

AMARELECIMENTO PRECOCE EM GABINETES DE REFRIGERADORES DOMÉSTICOS DE HIPS: TERMO E FOTODEGRADAÇÃO EM POLÍMEROS¹

Débora Natacha Lôbo Lima²

Alan Costa Oliveira³

Sebastião Mardônio P. de Lucena⁴

Resumo

Associada a necessidade de inovação, as indústrias mantêm-se pressionadas para obter processos com um nível de qualidade e produtividade cada vez mais refinados. Para atender a esta necessidade os aditivos tornaram-se indispensáveis. Dentre os fatores, que desfavorecem a aceitação de mercado, está o amarelecimento precoce dos gabinetes de refrigeradores domésticos. Desta forma, buscou-se avaliar as causas do amarelecimento precoce de gabinetes domésticos em HIPS (Poliestireno de alto impacto) e o não amarelecimento da parte interna das portas dos refrigeradores domésticos em HIPS com sobrecamada de PSC (Poliestireno Cristal). Ensaios termodegradativos, fotodegradativos e de infravermelho foram realizados a fim de se investigar as causas do amarelecimento precoce. Os resultados mostram que o amarelecimento precoce dos gabinetes está associado a três fatores preponderantes: uso de material reprocessado; uso de silicone de base acética e uso de produto de limpeza a base de hidrocarboneto isoparafínico.

Palavras-chave: Envelhecimento; HIPS; Refrigeradores; Aditivos.

EARLY AGING OF DOMESTIC REFRIGERATORS HIPS PARTS

Abstract

Owing the need for innovation, industry remain pressured for processes with a level of quality and productivity increasingly refined. To meet this requirement the additives have become indispensable. Among the factors that discourage market acceptance, is the early aging of domestic refrigerators parts. We investigated the causes of premature aging in HIPS and the absence of aging in HIPS parts coated with PSC. We performed degradatives, photodegradatives and infrared analysis. The results shown that premature aging of refrigerator parts is associated with three major factors: the use of reprocessed material, the use of acetic silicone-based products and the use of isoparaffinic hydrocarbon cleaners.

Keywords: Aging; HIPS; Refrigerators; Additives.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Graduanda em Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil*

³ *Engenheiro Mecânico, Mestre. Gerente Industrial - Esmaltec S/A, Fortaleza, CE, Brasil*

⁴ *Engenheiro Químico, Doutor. Professor do Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil*

1 INTRODUÇÃO

Os materiais plásticos tem modificado consideravelmente a vida da população, com formulações mais duráveis e que se adaptam aos usos particulares.⁽¹⁾ A ampla faixa de aplicação é possível pela síntese de novos materiais e/ou modificação dos já existentes. A forma de modificá-los ocorre desde o desenvolvimento de copolímeros, blendas poliméricas e/ou emprego de aditivos que atuarão sobre os diferentes tipos de polímeros modificando suas propriedades para o uso final. Por exercerem função técnica atuam desde a etapa de polimerização até propriedades finais.⁽²⁾

Com a globalização, as indústrias têm buscado processos menos complexos devido a grande pressão do mercado consumidor para atender as necessidades por inovações em um menor intervalo de tempo. A área de transformação de plásticos passa, portanto a ter que produzir uma larga variedade de materiais em um nível de qualidade e produtividade cada vez mais refinados. Nesta nova realidade, o emprego de aditivos tornou-se indispensável para companhias que desejam estar no topo da cadeia de transformação.

O uso de aditivos está diretamente relacionado ao aparecimento de novos problemas, modificações de matérias-primas (modificações nas forças de estabilização e interferências eletrostáticas entre matérias-primas ocasionadas durante o processamento, por exemplo) e a incessante busca por qualidade com baixos custos.⁽³⁾

Aliado a uma necessidade prática de uma indústria de linha branca instalada no estado do Ceará, buscou-se realizar estudos com a finalidade de investigar as causas que poderiam conduzir ao amarelecimento precoce em gabinetes plásticos de refrigeradores. Para tal, foram analisadas as possíveis variáveis ao longo da cadeia produtiva que tenham influência ou não sobre o efeito do amarelecimento precoce em partes do produto.

O efeito do amarelecimento pode estar associado desde a exposição inicial de *pallets* de resina por tempo excessivo ou condições de luminosidade inadequadas, a condições de processamento indevidas ou até mesmo ao uso de componentes durante o processo de montagem.

