

**VERA DA CONCEIÇÃO FERNANDES HACHICH**

**CRITÉRIOS MÍNIMOS PARA A AVALIAÇÃO EXPEDITA DA  
DURABILIDADE DE PRODUTOS DE PVC RÍGIDO PARA USO EXTERIOR  
NAS EDIFICAÇÕES**

Tese de Doutorado apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo

SÃO PAULO  
1999

**VERA DA CONCEIÇÃO FERNANDES HACHICH**

**CRITÉRIOS MÍNIMOS PARA A AVALIAÇÃO EXPEDITA DA  
DURABILIDADE DE PRODUTOS DE PVC RÍGIDO PARA USO EXTERIOR  
NAS EDIFICAÇÕES**

Tese de Doutorado apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo

Área de concentração:  
Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador:  
*Prof. Dr. Vahan Agopyan*

SÃO PAULO  
1999

*A multiplicação de conhecimentos não proporciona sabedoria.  
É preciso investigar-se a si próprio.  
Por mais longe que vás, não encontrarás os limites da alma.  
(Heráclito)*

Aos meus pais, Osvaldo e Alzira Fernandes  
Aos meus filhos, Paula e André  
Ao meu querido marido, a quem muito admiro, Waldemar  
Ao Paulo, Fátima e Dna. Maria Elisa

## **AGRADECIMENTOS**

**“É preciso que se entenda sempre, que se depende de muita, diferente gente...”  
(Gonzaguinha)**

O presente trabalho é fruto do esforço e dedicação de muitas pessoas, a quem desejo agradecer sinceramente.

Ao Prof. Dr. Vahan Agopyan, meu orientador e amigo, pela orientação precisa e objetiva, pela dedicação e apoio na realização deste trabalho.

À química Evelyne Y.L. Vaidergorin, minha amiga e chefe do Agrupamento de Produtos Orgânicos da Divisão de Química do IPT, que muito me ajudou na condução dos experimentos, na revisão dos textos e na orientação específica quanto aos aspectos químicos da degradação do PVC.

À TRIKEM, que possibilitou a condução dos trabalhos, tanto pelo apoio técnico, cedendo dados, materiais, equipamentos e técnicos de laboratório, quanto pelo financeiro, pagando parte dos custos dos ensaios feitos no IPT. Em primeiro lugar, ao Luciano Rodrigues Nunes, gerente de mercado, que além de ter concebido o estudo do envelhecimento natural, em 1987, permitiu que eu desse prosseguimento ao trabalho e ainda me abriu as portas dentro da empresa. Junto com ele, trabalharam o Antônio Acetoze (obrigada!), o estagiário Marcos Antônio Teixeira de Mendonça, de quem aproveitei algumas anotações, os técnicos José Enéas de Carvalho, hoje aposentado mas que conduziu comigo o experimento de envelhecimento acelerado e cuja boa vontade e disposição muito me estimularam, e o Emérsom Madaleno, hoje na área comercial. Meus agradecimentos também ao Sérgio Yai, pelo auxílio na obtenção de teses e apostilas da Universidade Federal de São Carlos e ao Humberto, pelos dados de mercado.

À ESALQ – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queirós” da Universidade de São Paulo, responsável pela medição das variáveis meteorológicas da cidade de Piracicaba; particularmente ao Prof. Paulo César Sentelhas, pela presteza na concessão dos dados relativos às normais climatológicas.

Aos meus amigos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, particularmente ao Prof. Dr. Paulo Roberto do Lago Helene, com quem primeiro estagiei na área de tecnologia de materiais e ao Prof. Dr. Ubiraci Espinelli Lemes de Souza, colega de turma, pelas preciosas sugestões de ambos por ocasião da defesa do exame de

qualificação, que em muito me ajudaram na conclusão da tese. Meus agradecimentos também ao Prof. Dr. João Cyro André pelo decisivo apoio.

Aos meus amigos da TESIS Engenharia, particularmente ao Prof. Dr. Orestes Marracini Gonçalves, que me deu a oportunidade de desenvolver a tese concomitantemente às minhas atividades profissionais; ao Jairo Cukierman, que me informou sobre a existência do experimento na TRIKEM, dando-me grande estímulo, e ao Fernando Landi, hoje na DTC, que não apenas me acompanhou na conversa inicial com o Luciano, para que eu pudesse dar continuidade aos trabalhos, mas ainda me emprestou seu computador pessoal para que eu pudesse concluir a tese. À Regina Umetsu, minha estagiária, que contribuiu bastante na tabulação e tratamento dos dados, bem como no levantamento bibliográfico, ao eng. Nelson Nunes e à Eng<sup>a</sup> Maíse Vasques Ribeiro pelo auxílio na obtenção dos dados climáticos, à Stella Maria Bertasi, minha secretária, e à Inalda Paccini Gonçalves, que me ajudaram na montagem do trabalho. Devo ainda agradecimentos à Paula Landi e à Sílvia Rabelo, por facilitarem a minha permanência longe da empresa, levando os trabalhos para mim, e a todos os demais colegas, pela paciência que tiveram ao longo do último ano e meio, quando as urgências de finalizar o trabalho me levavam ao desespero.

Aos meus amigos do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Agrupamento de Componentes e Sistemas Construtivos, que entenderam e apoiaram a necessidade do meu afastamento. Particularmente, gostaria de agradecer a amizade da minha segunda família: Ércio Thomaz, Cláudio Mitidieri, Walter Hehl, Maria Akutsu e Fúlvio Vitorino, que me ajudaram com os dados meteorológicos, Cristina Kanaciro e Vera Assaiante.

No IPT, devo agradecimentos também ao Dr. Armênio Gomes Pinto, ao Dr. Eraldo Maluf e à Rosa Matsubara, da Divisão de Química. O primeiro por ter aprovado o subsídio aos custos dos ensaios, o segundo por ter-me ensinado a preparar os corpos de prova e a usar o colorímetro, para determinação da cor, e à Rosa pela presteza na condução dos ensaios de determinação da massa molecular.

Houve ainda uma série de contribuições que pautaram o cerne do trabalho. Meu irmão, Dr. Paulo Manuel Pêgo Fernandes, por exemplo, sempre foi para mim fonte de inspiração e admiração. Ao assistir à sua defesa de tese de Doutorado, na Faculdade de Medicina da USP, fiquei encantada com sua objetividade e espírito prático. Até então, minha tese estava se desenvolvendo numa linha metodológica mais conceitual. Ali nasceu a idéia de estabelecer um critério prático, que possibilitasse a classificação dos

produtos de PVC quanto à durabilidade por diversas diferentes instituições: institutos de pesquisas, universidades, fábricas, prefeituras, construtoras, etc..

Sem dúvida, a idéia de facilitar a Aprovação Técnica de produtos, um dos subprodutos da tese, muito deve às discussões entre o Cláudio Mitidieri, o Ércio Thomaz e o Caio Fábio Attadia da Motta, querido amigo, precursor, no Brasil, de importantes ferramentas da qualidade da habitação popular, como por exemplo a avaliação pós-ocupação, o mestrado tecnológico e a Referência Técnica do IPT, falecido sem ver os resultados deste meu trabalho e sem que eu pudesse lhe agradecer por tudo que ele fez por mim.

À Déborah Martinez de Mattos, grande amiga, hoje no CENPES/PETROBRÁS, que foi quem conseguiu boa parte dos artigos técnicos recentes, constantes dos Chemical Abstracts, porém não do acervo da USP. A ela, meus sinceros agradecimentos também pelo incentivo.

Por último, mas não menos importante, o suporte familiar foi fundamental para que eu pudesse desenvolver a tese. Devo agradecer profundamente aos meus pais, Osvaldo e Alzira Fernandes, não só pela formação proporcionada, pelo incentivo e dedicação, mas também por serem um pouco os “pais” dos meus filhos, nas inúmeras vezes em que precisei me ausentar para a conclusão dos trabalhos. Nessas horas, contei também com a contribuição e apoio da minha sogra, Maria Elisa Coelho Hachich, a quem agradeço.

Ao meu marido, Waldemar Hachich, não há como agradecer: pela insistência em uma tese experimental, pelas sugestões, revisões, palpites, verdadeira co-orientação que me proporcionou; pelas inúmeras vezes em que teve que ser pai e mãe, para que eu pudesse estudar; pelo carinho, compreensão, paciência e amor nas horas em que eu me desesperava com as dificuldades inerentes à elaboração do trabalho; pelos inúmeros compromissos sociais aos quais deixei de acompanhá-lo... Devo a ele ter levado a cabo a tese.

Aos meus filhos queridos, Paula e André, a quem mais devo atenção, amor e carinho, pelas muitas horas que deles subtraí para a elaboração da tese.

## **RESUMO**

O trabalho propõe um método para a avaliação expedita da durabilidade de produtos de PVC rígido expostos às intempéries em fachadas ou outras aplicações de construção civil. O método baseia-se na exposição acelerada de corpos de prova de PVC em câmara de ultravioleta (CUV). Demonstra-se a aceitabilidade desse procedimento por comparação de 3000 h de exposição em CUV com cinco anos de exposição natural em Piracicaba, SP. Foram comparadas propriedades físicas e químicas de dezenove formulações que diferiam entre si pelos modificadores de impacto, estabilizadores e teores de aditivação (com dióxido de titânio) utilizados. A análise da influência de cada um desses fatores nos dois tipos de envelhecimento dos diversos compostos permitiu o estabelecimento de critérios quantitativos para a rejeição de compostos inadequados, com base no valor inicial e na taxa de decréscimo da resistência ao impacto Charpy, determinada em 2000 horas de exposição em CUV.

## **ABSTRACT**

A method is proposed for durability evaluation of unplasticized PVC building products, for outdoor applications. The method relies on accelerated weathering of PVC specimens in a fluorescent ultraviolet-condensation apparatus (QUV). The procedure is validated by comparison of 3000 h of QUV exposure to five years of outdoor exposure in Piracicaba, SP. Physical and chemical properties of nineteen compounds were compared. Impact modifiers, stabilizers and pigment content (titanium dioxide) varied among those base formulations. Analysis of the influence of each of these variables, for both weathering conditions, led to quantitative criteria for rejection of inadequate compounds, based upon the initial value and the rate of decrease of the Charpy impact strength, as determined after 2000 h of QUV exposure.



## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Aspectos gerais	1
1.2	Justificativas e necessidades para a realização da pesquisa	6
1.3	Visão geral sobre as pesquisas na área	13
1.4	Objetivos	16
1.5	Conteúdo da tese	19
<b>2</b>	<b>ASPECTOS DA DURABILIDADE DE PERFIS DE PVC RÍGIDO PARA JANELAS</b>	<b>21</b>
2.1	Características do PVC (Poli(Cloreto de Vinila))	22
2.1.1	Desenvolvimento do PVC	22
2.1.2	Obtenção do monômero	23
2.1.3	Polimerização	24
2.1.4	Propriedades do PVC	27
2.2	Composto de PVC rígido	29
2.2.1	Materiais componentes	29
2.2.2	Formulação	39
2.2.3	Preparação da Mistura	41
2.3	Fabricação de Perfis de PVC rígido	43
2.4	Avaliação da durabilidade dos perfis de PVC rígido para janelas	45
2.4.1	Considerações básicas	45
2.4.2	Definição do problema	46
2.4.3	Preparação	56
2.4.4	Pré-ensaio	63
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTO: MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>73</b>
3.1	Planejamento do experimento	73
3.2	Propriedades medidas, métodos de ensaio e de observação	76
3.3	Escolha das formulações	77
3.4	Codificação dos compostos	80
3.5	Exposição natural	83
3.5.1	Condições gerais	83
3.5.2	Variáveis climáticas	83
3.5.3	Resistência ao impacto após a exposição natural	99
3.5.4	Critérios para a seleção dos compostos para o envelhecimento acelerado	117
3.5.5	Cor e aspecto após a exposição natural	119
3.5.6	Módulo de elasticidade após exposição natural	127
3.5.7	Massa molecular após exposição natural	131
3.6	Exposição acelerada	133
3.6.1	Condições gerais	133
3.6.2	Variáveis da câmara de ultravioleta	133
3.6.3	Resistência ao impacto após exposição acelerada	135
3.6.4	Cor e aspecto após exposição acelerada	137
3.6.5	Módulo de elasticidade após exposição acelerada	140
3.6.6	Massa molecular após exposição acelerada	145

<b>4</b>	<b><i>ESTABELECIMENTO DE CRITÉRIOS PARA A AVALIAÇÃO EXPEDITA DA DURABILIDADE POTENCIAL</i></b>	<b>147</b>
4.1	Mecanismos de degradação observados na exposição natural e acelerada	147
4.2	Resistência ao impacto	147
4.3	Avaliação da cor e do aspecto	156
4.4	Módulo de elasticidade	158
4.5	Massa molecular	159
4.6	<b>Critérios mínimos para a avaliação expedita da durabilidade de produtos de PVC rígido para uso exterior nas edificações</b>	<b>163</b>
4.6.1	Introdução	163
4.6.2	Número mínimo de horas de exposição na câmara de ultravioleta	164
4.6.3	Valores para a avaliação	168
<b>5</b>	<b><i>CONCLUSÕES</i></b>	<b>183</b>
5.1	<b>Sobre a pesquisa</b>	<b>183</b>
5.1.1	Em relação à exposição natural	183
5.1.2	Em relação à exposição acelerada	186
5.1.3	Em relação à análise global dos experimentos natural e acelerado	188
5.2	<b>Transferência de tecnologia</b>	<b>188</b>
5.3	<b>Propostas de temas para a continuidade da pesquisa</b>	<b>189</b>
	<b><i>ANEXO A: DETALHAMENTO DO EXPERIMENTO</i></b>	<b>191</b>
	<b><i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i></b>	<b>226</b>

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1: Comparação entre o PVC rígido e outros materiais utilizados em janelas (Magnus,1992) .....	28
Tabela 2.2: Resumo dos requisitos e critérios de desempenho relacionados às propriedades mecânicas e à durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas, segundo as normas européias UEAtc.....	51
Tabela 2.3: Resumo dos requisitos e critérios de desempenho relacionados às propriedades mecânicas e à durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas, segundo as normas americanas ASTM e AAMA .....	52
Tabela 2.4: Resumo dos requisitos e critérios de desempenho relacionados às propriedades mecânicas e à durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas, segundo os textos-base do programa da qualidade de janelas de PVC rígido no Brasil.....	53
Tabela 3.1: Compostos que foram processados e estudados .....	78
Tabela 3.2: Composição das formulações (em partes por cem partes de resina, per) ....	81
Tabela 3.3: Condições do processamento dos compostos .....	82
Tabela 3.4: Dados meteorológicos da cidade de Piracicaba Valores mensais - Período: janeiro/89 a dezembro/89 .....	85
Tabela 3.5: Dados Meteorológicos da cidade de Piracicaba - Valores anuais Período: 1989 a 1993 .....	90
Tabela 3.6: Condições climáticas de diversos locais de exposição. (Magnus, 1992).....	93
Tabela 3.7: Valores da radiação solar em diversas cidades brasileiras (Ciba-Geigy, 1991) .....	94
Tabela 3.8: Valores das normais meteorológicas de Piracicaba - 1917 a 1998. (ESALQ, 1999) .....	95
Tabela 3.9: Resultados de Resistência ao Impacto para as dezenove formulações estudadas no envelhecimento natural ( $\text{Kgf.cm/cm}$ ou $\text{KJ/m}^2$ ).....	101
Tabela 3.10: Características principais das formulações escolhidas para o envelhecimento acelerado .....	119
Tabela 3.11: Valores das coordenadas da cor para cada formulação, a cada idade de exposição.....	120
Tabela 3.12: Coordenadas da cor para corpos de prova originais (não expostos às intempéries).....	121
Tabela 3.13: Valores do módulo de elasticidade tangente inicial (em MPa) para cada formulação e cada idade de exposição natural .....	127

Tabela 3.14: Valores da massa molecular das formulações em estudo – envelhecimento natural .....	132
Tabela 3.15: Valores aproximados de equivalência entre horas de exposição na câmara de ultravioleta e na natureza (Grossmann, 1984) .....	134
Tabela 3.16: Valor da Resistência ao Impacto ( $\text{KJ/m}^2$ ), para as formulações em estudo, na exposição acelerada .....	135
Tabela 3.17: Valores das coordenadas da cor para cada formulação, a cada idade de exposição acelerada .....	138
Tabela 3.18: Módulo de elasticidade (em MPa) para cada formulação e cada momento da exposição acelerada .....	141
Tabela 3.19: Valores da massa molecular das formulações em estudo – exposição acelerada .....	146
Tabela 4.1: Comportamento das formulações estudadas em relação à resistência ao impacto .....	148
Tabela 4.2: Equações de ajuste linear dos valores de resistência ao impacto em exposição natural e acelerada (2.000 horas) .....	154
Tabela 4.3: Massas moleculares obtidas na exposição natural e na acelerada .....	160
Tabela 4.4: Variação da massa molecular com a exposição natural e acelerada .....	161
Tabela 4.5: Equação de ajuste linear para os valores de resistência ao impacto após 1.000 e 2.000 horas de exposição na câmara de ultravioleta .....	166
Tabela 4.6: Decréscimo de resistência de 18 formulações submetidas a envelhecimento natural .....	169
Tabela 4.7: Análise de variância taxas de decréscimo de resistência de 18 formulações submetidas a envelhecimento natural .....	171
Tabela 4.8: Taxas de decréscimo de resistência aceitáveis e inaceitáveis observadas após 5 anos de exposição natural de 18 formulações .....	171
Tabela 4.9: Probabilidades de se aceitar um composto inadequado e de se rejeitar um composto adequado, para diversos valores limite da taxa de decréscimo de resistência .....	172
Tabela 4.10: Proposta para os requisitos e critérios de desempenho relacionados às propriedades mecânicas e à durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas .....	182
Tabela 5.1: Quadro resumo do desempenho dos modificadores de impacto .....	185

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.1: Árvore de decisão para predição da vida útil (BS 7543,1992).....	4
Figura 2.1: Mecanismo de degradação química e suas conseqüências (Magnus, 1991) .....	61
Figura 3.1: Mapa do Brasil mostrando a distribuição da insolação anual (em horas). (INMET, 1999).....	96
Figura 3.2: Mapa do Brasil mostrando a distribuição da temperatura máxima anual (em °C). (INMET, 1999).....	97
Figura 3.3: Mapa do Brasil mostrando a distribuição da temperatura média anual (em °C). (INMET, 1999) .....	98
Figura 3.4: Mapa do Brasil mostrando a distribuição da radiação solar mensal (em W.hora/m <sup>2</sup> ) <sup>(48)</sup> , gerado pela UFSC, 1999 .....	99
Figura 3.5: Resistência ao impacto das formulações com MBS e ABS, na exposição natural.....	102
Figura 3.6: Resistência ao impacto das formulações com MBS e ABS, com 10pcr de TiO <sub>2</sub> , na exposição natural .....	103
Figura 3.7: Influência do TiO <sub>2</sub> na resistência ao impacto das formulações após três anos de exposição natural .....	104
Figura 3.8: Influência do TiO <sub>2</sub> na resistência ao impacto das formulações após cinco anos de exposição natural.....	104
Figura 3.9: Resistência ao impacto das formulações estabilizadas com Pb-Ba-Cd após cinco anos de exposição natural: influência dos modificadores de impacto.....	106
Figura 3.10: Resistência ao Impacto das Formulações estabilizadas com Pb ao longo dos cinco anos de exposição natural: influência dos modificadores de impacto versus teor de TiO <sub>2</sub> .....	106
Figura 3.11: Resistência ao impacto das formulações com 10 pcr de TiO <sub>2</sub> ao longo de 5 anos de exposição.....	107
Figura 3.12: Resistência ao impacto das formulações com modificador de impacto acrílico: influência dos sistemas de estabilização versus teor de TiO <sub>2</sub> .....	108
Figura 3.13: Resistência ao impacto das formulações com CPE: influência dos sistemas de estabilização versus teor de TiO <sub>2</sub> .....	109
Figura 3.14: Influência do teor de aditivo e do modificador de impacto.....	113
Figura 3.15: Influência do teor de aditivo e do estabilizador .....	114
Figura 3.16: Influência do modificador e do estabilizador .....	115

