa a formação de fissuras superficiais, mesmo após 30 semanas de exposição. Isso é atribuído a ação de absorção da radiação UV do aditivo absorvedor, impedindo a penetração de luz para camadas inferiores dos corpos de prova.

As micrografias das superfícies não expostas e expostas à luz UV, do PP/HALS e PP/HALS/absorvedor estão apresentadas nas Figuras 17 e 18, respectivamente. Observa-se que não há a formação de fissuras superficiais em ambas as superfícies à medida que o tempo de exposição aumenta. Contudo, após 20 semanas de exposição, verifica-se na face exposta do PP/HALS/absorvedor o surgimento de microfissuras, não distribuídas uniformemente.

De uma forma geral, as amostras contendo fotoestabilizantes apresentam comportamento coerente com os efeitos degradativos, com muitas fissuras no PP/absorvedor e pouca deterioração no PP/HALS, enquanto que o PP/HALS/absorvedor apresenta comportamento intermediário, seguindo a tendência observada para a cristalinidade e FTIR.



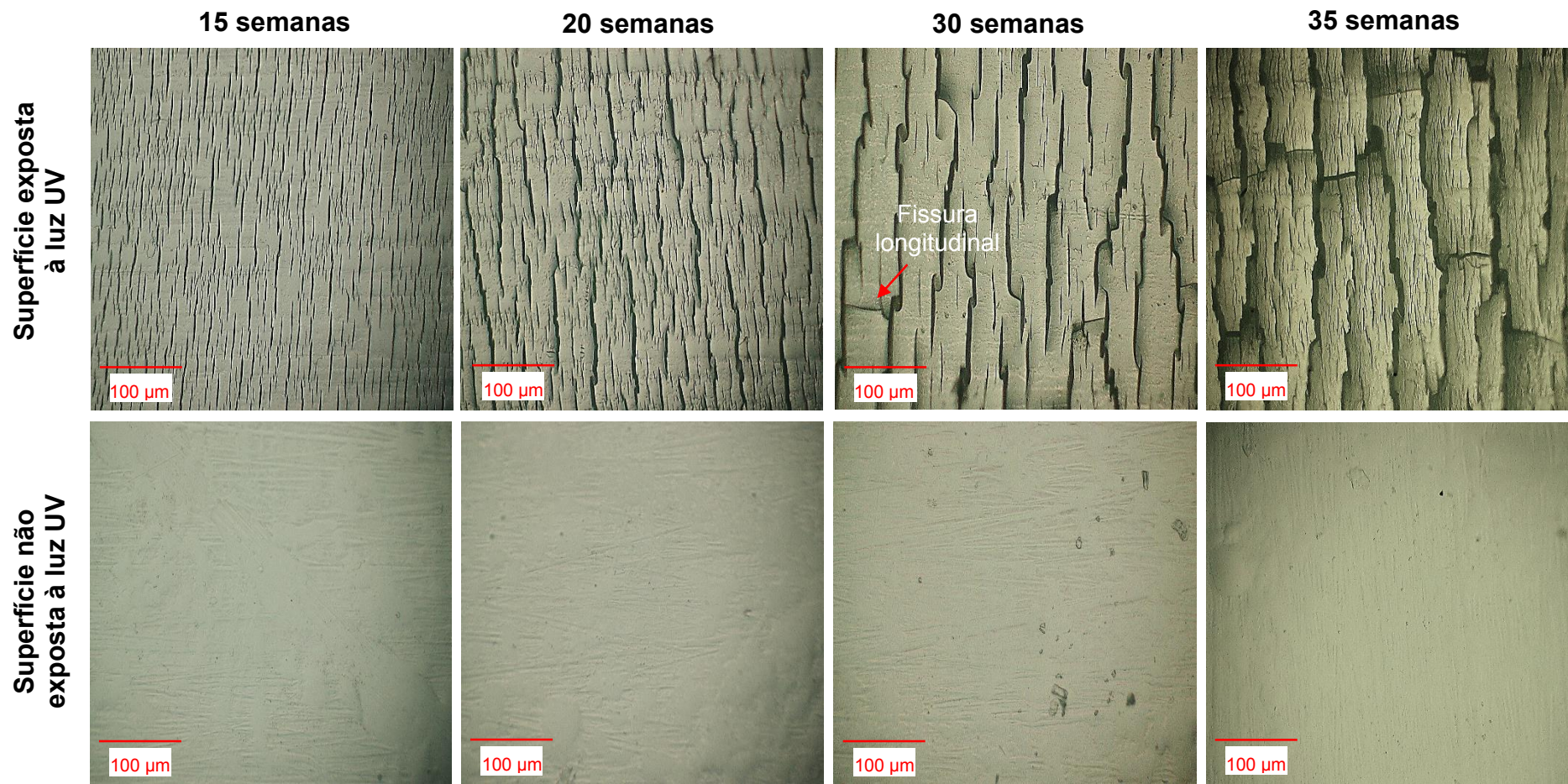
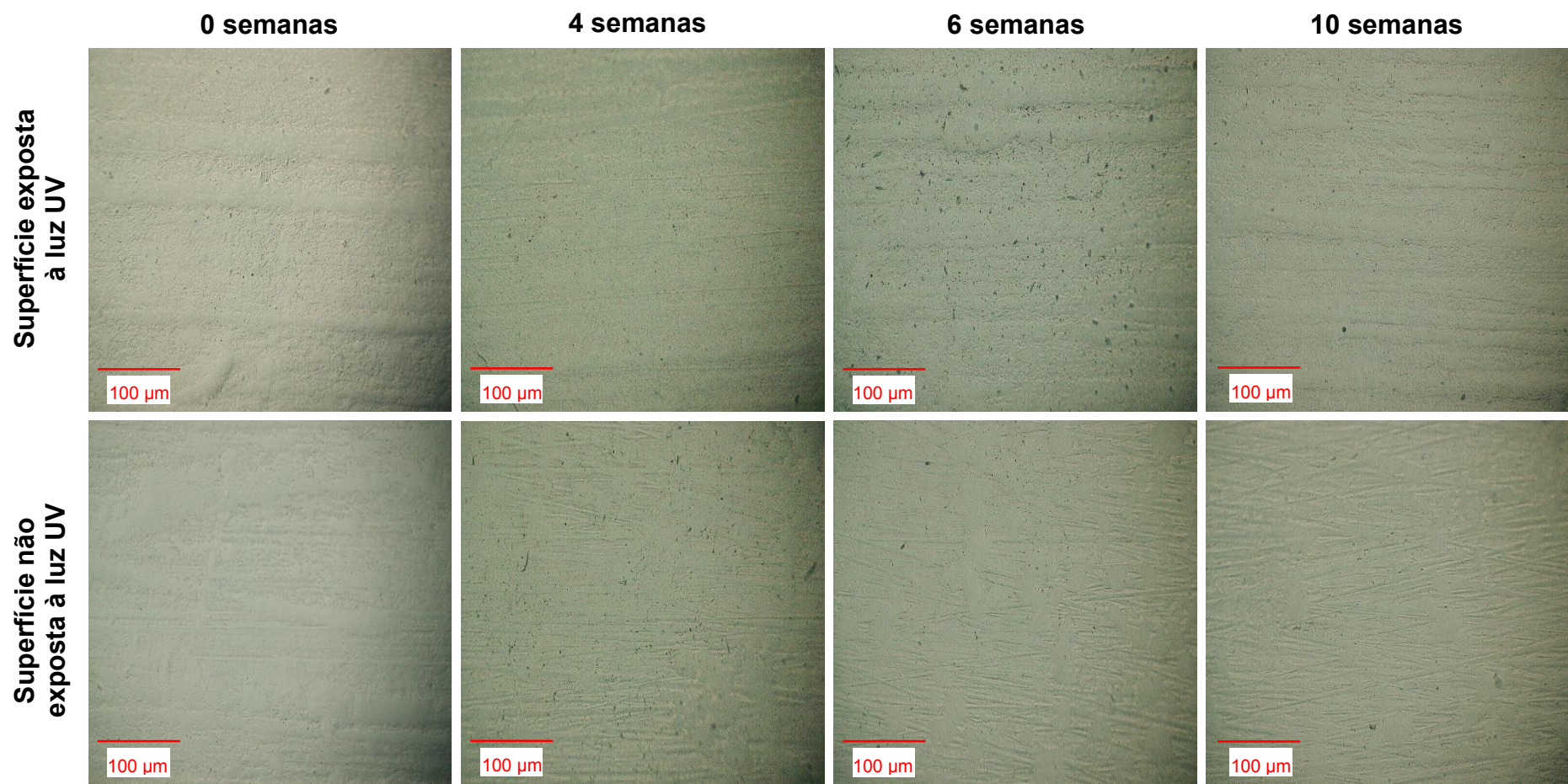


Figura 16 – Micrografias das superfícies moldadas do PP/absorvedor, expostas e não expostas à luz UV.



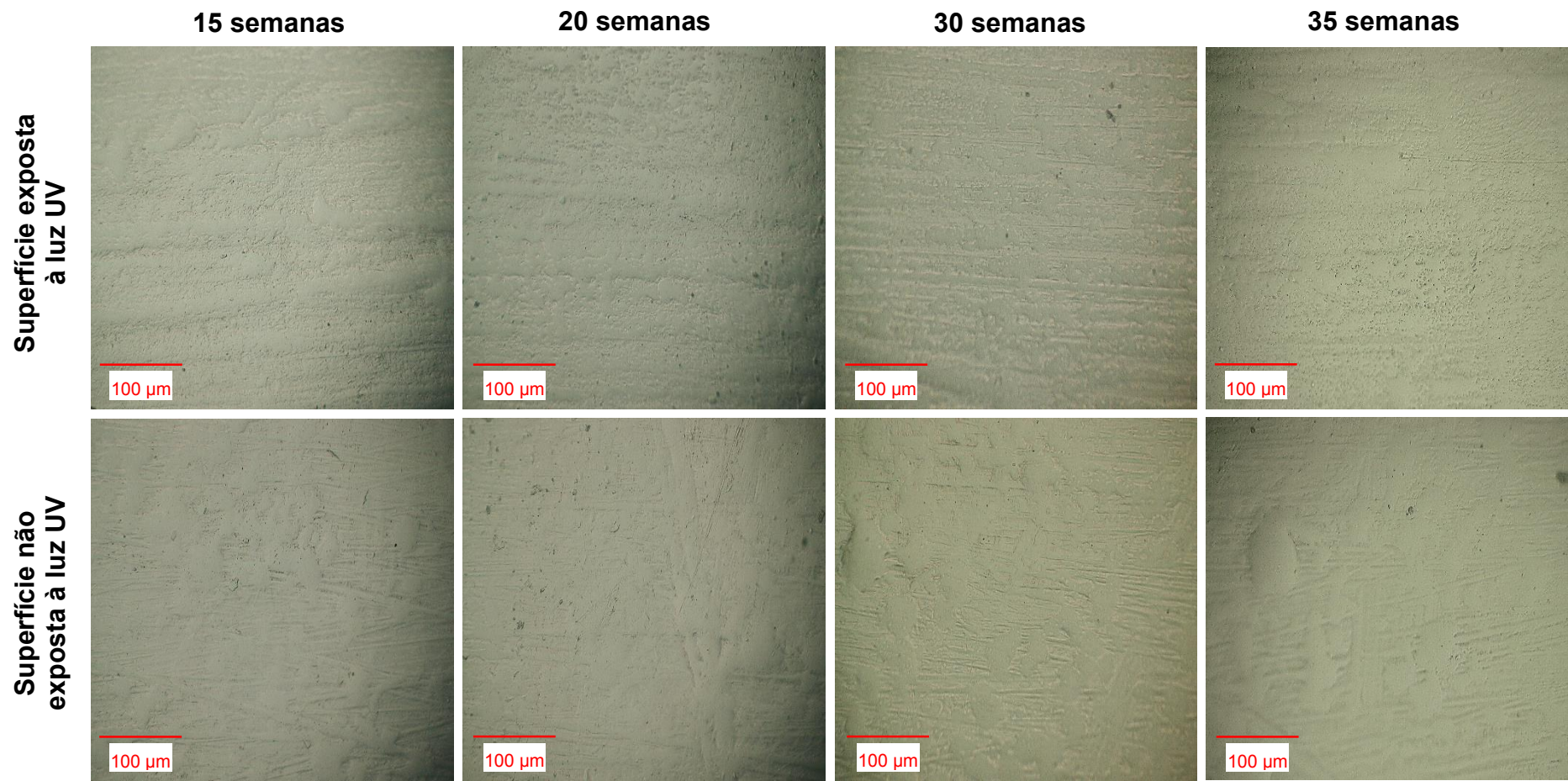
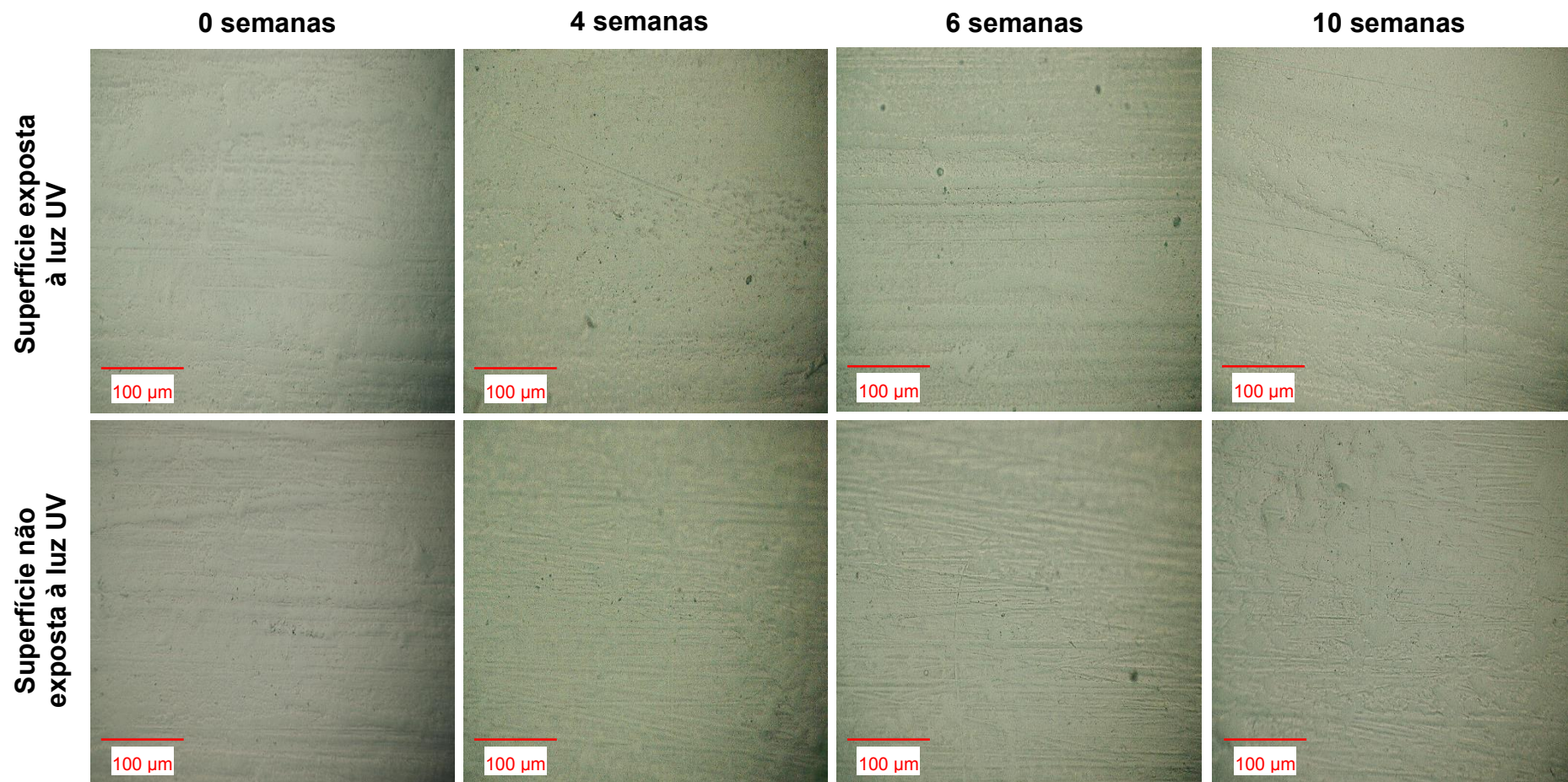


Figura 17 – Micrografias das superfícies moldadas do PP/HALS, expostas e não expostas à luz UV.