Os processos de degradação tendem a estar relacionados com o processamento em altas temperaturas, uso de material reciclado, presença de oxigênio e presença de aditivos, todos podendo atuar como catalisadores do processo. Assim, são necessários, cuidados desde a formulação, processamento, e armazenamento para minimizar a degradação do polímero.⁽⁴⁾

Outro fator que merece destaque está relacionado ao fato de na contraporta do produto o amarelecimento não se apresentar na mesma intensidade que no gabinete apesar do uso de material reciclado em maior percentual. Entretanto, durante o processo de extrusão, esta recebe uma camada superficial de poliestireno cristal, com a finalidade de dar brilho à superfície e esse fato será avaliado se possui influência no retardo do efeito de amarelecimento.

Buscando-se evidenciar as causas do amarelecimento de chapas extrudadas e posteriormente termoformadas que se tornam caixas internas de refrigeradores, selecionamos para investigação seis variáveis consideradas mais importantes para o processo de envelhecimento precoce, que são: percentual de aplicação de material reprocessado, número de reprocessamentos do material reciclado, aplicação de pigmento, silicone antifungo para vedação, produto de limpeza de produtos acabados e desmoldante.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Corpos de Prova

Para realização dos testes foram utilizadas plaquetas de poliestireno de alto impacto para extrusão de dimensão 76mm x 32mm injetadas em Máquina injetora Haitian 3200, nas condições mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição corpos de prova (plaquetas injetadas)

MATÉRIA-PRIMA			Aplicação do pigmento (%)	Sobrecamada de cristal (2,5%)	nº de reprocessamentos
Resina	% virgem	% reciclado			
PSAI	100	0	1,7	não	0
PSAI	75	25	1,7	não	1
PSAI	50	50	1,7	não	1
PSAI	25	75	1,7	não	1
PSAI	0	100	1,7	não	1
PSAI	50	50	1,7	não	2
PSAI	50	50	1,7	não	3
PSAI	50	50	1,7	não	4

Em complemento ao corpos de prova da Tabela 1, foram confeccionadas chapas extrudadas com teor variável de material reciclado (Tabela 2).

Tabela 2. Composição corpos de prova (chapas extrudadas)

MATÉRIA-PRIMA				Aplicação do pigmento (%)	Sobrecamada de cristal (2,5%)	nº de reprocessamentos
Resina	Espessura	% virgem	% reciclado			
PSAI	5,0mm	50	50	1,7	não	0
PSAI	5,0mm	10	90	1,7	sim	0

Também foram testados os seguintes produtos comerciais: Fluido de limpeza a base hidrocarboneto isoparafínico, Veja Multiuso, Silicone Cascola e Desmoldante KR.

Para os testes de infravermelho foram ensaiadas as seguintes amostras com as respectivas denominações, nas condições citadas na Tabela 3.

Tabela 3. Composição corpos de prova - Infravermelho

Data de fabricação	Produto	MATÉRIA-PRIMA			Aplicação do pigmento (%)	Sobrecamada de cristal (2,5%)	Agente químico
		Resina	% virgem	% reciclado			
20/4/2012	Chapa	PSAI	50	50	1,7	não	-
20/4/2012	Chapa	PSAI	50	50	1,7	não	silicone neutro
20/4/2012	Chapa	PSAI	50	50	1,7	não	silicone ác. Acético
24/5/2012	Chapa	PSAI	50	50	1,7	não	-
24/5/2012	Chapa	PSAI	10	90	1,7	não	-
24/5/2012	Chapa	PSAI	10	90	1,7	sim	-
out/11	Caixa interna termoformada	PSAI	50	50	1,7	não	-
out/11	Contraporta termoformada	PSAI	10	90	1,7	sim	-
out/11	Caixa interna termoformada*	PSAI	50	50	1,7	não	-

* região retirada da borda da caixa, próximo a porta (região próxima a aplicação do silicone).

2.2 Equipamentos

Durante realização da investigação foram utilizados vários equipamentos como recurso de obtenção de resultados para posterior análise conforme descrição a seguir.

2.2.1 Espectrofotômetro

Espectrofotômetro X-rite SP60 da Altmann, fornecidos pela Empresa Esmaltec S/A, afim se fornecer dados Db* e DE* em amostras analisadas, sendo Db* a variação entre amarelo e azul e DE* a variação total de cor baseado em um padrão pré cadastrado.

2.2.2 Colorímetro

Colorímetro BYK Gardner com microcomputador para recepção dos resultados, fornecido pela empresa InNova.

2.2.3 Infravermelho

FTIR ATR (espectroscopia de reflectância total atenuada) com varredura entre 400 e 4000 cm^{-1} , em espectro de absorbância, fornecido pelo CEFET-MG.

2.2.4 Estufa (termodegradação)

Os ensaios termooxidativos consistiram no aquecimento do material polimérico em estufa à 70° C com circulação de ar, a fim de simular e acelerar a degradação natural ocorrendo durante processamento e armazenado do produto. Tal procedimento permite avaliar espectrofotométrica posterior para avaliação de grupos funcionais e diferença de cor (InNOVA, 2012).

