Mestrado Integrado em Engenharia Química

Descoloração em Materiais de PVC/PUR: "Gas Fading" e outros Mecanismos Alternativos

Tese de Mestrado

de

Joana Maria Ventura Gomes

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

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

Orientador na FEUP: **Professora Margarida Maria da Silva Monteiro Bastos**

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

Departamento de Engenharia Química

fevereiro de 2016

Agradecimentos

À Professora Margarida Bastos, orientadora na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por todo o apoio prestado, disponibilidade e orientação dada ao longo da realização da dissertação.

À Engenheira Elizabete Pinho, diretora do Departamento de Investigação, Desenvolvimento e Inovação da TMG Automotive, pela possibilidade da realização da dissertação nesta empresa.

À Engenheira Isabel Dias, orientadora na TMG Automotive, por todo o apoio, dedicação e boa disposição com que me acolheu e pela possibilidade de adquirir novos conhecimentos consigo.

À Joana Ângelo, pela disponibilidade, simpatia e ajuda com que sempre me recebeu, mesmo nos dias de maiores dificuldades.

À Glória e à Maria José por tantas vezes me ajudarem na realização dos ensaios sempre com boa disposição. À Engenheira Fátima, ao Engenheiro Valério, ao Engenheiro Eurico, ao Engenheiro João, à Engenheira Irene, ao Sr. Albino, à Marisa, à Ana Ferreira, à Ana Sofia e ao Sr. Jorge por todos os conhecimentos transmitidos e ajuda durante o período da dissertação. A todos os funcionários da TMG Automotive que de uma forma ou de outra deram o seu contributo positivo para a realização desta dissertação.

Às colegas de estágio Ana Elisa, Ana Sofia e Ana Isabel, por todo o companheirismo e amizade. Em particular à Ana Teresa, que para além de uma grande amiga foi sempre um grande apoio.

À Carolina Rebelo, à Inês Borges, à Rita Araújo e ao Miguel Silva pelo apoio incondicional, conselhos e amizade que sempre me demonstraram.

Aos meus amigos de faculdade e aos meus amigos de sempre, por terem sempre uma palavra amiga e de motivação.

Ao João, pelo apoio incondicional, pela motivação, paciência e por nunca me deixar duvidar das minhas capacidades, desde sempre.

À minha irmã, Beatriz, que mesmo estando longe esteve sempre presente, ao seu jeito, todos os dias.

Aos meus pais, Maria e Carlos, por todo o esforço, todo o apoio, todas as palavras e compreensão com que todos os dias me presentearam ao longo de todo o meu percurso académico, sem eles esta etapa não seria possível.

A todos Muito Obrigada!

Resumo

A presente dissertação realizada na TMG Automotive teve como objetivo o estudo da descoloração de materiais de PVC/PUR, usados no revestimento de componentes do interior automóvel, associada ao fenómeno de *gas fading* e a outros mecanismos alternativos.

Num estudo inicial avaliou-se a reatividade de antioxidantes fenólicos, recentemente adquiridos pela empresa, de forma a compreender a sua influência na descoloração dos materiais. O antioxidante fenólico com maior tendência para avermelhar foi também exposto a diferentes compostos amínicos e bases de forma a correlacionar o seu avermelhamento com o meio alcalino ou a presença de grupos amina.

Posteriormente procedeu-se com o estudo do fenómeno de *gas fading* numa câmara de fluxo contínuo de dióxido de azoto, onde os parâmetros temperatura, humidade relativa e concentração de dióxido de azoto foram variados no sentido de induzir avermelhamento das amostras dos materiais testados. De forma a avaliar a perda de descoloração de alguns materiais, foram ainda realizados os métodos internos TMG 340 e TMG 332 com alteração nos parâmetros temperatura e humidade relativa.

Com o objetivo de estudar outros mecanismos alternativos responsáveis pelo amarelecimento/avermelhamento dos materiais de PVC/PUR, avaliou-se a influência do óxido de ferro (III) através da adição deste composto a espumas de poliuretano, lacas, a um antioxidante fenólico e a compactas de PVC. Posteriormente, colocaram-se placas metálicas junto à superfície de alguns materiais e realizou-se um ensaio de radiação ultravioleta, de forma a avaliar o efeito da composição das placas na descoloração da superfície dos materiais.

Com o intuito de detetar a presença de antioxidantes fenólicos em matérias-primas cuja composição era previamente conhecida, desenvolveu-se um novo método de ensaio usando cloreto férrico, para futura aplicabilidade na TMG Automotive.

De forma a analisar o fenómeno de *gas fading* em condições reais, foi avaliada a descoloração de amostras de PVU branco colocas no armazém da TMG Automotive.

Concluiu-se que o antioxidante fenólico com maior tendência para avermelhar foi o Irganox 1010, mas tal só aconteceu na presença simultânea de NO_x e DABCO 33-LV. Relativamente ao fenómeno de *gas fading*, com os ensaios realizados observou-se que um aumento da concentração de NO_2 favoreceu a descoloração. Quanto a mecanismos alternativos verificou-se que os iões metálicos poderão atuar na oxidação dos antioxidantes fenólicos.

Palavras Chave (Tema): Descoloração, materiais poliméricos, *gas fading*, antioxidantes fenólicos, dióxido de azoto, óxido de ferro.

Abstract

The present work, carried out at TMG Automotive, aimed to study the discoloration of PVC/PUR materials, used in the automotive interior components, related with the phenomenon of gas fading and other alternative mechanisms.

In an initial study it was evaluated the reactivity of phenolic antioxidants, recently acquired by the company, in order to understand their influence on the materials' discoloration. The phenolic antioxidant with greater tendency to pink was also exposed to different bases and amine compounds in order to correlate its pinking with alkaline medium or the presence of amine groups.

Then proceeded to study the gas fading phenomenon on a continuous flow chamber of nitrogen dioxide, where the parameters temperature, relative humidity, and nitrogen dioxide concentration were changed in order to promote pinking of the materials being tested. In order to evaluate the loss of discoloration of some materials, were also performed the TMG 340 and TMG 332 internal methods with changes in temperature and relative humidity parameters.

With the aim of studying other alternative mechanisms responsible for the yellowing/pinking of PVC/PUR materials, the influence of iron oxide (III) was evaluated by adding this compound to polyurethane foams, lacquers, a phenolic antioxidant and PVC compact layers. Subsequently, metal plates were placed near the surface of some materials and an UV assay was conducted to assess the effect of the plaques composition in the discoloration of the materials' surface.

With the intent to detect the presence of phenolic antioxidants in raw materials whose composition was previously known, it was developed a new test method using ferric chloride, for future applicability at TMG Automotive.

In order to analyze the gas fading phenomenon under real conditions, the discoloration of white PVU samples placed on TMG Automotive warehouse was evaluated.

It has been concluded that the phenolic antioxidant with greater tendency to pinking was Irganox 1010, but this only happened with simultaneous presence of NO_x and DABCO 33-LV. Regarding the gas fading phenomenon, with the tests conducted it was noted that an increase in NO_2 concentration enhanced discoloration. As for alternative mechanisms it was found that metal ions can act on phenolic antioxidants oxidation.

Keywords (Subject): Discoloration, polymeric materials, gas fading, phenolic antioxidants, nitrogen dioxide, iron oxide.

Declaração

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

Assinar e datar

Índice

1 Introdução 1

1.1 Apresentação da Empresa 3

1.2 Contributos do Trabalho 4

1.3 Organização da Tese 4

2 Estado da Arte 6

2.1 Materiais à Base de PVC – Processos de Fabrico 6

2.2 Ação dos Estabilizantes 8

2.2.1 Antioxidantes Fenólicos – Mecanismos Reacionais de Estabilização 8

2.3 Influência de Agentes Externos na Descoloração 11

2.3.1 Óxidos de Azoto (NO_x) 11

2.3.2 Aminas 12

2.3.3 Radiação Solar e Humidade 12

2.3.4 Óxido de Ferro (III) 13

3 Materiais e Métodos 14

3.1 Testes Laboratoriais 14

3.1.1 Método de Avaliação da Reatividade de Antioxidantes 14

3.1.2 Descoloração na Presença de NO_x (TMG 340) 15

3.1.3 Descoloração na Presença de NO_x e Amina (TMG 332) 15

3.1.4 Deteção de Compostos Fenólicos em Matérias-Primas 16

3.1.5 Ensaios numa Câmara de Ciclos Climáticos 16

3.1.6 Ensaios com Elevada Humidade Relativa dentro de um Exsicador 17

3.1.7 Ensaios de Descoloração numa Câmara de Fluxo Contínuo de NO_2 17

3.1.8 Câmara de Radiação UV 18

3.1.9 Descoloração de Materiais em Condições Ambiente Reais 18

3.2 Técnicas de caraterização 18

3.2.1 Espetrofotometria – Medição de Cor 18

4 Resultados e Discussão 20

4.1 Estudo da Reatividade dos Antioxidantes Fenólicos 20

4.2 Estudo dos Parâmetros Influentes no Fenómeno de *Gas Fading* **25**

4.2.1 Ensaios numa Câmara de Fluxo Contínuo de NO_2 25

4.2.2 Alteração de Parâmetros nos Métodos TMG 332 e TMG 340 31

4.3 Estudo da Influência de Metais na Descoloração **33**

4.3.1 Ensaios na Presença de Óxido de Ferro (III) 33

4.3.2 Ensaios numa Câmara UV com Placas Metálicas 40

4.4 Aplicação de um Novo Método de Ensaio **41**

4.5 Avaliação da Descoloração em Condições Ambiente Reais **43**

5 Conclusões **45**

6 Avaliação do Trabalho Realizado **46**

6.1 Objetivos Realizados **46**

6.2 Outros Trabalhos Realizados **46**

6.3 Limitações e Trabalho Futuro **47**

6.4 Apreciação Final **47**

Referências **48**

Anexo 1 Cálculo da Massa de Antioxidante Fenólico **51**

Anexo 2 Massas de Antioxidante Fenólico, Fe_2O_3 e DABCO 33-LV Usadas Para um Ensaio Laboratorial **52**

Anexo 3 Avaliação da Descoloração num Artigo *Pelgon* Bege **53**

Índice de Figuras

Figura 1. a) estrutura molecular do cloreto de vinilo; b) estrutura molecular do PVC. 1

Figura 2. Esquematização de um material tipo Pelgon. 2

Figura 3. Esquematização de um material tipo Garmex. 2

Figura 4. Estrutura molecular de um PUR (adaptado de [10]). 2

Figura 5. Exemplo de um material polimérico avermelhado. 3

Figura 6. Etapas da produção de um produto final. 7

Figura 7. Esquema simplificado da máquina de recobrimento. 8

Figura 8. Estrutura de um fenol impedido. 9

Figura 9. Mecanismo de estabilização por ação de um fenol impedido (adaptado de [16]). 10

Figura 10. Mecanismo de descoloração por ação do dímero (adaptado de [16]). 10

Figura 11. Mecanismo de descoloração por influência de dióxido de azoto (adaptado de [15]). 11

Figura 12. Mecanismo reacional entre compostos fenólicos e HALS (adaptado de [22]). 12

Figura 13. Mecanismo reacional da decomposição da cadeia polimérica, onde R representa a cadeia polimérica (adaptado de [24]). 13

Figura 14. Injeção de NO_x no ensaio de avaliação da reatividade dos antioxidantes. 15

Figura 15. Ilustração do método de ensaio TMG 332. 16

Figura 16. Mecanismo de reação proposto para a deteção de compostos fenólicos (adaptado de [25]). 16

Figura 17. Esquema da câmara de fluxo contínuo de NO_2 (adaptado de [27]). 17

Figura 18. Diagrama de cor para o sistema CIELab (adaptado de [28]). 19

Figura 19. Injeção de NO_x num frasco contendo apenas DABCO 33-LV (solução incolor). 25

Figura 20. Filme de Irganox 1010 com gotas de DABCO 33-LV após o ensaio na câmara de fluxo contínuo de NO_2. 27

Figura 21. Diferença total da cor medida após cerca de 15 horas do fim do respetivo ensaio. 29

Figura 22. Avermelhamento das amostras medido após cerca de 15 horas do fim do respetivo ensaio. 29

Figura 23. a) Efeito da exposição UV sobre o avermelhamento da Compacta B; b) Amostras da Compacta B, após exposição na câmara UV. 31

Figura 24. Influência da variação da temperatura no avermelhamento do PVU branco sem lacas após o ensaio TMG 340. 31

Figura 25. Variação dos valores de Δa (avermelhamento) ao longo do tempo para as amostras de PVU sem lacas após o ensaio TMG 332 em diferentes condições.* 32

Figura 26. Variação dos valores de Δa (avermelhamento) ao longo do tempo, de amostras de PVU com lacas após o ensaio TMG 332 em diferentes condições. 32*

Figura 27. Amarelecimento das amostras com as lacas A. 36

Figura 28. Amarelecimento das amostras com as lacas B. 36

Figura 29. Amarelecimento das amostras 2PADE, 2PADJ e dos filmes das diferentes lacas. 36

Figura 30. Avermelhamento (Δa) dos materiais colocados na câmara de radiação UV. 40*

Figura 31. Amarelecimento (Δb) dos materiais colocados na câmara de radiação UV. 40*

Figura 32. Avermelhamento das amostras de PVU A com e sem lacas. 44

Figura 33. Amarelecimento das amostras de PVU A com e sem lacas. 44

Figura 34. Avermelhamento das amostras de PVU B com e sem lacas. 44

Figura 35. Amarelecimento das amostras de PVU B com e sem lacas. 44

Figura A3.1. Estofo descolorado em condições reais e zonas de corte das amostras. 53

Figura A3.2. Avaliação da cor das amostras das várias zonas após a exposição solar. 54

Índice de Tabelas

Tabela 1. Principais aditivos e respetivos efeitos no plastissol (adaptado de [5]). 7

Tabela 2. Caraterísticas dos diferentes antioxidantes fenólicos estudados. 20

Tabela 3. Descoloração dos antioxidantes fenólicos. 22

Tabela 4. Caraterísticas dos diferentes compostos usados. 23

Tabela 5. Descoloração dos antioxidantes fenólicos na presença de NaOH e aminas. 24

Tabela 6. Descrição dos ensaios realizados com PVU branco com DABCO 33-LV. 25

Tabela 7. Avaliação do aspeto visual das amostras de PVU testadas na câmara de NO_2. 26

Tabela 8. Especificações dos filmes de compacta de PVC produzidos para posterior descoloração na câmara de fluxo contínuo de NO_2. 27

Tabela 9. Ensaios realizados com amostras de compacta B. 28

Tabela 10. Especificações das amostras de compacta B colocadas na câmara de radiação UV e expostas à radiação solar. 30

Tabela 11. Resultados obtidos para os diferentes tipos de espuma após os ciclos climáticos. 34

Tabela 12. Especificações das lacas e das compactas de PVC estudadas na câmara de ciclos climáticos e condições usadas. 35

Tabela 13. Ensaios de descoloração com antioxidante fenólico e Fe_2O_3 a 80 °C e 75 %HR. 37

Tabela 14. Ensaios de descoloração com antioxidante fenólico e Fe_2O_3 a 25 e 80 °C (50 %HR). 38

Tabela 15. Especificações das compactas de PVC colocadas a 80 ºC e 75 %HR com Fe_2O_3. 39

Tabela 16. Resultados obtidos para amostras de compactas de PVC em contacto com Fe_2O_3. 39

Tabela 17. Avaliação visual das amostras após ensaio na câmara UV. 41

Tabela 18. Resultados obtidos após adição de uma solução de $FeCl_3$ a matérias-primas cuja presença de antioxidante fenólico era previamente conhecida. 42

Tabela 19. Especificações das amostras de PVU colocadas no armazém da TMG Automotive para avaliação da descoloração em condições reais. 43

Tabela A1.1. Massa calculada para cada antioxidante fenólico. 51

Tabela A2.1. Massa de cada componente usado nas misturas preparadas nos gobelés do ensaio laboratorial da secção 4.3.1. 52

Notação e Glossário

a^*	Coordenada de cor - tonalidade	
b^*	Coordenada de cor - saturação	
ΔE^*	Diferença total de cor	
L^*	Coordenada de cor - luminosidade	
M	Massa molar	g/mol
M_{AO_x}	Massa molar de antioxidante fenólico	g/mol
m_{AO_x}	Massa de antioxidante fenólico	g
n_{AO_x}	Número de moles de antioxidante fenólico	mol
n_{NO_2}	Número de moles de NO_2	mol
$P_{garrafa}$	Pressão da garrafa de NO	atm
P_{reator}	Pressão do reator	atm
R	Constante dos gases ideais	L•atm/(K•mol)
T	Temperatura	°C
$V_{ocupado\ pelo\ NO_2}$	Volume ocupado pelo NO_2	mL
$V_{NO\ injetado}$	Volume de NO injetado	mL
$\%\mathrm{HR}$	Percentagem de humidade relativa	%
$\%(\mathrm{m/m})$	Percentagem mássica	%
$\%(\mathrm{v/v})$	Percentagem volúmica	%

Letras gregas

Δ	Diferença

Lista de Siglas

AO_x	Antioxidante Fenólico
$FeCl_3$	Cloreto Férrico
Fe_2O_3	Óxido de Ferro (III)
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
HALS	*Hindered Amine Light Stabilizers*
H_2O	Água
KCl	Cloreto de Potássio
N_2	Azoto
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NO	Monóxido de Azoto
NO_2	Dióxido de Azoto
NO_x	Óxidos de Azoto
O_2	Oxigénio
O_3	Ozono
OH	Grupo Hidroxilo
P•	Radical Alquilo
POO•	Radical Peroxilo
PUR	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto) de Vinilo
SGIDI	Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
TPE	Elastómero Termoplástico
TPU	Poliuretano Termoplástico
UV	Ultravioleta

1 Introdução

O automóvel é um elemento central na mobilidade de cada cidadão, sendo que segundo a Comissão Europeia, 53 % dos cidadãos europeus utilizam este meio de transporte nas suas deslocações diárias [1].

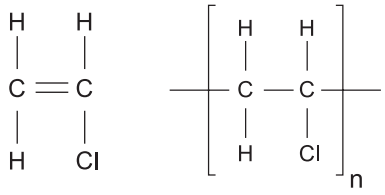
Analisando a indústria automóvel numa perspetiva nacional, esta apresenta um papel importante na economia portuguesa uma vez que já em 2012 representava 3,8 % do número de empresas nacionais, 5,6 % do volume de negócios e 3,9 % do número de pessoas empregadas [2].

O segmento desta indústria onde se insere a TMG Automotive, denominado "Fabricação de outros componentes e acessórios para veículos automóveis", representava, em 2011, 48 % do valor de vendas da indústria automóvel [3].

Os produtos formulados pela TMG Automotive são na grande maioria materiais para revestimento do interior automóvel e têm como principais matérias-primas o poli(cloreto de vinilo) (PVC), o poliuretano (PUR) e os elastómeros termoplásticos (TPE).

O PVC é um dos termoplásticos com maior produção mundial, sendo que em 2013 foram consumidas cerca de 39,3 milhões de toneladas nos mais diversos mercados [4]. Uma vez que incorpora aditivos, este material pode apresentar diferentes caraterísticas, ter uma estrutura rígida ou flexível, por exemplo, tornando-se assim um plástico extremamente versátil [5].

Na Figura 1 encontra-se a estrutura molecular do monómero, cloreto de vinilo, e do polímero, poli(cloreto de vinilo).



a) b)

Figura 1. a) Estrutura molecular do cloreto de vinilo; b) Estrutura molecular do PVC.