Figura 3.17: Influência do estabilizador e do modificador .....	116
Figura 3.18: Formulações com 3 pcr de TiO <sub>2</sub> : comportamento em relação à resistência ao impacto, ao longo dos cinco anos de exposição natural.....	118
Figura 3.19: Variação das coordenadas da cor para a formulação ACB10, ao longo da exposição natural.....	122
Figura 3.20: Variação das coordenadas da cor para a formulação CPP10, ao longo da exposição natural.....	123
Figura 3.21: Variação das coordenadas da cor para as formulações, após os cinco anos de exposição natural .....	123
Figura 3.22: Decréscimo de resistência e variação da cor .....	124
Figura 3.23: Variação total da cor, $\Delta E$ , para as formulações em estudo, ao longo da exposição natural.....	125
Figura 3.24: Variação da coordenada amarelo-azul, $\Delta b$ , para as formulações estudadas, ao longo da exposição natural. ....	126
Figura 3.25: Variação da luminosidade, $\Delta L$ , para as formulações estudadas ao longo da exposição natural.....	126
Figura 3.26: Variação do módulo de elasticidade com o tempo de exposição natural.....	128
Figura 3.27: Correlação entre variação de resistência e variação de módulo de elasticidade, após exposição natural .....	129
Figura 3.28: Curvas carga x deslocamento da formulação ACB10, ao longo dos cinco anos de exposição natural.....	129
Figura 3.29: Curvas carga x deslocamento da formulação MBC10, ao longo dos cinco anos de exposição natural.....	130
Figura 3.30: Curva carga X deslocamento da formulação CPC10, ao longo dos cinco anos de exposição natural.....	130
Figura 3.31: Resistência ao impacto das formulações em estudo: exposição acelerada.....	136
Figura 3.32: Resistência ao impacto das formulações estabilizadas com Pb-Ba-Cd, ao longo da exposição acelerada.....	136
Figura 3.33: Variação total da cor, para as formulações estudadas, ao longo da exposição acelerada.....	137
Figura 3.34: Variação da luminosidade, para as formulações estudadas, ao longo da exposição acelerada.....	139
Figura 3.35: Variação da cor no eixo amarelo – azul, para as formulações em estudo, na exposição acelerada .....	139

Figura 3.36: Variação da cor e da resistência ao impacto, para as formulações em estudo, na exposição acelerada .....	140
Figura 3.37: Variação do módulo de elasticidade com o tempo de exposição acelerada.....	141
Figura 3.38: Correlação entre variação de resistência e variação de módulo de elasticidade, após exposição acelerada .....	142
Figura 3.39: Curva carga x deslocamento para ACB10 na exposição acelerada.....	143
Figura 3.40: Curva carga x deslocamento para o MBC10 na exposição acelerada.....	144
Figura 3.41: Curva carga x deslocamento para CPC10 na exposição acelerada .....	144
Figura 4.1: Resistência ao impacto no envelhecimento natural.....	149
Figura 4.2: Resistência ao impacto na exposição acelerada .....	149
Figura 4.3: Redução relativa da resistência ao impacto, das formulações MBC10 e ABC10, na exposição natural.....	151
Figura 4.4: Redução relativa da resistência ao impacto das formulações com CPE, na exposição natural.....	151
Figura 4.5: Redução relativa da resistência ao impacto das formulações com modificador de impacto acrílico na exposição natural .....	152
Figura 4.6: Redução relativa da resistência ao impacto das formulações MBC10 e ABC10, na exposição acelerada.....	152
Figura 4.7: Redução relativa de resistência ao impacto das formulações com CPE, na exposição acelerada.....	153
Figura 4.8: Redução relativa da resistência ao impacto das formulações com acrílico na exposição acelerada.....	153
Figura 4.9: Correlação entre taxas de decréscimo de resistência ao impacto .....	155
Figura 4.10: Variação total da cor no envelhecimento natural .....	157
Figura 4.11: Variação total da cor no envelhecimento acelerado .....	157
Figura 4.12: Módulo de elasticidade no envelhecimento natural .....	158
Figura 4.13: Módulo de elasticidade na exposição acelerada.....	158
Figura 4.14: Valores das médias das médias numéricas das massas moleculares nas formulações originais e após a exposição natural e acelerada.....	162
Figura 4.15: Valores das médias ponderadas das massas moleculares das formulações originais e após a exposição natural e acelerada.....	162
Figura 4.16: Redução relativa da resistência ao impacto das diversas formulações nas primeiras 1.000 horas da exposição acelerada.....	165

Figura 4.17: Comparação do poder discriminatório do ensaios acelerados com duração de 1.000 horas e de 2.000 horas. ....	167
Figura 4.18: Histograma de taxas de decréscimo de resistência de 18 formulações submetidas a envelhecimento natural .....	170
Figura 4.19: Probabilidades de se cometerem erros na classificação expedita dos compostos, para diversos valores limites da taxa de decréscimo de resistência...	173
Figura 4.20: Aproximação dos experimentos natural e acelerado para dois pontos de observação .....	179



# **1 INTRODUÇÃO**

## **1.1 Aspectos gerais**

Através dos anos o homem tem procurado materiais mais duráveis para construir ou decorar as suas estruturas. Cerca de dois ou três milhões de anos atrás a atividade de construir limitava-se à procura de abrigos naturais, como a caverna, e os materiais utilizados eram pedras soltas e alguns orgânicos, tais como pele de animais, galhos e folhas. Como a população humana era pequena e a maioria dos materiais utilizados era natural, muito poucas evidências arqueológicas restaram dessa época. Apesar disso, os historiadores e arqueólogos traçaram uma história da humanidade que remonta a milhões de anos e que trouxe muitas informações sobre a durabilidade dos materiais. Por exemplo, as evidências arqueológicas indicam claramente que a sobrevivência dos objetos depende fundamentalmente dos fatores de degradação a que foram submetidos. Até os materiais orgânicos podem durar milhares de anos quando em condições favoráveis, caso de alguns ossos encontrados.(Pihlajavaara, 1980)

Há pelo menos oito mil anos, idade presumida da cidade mais antiga conhecida do mundo, Jericó, a durabilidade de produtos em edificações tem sido objeto de estudo. Há cerca de 3.000 anos, os egípcios fizeram túmulos para os faraós, nos quais um dos principais requisitos era o de que fossem resistentes ao tempo, ou seja, duráveis.

Os estudos de durabilidade baseiam-se na análise do comportamento dos materiais em uso, sujeitos a diversas ações e à medição periódica de parâmetros de desempenho.

A definição de durabilidade adotada no presente trabalho é a estabelecida na norma britânica BS 7543 (1992) "Guide to durability of buildings and building elements, products and components": "durabilidade é a capacidade de um produto e suas partes desempenharem as suas funções durante um período de tempo e sob a ação de diversos agentes". Como uma extensão do conceito, a vida útil de um material ou componente é definida pela interação entre o uso, a agressividade do meio e a facilidade de troca ou manutenção do produto por parte do usuário. Fatores como o projeto do produto e o cuidado na instalação do mesmo devem ser considerados. Ainda segundo a norma britânica, a vida útil é o período de tempo no qual nenhum gasto excessivo é necessário para a operação, manutenção ou reparo do produto e de suas partes, quando em uso. A previsão da vida útil é bastante difícil; em geral, é possível fazê-la apenas em termos quase qualitativos:

- assumindo hipóteses da utilização e faixas relativamente abrangentes de idades; por exemplo, um produto deverá durar de 10 a 20 anos, quando não for instalado em contato com o solo;
- restringindo o uso conjunto com materiais cuja incompatibilidade física ou química possa acelerar a degradação; por exemplo, um certo componente não deve ser utilizado em contato com materiais betuminosos;
- discriminando a base utilizada na previsão: se ensaios acelerados (em quais equipamentos, quais os agentes agressivos, etc.) ou se resultados da experiência de uso (como, onde e por quanto tempo); em ambos os casos devem-se discriminar os detalhes que possam ser relevantes para a análise de uma situação de uso específica;
- esclarecendo quais as condições tomadas como durabilidade limite: se foi uma estimativa de quando o item necessita de reposição ou de quando o risco de falha atinge um nível inaceitável.

Assim sendo, fica claro que a mais importante tarefa na seleção de um produto em relação à durabilidade não é determinar valores absolutos, mas classificar as taxas de degradação de acordo com as especificidades do meio ambiente e da manutenção. A Figura 1.1 ilustra esse fato através do procedimento para se realizar a previsão da vida útil. Ainda que previsão de vida útil não seja o foco desta tese, o exemplo é bastante elucidativo quanto à metodologia. O procedimento é dividido em cinco partes: (1) Definição do problema; (2) Preparação; (3) Pré-ensaio; (4) Experimentação e (5) Interpretação e análise dos resultados.

Na *definição do problema* - parte 1 - o primeiro passo é definir os requisitos de desempenho a serem atingidos pelo material ou componente em serviço e os critérios quantitativos a que ele deve atender se desempenhar adequadamente. Para tanto será necessário estabelecer quais são as necessidades do usuário e o contexto da edificação (localização, clima, velocidade dos ventos, tipo de ocupação, requisitos de projeto); tais aspectos devem ser identificados e quantificados. Deve-se notar que os critérios de falha de um dado componente ou material podem ser diferentes para diferentes aplicações. Todos os fatores de degradação devem ser identificados, incluindo os biológicos, intemperismo, tensão, incompatibilidade e fatores de uso, para ajudar a definir as condições às quais o material ou componente está comumente sujeito quando em uso. Efeitos sinérgicos entre os fatores de degradação também devem ser considerados. No caso de materiais ou componentes não homogêneos, como os materiais compósitos, especial atenção é necessária para tal previsão uma vez que o comportamento do material resultante é diferente daquele dos materiais considerados individualmente, graças à sinergia entre eles e ao comportamento da interface. Após essas etapas, é realizada uma caracterização do produto através da sua composição química e propriedades de desempenho.

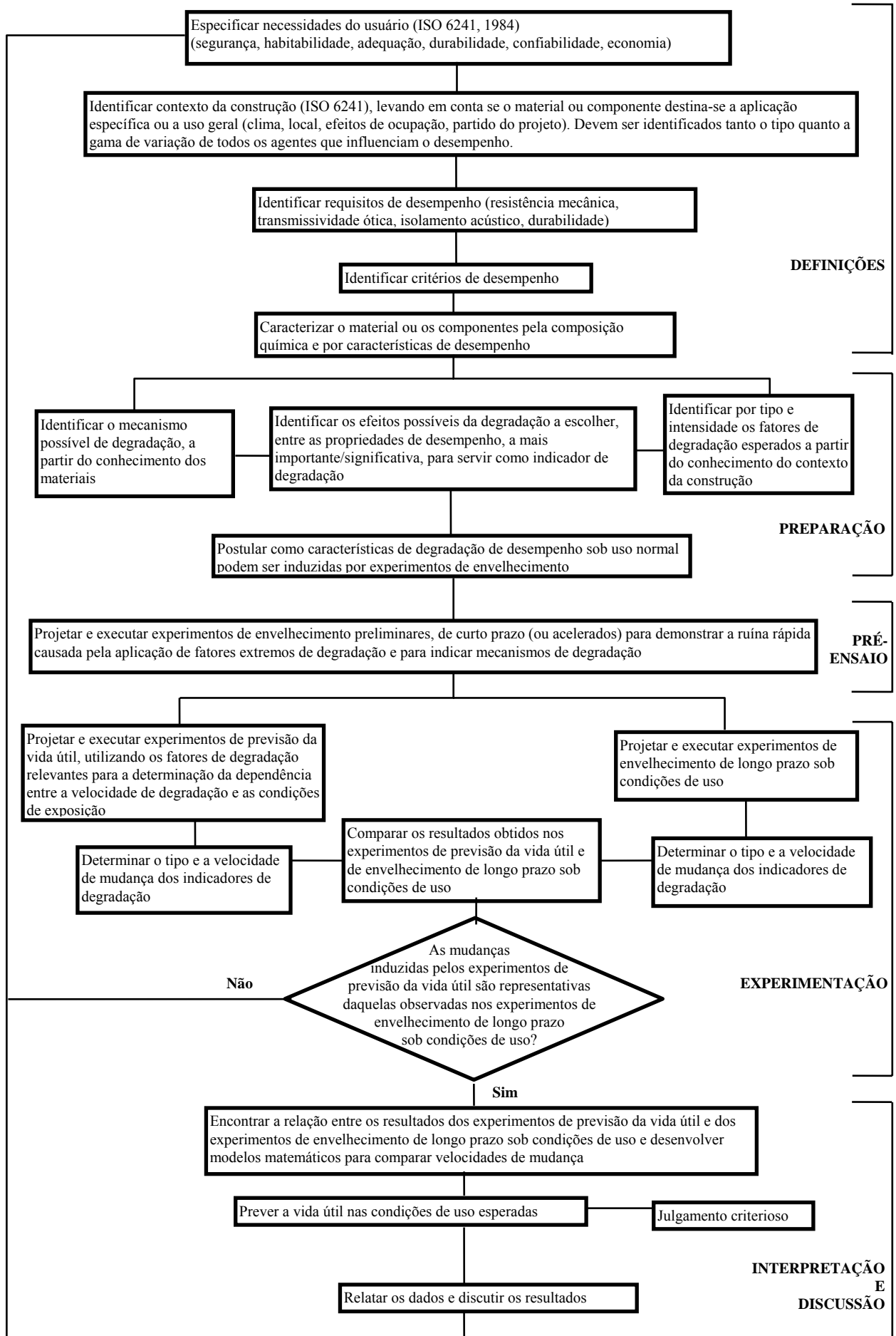


Figura 1.1: Árvore de decisão para predição da vida útil (BS 7543,1992)

Na *preparação* - parte 2 - devem-se identificar e selecionar os agentes de degradação mais importantes e passíveis de simulação e aqueles que podem ser estudados analiticamente, a fim de planejar o experimento, postulando como as características de degradação podem ser estimadas por ensaios de envelhecimento.

O *pré-ensaio* - parte 3 - tem por objetivo tentar demonstrar que falhas causadas pelos mecanismos de degradação postulados na parte 1 podem ser simuladas através da aplicação, com intensidade aumentada, de cada um dos fatores de degradação.

Na *experimentação* - parte 4 - os resultados da parte 3 consubstanciarão a escolha de ensaios acelerados mais realistas. Tais ensaios deverão ser conduzidos utilizando níveis diferentes para os fatores de degradação mais importantes. Simultaneamente, ensaios de longa duração sob condições de serviço devem ser iniciados, de forma a tentar estabelecer a consistência dos resultados dos ensaios de curta duração. Isso é feito para tentar minimizar a possibilidade de que os mecanismos de degradação possam ser diferentes nos ensaios de curta e longa duração. Caso se mostrem diferentes, é necessária a análise detalhada do experimento, de forma a estabelecer as razões para tal e retomar as atividades da parte 1.

Caso os resultados dos ensaios de curta sejam consistentes com os de longa duração, inicia-se a parte 5 - *interpretação e discussão* - cujo principal objetivo é estabelecer métodos para a previsão da vida útil. Nessa fase é fundamental que os relatos do experimento sejam explícitos, principalmente no que se refere às hipóteses que foram adotadas e às simplificações que porventura se fizeram necessárias.

Para alguns materiais, a previsão da vida útil é possibilitada pela análise de propriedades e caracterização do material. Como exemplos nacionais recentes, pode-se citar Helene (1993), que em sua tese de livre-docência propõe uma metodologia para a previsão da vida útil de estruturas de concreto armado, e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, 1998 que, em um trabalho para a FINEP, estabeleceu critérios mínimos para a avaliação da durabilidade de uma série de materiais e componentes para a construção civil.

## **1.2 Justificativas e necessidades para a realização da pesquisa**

A durabilidade dos plásticos é de interesse particular do ponto de vista da gama de aplicações e dos fatores envolvidos. Os plásticos são materiais que contêm como constituinte principal uma ou mais substâncias poliméricas. Os polímeros são substâncias formadas por moléculas gigantes, nas quais uma ou várias unidades básicas, chamadas monômeros, se repetem inúmeras vezes – no caso do PVC, o monômero é o cloreto de vinila. Para designar um polímero comercial puro, isto é, sem adições, utiliza-se o termo resina. Os plásticos têm sido usados em diversos tipos de produtos, submetidos às mais diversas solicitações, que dependem de diferentes propriedades. Seu comportamento ao longo do tempo está intrinsecamente relacionado à sua formulação, condições de fabricação e uso.

O PVC – poli(cloreto de vinila) – é um plástico que resulta de uma combinação química de carbono, hidrogênio e cloro. Seus componentes provêm do petróleo bruto (43%) e do sal (57%) e ele é obtido por polimerização do cloreto de vinila, cuja fabricação se realiza a partir do cloro e do etileno.

As propriedades do PVC, juntamente com a boa relação qualidade/preço e sua grande versatilidade, fazem dele o plástico mais consumido no mundo. O PVC é utilizado principalmente em aplicações de longa duração (a indústria de construção civil absorve 55% da produção mundial de PVC). Cerca de 64% de suas aplicações têm uma vida útil

entre 15 e 100 anos (tubos, janelas, portas, persianas, móveis, etc.); 24% entre 2 e 15 anos (eletrodomésticos, automóveis, mangueiras, tapetes, sapatos, bolsas, etc.); apenas 12% são utilizados em aplicações de curta duração, entre 0 e 2 anos (garrafas, filmes para embalagem, potes, etc.). Esta é uma das razões pela qual o PVC se encontra em pequenas quantidades nos resíduos sólidos urbanos (cerca de 0,7%) (ASEFAVE, 1996). No Brasil, 68% da produção do PVC (664,8 mil toneladas) destinam-se à construção civil, sendo que 56,3% (374,3 mil toneladas) desse total é para a produção de tubos e conexões, 9,1% (60,5 mil toneladas) para laminados, 6,8% (45,2 mil toneladas) para fios e cabos, 4,0% (26,5 mil toneladas) para perfilados plásticos, como cantoneiras, forros, perfis de PVC para janelas e 23,8 % (158,3 mil toneladas) destinam-se a produtos diversos como divisórias leves, telhas, revestimentos de piso, etc., segundo informações não publicadas, fornecidas pela TRIKEM à autora.