2.2.5 Xenotest (fotodegradação)

Os ensaios fotodegradativos foram realizados através de um aparelho denominado Xenotest que é indicado para ensaios de solidez da cor de materiais tintos à luz e intemperismo de materiais com lâmpada de arco de xenônio refrigerada por ar. Tal equipamento foi utilizado sob as seguintes condições: indoor condition; filtro UV (Janela de vidro especial - ref.: 56052372 – Atlas); intensidade de radiação E: (760W/m²); FH - flow water: OFF. temperatura do BST: 55°C; critério de *switch-off*; dosagens de irradiação de 24 h.

3 RESULTADOS



Figura 1 – Variação total de De* (Delta E) em gabinetes em função das horas de exposição a luz de chapas extrudadas em HIPS tratadas com silicone acético e solvente isoparafínico. CX1- caixa isenta de agentes químicos; silicone - caixa com silicone a base de ác. acético na região de vedação; SNOSOL- caixa com produto de limpeza a base de hidrocarboneto isoparafínico em toda sua extensão.

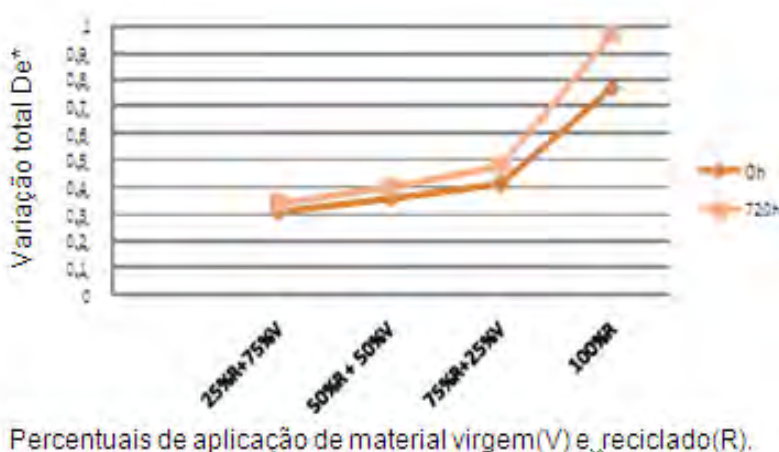


Figura 2 – Variação total de De* em função do percentual de aplicação de material reciclado presente na amostra.

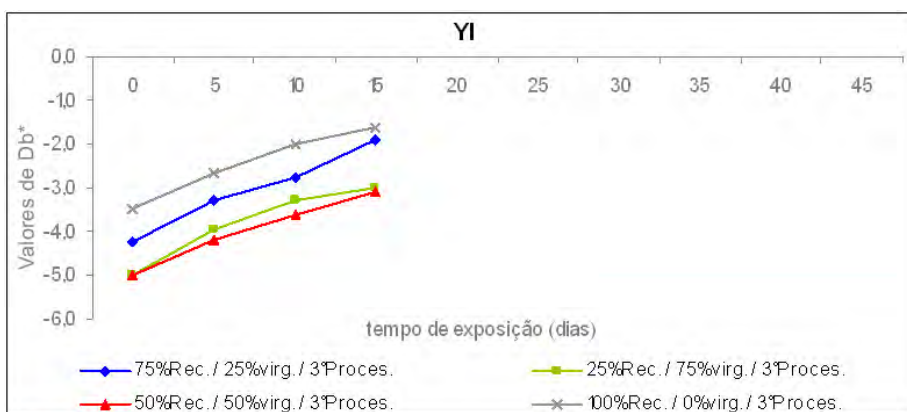


Figura 3 – Variação de Db* em função do percentual de aplicação de material reciclado presente na amostra de mesmo processamento e percentagem de aplicação de pigmento fixo sob ação termodegradativa.

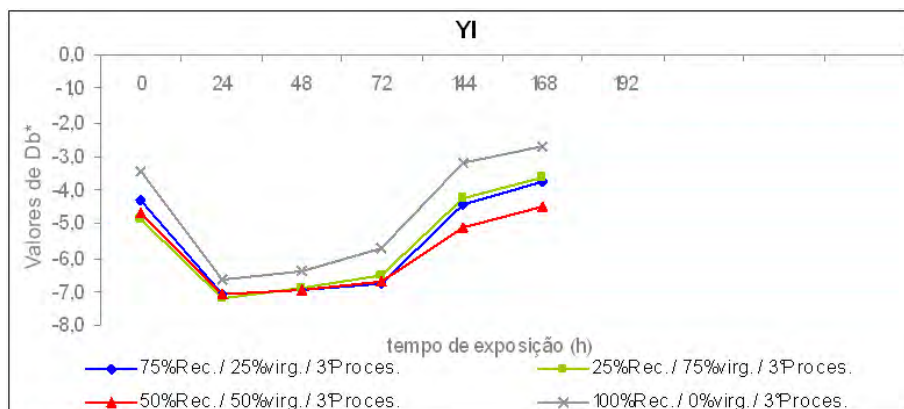


Figura 4 - Variação de Db* em função do percentual de aplicação de material reciclado presente na amostra de mesmo processamento e percentagem de aplicação de pigmento fixo sob ação fotodegradativa.