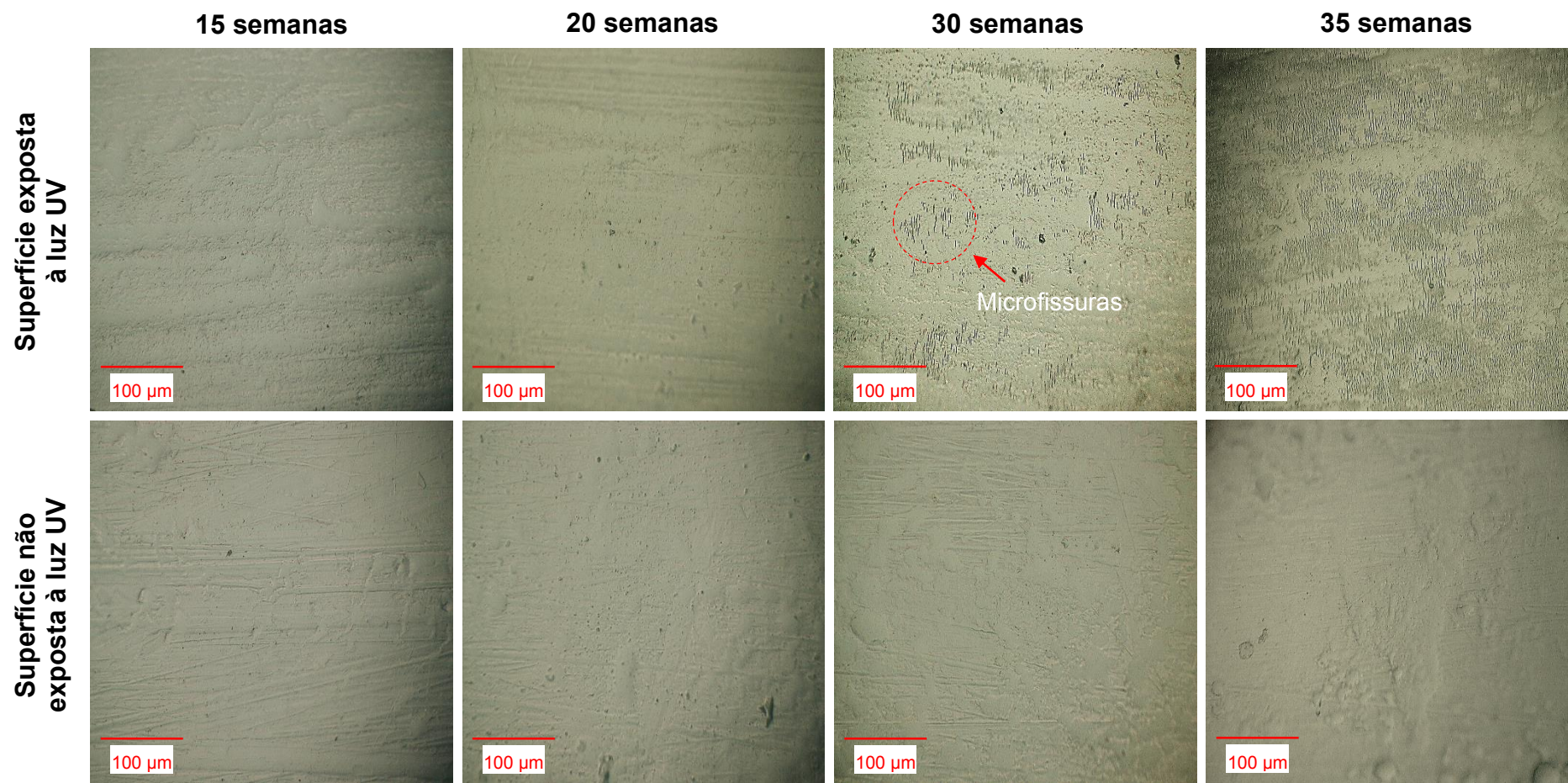


Figura 18 – Micrografias das superfícies moldadas do PP/HALS/absorvedor, expostas e não expostas à luz UV.

4.4 Efeito da fotodegradação e fotoestabilização nas propriedades mecânicas do PP

As modificações químicas e físicas que os materiais poliméricos sofrem durante a fotodegradação afetam as suas propriedades mecânicas de maneira pronunciada, especialmente o alongamento na ruptura e a resistência à tração, que são duas propriedades altamente relevantes na determinação do tempo de vida útil do material. Assim, testes mecânicos sob tração em amostras de PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor foram realizados para avaliar o efeito da fotodegradação e de aditivos fotoestabilizantes no comportamento mecânico do PP. A Figura 19 mostra as curvas tensão-deformação e os valores obtidos de resistência à tração e alongamento na ruptura estão sumarizados na Tabela 2.

As curvas tensão-deformação dos materiais não expostos mostram um comportamento altamente dúctil, com estrição e escoamento extensivo do corpo de prova, e ocorrência da ruptura após uma grande deformação, especialmente para o PP contendo os aditivos fotoestabilizantes e a mistura HALS/absorvedor, que apresentam deformação superior a 400 %. Com o aumento do tempo de exposição, observa-se uma redução significativa na resistência à tração e no alongamento do PP puro, evidenciando um comportamento altamente frágil e a ocorrência de falha catastrófica. Tais comportamentos são atribuídos à cisão de moléculas atadoras nas regiões intra e interesferulíticas devido à ampla presença de impurezas cromóforas nestas regiões, expulsas pelos cristais em crescimento durante a cristalização do PP (Pabiot e Verdu, 1981; Calvert e Ryan, 1984; Kagiya *et al.*, 1985). É sabido que nas proximidades dos grupos cromóforos ocorre uma taxa de fotodegradação consideravelmente maior do que nas demais regiões, uma vez que a fotooxidação não é iniciada diretamente pelas moléculas de PP (Carlsson e Wiles, 1976). Quando o número de moléculas atadoras diminui, cada uma delas deve suportar uma força proporcionalmente maior. Assim, quando estas moléculas se rompem, as trincas são desenvolvidas rapidamente e o material sofre fratura instantaneamente (Carlsson e Wiles, 1976; Ogier *et al.*, 1995; Rabello *et al.*, 2001; Fachine *et al.*, 2006). Além do efeito direto da cisão de moléculas atadoras e emaranhados, a formação de fissuras superficiais e o perfil de degradação também tem amplas consequências para a redução das propriedades mecânicas do PP (Rabello, 1998). Esta afirmação corrobora com os resultados apresentados, uma vez que através das imagens de MO

(Figura 15) foi observado que ambas as superfícies moldadas do PP puro exibiram fissuras pronunciadas e distribuídas uniformemente por toda a superfície do material à medida que o tempo de exposição aumentou.

Com relação ao PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, expostos por diferentes períodos de exposição observa-se praticamente a mesma tensão máxima exibida pelos materiais não expostos (Tabela 2). Isto pode ser atribuído à rejeição dos aditivos fotoestabilizantes para as regiões interesferulíticas, evitando a cisão de moléculas atadoras nestas regiões. Estes aditivos podem estar consumindo ou desativando os produtos da reação de degradação, impedindo a sua propagação nessas regiões mecanicamente mais críticas (Paoli, 2009). Isto justifica o porquê do PP/absorvedor, embora tenha apresentado uma taxa de degradação tão elevada quanto à do PP puro (na face exposta), como reportado por FTIR, apresentar praticamente a mesma resistência à tração quando comparado com o material não exposto. Além disso, a razão para o melhor desempenho mecânico do PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor em relação ao PP puro deve-se ao perfil de degradação, onde foi observado por MO (Figuras 16 – 18) que apenas a superfície exposta do PP/absorvedor sofreu os efeitos da fotodegradação, enquanto que o PP/HALS não apresentou fissuras em ambas as superfícies e, só após 30 semanas foi observado a presença de microfissuras na superfície exposta do PP/HALS/absorvedor. Os materiais aditivados, portanto, possuem uma substancial fração não degradada ao longo da espessura, oferecendo uma maior resistência mecânica.

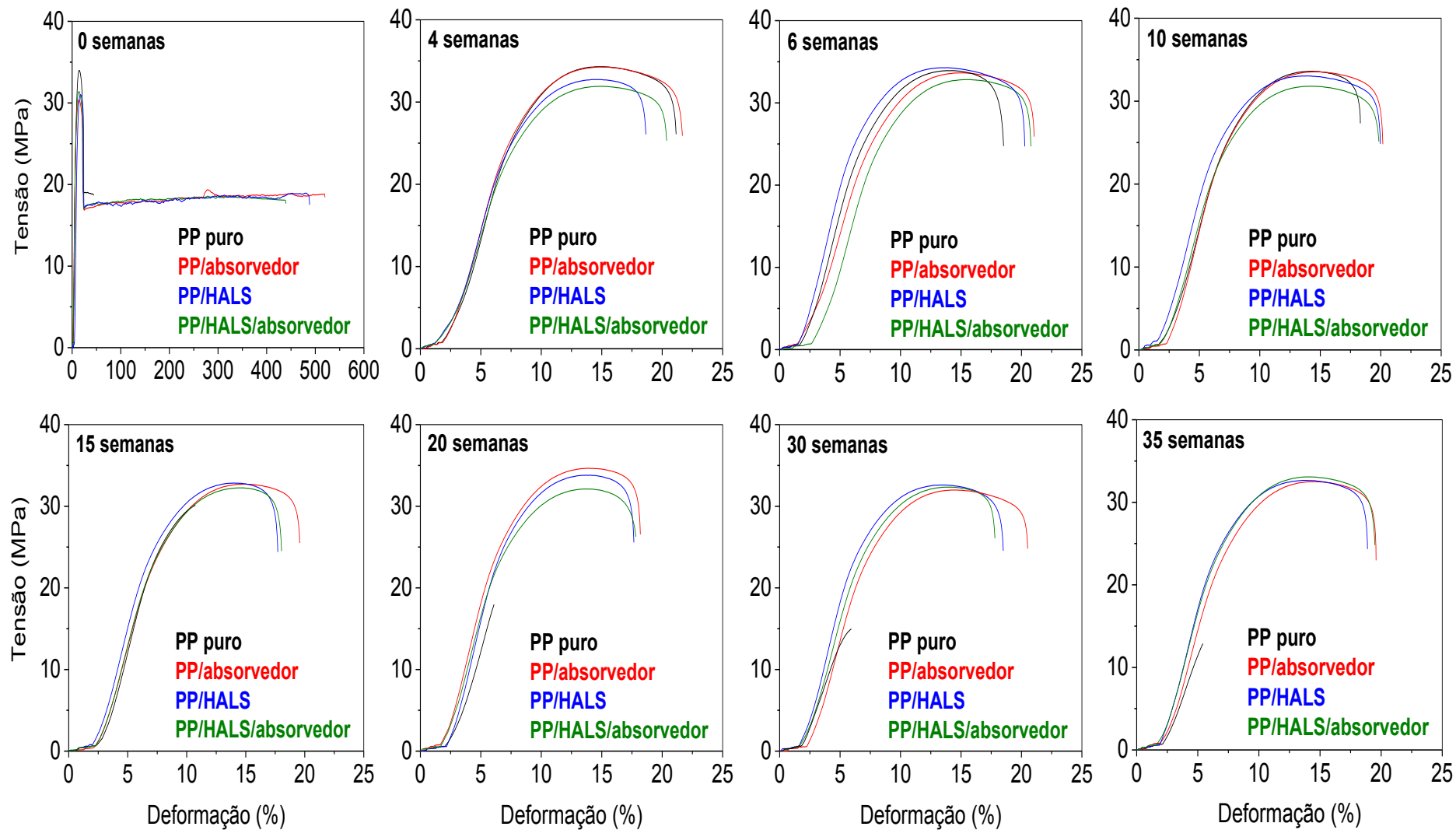


Figura 19 – Curvas tensão-deformação do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.

Tabela 2 – Resistência à tração e alongamento na ruptura do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.

Amostras	Resistência à tração (MPa)							
	Tempos de exposição (semanas)							
	0	4	6	10	15	20	30	35
PP puro	34 ± 0,1	34 ± 0,1	33,5 ± 0,3	32,5 ± 0,7	26,9 ± 2	17 ± 2,1	14,5 ± 0,5	12,3 ± 0,9
PP/absorvedor	33,7 ± 0,6	33,6 ± 0,4	33,6 ± 0,1	33,5 ± 0,2	32,5 ± 0,2	33,1 ± 0,4	32,1 ± 0,2	32,5 ± 0,2
PP/HALS	33 ± 0,1	32,5 ± 0,5	33,1 ± 0,5	33,1 ± 0,1	32,5 ± 0,2	33,8 ± 0,1	32,6 ± 0,1	32,7 ± 0,3
PP/HALS/absorvedor	33,4 ± 0,2	32,3 ± 0,1	32,8 ± 0,3	33,8 ± 0,1	32,4 ± 0,1	33,7 ± 0,2	32,4 ± 0,3	33,1 ± 0,2
Amostras	Alongamento na ruptura (%)							
	Tempos de exposição (semanas)							
	0	4	6	10	15	20	30	35
PP puro	84,3 ± 1,9	22 ± 0,8	18 ± 0,7	17,2 ± 2	9,6 ± 1,3	6,5 ± 0,7	5,7 ± 0,2	5,3 ± 0,1
PP/absorvedor	547,3 ± 2,1	22,8 ± 0,8	20,5 ± 0,7	19,7 ± 0,6	18,8 ± 0,9	20,8 ± 1,3	20,6 ± 0,6	19,2 ± 0,8
PP/HALS	484,1 ± 2,8	19 ± 0,3	19,8 ± 0,6	19,6 ± 0,3	18 ± 0,6	18,5 ± 1,7	18,7 ± 0,9	18,2 ± 0,9
PP/HALS/absorvedor	439,6 ± 2,6	20,2 ± 0,3	20,4 ± 0,8	20,4 ± 0,6	18,4 ± 0,6	20,2 ± 0,3	18 ± 0,6	18,9 ± 0,7

Observa-se ainda nas curvas tensão-deformação (Figura 19) e na Tabela 2 que o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, expostos por diferentes períodos de exposição apresentam baixos valores de alongamento até a ruptura, evidenciando um comportamento menos dúctil quando comparado com os materiais não expostos. Isso resultou na ausência de estrição e escoamento plástico dessas amostras, fato relativamente comum em se tratando de polipropileno, onde pequenas variações estruturais e/ou de temperatura podem resultar (ou não) na ocorrência de estiramento a frio (Young, 1983). De qualquer forma, nota-se que após 4 semanas o aumento no tempo de exposição não resulta em redução nessa propriedade, evidenciando um forte efeito de estabilização das propriedades mecânicas.

4.5 Uso da técnica de emissão acústica na investigação da falha prematura do PP

4.5.1 PP fotoestabilizado e não exposto à radiação UV

A Figura 20 mostra as atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-*hits*) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor não expostos à radiação UV. Seguindo abordagem de estudo anterior (Teófilo e Rabello, 2015), para uma melhor visualização dos resultados e correlação entre os eventos acústicos e as propriedades tênses, os valores de deformação foram convertidos em tempo, uma vez que trata-se de uma variável comum em ambos os ensaios. Cada ponto na curva representa uma atividade acústica, denominada de *hit*. Observa-se que as atividades acústicas começam antes de 5 s, com amplitudes inferiores a 60 dB, provavelmente oriundas da vibração da máquina e de pequenos deslizamentos entre as garras e o corpo de prova durante o ensaio de tração. Após este período, os *hits* tornam-se mais frequentes e intensos, o que pode estar relacionado com o deslizamento relativo das cadeias nas lamelas para formar as bandas de cisalhamento, as quais tornam-se visíveis em torno de 15 s, como mostrado pelas linhas tracejadas da Figura 20. Por volta de 18 e 21 s tem-se a estrição dos corpos de prova, marcado por um crescimento acelerado e pontual das amplitudes de sinal. Não se observa diferenças significativas entre as várias composições. É importante mencionar que o ensaio de EA foi encerrado após a estrição dos corpos de prova, uma vez que a deformação segue normalmente sem muitos *hits* e com a ausência de

eventos, até que ocorra alguma alteração como a ruptura do material (Teófilo e Rabello, 2015).