Ainda que o uso de plásticos na construção remonte a algumas décadas, há a tendência de lembrá-los como materiais novos. De fato, sua utilização como produto de construção iniciou-se nos anos 30, mas o número de plásticos disponíveis antes da guerra era pequeno. No pós-guerra aumentou a gama de plásticos para a construção; a melhoria dos métodos de produção e do desempenho dos produtos levou à introdução dos mesmos em aplicações internas e externas tais como tubos para água, acabamentos internos, placas de telhado utilizadas para clarabóias e áreas onde se desejava iluminação natural. Alguns produtos plásticos instalados têm mais de 50 anos e há exemplos de produtos plásticos instalados ao tempo por mais de 40 anos desempenhando adequadamente (Crowder, 1980).

Este é o caso, por exemplo, da primeira janela de PVC rígido, instalada em 1954 na Alemanha e que permanece em perfeito funcionamento. Hoje o PVC rígido é um dos materiais mais utilizados nas esquadrias em diversos países, como a própria Alemanha, Estados Unidos, Áustria, Bélgica, França, Inglaterra, Espanha, o mercado escandinavo, principalmente a Dinamarca, e mais timidamente o Canadá, América do Sul, norte da África, África do Sul, e também Ásia (Schimitt, 1988).

No Brasil, apesar das primeiras tentativas de produção e comercialização de esquadrias sintéticas datarem de meados da década de setenta, as janelas de PVC ainda são consideradas como um produto inovador e um dos principais receios do consumidor é o de que a durabilidade do produto possa não ser satisfatória dadas as condições climáticas brasileiras.

Para qualquer produto, qualquer que seja a sua matéria prima, a avaliação da durabilidade envolve, mais do que nos demais requisitos de desempenho, vários aspectos que são ainda de difícil determinação, tais como:

- Os fatores de degradação que vão atuar durante a vida útil do produto variam consideravelmente de um local para o outro e se alteram ao longo do tempo. A escolha de quais fatores e em que intensidade serão considerados exige muito conhecimento dos materiais empregados.
- Os produtos são expostos a uma combinação de agentes cuja influência não é geralmente igual à soma das influências de cada agente considerado isoladamente. As combinações variam de uma situação para a outra e podem se alterar com o tempo, de forma que é difícil compreendê-las completamente. Não é realista, nem economicamente viável, elaborar todos os ensaios que corresponderiam a todas as combinações identificadas; tem-se que simplificar as avaliações.
- Para que esses ensaios, cujo objetivo é prever o comportamento do produto ao longo do tempo, tenham uma duração aceitável, intensifica-se o agente agressivo para

acelerar o processo de envelhecimento. O maior problema é que não há correlações confiáveis entre os resultados assim obtidos e o envelhecimento natural, isto é, a vida útil real.

Das aplicações do PVC na construção civil, são mais suscetíveis à degradação os produtos que ficam expostos à radiação solar, que é o agente mais agressivo ao PVC. Devido a esse fato, o presente trabalho foi desenvolvido a partir de perfis de PVC rígido para janelas, produto que, além de ficar exposto às intempéries, é operável, tendo que resistir a solicitações mecânicas (ventos e operações de manuseio), atender a requisitos de habitabilidade (variações de temperatura, estanqueidade, higrotermia, acústica, aspecto) e de durabilidade.

O requisito mais importante para os produtos feitos a partir de compostos de PVC aplicados no exterior das edificações, tais como o "siding" (revestimento de fachada constituído por perfis de PVC rígido) e os perfis de janelas e portas, é sua boa resistência ao intemperismo (sol, chuva, umidade, poluição, poeira, etc.). A verificação dessa propriedade é efetuada pela condução de ensaios de envelhecimento natural, com a posição dos corpos de prova inclinados a 45° Sul (no hemisfério norte) ou Norte (no hemisfério sul), de acordo com a norma ASTM D1435 (1994). Em dissertação de mestrado sobre janelas de PVC (Fernandes, 1991) e em pesquisa sobre avaliação da durabilidade de produtos de construção civil (IPT, 1998) verificou-se que os diversos critérios de diferentes países para a avaliação da durabilidade de produtos de PVC para fachada exigem exposição natural de, no mínimo, cinco anos em diferentes situações climáticas, com atenuantes somente para casos de pequenas alterações de formulações previamente avaliadas; nesses casos tal avaliação poderia ser concluída em dois anos (ver item 2.5) ou, no caso dos EUA, avaliações de um ano em três diferentes climas, de grande agressividade (Arizona, Nordeste dos EUA e Flórida). Apesar da confiabilidade conseguida, esse tipo de experimento é muito caro e, ou retarda substancialmente o lançamento do produto de PVC no mercado, ou faz com que ele seja lançado sem a conclusão dessa avaliação no território brasileiro.

A busca por um critério que pudesse ser verificado de forma expedita tornou-se imprescindível para evitar que, no Brasil, a durabilidade fosse avaliada pelos usuários finais. Por outro lado, a simples adoção dos critérios de outros países poderia ser insuficiente para garantir a qualidade e a durabilidade dos perfis de PVC rígido no Brasil. Afinal, além das diferenças no clima e na utilização do produto, as características da resina brasileira são específicas, bem como as condições industriais de processamento.

A seleção de um produto, quando se levam em consideração apenas os aspectos técnicos, é feita com base na avaliação, ou mesmo expectativa, de seu desempenho (medida que expressa a satisfação às exigências de utilização). De forma geral, a seleção é realizada segundo um dos seguintes métodos (Repette, 1997):

- *Por comparação.* O desempenho do produto é estimado com base no desempenho prévio de um outro produto, tendo propriedades básicas similares e empregado em ambientes agressivos similares. A seleção é feita com base em experiências passadas. Evidentemente este procedimento tem grandes limitações, especialmente se adotado na análise de novos produtos ou quando as condições de exposição não são bastante parecidas. Apesar dessa limitação, este é o procedimento mais empregado para uma série de produtos poliméricos, sendo comumente utilizado por especificadores.
- *Por meio de ensaios eliminatórios do tipo passa/não passa.* Faz uso de critério do tipo passa/não passa. O desempenho é avaliado com base em requisitos objetivos

(quantitativos) ou subjetivos preestabelecidos para propriedades específicas ou para resultados de ensaios acelerados de exposição. Como exemplo, o desempenho de determinado revestimento de proteção pode ser admitido como satisfatório se a resistência à tração simples do filme exceder determinado valor limite ou se, após a exposição por 1000 horas em câmara de névoa salina, não forem constatadas alterações significativas da sua coloração. Embora novos modelos de análise matemática/estatística tenham sido recentemente propostos para a seleção de revestimentos de proteção, tendo como base a avaliação de resultados de ensaios do tipo passa/não passa, esse procedimento não possibilita a previsão da vida útil.

- *Por previsão da vida útil.* A avaliação de desempenho é realizada por consideração de critérios numéricos de desempenho mínimo e pelo emprego de modelos de desempenho, de forma que a previsão da vida útil possa ser obtida e empregada como o critério de seleção de novos produtos.

Como será discutido em maior profundidade no Capítulo 2, pesquisadores como Magnus, (1991) e Rabinovitch (1993) , concluíram que a previsão da vida útil de produtos de PVC rígido para fachadas só é possível com ensaios de exposição de longa duração ao intemperismo (recomenda-se um período de cinco anos – Blaga e Yamasaki, 1989). O estudo da durabilidade baseado em exposição ao intemperismo natural tem como limitações a longa duração e o custo elevado do estudo, o risco da extrapolação dos resultados para formulações distintas ou locais de exposição diferentes daqueles do experimento e a impossibilidade de incorporar as alterações tecnológicas que podem ocorrer durante o período do experimento.

A escolha das formulações utilizando o processo "*por comparação*" com resultados já conhecidos só é defensável quando há pequenas alterações em formulações conhecidas. Face à importância econômica dos produtos de PVC na construção civil e às inúmeras condições de exposição, de formulação e de combinação de ambas, é necessário o estabelecimento de critérios eliminatórios que consigam impedir que formulações inadequadas a uma certa condição climática sejam colocadas no mercado. O principal argumento para justificar a criação de uma avaliação expedita baseada em critérios eliminatórios é a possibilidade que se abre de coadunar a velocidade do desenvolvimento tecnológico do setor de plásticos e de aditivos às reais necessidades do produtor e do mercado, em termos de avaliação da durabilidade.

Quando se observa, como no momento atual (1999), um grande número de fabricantes de perfis de PVC para janelas com tradição internacional, entrando no mercado brasileiro, evidencia-se a necessidade do estabelecimento de tais critérios. Se por um lado eles detêm grande experiência, adquirida nos mercados em que atuam há muitos anos e que os faz os maiores conhecedores de seu produto, por outro faltam, no Brasil, laboratórios e equipes técnicas capacitados para a avaliação de produtos nos moldes propostos internacionalmente. Equipamentos sofisticados como o Weather-O-Meter, operados por entidades neutras de avaliação (laboratórios de ensaio, institutos de pesquisa, universidades que prestam serviços), não chegam a uma dezena em todo o território brasileiro. Um mercado sem regras específicas e sujeito a pressões comerciais corre o risco de se tornar um grande campo de experimentação. São ainda incipientes, no Brasil, mecanismos que coíbam práticas comerciais abusivas, nos moldes daqueles países onde as janelas de PVC são líderes do setor de esquadrias.

Tal constatação salientou a necessidade de pesquisar ensaios de menor duração, obtidos em equipamentos menos sofisticados, que possam ser utilizados na avaliação de novas formulações, e de estabelecer, a partir desses resultados, critérios do tipo "passa/não passa", que permitam eliminar rapidamente formulações inadequadas. Evidentemente

não se pretende que esses critérios sejam exclusivos, mas meramente eliminatórios: formulações inadequadas poderão ser rapidamente rejeitadas, mas as aprovadas deverão ser submetidas a outras avaliações visando a previsão da sua vida útil.

Tão importante quanto o estabelecimento do critério é a forma de obtê-lo: o equipamento da câmara de ultravioleta, escolhido no presente trabalho para a realização da exposição acelerada, é de baixo custo e de operação e manutenção simples, compatíveis com a realidade econômica brasileira.

### **1.3 Visão geral sobre as pesquisas na área**

A necessidade de pesquisar o PVC para a indústria da construção civil, mais especificamente para janelas, surgiu na década de 50. Até os dias de hoje, boa parte das pesquisas são conduzidas por químicos ou engenheiros químicos, face à natureza do material. Alguns dos principais centros de pesquisa da área pertencem às indústrias produtoras de resina e de aditivos. As diversas publicações seriadas sobre polímeros e catalogadas no “Chemical Abstracts” são boas fontes bibliográficas, disponíveis no Brasil, para se conhecer o trabalho dos centros de pesquisa em diversos países, até os mais remotos, como Japão, Nova Zelândia, China e Rússia. No presente trabalho utilizaram-se principalmente as publicações seguintes: “Chemtech”, da “American Chemical Society” (Lemaire, 1996); “Journal of Vinyl Technology” (Rabinovitch et alii, 1991, 1993; Gardette et alii, 1993); “Journal of Vinyl & Additive Technology” (Gervat et alii, 1996); “Kunststoffe” (Magnus, 1991; Pfister et al., 1989), “Kunststoffe-Synthetics” (Witt, 1997) e “Kunststoffe en Rubber” (Fontijn, 1998), todas alemãs, “Polymer Testing” (Andreopoulos et al, 1994); “Journal of Materials Science” (Thurnbull & White, 1996); “Journal of Applied Polymer Science” (Gonzalez et al, 1989); “Polymer Degradation and Stability” (Jakubowicz, 1992; Owen et alii, 1996; Castillo et alii, 1990) e “Caoutchoucs et Plastiques”(Gardette et al, 1991; Morel et alii), além das publicações seriadas voltadas para a construção civil: “Construction and Building Materials” (Halliwell et alii, 1994); “Materials and Structures” (Blaga et al, 1989) e ASTM STP (Frohnsdorff, 1980). Nota-se uma certa ênfase na previsão da vida útil nas pesquisas que estão sendo conduzidas para o estudo da durabilidade do PVC, conforme será discutido com maior detalhe no Capítulo 2. Vários são também os trabalhos que procuram estabelecer a degradação de formulações com diferentes quantidades de carga ou de dióxido de titânio, ou ainda com novos sistemas de estabilização, num esforço de desenvolvimento visando a redução dos custos da formulação.

Alguns centros de pesquisa destacam-se pela qualidade e pioneirismo de seu trabalho, como é o caso do CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment), na França, (Maréchal, 1979 e 1987; Roux 1986 e 1987), cujo trabalho possui um enfoque mais voltado para a engenharia civil, buscando estabelecer os requisitos e critérios de desempenho para a UEAtc – “Union Européene pour l’Agrément Technique dans la Construction” entidade que congrega diversos países para o estabelecimento de diretrizes comuns para a aprovação técnica de produtos por organismos de terceira parte.

O trabalho do BRE (“Building Research Establishment”) da Inglaterra, que fundamenta os documentos de referência para a aprovação técnica de produtos, efetuada pelo BBA (“British Board of Agreement”) e os documentos de normalização publicados pelo BSI – (“British Standards Institute”) tem buscado estabelecer critérios cuja avaliação é mais



expedita, semelhantes aos propostos na presente tese, como pode ser constatado na última versão da norma britânica para janelas de PVC (BSI, 1991 e 1994).

Os documentos normativos internacionais foram de grande utilidade, destacando-se, além dos anteriormente citados, os americanos da ASTM – “American Society for Testing Materials” (ASTM D 256, 1984; ASTM D 1435, 1994; ASTM D4726, 1995, entre outros) e os da AAMA – “American Architectural Manufacturers Association” (AAMA 303, 1997). Esta associação tem um expressivo e atuante grupo de trabalho em janelas de PVC nos EUA.

No Brasil, a Universidade de São Paulo, no Instituto de Química, foi pioneira no estudo da degradação do PVC (Sbampato, 1984; Vaidergorin, 1986) e o CENPES, da PETROBRÁS, vem realizando pesquisas para a utilização de polímeros. As primeiras pesquisas sobre polímeros para a construção civil iniciaram-se, porém, no IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (Vaidergorin, 1987, 1990), sob a supervisão do Prof. Dr. Vahan Agopyan. Em janelas de PVC, especificamente, o IPT iniciou os trabalhos em 1985 (IPT, 1987; 1998).

A Universidade Federal de São Carlos oferece uma especialização em polímeros no curso de graduação de engenharia de materiais e abriga um grupo de trabalho, sob a supervisão do professor Agnelli (Agnelli, 1991), que também co-orienta teses sobre polímeros na UNICAMP (Rosa, 1996).

Na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, no Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana, há dois grupos de pesquisa em polímeros: um coordenado pelo Prof. Dr. Paulo Roberto do Lago Helene, cuja ênfase é na utilização de compostos poliméricos para proteção do concreto (Repette, 1997; Helene, 1993), e o outro pelo Prof. Dr. Vahan Agopyan, no qual se inserem, além do presente trabalho sobre durabilidade de perfis de PVC para uso exterior, pesquisas sobre a utilização dos polímeros em tintas (Uemoto, 1998), em janelas de PVC rígido (Fernandes, 1991), como fibras de reforço em gesso ou concreto.

Na iniciativa privada, um grupo de trabalho constituído por fabricantes (de resina, perfis de PVC, aditivos), engenheiros e pesquisadores vem trabalhando desde 1989 em um programa de garantia da qualidade de janelas de PVC rígido, fomentado pelas associações de classe: a AFAP - Associação Brasileira dos Fabricantes de Perfis de PVC Rígido e a ABVINILA - Associação Brasileira das Indústrias de Cloreto de Polivinila. Tal grupo vem elaborando uma série de textos-base normativos (CEDIPLAC, 1993, 1999), através do Centro de Documentação e Desenvolvimento da Indústria do Plástico na Construção Civil (CEDIPLAC) que, na qualidade de organismo de suporte ao Subcomitê de Plásticos para a Construção Civil do COBRACON – Comitê Brasileiro de Construção Civil da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, vem desde 1997 fomentando pesquisas na área de plásticos para a construção civil.

#### **1.4 Objetivos**

O principal objetivo da tese é estabelecer critérios eliminatórios mínimos para a avaliação expedita da durabilidade de produtos de PVC rígido para utilização externa em construção civil, procurando-se demonstrar que é possível utilizar ensaios de curta duração para essa finalidade. Por tudo o que foi acima discutido, o presente trabalho não propõe correlações para a previsão da vida útil. Resgatando os méritos da aceleração do envelhecimento, pretende-se obter um **critério eliminatório** de compostos inadequados, que possam ser testados em curto espaço de tempo e a baixo custo.

Outros objetivos que se pretende alcançar neste trabalho são:

- estudar a influência dos sistemas de estabilização, dos modificadores de impacto e do teor de dióxido de titânio, utilizado como pigmento, na durabilidade da formulação;
- corroborar os mecanismos de degradação sugeridos por diversos estudos e dirimir dúvidas sobre a seqüência cronológica dos mesmos;
- avaliar a queda de resistência mecânica na exposição natural e acelerada;
- estabelecer o tempo de exposição natural necessário para a avaliação da durabilidade das formulações de PVC rígido para janelas;
- verificar a possibilidade da utilização da câmara de ultravioleta para avaliação expedita da durabilidade do PVC;
- estabelecer o número mínimo de horas de exposição acelerada necessário para a avaliação;
- estabelecer requisitos e critérios de avaliação da durabilidade que possam ser incorporados a textos base, visando a discussão no âmbito do COBRACON, da ABNT, para possivelmente fazerem parte de uma norma brasileira de perfis de PVC para janelas.

Os resultados deste trabalho podem, em princípio, trazer alguns benefícios práticos, tais como:

- reduzir os custos no desenvolvimento de novas formulações ou de novos aditivos para o composto de PVC rígido. Pretende-se indicar propriedades que, avaliadas após um certo número de horas de exposição acelerada, discriminem o composto que não vai apresentar durabilidade adequada. Dessa forma, evita-se o gasto com a exposição natural das amostras por muitos anos, em diversos locais, apenas para concluir, ao final, pelo insucesso de uma dada fórmula ou de um dado aditivo;
- permitir o controle da qualidade industrial entre amostras de lotes diferentes, para detectar alterações indesejáveis do composto que possam ter ocorrido na mistura ou no processamento;
- permitir avaliações rápidas e economicamente exequíveis para instituições que realizem aprovações técnicas de produtos poliméricos inovadores. Pode-se citar, como exemplo, a Referência Técnica do IPT (RT-IPT), concedida para produtos inovadores que tenham bom desempenho e controle industrial que permita a manutenção da qualidade;
- permitir um rápido acompanhamento, por parte de instituições de terceira parte, na verificação do atendimento a exigências normativas, tais como a utilização de material reciclado ou fora da especificação inicial;
- permitir que, em programas da qualidade ou no recebimento de produtos pelos compradores institucionais ou privados, possam ser realizadas avaliações objetivas sobre a não conformidade dos produtos aos critérios de durabilidade. Imagina-se que esse benefício seja particularmente relevante para programas tais como o QUALIHAB - Programa da Qualidade da Construção Habitacional do Estado de São Paulo, conduzido pela CDHU - Companhia de Desenvolvimento Habitacional e Urbano do Estado de São Paulo, e para o programa setorial de janelas de PVC, inscrito no PBQP-H ( Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade da Construção Habitacional), conduzido pelo Ministério de Planejamento e Orçamento.