O PVC é um termoplástico que apresenta na sua constituição 57 % de cloro e 43 % de hidrocarboneto, com menor dependência de gás natural e petróleo do que os restantes polímeros [6].

As vantagens deste composto estão essencialmente ligadas ao baixo custo, longo ciclo de vida, reciclabilidade e a outras caraterísticas relevantes, tais como a resistência à propagação de chama [5].

No entanto, o PVC também apresenta diversas limitações, uma vez que liberta compostos voláteis durante a produção, quando exposto a fogo ou na sua decomposição. Estas toxinas estão fortemente ligadas a problemas de saúde, dos quais se destaca o cancro, perturbações no sistema endócrino e problemas pulmonares [7]. É ainda um material sensível à degradação oxidativa e à radiação UV. Para prevenir a degradação do material são adicionados aditivos durante a sua formulação [8].

Na TMG Automotive, os principais materiais de PVC fabricados dividem-se em duas categorias conforme a sua constituição: *Pelgon* e *Garmex*. Os materiais *Pelgon*, usados para corte e costura e revestimento de estofos, apresentam uma camada compacta flexível de PVC, uma camada de espuma flexível de PVC e um suporte têxtil. Os *Garmex*, materiais para moldagem térmica, apresentam uma camada compacta de PVC e uma camada de espuma flexível de PVC.

Na Figura 2 e na Figura 3 encontram-se duas imagens representativas destes dois materiais.

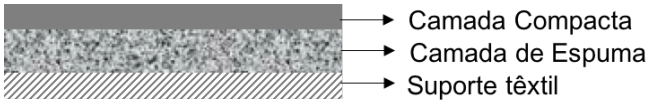


Figura 2. Esquematização de um material tipo Pelgon.

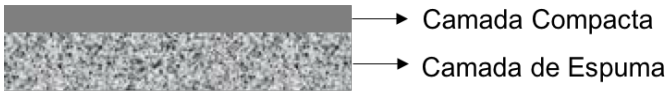


Figura 3. Esquematização de um material tipo Garmex.

O poliuretano é também um material plástico com bastantes aplicações, sendo possível moldá-lo em diferentes formas de maneira a melhorar produtos industriais e de consumo. É caraterizado por conferir conforto, calor e comodidade [9].

O PUR é obtido pela reação entre um poliol (álcool que contém múltiplos grupos hidroxilo) e um diisocianato ou isocianato poliméricos, na presença de aditivos e catalisadores adequados para o efeito. Este material pode ser encontrado em isolamentos, revestimentos, elastómeros resistentes, espumas flexíveis e termoplásticos de poliuretano (TPU), entre outras aplicações [9].

Na Figura 4 encontra-se uma das estruturas moleculares possíveis para o poliuretano [10].

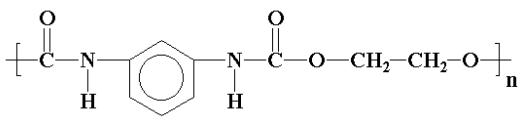


Figura 4. Estrutura molecular de um PUR (adaptado de [10]).

Outro material polimérico utilizado no desenvolvimento do presente projeto foi o PVU (denominação da TMG Automotive), constituindo este um híbrido de PVC e PUR (Patente de Invenção Nacional nº 107725).

Visto que o setor automóvel é extremamente dinâmico e está em constante evolução, existe a necessidade de ir ao encontro das exigências do utilizador, sendo o aspeto visual dos componentes uma delas.

Os fenómenos de descoloração estão associados a amarelecimento (*yellowing*) e avermelhamento (*pinking*) dos materiais, mais frequentes em materiais de cores claras, e são exemplos de defeitos visuais que têm sido denunciados nos últimos anos. Sendo que descoloração, na presente dissertação, está associada à perda da cor inicial.

Na Figura 5 encontra-se um exemplo de um material polimérico avermelhado.

Uma causa já comprovada para a ocorrência do avermelhamento é a oxidação de antioxidantes fenólicos, os quais são usados como aditivos na formulação dos materiais. Esta oxidação pode ser causada por óxidos de azoto, fenómeno este denominado de *gas fading* [5].

É no estudo destes fenómenos e das suas causas que se insere a presente dissertação.

Figura 5. Exemplo de um material polimérico avermelhado.

1.1 Apresentação da Empresa

A empresa Têxtil Manuel Gonçalves (TMG) foi fundada por Manuel Gonçalves em 1937 sob a designação de Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale, em São Cosme do Vale, Vila Nova de Famalicão. Em 1965 foi transformada em Sociedade Anónima e passou a designar-se pelo nome atual. Mais tarde houve ainda uma reorganização do Grupo, o qual aposta em diferentes áreas de negócio independentes, no qual se insere a TMG Automotive.

A TMG Automotive teve origem em 1952 na Divisão de Tecidos Plastificados, sendo que em 1971 era já um fornecedor das principais empresas construtoras de automóveis. É responsável pela produção de tecidos plastificados e outros revestimentos para vários componentes do interior automóvel, como sejam materiais para painéis de instrumentos, painéis de portas, apoios de

braço, assentos, capotas, entre outros. Foi também nesta unidade do grupo que se iniciou o processo de certificação do Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela norma NP 4457:2007. A empresa é ainda detentora da certificação pelas normas ISO 9001, ISO 14001 e ISO 16949, referentes, respetivamente, à qualidade, ambiente e qualidade específica da indústria automóvel.

Atualmente, a TMG Automotive é a segunda principal empresa fornecedora, a nível europeu, dos materiais referidos [11].

1.2 Contributos do Trabalho

A presente dissertação realizou-se no âmbito de uma melhor compreensão dos fenómenos associados à descoloração de materiais poliméricos de PVC/PUR, pelo fenómeno de *gas fading* e por mecanismos alternativos. O projeto visou o estudo da reatividade de antioxidantes fenólicos, da influência de alguns parâmetros no fenómeno de *gas fading,* quer em ensaios de fluxo contínuo de NO_2 quer em métodos internos da empresa, e ainda permitiu uma abordagem dos fenómenos de descoloração por mecanismos alternativos, não analisados anteriormente. Com a realização do trabalho foi também desenvolvido um novo método de análise.

1.3 Organização da Tese

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

Na Introdução, capítulo 1, são apresentados os materiais poliméricos utilizados pela TMG Automotive e o problema em estudo no presente projeto, bem como o enquadramento desta problemática no setor automóvel.

No Estado da Arte, capítulo 2, há uma breve descrição dos processos de produção de materiais à base de PVC e dos fenómenos que poderão conduzir ao avermelhamento e amarelecimento destes mesmos materiais.

No capítulo 3, Materiais e Métodos, descrevem-se os métodos experimentais efetuados nos ensaios realizados ao longo da presente dissertação. São também apresentadas as técnicas de caraterização utilizadas.

No capítulo 4, Resultados e Discussão, são detalhados todos os resultados obtidos e a respetiva discussão.

No capítulo 5, Conclusões, encontram-se as conclusões do trabalho realizado.

Por fim, no capítulo 6, Avaliação do Trabalho Realizado, faz-se uma apreciação global do trabalho, referindo os objetivos propostos alcançados, outros trabalhos realizados em paralelo e ainda propostas de trabalhos futuros.

2 Estado da Arte

A descoloração dos materiais poliméricos está associada a modificações físicas e químicas do material, que podem ter origem em diversos fatores, tais como o envelhecimento do material por exposição ao calor ou à radiação ultravioleta (UV), e ainda por oxidação de compostos fenólicos.

Assim, o presente projeto foi desenvolvido com o intuito de compreender os fenómenos que conduzem à descoloração dos materiais e as causas que estão na sua origem. De entre os diferentes materiais produzidos pela TMG Automotive, esta dissertação incidiu sobretudo naqueles à base de PVC, uma vez que há um melhor conhecimento da constituição das suas matérias-primas.

2.1 Materiais à Base de PVC – Processos de Fabrico

Existem diferentes processos que podem ser utilizados na produção do polímero de PVC, sendo que cada um destes confere diferentes propriedades às resinas resultantes. Entre os processos de produção de resinas de PVC encontram-se a polimerização em suspensão, polimerização em emulsão e micro-suspensão [12]. As resinas de PVC usadas pela TMG Automotive são resinas de polimerização em emulsão e micro-suspensão.

Nos processos de polimerização em emulsão o monómero de cloreto de vinilo é disperso na forma de gotas, em fase aquosa, na presença de um surfactante e um iniciador solúvel em água. No processo de polimerização em micro-suspensão o procedimento é semelhante, sendo a principal diferença o iniciador usado. Este iniciador é solúvel no monómero, e todo o monómero é emulsificado na forma de pequenas gotas por homogeneização mecânica [5].

Para a utilização prática das resinas de PVC, a estas são incorporados diversos produtos químicos, os aditivos, que lhes conferem caraterísticas determinantes no desempenho do produto final. Algumas destas caraterísticas são, por exemplo, a flexibilidade, estabilidade térmica, resistência à abrasão ou até a coloração do material [5].

A dispersão que resulta da mistura de resinas de PVC com outros aditivos denomina-se de plastissol. Os principais aditivos utilizados pela TMG Automotive e respetivos efeitos nas formulações de plastissol e nos materiais de PVC encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Principais aditivos e respetivos efeitos no plastissol (adaptado de [5]).

Aditivo	Efeito no plastissol/material de PVC
Plastificante	Modificação da dureza e flexibilidade do material.
Estabilizante	Inibição das reações de degradação pelo calor, pela radiação UV e por agentes oxidantes.
Retardante à chama	Redução da velocidade de propagação da chama.
Pigmento	Coloração dos materiais.
Agente de Expansão	Formação de uma estrutura celular de PVC, resultando numa diminuição de densidade do material.
Espessante	Aumento da viscosidade do plastissol.
Carga	Diminuição de custos e modificação de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Dispersante	Homogeneização do plastissol.

A conversão de uma resina de PVC em produtos finais, na TMG Automotive, é realizada em etapas (Figura 6).

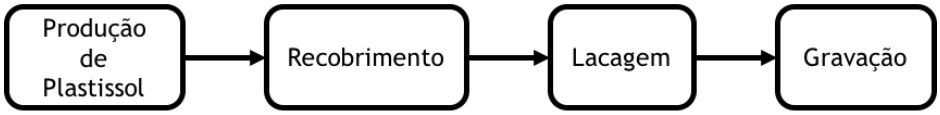


Figura 6. Etapas da produção de um produto final.

Na primeira etapa, produção do plastissol, dá-se a mistura das resinas de PVC com os plastificantes e outros aditivos. O plastissol é também, geralmente, sujeito a filtração e remoção de ar por vácuo. Posteriormente, este segue para a etapa de recobrimento, realizada através da aplicação de calor e tensão de corte, usando a tecnologia de recobrimento por faca (*knife coating*). Inicialmente, a formação de um filme flexível de PVC dá-se através de um processo de gelificação, seguindo-se o processo de fusão, onde há aplicação progressiva de calor, com vista à fusão do polímero e consequente ganho de resistência mecânica [5]. Na máquina de recobrimento (Figura 7) a pasta é aplicada em contínuo sobre um suporte de papel, sendo que esta permite a aplicação de três camadas de plastissol.

Após o recobrimento segue-se a etapa de lacagem, onde são aplicadas as lacas na sua maioria constituídas por poliuretano, conferindo ao material resistência à abrasão, a agentes externos e ainda proteção face à radiação UV.

Por fim, efetua-se a gravação do material, obtendo-se um produto com uma determinada textura mais atrativa e semelhante a couro natural.

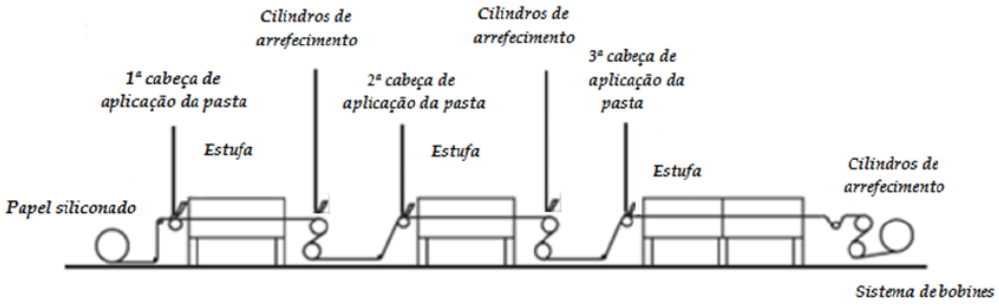


Figura 7. Esquema simplificado da máquina de recobrimento.

2.2 Ação dos Estabilizantes

Na indústria dos polímeros a adição de estabilizantes é, geralmente, efetuada durante todas as etapas de transformação, desde o armazenamento de monómeros até ao produto final. Os estabilizantes podem classificar-se de acordo com a reação que evitam ou retardam, ou de acordo com a etapa do processo onde atuam. Assim, existem, por exemplo, os fotoestabilizantes, os desativadores de metais, os antioxidantes, entre outros. Esta adição é, no entanto, doseada para uma concentração ótima de maneira a que o estabilizante não atue como um pró-degradante (ação provocada pela concentração excessiva do mesmo) [13].

O PVC, assim como os restantes materiais poliméricos, tem tendência a sofrer uma degradação gradual, ou seja, é um material com estabilidade limitada. Assim, é fundamental a incorporação de estabilizantes que retardem ou moderem a degradação inerente ao polímero [14].

Nos materiais de PVC e nos acabamentos (lacas) é comum o uso de antioxidantes fenólicos, sendo que nas lacas é, também, frequente a incorporação de fotoestabilizantes.

No PVC, a mudança de cor é uma das manifestações físicas da degradação do material, acompanhada de mudanças adversas das propriedades mecânicas e dielétricas, ou seja, o estabilizante deverá atuar para manter a cor original do material [14].

2.2.1 Antioxidantes Fenólicos – Mecanismos Reacionais de Estabilização

O ciclo de reações de degradação de um polímero induzido por agentes oxidantes pode ser prevenido, ou retardado, pela utilização de antioxidantes que, como o próprio nome indica, inibem as reações de oxidação [13].

Na TMG Automotive são utilizados estabilizantes à base de cálcio e zinco, entre outros, e que contêm também na sua composição compostos fenólicos.

Os antioxidantes podem classificar-se em primários ou secundários conforme o seu mecanismo de atuação. Um antioxidante que atue diretamente na desativação de radicais livres, inibindo a oxidação, é designado por antioxidante primário, enquanto que um antioxidante que atue na

desativação ou decomposição de hidroperóxidos em produtos estáveis é denominado de antioxidante secundário. Na indústria é utilizada, geralmente, uma combinação destes dois tipos de antioxidantes [13].

Os antioxidantes primários mais usados são os compostos fenólicos impedidos, cuja designação se deve, geralmente, à presença de dois grupos *terc*-butilo nas posições *orto* em relação ao grupo hidroxilo, protegendo-o e tornando o composto mais estável [13]. Na Figura 8 encontra-se uma representação deste composto.

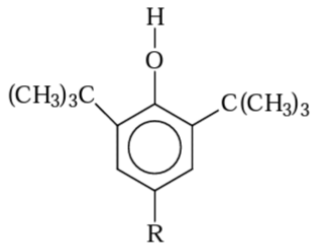


Figura 8. Estrutura de um fenol impedido.

Na reação de estabilização os macro-radicais alquilo (P•) e peroxilo (POO•) provenientes da degradação do PVC são desativados por ação dos derivados fenólicos, sendo que P corresponde à cadeia polimérica [15] [16]. Na Figura 9 encontra-se o mecanismo reacional de estabilização por ação de um composto fenólico impedido. Na etapa a) os macro-radicais alquilo ou peroxilo livres são desativados pela remoção do hidrogénio do grupo hidroxilo (OH) do fenol impedido. Na etapa b) observa-se a migração do eletrão para a posição *para* do anel, formando-se uma quinona. Posteriormente, na etapa c), poderá ocorrer a desativação de outro radical livre e consequente incorporação da molécula de antioxidante na cadeia polimérica. Nesta etapa, a incorporação da estrutura quinonóide à cadeia polimérica acelera a degradação fotoquímica do polímero uma vez que a quinona absorve luz na região do UV do espetro eletromagnético, causando o amarelecimento ou avermelhamento do material polimérico. Caso a etapa c) não ocorra, há a condensação de dois radicais livres e formação de um dímero constituído por dois grupos fenol, representada pelas etapas d) e e) [13] [17] [18].

O dímero formado desativa outros dois macro-radicais alquilo ou peroxilo livres, assim cada dímero dará origem a dois novos anéis de estrutura quinonóide formando uma estrutura final que absorve fortemente radiação na gama do UV, podendo causar o avermelhamento do material polimérico [13] [17] [18]. O mecanismo desta reação encontra-se na Figura 10.

Assim, o composto usado como antioxidante pode também atuar como um pró-degradante do material aquando a incorporação na cadeia polimérica.

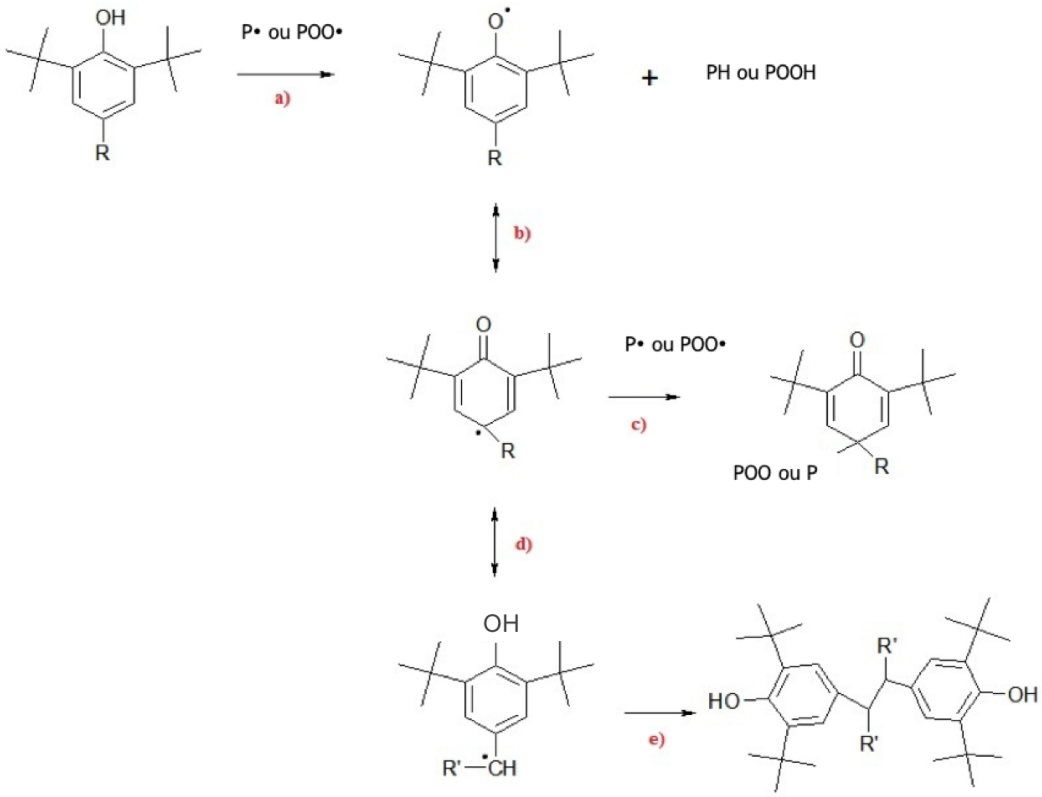


Figura 9. Mecanismo de estabilização por ação de um fenol impedido (adaptado de [16]).