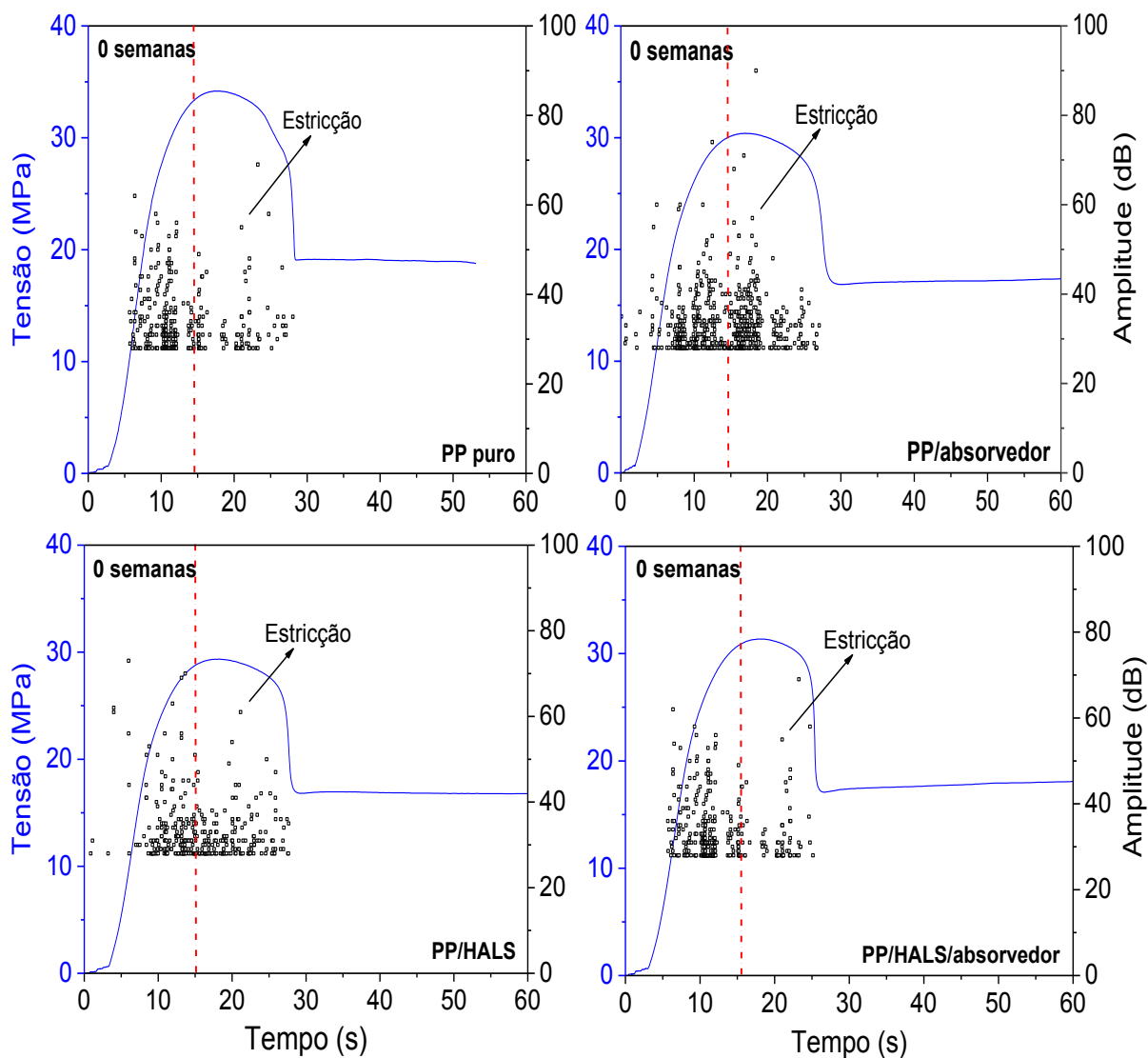


Figura 20 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor não expostos à radiação UV. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.

4.5.2 PP fotoestabilizado e exposto à radiação UV

As atividades de emissão acústica do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição estão apresentadas nas Figuras 21 – 24. Analisando a Figura 21 nota-se que os sinais de EA tornam-se mais frequentes e intensos após 7 e 10 s, o que pode ser atribuído

às deformações para formar as bandas de cisalhamento, as quais tornam-se visíveis em torno de 15 s (linhas tracejadas). Observa-se que a estricção ocorre por volta de 22 s, associada à presença de muitos *hits*, com exceção do PP puro e PP/HALS expostos por 6 e 4 semanas, respectivamente, que apresentam estricção em 20 s. Em torno de 25 s tem-se a ruptura dos corpos de prova, caracterizada pelo aparecimento de muitos *hits* bem como de um crescimento acelerado e pontual das amplitudes de sinal, exceto novamente para o PP puro e PP/HALS expostos por 6 e 4 semanas, respectivamente, os quais exibem ruptura em 22 s. Verifica-se ainda que o PP puro exposto por 6 semanas apresenta uma concentração considerável de atividades acústicas com amplitudes acima de 50 dB quando comparado com as demais amostras, indicando uma maior quantidade de defeitos ativos que liberam energia de deformação quando o material é tensionado. Isto pode estar relacionado à presença das microfissuras devido à *quemi-cristalização*, conforme observado por MO.

Com base nestes resultados, fica evidenciado que para todas as amostras a maior concentração de *hits* encontra-se no intervalo de 15 – 25 s, sendo relacionados tanto com os mecanismos de deformação do material, principalmente a formação de bandas de cisalhamento e estricção quanto à nucleação e propagação de trincas instáveis, uma vez que as amostras fraturam no momento do empescoçamento, antes de atingir o alongamento máximo.

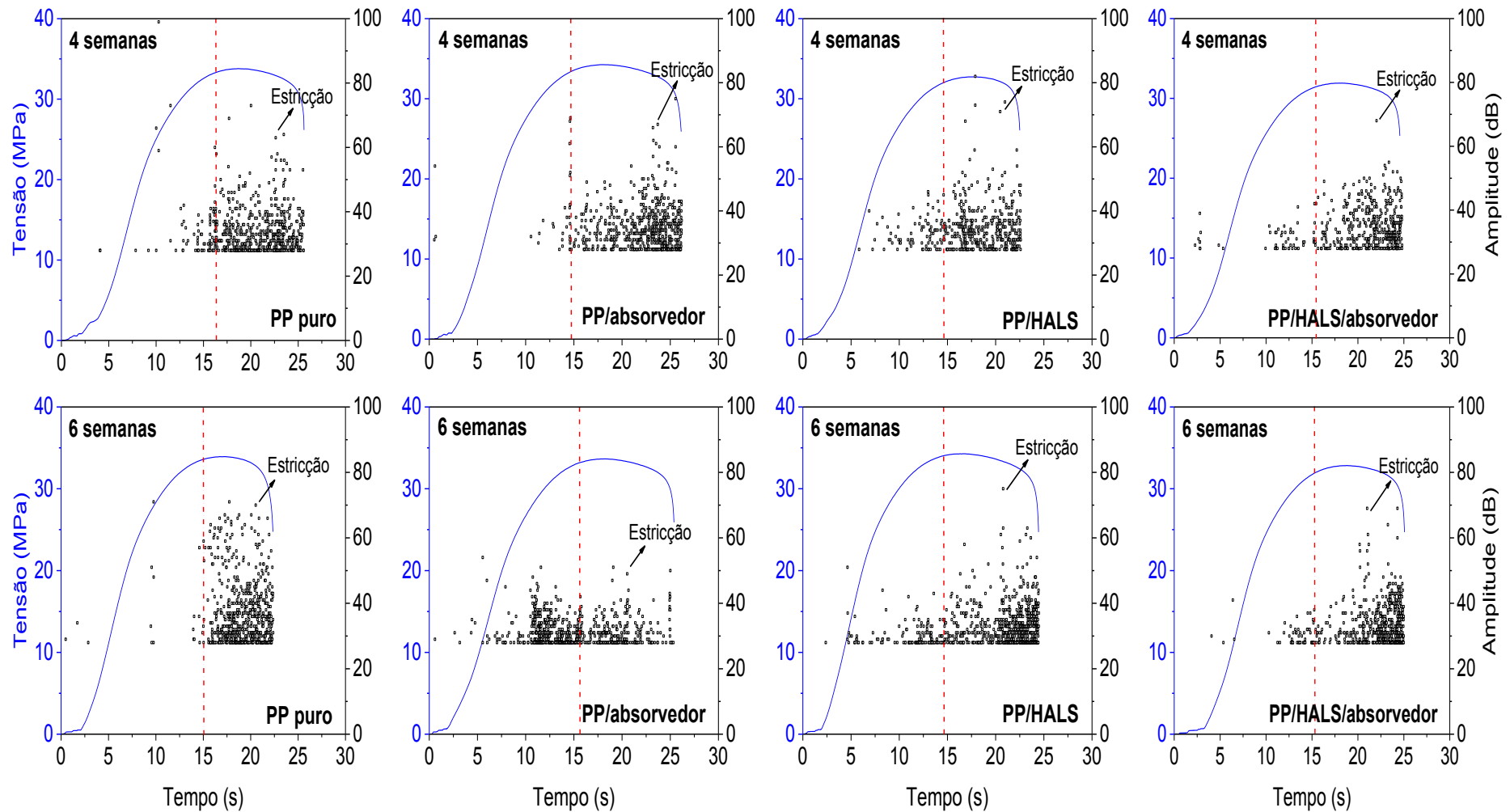


Figura 21 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV durante 4 e 6 semanas. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.

Com o aumento do tempo de exposição para 10 – 35 semanas (Figuras 22, 23 e 24), observa-se que as amostras apresentam comportamentos semelhantes às expostas por tempos mais curtos de exposição (Figura 21), com atividades de EA intensificadas após 10 s e o surgimento das bandas de cisalhamento em torno de 15 s. Contudo, observa-se que o PP puro exposto por 15 – 35 semanas apresenta ruptura antes de 15 s, ou seja, antes da formação das bandas de cisalhamento, com o aparecimento de um número considerável de *hits*. Isto confirma a agressividade da radiação UV no PP, causando a sua fragilidade. Este evento está relacionado possivelmente à presença de uma grande quantidade de fissuras no material, as quais podem atuar como sítios ativos promovendo a propagação de trincas instáveis, corroborando os resultados obtidos por microscopia ótica. Para as demais amostras verifica-se que a estricção ocorre em aproximadamente 17 – 21 s, correspondendo a um aumento acentuado no número e intensidade de *hits*. Nota-se que a falha ocorre 2 – 4 s mais tarde, associada à muitos *hits*, incluindo para o PP/absorvedor e PP/HALS/absorvedor expostos por 15 e 20 semanas um evento muito forte, com amplitude de 100 dB.

Em análise comparativa, o PP puro exposto por 10 semanas apresenta uma maior quantidade de *hits* com amplitudes consideravelmente maiores do que o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos por diferentes períodos de exposição, indicando um maior número de defeitos ativos que atuam nucleando e propagando trincas. Esta observação está em concordância com os resultados de MO, onde foi observado fissuras distribuídas uniformemente em ambas as superfícies moldadas do PP puro. Além disso, observa-se que o PP/absorvedor exibe uma maior quantidade de *hits* do que o PP/HALS e PP/HALS/absorvedor à medida que o tempo de exposição aumenta. Isto se deve à presença de fissuras no PP/absorvedor, conforme observado por microscopia ótica.

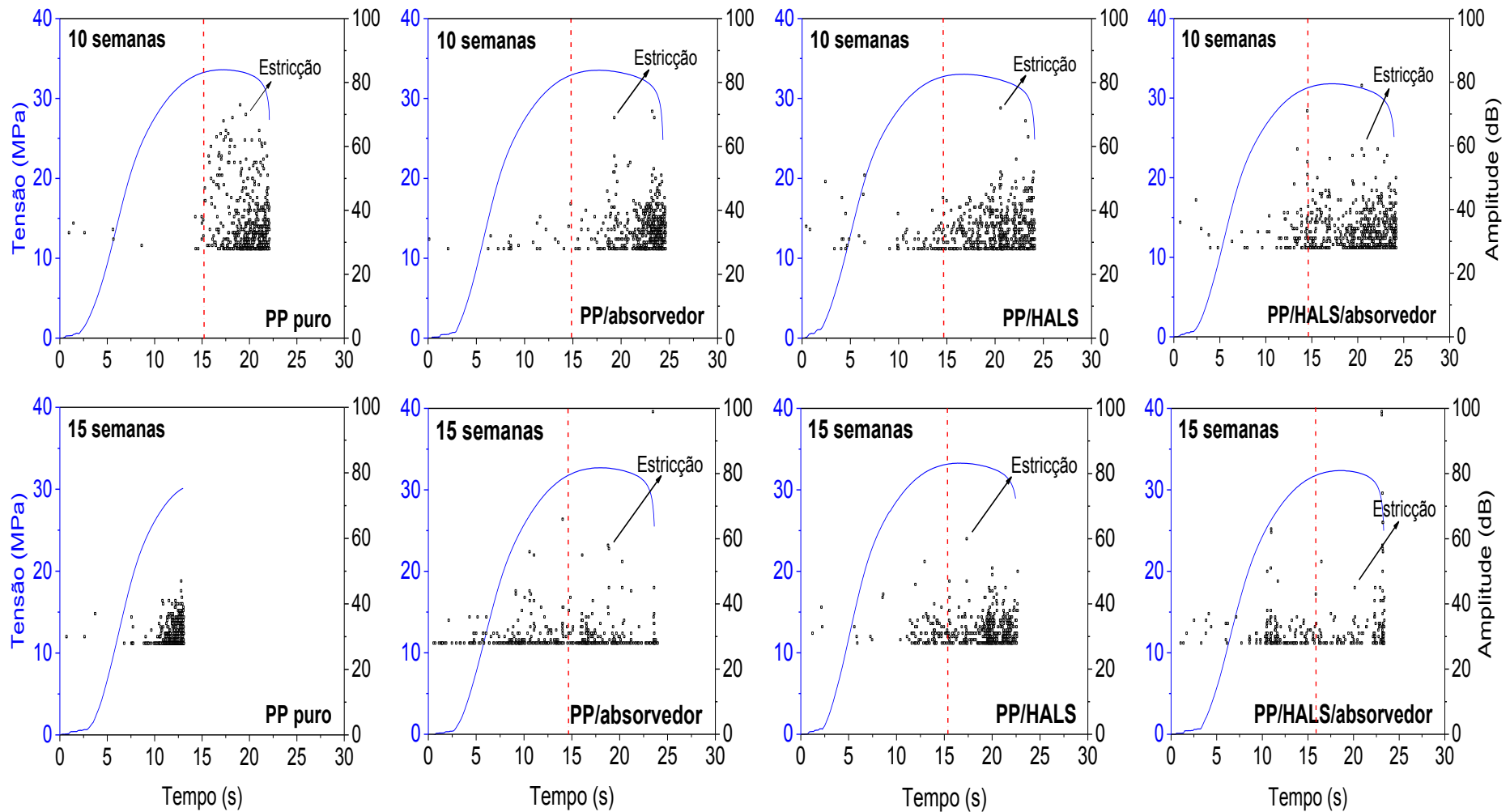


Figura 22 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV durante 10 e 15 semanas. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.