Os critérios mínimos para a avaliação expedita da durabilidade são aqui estabelecidos a partir da análise de diversos experimentos, com determinações de propriedades químicas e físicas em corpos de prova retirados de perfis de várias formulações de PVC rígido para janelas. Essas amostras foram expostas ao tempo por cinco anos (1989 a

1993) e ao ensaio de envelhecimento artificial em câmara de ultravioleta por até 3.000 horas.

### **1.5 Conteúdo da tese**

A tese está organizada em cinco capítulos e um anexo.

O primeiro capítulo apresenta esta breve explicação dos aspectos técnicos envolvidos no estudo da durabilidade de produtos, o objetivo do presente trabalho e a sua relevância no desenvolvimento dos compostos de PVC rígido para fachadas.

O segundo capítulo descreve as propriedades de interesse para a caracterização dos perfis de PVC rígido. Explica o que é um composto de PVC e quais os aditivos que são necessários para uma boa formulação, com ênfase nos aspectos que interferem na resistência ao intemperismo. Os agentes e mecanismos de degradação do PVC rígido e os métodos que têm sido empregados para a previsão da vida útil do PVC em janelas são discutidos, bem como os resultados alcançados nos centros de pesquisa nacionais e internacionais.

O terceiro capítulo descreve o experimento realizado, tanto o envelhecimento natural quanto o acelerado, justifica e apresenta as diversas determinações realizadas e os resultados obtidos.

O quarto capítulo aprofunda a análise dos resultados, buscando correlações que possam fundamentar o critério para eliminação das formulações inadequadas e discutindo as formas de degradação obtidas num e noutro envelhecimento. Estabelece critérios para a avaliação expedita da durabilidade: no desenvolvimento de novas formulações; em sistemas de aprovações técnicas e em textos base para a normalização brasileira.

O quinto capítulo resume as conclusões da tese e indica possíveis diretrizes para a continuidade dos estudos nesta área.

O Anexo A apresenta o detalhamento do experimento, justificando a escolha dos diversos aditivos para compor as 19 formulações, os métodos de processamento e preparação dos corpos de prova, os ensaios físicos e químicos que foram realizados antes da exposição natural e os resultados dos ensaios nas formulações novas. As extrusões experimentais, as dificuldades encontradas para processar certos aditivos em conjunto, bem como resultados inadequados, consubstanciam o histórico das formulações e justificam as decisões tomadas em relação à escolha final dos compostos para o envelhecimento artificial. Os resultados dos ensaios de caracterização e as análises dos mesmos finalizam o Anexo.

## **2 ASPECTOS DA DURABILIDADE DE PERFIS DE PVC RÍGIDO PARA JANELAS**

Os principais fatores que afetam o desempenho de janelas são resultantes do fato da janela ser um conjunto de diferentes materiais, cada qual com uma função específica, e de existir uma interface física entre ela e a envoltória na qual se localiza (Rousseau, 1988).

A janela é constituída de diversos materiais dos quais derivam os seus componentes básicos: a esquadria, as folhas, o envidraçamento, os selantes e os acessórios. A esquadria ou caixilho é um componente constituído por perfis que são soldados ou solidarizados por junções mecânicas. Além da janela, os caixilhos estão presentes nas portas, portas-balcão, clarabóias e fachadas-cortina. (ABNT, NBR 10820, 1989) Atualmente os perfis constituintes de um caixilho para janelas são de madeira, aço, alumínio e materiais plásticos, destacando-se o PVC rígido, ou ainda de uma combinação desses materiais.

O PVC representa hoje mais de 30% da quantidade total de termoplásticos produzidos no mundo. Apesar do PVC ser um polímero muito sensível aos efeitos do intemperismo, o seu valor comercial e sua utilização em muitas aplicações e por muitos anos possibilitou um acervo de conhecimento disponível para a condução de formulações adequadas para o uso externo (Germer, 1987; Roehrl, 1991). As maiores preocupações para a elaboração de um composto adequado são: massa molecular do PVC (valor K); o sistema de estabilização, a natureza dos modificadores de impacto e a presença de pigmentos (Feldman, 1994).

O presente capítulo discute as propriedades do perfil de PVC rígido necessárias para a fabricação de janelas, os agentes e mecanismos de degradação e os controles para garantir a durabilidade.

### **2.1 Características do PVC (Poli(Cloreto de Vinila))**

#### ***2.1.1 Desenvolvimento do PVC***

A história do PVC iniciou-se em 1835, quando Regnault descobriu o monômero do qual o PVC é produzido, o cloreto de vinila. (Bost, 1980) A primeira menção ao PVC foi feita em 1872 por Baumann, quando ele descreveu a formação de um pó branco resultante da ação da luz solar sobre uma ampola de cloreto de vinila (em estado gasoso) - a reação de polimerização do cloreto de vinila.

O PVC é, portanto, um material de síntese, obtido a partir de um gás, na presença de agentes físicos e sob certas condições de temperatura e de pressão. O gás utilizado é o monômero cloreto de vinila  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ . A polimerização consiste em formar, a partir do monômero, as cadeias de macromoléculas:  $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})-(\text{CH}_2-\text{CHCl})-$ . (EPEBat, 1978)

A produção industrial foi iniciada na Alemanha em 1931 e, no fim da década de 30, nos Estados Unidos, pela Union Carbide e pela B.F. Goodrich. Durante a segunda Guerra Mundial o PVC plastificado passou a substituir a borracha e a partir daí a produção cresceu enormemente. (Encyclopedia, 1971)

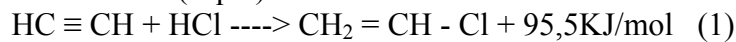
A utilização de PVC como material de construção para perfis de esquadrias iniciou-se no início dos anos 50, na Alemanha, seguida pela Áustria e Bélgica. Os demais países europeus iniciaram a utilização dos perfis no final da década de 70.

As primeiras tentativas de produção e comercialização de janelas de PVC no Brasil datam de meados da década de 70, quando ainda se importava o PVC. Em 1979 entra em funcionamento a CPC – Companhia Petroquímica de Camaçari, atual TRIKEM, que juntamente com a Solvay, tornou o país auto-suficiente em PVC.

### **2.1.2 Obtenção do monômero**

#### **2.1.2.1 Obtenção a partir do acetileno - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

Até o final da década de 50, o cloreto de vinila era obtido através da reação de acetileno com ácido clorídrico gasoso, na presença de catalisador de cloreto de mercúrio sobre carvão ativo (Eq. 1):



O acetileno é obtido a partir da reação do carbeto de cálcio com a água. O gás obtido está saturado de água e contém impurezas. O gás precisa ser resfriado e passado através de torres de ácido sulfúrico e hidróxido de potássio para ficar seco e puro.

O ácido clorídrico é obtido através da reação direta entre o hidrogênio e o cloro, os quais são obtidos a partir da eletrólise do cloreto de sódio.

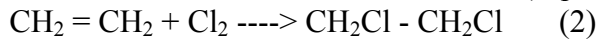
O cloreto de vinila obtido por meio da reação (1) está contaminado de HCl e outras impurezas, as quais se formam em reações secundárias e precisam ser removidas. Esta purificação consiste em lavagens com água e soda (para eliminar o HCl). Depois lava-se com metanol para remover a água e a purificação final é realizada por um fracionamento a baixa temperatura, no qual os produtos secundários são removidos.

### 2.1.2.2 Obtenção a partir do etileno C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

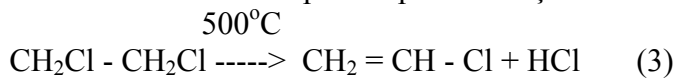
Os procedimentos para a obtenção do monômero cloreto de vinila a partir do etileno foram desenvolvidos em meados da década de 50, época em que os produtos derivados de petróleo eram baratos. Atualmente são os mais utilizados, pois retornar ao acetileno representaria investimentos altos e um aumento importante do consumo de energia elétrica.

#### 2.1.2.2.1 Formação do dicloroetano - CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl

A obtenção a partir do etileno consiste na reação do etileno com cloro na presença de catalisador de cloreto férrico a 30-50°C (Eq. 2)



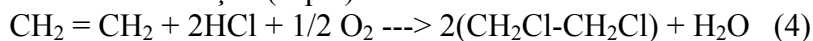
O dicloroetano é transformado em cloreto de vinila por aquecimento a 500°C. O vapor resultante (Eq. 3) é uma mistura de cloreto de vinila, ácido clorídrico e dicloroetano. O cloreto de vinila é recuperado por destilação.



O ácido clorídrico resultante pode reagir com o acetileno para produzir mais cloreto de vinila.

#### 2.1.2.2.2 Oxicloração do etileno

Neste processo o etileno reage com o HCl e oxigênio formando dicloroetano conforme mostrado na reação (Eq. 4)



O dicloroetano é transformado em cloreto de vinila conforme a Eq.3.

### 2.1.3 Polimerização

A maioria das resinas de PVC são produzidas por meio da polimerização do cloreto de vinila em um sistema aquoso contendo um agente emulsionante ou um agente estabilizador de suspensão.

A polimerização em emulsão é uma polimerização utilizada para o cloreto de vinila pois o monômero é pouco solúvel em água. Na polimerização se utilizam agentes de emulsificação (no caso do PVC, um ácido graxo ou tensoativo catiônico) para dispersar e estabilizar o monômero em pequenas gotas.(ABNT, NBR 9633, 1986) Essa polimerização pode ser efetuada de forma contínua, em reatores verticais de cuja base é retirado o polímero, que é mais denso do que a água, ou de forma descontínua, em reatores horizontais que possuem um movimento rotativo lento.

Após o término da polimerização, há a secagem em torres do polímero, que finalmente é retirado da base das torres sob forma de pó fino.

O inconveniente do procedimento em emulsão é a contaminação do produto, em particular pelo emulsificante, que chega à ordem de 2,5 a 3% da resina. Os emulsificantes melhoram a lubrificação quando da passagem pelos equipamentos de transformação, mas prejudicam a transparência e as propriedades de isolamento elétrica da resina. Após o procedimento de secagem, o diâmetro dos grãos pode variar de 15/20 a 250 µm, variação bem mais significativa que nos demais processos de polimerização utilizados para produção de resinas de perfis rígidos.(Bost, 1980)

A polimerização em suspensão é aquela na qual o monômero, no caso o cloreto de vinila, é disperso em gotículas de água ou outro inerte conveniente. Em lugar de um agente emulsificador é utilizada uma vigorosa agitação do monômero líquido, sob pressão, envolto em água, em presença de um colóide protetor.

A polimerização em suspensão é o procedimento mais empregado no mundo todo: o cloreto de vinila, muito pouco solúvel em água, se reparte em finas gotículas. A presença de um colóide protetor (álcool polivinílico, copolímeros, acetato de vinila-anidrido maleico, etc.) evita o reagrupamento das gotículas entre elas e a colagem das partículas do polímero formado a partir dessas gotículas.

A reação é muito exotérmica, mas o calor desprendido é absorvido pela água. Pelo controle da temperatura da reação, podem-se obter partículas de polímero de tamanhos diferentes, em forma de esferas (polimerização em pérolas) ou em forma de pó fino. No segundo caso, o polímero é separado da água por simples filtração, depois é lavado e seco.

O PVC obtido por esse processo é mais puro que o obtido pelo processo de emulsão. O teor de cinzas, medida de pureza da resina, é de 0,1% (contra 1% obtido pelo processo de emulsão e 0,01% obtido pelo processo de polimerização em massa). O diâmetro dos grãos é da ordem de 150  $\mu\text{m}$ .

A polimerização em solução é um procedimento utilizado apenas para copolímeros contendo acetato de vinila em proporção de 10 a 25%. Os monômeros misturados são dissolvidos em um solvente tipo n-butano ou ciclohexano, formando uma solução a 20% contendo 0,5% de um peróxido orgânico como iniciador. A polimerização é realizada em uma autoclave provida de agitação a 40°C. Quando o polímero se precipita, o conteúdo da autoclave é circulado através de um filtro-prensa e o filtrado é retornado à autoclave adicionando-se mais monômeros e iniciador, para manutenção do processo.

A polimerização em massa consiste em colocar o cloreto de vinila e um iniciador em um pequeno reator provido de um agitador de alta velocidade, onde a polimerização é realizada a 50-60°C até cerca de 10% de conversão, o que acontece após aproximadamente 3 horas. A seguir, todo o material é transferido para uma autoclave grande, adiciona-se mais cloreto de vinila e a reação prossegue até 90% de conversão, obtendo-se um polímero na forma de pó seco. O cloreto de vinila residual é removido sob vácuo e o polímero resultante é peneirado. O tamanho dos grãos obtidos é bastante regular, em torno de 150  $\mu\text{m}$ .

As polimerizações em solução e em massa não são utilizadas, no Brasil, para a aplicação de PVC em janelas. A polimerização em solução resulta em resinas de massa molecular muito baixa, inviabilizando sua utilização para perfis de janelas e a polimerização em massa, apesar de resultar em polímeros muito puros e de tamanho regular, não foi implantada comercialmente ainda.

#### **2.1.4 Propriedades do PVC**

O PVC é um polímero termoplástico, ou seja, é um polímero que pode ser repetidamente amolecido por aquecimento e endurecido por resfriamento, dentro de uma faixa de temperatura característica do plástico.

Os produtos industriais de PVC apresentam temperatura de transição vítrea ( $T_v$  - temperatura na qual ocorre a mudança reversível de um polímero amorfo, ou de sua região amorfa, do estado plástico para um estado rígido, relativamente quebradiço) entre 80 e 85°C. A sua estrutura, predominantemente amorfa (com cerca de 5% de cristalitos pequenos e imperfeitos) é esféricamente mista, com configuração predominantemente atática (os átomos de cloro estão aleatoriamente distribuídos em relação ao plano definido pela cadeia polimérica), mas possuindo pequenos segmentos

sindiotáticos, onde os átomos de cloro estão em lados alternados do plano definido pela cadeia polimérica.

Além das moléculas com estrutura regular, moléculas com vários defeitos estruturais têm sido identificadas em amostras do polímero. Como consequência dessas imperfeições da cadeia polimérica, nas quais se pode iniciar um processo degradativo, o PVC apresenta baixa estabilidade térmica quando comparado com materiais de massa molecular e estrutura análoga.

O PVC puro é bastante suscetível à ação do calor e da luz; a degradação envolve a perda de ácido clorídrico (HCl) – deidrocloração, com formação de duplas cadeias conjugadas ao longo da cadeia polimérica. Entretanto, o PVC nunca é utilizado puro; durante a sua produção são incorporados estabilizadores e absorvedores de radiação ultravioleta que aumentam muito a sua durabilidade.

O PVC é comercializado em partículas de diversos tamanhos, dependendo do método de polimerização que foi utilizado. A massa molecular das resinas de PVC disponíveis no mercado varia de 50.000 a 120.000. Na prática essa propriedade é determinada pelo número "K", conforme será explicado em 2.2.1.1.

A Tabela 2.1, a seguir, mostra algumas propriedades do PVC em comparação com as de outros materiais utilizados em janelas.

**Tabela 2.1: Comparação entre o PVC rígido e outros materiais utilizados em janelas (Magnus,1992)**

<b>Materiais de perfis de janelas</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	<b>Coefficiente de dilatação térmica (<math>\text{mm}^\circ\text{C} \cdot 10^{-6} / \text{mm}</math>)</b>	<b>Condutividade térmica (<math>\text{Kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}</math>)</b>
<b>aço</b>	210.000	12,5	50
<b>alumínio</b>	70.000	24	175
<b>madeira</b>	10.000	6-7	0,12
<b>PVC</b>	2.250 a 3.400	60-80	0,14



## 2.2 Composto de PVC rígido

A resina de PVC se apresenta sob a forma de um pó branco, inodoro; nessa situação a resina não apresenta nenhum interesse, devendo necessariamente passar por um processo denominado "gelificação" ou "processamento".

O processamento é a transformação da resina, sob a ação de calor e pressão, em uma massa homogênea translúcida. Essa massa quente poderá ser transformada em produtos. Como o PVC é um material rígido, incolor, com baixa estabilidade térmica e com tendência a aderir às superfícies metálicas quando aquecido, para transformá-lo em uma massa serão necessárias algumas adições no processamento. O material resultante da união da resina com os aditivos é denominado composto de PVC rígido.

O sucesso da gelificação ou processamento depende, além das características de equipamento e mão de obra, da qualidade da resina e dos aditivos utilizados na formulação do composto. (Andreopoulos et alii, 1994)

### 2.2.1 *Materiais componentes*

A formulação do composto é determinada em função do equipamento utilizado no processamento, da forma em que o composto será utilizado (em grãos ou pó) e das características especificadas do produto final. Os ingredientes básicos para o composto, qualquer que seja sua aplicação, são os mesmos: polímero, estabilizador, lubrificantes (ínternos e externos), cargas e pigmentos. Eventualmente, em casos onde são necessárias propriedades específicas no produto acabado ou no processamento, a formulação inclui modificadores de impacto, absorvedores de ultravioleta ou auxiliares de processamento.

#### 2.2.1.1 **Resina ou polímero - PVC**

Conforme foi visto em 2.1.4, o PVC em pó se caracteriza essencialmente pelo sua massa molecular, correspondente ao grau de polimerização. Na prática, a massa molecular da resina é medida pelo valor "K". Tal valor, característica mais importante da resina de PVC, é obtido de medidas de viscosidade relativa de soluções diluídas de PVC através da seguinte fórmula:

$$\log \eta_{rel} = ((75K^2 \times 10^{-6}) / (1 + 1,5 K.C \times 10^{-3})) + K \times 10^{-3} C$$

onde:

- $\eta_{rel}$  = viscosidade relativa  $\eta/\eta_0$
- $\eta$  = viscosidade da solução polimérica
- $\eta_0$  = viscosidade do solvente puro
- K = valor K
- C = concentração em g/100 ml

Numa série de polímeros de PVC, o valor K determina o tipo de processamento que deve ser usado, as características da formulação, a temperatura de processamento e os limites de propriedades mecânicas possíveis.

Como o valor "K" pode ser determinado em vários solventes, tornou-se usual a caracterização do PVC pelo índice de viscosidade adotado pela norma ISO R1628 - part 2 (1988). Essa medida é determinada em uma solução de 0,5g de PVC em 100ml de ciclohexanona, através da seguinte relação:

$$\text{índice de viscosidade} = (t/t_0 - 1) / C$$

onde: t = tempo de escoamento da solução de PVC  
 $t_0$  = tempo de escoamento do solvente  
 C = concentração da solução em g/ml

A massa molecular média ( $\text{g/m}^3$ ) pode ser determinada por métodos recomendados na norma ASTM D3536 (1991), como no presente trabalho. A massa molecular foi determinada a partir da camada mais superficial dos corpos de prova das formulações em estudo, para diferentes idades do envelhecimento natural e acelerado, no Laboratório de Plásticos e Borrachas do IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, utilizando-se a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel. Os detalhes do experimento serão discutidos no capítulo 3. Determinou-se:

$M_w$  : média ponderada das massas moleculares, dada pela expressão: (Mano, 1986)

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}$$

$M_n$  : média numérica das massas moleculares, dada pela expressão:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

em que:  $M_i$  = massa molecular de moléculas de classe  $i$

$n_i$  = número de moléculas de classe  $i$

IP : índice de polidispersão, corresponde à relação  $M_w/M_n$ .