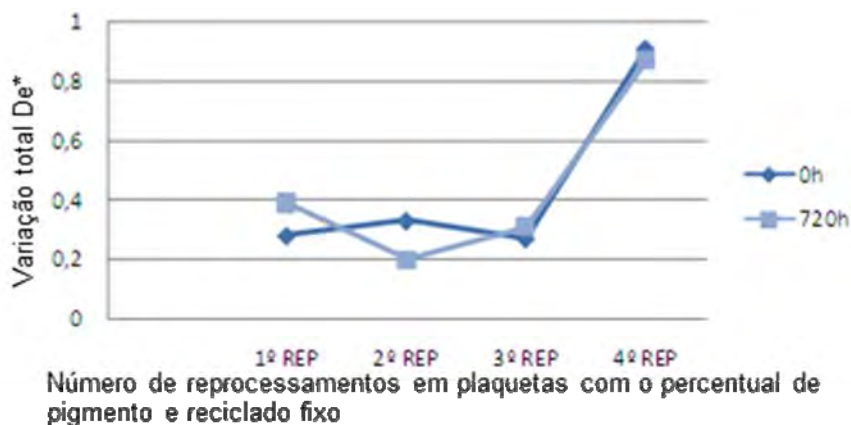


Figura 5 - Variação total de De* em função do número de reprocessamentos do HIPS, para uma percentagem de aplicação de pigmento e reciclado fixos.

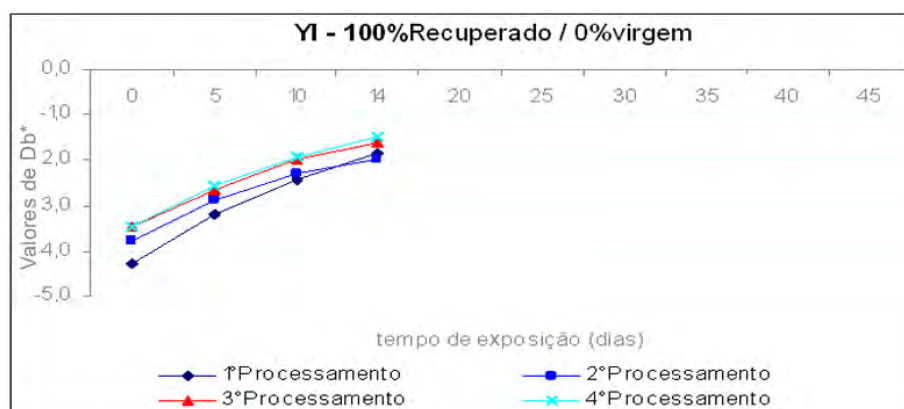


Figura 6 - Variação de Db* em função do nº de reprocessamentos sofridos pela amostra com % de aplicação de pigmento e reciclado fixos sob ação termodegradativa.

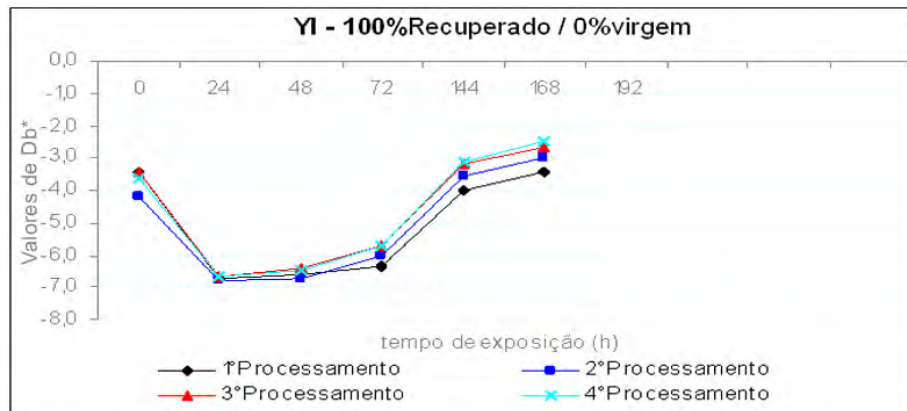


Figura 7 - Variação de Db* em função do nº de reprocessamentos sofridos pela amostra com % de aplicação de pigmento e reciclado fixos sob ação fotodegradativa.