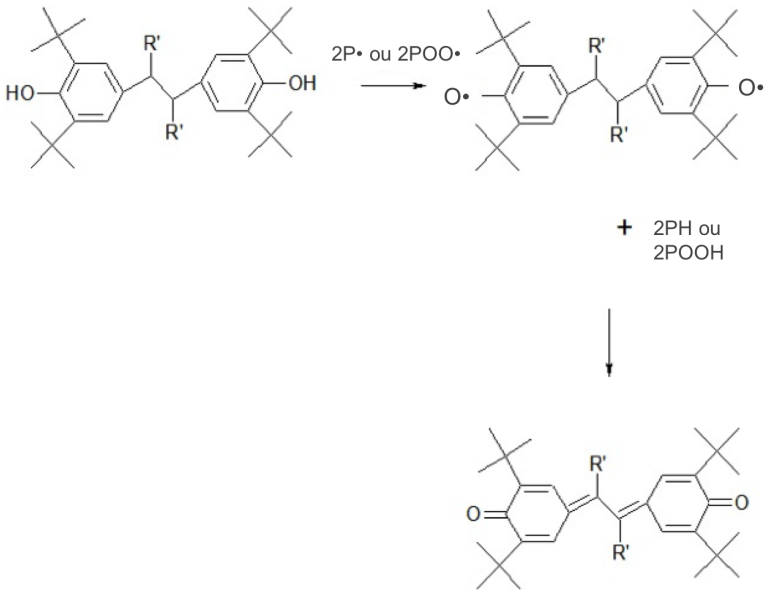


Figura 10. Mecanismo de descoloração por ação do dímero (adaptado de [16]).

2.3 Influência de Agentes Externos na Descoloração

2.3.1 Óxidos de Azoto (NO_x)

A descoloração dos materiais pode ser provocada pela presença de gases atmosféricos, nomeadamente óxidos de azoto, NO_x, que conduzem à oxidação dos compostos fenólicos. Como referido anteriormente, este fenómeno é denominado de *gas fading* [15].

Os NO_x provêm essencialmente da queima de combustíveis fósseis e de processos industriais, sendo que nos veículos automóveis a emissão verifica-se maioritariamente sob a forma de monóxido de azoto (NO). Uma vez libertado para a atmosfera o NO reage com o oxigénio (O_2) ou o ozono (O_3) formando dióxido de azoto (NO_2), cujas reações são representadas pelas equações 2.1 e 2.2 [19] [20].

$$2NO\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2NO_2\ (g) \qquad (2.1)$$

$$NO\ (g) + O_3\ (g) \rightarrow NO_2\ (g) + O_2\ (g) \qquad (2.2)$$

O NO_2 tem um eletrão desemparelhado que atua como um radical livre. No mecanismo de *gas fading* (Figura 11) este radical livre é desativado pela remoção do hidrogénio do grupo hidroxilo do fenol impedido. Posteriormente observa-se a migração do eletrão para a posição *para* do anel, formando-se uma quinona colorida [15].

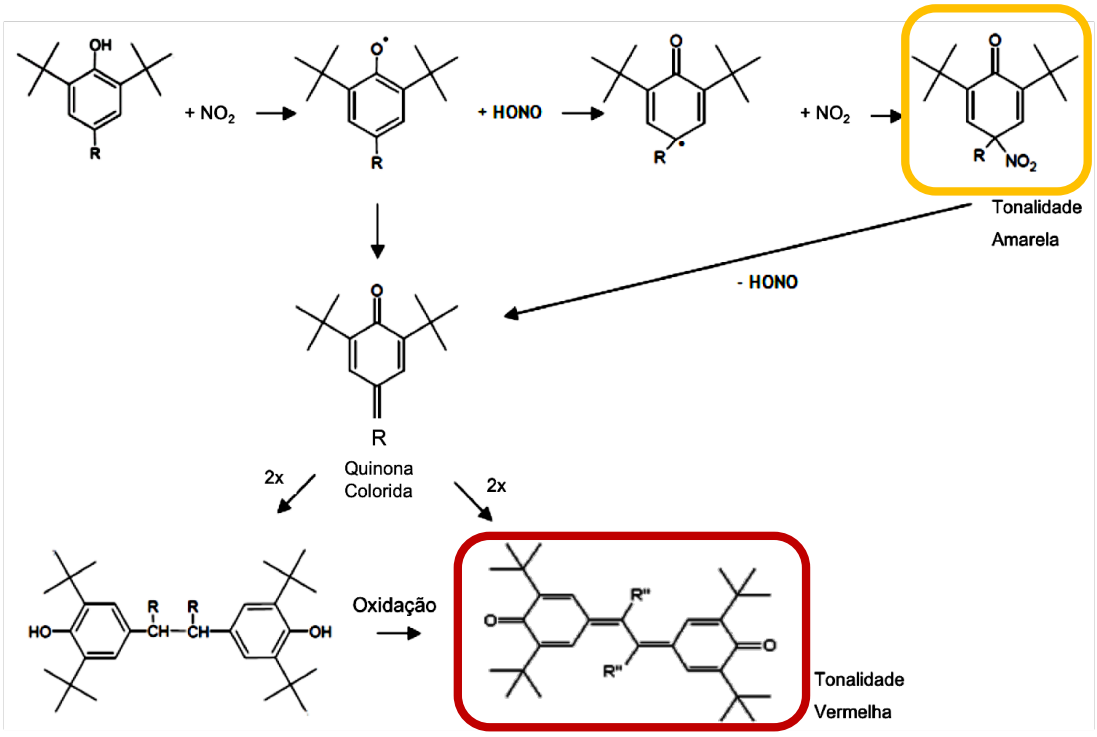


Figura 11. Mecanismo de descoloração por influência de dióxido de azoto (adaptado de [15]).

2.3.2 Aminas

Outro fator responsável pela descoloração é a presença de aminas nos materiais do interior do automóvel. Estas poderão estar presentes de diferentes formas, quer no acabamento do material, onde as lacas são na grande maioria de base PUR, quer nas espumas PUR aplicadas ao produto final, de onde poderão migrar para a superfície dos revestimentos. São ainda usadas como fotoestabilizantes aminas do tipo HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*) [21]. As aminas apresentam caráter básico, sendo que o meio alcalino é também apresentado como uma das causas de descoloração por avermelhamento dos materiais [22].

Os grupos funcionais dos antioxidantes fenólicos, neste caso o grupo fenol (-OH), e o grupo amina (-NH) das HALS, podem interagir, sendo que esta interação pode resultar em fenómenos de sinergismo ou antagonismo, levando este último à formação de grupos cromóforos, ou seja, originando a descoloração dos materiais [22]. O mecanismo reacional proposto para o fenómeno de antagonismo encontra-se na Figura 12, onde os óxidos de amina formados por ação conjunta de radiação e oxigénio reagem com o fenol, formando um composto final de tonalidade vermelha.

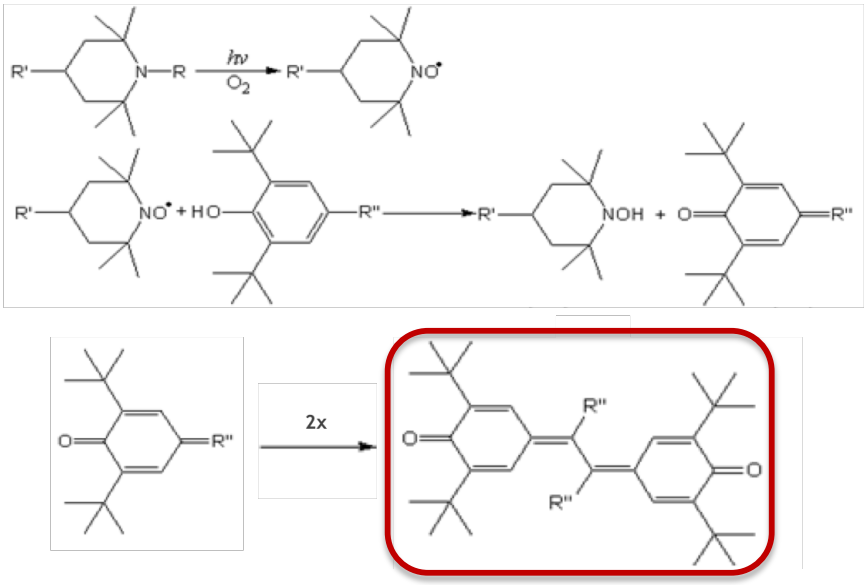


Figura 12. Mecanismo reacional entre compostos fenólicos e HALS (adaptado de [22]).

2.3.3 Radiação Solar e Humidade

Os fenómenos de descoloração por *gas fading* são mais frequentes em zonas onde não há incidência de radiação solar direta e com maior humidade relativa, razão pela qual está mais associado ao período de outono/inverno. No entanto, após exposição à radiação UV de materiais descolorados verifica-se uma recuperação da tonalidade inicial. Este fenómeno de reversibilidade da cor consiste não na reversibilidade da reação química, mas sim na transformação de um grupo cromóforo numa estrutura incolor [15] [23].

2.3.4 Óxido de Ferro (III)

Um outro fator associado aos fenómenos de descoloração é a presença de óxidos metálicos e cloretos metálicos, tais como o óxido de ferro III (Fe_2O_3) ou o cloreto de sódio (NaCl), respetivamente. Estes atuam como ácidos de Lewis e aceleram a decomposição do polímero e conduzem à formação de macro-radicais peroxilo (ROO•) que reagem com os antioxidantes fenólicos [24]. Na Figura 13 encontra-se o mecanismo reacional proposto onde o M^{n+} corresponde ao Fe^{3+} que é simultaneamente reduzido a Fe^{2+} ($M^{(n-1)+}$) por uma molécula de hidroperóxido (ROOH) e posteriormente oxidado por outro hidroperóxido a Fe^{3+}.

$$ROOH + M^{n+} \longrightarrow ROO\blacksquare + M^{(n-1)+} + H^{+}$$

$$ROOH + M^{(n-1)+} \longrightarrow RO\blacksquare + M^{n+} + OH^{-}$$

$$2\,ROOH \xrightarrow{M^{n+}\,/\,M^{(n-1)+}} ROO\blacksquare + RO\blacksquare + H_2O$$

Figura 13. Mecanismo reacional da decomposição da cadeia polimérica, onde R representa a cadeia polimérica (adaptado de [24]).

Os óxidos de ferro podem ser provenientes de pigmentos usados na formulação dos materiais poliméricos, ou poderá haver ainda a presença de ferro ou de outros metais nas lacas usadas.

3 Materiais e Métodos

3.1 Testes Laboratoriais

Na realização dos trabalhos laboratoriais, o objetivo principal foi avaliar o avermelhamento e/ou o amarelecimento dos materiais pelo mecanismo de *gas fading* e por mecanismos alternativos, de forma a estudar os diferentes parâmetros com influência na descoloração.

Os testes laboratoriais envolveram não só o estudo da descoloração de materiais que contivessem antioxidantes fenólicos na sua formulação, mas também o estudo do comportamento dos antioxidantes (AO_x) fenólicos isolados e em contacto com outros compostos.

No mecanismo de descoloração por *gas fading*, o gás utilizado nas instalações da TMG Automotive foi o NO uma vez que apresenta menores riscos de manipulação relativamente ao NO_2. No entanto, como descrito nas equações 2.1 e 2.2, o NO é facilmente convertido em NO_2 na presença de oxigénio ou ozono.

Em diversos ensaios foi usada a DABCO 33-LV, a qual consiste numa solução de 33 % trietilenodiamina (amina terciária) e 67 % dipropilenoglicol.

No decorrer dos testes foram utilizadas amostras de diferentes materiais, PVC e PVU, com diferentes formulações e de etapas distintas do processo de produção (material com e sem lacas). Foram ainda testados provetes de filmes constituídos apenas por camada compacta de PVC, com diferentes composições.

3.1.1 Método de Avaliação da Reatividade de Antioxidantes

Este método experimental consistiu na avaliação do comportamento dos antioxidantes isolados na presença de NO_x. Assim, num frasco (reator) de 1000 mL colocou-se uma determinada massa do antioxidante a analisar e injetaram-se 12 mL de NO, retirado de uma garrafa a uma pressão de 3 bar, fechando-se o frasco reator logo de seguida. Cada um dos ensaios foi repetido com a adição de 0,15 g de DABCO 33-LV ao sistema reacional.

O método decorreu no laboratório à temperatura ambiente, 25 °C, sem incidência direta de luz natural, durante 16 horas. Após este intervalo de tempo, libertou-se o gás e os frascos foram expostos à radiação solar durante um período de 6 horas.

A massa utilizada de cada um dos antioxidantes fenólicos em cada ensaio foi calculada em função da estequiometria da reação e da massa molar do respetivo antioxidante (Anexo 1). Na Figura 14 encontra-se uma imagem representativa da injeção de NO_x no interior do frasco.

O aparecimento de uma cor acastanhada na seringa indicou a conversão de NO (gás incolor) em NO_2 (gás acastanhado).

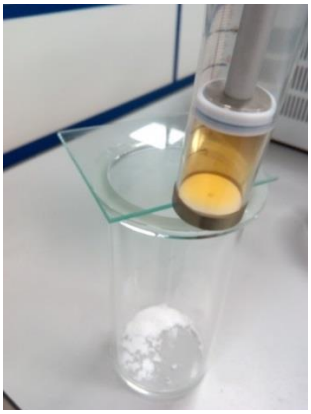


Figura 14. Injeção de NO_x no ensaio de avaliação da reatividade dos antioxidantes.

3.1.2 Descoloração na Presença de NO_x (TMG 340)

Este teste laboratorial corresponde a um método interno, com o objetivo de avaliar a descoloração do material após ser submetido a uma atmosfera saturada de NO_x.

Assim, colocaram-se 5 provetes (13 cm x 2,5 cm) do material em estudo num reator fechado de 1900 mL e posteriormente injetaram-se 12 mL de NO_x. O reator foi colocado numa estufa à temperatura de 60 °C por um período de 24 horas. Após este período, o reator foi retirado da estufa e arrefecido à temperatura ambiente durante um intervalo de tempo de 1 hora. Posteriormente, retirou-se um dos provetes e em seguida houve uma nova injeção de 12 mL de NO_x, e colocou-se o reator na estufa por mais 24 horas. O procedimento foi repetido novamente às 48 horas e prolongou-se até às 72 horas. Finalizado o ensaio analisou-se a descoloração dos provetes: o retirado às 24 horas, às 48 horas e os retirados às 72 horas, num espetrofotómetro (*Datacolor 650*) em comparação com a amostra padrão.

3.1.3 Descoloração na Presença de NO_x e Amina (TMG 332)

O método interno TMG 332 corresponde a um teste de avaliação da descoloração dos materiais durante a exposição a uma atmosfera saturada de NO_x e em contacto direto com uma amina a uma determinada temperatura.

Assim, na superfície de 3 provetes (10 cm x 5 cm) do material a analisar colocaram-se 2 gotas de DABCO 33-LV (cerca de 45 a 60 mg), espalhando e removendo posteriormente o excesso. Colocaram-se os provetes num reator de 1900 mL e injetaram-se 12 mL de NO_x, retirado de uma garrafa à pressão de 3 bar. Por fim, colocou-se o reator na estufa a 60 °C por um período de 6 horas. Após arrefecimento à temperatura ambiente analisaram-se as amostras no espetrofotómetro por comparação com a amostra padrão.

Na Figura 15 é ilustrada a realização do método, onde as amostras estão colocadas no interior do reator.

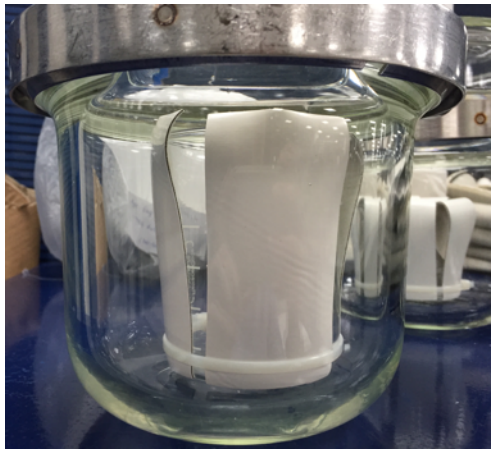


Figura 15. Ilustração do método de ensaio TMG 332.

3.1.4 Deteção de Compostos Fenólicos em Matérias-Primas

Este método experimental teve como objetivo a deteção da presença de compostos fenólicos em matérias-primas utilizadas nas formulações de materiais à base de PVC. O mecanismo de reação proposto baseia-se na Figura 16.

Para tal, preparou-se uma solução de cloreto férrico ($FeCl_3$) 5 %(m/m), em etanol 96 %(v/v), e colocaram-se duas a três gotas desta solução sobre as matérias-primas a estudar. O aparecimento de coloração verde, azul ou vermelho acastanhado indicia a presença de grupos fenólicos [25].

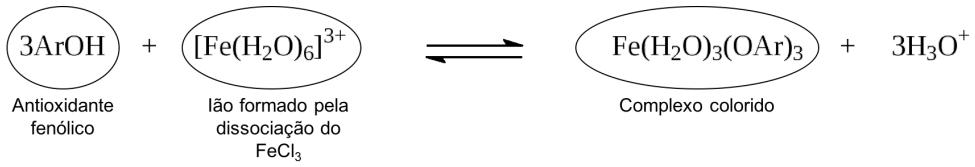


Figura 16. Mecanismo de reação proposto para a deteção de compostos fenólicos (adaptado de [25]).

3.1.5 Ensaios numa Câmara de Ciclos Climáticos

De maneira a avaliar a descoloração dos materiais de PVC e das espumas de PUR por efeito da humidade relativa foram realizados ensaios numa câmara de ciclos climáticos (modelo *Fitoclima 500 EDTU Climaplus IV*) onde se submeteram as amostras a uma elevada humidade relativa e diferentes temperaturas.

Assim, colocaram-se na câmara amostras dos acabamentos dos materiais (filmes de lacas), filmes de camada compacta de PVC de diferentes formulações e amostras de diferentes tipos

de espumas de poliuretano. Estas amostras estiveram expostas a 95 %HR em ciclos de 14 dias, alterando a temperatura, sendo que o primeiro ciclo decorreu a 50 ºC, o segundo a 70 ºC e o terceiro decorreu a 38 ºC, aproveitando as condições de outros ensaios decorrentes.