As maiores diferenças entre os polímeros comerciais estão nas características das partículas, isto é, na forma, no tamanho, na distribuição granulométrica e na porosidade, as quais afetam muito o comportamento do polímero no processamento.

Quando o composto final é fornecido na forma de grânulos, ele já sofreu uma transformação intermediária, que consiste na passagem dos componentes misturados, em forma de pó, por uma extrusora que conforma o composto em grãos - é o processo de granulação. (Instituto Italiano de i Plastici, 1980) Nesses compostos granulares o tamanho e a forma da resina só tem importância no processo de granulação, pois a determinação da quantidade de resina que deve ser colocada na mistura é feita em função da densidade desejada para o composto, que por sua vez dependerá desses parâmetros.

Já no caso do composto em pó a escolha da resina é muito mais importante. Por exemplo, resinas obtidas pelo processo de emulsão não devem ser utilizadas para compostos em pó por serem muito leves e possuírem partículas de tamanho muito pequeno.

Os fatores de degradação da resina são: (Deanin, 1966)

- calor durante o processamento;
- oxigênio atmosférico durante o processamento;
- oxigênio atmosférico durante o uso;
- radiação ultravioleta durante a exposição.

Estes fatores determinarão a escolha dos aditivos para cada aplicação, conforme será visto a seguir.

### 2.2.1.2 Estabilizadores térmicos

Como a resina polimérica é instável nas temperaturas elevadas que ocorrem durante o processamento do PVC, estabilizadores térmicos são adicionados para evitar o desprendimento de ácido clorídrico e para evitar a descoloração. Apesar disso a decomposição durante o processamento do PVC se efetua com ou sem a presença de estabilizadores, embora a escolha acertada dos mesmos modere a intensidade da degradação. A função mais importante do sistema de estabilização consiste em limitar a

decomposição de modo a se obter um produto acabado incolor e sem prejuízo das propriedades físicas ou da vida útil.(Dow, 1988)

Portanto, na escolha dos estabilizadores devem ser considerados os seguintes fatores:

- a) tipo de polímero utilizado (no caso, o PVC);
- b) natureza dos outros ingredientes presentes;
- c) custo do estabilizador em função do tempo de vida previsto para o composto;
- d) transparência necessária para o composto;
- e) toxidez do estabilizador;
- f) efeito na lubrificação e demais características do processamento.

O estabilizador ideal é aquele que, respondendo às condições a) a f) específicas para cada aplicação, absorve o ácido clorídrico sem qualquer efeito na cor, durabilidade, odor, resistência à água e neutralidade do composto, além de ser um antioxidante e um filtro da radiação ultravioleta.

O estabilizador necessita ser um antioxidante pois está provado que a deidrocloração aumenta com o processo oxidativo e as estruturas responsáveis pelo decréscimo da estabilidade do PVC se formam necessariamente com a participação dos átomos de oxigênio. (Minsker, 1983)

Os materiais que são utilizados como estabilizadores térmicos possuem a capacidade de reagir quimicamente com o ácido clorídrico, evitando o efeito autocatalítico deste ácido no processo de decomposição.

Os estabilizadores são consumidos durante todo o tempo no qual os ingredientes da formulação são transformados em um produto fundido, sendo empregados em excesso para que o processamento possa ser concluído com segurança.

Os estabilizadores mais comuns são sais metálicos de chumbo, bário, cádmio e estanho ou misturas desses sais.

**a) Estabilizadores à base de chumbo (Pb)**

Os estabilizadores à base de chumbo foram os primeiros utilizados. Suas vantagens em relação aos demais estabilizadores são a processabilidade fácil, o baixo preço e uma alta estabilidade térmica no processamento. As desvantagens são uma nítida tendência a degradar após um tempo relativamente curto de exposição às intempéries, o conseqüente leve encardimento das superfícies do perfil, a opacidade causada e o embranquecimento dos produtos coloridos em geral.

Em função disso, na Inglaterra, por exemplo, seu uso é limitado a perfis brancos. (Mitchell, 1982)

**b) Estabilizadores de complexos bário/cádmio (Ba/Cd)**

Estes sistemas têm sido testados ao longo dos anos e são muito utilizados em locais com alta incidência de agentes de degradação do PVC. Em tais locais, verifica-se que esses estabilizadores tem melhor comportamento frente às intempéries que os demais e apresentam pouco descolorimento, pois há uma ação sinérgica dos dois sais. Porém, em misturas com mais de 2% de sal de cádmio há risco de ocorrer exsudação e, em produtos coloridos, após 6 a 8 anos podem aparecer as primeiras mudanças de cor para cinza ou branco. (Newmann, 1988)

Uma das maiores desvantagens desse sistema é a tendência de incrustação (plate-out) nos equipamentos de processamento. Este problema pode ser minimizado com o uso dos estabilizadores na forma líquida.

Com o sistema Ba/Cd normalmente são utilizados um estabilizador secundário à base de óleo de soja, que melhora a estabilidade à radiação e ao calor, e um fosfito orgânico, que melhora a resistência ao intemperismo e facilita o processamento. (Mitchell, 1982)

**c) Estabilização com bário/cádmio e chumbo (Ba/Cd/Pb)**

Ela reúne vantagens de cada sistema de estabilização individual: processabilidade fácil, alta estabilidade térmica, boa resistência às intempéries para produtos brancos ou claros, nenhum componente líquido, preço menor que o da estabilização somente com Ba/Cd.

As desvantagens são: o teor de Cd, a limitação a tons claros e a tendência a degradar devida à porção de Pb.

**d) Estabilização à base de estanho (Sn)**

Há dois tipos desses estabilizadores: um à base de mercaptetos de estanho e outro à base de carboxilatos de estanho.

Os produtos à base de mercaptetos de estanho se caracterizam por uma alta estabilidade térmica e fácil processabilidade. As desvantagens de sua utilização são o odor desagradável apresentado durante o processamento, o fato desse estabilizador necessitar de adições muito elevadas de pigmentos - da ordem de 15% - e uma escolha limitada de tonalidades de cor. A adição elevada de pigmentos encarece o sistema e aumenta o desgaste dos misturadores e da extrusora.

Os estabilizadores à base de carboxilatos de estanho apresentam uma estabilidade térmica elevada, absorção de água muito baixa e uma excepcional resistência às intempéries em praticamente todas as cores. Suas principais desvantagens são: o odor desagradável que surge durante o processamento e a aderência às partes metálicas da extrusora, que obriga à interrupção da extrusão para limpeza geral da máquina a cada 10 ou 12 horas de trabalho.

### **2.2.1.3 Lubrificantes**

No PVC rígido, os lubrificantes facilitam o processamento e influenciam as propriedades do produto acabado. Existem dois tipos de lubrificantes: os internos, que melhoram o deslizamento das cadeias poliméricas umas em relação às outras, e os externos, que ajudam o escoamento do PVC fundido através do equipamento de processamento e impedem a aderência do PVC às superfícies metálicas.

Os lubrificantes externos devem ser materiais que apresentem compatibilidade limitada com o polímero, exsudando durante o processamento, formando um filme entre o composto e as superfícies metálicas. No caso particular do PVC rígido, normalmente extrudado a cerca de 165°C, devem-se utilizar lubrificantes que fundem na faixa de 100 a 120°C, pois estes dão um filme com a viscosidade adequada para a temperatura de processamento.

Como lubrificantes externos geralmente são utilizadas graxas sintéticas, ésteres graxos, éteres, álcoois, polietilenos de baixa massa molecular e estearato de chumbo.

Os lubrificantes internos incluem ácidos graxos de cadeia longa, estearato de cálcio, ácidos graxos alquilados e alquil-aminas de cadeias longas.

Os lubrificantes são aditivos muito importantes numa formulação de PVC rígido, pois um composto altamente estabilizado não extrudará sem uma lubrificação apropriada.

### **2.2.1.4 Cargas**

As cargas são utilizadas para diminuir o custo do componente fabricado com PVC e também para melhorar as propriedades físicas do material. Geralmente são utilizados o carbonato de cálcio na forma de calcitas ou dolomitas, argilas, dióxido de titânio, metassilicato de cálcio e sulfato de bário.

O uso de carbonato de cálcio precipitado, utilizado no experimento, favorece o processamento do PVC rígido e aumenta sua resistência ao impacto. O dióxido de titânio é usado quando se deseja opacidade e alvura; esta carga (pode ser usada como pigmento para formulações brancas) também aumenta a resistência ao ultravioleta dos produtos de PVC.

### **2.2.1.5 Pigmentos**

Os pigmentos utilizados no PVC rígido devem ser resistentes às altas temperaturas de processamento, à radiação solar, e também compatíveis com os demais ingredientes do composto. Devem ainda permanecer intactos com as condições de exposição, não alterar as demais propriedades físico-mecânicas do produto e, se possível, melhorar a resistência do PVC à radiação ultravioleta. (DeCoste, 1962)

Na prática é difícil encontrarem-se pigmentos que não descorem ao longo do tempo em aplicações externas; a faixa de cores é limitada ao branco, ao bege (obtido a partir de pigmentos amarelos), ao marrom e ao cinza, cores que podem ser obtidas pela mistura do dióxido de titânio e negro de fumo.

Há dois tipos básicos de pigmento: os orgânicos e os inorgânicos. Os inorgânicos são, em geral, de fácil dispersão e bom recobrimento. Os orgânicos, pelo fato de apresentarem uma alta superfície específica, exigem o uso de uma quantidade maior de lubrificante que os inorgânicos; tal fato obriga a um ajuste de formulação.

Existe uma demanda para perfis coloridos que é atendida normalmente por uma faixa limitada de cores, em geral aquelas que já foram descritas. Isso decorre do fato de compostos de PVC coloridos introduzirem uma série de variáveis que são difíceis de controlar. Essas variáveis incluem estabilidade de cor durante o processamento, efeitos adversos na soldagem dos cantos e redução da estabilidade ao intemperismo. Além disso, cores escuras absorvem mais radiação solar, resultando em maiores temperaturas, o que aumenta a movimentação e ações deletérias ao desempenho ao longo do tempo.

Por essa razão, algumas vezes as cores são introduzidas por co-extrusão de uma camada de poli(metil metacrilato) - PMMA ou por um laminado aplicado na superfície interna do perfil de PVC.

O presente trabalho estudará a influência do teor de dióxido de titânio, usado como pigmento para a produção de perfis brancos. A escolha desse pigmento foi efetuada a partir do conhecimento prévio de que ele contribui para o aumento da vida útil dos compostos de PVC rígido. Quando o PVC rígido é pigmentado com  $\text{TiO}_2$  a penetração da luz é limitada a 200-300  $\mu\text{m}$ . O dióxido de titânio geralmente inibe a foto-oxidação do PVC através de quatro efeitos: (Lee et alii, 1995; Lemaire, 1996; Rabinovitch, 1993)

- funciona como um filtro interno na matriz de PVC, absorvendo quase que totalmente a luz incidente com comprimentos de onda menores que 380 nm;
- como a reação do  $\text{TiO}_2$  com  $\text{O}_2$  e água, sob radiação solar, é uma fonte de OH, e este íon não é muito reativo com as cadeias de macromoléculas, não ocorrem ações deletérias;
- possui um efeito de filtro interno também nas zonas não pigmentadas das moléculas, diminuindo a descoloração;
- tem um efeito fotocatalítico, com o conseqüente embranquecimento através da oxidação de segmentos da cadeia.

#### **2.2.1.6 Modificadores de impacto e auxiliares de processamento**

O PVC rígido apresenta alta viscosidade no estado fundido, o que dificulta o processamento e pode resultar em produtos muito quebradiços para determinadas aplicações. Para superar esses problemas são utilizados alguns aditivos poliméricos chamados de modificadores de impacto.

O primeiro modificador de impacto utilizado em compostos de PVC para janelas foi o CPE (polietileno clorado). Com o tempo, introduziram-se o EVA (etileno vinilacetato) e alguns poliacrilatos.

Vários desses materiais podem ser considerados como auxiliares de processamento, pois promovem um fluxo mais uniforme do PVC no estado fundido e, portanto, propiciam um produto com melhor acabamento superficial.

O PVC dito modificado é aquele que, quando da polimerização, sofre a adição de modificadores de impacto como o EVA ou o CPE. Independentemente do PVC ser modificado ou não, também na mistura para a formação do composto (depois da polimerização, portanto) poderão ser acrescentados aditivos modificadores de impacto, conjuntamente com os demais aditivos.

#### **2.2.1.7 Absorvedores de ultravioleta**

São aditivos utilizados para aumentar a resistência à radiação ultravioleta dos produtos de PVC. Quando o perfil é branco ou cinza, os pigmentos utilizados à base de dióxido de titânio e negro de fumo já funcionam como absorvedores de ultravioleta; no caso de outras cores, o próprio  $\text{TiO}_2$  pode ser utilizado com esta função.

### **2.2.2 Formulação**

A formulação mais adequada para obtenção de um bom perfil para janelas deve considerar os seguintes fatores:

#### **- tipo de extrusora empregada**

Uma extrusora com modesto grau de gelificação precisa de uma formulação cujos aditivos antecipem a gelificação, assim como uma maior quantidade de lubrificante interno e um auxiliador de processamento.

Já quando a extrusora possui excesso de gelificação, deve-se alterar a reologia do material com lubrificante externo e reduzir todos os aditivos que possam facilitar o processamento.

**- extrusão do produto em pó(dry blend) ou do produto em grânulo**

A extrusão direta do pó requer a máxima facilidade de processamento, para se obterem melhores características. Portanto a formulação normalmente contém o mínimo de lubrificante externo.

As características da resina e dos aditivos também dependerão da forma final do composto (pó ou grânulo), conforme foi abordado em 2.2.1.

**- características climáticas do local onde o perfil será usado**

Conforme abordado na discussão de cada aditivo, as condições de exposição (radiação solar, temperatura) do local de instalação do perfil deverão indicar a escolha correta dos tipos de aditivos da formulação (cargas, pigmentos, estabilizadores, lubrificantes, etc.) bem como da quantidade de cada um na formulação.

**- tipos de ferramentas necessárias (fieiras, calibradores, roscas,etc)**

O conhecimento das ferramentas influi na formulação na medida em que certas propriedades do perfil são alteradas em função delas. Por exemplo, comprovou-se que a retração dimensional dos perfis está diretamente relacionada com o tipo de fieiras e calibradores do equipamento de extrusão.(Bonetti, 1989)

### **2.2.3 Preparação da Mistura**

Para que o PVC possa ser transformado satisfatoriamente, é necessário que todos os aditivos estejam completamente dispersos na resina, de modo a obter-se um material homogêneo. A mistura pode ser um pó ou um produto granular no qual os ingredientes foram misturados a quente e posteriormente convertidos em grãos ou "pellets" por um processo de extrusão.

No caso do PVC em pó, os aditivos são misturados pelo transformador (fabricante de perfis). Esse método permite o controle da qualidade dos materiais empregados mas é mais suscetível a erros nos equipamentos de dosagem.

Inicialmente todas as matérias primas são guardadas em silos de armazenamento ou recipientes menores, dependendo do volume de produção da empresa. Cada aditivo é pesado em balanças apropriadas e transportado para o misturador.

O misturador é um tanque que possui uma hélice que gira a 1200/1400 rpm. Os ingredientes são misturados a uma temperatura de cerca de 120°C; a temperatura exata depende de cada formulação. Durante a mistura alguns componentes fundem-se. A fase posterior, de resfriamento (abaixo de 40°C), deve ser efetuada o mais bruscamente possível para manter constante a densidade aparente do material. Após o resfriamento a mistura é homogeneizada em um silo intermediário, com instalações para homogeneização estática ou dinâmica, por aproximadamente 5 a 8 horas, após o que a mistura está pronta para a extrusão.

O comportamento da resina no misturador é fortemente afetado pelo processo pelo qual foi fabricada. Resinas produzidas por suspensão normalmente geram mais atrito e os aditivos não penetram facilmente nas partículas, pois estas possuem uma camada protetora muito dura. Consequentemente temperaturas mais altas são necessárias para uma boa incorporação. Outros tipos de resina não possuem tal camada e dessa forma incorporam os aditivos mais rapidamente a temperaturas mais baixas.

Auxiliadores de processo e modificadores de impacto normalmente têm ponto de amolecimento mais baixo do que a resina de PVC, o que resulta em um aumento no atrito durante o processamento, favorecendo a dispersão dos ingredientes.

Alguns lubrificantes (certos tipos de cera, por exemplo) podem aglomerar rapidamente no início do processo, aumentando o atrito e facilitando a mistura. Outros, como os estearatos, reduzem o atrito e retardam a preparação do composto. É fundamental conhecer as características de todos os lubrificantes da formulação para se assegurar que a temperatura de fusão dos mesmos tenha sido atingida, permitindo uma boa incorporação.

Resumindo, o processo de mistura é dividido nas seguintes etapas:

- i. simples mistura dos ingredientes (resinas, estabilizadores, etc.);
- ii. absorção dos componentes líquidos pela camada superficial da resina;
- iii. completa plastificação das partículas da resina;
- iv. coesão entre as partículas plastificadas da resina;
- v. perda de identidade das partículas individuais;
- vi. interação química do polímero com alguns ingredientes (estabilizadores);
- vii. degradação inevitável do polímero pela ação do calor e das forças de cisalhamento.

Se ocorrer algum erro durante a mistura podem acontecer as seguintes conseqüências:

- a cor do composto não corresponder à desejada;
- a capacidade de escoamento ser ruim;
- a formação de aglomerados prejudicar a passagem do material pela rosca de extrusão ou piorar a qualidade da superfície;
- a plastificação ser totalmente alterada.

Para obtenção do composto em grânulos, após sofrer a mistura pelo processo anteriormente descrito, o composto em pó passa por uma transformação em extrusora, a temperaturas da ordem de 160°C, denominada granulação. A granulação normalmente é efetuada pelo fornecedor da resina; o composto resultante é vendido ao transformador. Para o transformador, adquirir o composto granulado é garantir a eficiência e constância da dosagem e da mistura, mas não lhe permite identificar a origem dos diferentes constituintes nem a qualidade dos mesmos. Há o risco do fornecedor do composto fornecê-lo com qualidade variável ao longo do tempo; assim sendo, as características desejadas do composto devem ser estipuladas via contrato e deverão ser efetuados os devidos controles pelo transformador, quando do recebimento do composto na fábrica. O composto pronto, fornecido em forma de grânulos, é mais caro, mais fácil de manusear e sua extrusão é mais rápida do que a do composto em pó; porém, como o grânulo já sofreu uma transformação, por ocasião do novo processamento o composto granular não apresenta a mesma estabilidade térmica que aquele que não passou por nenhum processo térmico e isso pode implicar uma menor resistência às intempéries. A utilização do composto em pó tem a vantagem adicional de necessitar de quantidades menores de estabilizadores, por ter maior estabilidade térmica que o granular.