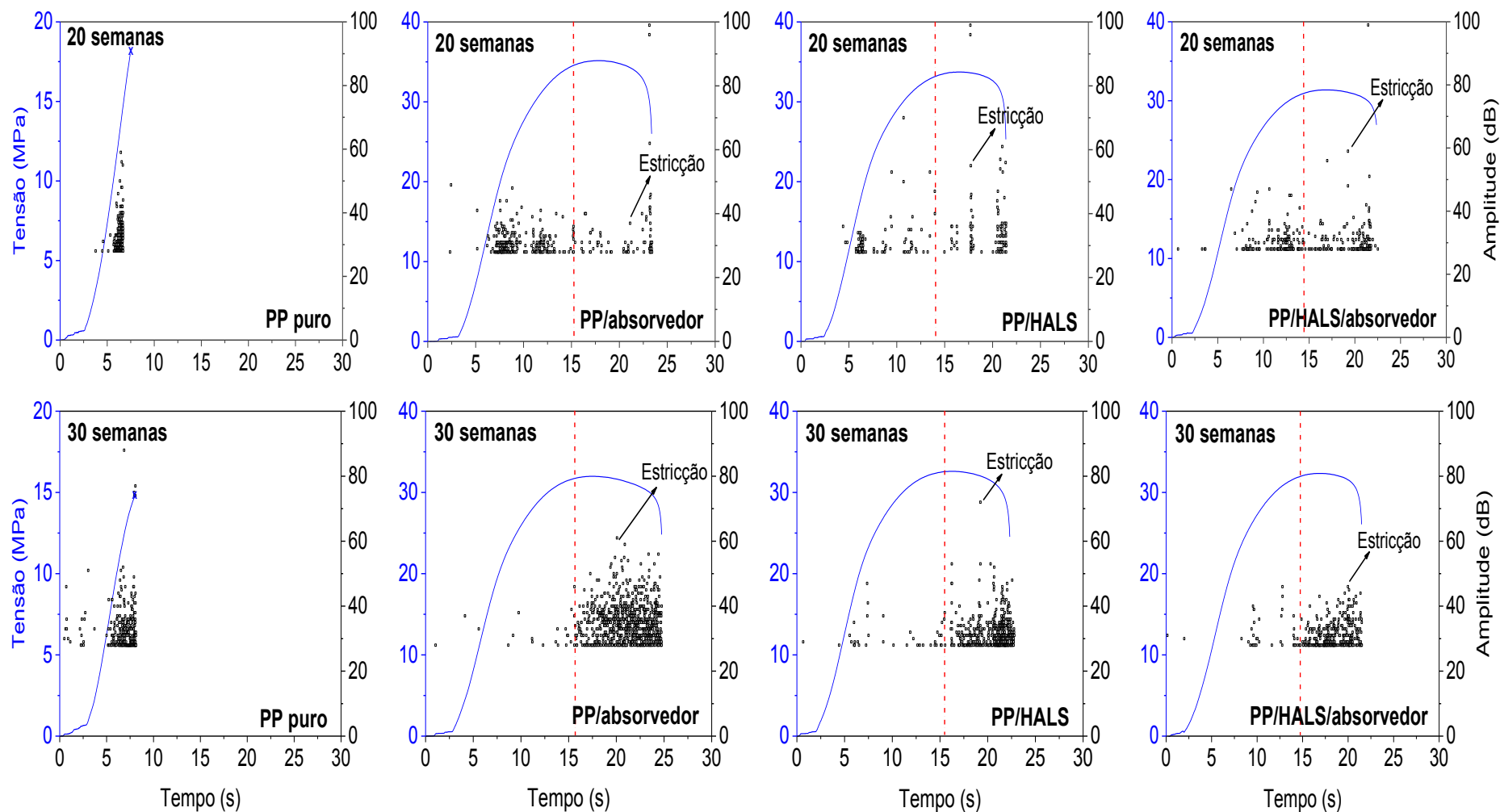


Figura 23 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV durante 20 e 30 semanas. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.

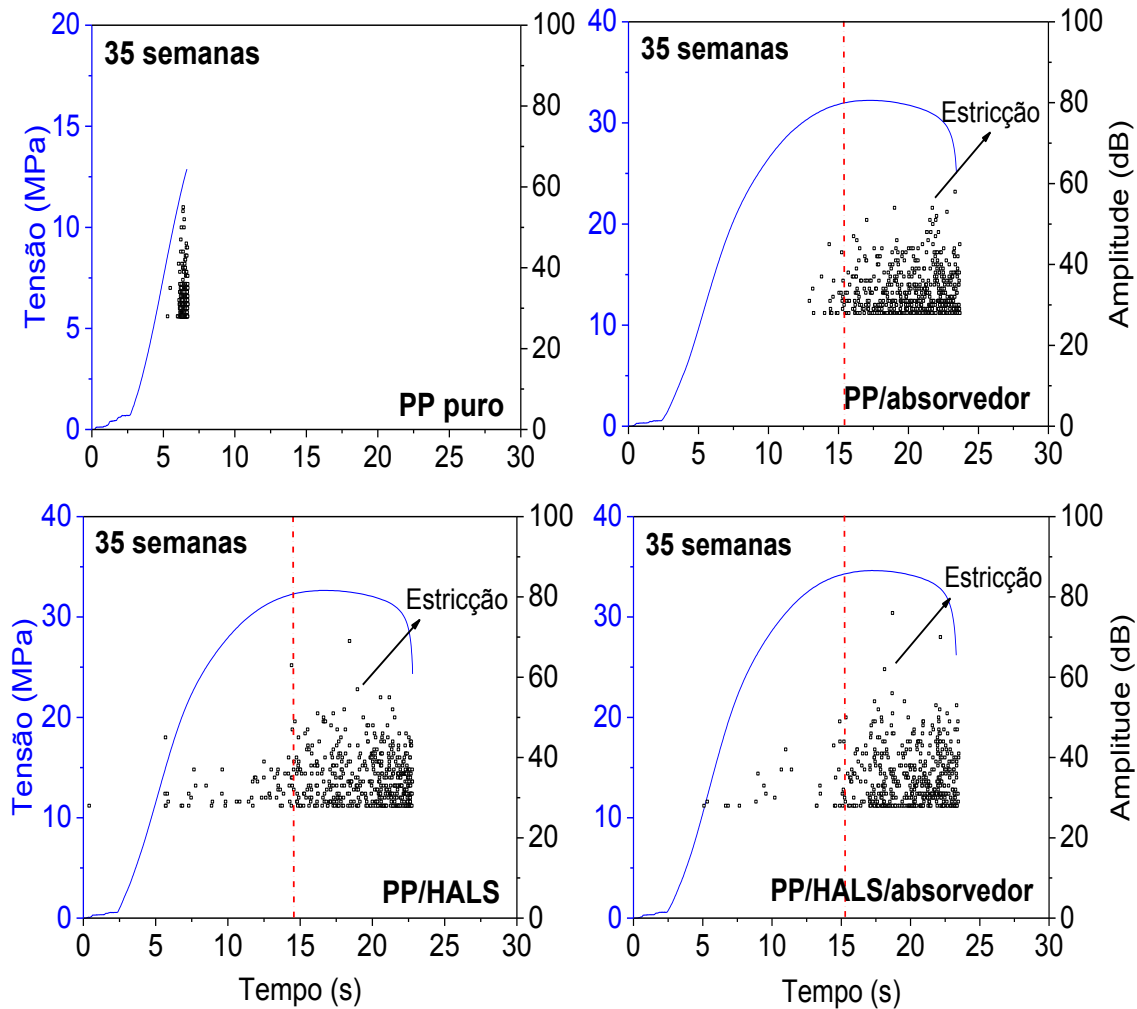


Figura 24 – Atividades de emissão acústica (amplitude-tempo-hits) e tensão-tempo do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV durante 35 semanas. As linhas tracejadas representam o momento em que as bandas de cisalhamento tornam-se visíveis.

Com a técnica de emissão acústica também é possível acompanhar a energia gerada durante a deformação da amostra. Na Figura 25 estão apresentadas as energias correspondentes às atividades acústicas das amostras expostas durante 6 e 35 semanas, obtidas durante o mesmo experimento das Figuras 21 e 24. Neste tipo de gráfico, uma curva paralela ao eixo das abcissas denota uma situação com propagação estável da trinca. Por outro lado, o aumento na intensidade de energia indica uma propagação instável da trinca e/ou falha do material (Moura, 2012). Em geral, observa-se que o aumento de energia em torno de 15 s coincide com a formação das bandas de cisalhamento. Após este período, aumentos sucessivos de energia são observados devido à formação e propagação de novos defeitos. Nota-se que o PP puro e PP/absorvedor expostos por 35 semanas apresentam um maior número de aumentos de energia do que as demais amostras, evidenciando a propagação de uma grande quantidade de trincas instáveis, que culmina com a fratura final do material. Nas demais amostras, o aumento de energia em torno de 19 – 22 s está relacionando à estrição dos corpos de prova, enquanto que o aumento de energia por volta de 22 – 25 s é associado à ruptura do material.

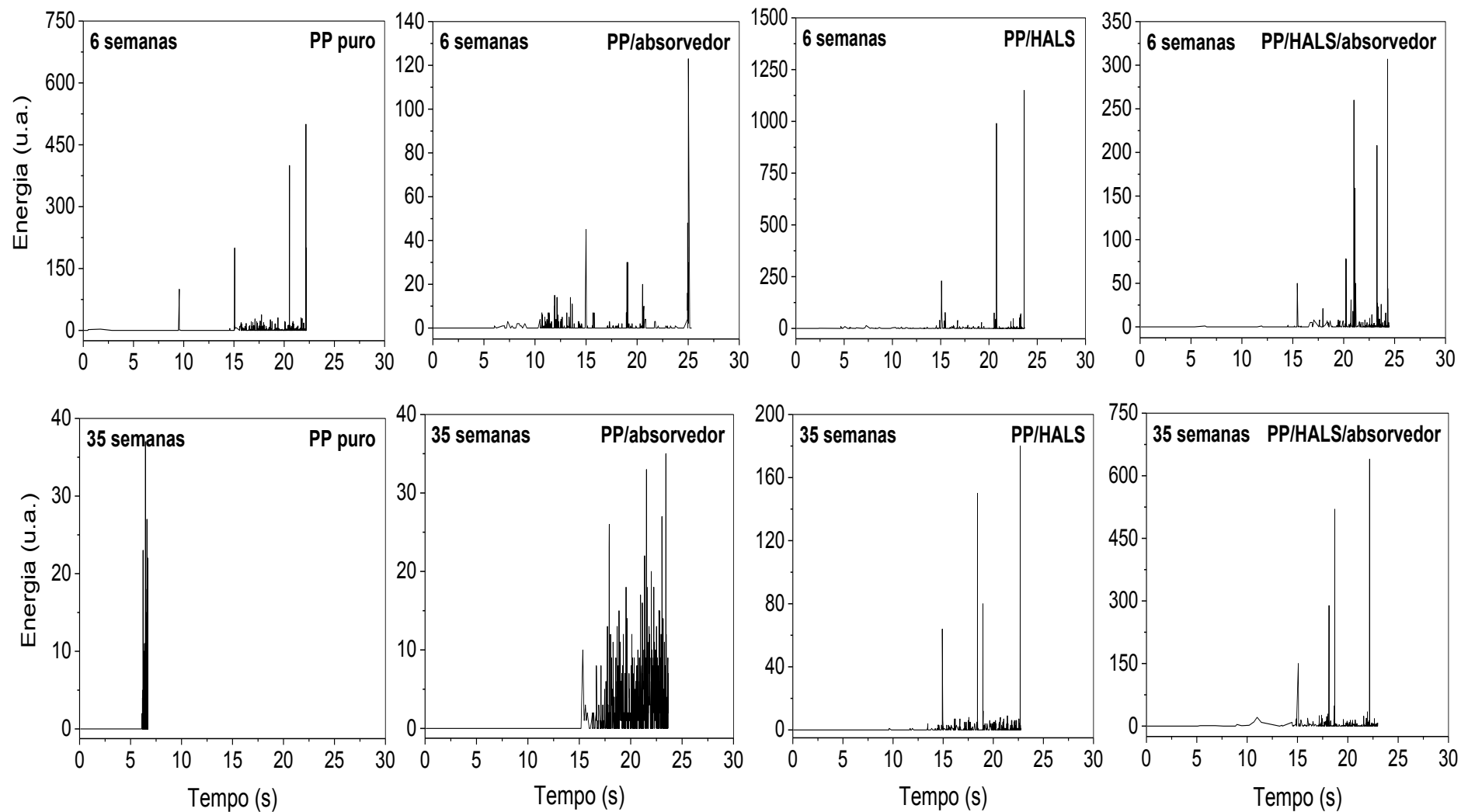


Figura 25 – Energia acústica liberada para a deformação do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor durante experimentos de tração, expostos à radiação UV por 6 e 35 semanas.

Os experimentos de emissão acústica também podem detectar eventos. Estes são semelhantes aos *hits*, porém detectados por ambos os sensores. Quando ocorre essa detecção, significa uma ocorrência de maior magnitude. Os eventos estão relacionados à nucleação e propagação de trincas, formação de bandas cisalhamento e fratura do material. A Figura 26 mostra os resultados do número de eventos durante os testes das amostras expostas por 6 e 35 semanas. Pode-se observar que os eventos detectados em torno de 15 s estão em conformidade com a formação visível das bandas de cisalhamento. Após este período, os eventos aumentam acentuadamente até a fratura final, indicando um crescimento gradual da trinca. No caso do PP puro exposto por 35 semanas, os eventos são sobrepostos ocorrendo praticamente ao mesmo tempo, evidenciando uma rápida propagação de trincas. Nota-se que o PP puro e PP/absorvedor expostos durante 35 semanas apresentam um maior número de eventos em relação às demais amostras, o que se deve à grande presença de fissuras nesses materiais, conforme reportado por microscopia ótica. Esses resultados mostram a eficiência da técnica de EA em detectar os danos causados ao PP pela exposição à radiação ultravioleta.