3.1.6 Ensaios com Elevada Humidade Relativa dentro de um Exsicador

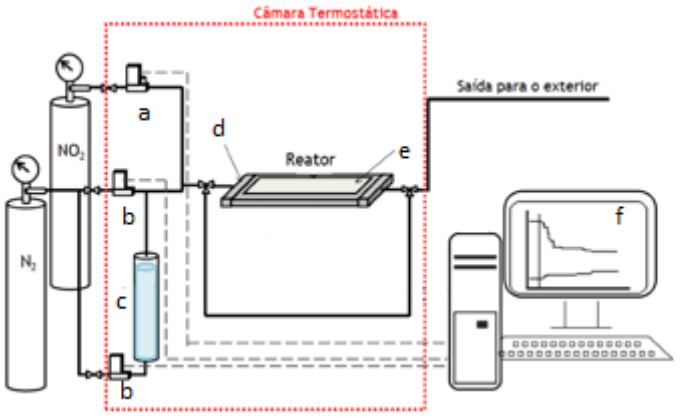
De forma a avaliar a reatividade entre óxido de ferro (III) e os antioxidantes fenólicos, na presença ou ausência de DABCO 33-LV, foram colocadas misturas destes compostos (Anexo 2) e ainda os mesmos compostos isolados, em gobelés. Estes gobelés foram colocados sobre uma placa de porcelana perfurada no interior de um exsicador o qual continha uma solução saturada de cloreto de potássio, KCl. Posteriormente colocou-se o exsicador numa estufa a 80 °C, de modo a promover uma humidade relativa no seu interior de 75 % [26].

3.1.7 Ensaios de Descoloração numa Câmara de Fluxo Contínuo de NO_2

Este teste laboratorial realizou-se na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) e consistiu na exposição contínua de um dado material a uma atmosfera de NO_2 em azoto (N_2), com concentração pré-definida.

Com estes ensaios pretendeu-se analisar a descoloração dos materiais poliméricos na presença de NO_2 e avaliar a influência dos parâmetros temperatura, humidade relativa e concentração de NO_2 nesse mesmo fenómeno.

Na Figura 17 encontra-se uma esquematização do processo, onde uma corrente rica em NO_2 proveniente de uma garrafa contendo 50 ppm de NO_2 em N_2, foi inserida num reator contendo as amostras dos materiais poliméricos em estudo. As reduzidas dimensões do reator limitavam um máximo de dois provetes, por ensaio, em simultâneo. As variações de concentração de NO_2 foram reguladas utilizando o N_2 como gás de arraste. A humidade relativa do sistema foi controlada através do caudal de N_2 que atravessa o tanque de borbulhamento com água [27].



Legenda:
a - Controlador de caudal;
b - Medidor de caudal;
c - Tanque de borbulhamento com água;
d - Câmara de pré-mistura;
e - Janela de Pyrex®;
f - Aquisição de dados.

Figura 17. Esquema da câmara de fluxo contínuo de NO_2 (adaptado de [27]).

3.1.8 Câmara de Radiação UV

Nos ensaios na câmara de radiação ultravioleta foi possível avaliar a resistência dos materiais à radiação e ainda a resistência dos materiais em contacto com diferentes metais, tais como aço inoxidável, alumínio e cobre. As condições da câmara, tais como a potência da radiação, a temperatura e a duração do ensaio, além de lâmpadas de comprimento de onda específico, foram previamente definidas.

Para tal, utilizou-se uma câmara *Atlas Ci35A* à temperatura de 100 °C, com uma potência de 1 W/m^2 (lâmpada de arco de xénon), por um determinado período de tempo e comprimento de onda de 420 nm.

3.1.9 Descoloração de Materiais em Condições Ambiente Reais

Para observar a descoloração de materiais em condições reais, foram colocadas amostras de duas formulações de PVU branco no armazém da TMG Automotive, onde há circulação de veículos devido a operações de cargas e descargas, proporcionando uma maior concentração de NO_x no meio. As amostras foram armazenadas no topo de uma estante no interior de uma caixa de papel (recortada para permitir a circulação de ar no interior) sem exposição à luz natural.

A medição de cor das diferentes amostras, no espetrofotómetro, bem como a aquisição de dados de temperatura e humidade relativa foi efetuada em intervalos de tempo de 5 semanas.

3.2 Técnicas de caraterização

3.2.1 Espetrofotometria – Medição de Cor

Para a medição de cor das amostras estudadas nos ensaios anteriormente referidos utilizou-se um espetrofotómetro *Datacolor 650*, cujo funcionamento passa pela comparação entre a amostra de referência e a amostra que se pretende analisar. O método usado para esta análise é o sistema CIELab.

O sistema CIELab calcula a diferença de cor através de três coordenadas, *L**, *a** e *b** [28]. Na Figura 18 encontra-se representado o respetivo sistema de eixos.

A coordenada *L** representa a luminosidade e avalia a cor numa escala entre 0, para preto, e 100, para branco. A coordenada *a** refere-se à proporção vermelho/verde, enquanto a coordenada *b** representa a proporção amarelo/azul [29].

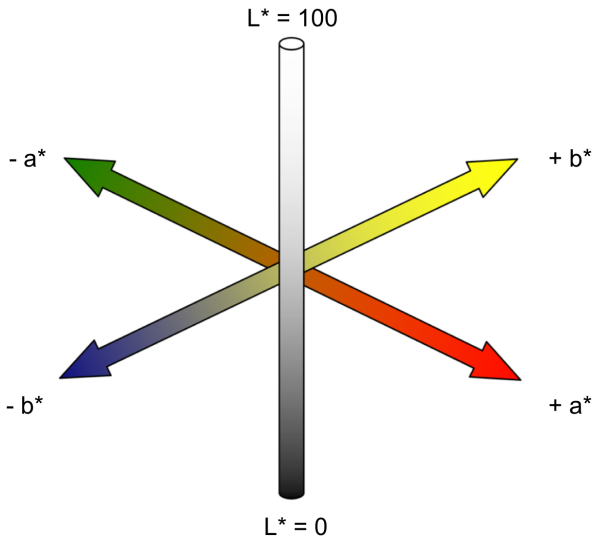


Figura 18. Diagrama de cor para o sistema CIELab (adaptado de [28]).

A medição de cor expressa-se pela diferença das respetivas coordenadas, determinada pelas equações 3.1 a 3.3 [30]:

$$\Delta L^* = L_1^* - L_0^* \tag{3.1}$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_0^* \tag{3.2}$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_0^* \tag{3.3}$$

em que L_1^*, a_1^* e b_1^* referem-se às coordenadas da amostra em análise e L_0^*, a_0^* e b_0^* correspondem às coordenadas da amostra de referência (padrão). Para valores de ΔL^*, Δa^* e Δb^* superiores a zero verifica-se que a amostra em análise é, respetivamente, mais clara, mais vermelha e mais amarela do que a amostra de referência [30].

Os parâmetros obtidos anteriormente podem ser conjugados num único valor que representa a diferença total de cor, ΔE^*, e cujo cálculo tem por base a equação 3.4 [30]:

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

4 Resultados e Discussão

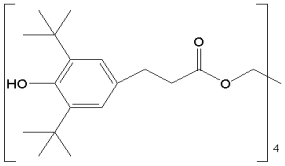
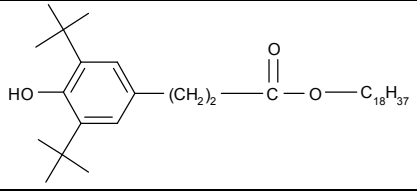
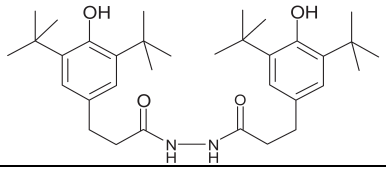
O presente projeto vem no seguimento de trabalhos anteriores onde foram abordados fenómenos de descoloração de materiais poliméricos [31] [32]. Assim sendo, na presente dissertação pretendeu-se continuar a explorar as condições que favorecem o mecanismo de *gas fading*, e, além disso, abordar a descoloração noutras perspetivas, tentando encontrar outros mecanismos alternativos, tais como a influência de óxidos metálicos na descoloração.
Foi também avaliada a reatividade de antioxidantes fenólicos adquiridos recentemente e de um antioxidante fenólico avaliado anteriormente substituindo a DABCO 33-LV por outros compostos amínicos e outras bases. Procedeu-se ainda à aplicação de um novo método de ensaio para deteção de compostos fenólicos em matérias-primas.

4.1 Estudo da Reatividade dos Antioxidantes Fenólicos

Nos projetos anteriores foi avaliada a reatividade de alguns antioxidantes fenólicos, e na presente dissertação prosseguiu-se com essa caraterização com dois antioxidantes fenólicos adquiridos recentemente, o Irganox 1076, e ainda com o Irganox MD 1024, que além de antioxidante atua como um desativador de metais (por reação de complexação). Foi feita uma comparação com o já estudado Irganox 1010, para o qual se repetiu os ensaios [31] [32].

A reatividade dos antioxidantes fenólicos foi avaliada através do procedimento laboratorial descrito na secção 3.1.1. Na Tabela 2 encontram-se algumas caraterísticas dos vários antioxidantes fenólicos estudados, onde se verifica que existem diferenças quanto ao número de grupos fenólicos.

Tabela 2. Caraterísticas dos diferentes antioxidantes fenólicos estudados.

Antioxidante fenólico	Estrutura química	Massa molar (g/mol)	Nº de grupos fenólicos	Cor inicial
Irganox 1010		1178	4	Branco
Irganox 1076		531	1	Branco
Irganox MD 1024		553	2	Branco

Numa primeira fase realizaram-se diversos ensaios em paralelo onde se fez reagir cada antioxidante apenas com NO_x e com NO_x na presença de DABCO 33-LV. Após a injeção do NO_x seguiu-se um período de 16 horas onde a reação decorreu na ausência de luz natural (1ª Etapa), seguido de um período de 6 horas sob a incidência de luz solar direta (2ª Etapa). Na Tabela 3 encontra-se ilustrado o comportamento de cada antioxidante nestas duas etapas.

Nos ensaios aos quais se adicionou DABCO 33-LV e posteriormente se injetou NO_x verificou-se que a reação se iniciou de imediato, uma vez que a alteração de cor foi instantânea. Nos testes onde apenas foi injetado NO_x, os antioxidantes fenólicos não apresentaram alteração de cor imediata, tendo-se verificado uma alteração de cor ligeira após as 16 horas.

Verificou-se que o antioxidante fenólico Irganox 1010 apresenta uma maior tendência para avermelhar na presença de NO_x e DABCO 33-LV relativamente aos restantes antioxidantes, no entanto, na ausência de amina este adquire uma tonalidade amarela, o que está de acordo com o mecanismo reacional proposto na Figura 11. Após 6 horas de exposição à radiação solar direta verificou-se uma reversibilidade na coloração do antioxidante, mais evidente e quase total na ausência de amina, provavelmente associada ao fenómeno de reversibilidade da cor referido na secção 2.3.3.

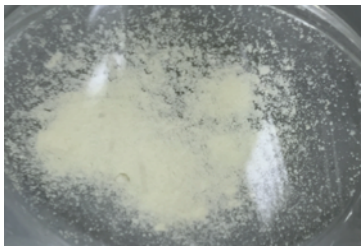
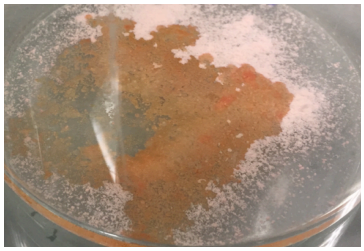
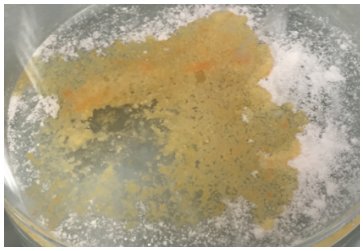
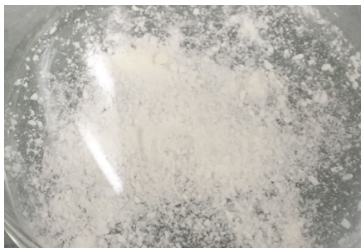
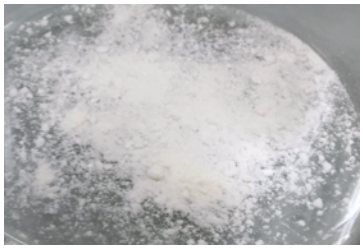
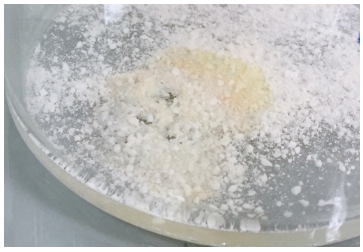
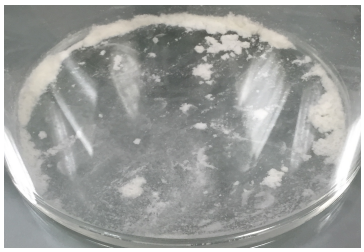
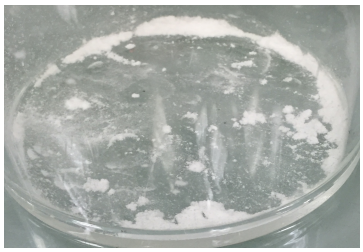
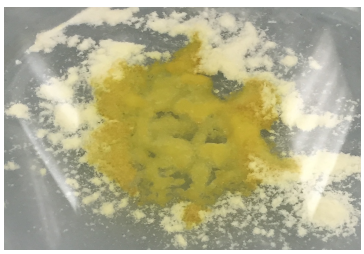
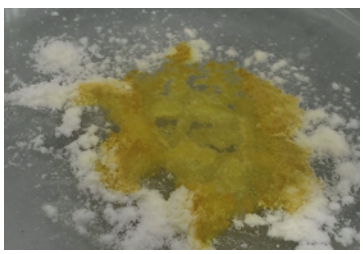
Relativamente ao Irganox 1076, observou-se uma ligeira descoloração na presença de NO_x para uma tonalidade amarela e amarela mais intensa na presença de NO_x e amina. Após a exposição à radiação solar, na presença de apenas NO_x observou-se uma reversibilidade na cor quase completa, enquanto que na presença de NO_x e amina observou-se uma ligeira descoloração, mas sem reversibilidade total da cor.

No caso do Irganox MD 1024 não se verificou descoloração na presença de apenas NO_x e na presença simultânea de DABCO 33-LV e NO_x verificou-se apenas amarelecimento.

Os resultados obtidos mostram que o Irganox 1010 é o antioxidante com maior propensão a estar associado a fenómenos de *pinking*. A tonalidade vermelha observada no Irganox 1010, na presença de NO_x e DABCO 33-LV, é possivelmente associada à formação de um dímero, evidente neste antioxidante uma vez que a presença de mais grupos fenólicos na mesma molécula poderá justificar uma maior reatividade e tendência para formação deste tipo de estruturas.

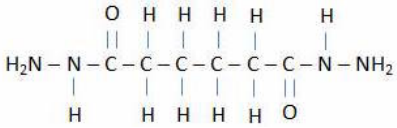
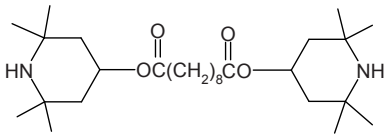
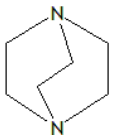
Numa segunda fase, selecionou-se o antioxidante com descoloração mais evidente, o Irganox 1010, e realizaram-se diferentes ensaios onde se substituiu a DABCO 33-LV por outros compostos amínicos e outra base, com o intuito de clarificar se a descoloração na presença desta foi consequência da reatividade dos grupos amina ou do caráter básico, uma vez que a DABCO 33-LV apresenta um pH básico de 10,2 [33].

Tabela 3. Descoloração dos antioxidantes fenólicos.

Antioxidante Fenólico	Ensaio	1ª Etapa – após 16 horas	2ª Etapa – após 6 horas de exposição à luz solar
Irganox 1010	Injeção de NOx		
	Injeção de NOx na presença de DABCO 33-LV		
Irganox 1076	Injeção de NOx		
	Injeção de NOx na presença de DABCO 33-LV		
Irganox MD 1024	Injeção de NOx		
	Injeção de NOx na presença de DABCO 33-LV		

Os compostos usados bem como algumas das suas caraterísticas encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Caraterísticas dos diferentes compostos usados.

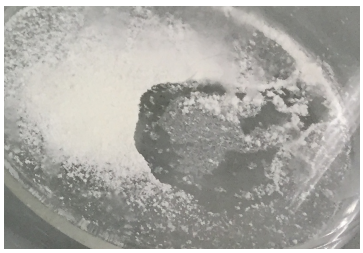
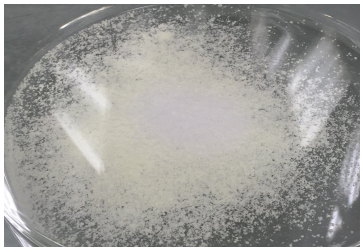
Composto	Estrutura química	Observações
Hidróxido de Sódio	NaOH	Usaram-se 3 soluções com valores de pH distintos;
Extensor de cadeias		Usado, normalmente, como extensor de cadeias de pré-polímeros de PUR com grupos terminais isocianato; Hidrazida;
HALS CAS Nº 52829-07-9		Composto amínico;
Silicone	Desconhecida	Poli-siloxano com 2 grupos terminais amina primária (-NH_2); *M* = 400 g/mol
Trietilenodiamina		Amina terciária;

Na Tabela 5 encontram-se os resultados obtidos para os diferentes compostos. Para fins de comparação foi também realizado um ensaio de injeção de NO_x num frasco contendo apenas DABCO 33-LV. No entanto, como observado na Figura 19 não ocorreu qualquer descoloração da mesma, uma vez que manteve a tonalidade (praticamente incolor).

Analisando os resultados obtidos na Tabela 5 verificou-se que o único ensaio no qual se observou avermelhamento do antioxidante foi aquele que continha trietilenodiamina. Com os restantes compostos utilizados observou-se um ligeiro amarelecimento do antioxidante fenólico, semelhante ao obtido aquando o ensaio do Irganox 1010 com apenas NO_x. Ou seja, com os diferentes compostos testados, o avermelhamento do antioxidante fenólico apenas ocorreu na presença de NO_x e DABCO 33-LV ou da amina que a constitui, a trietilenodiamina, a qual é uma amina terciária.

Uma vez que os grupos amínicos dos outros compostos não eram aminas terciárias permaneceu a dúvida acerca do modo de atuação da DABCO 33-LV na descoloração.

Tabela 5. Descoloração dos antioxidantes fenólicos na presença de NaOH e aminas.

Antioxidante Fenólico	Ensaio – Injeção de NO_x na presença de:	1ª Etapa – após 16 horas
Irganox 1010	NaOH com pH=9; pH=10; pH=13; (aspeto semelhante nos três casos)	
	Extensor de cadeias	
	HALS	
	Silicone	
	Trietilenodiamina	

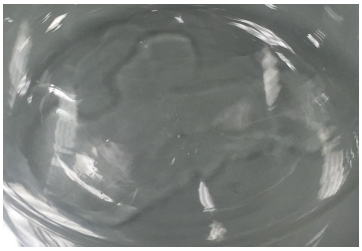


Figura 19. Injeção de NO_x num frasco contendo apenas DABCO 33-LV (solução incolor).

4.2 Estudo dos Parâmetros Influentes no Fenómeno de *Gas Fading*

4.2.1 Ensaios numa Câmara de Fluxo Contínuo de NO_2

O fenómeno de avermelhamento é mais frequente no período de outono/inverno. Com o intuito de perceber esta ocorrência sazonal foram realizados ensaios num reator, contido numa câmara termostática, sujeitando os materiais a diferentes concentrações de NO_2, humidade relativa e temperatura.

A escolha dos valores dos diferentes parâmetros foi condicionada por limitações da instalação usada. A câmara termostática permitia operar numa gama de temperatura dos 8 aos 40 °C. Em termos de regulação de caudais, o caudal total máximo estava limitado a 100 mL/min e o caudal máximo de N_2 seco era de 30 mL/min; isto associado ainda à concentração de NO_2 da garrafa limitou os valores de humidade relativa e concentração de NO_2 selecionados. Outro fator relevante foi a duração do ensaio que esteve limitada a um período máximo de 8 horas, dado que o ensaio não poderia decorrer na ausência de operadores no laboratório por questões de segurança. O caudal total usado em todos os ensaios realizados foi de 40 mL/min.