### **2.3 Fabricação de Perfis de PVC rígido**

Após a preparação do composto, ele é extrudado. A extrusão tem como objetivo transformar a matéria plástica em perfis contínuos. O equipamento necessário para essa transformação é denominado "extrusora" e a transformação, "extrusão".

O processamento do PVC rígido é crítico, pois ele só se torna processável em uma faixa de temperatura na qual a degradação já é significativa. A formulação do polímero deve ser tal que tenha baixa viscosidade no estado fundido, o que é conseguido incorporando-



se ao composto lubrificantes internos e auxiliares de processamento, conforme já foi discutido.

Os princípios gerais para o processamento do PVC rígido aplicam-se para a extrusão dos perfis de janela, porém alguns fatores específicos deverão ser considerados, quais sejam:

- a complexidade do projeto e as dimensões dos perfis de janela impõem cuidados especiais no projeto da extrusora e do ferramental;
- a aparência do perfil e as exigências quanto ao seu desempenho e durabilidade impõem requisitos severos para a calibração e para a variação dimensional.

A temperatura a que o composto fica sujeito na linha de extrusão interfere enormemente nas propriedades do perfil. Essa temperatura depende, por sua vez:

- da formulação utilizada;
- do tipo de PVC (“valor K”);
- da capacidade de gelificação da extrusora.

Temperaturas pouco elevadas não permitem processamento completo, principalmente usando PVC modificado, podendo ocorrer uma diminuição da resistência mecânica dos perfis. Por outro lado, temperaturas muito elevadas deterioram o material, superaquecendo-o e provocando a dificuldade na saída dos gases (degasagem). Além disso, o aumento excessivo de temperatura na extrusora aumenta a retração dimensional.

A discussão de cada um dos componentes de uma linha de extrusão e os problemas mais comuns encontrados no processo encontram-se detalhados em diversos trabalhos (e.g. Fernandes, 1991).

## **2.4 Avaliação da durabilidade dos perfis de PVC rígido para janelas**

### ***2.4.1 Considerações básicas***

A aceitação dos produtos de PVC nas fachadas dependerá da sua capacidade de resistir à deterioração de suas propriedades físicas, mecânicas e estéticas durante longos períodos de exposição (BRE, 1995). O efeito do intemperismo nesses produtos depende de diversos fatores, incluindo radiação ultravioleta, calor, umidade, oxigênio atmosférico, compatibilidade dos ingredientes do composto, condições do processamento do material, tensões internas e induzidas pelo uso.

Enquanto os **mecanismos** de degradação são bem conhecidos do meio técnico e comuns para todos os compostos de PVC, a **velocidade** da degradação é afetada pela formulação do composto (estabilizadores, pigmentos, etc.), processamento dos perfis e peculiaridades do local de exposição do produto acabado. Por exemplo, alguns estabilizadores, como já discutido anteriormente, agem também como antioxidantes, alterando a taxa do processo de oxidação. Nos compostos de PVC coloridos os pigmentos degradam-se eles próprios com a radiação solar, interferindo na durabilidade do produto final.

O local de exposição tem um grande efeito sobre o processo de degradação do PVC. Climas secos, onde há uma alta radiação solar e calor, levam a altas velocidades de desidratação e a muito mais amarelecimento do que climas mais amenos; já climas quentes e úmidos levam a maiores velocidades de oxidação do que os primeiros.

Para melhorar o comportamento do produto e estudar sistematicamente a influência do intemperismo nas propriedades de engenharia, várias propriedades físicas e químicas

têm sido medidas e os procedimentos para avaliação da durabilidade têm sido sistematizados na forma de normas (BS 7543, 1992, ASTM E632(1988)).

As cinco fases do procedimento para previsão da vida útil de produtos, apresentado no capítulo 1, podem inspirar a organização das informações necessárias para a elaboração do experimento:

- Definição do problema
- Preparação
- Pré-ensaio
- Experimentação
- Interpretação e discussão dos resultados

As três primeiras fases serão apresentadas neste capítulo, de forma a elucidar o problema. A experimentação é objeto do capítulo 3 e a interpretação, análise e discussão dos resultados são apresentados no capítulo 4.

#### **2.4.2 Definição do problema**

Esta fase consiste em:

- a) definir, a partir das necessidades do usuário e do contexto do edifício, quais os requisitos e critérios de desempenho a serem atingidos pelo componente, que no caso é o perfil de PVC rígido para janelas, de cor branca. As janelas são, entre os produtos de uso externo de PVC rígido, aqueles cujas exigências são mais rigorosas, englobando as dos demais componentes como o “siding”;
- b) caracterizar o material através da determinação de suas propriedades.

##### **2.4.2.1 Requisitos e critérios de desempenho para perfis de PVC rígido, de cor branca**

A cor é fator primordial para a durabilidade de perfis de PVC para janelas, conforme explicado em 2.2.1.5. Nos EUA existem normas de associações de fabricantes que prevêem outras cores que não exclusivamente o branco. Em diversos outros países, porém, os requisitos e critérios de desempenho foram estabelecidos, sob a forma de normas técnicas, apenas para perfis de PVC rígido da cor branca. No estabelecimento do presente trabalho, os pigmentos coloridos eram uma inovação muito pouco testada em condições climáticas como as brasileiras, o que limitou este experimento a perfis brancos.

Na Europa, os países membros da UEAtc – Union Européenne pour L’Agrément Technique dans la Construction (Áustria, França, Inglaterra, Espanha, Portugal, Itália, Irlanda, Países Baixos, Dinamarca, Bélgica, Alemanha, Suécia, Noruega e Finlândia) respeitam as especificações transcritas na Tabela 2.2. Na normalização desses países há uma distinção de dois tipos de compostos produzidos:

- tipo A: PVC não modificado;
- tipo B: PVC modificado; trata-se do PVC que, quando da polimerização, sofre a adição de modificadores de impacto como o EVA (etileno vinilacetato) ou o CPE (polietileno clorado).

Tanto ao PVC tipo A quanto ao tipo B são adicionados modificadores de impacto *na mistura para a formação do composto*. Nos Estados Unidos não há essa distinção do tipo de PVC; o composto é caracterizado pelas suas propriedades e pelo seu desempenho, procedimento também adotado no Brasil. No Brasil, a utilização de PVC modificado é incipiente; mesmo na Europa e nos EUA utilizam-se mais os compostos de PVC rígido não modificado.

Ainda não há normas brasileiras específicas para perfis de PVC; no entanto, os fabricantes estão organizados em um Programa da Qualidade de Janelas de PVC, no âmbito do qual foi desenvolvida uma série de textos normativos que serão encaminhados ao COBRACON – Comitê Brasileiro de Construção Civil, da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, para servir como textos-base para a normalização nacional.

Tanto na normalização internacional quanto na do Programa supra citado há exigências relativas:

- ao composto que será utilizado nos perfis;
- ao controle de fabricação;
- ao desempenho dos perfis; e, finalmente,
- ao desempenho e controle de fabricação das janelas construídas a partir dos perfis de PVC.

Neste trabalho, a ênfase será dada aos requisitos que interfiram na durabilidade dos perfis; os demais poderão ser consultados em outros trabalhos (Fernandes, 1991; CEDIPAC, 1993, 1999). Os requisitos relativos à durabilidade incluem, em qualquer norma, a cor branca, a resistência ao impacto e alterações na aparência para diferentes condições de exposição. Os critérios comparam os resultados dos ensaios entre os perfis que já sofreram a ação do intemperismo (natural ou acelerado) e os que ainda não foram expostos.

Resumem-se, a seguir, os métodos de ensaio para a determinação das propriedades exigidas dos perfis de PVC rígido para janelas.

#### **Impacto na tração**

Neste ensaio o corpo de prova de material plástico é rompido por tração, por efeito de um impacto no suporte ao qual ele é preso. O corpo de prova, com forma padronizada, retirado dos perfis de janela, é submetido ao impacto de um pêndulo calibrado; a energia de ruptura é representada pela energia cinética do pêndulo no impacto que provocar a ruptura do material.

A determinação é efetuada em 10 (dez) corpos de prova para cada temperatura, considerando-se como energia de ruptura a média das determinações realizadas nas temperaturas de 23°C e 0°C (o ensaio a 0°C pode ser executado em câmara fria ou com uma amostra que foi resfriada a esta temperatura e rompida em até 10 segundos após ter sido retirada do ambiente a 0°C).

#### **Resistência ao impacto**

Neste ensaio é determinado o comportamento do material plástico quando submetido ao impacto. O corpo de prova com forma padronizada, retirado dos perfis de janela, é submetido ao impacto por meio de um pêndulo calibrado; a energia de ruptura é representada pela energia cinética do pêndulo no impacto que provocar a ruptura do material.

A determinação é efetuada em 10 (dez) corpos de prova para cada temperatura, considerando-se como energia de ruptura a média das determinações realizadas.

#### **Módulo de Elasticidade**

A determinação do módulo de elasticidade é efetuada através de um ensaio de tração, compressão ou de flexão, em uma máquina universal de ensaios. A tangente inicial da curva carga x deslocamento do ensaio permite calcular o valor do módulo de elasticidade.

#### **Cor**

O ensaio para verificação da cor é efetuado em aparelhos denominados espectrofotômetros ou colorímetros. Materiais opacos ou quase opacos são medidos por métodos de refletância para se obter uma representação numérica da cor do corpo de prova. Tais aparelhos decodificam a cor em três coordenadas (a, b e L), utilizando um padrão de iluminação.

A variação da cor ao longo do eixo a —  $\Delta a$  — significa uma alteração no sentido verde-vermelho; no eixo b —  $\Delta b$  —, no sentido amarelo-azul; e no eixo L —  $\Delta L$  —, uma variação da luminosidade. O vetor resultante é o  $\Delta E$ , denominado variação total da cor. Todas as variações são tomadas a partir de um corpo de prova padrão, que no caso dos perfis é um perfil de PVC rígido original, ou seja, que não foi submetido ao intemperismo. As coordenadas de cor desse corpo de prova são medidas, definindo-se a cor padrão. Os demais corpos de prova, que foram submetidos ao envelhecimento natural ou acelerado, têm suas coordenadas de cor medidas em relação ao padrão: a leitura efetuada no aparelho já é  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta L$  e o vetor resultante,  $\Delta E$ . Os valores especificados pela ASTM e apresentados na Tabela 2.3 referem-se a perfis da cor branca, que são os estudados no presente trabalho.

Na normalização européia, a variação da cor após exposição natural ou artificial é verificada a olho nu, num ambiente iluminado. O requisito é que a cor final não seja inferior ao grau 3 da escala cinza da norma ISO 105/1 – parte 2 (1987).

**Tabela 2.2: Resumo dos requisitos e critérios de desempenho relacionados às propriedades mecânicas e à durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas, segundo as normas européias UEAtc**

<b>CARACTERÍSTICAS</b> Método de Ensaio	<b>PVC tipo A – não modificado</b>	<b>PVC tipo B – modificado</b>
<b>VALORES DE REFERÊNCIA</b>		
<b>Módulo de Elasticidade</b> (ISO 178 (1975), na flexão ou ISO R527(1980), na tração)	3000 MPa	2250 MPa
<b>Resistência ao impacto Charpy</b> (BS 2782 – Method 359 (1982) ≡ASTM D256, (1984)	12 KJ/m <sup>2</sup>	8 KJ/m <sup>2</sup>
<b>Impacto na tração<sup>(2)</sup></b> (ISO 8256 Method “A”, (1990))		
a 23°C	600 KJ/m <sup>2</sup>	700 KJ/m <sup>2</sup>
a 0°C	400 KJ/m <sup>2</sup>	500 KJ/m <sup>2</sup>
<b>DURABILIDADE<sup>(1)</sup></b>		
<b>Impacto na tração<sup>(2)</sup></b> (ISO 8256 Method “A”-(1990))		
Após cinco anos de exposição natural – UEAtc, 1990	Valor médio (10cps) $\geq$ 250KJ/m <sup>2</sup> Valor individual $\geq$ 120KJ/m <sup>2</sup>	
Após envelhecimento acelerado em lâmpada de xenônio, segundo a ISO 4892, parte 2 (1981) (8 GJ/m <sup>2</sup> de irradiação $\approx$ 2250 $\pm$ 500hs)	Mínimo de 75% do valor original ou valor médio (10cps) $\geq$ 400KJ/m <sup>2</sup> <sup>(3)</sup>	
<b>Observação visual</b> (em comparação com corpos de prova originais)	Sem bolhas, sem fissuras, sem nítidas alterações de cor	
<b>Estabilidade da cor</b> (em comparação com corpos de prova originais)	Nenhuma alteração poderá levar a uma cor inferior ao grau 3 da escala de cinzas da ISO 105/1(1987)	

- (1) Nos casos de modificação apenas na quantidade de estabilizador em formulações já testadas, permite-se que a avaliação seja efetuada a partir de dois anos de exposição natural ou a partir da exposição acelerada.
- (2) Outros critérios mecânicos para a apreciação do envelhecimento poderão ser considerados na avaliação da durabilidade.
- (3) A norma britânica – BS 7413 (1994) especifica que, para os perfis fabricados com o PVC não modificado, a resistência ao impacto Charpy após exposição acelerada deve ser maior ou igual a 70% da resistência ao impacto dos corpos de prova originais (valor médio de dez determinações). A variação total da cor –  $\Delta E$  deve ser menor 7,0, medida segundo método equivalente a ASTM D2244 (1989) ou cor final inferior ao grau 3 da escala de cinzas ISO 105/1 (1987). No caso da Inglaterra, esses são os únicos critérios para avaliação da durabilidade, não se exigindo ensaios de longa duração.

**Tabela 2.3: Resumo dos requisitos e critérios de desempenho relacionados às**

propriedades mecânicas e à durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas, segundo as normas americanas ASTM e AAMA

CARACTERÍSTICAS	Método de ensaio	Valor especificado (independe do tipo de PVC)
<b>VALORES DE REFERÊNCIA</b>		
<b>Módulo de Elasticidade</b> (ASTM D 4726 (1995))	ASTM D 638(1987), na tração)	> 2000 MPa
<b>Resistência ao impacto</b> (ASTM D 4726 (1995)) (AAMA 303 (1997))	ASTM D-4226 proc. B (1987)	4450 J/m 5340 J/m
<b>DURABILIDADE</b> (ASTM D 4726 (1995)) (AAMA 303 (1997))	ASTM D1435 (1994) (avaliação após seis meses e após um ano de exposição natural em clima quente e seco como Phoenix, AZ; um clima quente e úmido como Miami, FL e um clima temperado)	
<b>Resistência ao impacto</b>	ASTM D4226 proc. B(1998)	2670 J/m
<b>Observação visual</b>	Comparação com corpos de prova originais	Sem bolhas, sem fissuras, sem nítidas alterações de cor
<b>Variação de cor</b> Definição da cor branca: $L_H = 83$ a $100$ $A_H = -4$ a $0$ $b_H = -5,5$ a $+5,5$	ASTM D2244(1989)	$\Delta L = -4$ a $+2$ $\Delta a = -2$ a $+2$ $\Delta b = -2$ a $+8$

**Tabela 2.4: Resumo dos requisitos e critérios de desempenho relacionados às propriedades mecânicas e à durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas, segundo os textos-base do programa da qualidade de janelas de PVC rígido no Brasil**

CARACTERÍSTICAS	Método de ensaio	Valor especificado (independe do tipo de PVC)
<b>VALORES DE REFERÊNCIA</b>		
<b>Resistência ao impacto Charpy</b>	(BS 2782 – Method 359 (1982) ≡ ASTM D256, (1984)	RI ≥ <sup>(1)</sup> KJ/m <sup>2</sup>
<b>Impacto na tração</b>	CEDIPLAC PmCP 42(1993)	23°C – 650KJ/m <sup>2</sup> 0° - 450KJ/m <sup>2</sup>
<b>DURABILIDADE</b> <i>Critério eliminatório para avaliação da durabilidade</i>	Avaliação após exposição acelerada, ISO 4892 – parte 3(1981) ou ASTM G53(1991)	
<b>Resistência ao Impacto Charpy</b>	ASTM D 256(1984) ou BS2782 – Method 359(1982)	Queda máxima de <sup>(1)</sup> % em relação ao valor do perfil não exposto
<b>Observação visual</b>	Comparação com corpos de prova originais	Sem bolhas, sem fissuras, sem nítidas alterações de cor
<b>Variação de cor</b> Definição da cor branca: L <sub>H</sub> = 83 a 100 a <sub>H</sub> = -4 a 0 b <sub>H</sub> = -5,5 a +5,5	ASTM D 2244(1994)	(1)
<b>DURABILIDADE</b>	Avaliação após aprovação no critério eliminatório e cinco anos de exposição natural (ASTM D1435(1994)≡ CEDIPLAC PmCP45 (1993)	
<b>Impacto na tração</b> ou <b>Resistência ao Impacto</b>	CEDIPLAC PmCP 42 (1993) ou (BS 2782 – Method 359 (1982) ≡ ASTM D256, (1984)	Valor médio ≥ 250KJ/m <sup>2</sup> ; Valor individual ≥ 120KJ/m <sup>2</sup> Queda máxima de <sup>(1)</sup> % em relação ao valor do perfil não exposto
<b>Observação visual</b>	Comparação com corpos de prova originais	Sem bolhas, sem fissuras, sem nítidas alterações de cor

(1) Valores que serão definidos após o estabelecimento do critério proposto no presente trabalho

Como se pode observar nas tabelas 2.2 e 2.3, a queda da propriedade mecânica é variável, bem como o tempo de exposição dos perfis. Nas normas americanas para fins de certificação voluntária de perfis (AAMA, 1997), a queda de 50% na resistência ao impacto, medida após um prazo de seis meses a um ano de exposição em três diferentes tipos de climas (conforme indicado na Tabela 2.3), é justificada pela experiência do setor industrial na produção de janelas de PVC. O fabricante é responsável pela condução dos testes ao tempo porém não necessita concluí-los para colocar uma nova formulação no mercado. Se houver problemas com um novo produto, ele deverá recolhê-lo do mercado e arcar com os prejuízos e eventuais ações jurídicas.