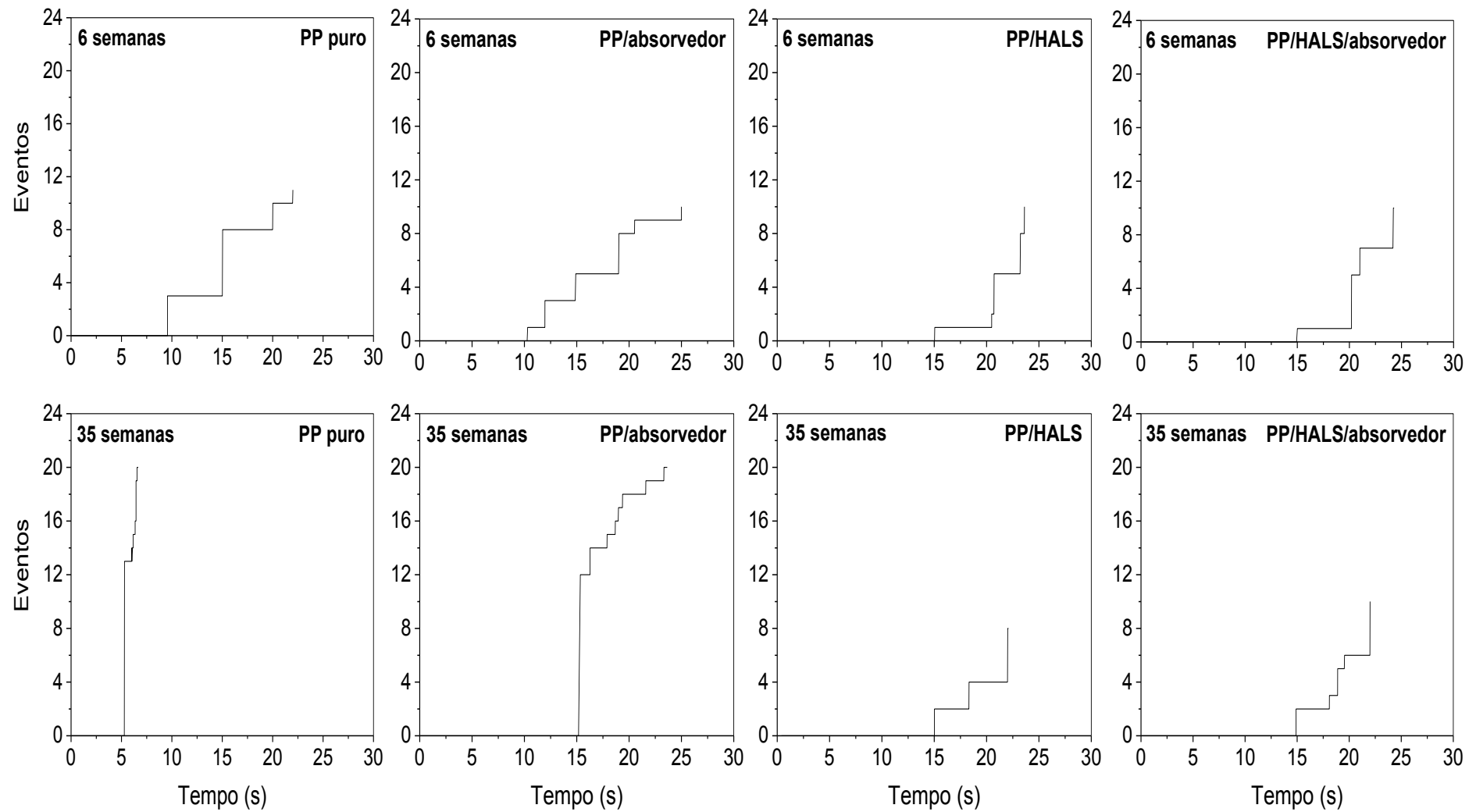
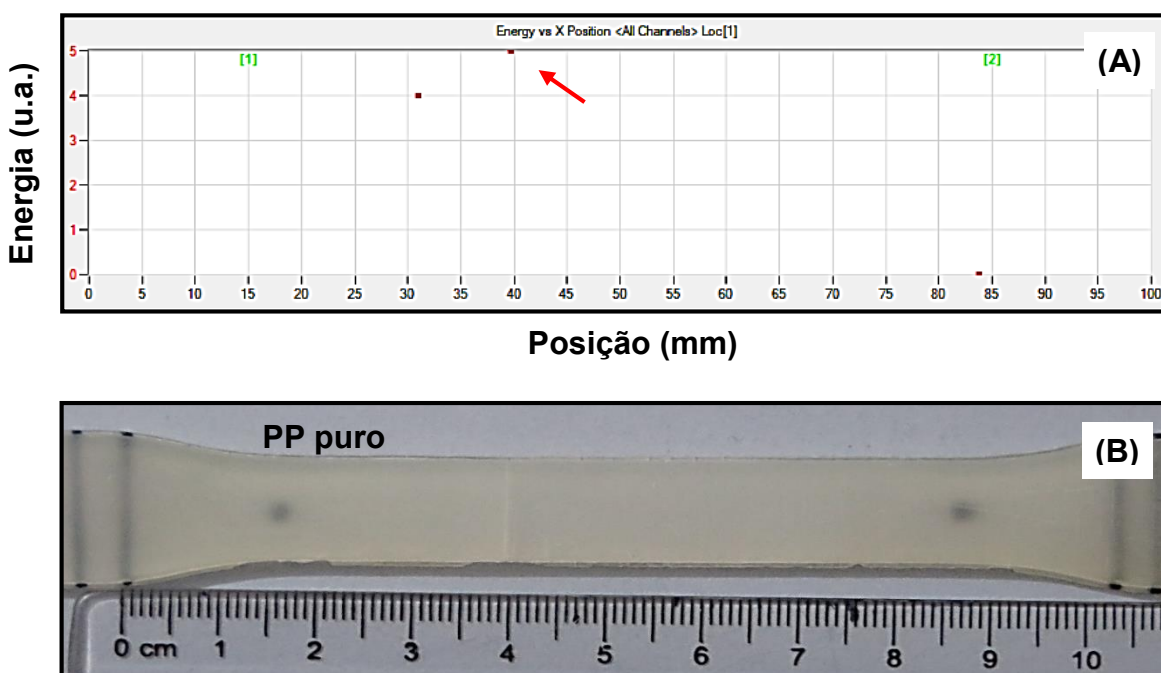
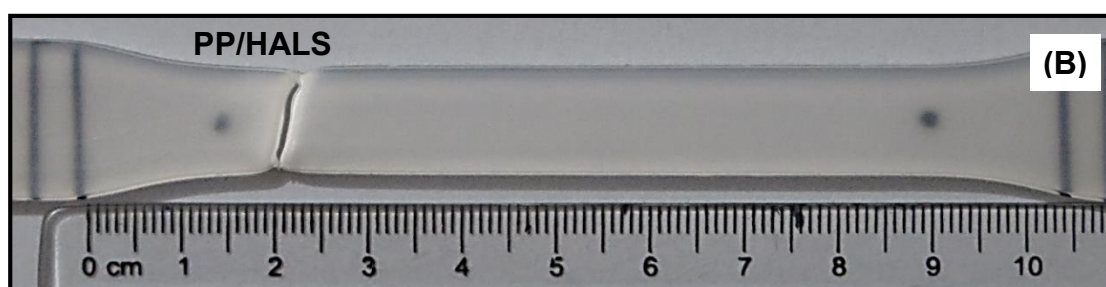
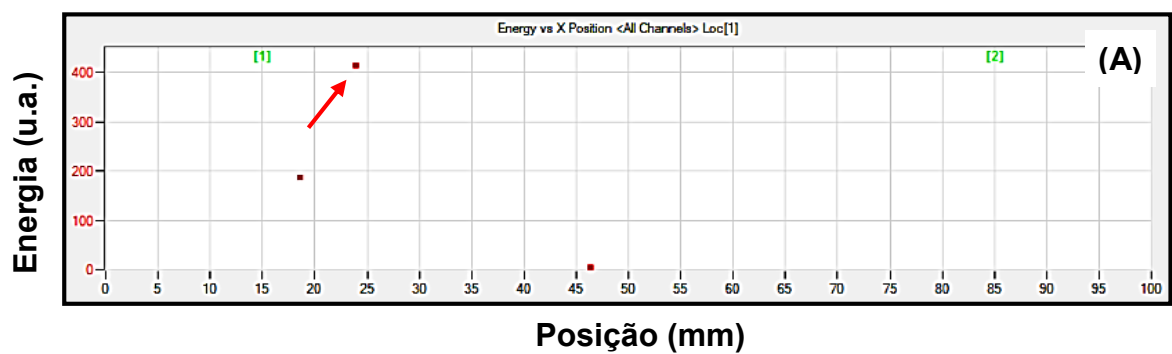
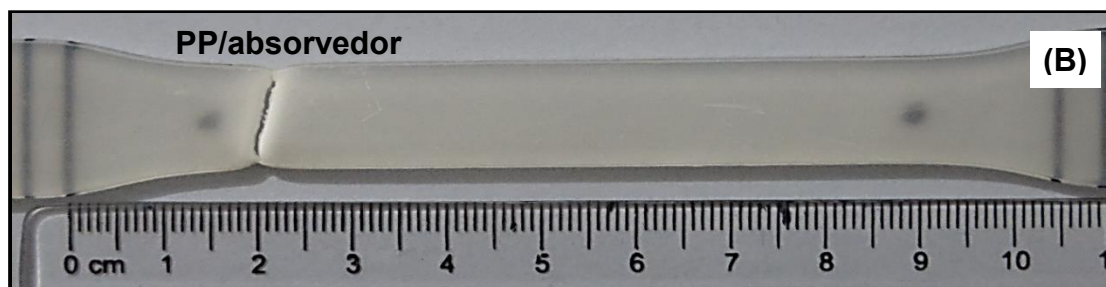
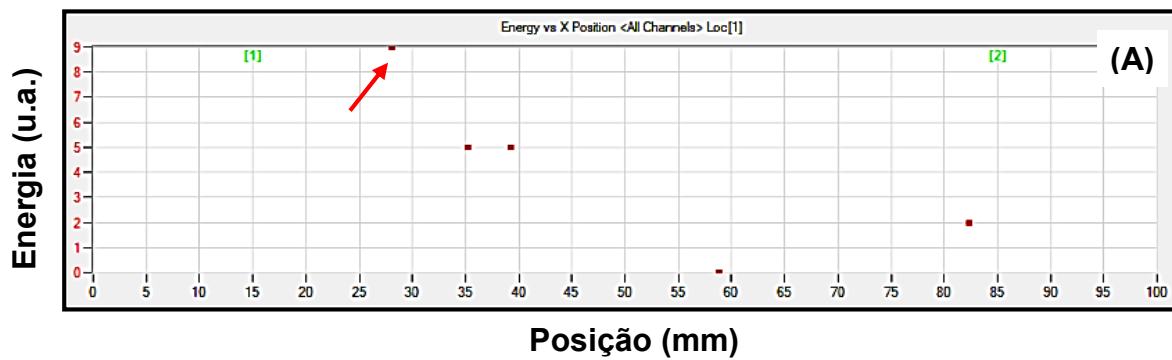


Figura 26 – Número de eventos durante os testes do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, expostos à radiação UV por 6 e 35 semanas.

Como mencionado anteriormente, os eventos detectados por emissão acústica podem estar relacionados à nucleação e crescimento de trincas. A técnica de emissão acústica também pode ser usada para estimar a localização dos eventos, baseando-se na posição dos sensores, conforme mostrado na Figura 27. Neste caso, os sensores 1 e 2 foram colocados nas posições 15 e 85 mm, respectivamente (Figura 27A). Cada ponto no gráfico corresponde a um evento, ou seja, a uma descontinuidade na amostra que gera uma onda elástica transitória capaz de ser interpretada simultaneamente pelos dois sensores (Teófilo e Rabello, 2015). Sob esta condição, o software calcula a origem dos sinais bem como a energia associada a cada um deles. É possível ver nitidamente que a maior energia está relacionada com a fratura e que a posição definida no gráfico (Figura 27A) coincide com a fratura real observada na amostra (Figura 27B). Os desvios de 7, 4 e 3 mm na posição pode ser consideravelmente aceitável, uma vez que o diâmetro do sensor é de 10 mm.





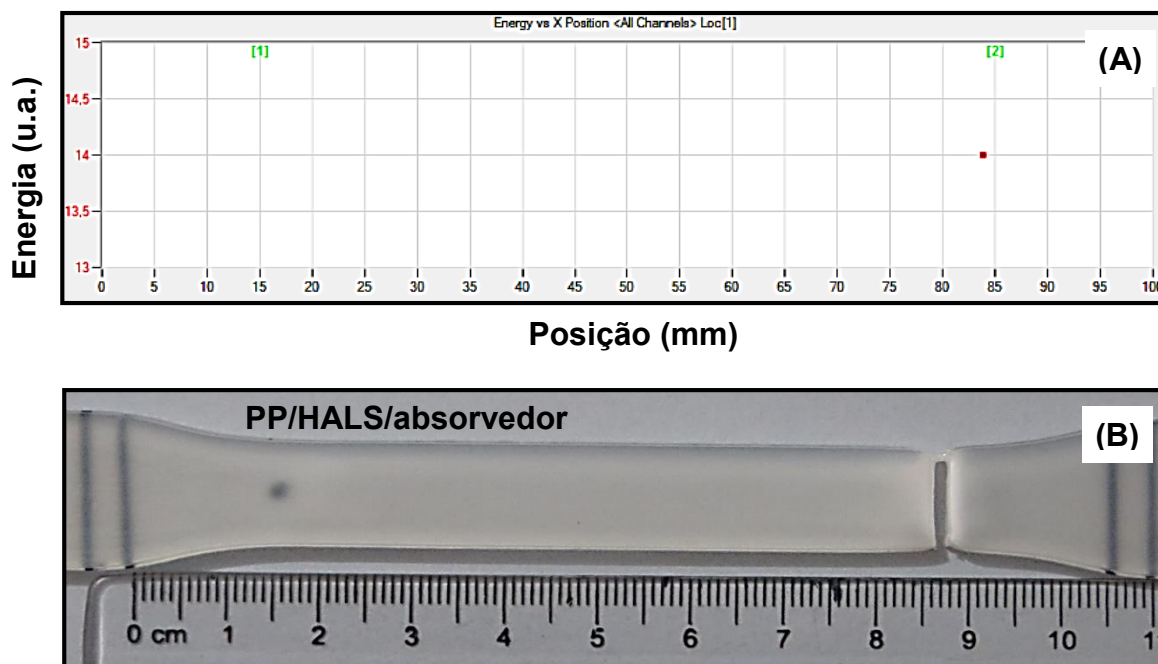


Figura 27 – Localização da fratura detectada pela técnica de EA (A) e a imagem real da amostra fraturada (B) para o PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV por 20 semanas.

4.6 Avaliação das superfícies de fratura

As micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de PP puro expostos à radiação UV por diferentes períodos estão apresentadas na Figura 28. Observa-se que o PP puro não exposto apresenta uma superfície de fratura típica de um material dúctil com a presença de uma zona de estrição. Após 6 semanas de exposição nota-se uma região rugosa, sem banda de material dúctil, seguida de uma região levemente côncava, característica de estrição. Para um tempo de 10 semanas, o PP exhibe uma superfície de fratura com a formação de estrias, indicando a absorção de energia durante o teste, mesmo sem grandes deformações, corroborando com os resultados dos testes de tração. Com o aumento do tempo de exposição observa-se uma superfície de fratura plana, sem qualquer deformação apreciável, com marcas de fratura semelhantes às marcas de rio, mostrando uma zona de propagação rápida de trincas, evidenciando uma fratura frágil. Verifica-se ainda que o PP puro exposto durante 30 e 35 semanas apresenta uma grande região lisa, conhecida como zona de espelho, que mostra o início da trinca em propagação lenta. Estes resultados confirmam os baixos valores de propriedades mecânicas exibidas pelo PP puro em tempos longos de exposição.

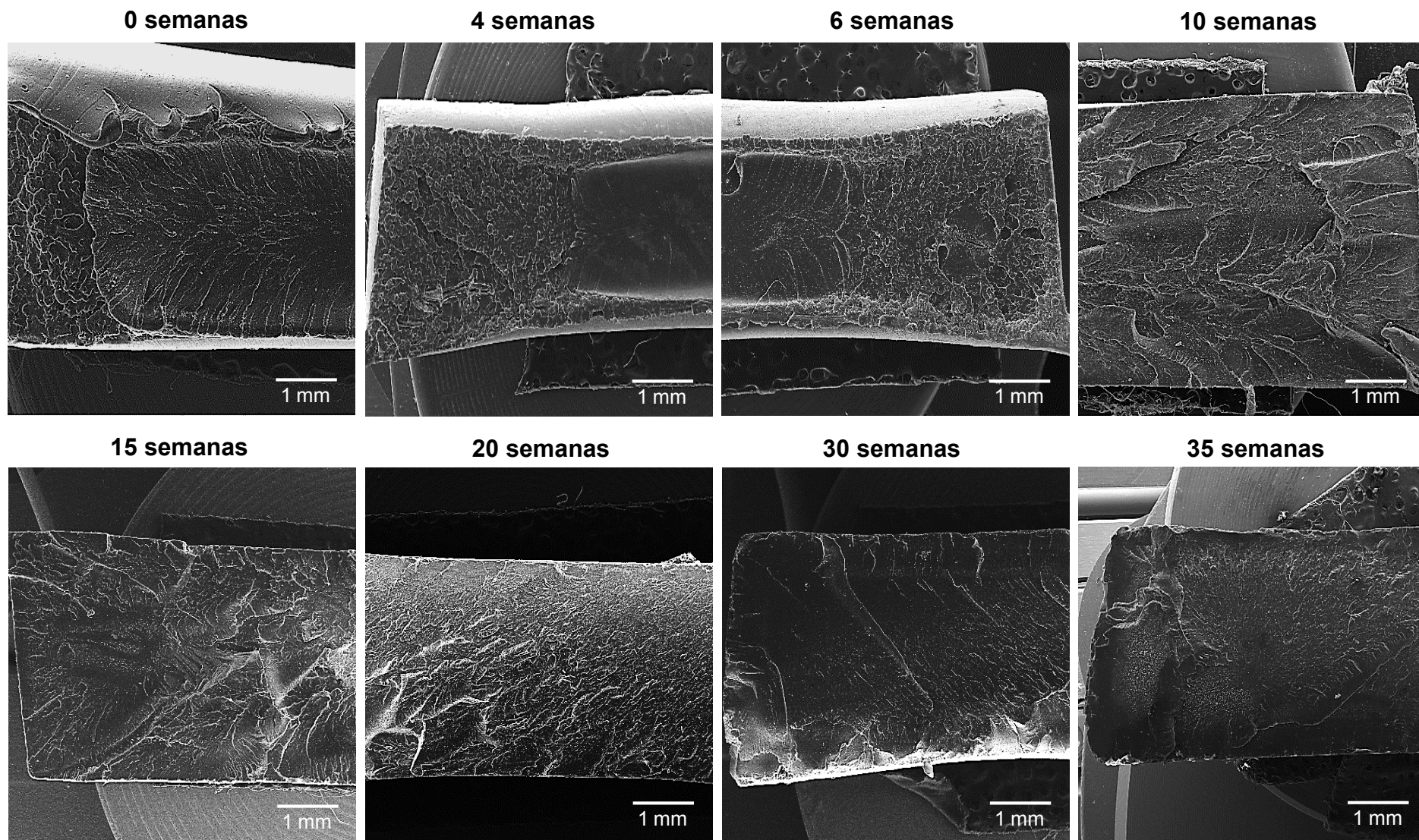


Figura 28 – Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PP puro, expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.

As micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor expostos à radiação UV por diferentes períodos estão apresentadas nas Figuras 29 – 31, respectivamente. Em geral, verifica-se para as amostras não expostas uma superfície de fratura dúctil com grande deformação e zonas de cisalhamento lateral e de estrição. Para um tempo de exposição de até 10 semanas, as superfícies de fratura mantem-se similares às das amostras não expostas, independente do tipo de aditivo fotoestabilizante incorporado ao PP. No período de 20 – 35 semanas observa-se uma superfície de fratura com uma região de estrição suave e a ausência de zona de cisalhamento lateral, evidenciando uma transição dúctil – frágil. Nota-se que o PP/absorvedor exibe uma camada altamente degradada, o que facilita a iniciação e propagação de trincas durante o ensaio de tração. Além disso, o PP/absorvedor exposto por 35 semanas mostra claramente um lado frágil e outro dúctil, o que está consistente com o fissuramento superficial mostrado por microscopia ótica. Com base nestes resultados, fica evidenciado que a presença dos aditivos fotoestabilizantes no PP retarda o seu mecanismo de fratura, mostrando eficazes na sua fotoestabilização.