O primeiro material testado foi o PVU branco, do tipo *Pelgon*, com e sem lacas, dado que se tinha iniciado a sua análise num projeto anterior [32]. Foram realizados ensaios na presença e na ausência de DABCO 33-LV. Nos ensaios realizados sem DABCO 33-LV não se observou descoloração das amostras em tempo útil. Na Tabela 6 apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios realizados na presença de DABCO 33-LV.

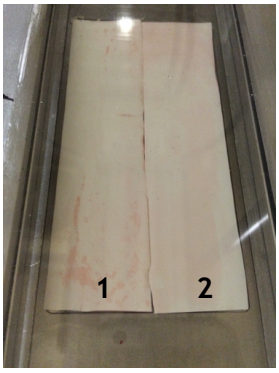
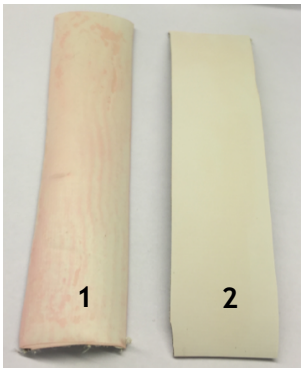
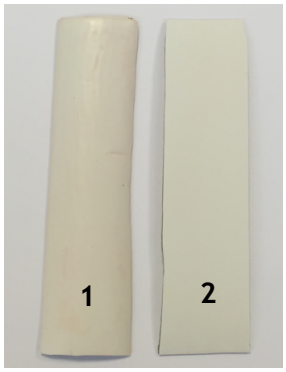
Tabela 6. Descrição dos ensaios realizados com PVU branco com DABCO 33-LV.

Material	Condições de ensaio	Duração do ensaio	Avaliação visual após ensaio
PVU branco sem lacas	15 ppm NO_2; 25 °C; 70 %HR	8 horas	Amostra avermelhada
	25 ppm NO_2; 25 °C; 50 %HR		
PVU branco com lacas	15 ppm NO_2; 25 °C; 70 %HR	8 horas	Amostra ligeiramente avermelhada
	25 ppm NO_2; 25 °C; 50 %HR		

Após a realização dos ensaios, com DABCO 33-LV, verificou-se que a descoloração obtida nas amostras de PVU branco com e sem lacas tinha tendência para desaparecer com o tempo, ou seja, conseguia obter-se uma tonalidade vermelha no material nas condições impostas, no entanto, esta começava a diminuir de intensidade de forma evidente logo após algumas horas do fim do ensaio. Esta diminuição ocorreu mesmo sem os materiais serem expostos a luz solar direta, não estando por isso associada a fenómenos de reversibilidade da cor por exposição a radiação UV.

Para confirmar esta diminuição da descoloração alcançada, repetiu-se o ensaio, na presença de DABCO 33-LV, com uma amostra de PVU com lacas e uma de PVU sem lacas em simultâneo, durante 8 horas com 25 ppm de NO_2, a 25 °C e 50 %HR. Na Tabela 7 observa-se a diferença do aspeto visual das amostras durante o ensaio e após algumas horas.

Tabela 7. Avaliação do aspeto visual das amostras de PVU testadas na câmara de NO_2.

Amostras	Após o ensaio	24 horas após o ensaio	7 dias após o ensaio
1 – PVU sem lacas 2 – PVU com lacas			

Este fenómeno de perda acelerada de descoloração alcançada após um ensaio numa atmosfera contendo NO_2 não foi coerente com a experiência da TMG Automotive. De facto, usando métodos de ensaio internos, por exemplo, os descritos nas secções 3.1.2 e 3.1.3 não se verificou este fenómeno, bem como nos materiais avermelhados em condições reais.

De forma a clarificar a perda de cor vermelha das amostras realizou-se um ensaio para testar o funcionamento da instalação, utilizando um filme compacto de pó de Irganox 1010 onde foram aplicadas umas gotas de DABCO 33-LV nas condições de 25 ppm de NO_2, 25 °C e 50 %HR, durante 8 horas. O filme apresentava uma cor inicial branca e após o ensaio verificou-se uma descoloração bastante evidente, representada na Figura 20. Uma vez que ocorreu avermelhamento ficou comprovado o normal funcionamento da instalação. De salientar que foi ainda possível observar que a tonalidade vermelha se prolongava no sentido do fluxo da corrente gasosa. Isto poderá ser causado por um arrasto da DABCO 33-LV.

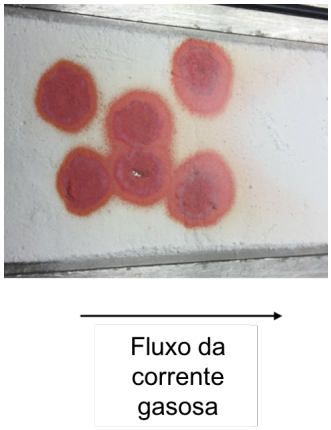


Figura 20. Filme de Irganox 1010 com gotas de DABCO 33-LV após o ensaio na câmara de fluxo contínuo de NO_2.

Uma vez que não existe o conhecimento detalhado da composição de todas as matérias-primas que constituem o material PVU, decidiu-se continuar o estudo usando material de PVC, mais precisamente, filmes de camada compacta do mesmo. Assim, produziram-se filmes compactos de cor branca (para facilitar a visualização da descoloração) de duas formulações diferentes, cujas especificações se encontram na Tabela 8.

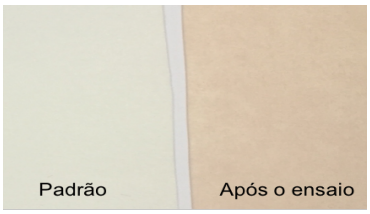
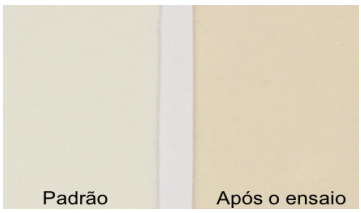
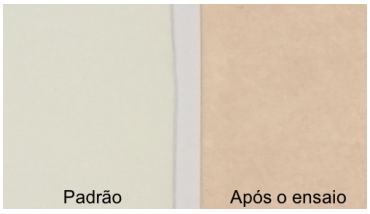
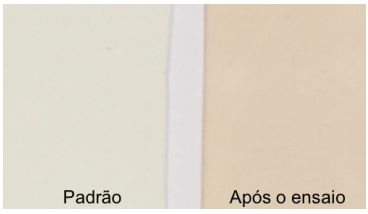
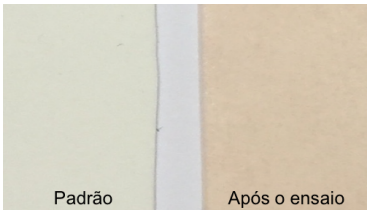
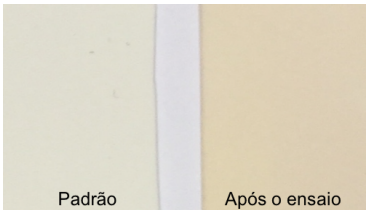
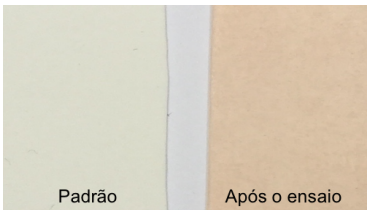
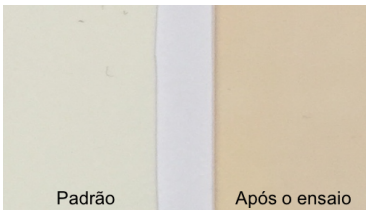
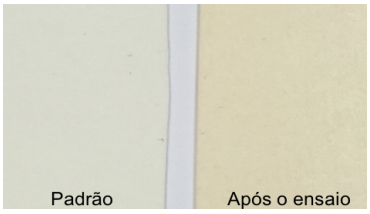
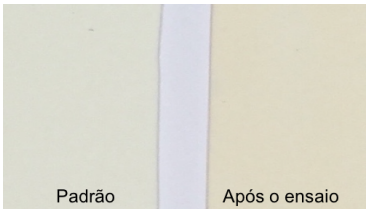
Tabela 8. Especificações dos filmes de compacta de PVC produzidos para posterior descoloração na câmara de fluxo contínuo de NO_2.

Compactas de PVC	Especificações
Compacta A	Quantidade *standard* de estabilizante presente numa formulação semelhante à usada num material de PVC tipo *Garmex*;
Compacta B	Quíntuplo da quantidade *standard* de estabilizante (o estabilizante usado contém antioxidante fenólico logo a concentração deste é cinco vezes superior à da Compacta A);

Prepararam-se amostras de Compacta A e Compacta B também com acabamento (lacas). O primeiro ensaio realizou-se com amostras lacadas da Compacta A e B em simultâneo, usando 15 ppm de NO_2, 40 °C e 70 %HR, e verificou-se que apenas a Compacta B avermelhou após as 8 horas de ensaio.

Dada a impossibilidade de realizar ensaios por um período superior a 8 horas, optou-se por prosseguir o estudo utilizando apenas amostras da Compacta B, com e sem lacas, dado que seria previsível uma descoloração mais nítida ao fim desse tempo. As condições dos ensaios realizados bem como os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9. De salientar que foi efetuado apenas um ensaio para cada uma das condições referidas sendo que as amostras com e sem lacas foram testadas em simultâneo.

Tabela 9. Ensaios realizados com amostras de compacta B.

Concentração de NO_2 (ppm)	*T* (°C)	*%HR*	Aspeto visual após o ensaio	
			Compacta B sem lacas	Compacta B com lacas
15	40	≈ 0		
25	40	≈ 0		
15	40	70		
15	40	50		
25	10	≈ 0		

Na Figura 21 e Figura 22 encontram-se representados, respetivamente, os valores de $\triangle E^*$ e $\triangle a^*$, correspondentes à medição de cor de cada amostra, após cerca de 15 horas do final de cada ensaio.

Verificou-se, através da análise da Tabela 9 e da Figura 21 e Figura 22, que para cada condição de ensaio, as amostras sem lacas sofreram descoloração superior às amostras com lacas. Isto deveu-se ao facto de a compacta de PVC conter uma maior concentração de antioxidantes fenólicos (adicionada propositadamente) face à concentração presente nas lacas.

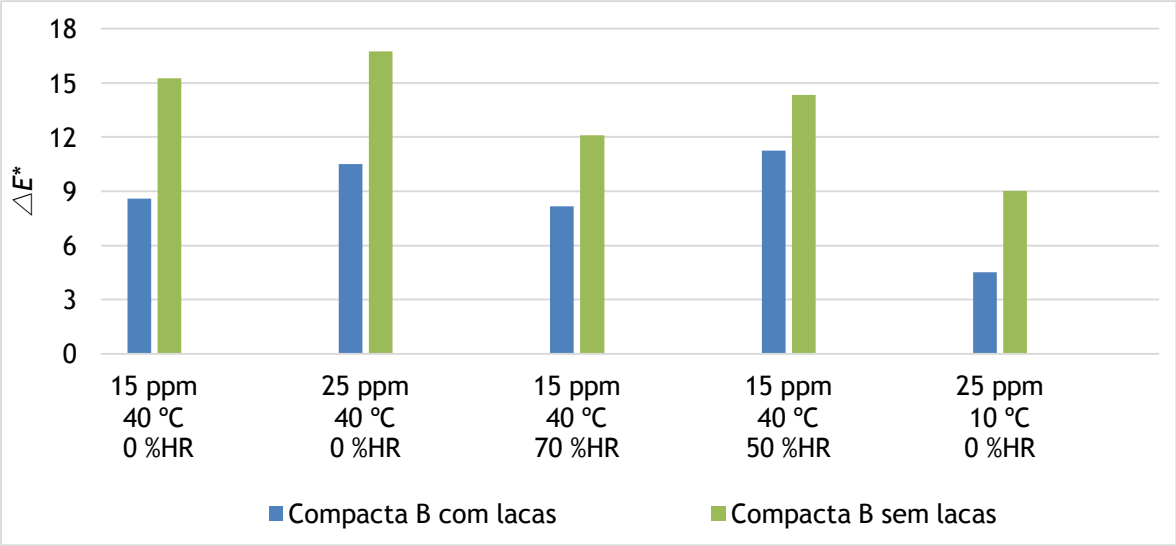


Figura 21. Diferença total da cor medida após cerca de 15 horas do fim do respetivo ensaio.

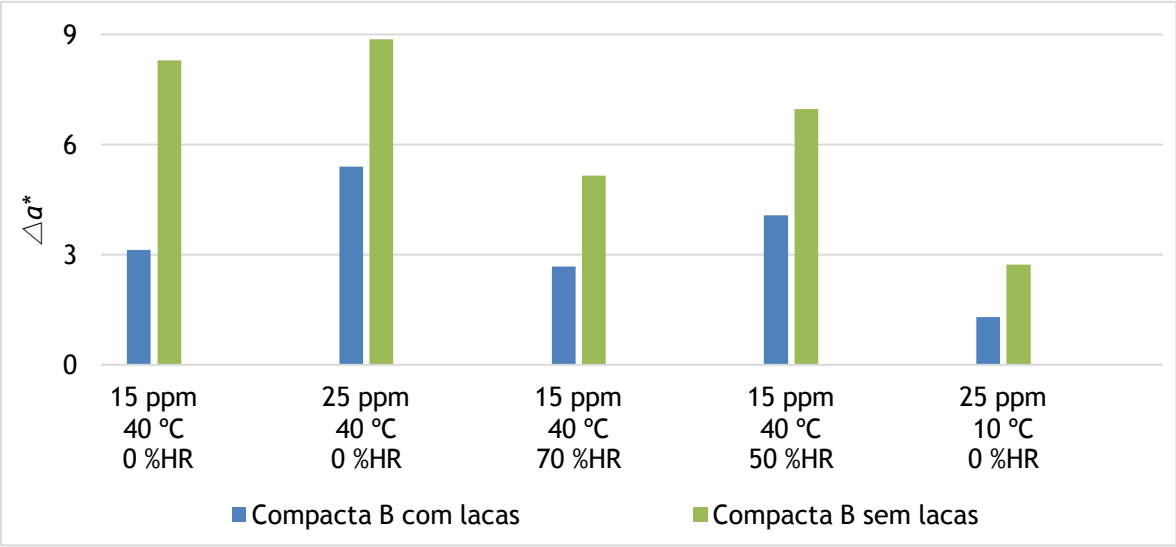


Figura 22. Avermelhamento das amostras medido após cerca de 15 horas do fim do respetivo ensaio.

Os ensaios realizados agrupam-se da seguinte forma:

- **Aumento da concentração de NO_2 de 15 para 25 ppm; 40 °C; 0 %HR;**

Em termos de avermelhamento, descrito pela Figura 22, foi possível observar que um aumento da concentração de NO_2 de 15 para 25 ppm, a 40 °C e 0 %HR, se traduziu num aumento de Δa^*, quer na amostra com lacas quer na amostra sem lacas. Este facto poderá dever-se a uma maior extensão da reação do fenómeno de *gas fading*, representada pela Figura 11, resultando numa maior concentração de antioxidantes fenólicos oxidados e consequentemente superior descoloração. O que se constatou pelos valores de diferença total de cor, representados na Figura 21.

- **Diminuição da temperatura de 40 para 10 °C; 25 ppm de NO_2; 0 %HR;**

Foi ainda possível observar que a diminuição da temperatura, de 40 para 10 °C a 25 ppm de NO_2 e 0 %HR, diminuiu a diferença total de cor (ΔE^*) (Figura 21), havendo uma diminuição significativa nos valores de avermelhamento nas amostras com e sem lacas (Figura 22). Verificou-se, então, que um aumento de temperatura favoreceu a reação de avermelhamento no período de tempo considerado (8 horas).

- **Aumento da humidade relativa (usando 0, 50 e 70 %HR); 15 ppm de NO_2; 40 °C**

Em termos de humidade relativa, o aumento do valor deste parâmetro, mantendo constante a concentração de NO_2 em 15 ppm e a temperatura a 40 °C, provocou uma diminuição do ΔE^* e do Δa^* nas amostras de Compacta B sem lacas, Figura 21 e Figura 22, respetivamente. O que vai contra o esperado atendendo à maior ocorrência de fenómenos de avermelhamento no outono/inverno. No entanto, é de salientar que a temperatura usada nestes ensaios foi de 40 °C, pelo que teria sido importante uma repetição dos mesmos com temperatura inferior. Nas amostras com lacas observou-se que ambos os valores de ΔE^*e Δa^* têm um máximo para 50 %HR relativamente aos restantes usados. Porém, para confirmar este facto seria necessário a realização de ensaios adicionais.

Verificou-se então que as condições na câmara que se tentaram assemelhar às condições reais de outono/inverno desfavoreceram a descoloração das amostras num curto período de tempo, assim decidiu expor-se algumas das amostras, previamente avermelhadas, à radiação UV e observar as diferenças de cor, de modo a verificar se existia reversibilidade da cor.

As amostras (Tabela 10) foram colocadas na câmara de radiação UV referida na secção 3.1.8 e à luz solar durante um período de 3 horas, sendo que, no caso das amostras da câmara, parte da amostra foi tapada com uma cartolina. Após esse intervalo de tempo mediu-se a cor das amostras. O avermelhamento antes e após o ensaio está representado na Figura 23. Apesar dos resultados na câmara de fluxo contínuo de NO_2, com a exposição das amostras à radiação UV confirmou-se a reversibilidade da cor, tal como sucede nas situações reais.

Tabela 10. Especificações das amostras de compacta B colocadas na câmara de radiação UV e expostas à radiação solar.

Amostra	Especificações
1	Compacta B sem laca; 15 ppm de NO_2; 40 °C; 50 %HR;
2	Compacta B sem laca; 15 ppm de NO_2; 40 °C; 0 %HR;
3	Compacta B com laca; 15 ppm de NO_2; 40 °C; 50 %HR; (Não exposta à radiação solar)

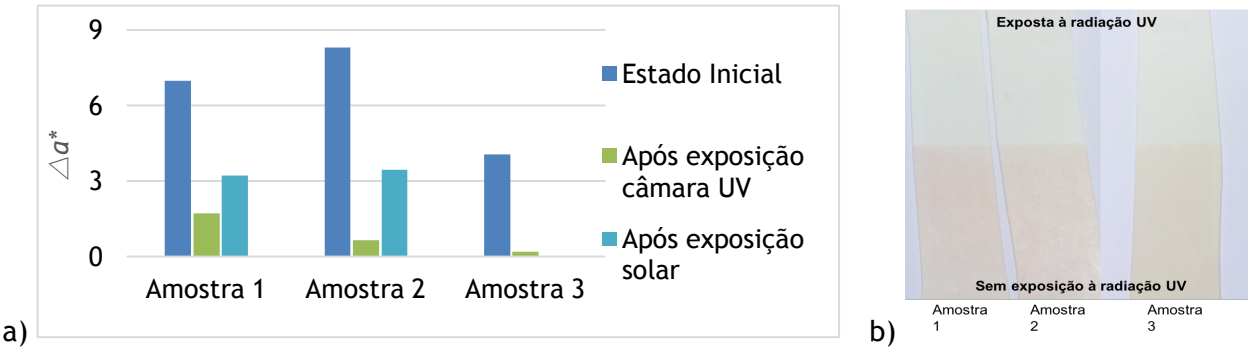


Figura 23. a) Efeito da exposição UV sobre o avermelhamento da Compacta B; b) Amostras da Compacta B, após exposição na câmara UV.