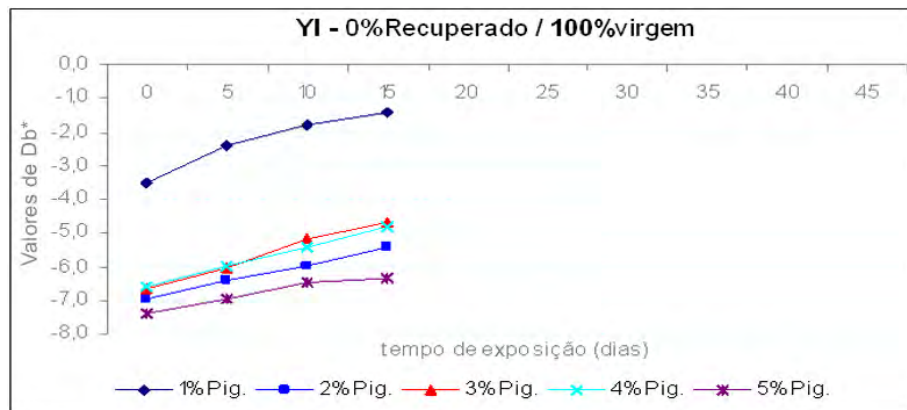


Figura 8 - Variação de Db* em função da variação do % de aplicação de pigmento sofrido pela amostra com % de reciclado e nº de reprocessamento fixos sob ação termodegradativa.

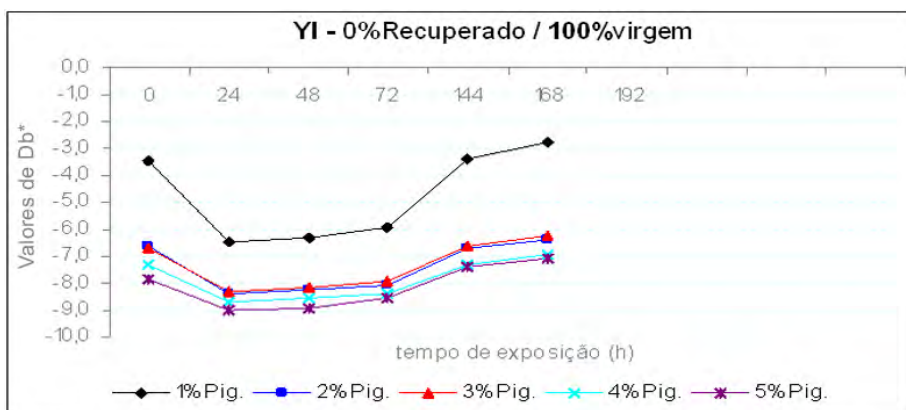


Figura 9 - Variação de Db* em função da variação do % de aplicação de pigmento sofrido pela amostra com % de reciclado e nº de reprocessamento fixos sob ação fotodegradativa.

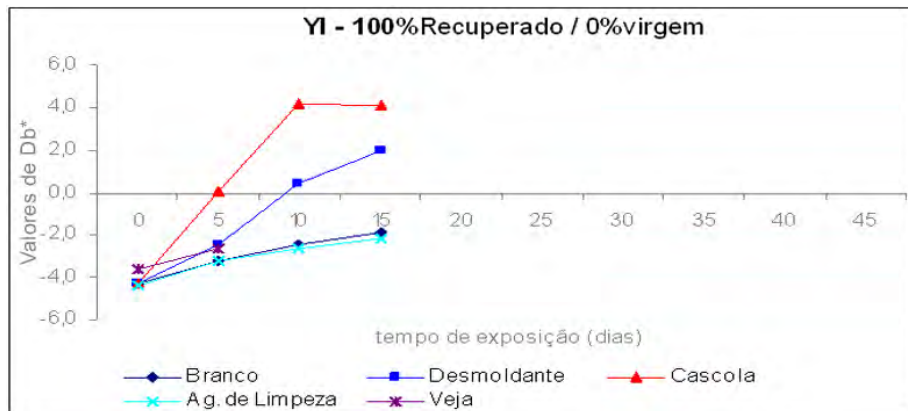


Figura 10 - Variação de Db* em função da aplicação de agentes químicos em amostra 100% reciclado sob ação termodegradativa.