Para os países membros da UEAtc, há dois critérios: um após exposição acelerada, com queda de 25% da impacto na tração e o outro após um período de exposição de cinco

anos, permitindo-se uma queda no valor médio, obtido a partir de dez determinações, de 35 a 40% com valores individuais que podem cair em até 80% da impacto inicial. O impacto na tração pode ser substituído por uma outra propriedade que meça a resistência ao impacto. A Inglaterra, em um documento normativo posterior às diretrizes UEAtc – a BS7413 (BSI, 1994), acrescentou que a variação máxima de cor -  $\Delta E$  deve ser menor que 7,0, medida segundo método equivalente a ASTM D2244 (1989) e que o valor da resistência ao impacto Charpy após exposição acelerada com lâmpada de xenônio não pode ser inferior a 70% do valor inicial, obtido a partir da média da resistência ao impacto de dez corpos de prova que não foram submetidos à exposição acelerada. O fabricante de perfis passa por um processo denominado “Aprovação técnica”, efetuado por um organismo de terceira parte, nos moldes de um procedimento de certificação de conformidade. A diferença entre os dois processos, o de certificação e o de aprovação, são os documentos normativos; enquanto que a certificação só pode ser efetuada a partir de uma norma de âmbito nacional, a aprovação técnica pode ser efetuada a partir de diretrizes estabelecidas pelo organismo que concede a aprovação. A aprovação técnica é voluntária, porém, na prática, a comercialização de perfis nos países europeus é muito facilitada pela existência de um documento de homologação. Entre os países membros do Mercado Comum Europeu há um reconhecimento entre as principais instituições de aprovações técnicas, de tal forma que, os textos tomados como base para a avaliação de produtos são comuns (UEAtc, 1990) e as formas de auditoria, semelhantes entre si.

Em princípio, nas normas do Programa, adotaram-se critérios semelhantes ao europeu, porém considerando o longo período de avaliação, havia grandes possibilidades de perfis serem colocados no mercado brasileiro a partir de experiências efetuadas em outros países. A busca por um critério eliminatório expedito tornou-se imprescindível para evitar que, no Brasil, a durabilidade fosse avaliada pelos usuários finais. A avaliação expedita da UEAtc só pode ser utilizada para modificações na quantidade de estabilizador e a avaliação é efetuada no Weather-O-Meter, equipamento cuja operação e manutenção são dispendiosas e talvez por isso, não há muitos aparelhos nos laboratórios brasileiros. Por outro lado, a simples adoção dos valores de queda das propriedades adotadas na normalização européia ou americana poderia ser insuficiente para garantir a qualidade e a durabilidade desses perfis no Brasil. Afinal, além das diferenças contundentes no clima, as características da resina brasileira são específicas bem como as condições de processamento industrial existentes.

#### **2.4.2.2 Caracterização do material**

Essa fase consiste em caracterizar, através das propriedades químicas, físicas e mecânicas, os diferentes compostos utilizados para a obtenção dos perfis de PVC rígido para janelas utilizados no experimento. O Anexo A apresenta as formulações utilizadas, bem como os resultados dos ensaios de caracterização.

#### **2.4.3 Preparação**

A fase de preparação consiste em:

- identificar os agentes da degradação;
- identificar os mecanismos e efeitos da degradação;
- postular como características de degradação podem ser induzidas por experimentos de envelhecimento

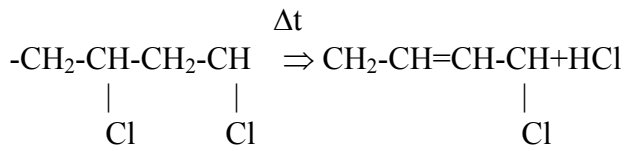


### 2.4.3.1 Degradação do PVC

Considera-se como degradação qualquer alteração sofrida pelo polímero durante a sua vida útil, tanto na aparência como nas propriedades químicas ou mecânicas. Os compostos de PVC rígido, por serem constituídos preponderantemente pela resina de PVC, possuem os mesmos processos de degradação do polímero, como será visto a seguir. Os processos de degradação são classificados em função do agente agressivo.

#### 2.4.3.1.1 Degradação térmica

A degradação térmica é caracterizada por uma eliminação efetiva de ácido clorídrico, deidrocloração, que no caso do PVC puro, sem estabilizadores, começa em temperaturas entre 100 e 120°C (Agnelli, 1991). O PVC de constituição ideal, isto é, sem irregularidades estruturais, deveria ser termicamente estável. Assim, assume-se que a degradação e, particularmente, a deidrocloração, começa a partir de locais das macromoléculas de PVC onde as ligações C-Cl possuem um átomo de cloro instável. Também é possível a iniciação da degradação pelo efeito de impurezas e de grupos químicos potencialmente ativos - fato demonstrado por alguns trabalhos na área, como os de Pielichowski (1995) e Kolesov (1997). Hwang (1990) demonstrou que o defeito da cadeia polimérica que mais contribui para a degradação térmica é a presença de cloro em carbonos terciários, que são átomos de carbono com ramificação. O mecanismo de degradação é complexo, sendo representado esquematicamente a seguir:



Além do desprendimento do ácido clorídrico, este processo degradativo é evidenciado, no seu início, pela alteração da cor, decorrente de duplas ligações conjugadas que absorvem radiação no comprimento de onda do espectro visível, tornando o plástico amarelado. A degradação é acelerada pela presença do ácido clorídrico (HCl), o qual atua como catalisador da reação. (Owen, 1996; Zhang, 1990)

A presença de oxigênio acelera a deidrocloração, provoca uma alteração de cor do polímero em consequência da oxidação parcial das duplas ligações, provoca a diminuição da massa molecular através da cisão das cadeias poliméricas e, em menor extensão, promove ainda a formação de ligações cruzadas. (Simon, 1994)

Por outro lado, a redução da temperatura torna o polímero mais frágil, diminuindo a resistência ao impacto.

A degradação térmica ocorre durante o processamento do polímero, quando a resina converte-se em uma massa homogênea, permitindo a sua transformação em produtos. O processamento ocorre sob a ação da pressão e de temperaturas elevadas, iniciando a degradação térmica. O controle do nível da degradação no processamento é realizado pela adição de componentes à resina, particularmente dos denominados estabilizadores térmicos, descritos no item 2.2.1.2.

#### 2.4.3.1.2 Fotodegradação

Juntamente com a ação do calor, a radiação ultravioleta também é um agente importantíssimo no caso do PVC (Maréchal, 1979; Sbampato, 1984).

Analogamente ao que acontece no caso da degradação térmica, a radiação ultravioleta também provoca a formação de longas seqüências poliênicas (duplas ligações C=C conjugadas), as quais são responsáveis pela coloração indesejada do polímero.

No caso do PVC, a unidade -CH<sub>2</sub>-CHCl- só absorve radiação ultravioleta em comprimentos de onda abaixo de 220nm, sendo que o espectro solar apresenta tal

radiação apenas a partir de 295nm; portanto, a degradação geralmente inicia-se em locais fotossensíveis do polímero, criados pelas impurezas ou pelos defeitos estruturais, como por exemplo: resíduos de iniciador de polimerização, duplas ligações terminais, peróxidos, grupamentos cetônicos ( $<C=O$ ), etc..

O efeito do oxigênio é análogo ao que ocorre durante a degradação térmica; ele promove o aumento da velocidade de deidrocloração, promove o branqueamento do polímero e aumenta o número de rupturas da cadeia polimérica.

O efeito deletério da radiação solar é tanto pior quanto maior for a intensidade e a duração da mesma bem como quanto mais defeitos existirem na cadeia polimérica.(Castillo et alii, 1990)

#### **2.4.3.1.3 Água e vapor de água**

A água e o vapor de água, bem como a atmosfera marítima não são agentes agressivos ao PVC rígido. A única preocupação em relação a estes agentes é que eles podem servir de veículo aos agentes químicos(UEAtc, 1973).

#### **2.4.3.1.4 Agentes químicos**

O PVC caracteriza-se por uma notável resistência química, sendo no entanto sensível à ação de alguns elementos orgânicos, tais como (Eurin, 1980):

- solventes clorados, aromáticos, cetônicos e tetrahidrofurânicos (THF), os quais podem ser eventualmente encontrados em algumas tintas e vernizes, em certos produtos de tratamento de madeira, produtos de limpeza, colas e mastiques, etc. A ação desses solventes vai desde a simples provocação de manchas (alteração de aspecto) até mesmo a dissolução do PVC (alteração das propriedades mecânicas).
- alguns poluentes atmosféricos (tais como o gás sulfídico ou sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ )) que, em presença de certos aditivos, podem provocar alteração de cor.

#### **2.4.3.1.5 Agentes biológicos**

O PVC rígido apresenta ótima resistência aos agentes biológicos.

#### **2.4.3.1.6 Solicitações mecânicas**

O conhecimento atual não permite prever com certeza qual a influência das solicitações mecânicas sobre as características do PVC. No entanto sabe-se que as contrações mecânicas excepcionais (fadiga) podem acelerar o processo de envelhecimento.

#### **2.4.3.1.7 Comportamento ao fogo**

Os produtos de PVC rígido caracterizam-se pelo seguinte comportamento:

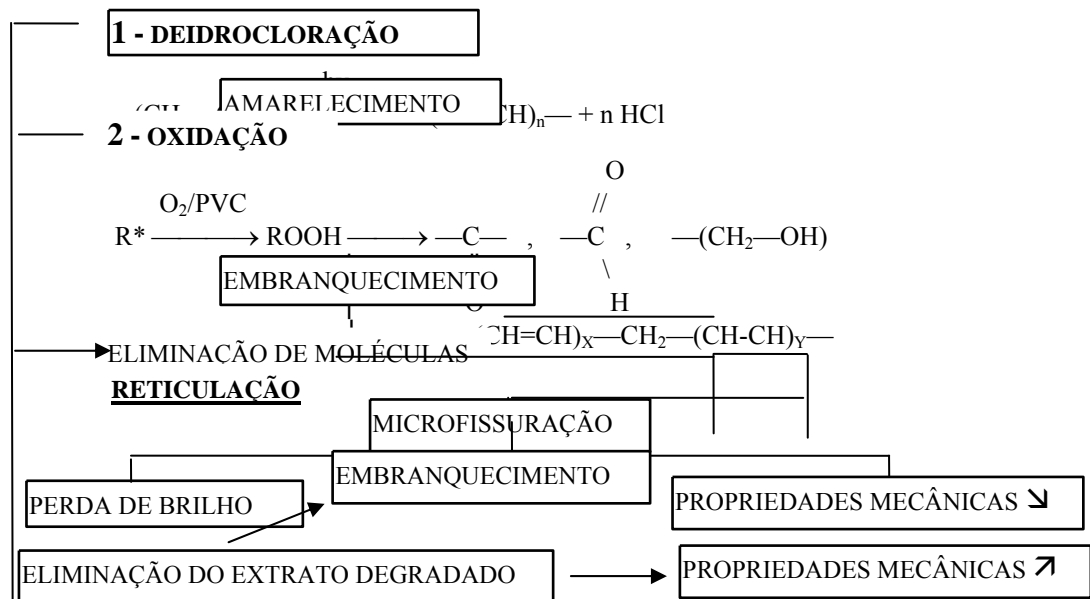
- são auto-extinguíveis;
- a inflamação é difícil;
- são de fraca combustibilidade;
- não ocorre propagação superficial da chama, a não ser em presença de uma chama externa;
- emissão de fumaça de características ácidas;
- o gás resultante da combustão, o qual contém ácido clorídrico, é muito tóxico e corrosivo.

### **2.4.3.2 Mecanismos e efeitos da degradação**

#### **2.4.3.2.1 Mecanismo de degradação química**

O mecanismo de degradação química é bem conhecido. Inicialmente há a ruptura das ligações químicas pela luz e formação de radicais livres. Em seguida, ocorre oxidação, resultando na formação de radicais peróxidos e hidroperóxidos. Ao mesmo tempo, ocorre a perda de HCl das cadeias poliméricas com a formação de duplas ligações conjugadas, resultando em amarelecimento. O estágio seguinte da degradação é a adição de radicais hidróxidos às duplas ligações, resultando principalmente num

embranquecimento. Até então esses fenômenos são responsáveis principalmente pela descoloração do polímero, mas não causam alteração nas propriedades físicas. O último estágio da degradação do PVC é a formação dos produtos da oxidação: aldeídos, álcoois e cetonas que são solúveis em água. Eles são lavados da superfície pela chuva, causando uma lenta erosão da superfície do perfil de PVC. A quebra das cadeias causa uma redução da massa molecular da resina de PVC. Tanto a erosão da superfície quanto a redução da massa molecular resultam em reticulação da superfície e subsequente perda de brilho. Do ponto de vista mecânico, ocorrerá uma perda de algumas propriedades (Gardette, 1993; Matthan, 1985; Rabinovitch, 1991). A Figura 2.1 ilustra o fenômeno.



**Figura 2.1: Mecanismo de degradação química e suas conseqüências (Magnus, 1991)**

Quando o extrato superficial degradado é eliminado por erosão ou polimento, encontra-se um substrato que não está degradado e recupera-se parte das propriedades mecânicas, porém o brilho é prejudicado pela falta de planicidade da nova superfície resultante. Esse novo substrato deverá sofrer o mesmo processo de degradação acima descrito. Esse tipo de degradação ocorre apenas na superfície exposta e é limitado a profundidades de até 150  $\mu\text{m}$ . (Tang, 1992; 1989)

Após a quebra das cadeias o PVC continua tendo ligações cruzadas principalmente nos últimos estágios da degradação. Tais ligações cruzadas conferem um aumento da massa molecular do PVC e do valor da resistência ao impacto. Para identificar tais fenômenos, foram realizadas as medidas da massa molecular na película superficial degradada, no laboratório do IPT e a determinação da resistência ao impacto. O capítulo 4 discutirá os resultados obtidos tanto no envelhecimento natural quanto no acelerado.

O acompanhamento e medida das alterações na cor também foram efetuados para corroborar as fases da degradação química e serão discutidos no capítulo 4.

#### **2.4.3.2.2 Mecanismo de degradação física**

A principal característica do mecanismo de degradação física é que os polímeros sofrem uma mudança reversível quando aquecidos a temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea –  $T_g$  (40 a 60°C) e resfriados para o estado vítreo. Essas temperaturas dão suficiente mobilidade às moléculas para permitirem a relaxação, havendo conseqüências nas propriedades físicas. Temperaturas abaixo de 40°C também causam degradação física mas numa velocidade bem menor. Temperaturas acima da temperatura de transição vítrea causam tamanha desordem molecular que superam os efeitos da degradação física (Rabinovitch, 1991). Tal fenômeno também foi observado por alguns pesquisadores para o Polipropileno Isotático; no Brasil ele foi comprovado por experimentos conduzidos para a tese de doutorado de Rosa (Rosa, 1996).

Durante a exposição natural em ambientes externos, os produtos são submetidos a uma variedade de condições de temperatura, de muito baixas (-20°C) a muito altas (70°C para cores brancas e 98°C para cores pretas) dependendo da estação climática, local de exposição e aquecimento causado pelo sol. Portanto é razoável esperar que os perfis de PVC para janelas envelheçam fisicamente e que isso mude suas propriedades físicas.

Há diversos estudos que comprovam a degradação física em perfis de PVC rígido (Bogomolova et alii, 1990; Kolesov et alii, 1997; Rabinovitch e Summers, 1993). Tais estudos concluem que a degradação física acontece nas exposições naturais em ambientes externos e que esse fenômeno é responsável por leves aumentos nas propriedades de tração e flexão. Nos trabalhos citados nota-se que essas propriedades não aumentaram gradualmente com o tempo mas que variaram aleatoriamente entre 100% e 108% do valor original. Tal variação pode ser explicada pela reversibilidade da degradação física. Significa que a exposição a temperaturas mais altas que uma história prévia de aquecimento apaga toda a degradação física que ocorreu nas temperaturas menores que aquela. Portanto espera-se que temperaturas mais altas durante o verão eliminem os efeitos da degradação física ocorridos durante uma estação prévia mais fria; a maior temperatura diária apagará os efeitos de uma temperatura mais baixa naquele dia. Tal fato explica a falta de um aumento contínuo das propriedades de tração e flexão. Como a degradação física é um processo lento que pode levar até 1.000 anos e porque é um processo reversível, a extensão das mudanças nas propriedades de tração e flexão de produtos de PVC ao longo da vida útil não variará muito. Estudos concluem que o maior efeito da degradação física é na redução da resistência ao impacto, porém alertam que parte da perda dessa propriedade pode ter sido causada por degradação química simultânea. (Jakubowicz et al, 1991; Trebilco, 1995) Graças ao conhecimento desses fenômenos escolheu-se a resistência ao impacto e o módulo de elasticidade na flexão como propriedades físicas para acompanhar o fenômeno do envelhecimento natural e acelerado dos perfis de PVC rígido.

#### **2.4.4 Pré-ensaio**

A fase de pré-ensaio consiste em projetar e executar experimentos de envelhecimento preliminares, de curto prazo ou acelerados, para demonstrar a ruína rápida e para indicar os mecanismos de degradação. No presente trabalho esta fase consistiu na análise e avaliação de inúmeros experimentos realizados no mundo. Tais análises permitiram a realização das bases do experimento, conforme será discutido a seguir.

##### **2.4.4.1 Aspectos a serem considerados no envelhecimento acelerado – pré-ensaio**

Grande parte das atividades mundiais em controle, desenvolvimento e pesquisa em durabilidade de polímeros é baseada no enfoque empírico desenvolvido no início dos anos 50. Naquele tempo, os projetistas de máquinas eram os primeiros usuários dos materiais poliméricos. Quando as falhas em uso foram observadas, particularmente em condições externas, os especialistas em ferramentas tinham que desenvolver equipamentos de ensaios laboratoriais que pudessem reproduzir, em curto espaço de tempo, o fenômeno causado pela degradação dos sistemas poliméricos. Esses sistemas eram tratados como unidades macroscópicas, fáceis de caracterizar pelas propriedades físicas e mecânicas. O substrato polimérico era tratado como uma "caixa preta" no qual eram aplicadas todas as tensões físico-químicas existentes no meio - luz, calor, tensões mecânicas, oxigênio, água líquida e em vapor, ozônio e poluentes.

Equipamentos projetados para experimentos laboratoriais tentavam simular qualitativa e quantitativamente as tensões do meio tão exatamente quanto possível. Por exemplo, a escolha de fontes de xenônio nas mais conhecidas unidades de simulação ( Weather-O-Meter e Xenotest) foram baseadas no fato de que o espectro da luz emitida pelo arco xenônio de alta pressão é próximo do da luz do dia ( exceto na faixa dos 240-330 nm, o que exige a utilização de filtros; a ausência de filtros causa certas degradações que não ocorrem na natureza). Pela mesma razão, arcos de mercúrio de média pressão foram

proibidos. A aspersão de água projetada para simular chuva poderia ser questionada porque vários efeitos da água não são produzidos dessa forma.

A simulação de tensões tem alguns aspectos negativos:

- não há um controle adequado da temperatura da superfície dos corpos de prova, que já se comprovou ser um importante parâmetro da foto degradação;
- os critérios de degradação são geralmente baseados em variações das propriedades físicas. Essas determinações dos efeitos deletérios como se o polímero fosse uma "caixa preta" são delicadas, porque várias evoluções químicas podem ter as mesmas conseqüências físicas observadas;
- como vários fenômenos químicos e físicos podem acontecer simultaneamente, a origem das degradações observadas é muito difícil de identificar;
- para garantir resultados confiáveis, as tensões do meio deveriam ser aplicadas, para o envelhecimento acelerado, no nível exato e numa escala de tempo a mais próxima possível das condições da exposição natural. Por razões práticas óbvias, um experimento de envelhecimento em laboratório não pode ser conduzido sem aceleração, mas as condições de aceleração nem sempre são devidamente controladas.