4.2.2 Alteração de Parâmetros nos Métodos TMG 332 e TMG 340

No seguimento da perda de cor das amostras de PVU com e sem lacas, previamente avermelhadas pelos ensaios com 15 ppm NO_2, 25 °C, 70 %H.R e 25 ppm NO_2, 25 °C, 70 %HR, referida na secção 4.2.1, realizaram-se ensaios com estes materiais seguindo os procedimentos TMG 340 e TMG 332, descritos nas secções 3.1.2 e 3.1.3, respetivamente, mas alterando condições de temperatura e humidade relativa de forma a clarificar a influência destes parâmetros também nestes testes.

Numa primeira fase usou-se o PVU sem lacas e realizou-se o procedimento descrito pelo TMG 340 alterando a temperatura de ensaio de 60 para 25 °C (temperatura ambiente do laboratório), de forma a averiguar se ocorreria descoloração deste material. A influência da temperatura (25 e 60 °C) e do tempo de exposição (24, 48 e 72 horas) na variação da descoloração dos provetes do material pode ser observado na Figura 24.

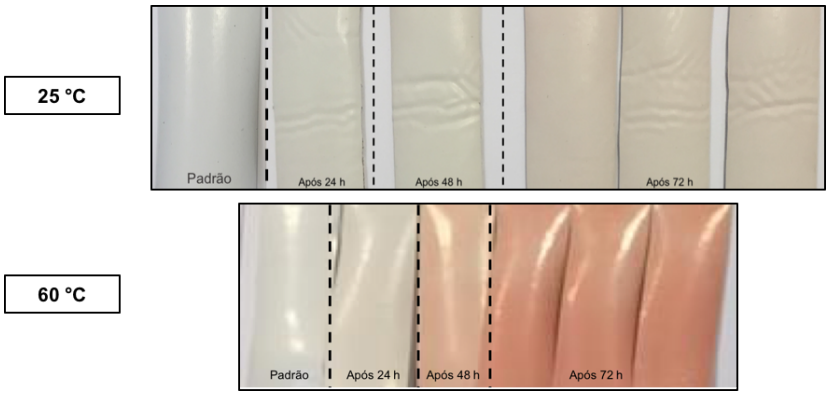


Figura 24. Influência da variação da temperatura no avermelhamento do PVU branco sem lacas após o ensaio TMG 340.

Observando as amostras após os ensaios a 25 e 60 °C (Figura 24) verificou-se que a descoloração foi desfavorecida com a diminuição de temperatura, apesar de ser ainda visível no ensaio a 25 °C.

Realizaram-se também ensaios ao PVU com e sem lacas seguindo o procedimento TMG 332, pois este tem em comum com os ensaios da secção 4.2.1 o facto de se aplicar DABCO 33-LV na superfície das amostras. Usaram-se temperaturas de 60 e 25 °C e duplicaram-se os ensaios de forma a analisar a influência do aumento de humidade, através da adição de 5 mL de água desionizada no interior dos reatores onde decorreram os ensaios (sem que esta contactasse diretamente com as amostras).

A medição da cor das amostras foi efetuada em três tempos distintos: imediatamente, 12 e 48 horas após o ensaio. Uma vez que cada ensaio é realizado com três provetes em simultâneo a análise da cor fez-se pela média da cor dos três provetes, calculada automaticamente pelo espetrofotómetro. Os resultados de avermelhamento referentes às amostras de PVU sem lacas nas diferentes condições encontram-se na Figura 25.

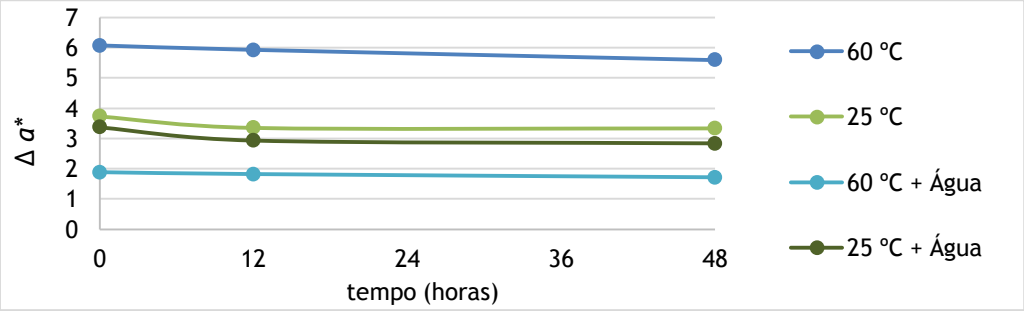


Figura 25. Variação dos valores de Δa (avermelhamento) ao longo do tempo para as amostras de PVU sem lacas após o ensaio TMG 332 em diferentes condições.*

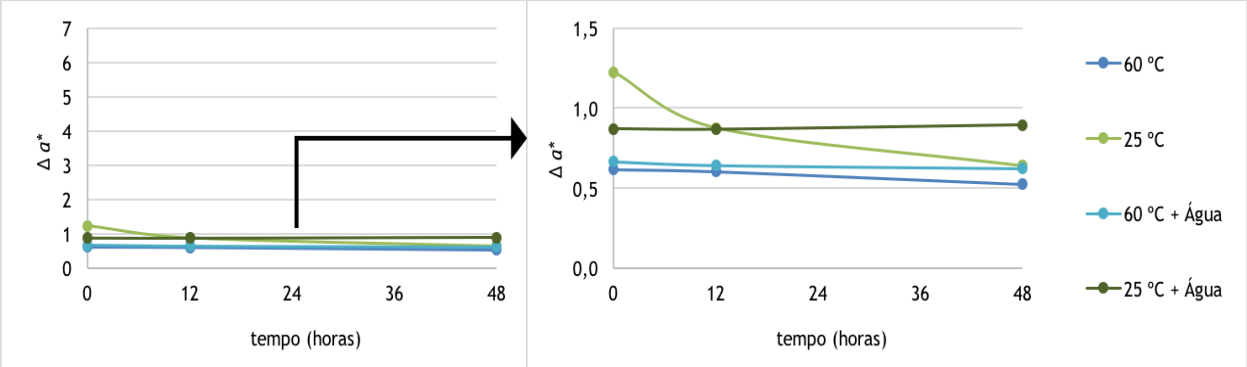


Figura 26. Variação dos valores de Δa (avermelhamento) ao longo do tempo, de amostras de PVU com lacas após o ensaio TMG 332 em diferentes condições.*

Analisando o avermelhamento das amostras de PVU sem lacas, verificou-se que após o ensaio não houve uma variação significativa de cor. Ou seja, não se conseguiu correlacionar com a perda de cor da secção 4.2.1. Foi ainda possível observar que a adição de água, assim como a diminuição da temperatura, não favoreceu o avermelhamento. Os resultados de avermelhamento das amostras de PVU com lacas nas diferentes condições tendo por base o método TMG 332 encontram-se na Figura 26.

Por outro lado nas amostras de PVU com lacas, verificou-se que a adição de água ou a variação de temperatura não surtiram uma influência significativa no avermelhamento das amostras, uma vez que estas apresentaram valores de Δa^* relativamente baixos quando comparados com os valores das amostras de PVU sem lacas. Observou-se que a 60 °C com e sem água o avermelhamento foi semelhante, a 25 °C o avermelhamento foi superior, porém diminuiu com o passar do tempo, e a 25 °C na presença de água o avermelhamento foi pouco evidente e constante.

Os resultados obtidos para PVU sem lacas estiveram de acordo com os resultados obtidos na câmara de fluxo contínuo de NO_2, na secção 4.2.1, para as amostras de PVU com e sem lacas testadas inicialmente apenas no sentido em que se observou que uma diminuição de temperatura e/ou aumento de humidade não foram propícias ao aumento de avermelhamento das amostras de PVU, para ensaios realizados durante 8 horas.

Verificou-se também que o avermelhamento em amostras lacadas foi significativamente inferior ao das amostras sem lacas, o que também esteve coerente com os resultados da secção 4.2.1. Isto poderá ser explicado pelo facto da quantidade de antioxidante fenólico presente nas lacas ser inferior à quantidade presente nas formulações de PVU.

4.3 Estudo da Influência de Metais na Descoloração

4.3.1 Ensaios na Presença de Óxido de Ferro (III)

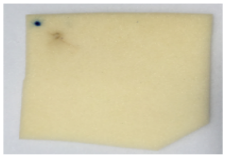
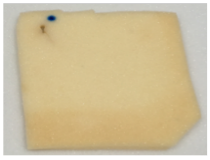
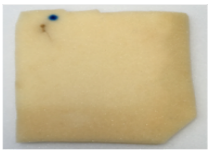
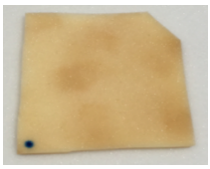
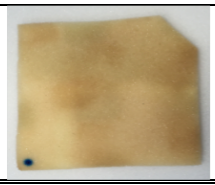
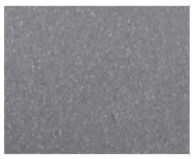
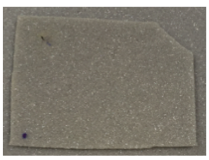
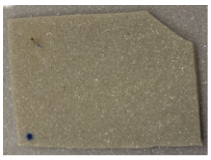
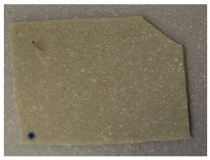
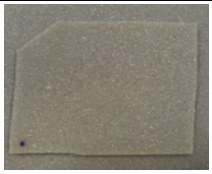
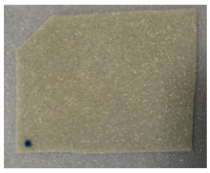
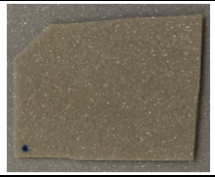
De forma a avaliar a influência do óxido de ferro (III), como um possível catalisador das reações de amarelecimento e avermelhamento dos materiais poliméricos por oxidação de antioxidantes fenólicos realizaram-se alguns ensaios onde se adicionou, ou se fez contactar, este composto a diferentes tipos de materiais: espumas de PUR, lacas, a um antioxidante fenólico (Irganox 1010) e a compactas de PVC.

- **Influência do Fe_2O_3 na Descoloração de Espumas de PUR**

Numa primeira fase testaram-se amostras de três espumas de PUR distintas, as quais são normalmente usadas em conjunto com os materiais de PVC aplicados nos assentos dos automóveis, uma vez que estas também possuem antioxidantes fenólicos na sua constituição. Para cada tipo de espuma colocaram-se duas amostras no interior da câmara de ciclos climáticos, sendo que uma estava suspensa e a outra sobre uma prateleira de aço da câmara, a qual apresentava alguma oxidação, ou seja, em contacto direto com Fe_2O_3. Estas amostras foram sujeitas aos ciclos climáticos descritos na secção 3.1.5.

Na Tabela 11 encontram-se os resultados obtidos para os diferentes tipos de espumas.

Tabela 11. Resultados obtidos para os diferentes tipos de espuma após os ciclos climáticos.

Amostras		Após o 1º ciclo climático – 50 °C, 95 %HR;	Após o 2º ciclo climático – 70 °C, 95 %HR;	Após o 3º ciclo climático – 38 °C, 95 %HR;
Espuma de PUR de base poliéter, de cor branca	Suspensa			
	Prateleira			
Espuma de PUR de base poliéster de cor branca	Suspensa			
	Prateleira			
Espuma de PUR de base poliéter, de cor cinzenta 	Suspensa			
	Prateleira			

Analisando as amostras verificou-se que estas sofreram descoloração ao longo do tempo, porém não se observou avermelhamento em nenhuma delas, apenas se observando amarelecimento. Uma vez que os resultados obtidos para as amostras suspensas e para as amostras em contacto direto com Fe_2O_3 são semelhantes, o mecanismo envolvido deverá estar relacionado com a formação de cromóforos por termo-oxidação e hidrólise do próprio PUR, e não por ação catalítica do óxido de ferro sobre os antioxidantes fenólicos que estão presentes nas espumas de PUR.

- **Incorporação de Fe_2O_3 em Lacas**

Também na câmara climática, e sujeitas às mesmas condições de humidade e temperatura acima referidas, foram colocadas diferentes amostras constituídas por uma única camada compacta de PVC, com lacas, e ainda amostras de filmes das respetivas lacas. Para cada versão

das lacas aplicadas foram testados dois tipos de filmes de PVC: com e sem antioxidantes fenólicos. O filme de compacta de PVC que continha antioxidantes fenólicos designou-se por 2PADE e o filme de compacta de PVC sem antioxidantes fenólicos designou-se por 2PADJ. A cada um destes filmes aplicaram-se lacas com diferentes especificações, descritas na Tabela 12.

Tabela 12. Especificações das lacas e das compactas de PVC estudadas na câmara de ciclos climáticos e condições usadas.

Versão das lacas	**Especificações**
A	Lacas *standard*
B	Lacas *standard* + 0,5 % de Fe_2O_3
C	Lacas *standard* + 0,8 % de pigmento amarelo que contém Fe_2O_3 (entre outros compostos)
Versão da Compacta de PVC	**Especificações**
2PADE	Compacta de PVC com antioxidantes fenólicos
2PADJ	Compacta de PVC sem antioxidantes fenólicos
Ciclos climáticos	
1º Ciclo: 14 dias; 50 °C; 95 %HR;	
2º Ciclo: 14 dias; 70 °C; 95 %HR;	
3º Ciclo: 14 dias; 38 °C; 95 %HR;	

Assim, para cada versão de lacas foram testadas três amostras diferentes: um filme das lacas, filme de compacta de PVC contendo antioxidantes fenólicos ao qual foram aplicadas as respetivas lacas e ainda filme de PVC sem antioxidantes fenólicos com as respetivas lacas. Para fins de comparação foram também testadas duas amostras das compactas de PVC, 2PADE e 2PADJ, sem lacas.

Após serem sujeitas aos três ciclos climáticos referidos na secção 3.1.5 (50 °C, 70 °C e 38 °C a 95 %HR) a cor das diferentes amostras foi medida num espetrofotómetro e observou-se que estas não apresentavam qualquer avermelhamento, apenas ligeiro amarelecimento com o tempo. O amarelecimento das amostras com as lacas A e lacas B ao longo do tempo encontra-se na Figura 27 e na Figura 28, respetivamente.

No caso das amostras referentes às lacas da versão C, os valores de Δb^* obtidos foram refutados uma vez que eram todos próximos de zero. De salientar, que a tonalidade inicial de todas essas amostras era um amarelo pronunciado, logo, a descoloração é menos evidente.

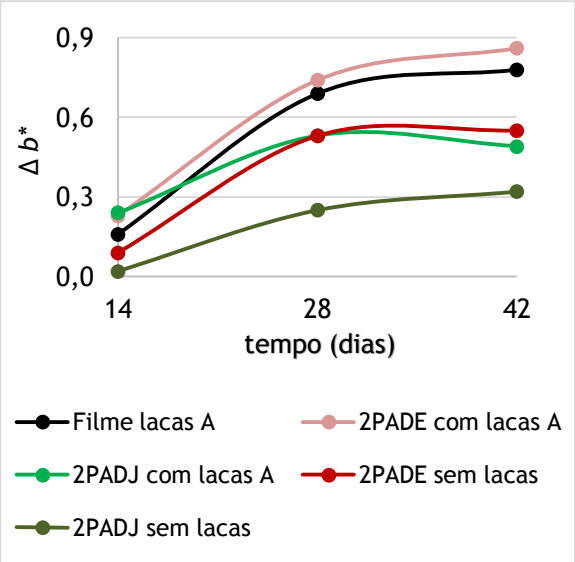


Figura 27. Amarelecimento das amostras com as lacas A.

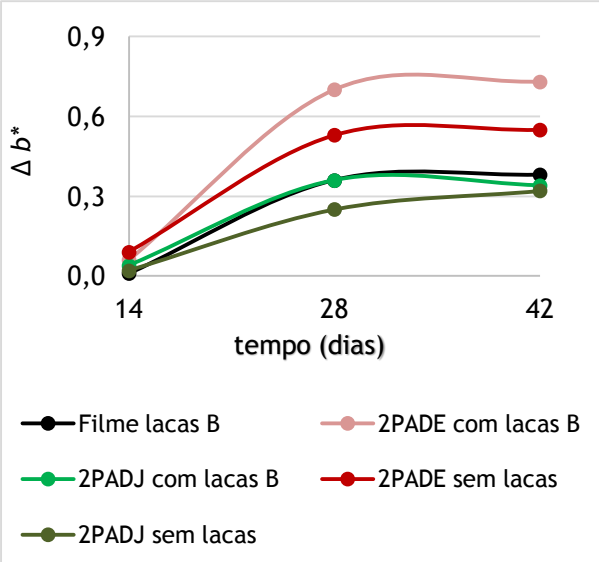


Figura 28. Amarelecimento das amostras com as lacas B.

Observou-se que as amostras 2PADE e 2PADJ apresentaram maior descoloração quando continham lacas à superfície, quer para as lacas A quer para as lacas B. Verificou-se, também, que as amostras de compacta de PVC 2PADE apresentaram uma descoloração superior às de compacta de PVC 2PADJ, o que indicou que a presença de antioxidantes fenólicos deverá contribuir para um aumento da descoloração, como descrito na secção 2.2.1.

Relativamente à influência da presença de Fe_2O_3 nas lacas verificou-se que este desfavoreceu ligeiramente o amarelecimento das amostras (Figura 29), ou seja, não se verificou influência deste. No entanto, esta diferença não foi significativa, uma vez que os valores não variaram mais do que cinco décimas entre os filmes de lacas e ainda menos do caso das compactas de PVC lacadas.

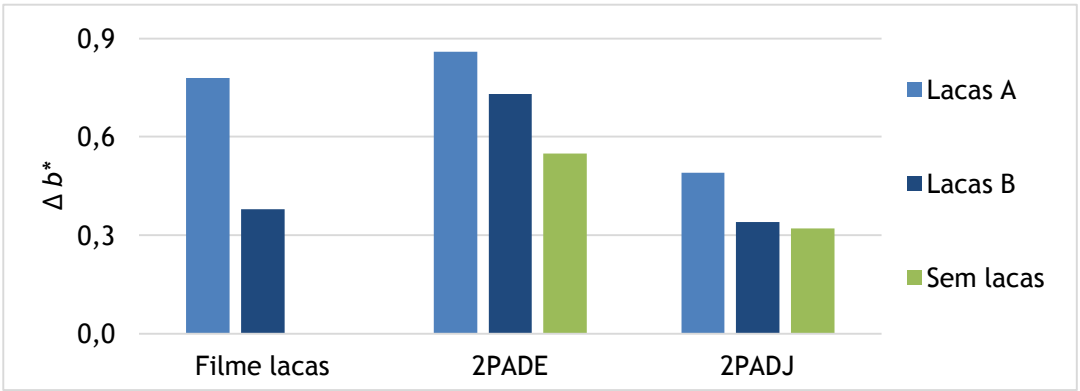
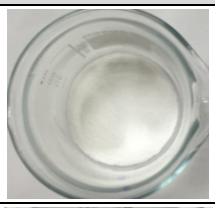
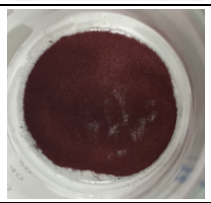
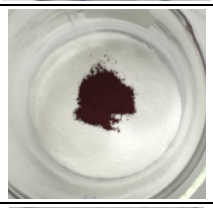
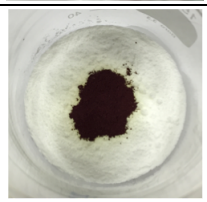
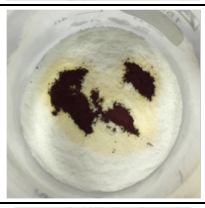
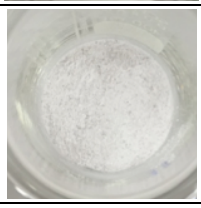
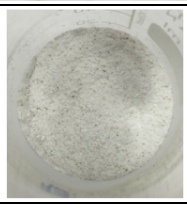


Figura 29. Amarelecimento das amostras 2PADE, 2PADJ e dos filmes das diferentes lacas.