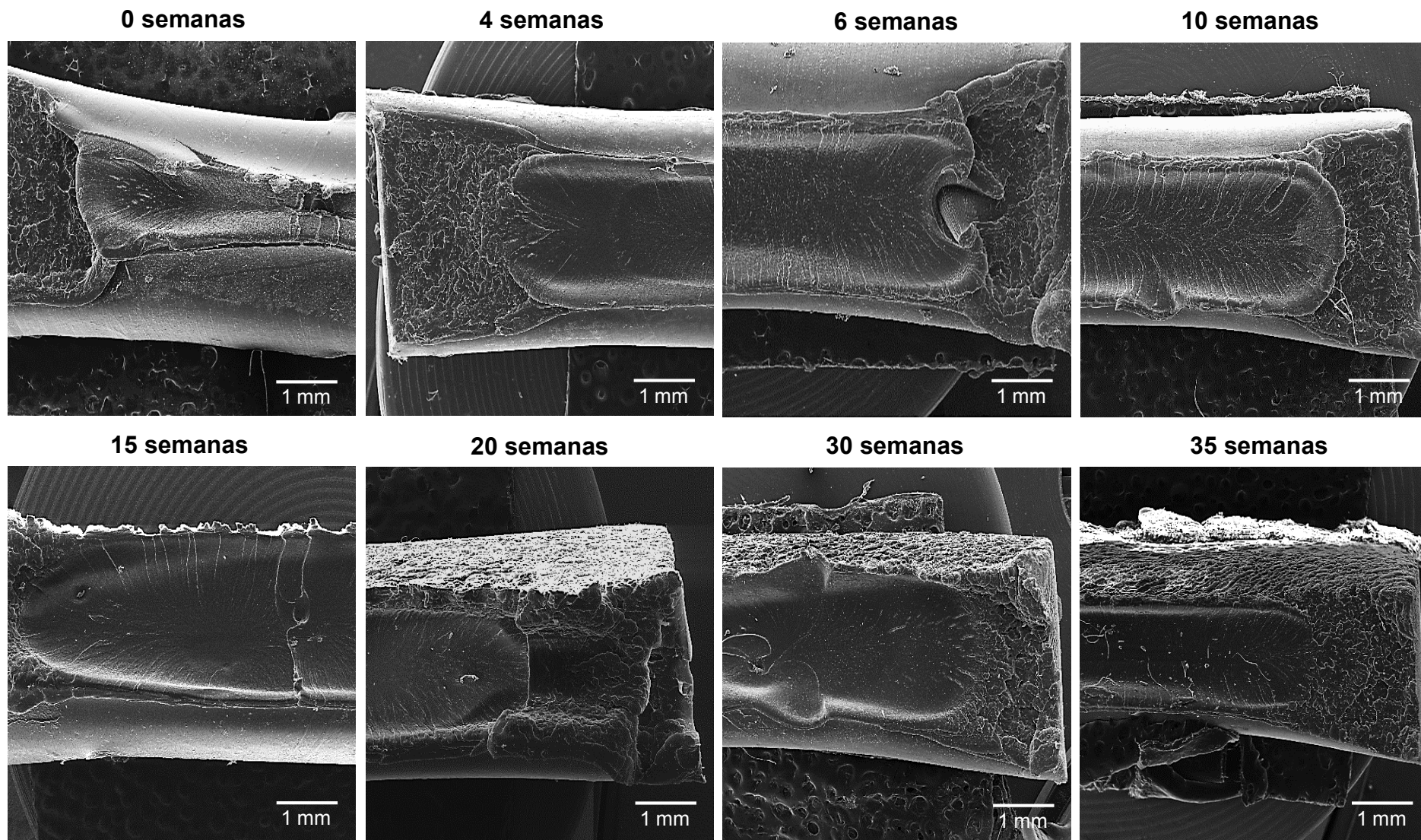


Figura 29 – Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PP/absorvedor, expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.

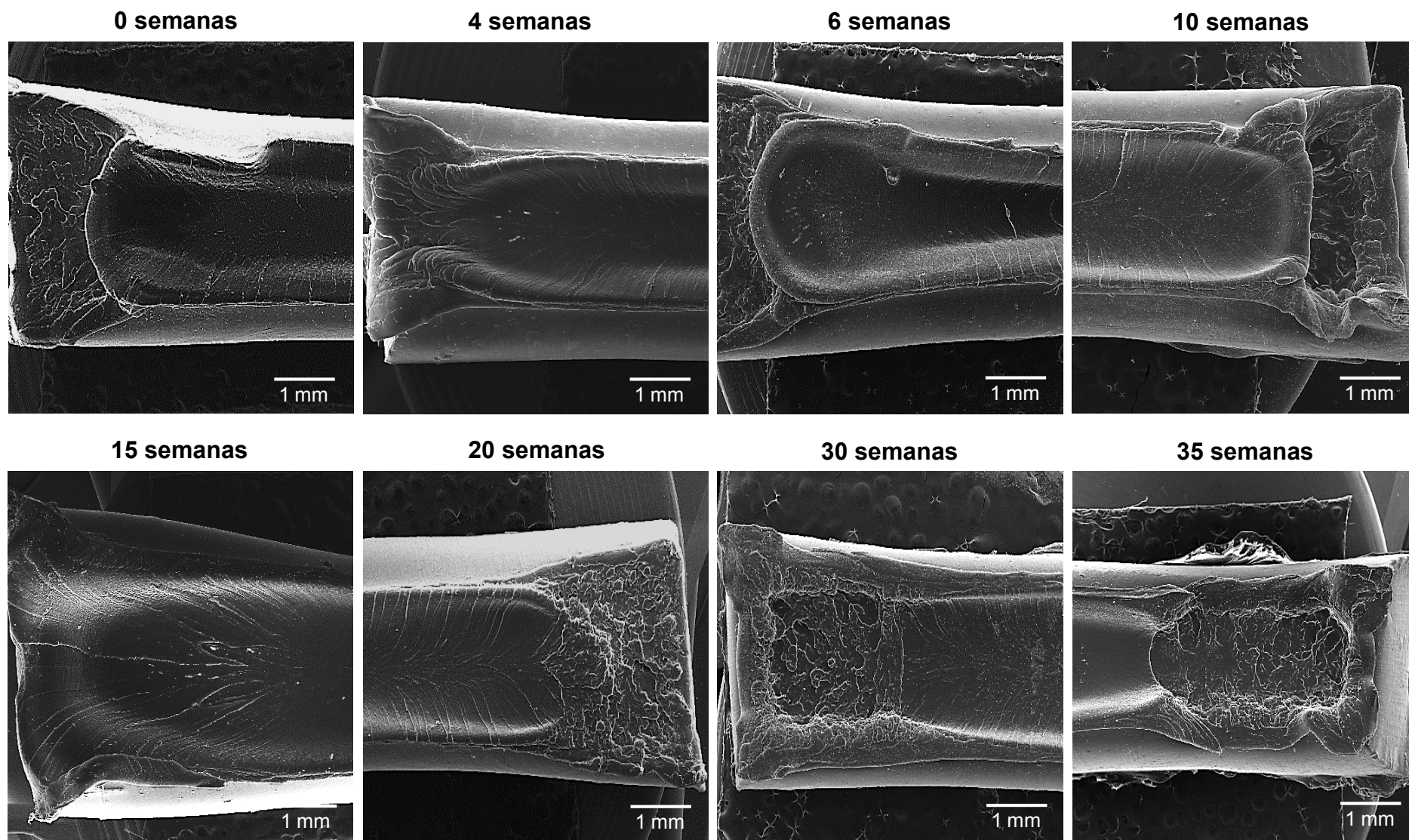


Figura 30 – Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PP/HALS, expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.

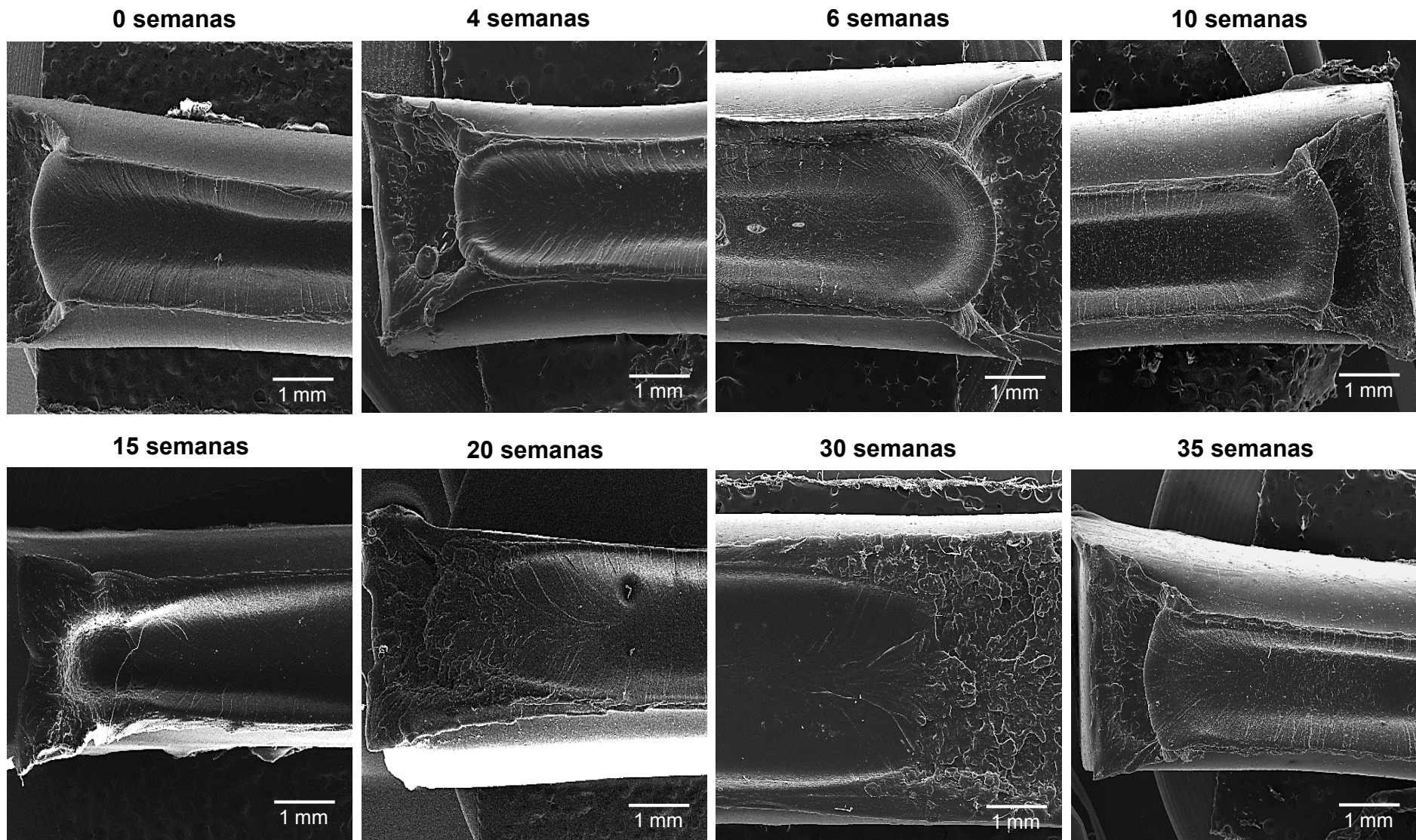


Figura 31 – Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PP/HALS/absorvedor, expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.

5 CONCLUSÕES

Os resultados revelaram que com a exposição à radiação ultravioleta o PP puro apresentou uma alta taxa de degradação, com fissuras distribuídas uniformemente em ambas as superfícies moldadas, resultantes do fenômeno de *quemi-cristalização*. O PP/absorvedor apresentou uma taxa de degradação tão elevada quanto à do PP puro, enquanto que o PP/HALS e PP/HALS/absorvedor exibiram menores taxas de degradação do que o PP/absorvedor, mostrando uma melhor eficiência do aditivo HALS e da combinação HALS/absorvedor na fotoestabilização do PP, especialmente o HALS. Apenas a superfície exposta do PP/absorvedor e PP/HALS/absorvedor sofreu os efeitos da fotodegradação e, nas faces não expostas, não se observou a formação de fissuras superficiais. Esse efeito teve forte influência nas propriedades mecânicas dessas composições.

A alta taxa de degradação do PP puro ocasionou perdas acentuadas nas propriedades mecânicas, mostrando um comportamento altamente frágil e a ocorrência de falha catastrófica, resultando em uma superfície de fratura plana, relacionada à propagação rápida de trincas. Por outro lado, o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor apresentaram baixos valores de alongamento até a ruptura e a mesma resistência à tração exibida pelos materiais não expostos. Isto resultou em uma superfície de fratura com uma região de estrição suave, mostrando uma transição dúctil – frágil. O perfil de degradação foi um dos fatores responsáveis pelo melhor desempenho mecânico do PP contendo os aditivos fotoestabilizantes, evidenciando que os aditivos e a mistura HALS/absorvedor foram eficientes na estabilização das propriedades mecânicas do PP.

A técnica de emissão acústica mostrou-se potencialmente útil na monitoração das mudanças ocorridas no PP durante a exposição à radiação UV, sendo possível detectar bandas de cisalhamento, estrição, nucleação e propagação de trincas e a sua localização, bem como a falha do material. Nas amostras não expostas os sinais de EA mais significativos ocorreram na formação das bandas de cisalhamento e estrição, enquanto que nas amostras expostas os sinais de EA foram relacionados tanto com os mecanismos de deformação do material, principalmente a formação de bandas de cisalhamento e estrição quanto à nucleação e propagação de trincas instáveis. As maiores energias acústicas foram observadas durante a fratura do material.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Avaliar a influência do teor de absorvedor de UV, HALS e HALS/absorvedor de UV na estrutura química e propriedades mecânicas do polipropileno envelhecido artificialmente.
- ❖ Realizar estudo comparativo sobre o comportamento mecânico de filmes e amostras espessas de PP, visando avaliar o efeito da fotodegradação e do tipo de aditivo fotoestabilizante.
- ❖ Investigar o comportamento mecânico do polipropileno fotodegradado e fotoestabilizado em contato com fluidos agressivos, utilizando a técnica de emissão acústica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 15361:2015. **Ensaio não destrutivo - Ensaio de emissão acústica - Determinação da reprodutibilidade da resposta do sensor de emissão acústica**, 2015.

AKLONIS, J. J.; MACKNIGHT, W. J. **Introduction to polymer viscoelasticity**. New York: Wiley-Interscience Publication, 1983.

ALLEN, N. S.; GARDETTE, J. L.; LEMAIRE, J. Stabiliser interactions with hindered piperidine compounds in polypropylene: Influence of processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 3, n. 3, p. 199-208, 1981.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; RAHMAN, A.; CHEN, W.; SHAH, M.; HOLDSWORTH, D.; SASAKI, M. Thermal and photooxidative stabilisation behaviour of 4-naphthyl esters of 2-hydroxybenzophenone and 3, 5-di-tert-butylphenol in polyolefin films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 44, n. 2, p. 249-255, 1994.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; CORRALES, T.; SHAH, M.; HOLDSWORTH, D.; CATALINA, F.; PEINADO, C.; COLLAR, E. P. Thermal and photooxidation of polypropylene influence of long-term ambient oxidation: spectroscopic, thermal and light scattering studies. **Polymer**, v. 37, n. 12, p. 2323-2333, 1996.

ANDREUCCI, R. **Ensaio por ultrassom - Apostila**: ABENDE 2006.

ASLANZADEH, S.; KISH, M. H. Photodegradation of polypropylene thermal bonded non-woven fabric. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 461-470, 2005.

ASTM D638-14. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2014.

ASTM D1435-85. **Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics**, 1993.

AVELLA, M.; DELL'ERBA, R.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA, G. Influence of molecular mass, thermal treatment and nucleating agent on structure and fracture toughness of isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 34, n. 14, p. 2951-2960, 1993.

BABETTO, A. C.; CANEVAROLO, S. V. Efeito do tipo de elemento de rosca na degradação de polipropileno durante múltiplas extrusões. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 90-99, 2000.

BALINT, G.; KELEN, T.; TÜDÖS, F.; REHAK, A. Effect of hindered piperidine derivatives on polypropylene photooxidation. **Polymer Bulletin**, v. 1, n. 9, p. 647-652, 1979.

BARRÉ, S.; BENZEGGAGH, M. L. On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass-fibre-reinforced polypropylene. **Composites Science and Technology**, v. 52, n. 3, p. 369-376, 1994.

BASFAR, A. A.; ALI, K. M. I.; MOFTI, S. M. UV stability and radiation-crosslinking of linear low density polyethylene and low density polyethylene for greenhouse applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 2, p. 229-234, 2003.

BECKER, R. F.; CARLSSON, D. J.; COOKE, J. M.; CHMELA, S. Stabilization of polypropylene to γ -initiated oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 22, n. 4, p. 313-323, 1988.