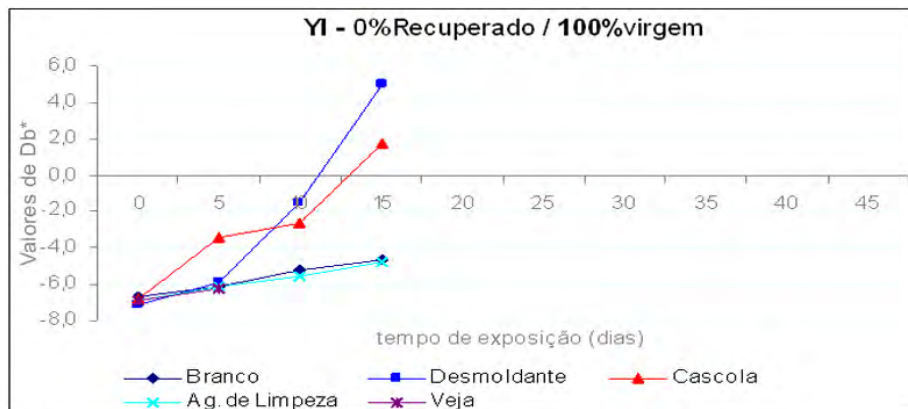


Figura 11 - Variação de Db* em função da aplicação de agentes químicos em amostra 100% virgem sob ação termodegradativa.

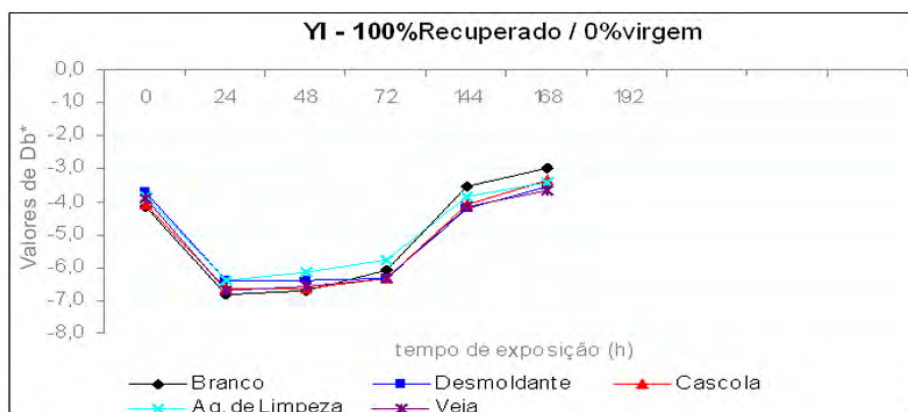


Figura 12 - Variação de Db* em função da aplicação de agentes químicos em amostra 100% reciclado sob ação fotodegradativa.

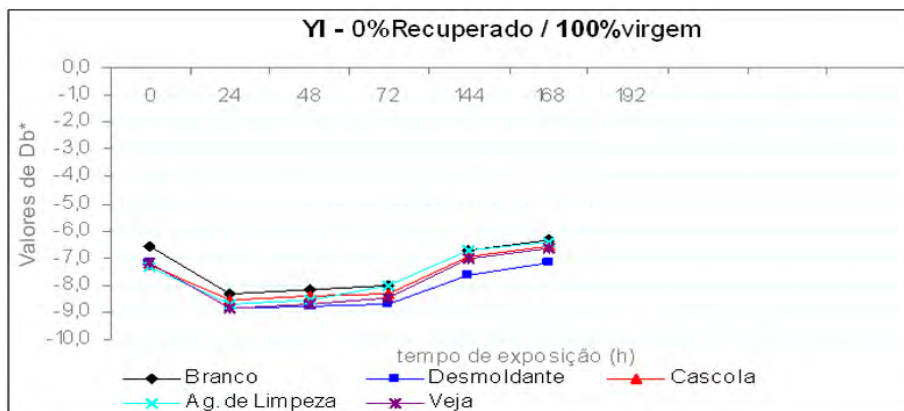


Figura 13 - Variação de Db* em função da aplicação de agentes químicos em amostra 100% virgem sob ação fotodegradativa.

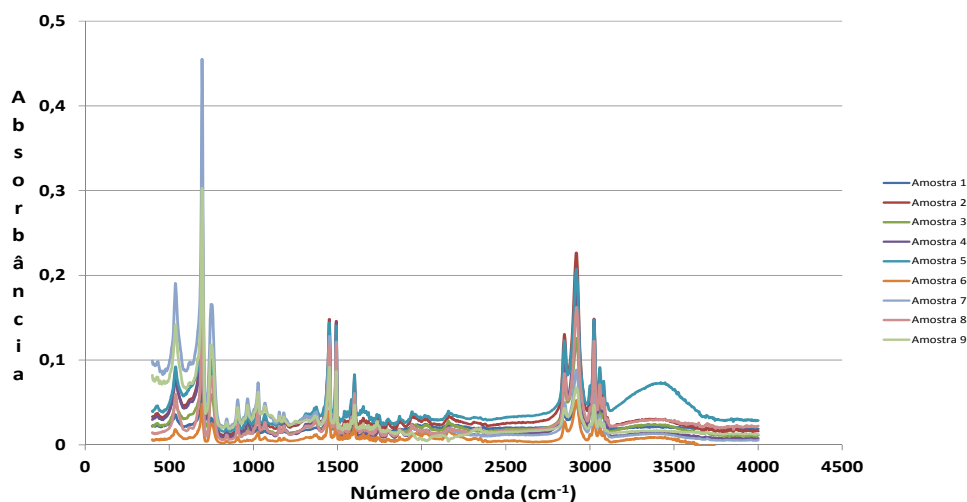


Figura 14 – Espectro de fio obtido como absorbância em amostras de chapas extrudadas e caixas termoformadas em condições específicas.