- **Influência do Fe_2O_3 na Oxidação de um Antioxidante Fenólico**

Para verificar a influência do Fe_2O_3 na oxidação de um antioxidante fenólico isolado, o Irganox 1010, prepararam-se misturas destes componentes. Uma vez que a DABCO 33-LV potenciou noutras situações a descoloração de amostras também se colocaram, em algumas das misturas estudadas, umas gotas desta solução. Estas misturas foram efetuadas em gobelés (Anexo 2) e posteriormente armazenadas no exsicador, que foi sujeito às condições descritas na secção 3.1.6, providenciando uma humidade relativa de 75 %. As amostras estudadas bem como os resultados obtidos ao fim de 23 dias encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13. Ensaios de descoloração com antioxidante fenólico e Fe_2O_3 a 80 °C e 75 %HR.

Amostras	Estado Inicial	Após 23 dias (80 ºC, 75 %HR)
1. Irganox 1010		
2. Fe_2O_3		
3. Irganox 1010 + Fe_2O_3		
4. Irganox 1010 + 3 gotas de DABCO 33-LV + Fe_2O_3 (Fe_2O_3 colocado sobre as gotas)		
5. Irganox 1010 + Fe_2O_3 misturados		

Analisando a Tabela 13, verificou-se que não houve alteração na cor do Irganox 1010 puro, assim como no caso do Fe_2O_3 puro. O mesmo não se verificou na amostra que continha Irganox 1010 com Fe_2O_3 (amostra 3), uma vez que em torno do Fe_2O_3 o antioxidante fenólico adquiriu uma tonalidade amarela. Esta descoloração foi ainda mais evidente na presença de DABCO 33-LV (amostra 4).

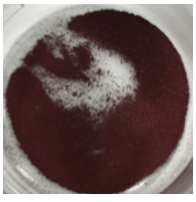
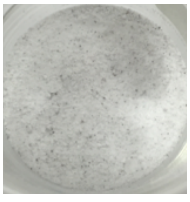
Na amostra 5 verificou-se uma ligeira tonalidade amarela por parte do Irganox 1010. Ao longo do tempo, foi também possível verificar que a coloração amarela foi ganhando mais intensidade e espalhando para a zona envolvente ao Fe_2O_3. O fenómeno observado poderá então ser justificado por uma oxidação do antioxidante fenólico por ação do óxido de ferro (III), uma vez que os óxidos metálicos são frequentemente usados como catalisadores de oxidação de compostos orgânicos [34].

Foram colocadas amostras iguais num armário a 25 °C e 50 %HR durante 22 dias, sem exposição a luz solar direta, e posteriormente no interior de uma estufa a 80 °C e 50 %HR durante 7 dias, porém não se verificou qualquer alteração face à cor inicial dos compostos, em nenhuma das situações (Tabela 14), o que indicou que possivelmente o parâmetro humidade relativa foi determinante na descoloração.

Posteriormente, colocaram-se as amostras 3 e 4 da Tabela 13 em exposição direta à luz solar por um período de 8 horas e verificou-se que não ocorreu qualquer alteração de cor. Isto mostrou que não existiu reversibilidade da descoloração, o que não está de acordo com o observado na realidade, ou seja, os compostos cromóforos formados poderão não corresponder aos observados na Figura 9.

Foi possível então concluir que o Fe_2O_3 poderá ter ação catalítica na oxidação de compostos fenólicos.

Tabela 14. Ensaios de descoloração com antioxidante fenólico e Fe_2O_3 a 25 e 80 °C (50 %HR).

Após 22 dias a 25 °C e 7 dias a 80 °C (50 %HR)	
1.	**4.**
2. 	**5.** 
3.	**1.** Irganox 1010; **2.** Fe_2O_3; **3.** Irganox 1010 + Fe_2O_3; **4.** Irganox 1010 + 3 gotas de DABCO 33-LV + Fe_2O_3; **5.** Irganox 1010 + Fe_2O_3 misturados;

- **Fe_2O_3 Aplicado na Superfície dos Materiais**

De forma a clarificar os resultados acima descritos, realizaram-se novos ensaios com filmes de camadas compactas de PVC em contacto direto com Fe_2O_3 e DABCO 33-LV, nas condições referidas na secção 3.1.6 (80 °C e 75 %HR). As especificações dos filmes de compactas de PVC testados encontram-se na Tabela 15.

Foi espalhada DABCO 33-LV na superfície destes filmes, removendo o excesso, e posteriormente colocou-se Fe_2O_3 por cima e observou-se a descoloração após 4 e 10 dias (Tabela 16).

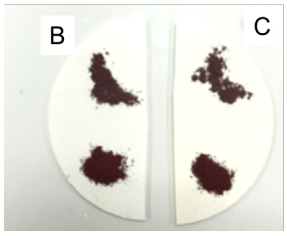
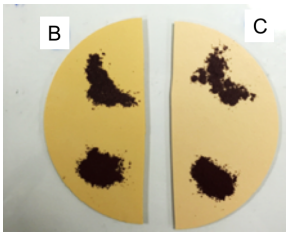
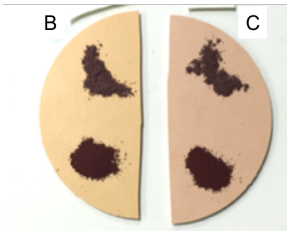
Quer a Compacta B quer a Compacta C, após 10 dias evidenciaram avermelhamento, no entanto, este não foi mais evidente na zona circundante ao Fe_2O_3 (Tabela 16).

Assim, não foi possível clarificar se a descoloração obtida se deveu à presença de Fe_2O_3 ou de DABCO 33-LV. Posteriormente, estas amostras de compactas descoloradas foram expostas à radiação UV, porém não se verificou alteração da cor.

Tabela 15. Especificações das compactas de PVC colocadas a 80 ºC e 75 %HR com Fe_2O_3.

Compactas de PVC	Especificações
Compacta B	Quíntuplo da quantidade *standard* de estabilizante, ou seja, cinco vezes mais antioxidante fenólico;
Compacta C	Estabilizante substituído por Irganox 1010 puro – teor de antioxidante fenólico igual ao da Compacta B.

Tabela 16. Resultados obtidos para amostras de compactas de PVC em contacto com Fe_2O_3.

Estado Inicial	Após 4 dias	Após 10 dias
		

O ensaio foi repetido em amostras com e sem DABCO 33-LV e com e sem Fe_2O_3, mas não se verificaram diferenças entre as amostras que permitissem formular uma conclusão. Os resultados obtidos poderão explicar-se pela formação de uma atmosfera saturada no interior do exsicador, considerando a volatilidade dos compostos amínicos.

4.3.2 Ensaios numa Câmara UV com Placas Metálicas

Para avaliar a influência de outros compostos metálicos foram realizados os ensaios descritos na secção 3.1.8, onde amostras de PVU branco com e sem lacas e ainda amostras da Compacta B sem lacas (referida na Tabela 15) foram colocadas em contacto direto com diferentes metais no interior de uma câmara UV, durante 138 horas. Para termos de comparação de cor, metade da superfície das amostras colocou-se exposta à radiação UV e a outra metade tapou-se com uma placa metálica (cobre, aço inox ou alumínio), também sob a ação da radiação UV. Colocaram-se ainda amostras onde se substituiu a placa metálica por um pedaço de cartolina branca (superfície inerte). O estado inicial das amostras e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 17. O avermelhamento (Δa^*) e amarelecimento (Δb^*) da superfície das amostras não exposta à radiação encontram-se representados na Figura 30 e Figura 31, respetivamente.

Nas amostras, a superfície exposta à radiação UV não apresentou descoloração evidente do material em todas as diferentes condições estudadas. No entanto, a zona da superfície do material coberta pelas placas metálicas sofreu amarelecimento.

Observou-se que quando a placa metálica foi substituída por cartolina não houve descoloração (Figura 30 e Figura 31), no entanto, nas amostras em contacto com as placas metálicas de cobre a descoloração foi visivelmente para uma tonalidade amarela, exceto no PVU com lacas (Tabela 17). Os resultados obtidos poderão corresponder à formação de cromóforos catalisada por iões metálicos que em conjunto com a temperatura no interior da câmara (100 °C) levam à oxidação dos compostos fenólicos e consequente descoloração das amostras [24].

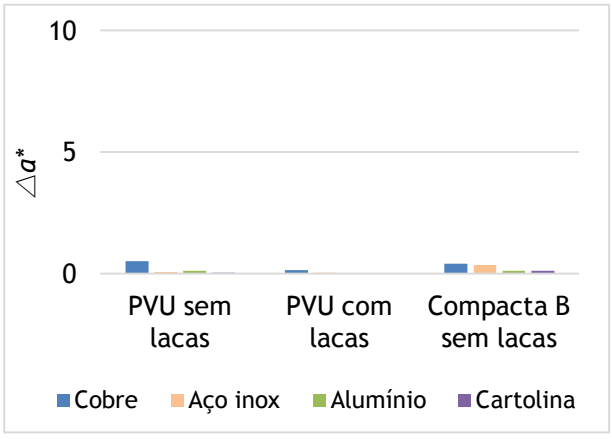


Figura 30. Avermelhamento (Δa^*) dos materiais colocados na câmara de radiação UV.

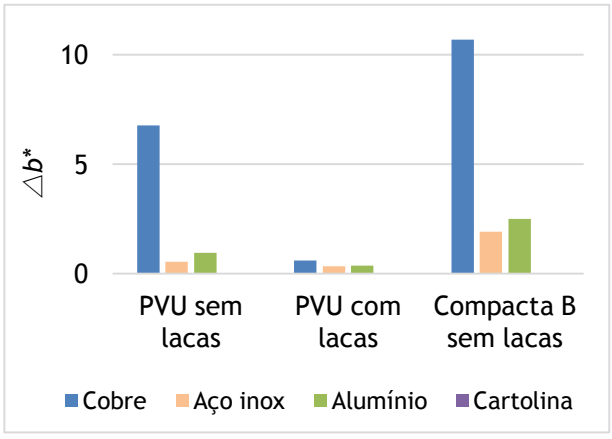


Figura 31. Amarelecimento (Δb^*) dos materiais colocados na câmara de radiação UV.

Tabela 17. Avaliação visual das amostras após ensaio na câmara UV.

Placa	Cobre		Aço inox		Alumínio		Cartolina	
Amostra	Estado Inicial	Após o ensaio	Estado Inicial	Após o ensaio	Estado Inicial	Após o ensaio	Estado Inicial	Após o ensaio
PVU sem lacas								
PVU com lacas								
Compacta B sem lacas								

As amostras apresentadas na Tabela 17 foram, posteriormente, colocadas na câmara de radiação UV (3.1.8) por um período de 3 horas e verificou-se uma ligeira perda da descoloração. Estes ensaios de contacto com placas metálicas deveriam ser efetuados por um período superior de tempo para confirmar as descolorações obtidas e, posteriormente, avaliar a sua reversibilidade.

4.4 Aplicação de um Novo Método de Ensaio

No âmbito da presente dissertação foi também aplicado um novo método de ensaio para deteção de compostos fenólicos em matérias-primas utilizadas na produção de materiais de PVC com vista a poder ser aplicado na TMG Automotive numa fase futura.

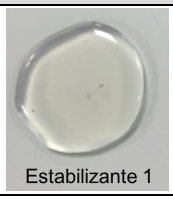
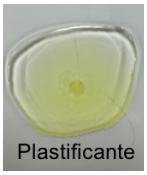
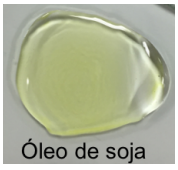
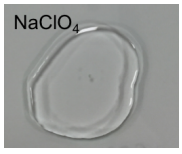
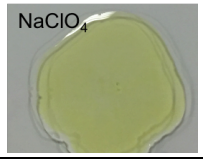
Este método consistiu em realizar o procedimento descrito na secção 3.1.4, aplicando a solução de cloreto férrico em matérias-primas cuja presença ou não de antioxidantes fenólicos era previamente conhecida.

Foram então testados três estabilizantes diferentes cuja presença de antioxidante fenólico era previamente conhecida, e outras três matérias-primas que se sabe que não têm antioxidante fenólico na sua composição: um plastificante, óleo de soja epoxidado (usado como co-estabilizante) e uma solução de perclorato de sódio (usado como bloqueador de aminas a fim de prevenir descolorações). Adicionaram-se a três gotas das matérias-primas, uma a duas gotas

da solução de $FeCl_3$, cuja tonalidade inicial era amarela. Os resultados obtidos após esta adição encontram-se na Tabela 18.

Verificou-se que na presença de antioxidantes fenólicos as soluções adquiriram uma tonalidade laranja/avermelhada a castanha. Esta tonalidade ficou ainda mais evidente após alguns minutos da adição da solução de cloreto férrico. Nas matérias-primas sem antioxidantes fenólicos não houve qualquer descoloração, uma vez que a tonalidade amarela diz respeito à solução de $FeCl_3$. Estes resultados estão de acordo com o mecanismo reacional proposto na secção 3.1.4, verificando-se assim a fiabilidade do ensaio na deteção de compostos fenólicos.

Tabela 18. Resultados obtidos após adição de uma solução de $FeCl_3$ a matérias-primas cuja presença de antioxidante fenólico era previamente conhecida.

Matéria-prima	Antioxidante Fenólico	Estado Inicial	Logo após adição da solução de $FeCl_3$ 5 %(m/m) em etanol
Estabilizante 1	Com		
Estabilizante 2	Com		
Estabilizante 3	Com		
Plastificante	Sem		
Óleo de soja	Sem		
Solução de perclorato de sódio, $NaClO_4$	Sem		

4.5 Avaliação da Descoloração em Condições Ambiente Reais

De forma a avaliar a descoloração do PVU branco nas condições reais às quais os materiais estão expostos e para uma possível comparação com a descoloração obtida pelos métodos de ensaio laboratoriais foram então colocadas amostras de materiais de PVU no armazém da TMG Automotive, numa zona onde há circulação de veículos, logo onde a concentração de NO_x deverá ser superior (secção 3.1.9).

Foram então expostas às condições do armazém (sem exposição à luz natural) amostras de PVU branco cuja formulação corresponde à usada nos estudos do fenómeno de *gas fading* da secção 4.2 e amostras de uma nova formulação de PVU desenvolvida com vista a diminuir os fenómenos de descoloração do material (Tabela 19).

Tabela 19. Especificações das amostras de PVU colocadas no armazém da TMG Automotive para avaliação da descoloração em condições reais.

Formulação	Especificações
PVU A	PVU branco usado no estudo dos fenómenos de *gas fading* (secção 4.2);
PVU B	Nova formulação de PVU branco;

De cada formulação foram expostas amostras de PVU com lacas e sem lacas. Estas foram colocadas no armazém no dia 14 de setembro de 2015 (semana 0) e a última medição da cor foi efetuada no dia 22 de janeiro de 2016 (semana 18). O avermelhamento (Δa^*) do PVU A e do PVU B encontram-se na Figura 32 e Figura 34, respetivamente; o amarelecimento (Δb^*) das amostras do PVU A e PVU B encontram-se na Figura 33 e Figura 35, respetivamente.

Verificou-se que o PVU A apresentou maior tendência para avermelhar comparativamente ao PVU B, porém, no que diz respeito ao amarelecimento a diferença não foi significativa, não indo além de duas décimas.

Quando comparando PVU sem lacas com PVU com lacas a tendência manteve-se para as duas formulações, sendo que as amostras sem lacas apresentam descoloração superior, quer em termos de avermelhamento quer em termos de amarelecimento. Este fenómeno poderá estar associado ao facto de as lacas conterem uma quantidade de antioxidante fenólico inferior às formulações de PVU e está de acordo com os resultados obtidos nos ensaios realizados na câmara de fluxo contínuo de NO_2 (secção 4.2.1).

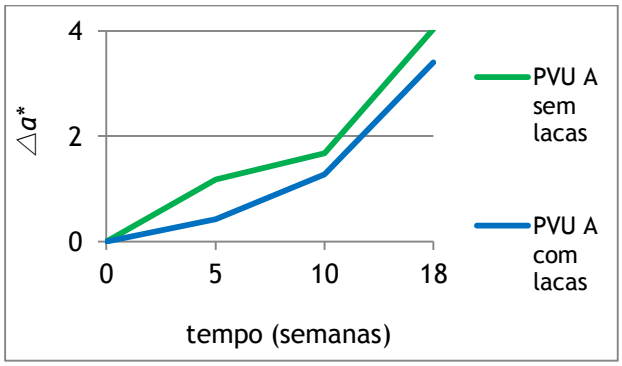


Figura 32. Avermelhamento das amostras de PVU A com e sem lacas.

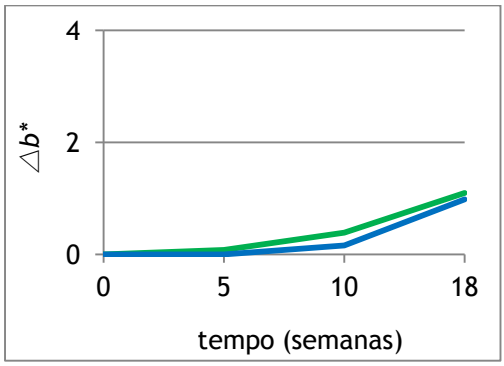


Figura 33. Amarelecimento das amostras de PVU A com e sem lacas.

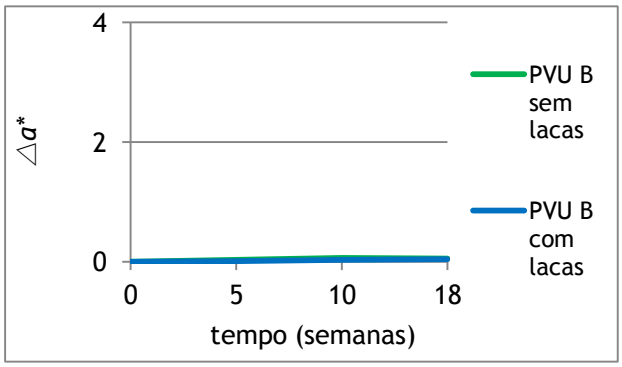


Figura 34. Avermelhamento das amostras de PVU B com e sem lacas.