BIGGER, S. W.; DELATYCKI, O. The effect of hindered amine light stabilizers on the photooxidative stability of high-density polyethylene. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 63-73, 1989.

CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 79-84, 2009.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CALVERT, P. D.; RYAN, T. G. Reversible secondary crystallization during cooling of polypropylene. **Polymer**, v. 25, n. 7, p. 921-926, 1984.

CAMPBELL, D.; PETHRICK, R. A.; WHITE, J. R. **Polymer characterization: physical techniques**. London: Stanley Thornes Ltd, 2000.

CARLSSON, D. J.; WILES, D. M. The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes. **Journal of Macromolecular Science: Reviews in Macromolecular Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 65-106, 1976.

CARVALHO, G. M. X.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 98-103, 2007.

CASIEZ, N.; DESCHANEL, S.; MONNIER, T.; LAME, O. Acoustic emission from the initiation of plastic deformation of Polyethylenes during tensile tests. **Polymer**, v.25, n. 55, p. 6561-6568, 2014.

CELINA, M.; GEORGE, G. A. Heterogeneous and homogeneous kinetic analyses of the thermal oxidation of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 50, n. 1, p. 89-99, 1995.

CHEEKE, J. D. N. **Fundamentals and applications of ultrasonic waves**. Florida: CRC Press, 2002.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; BACIU, R. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers—oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2739-2747, 2006.

CHINELATTO, M. A.; AGNELLI, J. A. M. Effect of the chemical stabilization system on the photooxidation of polypropylene containing talc and carbon black. **Polymer Degradation and Stability**, v. 50, n. 1, p. 13-19, 1995.

CHINELATTO, M. A.; AGNELLI, J. A. M.; CANEVAROLO, S. V. Synthesis and photostabilizing performance of a polymeric HALS based on 1, 2, 2, 6, 6-pentamethylpiperidine and vinyl acetate. **Polímeros**, v. 25, n. 6, p. 575-580, 2015.

CHO, S.; CHOI, W. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC–TiO₂ polymer composites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 143, n. 2, p. 221-228, 2001.

COLTHUP, N.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. New York: Academic Press, 2012.

CRISTOFOLI, K.; BRANDALISE, R. N.; ZENI, M. Photostabilized LDPE films with UV absorber and HALS as protection against the Light for ros sparkling wine. **Journal of Food Processing & Technology**, v. 3, p. 1-7, 2012.

ČUNKO, R.; GAMBIROŽA-JUKIĆ, M.; PEZELJ, E. The influence of light on the thermal decomposition of polypropylene fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 13, p. 2237-2244, 1999.

DE GROOT, P. J.; WIJNEN, P. A. M.; JANSSEN, R. B. F. Real-time frequency determination of acoustic emission for different fracture mechanisms in carbon/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 55, n. 4, p. 405-412, 1995.

DECKER, C.; BIRY, S.; ZAHOUILY, K. Photostabilisation of organic coatings. **Polymer Degradation and Stability**, v. 49, n. 1, p. 111-119, 1995.

DOBASHI, Y.; OHKATSU, Y. Dependence of ultraviolet absorbers' performance on ultraviolet wavelength. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 2, p. 436-447, 2008.

DUNEGAN, H. L.; HARRIS, D. O.; TATRO, C. A. Fracture analysis by use of acoustic emission. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 1, n. 1, p. 105-122, 1968.

FECHINE, G. J. M. **Fotodegradação de termoplásticos semi-cristalinos**. 1998. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba-UFPB, Campina Grande-Paraíba.

FECHINE, G. J. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; RABELLO, M. S. Structural changes during photodegradation of poly (ethylene terephthalate). **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 23, p. 4979-4984, 2002.

FECHINE, G. J. M.; DOS SANTOS, J. A. B.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 674, 2006.

FELLER, R. L. **Accelerated aging: photochemical and thermal aspects**. New York: Getty Publications, 1995.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 61-68, 2012.

FERNANDO, S. S.; CHRISTENSEN, P. A.; EGERTON, T. A.; WHITE, J. R. Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 12, p. 2163-2172, 2007.

FONSECA, F.; ORÉFICE, R. L.; PATRICIO, P. S. O. Efeito da incorporação de nanopartículas de TiO₂ na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli (hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 395-401, 2014.

GALLO, R.; SEVERINI, F.; IPSALE, S.; DEL FANTI, N. Induction time and later degradation of outdoor exposed polypropylene cast film studied by differential

scanning calorimetry. **Polymer Degradation and Stability**, v. 55, n. 2, p. 199-207, 1997.

GARTON, A.; CARLSSON, D. J.; WILES, D. M. Role of polymer morphology in the oxidation of polypropylene. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 16, n. 1, p. 33-40, 1978.

GASA, J. V.; LIU, Z.; SHAW, M. T. Relationship between density and elongation-at-break of naturally and artificially aged cable materials used in nuclear power plants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 1, p. 77-85, 2005.

GERLOCK, J. L.; TANG, W.; DEARTH, M. A.; KORNISKI, T. J. Reaction of benzotriazole ultraviolet light absorbers with free radicals. **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, n. 1, p. 121-130, 1995.

GIJSMAN, P.; DOZEMAN, A. Comparison of the UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 53, n. 1, p. 45-50, 1996.

GIORDANO, M.; CALABRO, A.; ESPOSITO, C.; D'AMORE, A.; NICOLAIS, L. An acoustic-emission characterization of the failure modes in polymer-composite materials. **Composites Science and Technology**, v. 58, n. 12, p. 1923-1928, 1998.

GIROIS, S.; AUDOUIN, L.; DELPRAT, P.; VERDU, J. Weight loss mechanism in the photooxidation of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 51, n. 2, p. 133-141, 1996.

GOMES, F.P.C.; BOVELL, A.; BALAMURUGAN, G. P.; THOMPSON, M. R.; DUNN, K. G. Evaluating the influence of contacting fluids on polyethylene using acoustic emissions analysis. **Polymer Testing**, v. 39, p. 61-69, 2014.

GORDIENKO, V. P.; DMITRIEV, Y. A. The degradation and stability of polyethylene with small additions of metal oxides under UV-irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 53, n. 1, p. 79-87, 1996.

GRABEC, I.; PETERLIN, A. Acoustic Emission of a Crazing Polymer. **Journal of Polymer Science**, v. 14, p. 651-661, 1976.

GUEDRI, L.; AMOR, S. B.; GARDETTE, J. L.; JACQUET, M.; RIVATON, A. Lifetime improvement of poly (ethylene naphthalate) by ZnO adhesive coatings. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 2, p. 199-205, 2005.

GUERRICA-ECHEVARRIA, G.; EGUIAZABAL, J. I.; NAZABAL, J. Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 53, n. 1, p. 1-8, 1996.

GUGUMUS, F. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 1. HALS in polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, n. 2, p. 295-308, 2002.

GULMINE, J. V.; AKCELRUD, L. Correlations between the processing variables and morphology of crosslinked polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 1, p. 222-230, 2004.

GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 3, p. 385-397, 2003.

HAIDER, N.; KARLSSON, S. Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 1, p. 103-112, 2001.

HALÁSZ, I. Z.; ROMHÁNY, G.; KMETTY, Á.; BÁRÁNY, T.; CZIGÁNY, T. Failure of compression molded all-polyolefin composites studied by acoustic emission. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 3, p. 321-328, 2015.

HARADA, J.; WIEBECK, H. **Plásticos de engenharia-tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

HASELBACH, W.; LAUKE, B. Acoustic emission of debonding between fibre and matrix to evaluate local adhesion. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2155-2162, 2003.

HOEKSTRA, H. D.; SPOORMAKER, J. L.; BREEN, J.; AUDOUIN, L.; VERDU, J. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 49, n. 2, p. 251-262, 1995.

HOLLMANN, K.; HAHN, H. T. Acoustic Emission Behavior of Epoxies During Tensile Loading. **Polymer Engineering and Science**, v. 29, n. 8, 1989.

HUGUET, S.; GODIN, N.; GAERTNER, R.; SALMON, L.; VILLARD, D. Use of acoustic emission to identify damage modes in glass fibre reinforced polyester. **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 10, p. 1433-1444, 2002.

JACQUES, R. C. **Avaliação de parâmetros de emissão acústica para monitoramento de risers flexíveis**. 2009. 129f. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre-Rio Grande do Sul.

JANIMAK, J. J.; CHENG, S. Z. D.; ZHANG, A.; HSIEH, E. T. Isotacticity effect on crystallization and melting in polypropylene fractions: 3. Overall crystallization and melting behaviour. **Polymer**, v. 33, n. 4, p. 728-735, 1992.

JIA, H.; WANG, H.; CHEN, W. The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the radiation resistance of polypropylene. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 7, p. 1179-1188, 2007.

KACZMAREK, H.; ŚWIĄTEK, M.; KAMIŃSKA, A. Modification of polystyrene and poly (vinyl chloride) for the purpose of obtaining packaging materials degradable in the natural environment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 1, p. 35-45, 2004.

KAGIYA, T.; NISHIMOTO, S.; WATANABE, Y.; KATO, M. Importance of the amorphous fraction of polypropylene in the resistance to radiation-induced oxidative degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 12, n. 3, p. 261-275, 1985.

KEITH, H. D.; PADDEN JR, F. J. Spherulitic crystallization from the melt. I. Fractionation and impurity segregation and their influence on crystalline morphology. **Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 4, p. 1270-1285, 1964.

KELLY, C. T.; TONG, L.; WHITE, J. R. Slow strain-rate testing of polymers with ultraviolet exposure. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 4, p. 851-861, 1997.

KERBOUA, N.; BENACHOUR, D.; KACI, M.; SADOON, T.; ROUBA, N. Effet du tinuvin 622 (HALS) sur la photostabilisation dans les conditions de vieillissement naturel de films de PEBD utilisés en plasticulture. **Annales de chimie**, v. 29, n. 5, p. 113-121, 2004.

KERIM, A. F. M.; ELAGRAMI, A. M.; EL-KALLA, E. H. Study of the effect of gamma radiation on the IR spectra of polypropylene. **Isotopenpraxis**, v. 21, p. 23-25, 1985.

KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A. C. Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 12, p. 2309-2316, 2001.

KOTEK, J.; KELNAR, I.; BALDRIAN, J.; RAAB, M. Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 12, p. 2731-2738, 2004.

KURUMADA, T.; OHSAWA, H.; ODA, O.; FUJITA, T. I.; TODA, T.; YOSHIOKA, T. Photostabilizing activity of tertiary hindered amines. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 23, n. 5, p. 1477-1491, 1985.

KURUMADA, T.; OHSAWA, H.; YAMAZAKI, T. Synergism of hindered amine light stabilizers and UV-absorbers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 19, n. 3, p. 263-272, 1987.

KURZ, J. H.; KÖPPEL, S.; LINZER, L. M.; SCHECHINGER, B.; GROSSE, C. U. **Acoustic emission testing**. New York: Springer, 2008.

LI, X. A brief review: acoustic emission method for tool wear monitoring during turning. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 42, n. 2, p. 157-165, 2002.

LIVANOVA, N. M.; ZAIKOV, G. E. A scale effect in the durability of oriented narrow polypropylene films during oxidation under load. Fracture model of stressed polypropylene films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 36, n. 3, p. 253-259, 1992.

LOCKNER, D. The role of acoustic emission in the study of rock fracture. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts**, v. 30, n. 7, p. 883-899, 1993.

LODI, P. C.; SOUZA BUENO, B.; ZORNBERG, J. G. Degradação ultravioleta de geomembranas poliméricas. VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental e V Simpósio Brasileiro de Geossintéticos, 2007, Recife. p.1-6.

LOMBARDO, P. C.; POLI, A. L.; SCHMITT, C. C. Influência de estabilizantes na degradação foto-oxidativa de filmes de compósitos de SWy-1/poli (óxido de etileno). **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 101-108, 2015.

LÓPEZ-VILANOVA, L.; ESPÍ, E.; MARTINEZ, I.; FIERRO, J. L. G.; CORRALES, T.; CATALINA, F. Photostabilization study of ethylene-butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS). **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 11, p. 2146-2152, 2013.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JR, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.229-261.

MAGALHÃES, A. G. **Aplicação das técnicas de emissão acústica e radiografia na caracterização do dano por fluência em juntas de materiais compósitos sujeitos a diferentes condições ambientais**. 1999. 305f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 2ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

MARGOLIN, A. L. The photooxidation of isotactic polypropylene as a nonhomogeneous process. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 24, n. 1-4, p. 71-77, 1994.

MARIA, R.; RODE, K.; BRÜLL, R.; DORBATH, F.; BAUDRIT, B.; BASTIAN, M.; BRENDLÉ, E. Monitoring the influence of different weathering conditions on polyethylene pipes by IR-microscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 10, p. 1901-1910, 2011.

MARTINS, S. A.; BORGES, L. A.; D'ALMEIDA, J. R. M. Efeitos do envelhecimento acelerado em compósito polimérico à base de PTFE. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu-PR.

MOORE, E. P. **Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, applications**. Munich; New York: Hanser Publishers, 1996. 419

MOURA, N. C. **Minicurso "ensaios não destrutivos de materiais"**. Comunicação Oral, 2012.

NAIR, A.; CAI, C. S. Acoustic emission monitoring of bridges: Review and case studies. **Engineering Structures**, v. 32, n. 6, p. 1704-1714, 2010.

NDIAYE, I.; MASLOUHI, A.; DENAULT, J. Characterization of interfacial properties of composite materials by acoustic emission. **Polymer Composites**, v. 21, n. 4, p. 595-604, 2000.

O'DONNELL, B.; QAYYUM, M. M.; TONG, L.; WHITE, J. R. Mechanisms of failure in polymers weathered in an extreme natural environment. **Plastics Rubber and Composites Processing and Applications**, v. 21, n. 5, p. 297-307, 1994.

OGIER, L.; RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Influence of morphology and surface preparation on the weatherability of polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 9, p. 2364-2376, 1995.

OHTA, N.; ROBERTSON, A. R. **Colorimetry: fundamentals and applications**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2005.

OZEVIN, D.; GREVE, D. W.; OPPENHEIM, I. J.; PESSIKI, S. P. Resonant capacitive MEMS acoustic emission transducers. **Smart Materials and Structures**, v. 15, n. 6, p. 1863, 2006.

PABIOT, J.; VERDU, J. The change in mechanical behavior of linear polymers during photochemical aging. **Polymer Engineering & Science**, v. 21, n. 1, p. 32-38, 1981.

PANDEY, J. K.; AHMAD, A.; SINGH, R. P. Ecofriendly behavior of host matrix in composites prepared from agro-waste and polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 4, p. 1009-1017, 2003.

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2009.

PAS, S. J.; TUOMISTO, F.; SAARINEN, K.; AMMALA, A.; TURNEY, T. W.; HILL, A. J. Stabiliser distribution and efficiency examined by depth profiling polypropylene using a positron beam. **Surface Science**, v. 601, n. 24, p. 5750-5756, 2007.

PASSADOR, F. R.; BACKES, E. H.; TRAVAIN, D. R.; RUVOLLO FILHO, A.; PESSAN, L. A. Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT–Parte I: Avaliação das Propriedades Termo-mecânicas e da Resistência ao Intemperismo. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 521-530, 2013.

PEÑA, J. M.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; LIAUW, C. M.; VALANGE, B. Studies of synergism between carbon black and stabilisers in LDPE photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, n. 2, p. 259-270, 2001.

PETER, R.; MÄDER, E.; RÄTZSCH, M.; KOVÁŘOVA, J.; ROTSCHOVÁ, J.; POSPÍŠIL, J. Charakterisierung der stabilität von modifizierten polypropylen-glasfaser-verbunden nach thermo-und photooxidation. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 184, n. 1, p. 167-181, 1991.

PICKETT, J. E. Calculation of the efficiency of ultraviolet screeners in plastics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 33, n. 2, p. 525-531, 1987.

PINHEIRO, L. A.; BITENCOURT, C. S.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S. V. Morphological parameters of PP/PA6 blend measured in-line during extrusion. **Macromolecular Symposia**, v. 245, n. 1, p. 347-354, 2006.

PINTO, C. F. C. **Monitoração de defeitos em dutos rígidos por emissão acústica e redes neurais**. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro-Rio de Janeiro.

POPOV, A. A.; BLINOV, N. N.; KRISYUK, B. E.; KARPOVA, S. G.; PRIVALOVA, L. G.; ZAIKOV, G. E. Oxidative destruction of polyolefins under stress. The action of ozone on polyethylene and polypropylene. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 21, n. 7, p. 1017-1027, 1983.