4 DISCUSSÃO

4.1 Influência do Silicone e Hidrocarboneto Isoparafínico

Expondo-se simultaneamente, caixas termoformadas, advindas de chapas extrudadas de 5,0mm, com diferentes tratamentos, sob a luz natural do parque fabril durante 720h. Obtivemos os resultados apresentados na Figura 1.

Analisando-se as inclinações das retas, tem-se que para testes com exposição à luz do dia em parque fabril, a utilização de produto de limpeza a base de hidrocarboneto isoparafínico causou maior impacto no amarelecimento do produto.

4.2 Influência do Percentual de Material Reciclado

Para avaliar a influência do percentual de aplicação do material reciclado, expusemos as plaquetas, anteriormente descritas em materiais e métodos, que continham quantidades diferentes de aplicação de material reciclado todos de 1^o processamento, à luz do dia por 720h e lidas posteriormente no espectrofotômetro (Figura 2).

Observa-se, assim, que ao comparar o De* de plaquetas recentemente injetas com plaquetas expostas durante 720h à luz fabril, que ao se aumentar o percentual

de aplicação de reciclado, ocorre um amarelecimento natural e acima de 75% de reciclado, tem-se um amarelecimento mais intenso, observado pela inclinação da reta.

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados dos ensaios termodegradativos e fotodegradativos.

Logo, a aplicação de material reprocessado influencia o amarelecimento do produto com a exposição ao calor e a luz, porém não de forma efetiva já que a inclinação das retas para os percentuais extremos, 25% e 100%, são semelhantes.

4.3 Influência dos Números de Reprocessamentos do Material Reciclado

Avaliando a influência do número de reprocessamentos do material moído no amarelecimento das caixas, utilizamos as plaquetas injetadas com um percentual fixo de aplicação de reciclado, sob vários reprocessamentos, variando desde o 1^o reprocessamento até o 4^o reprocessamento (Figura 5).

Em espectrofotômetro, após exposição de 720h em ambiente fabril, a maior variação de DE* está associada ao 4^o processamento e um percentual fixo de presença de reciclado, como esperado sendo associada à perda de antioxidante presente na resina após sucessivos processos de termodegradação.

Tais plaquetas foram submetidas a análises termodegradativas e fotodegradativas gerando as Figuras 6 e 7.

Os ensaios degradativos, tanto foto com termo, confirmaram o maior amarelecimento em amostras de 4^o reprocessamento, ratificando dados e justificativas do ensaio anterior de que quanto maior o número de reprocessamento sofridos pelo material maior será o amarelecimento do mesmo.

4.4 Influência do Aumento do Percentual de Aplicação do Pigmento

Os resultados da avaliação da influência do percentual de aplicação do pigmento, nos ensaios termodegradativos e fotodegradativos são apresentados nas Figuras 8 e 9.

Logo, quanto maior a aplicação de pigmento, mais distante da origem está a reta no gráfico, logo, menor será o amarelecimento sendo a afirmativa postergada ao longo da reta. Dessa forma, o aumento da aplicação de pigmento na amostra retarda ou mascara os efeitos do amarelecimento.

4.5 Influência dos Agentes Químicos

A ação dos agentes químicos em relação ao amarelecimento das amostras foi avaliada, comparando-se o branco 100% virgem e branco 100% reciclado a amostras nas mesmas composições adicionados separadamente agente de limpeza (SNOSOL), Desmoldante, Silicone (CASCOLA) e Veja multiuso original (Figuras 10 e 11). os seguintes dados foram obtidos,

Observando-se os resultados da análise termodegradativa, tem-se que o agente químico de maior impacto no amarelecimento de das plaquetas seria o desmoldante de origem orgânica, em seguida o silicone de vedação. Sendo a influência do produto de limpeza a base de hidrocarboneto isoparafínico desprezível.

A análise fotodegradativa é apresentada nas Figuras 12 e 13. Não observando influência do desmoldante no amarelecimento como no termodegradativo e sim do agente de limpeza. Assim propiciando pensamentos de que a os efeitos

termodegradativos são de maior influência nesse estudo de caso do que os fotodegradativos já que os produtos não estão expostos diretamente a luz por ficarem fechados durante armazenamento e parte do uso.