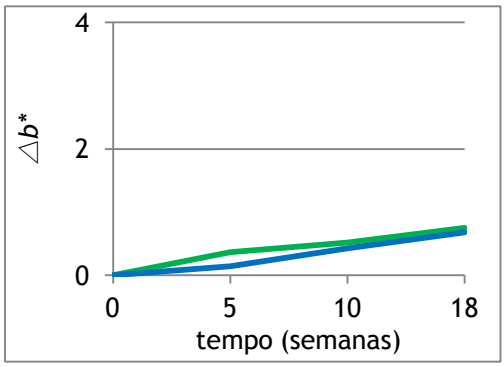


Figura 35. Amarelecimento das amostras de PVU B com e sem lacas.

5 Conclusões

Na presente dissertação procedeu-se ao estudo do fenómeno de *gas fading* em materiais de PVC e PVU e ainda ao estudo de fenómenos de descoloração alternativos em materiais de PVC, PUR e PVU.

Num primeiro estudo, para avaliação da reatividade de compostos fenólicos isolados na presença de NO_x e na presença de NO_x com DABCO 33-LV verificou-se que, de entre os estudados, o antioxidante fenólico com maior tendência para fenómenos de avermelhamento foi o Irganox 1010. Com vista a esclarecer qual a propriedade da DABCO 33-LV que potenciava a descoloração, esta foi substituída por hidróxido de sódio, um extensor de cadeias, uma *HALS*, um silicone e por trietilenodiamina. Verificou-se que apenas na presença de DABCO 33-LV ou da amina que a constitui, a trietilenodiamina, o antioxidante fenólico avermelhou.

De forma a estudar o fenómeno de *gas fading* foram realizados ensaios numa câmara de fluxo contínuo de NO_2 onde se variaram os parâmetros de concentração de NO_2, temperatura e humidade relativa. Uma vez que o PVU inicialmente estudado apresentava, após os ensaios, perda de descoloração, foi substituído por filmes de compactas de PVC onde a concentração de estabilizante que contém antioxidante fenólico foi aumentada relativamente à quantidade *standard*. A descoloração das amostras foi desfavorecida pela diminuição de temperatura e aumento de humidade relativa. Tal facto não se verificou em condições reais no armazém da TMG Automotive, no entanto, esteve de acordo com os ensaios laboratoriais efetuados alterando os métodos internos. Porém, a descoloração foi favorecida com um aumento da concentração de NO_2 e poderá talvez ser este o fator crítico nas condições de outono/inverno.

Como mecanismos alternativos ao *gas fading*, foi estudada a influência de metais com a introdução de Fe_2O_3 em lacas e em misturas com Irganox 1010 e DABCO 33-LV e em contacto direto com espumas de PUR. Em nenhum dos casos se observaram fenómenos de avermelhamento, apenas de amarelecimento, em ambiente húmido, o que poderá estar associado à catálise de reações de oxidação de compostos fenólicos, ou no caso das espumas de PUR à termo-oxidação e hidrólise do polímero. Ainda como mecanismo alternativo, na exposição à radiação UV de materiais em contacto com placas metálicas observou-se que a presença destas, no caso do cobre, induzia o amarelecimento dos materiais, o que poderá estar associado à oxidação dos antioxidantes fenólicos, o que teria que ser confirmado aumentado o tempo de ensaio e, idealmente, através de alguma técnica de análise.

O método de ensaio desenvolvido utilizando uma solução de cloreto férrico 5 %(m/m) em etanol permitiu a deteção de compostos fenólicos em matérias-primas num curto período de tempo e com aplicabilidade na TMG Automotive no futuro.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal da presente dissertação foi o estudo do fenómeno de *gas fading* e a abordagem da descoloração de materiais poliméricos noutras perspetivas tentando explorar mecanismos alternativos.

Através da análise do comportamento de um antioxidante fenólico verificou-se que o avermelhamento na presença de NO_x não se dá apenas pela indução de meio básico e na presença de qualquer amina, tendo-se apenas conseguido associar à presença de aminas terciárias.

Foi possível verificar que a influência dos parâmetros temperatura e humidade relativa não parecem surtir o mesmo efeito no avermelhamento em condições reais e em métodos laboratoriais. O fator mais relevante, e que explica a maior incidência de *gas fading* no outono/inverno, deverá ser a concentração de NO_2.

A presença de óxido de ferro pode catalisar a reação de oxidação de um antioxidante fenólico, apesar de não se terem observado fenómenos de avermelhamento.

Através do desenvolvimento de um novo método de ensaio foi possível detetar compostos fenólicos em diferentes matérias-primas.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Para completar o estudo dos fenómenos de amarelecimento dos materiais, foi analisada a descoloração de um estofo previamente amarelecido em condições reais (Anexo 3).

De forma a analisar a eficiência do perclorato de sódio, usado em formulações de PVC como um bloqueador de aminas (*amine scavenger*), foram realizados diversos ensaios seguindo métodos internos da TMG Automotive, onde se testaram diferentes formulações que continham perclorato de sódio. No entanto, os resultados obtidos foram semelhantes para as diferentes formulações não se retirando conclusões relevantes desse mesmo estudo.

Durante o período da dissertação foram ainda realizados ensaios de medição do teor de água por titulação de algumas matérias-primas num equipamento *Karl-Fischer* (*Metrohm*) na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, no entanto, uma vez que os reagentes não foram recebidos em tempo útil da dissertação, o estudo foi descontinuado.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Uma das principais limitações da presente dissertação prendeu-se com a disponibilidade dos equipamentos usados no estudo da descoloração, na TMG Automotive e na FEUP, pela frequente utilização dos mesmos.

Uma vez que o avermelhamento e amarelecimento dos materiais é um tema bastante complexo é necessário complementar o estudo, no futuro, com outros trabalhos, tais como:

- A substituição da DABCO 33-LV por diferentes aminas (terciárias e não terciárias) de modo a concluir se esta apenas interfere em termos de basicidade ou se apresenta alguma reatividade;
- Repetir os ensaios na câmara de fluxo contínuo de NO_2 de forma a confirmar a influência dos diversos parâmetros e testar novas condições;
- Realizar novos ensaios com filmes de camadas compactas de PVC no exsicador de forma a clarificar a influência do Fe_2O_3;
- Repetir os ensaios de contacto de placas metálicas com os materiais, numa câmara de UV, aumentando o tempo de ensaio;
- Confirmar a presença de ferro ou de outros metais nas lacas;
- Prosseguir com o estudo de mecanismos alternativos ao *gas fading;*
- Complementar os ensaios de descoloração com exposição à radiação solar ou UV para avaliar a reversibilidade da cor;
- Estudo das estruturas moleculares formadas na superfície dos materiais na descoloração em condições reais e comparação com as estruturas formadas na descoloração induzida nos ensaios laboratoriais.

6.4 Apreciação Final

A realização da presente dissertação proporcionou a inserção num ambiente empresarial, conhecer o funcionamento de uma empresa e estar em contacto com a indústria automóvel. Permitiu o desenvolvimento de novas competências e aquisição de conhecimentos relacionados com a produção de materiais poliméricos e os fenómenos envolvidos na descoloração destes.

Foi também possível compreender o funcionamento de equipamentos amplamente usados pela indústria química, como o espetrofotómetro (sistema CIELab) e o *Karl-Fischer* para a determinação do teor de água nos materiais orgânicos.

Referências

[1] The Gallup Organization, "European Commission", março 2011. http://ec.europa.eu/public_opinion/flash/fl_312_en.pdf. [Acedido em 24 setembro 2015].

[2] Banco de Portugal, "Análise do Setor Automóvel", *Estudos da Central de Balanços,* dezembro 2013.

[3] Instituto Nacional de Estatística, "Estatísticas da Produção Industrial 2011", 2012.

[4] T. Somheil, "Study: global PVC demand to grow 3.2% annually through 2021", 25 agosto 2014. http://www.plasticstoday.com/articles/study-global-pvc-demand-grow-32-annually-through-2021-140825. [Acedido em 24 setembro 2015].

[5] A. R. Jr., L. R. Nunes e W. Ormanji, Tecnologia do PVC, Segunda Edição ed., V. Wissenbach, Ed., São Paulo: Braskem, 2006.

[6] Anónimo, "100th Year Of PVC Patent", 14 março 2013. http://www.pvc.org/en/news/view/40/100th-year-of-pvc-patent. [Acedido em 29 setembro 2015].

[7] T. Johnson, "What Is PVC Plastics", 25 novembro 2014. http://composite.about.com/od/Plastics/a/What-Is-Pvc-Plastics.htm. [Acedido em 24 setembro 2015].

[8] Anónimo, "Polyvinyl Chloride (PVC) Plástico", 2015. http://plastics.ulprospector.com/pt/generics/46/polyvinyl-chloride-pvc. [Acedido em 24 setembro 2015].

[9] American Chemistry Council, "Polyurethanes", 2014. http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes. [Acedido em 25 setembro 2015].

[10] cas.ChemNet, "9009-54-5 Polyurethane", http://www.chemnet.com/cas/en/9009-54-5/polyurethane-foam.html. [Acedido em 25 setembro 2015].

[11] Anónimo, "TMG Automotive", http://barometro.cotec.pt/website/successpractices/case/cid/28. [Acedido em 4 janeiro 2016].

[12] F. Machado, E. L. Lima e J. C. Pinto, "Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão", *Polímeros: Ciência e Tecnologia,* 2007.

[13] M.-A. D. Paoli, Degradação e Estabilização de Polímeros, 2ª versão online ed., J. C. d. Andrade, Ed., Chemkeys, 2008.

[14] J. A. Brydson, Plastics Materials, Sexta Edição ed., vol. 12, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995, pp. 311-362.

[15] D. T. Kuhn, Discoloration of White Plastics, Leverkusen: Kronos International , 2010.

[16] UFRGS, "7.2 - Mecanismos dos Estabilizantes", 2008. https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/72%20mecanismos%20dos%20estabilizantes.html. [Acedido em 20 outubro 2015].

[17] E. Klein, V. Lukes e Z. Cibulková, "On the energetics of phenol antioxidants activity", *Petroleum & Coal,* vol. 47 (1), pp. 33-39, 2005.

[18] I. Vulic, G. Vitarelli e J. M. Zenner, "Structure-property relationships: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution", *Polymer Degradation and Stability* , vol. 78, pp. 27-34, 2002.

[19] CCDR LVT, "O Ar e os Poluentes Atmosféricos", 24 fevereiro 2014. http://www.ccdr-lvt.pt/pt/o-ar-e-os-poluentes-atmosfericos/8082.htm. [Acedido em 2 novembro 2015].

[20] Earth Observatory, J. Allen , "Chemistry in the Sunlight", 27 janeiro 2002. http://earthobservatory.nasa.gov/Features/ChemistrySunlight/chemistry_sunlight3.php . [Acedido em 2 novembro 2015].

[21] J. K. Fink, Reactive Polymers Fundamentals and Applications, Leoben: William Andrew Publishing, Nova Iorque, 2005.

[22] G. T. Sivy, "Discoloration of Elastomeric Joint Sealants", *Sika Corporation,* 2012.

[23] J.-L. Gardette e J. Lemaire, "Reversible Discoloration Effects in the Photoaging of Poly(Vinyl Chloride)", *Journal of Vinyl & Additive Technology,* vol. 3, pp. 107-111, 1997.

[24] J. C. Bart, Polymer Additive Analytics: Industrial Practice and Case Studies, Firenze University Press, Florença, 2006.

[25] A. Sethi, Systematic Lab Experiments in Organic Chemistry, Nova Deli: New Age International Publishers , Nova Deli, 2003.

[26] General Motors Worldwide , "GMW14124", *Automotive Environmental Cycles,* 2012.

[27] J. Ângelo, L. Andrade e A. Mendes, "Highly active photocatalytic paint for NOx abatement under real-outdoor conditions", *Applied Catalysis A: General,* vol. 484, pp. 17-25, 2014.

[28] O. W. Liew, P. C. J. Chong, B. Li e A. K. Asundi, "Signature Optical Cues: Emerging Technologies for Monitoring Plant Health", Sensors, vol. 8, pp. 3205-3239, 2008.

[29] M. Edge, C. M. Liauw, N. S. Allen e R. Herrero, "Surface pinking in titanium dioxide/lead stabiliser filled PVC profiles", *Polymer Degradation and Stability,* vol. 95, pp. 2022-2040, 2010.

[30] L. W. Kheng, Color Spaces and Color-Difference Equations, National University of Singapore, 2002.

[31] M. A. R. L. Afonso, "Estudo dos processos químicos envolvidos no amarelecimento /avermelhamento de materiais PVC/PUR", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2015.

[32] R. J. M. Matos, "Estudo de Fenómenos de Descoloração em Materiais Poliméricos", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2015.

[33] Brenntag Canada Inc., "DABCO 33-LV", 18 setembro 2014. http://candmz04. brenntag.ca/MSDS/Fr/00067821.pdf. [Acedido em 4 janeiro 2016].

[34] J. M. Britto e M. d. C. Rangel, "Advanced Oxidation Process of phenolic compounds in industrial wasterwater", *Química Nova,* vol. 31, nº 1, pp. 114-122, 2008.

Anexo 1 Cálculo da Massa de Antioxidante Fenólico

Para determinar a massa de antioxidante fenólico a colocar no reator no procedimento descrito na secção 3.1.1 efetuaram-se os cálculos com base no mecanismo reacional descrito na Figura 11, considerando que cada molécula de NO_2 reage com um grupo fenólico dos antioxidantes fenólicos testados.

Pela equação A1.1 determinou-se o volume ocupado pelo NO_2 no reator (considerando que, pela equação 2.1, todo o NO é convertido em NO_2).

$$P_{garrafa} \times V_{No\ injetado} = P_{reator} \times V_{ocupado\ pelo\ NO_2} \quad \text{(A1.1)}$$

Posteriormente, pela equação A1.2 calculou-se o número de moles de NO_2. Onde *R* representa a constante dos gases ideais de 0,08206 L•atm/(K•mol).

$$P_{reator} \times V_{ocupado\ pelo\ NO_2} = n_{NO_2} \times R \times T_{reator} \Leftrightarrow n_{NO_2} = \frac{P_{reator} \times V_{ocupado\ pelo\ NO_2}}{R \times T_{reator}} \quad \text{(A1.2)}$$

Através da equação A1.3 e das informações disponíveis na Tabela 2, determinou-se o número de moles de cada antioxidante, considerando o número de grupos fenólicos dos mesmos. Finalmente, pela equação A1.4 determinou-se a massa para cada antioxidante fenólico.

$$n_{AO_x} = \frac{n_{NO_2}}{Nº\ de\ grupos\ fenólicos\ do\ respetivo\ AO_x} \quad \text{(A1.3)}$$

$$m_{AO_x} = \frac{n_{AO_x}}{M_{AO_x}} \quad \text{(A1.4)}$$

Na Tabela A1.1 encontra-se a massa calculada para cada antioxidante fenólico.

Tabela A1.1. Massa calculada para cada antioxidante fenólico.

Antioxidante Fenólico	m_{AO_x}**(g)**
Irganox 1010	0,43
Irganox 1076	0,78
Irganox MD 1024	0,41

Anexo 2 Massas de Antioxidante Fenólico, Fe_2O_3 e DABCO 33-LV Usadas Para um Ensaio Laboratorial

A massa de cada componente usado para a realização do ensaio laboratorial descrito na secção 4.3.1 encontra-se na Tabela A2.1.

Tabela A2.1. Massa de cada componente usado nas misturas preparadas nos gobelés do ensaio laboratorial da secção 4.3.1.

Amostra	*m* Irganox (g)	*m* Fe_2O_3 (g)	*m* DABCO 33-LV (g)
1. Irganox 1010	1,80	-	-
2. Fe_2O_3	-	0,24	-
3. Irganox 1010 + Fe_2O_3	4,97	0,20	-
4. Irganox 1010 + 3 gotas de DABCO 33-LV + Fe_2O_3 (colocado sobre as gotas)	4,38	0,13	0,25
5. Irganox 1010 + Fe_2O_3 (misturados)	7,25	0,05	-

Anexo 3 Avaliação da Descoloração num Artigo *Pelgon* Bege

Com vista a avaliar a extensão da descoloração de um material de PVC, do tipo *Pelgon* de cor bege foram retiradas algumas amostras de diferentes zonas de um estofo previamente amarelecido em condições reais.

O estofo, bem como as zonas de corte das amostras encontram-se na Figura A3.1.

Figura A3.1. Estofo descolorado em condições reais e zonas de corte das amostras.

As zonas assinaladas referem-se a três tipos de materiais distintos: *Pelgon* de PVC e o mesmo *Pelgon* mas laminado a duas espessuras distintas de uma mesma espuma PUR. A zona 4 refere-se ao *Pelgon* de PVC, as zonas 7 e 8 ao laminado de inferior espessura de espuma e as restantes zonas ao laminado de superior espessura de espuma.

À exceção da amostra da zona 4, as restantes amostras retiradas apresentavam um amarelecimento evidente (por comparação com o padrão interno) e foram todas expostas à radiação solar direta com intuito de se observar o fenómeno de reversibilidade da cor. Esta exposição foi efetuada em três períodos de 7 horas, sendo que a variação de cor foi medida num espetrofotómetro antes e depois do ensaio. A avaliação da cor antes do ensaio e após as 21 horas de exposição à radiação solar encontra-se na Figura A3.2.

Analisando a variação de cor confirmou-se a ocorrência do fenómeno de reversibilidade de cor uma vez que o amarelecimento diminuiu em todas as amostras, embora de forma pouco extensa.

Verificou-se ainda que a amostra da Zona 4 apresentou um amarelecimento inferior relativamente às restantes amostras. Esta amostra pertencia ao bolso do estofo, zona essa que não possuía espuma de poliuretano em contacto direto com o material, contrariamente às restantes zonas. Esta análise reforçou o facto de as aminas, que fazem parte da composição das espumas de poliuretano, contribuírem positivamente para a descoloração dos materiais de PVC.

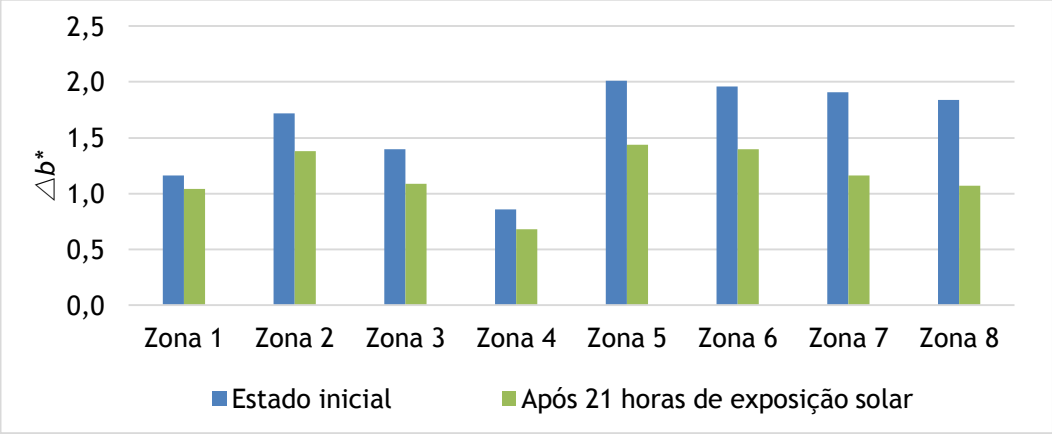


Figura A3.2. Avaliação da cor das amostras das várias zonas após a exposição solar.