QAYYUM, M. M.; WHITE, J. R. Plastic fracture in weathered polymers. **Polymer**, v. 28, n. 3, p. 469-476, 1987.

QAYYUM, M. M.; WHITE, J. R. Effect of stabilizers on failure mechanisms in weathered polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 41, p. 163-172, 1993.

QIN, H.; ZHANG, S.; LIU, H.; XIE, S.; YANG, M.; SHEN, D. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 3149-3156, 2005.

RABEK, J. F. **Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods**. London: Springer Science & Business Media, 2012.

RABELLO, M. S. **Estrutura supermolecular de polímeros-Apostila**: 121 p. 1989.

RABELLO, M. S. **The properties and crystallization behaviour of photo-degraded polypropylene**. 1996. 309f. Thesis (Doctor of Philosophy). Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, University of Newcastle Newcastle upon Tyne.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 2, p. 47-57, 1997a.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Chemi-Crystallization of Polypropylene under UV Irradiation. Technical Papers of The Annual Technical Conference, 1997b, Society of Plastics Engineers Incorporated. p.1738-1742.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, p. 55-73, 1997c.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene -I. Chemi-crystallization. **Polymer**, v. 38, n. 26, p. 6379-6387, 1997d.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Photodegradation of polypropylene containing a nucleating agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 13, p. 2505-2517, 1997e.

RABELLO, M. S. Physical aspects of polypropylene photodegradation. **Recent Research Development in Macromolecular Research**, v. 3, p. 249-267, 1998.

RABELLO, M. S. **Aditivaco de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RABELLO, M. S.; TOCCHETTO, R. S.; BARROS, L. A.; D'ALMEIDA, J. R. M.; WHITE, J. R. Weathering of polypropylene composites containing weldlines. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 30, n. 3, p. 132-140, 2001.

RABELLO, M. S.; PAOLI, M. A. **Aditivaco de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

RAMIREZ-JIMENEZ, C. R.; PAPADAKIS, N.; REYNOLDS, N.; GAN, T. H.; PURNELL, P.; PHARAOH, M. Identification of failure modes in glass/polypropylene composites by means of the primary frequency content of the acoustic emission event. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 12, p. 1819-1827, 2004.

REAL, L. P.; GARDETTE, J. L.; ROCHA, A. P. Artificial simulated and natural weathering of poly (vinyl chloride) for outdoor applications: the influence of water in the changes of properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 3, p. 357-362, 2005.

ROUILLON, C.; BUSSIÈRE, P. O.; DESNOUX, E.; COLLIN, S.; VIAL, C.; THERIAS, S.; GARDETTE, J. L. Is Carbonyl Index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? **Polymer Degradation and Stability**, 2015.

SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; ESTRADA, M. R. On the influence of sands on low density polyethylene photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 52, n. 3, p. 305-309, 1996.

SCHOOLENBERG, G. E.; VINK, P. Ultra-violet degradation of polypropylene: 1. Degradation profile and thickness of the embrittled surface layer. **Polymer**, v. 32, n. 3, p. 432-437, 1991.

SCHURZ, J.; ZIPPER, P.; LENZ, J. Structural studies on polymers as prerequisites for degradation. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 30, n. 9-10, p. 603-619, 1993.

SCOTT, G. **Degradable polymers: principles and applications**. London: Springer Science & Business Media, 2013.

SHYICHUK, A. V.; TURTON, T. J.; WHITE, J. R.; SYROTYNSKA, I. D. Different degradability of two similar polypropylenes as revealed by macromolecule scission and crosslinking rates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 2, p. 377-383, 2004.

SILVA JR., S. F.; MARQUERS, P. V. **Ensaio não-destrutivo - Apostila**. Belo Horizonte 2006.

SOARES, S. D. **Emissão Acústica - Apostila**. São Paulo: ABENDE 2001.

TANG, L.; WU, Q.; QU, B. The effects of chemical structure and synthesis method on photodegradation of polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, n. 2, p. 270-279, 2005.

TAVARES, A. C.; GULMINE, J. V.; LEPIENSKI, C. M.; AKCELRUD, L. The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, n. 2, p. 367-373, 2003.

TEÓFILO, E. T.; RABELLO, M. S. The use of acoustic emission technique in the failure analysis of PET by stress cracking. **Polymer Testing**, v. 45, p. 68-75, 2015.

TERSELIUS, B.; GEDDE, U. W.; JANSSON, J. F. Structure and morphology of thermally oxidized high density polyethylene pipes. **Polymer Engineering & Science**, v. 22, n. 7, p. 422-431, 1982.

THEOBALD, P. D.; ESWARD, T. J.; DOWSON, S. P.; PRESTON, R. C. Acoustic emission transducers—development of a facility for traceable out-of-plane displacement calibration. **Ultrasonics**, v. 43, n. 5, p. 343-350, 2005.

TIBONI, G. B. **Aplicação da técnica de emissão acústica em ensaios de desgaste erosivo**. 2011. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-

graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Curitiba-Paraná.

TIDJANI, A. Photooxidation of polypropylene under natural and accelerated weathering conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 13, p. 2497-2503, 1997.

TOBIN, M. C. The infrared spectra of polymers. III. The infrared and raman spectra of isotactic polypropylene¹. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 64, n. 2, p. 216-219, 1960.

TORIKAI, A.; SUZUKI, K.; FUEKI, K. Photodegradation of polypropylene and polypropylene containing pyrene. **Polymer Photochemistry**, v. 3, n. 5, p. 379-390, 1983.

TURTON, T. J.; WHITE, J. R. Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation depth profiles in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 3, p. 559-568, 2001.

VAILLANT, D.; LACOSTE, J.; LEMAIRE, J. Stabilization of isotactic polypropylene. Problems bound to the interactions of stabilizers with pigments and fillers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, n. 3, p. 609-615, 1997.

VALADEZ-GONZALEZ, A.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 1, p. 139-148, 2004.

VAUGHAN, A. S.; STEVENS, G. C. On crystallization, morphology and radiation effects in poly (ether ether ketone). **Polymer**, v. 36, n. 8, p. 1531-1540, 1995.

VINK, P. The photo-oxidation of polyolefins-structural and morphological aspects. **Degradation and Stabilisation of Polyolefins, Applied Science Publishers, London**, v. 25, n. 6, p. 213-246, 1983.

WANG, H. J.; PENG, T.; CHEN, W. The combination effect and mechanism of HALS with antioxidants on the radiation resistance of PP II. The mechanism of the combination effect of HALS with antioxidants. **Polymer Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 4, p. 143-146, 2002.

WEIDINGER, A.; HERMANS, P. H. On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-Ray Diffraction. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 50, p. 98-115, 1961.

WHITE, J. R.; TURNBULL, A. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 3, p. 584-613, 1994.

WHITE, J. R.; SHYICHUK, A. V.; TURTON, T. J.; SYROTYNSKA, I. D. Effect of stabilizer and pigment on photodegradation of polypropylene as revealed by macromolecule scission and crosslinking measurements. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 8, p. 1755-1760, 2006.

WILES, D. M.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 7, p. 1581-1592, 2006.

WUNDERLICH, B. **Macromolecular physics**. Califórnia: Academic Press, 2012.

YOUNG, R. J. **Introduction to polymers**. London: Chapman, 1983.

APÊNDICE 1

Aparato experimental do ensaio de emissão acústica.



ANEXO A

Ficha técnica do Polipropileno (PP).



Folha de Dados

Revisão12 (Abril/15)

Polipropileno H 301

Subfamília:

Homopolímero

Descrição:

O H 301 é um polipropileno de médio índice de fluidez, com distribuição normal de peso molecular e aditivado para uso geral. É indicado para processos de moldagem por injeção e extrusão de fibras. Este produto apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor.

Aplicações:

Utilidades domésticas; Tampas com lacre ou *flip-top*; Tampas injetadas para uso geral; Monofilamento para cordas, redes de pesca.

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	10

Propriedades Típicas^{a)}:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1350
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	34
Alongamento no Escoamento	D 638	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	98
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	25
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	103
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	53
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	153

a) Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (*Food and Drug Administration*) para polímeros olefínicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

ANEXO B

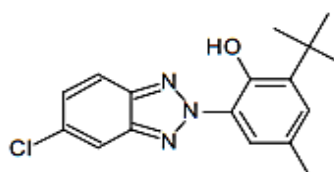
Ficha Técnica do Tinuvin® 326.

Ciba Specialty Chemicals

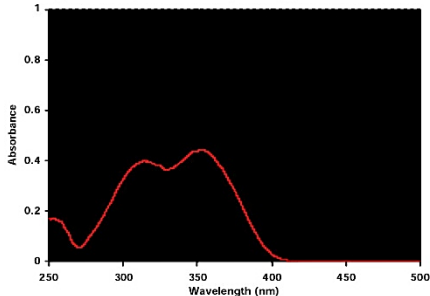
Plastic Additives


CIBA® TINUVIN® 326
 Benzotriazole UV Absorber

Characterization	TINUVIN 326 is a UV absorber of the hydroxyphenylbenzotriazole class, which imparts outstanding light stability to plastics and other organic substrates.
Chemical Name/Composition	Phenol, 2-(5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-
CAS Number	3896-11-5
Structure	TINUVIN 326



Molecular weight	315.8 g/mol	
Applications	TINUVIN 326 is especially suited for polyolefins and cold cured polyesters.	
Features/Benefits	<p>TINUVIN 326 has a wide range of indirect food approvals in polyolefins. It has a low volatility at high temperatures and high resistance to thermal degradation and can therefore be used without significant loss or decomposition in the polyolefin compounding and molding processes.</p> <p>In the use for the UV protection of polyester resins, TINUVIN 326 does not form colored complexes with the metallic salts used for the curing process of these resins.</p>	
Product Forms	Code: TINUVIN 326 TINUVIN 326 FL	Appearance: slightly yellow powder slightly yellow flakes
Guidelines for use	Polyolefins: Polyester resins:	<p>It is recommended to use TINUVIN 326 with a HALS type lightstabilizer system for best results. The recommended concentrations range for PP applications from 0.1-0.5%, for PE applications from 0.1% to 0.4%.</p> <p>The recommended levels for normal polyester resins range from 0.2% to 0.3%, while for chlorinated, flame retardant polyester resins the recommendation is 0.5%.</p>


Physical Properties	Melting Range	138-141°C
	Flashpoint	238°C DIN 51584
	Specific Gravity (20°C)	1.32 g/cm ³
	Vapor Pressure (20°C)	7.5 E-7 Pa
	Bulk density	130-220 g/l
	Solubility (20°C)	% w/w
	Acetone	1
	Chloroform	11
	Ethanol	-
	Ethyl acetate	2
	n-Hexane	1
	Methanol	0.1
	Methylene chloride	9
	Toluene	-
	Volatility (pur substance; TGA-data, heating rate 20°C/min in air)	
	Temperature (°C)	% weight loss
	125	0.3
	150	0.4
	175	0.5
	200	1.0
	225	3.5
	250	12.1
	275	35.1
	Absorption Spectrum (10 mg/l, Chloroform)	
		TINUVIN 326 exhibits strong absorbance in the 300-400 nm region and minimal absorption in the visible region (> 400 nm) of the spectrum. The absorption maxima are at 312 nm and 353 nm (e = 15600 l/mol-cm) in chloroform solution.
Handling & Safety	In accordance with good industrial practice, handle with care and avoid unnecessary personal contact. Avoid continuous or repetitive breathing of dust. Use only with adequate ventilation. Prevent contamination of the environment. Avoid dust formation and ignition sources. For more detailed information please refer to the material safety data sheet.	
Registration	TINUVIN 326 is listed on the following Inventories: Australia: AICS Canada: DSL China: First Import Europe: EINECS Japan: MITI Korea: ECL Philippines: PICCS USA: TSCA TINUVIN 326 is approved in many countries for use in food contact applications. For detailed information refer to our Positive List or contact your local sales office.	

IMPORTANT:

The following supercedes Buyer's documents. **SELLERS MAKE NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.** No statement herein is to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strike liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab-work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended, for uses for which implantation within the human body is intended.

ANEXO C

Ficha Técnica do Chimassorb® 2020.

Technical Information	Plastic Additives	 BASF The Chemical Company
TI/EVF 1029 e November 2010	Page 1 of 3	

© = registered Trademark of Ciba Holding Inc.

Chimassorb® 2020

Block oligomeric hindered amine light stabilizer

Characterization

Chimassorb 2020 is a high molecular weight hindered amine light stabilizer (HALS). It shows excellent polymer compatibility and high extraction resistance.

One of the unique features of Chimassorb 2020 is a very narrow molecular weight distribution, resulting in a consistent performance in use and processing.

Chimassorb 2020 combines the typical benefits of a variety of high molecular weight HALS. It provides superior light/thermal stability to polymers and improved ancillary properties like improved polymer processing.

Chemical name

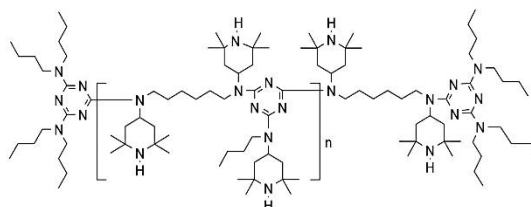
1,6-Hexanediamine, N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-polymer with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, reaction products with N-butyl-1-butanamine and N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamine

CAS number

192268-64-7

Structure

Chimassorb 2020



Molecular weight

2600–3400 g/mol

Applications

Chimassorb 2020 is a highly effective light stabilizer for polyolefins (PP, PE), olefin copolymers such as EVA as well as blends of polypropylene with elastomers.

In addition, in certain instances Chimassorb 2020 is highly effective in polyacetals, polyamides, polyurethanes, flexible and rigid PVC, as well as PVC blends and in certain styrenic elastomer and specialty adhesive applications.

Features/benefits

Chimassorb 2020 offers an optimal combination of exceptional levels of UV- and long-term thermal stability, and ancillary properties such as minimal pigment interaction and improved melt flow control. It provides excellent UV stability to PP fibers, PP tapes, PE films, thick articles of PP and PE. Furthermore, it imparts unique long-term thermal protection to PP filled articles and carbon black filled systems. Chimassorb 2020 is highly effective as a long-term thermal stabilizer in thin and thick articles and shows high extraction resistance.

Product forms

Code: Chimassorb 2020 FDL
Appearance: slightly yellow granules

Guidelines for use

Fibers:	UV and thermal stabilization of PP	0.1–1.4%
Tapes:	UV and thermal stabilization of PP and HDPE	0.1–0.8%
Thick sections*:	UV and thermal stabilization of PP, HDPE, LDPE and LLDPE	0.05–1.0%
Films*:	UV and thermal stabilization of LDPE, LLDPE, EVA and EBA	0.1–1.0%

** The presence of a UV absorber (e. g. Tinuvin® 326/328 or Chimassorb 81) is recommended for unpigmented or slightly pigmented articles or to improve the light fastness of certain organic pigments.*

Physical properties

Melting range	120–150 °C
Flashpoint	not tested
Specific gravity (20 °C)	1.01 g/cm ³
Vapor pressure (20 °C)	7 E-10 Pa (extrapolated)

Solubility (20 °C)	% w/w
Water	<0.0001
n-Hexane	>50
Tetrahydrofurane	>15
Dichloromethane	>15
Ethanol/Water 95/5	>2.5
n-Octanol	>1.0
Isopropanol	>0.2

Volatility	Pure substance; TGA-data, heating rate 10 °C/min in air
Weight loss %	Temperature °C
0.7	250
0.8	275
1.1	300
1.7	325
3.6	350

Handling & Safety

Chimassorb 2020 requires no special safety measures, provided the usual precautions for handling chemicals are observed.

Avoid dust formation and ignition sources. For more detailed information please refer to the material safety data sheet.

Note

The descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith, and are based on BASF's current knowledge and experience. They are provided for guidance only, and do not constitute the agreed contractual quality of the product or a part of BASF's terms and conditions of sale. Because many factors may affect processing or application/use of the product, BASF recommends that the reader carry out its own investigations and tests to determine the suitability of a product for its particular purpose prior to use. It is the responsibility of the recipient of product to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed. No warranties of any kind, either expressed or implied, including, but not limited to, warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, are made regarding products described or designs, data or information set forth herein, or that the products, descriptions, designs, data or information may be used without infringing the intellectual property rights of others. Any descriptions, designs, data and information given in this publication may change without prior information. The descriptions, designs, data and information furnished by BASF hereunder are given gratis and BASF assumes no obligation or liability for the descriptions, designs, data or information given or results obtained, all such being given and accepted at the reader's risk.

November 2010

ANEXO D

Procedimento de determinação do grau de cristalinidade do polipropileno, de acordo com Weidinger e Hermans (1961).