4.6 Infravermelho

Análises em FTIR ATR também foram realizadas a fim de buscar-se a real causa do amarelecimento. Tal teste não possui caráter conclusivo, porém indica grupamentos com possível participação no amarelecimento das amostras.

O espectro foi obtido como absorbância. Os dados são apresentados na Figura 14.

A partir dos espectros obtidos, as seguintes faixas foram escolhidas para análise: 3100cm^{-1} a 3600cm^{-1} para grupo hidroxila; 1708cm^{-1} a 1764cm^{-1} para o grupo carbonila; 947cm^{-1} a 985cm^{-1} para a instauração trans 1-4; 875cm^{-1} a 931cm^{-1} para a instauração do tipo vinil; 1562cm^{-1} a 1630cm^{-1} para pico que não sofre mudança caso ocorra degradação.

Os grupos carbonila e hidroxila indicam oxidação, este último pode também indicar umidade. Os grupos trans e vinil indicam as duplas ligações associadas ao butadieno presente do HIPS, e também a duplas ligações eventualmente formadas durante uma possível degradação.

Para tais grupos, observou-se que amostras termoformadas há mais tempo apresentavam quantidades maiores de grupamentos carbonila o que indica um maior nível de oxidação.

As hidroxilas estão, na maioria das vezes, associadas a grupos hidroperóxidos os quais são intermediários de degradação. Desta forma pode-se dizer que o processo tende a formar uma quantidade grande de hidroperóxidos no processamento os quais podem decompor com o tempo. E aparenta que o maior teor de reciclado favorece a formação de um maior percentual de hidroperóxidos.

Em amostras com camada de poliestireno cristal apresentam um percentual inferior de ligação dupla que é um produto da degradação, sendo assim um agente de barreira para o amarelecimento do poliestireno de alto impacto que se encontra embaixo do poliestireno cristal.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho aplicaram-se técnicas termodegradativas, fotodegradativas e de infravermelho para investigar o envelhecimento precoce de peças poliméricas de refrigerador. Pôde-se concluir que o amarelecimento precoce dos gabinetes de HIPS e o não amarelecimento simultâneo da contra porta de refrigeradores, que possuem camada superficial de PSC, estão associados a três grandes fatores: o uso de material reprocessado, o uso de silicone de base acética e o uso de produto de limpeza a base de hidrocarboneto isoparafínico, sendo o principal o uso associado de solvente a base de hidrocarboneto isoparafínico com silicone de base acética.

O uso de material reciclado contribui com o amarelecimento com o aumento dos grupos hidroxila presentes em maior quantidade nas amostras com maior percentual de material reciclado, que atuam como agente oxidante, indicando oxidação. Logo, materiais com maior percentual de reciclado possuem maior teor de umidade, o que acarreta amarelecimento. Juntamente aos grupos hidroxilas, grupamentos que associam ligações duplas ao butadieno também são formados com o aumento do uso de reciclado de tal forma a causar o efeito oxidativo.

Assim, o uso de material reciclado favorece o efeito oxidativo, mostrando que a inserção desse material no processo exige uma adição de material antioxidante a fim de repor o que foi perdido durante o reprocessamento.

O menor amarelecimento de amostras em testes de caráter fotodegradativo do que em testes de caráter termodegradativos incentiva a especulação de que a atmosfera gerada dentro do produto fechado, isento de luminosidade, causada pelo uso associado de silicone ao produto de limpeza é a possível causadora do amarelecimento do produto, gerando uma atmosfera que propicia o efeito oxidativo.

Desta forma, o uso de silicone para vedação de caráter neutro, associada ao uso de solvente para limpeza do produto, a base de alquil benzeno sulfonato de sódio, minimizariam o efeito oxidativo e o amarelecimento precoce.

Agradecimentos

Às empresas Termocolor, Colormatrix, Esmaltec, Clariant, InNova, nas pessoas de Laércio Boracini, Wagner Catrasta, Eveline Toledo, Maurício Bovo Flávio Salazar, Paulo Beloni, assim como Alexandre Rangel, do CEFET-MG, pela realização dos testes de fotodegradação e infravermelho e fornecimento de materiais necessários para realização do estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 VERT, M.; FEIJEN, J.; ALBERTSSON, A.; SCOTT, G.; CHIELLINI, E.; **Biodegradable Polymers and plastics**. Royal Society of Chemistry, 1992.
- 2 RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2011. DE PAOLI, M. Plásticos Inteligentes. **Caderno temático de química nova na escola**. SBQ, 2, 2001.
- 3 DE PAOLI, M.A. **Principais tipos de aditivos para termoplásticos e suas funções**
- 4 DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2008.