Deve ser enfatizado que, apesar dessas dificuldades, há cerca de 22.000 unidades de simulação em operação só na Europa e EUA. A maioria das normas baseiam-se nesses experimentos. A aceleração é uma técnica recomendada pelas seguintes razões (Halliwell, 1994):

- as dificuldades de extrapolar os dados de uma condição não acelerada. As complexidades das reações da matriz polimérica e sua heterogeneidade, bem como as inúmeras variáveis do meio impedem a simples extrapolação.
- para, em controle da qualidade, permitir a verificação da variação de propriedades entre diferentes lotes do produto em um prazo exequível industrialmente;
- para avaliar um produto em comparação a uma prescrição normativa ou a partir de corpos de prova retirados de produtos com durabilidade conhecida;
- para acelerar mas reproduzir os efeitos da exposição ao tempo, em particular a exposição a luz solar.

A norma ISO 4892 (1981) apresenta os métodos de exposição acelerada à radiação solar, com ênfase na discriminação da distribuição do espectro da radiação, controle da temperatura através do uso de termômetros padronizados e a simplificação das condições de operação para : arco xenônio; lâmpadas fluorescentes UV e lâmpadas de arco carbono.

#### **2.4.4.2 Estudos de previsão da vida útil de perfis de PVC rígido realizados em Centros de Pesquisa**

Há inúmeras controvérsias sobre os métodos para previsão da vida útil de compostos de PVC rígido, particularmente sobre a representatividade dos experimentos laboratoriais. Gardette e Lemaire (1991), por exemplo, afirmam que para a elaboração de experimentos confiáveis de predição de vida útil em produtos sujeitos ao intemperismo é preciso seguir as seguintes regras:

- deve-se levar em conta a microheterogeneidade do material que é uma característica do estado sólido semi-cristalino;
- a evolução química do material polimérico deve ser limitada a extensões pequenas, uma vez que observa-se uma drástica redução das propriedades físicas para uma extensão limitada da oxidação;

- deve-se manter um balanço adequado entre a foto e a termodegradação. A definição das condições de intensidade luminosa e da temperatura deve ser tal que a foto degradação seja um fenômeno preponderante como no envelhecimento climático natural. Para tanto deve-se escolher, como temperaturas de exposição nas câmaras de envelhecimento, valores entre 40 e 70°C;
- a ausência de oxigênio deve ser impedida. No caso do PVC, a ausência do oxigênio não limita simplesmente a velocidade da foto-oxidação, mas também a fotodescoloração secundária. É recomendado que filmes de pequena espessura (entre 80 e 200µm) devam ser expostos de forma a homogeneizar a foto-oxidação em toda a amostra.
- a evolução química não deve ser controlada, nas condições de exposição acelerada, pela migração dos aditivos. Pode-se fazer uma ressalva para materiais pigmentados ou coloridos, graças ao fato da penetração da luz limitar-se às camadas superficiais pela absorção do pigmento; nesses casos a migração pode ser tomada como indicador.

Os autores concluem que a ausência de correlações entre o envelhecimento natural e o acelerado do PVC, para fins de previsão da vida útil, deve-se a dois fatos: o primeiro a não observância das condições acima e o segundo, que no caso do PVC rígido é muito difícil simular os efeitos naturais em filmes. Cabe destacar que a utilização de filmes de PVC rígido no envelhecimento é feita para poder controlar melhor os mecanismos de degradação e dessa forma obter resultados mais confiáveis. Finaliza constatando que a avaliação da cor é um critério muito ambíguo e não deve ser utilizado para a avaliação do comportamento da amostra no envelhecimento acelerado.

Desde 1967, pesquisadores franceses do CSTB - Centre Scientifique et Technique du Bâtiment tentam correlacionar o envelhecimento natural e acelerado através do acompanhamento das medidas de deidrocloração, impacto na tração e impacto por perfuração (Bloyaert, 1989; Maréchal, 1987; Roux, 1986 e 1987). Uma descrição detalhada desses experimentos, bem como a colocação das exigências da normalização europeia que haviam sido baseadas nesses parâmetros foi realizada por Fernandes (1991). Watts (1997) e Witt (1997) demonstraram que a deidrocloração, como provocada artificialmente, é muito mais agressiva do que a que ocorre no envelhecimento e seus efeitos ultrapassam o limiar da correlação. Da mesma forma, o ensaio de impacto por perfuração, útil para verificar mudanças de comportamento mecânico no envelhecimento, parece não ter possibilidades para ser um indicador para a previsão da vida útil. O impacto na tração parece ser um parâmetro interessante, obtido através do impacto de um pêndulo no suporte do corpo de prova, rompendo-o por tração. O problema maior desse último é o fato de não haver resultados fora da comunidade europeia, que prefere adotar outras medidas de resistência ao impacto, como o Charpy. De qualquer forma, há um consenso da comunidade internacional na adoção da resistência ao impacto como parâmetro de envelhecimento, quer seja por medidas de impacto na tração, por impacto Charpy ou por impacto de uma esfera de aço sobre um perfil, conforme ASTM D4226 (1998).

Morel et alii (1996) utilizaram diferentes ensaios de envelhecimento acelerado (Xenontest, Câmara de ultravioleta - CUV, outros tipos de lâmpada) para estudar a degradação de perfis de janelas de PVC, relativamente ao envelhecimento natural por dois anos e encontraram os mesmos mecanismos de degradação porém em velocidades bem diferentes entre um e outro tipo de lâmpada.

Magnus (1991), num estudo feito por pesquisadores da SOLVAY, de cerca de 5.000 diferentes formulações de perfis de PVC rígido expostas por 20 anos, em diversos países, incluindo o Brasil (Foz do Iguaçu e Piracicaba) afirma que não encontrou correlações confiáveis para previsão da vida útil entre os resultados observados na natureza e aqueles obtidos utilizando o envelhecimento acelerado. Nesse estudo, utilizou uma lâmpada de xenônio, no equipamento Xenotest 450, com aspersão de água. Foi observado que os mecanismos de degradação não foram corretamente reproduzidos pelo equipamento, provavelmente porque a velocidade de difusão do oxigênio no extrato degradado é muito pequena no envelhecimento acelerado. O estudo conclui que a única forma confiável de realizar a previsão da vida útil dos produtos de PVC expostos às intempéries é através do envelhecimento natural.

González et alii (1989), em estudo realizado em pedaços de perfis retirados de caixilhos de PVC, afirma que apenas a alteração da cor deve ser utilizada no estudo de processos de fotodegradação, porque a absorção da radiação visível do UV no polímero é um fenômeno de superfície (com profundidades da ordem de 2  $\mu\text{m}$ ) enquanto que os ensaios mecânicos típicos tais como as determinações de módulo de elasticidade, resistência e alongamento na tração e resistência ao impacto são essencialmente medidas do corpo de prova como um todo. Para tal conclusão, utilizou uma câmara especialmente construída para o experimento, com oito lâmpadas fluorescentes, temperatura e umidade controladas e ciclos alternados de luz e escuridão. Esse estudo introduziu a medida de microdureza superficial (indentação ou penetração) como uma alternativa na avaliação da resistência ao intemperismo de perfis de PVC rígido, constatando que os mecanismos de degradação foram bem reproduzidos pela indentação.

A medida da indentação foi retomada pelos pesquisadores Thurnbul e White (1996), num experimento realizado em seções de perfis de PVC rígido removidas de uma janela e envelhecidas em um Atlas Weather-O-Meter, modelo Ci3SA, com lâmpada de arco xenônio. Eles aprimoraram os métodos e equipamentos de medida da propriedade, concluindo que um dos equipamentos, denominado "nanoindenter" seria o mais adequado. No entanto, nenhuma conclusão sobre previsão da vida útil pôde ser tomada no experimento, por ter variáveis que não foram adequadamente controladas. Algumas observações corroboram estudos anteriores, tais como o valor da profundidade do extrato degradado (147  $\mu\text{m}$ ) e a pequena aleatoriedade dos valores do módulo de elasticidade nos perfis ensaiados.

Vários foram os estudos de degradação do PVC rígido utilizando filmes de PVC, expostos a fontes artificiais de luz (Castillo et alii, 1990; Simon, 1994). Tais trabalhos, muito úteis na determinação da cinética e da natureza dos mecanismos de degradação do PVC, devem ser cuidadosamente analisados quando o objetivo é a predição da vida útil. Jakubowicz et Möller (1992), por exemplo, afirmam que os resultados desses estudos não podem ser usados para estimativa dos produtos de PVC usados no mercado, uma vez que a resistência desses últimos ao intemperismo será enormemente afetada pelos aditivos utilizados na formulação, pela síntese do polímero e pelo seu processamento. Assim sendo, realizaram um estudo em uma janela, removida de uma fachada onde esteve instalada por 20 anos, utilizando análises térmicas e medidas de resistência ao impacto. Uma das constatações do estudo foi de que a camada que se degrada tem uma profundidade de cerca de 100  $\mu\text{m}$  e que a acentuada queda da resistência ao impacto observada, tomando como referência a encontrada em parte do perfil que não ficou exposta ao intemperismo, não pode ser atribuída apenas à



degradação física, constatando-se que parte do fenômeno ocorreu pela degradação química, fato também sugerido por Rabinovitch et alii (1993). De certa forma, isso também foi concluído por outros autores (Fontijn, 1998; Gervat et al, 1996). Gervat (1996), por exemplo, mostra, numa revisão de doze artigos, que o ponto crítico da durabilidade está na degradação térmica do perfil de PVC durante o processamento, ou seja, a avaliação através de filmes não poderia medir essa influência.

Em estudos realizados com a câmara de ultravioleta, comparando os resultados com o envelhecimento natural Rabinovitch et alii (1991) conclui que também esse teste não deve ser considerado para a previsão da vida útil. Finaliza dizendo o mesmo que Magnus (1992): que apesar do envelhecimento natural tomar muito tempo, é o único experimento confiável para prever a durabilidade dos compostos de PVC atualmente em uso.

#### **2.4.4.3 Definição dos objetivos e condições do experimento**

O estudo da durabilidade baseado em exposição natural tem como limitações a longa duração do experimento, o custo elevado do estudo, o risco da extrapolação dos resultados para formulações distintas ou locais de exposição diferentes daqueles do experimento e a impossibilidade de incorporar as alterações tecnológicas que podem ocorrer durante o período do experimento.

Como diversos estudos comprovam que a previsão da vida útil em produtos de PVC rígido para janelas só consegue ser realizada através de ensaios de exposição natural de longa duração, o experimento foi conduzido de forma a verificar se ensaios de menor duração podem ser utilizados no desenvolvimento de novas formulações e estabelecer, a partir desses resultados, critérios que eliminem formulações inadequadas em curto espaço de tempo, do tipo "passa/ não passa". O enfoque difere dos procedimentos tradicionais, voltados para a aceitação de produtos.

Tal critério é eliminatório, porém não absoluto. Caso as formulações mostrem-se adequadas é necessário que elas sofram novas avaliações, desta vez através de experimentos de longa duração, visando a previsão de sua vida útil.

Da mesma forma, a aplicabilidade do critério será restrita às seguintes condições:

- Perfis de PVC rígido de cor branca, ou seja, que utilizem dióxido de titânio na formulação como pigmento e que não estejam com a superfície pintada ou com películas, coloridas ou não, advindas de processos de coextrusão ou colaminação;
- Produtos produzidos a partir de compostos de PVC rígido “não modificados”, ou seja, não são copolímeros;
- Produtos cujas formulações contenham aditivos de mesma natureza química dos que são utilizados para janelas.
- A extensão dos critérios poderá ser efetuada para condições climáticas que apresentem quantidade total da radiação solar, insolação e temperaturas máximas e médias inferiores às do experimento. Para condições climáticas mais críticas ao PVC, como microclimas desérticos, os resultados não poderão ser aplicados sem uma correção, efetuada a partir da exposição natural no local.

Ressalta-se que, a aplicação do mesmo critério para perfis de forro ou de “siding”, pode ser feita, sabendo-se ser um tanto rigoroso para esses componentes, que não são submetidos ao mesmo nível de solicitações (mecânicas, radiação solar, intemperismo, utilização) das janelas, constituindo-se indiretamente num “coeficiente de segurança”.

### **3 EXPERIMENTO: MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Planejamento do experimento**

O experimento consistiu na medição de diversas propriedades em corpos de prova extraídos de perfis extrudados de PVC rígido branco para a construção de janelas, expostos em condições naturais durante períodos de um a cinco anos e em exposição acelerada em câmara de ultravioleta durante períodos de 500 a três mil horas, com o objetivo de se estabelecerem critérios eliminatórios para classificação da durabilidade dos compostos. Os perfis foram constituídos por dezenove diferentes formulações de compostos de PVC rígido. Tais compostos foram formulados a partir de critérios descritos em 3.2 e no Anexo A. No planejamento do experimento procurou-se aproveitar todo o conhecimento já existente e descrito sucintamente no Capítulo 2, tanto no que se refere à exposição natural quanto à acelerada. Para tanto, foram adotadas as prescrições das normas citadas, destacando-se:

- confecção e preparo dos corpos de prova de acordo com a norma ASTM D618, 1996 – “Practice for conditioning plastics and electrical insulating materials for testing”.
- caracterização dos compostos novos utilizando os ensaios prescritos internacionalmente: dureza Shore A, Vicat, densidade aparente, peso específico, estabilidade térmica, além dos ensaios de resistência ao impacto, massa molecular, módulo de elasticidade e determinação da cor e do aspecto. Os resultados dos ensaios de caracterização estão apresentados no Anexo A.
- período ideal de exposição natural: cinco anos. Nesse requisito é importante destacar que estudos de envelhecimento natural que foram conduzidos por mais de 5 anos (Blaga et al, 1989; Rabinovitch, 1993) concluíram que, após esse período, não há variações significativas das propriedades.
- exposição dos corpos de prova a 45° Norte seguindo as prescrições da norma ASTM D1435, 1994 – “Practice for outdoor weathering of plastics”.
- retiradas periódicas dos corpos de prova para acompanhamento das propriedades. A periodicidade adotada foi de um ano (1,2,3,4 e 5 anos), na exposição natural (a primeira retirada teve que ser efetuada após um ano e dois meses); na exposição acelerada retiraram-se corpos de prova após 500, 1000, 2000 e 3000 horas de exposição.
- número mínimo de corpos de prova por idade de avaliação, de modo a garantir confiabilidade de resultados, adotando-se como valor de caracterização das propriedades o valor médio; por exemplo, o valor da resistência ao impacto Charpy característica de uma formulação, em uma determinada idade de exposição, é a média dos resultados da ruptura de dez corpos de prova (BSI - BS7413, 1994; ASTM D256,1993).
- local de exposição com intensa radiação solar e temperaturas elevadas. No presente estudo, a exposição natural foi realizada em Piracicaba, no Estado de São Paulo. Piracicaba é uma cidade escolhida tradicionalmente pelas empresas produtoras de resina e aditivos (TRIKEM, Solvay, Ciba-Geigy, etc.) como referência para o envelhecimento de polímeros. O item 3.5.2 detalha as condições climáticas do estudo.

- monitoração diária (medidas efetuadas diversas vezes por dia) dos dados climáticos do local da exposição: radiação solar global, velocidade do vento, insolação, índice pluviométrico, temperatura máxima e mínima e umidade relativa.

Apesar das controvérsias apresentadas no Capítulo 2, vários foram os cuidados na elaboração e na tomada de decisões do envelhecimento acelerado, por exemplo na escolha do tipo de câmara para a realização do ensaio. Uma vez que os resultados obtidos em diferentes equipamentos não se prestam à previsão da vida útil, a escolha deixa de ser apenas técnica. No caso do presente estudo, a escolha da câmara de ultravioleta - CUV para o envelhecimento acelerado foi efetuada pela significativa economia, tanto em termos de custo quanto em termos de prazo, do ensaio realizado nesse equipamento em relação ao ensaio no “Weather-O-Meter”. O tempo necessário para concluir o ensaio na CUV é, a grosso modo, metade daquele no “Weather-O-Meter” e o custo do jogo de lâmpadas (que deve ser periodicamente substituído, mesmo durante o ensaio) é de aproximadamente 1/6 do custo das lâmpadas do “Weather-O-Meter” (em abril de 1997). Por isso mesmo, a CUV é hoje um equipamento muito comum nos laboratórios das indústrias, universidades e institutos de pesquisa, inclusive pela simplicidade e pela economia de manutenção e de operação. Como se pretende que os critérios estabelecidos para a avaliação dos produtos possam ser aplicados nas mais diversas situações e por um grande número de instituições e indústrias, é fundamental que eles sejam exeqüíveis, reprodutíveis e de simples aplicação.

Resumem-se a seguir outras decisões relativas aos ensaios realizados, equipamentos e técnicas de medidas:

- o presente trabalho não propõe correlações para a previsão da vida útil, uma vez que, caso existissem, não poderiam ser extrapoladas para outras condições (Magnus, 1993; Rabinovitch et alii, 1996);
- adotaram-se temperaturas entre 40 e 70°C no envelhecimento acelerado, de forma a manter um balanço adequado entre a foto e a termodegradação (Gardette et al, 1993; Lemaire,, 1996);
- foram realizadas medidas da massa molecular na película superficial degradada, para se verificar se há quebra de cadeias, ligações cruzadas, ou ambas, no PVC sujeito ao intemperismo;
- o acompanhamento e medida das alterações na cor também foram efetuados para corroborar as fases da degradação química dos envelhecimentos natural e acelerado;
- foram realizadas medidas do módulo de elasticidade para estudar eventuais variações da curva carga - deslocamento ao longo do tempo e tentar corroborar os mecanismos descritos no item 2.4.3.2.2.

### **3.2 Propriedades medidas, métodos de ensaio e de observação**

Os corpos de prova foram utilizados para a determinação das seguintes propriedades:

- resistência ao impacto, segundo a ASTM D256, 1984 - “Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics – Charpy”;
- módulo de elasticidade, segundo a ASTM D790, 1992 – “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”;
- cor em colorímetro foto-elétrico segundo a ASTM D2244, 1989 – “Method for Calculation of Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates”;

- determinação da massa molecular, segundo a ASTM D3536, 1991 – “Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography)”;
- observação visual: verificação da presença de bolhas, fissuras ou outros defeitos superficiais.

### 3.3 Escolha das formulações

O bom desempenho em uso e a durabilidade ao longo do tempo são parâmetros muito importantes no comportamento de janelas de PVC e, portanto, sua resistência a intempéries é um requisito que deve ser analisado cuidadosamente. A cor branca foi escolhida por ser a que apresenta melhor durabilidade, independentemente da condição climática. Ainda hoje, a normalização de perfis de PVC na Europa limita-se à cor branca. (BSI – BS7413, 1994; UEAtc, 1990)

Os estudos citados no Capítulo 2 e a experiência dos fabricantes têm demonstrado que, para uma razoável resistência ao impacto de formulações de perfis de janelas, é necessária a utilização de um modificador de impacto resistente ao envelhecimento. Mesmo no processo de extrusão há várias operações de impacto e cortes, podendo o perfil quebrar durante a fabricação se não for suficientemente dúctil. Foram utilizados, no experimento, compostos com os modificadores de impacto então (1988) disponíveis no Brasil: acrílico (ACR); polietileno clorado (CPE); acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS); e metacrilato-butadieno-estireno (MBS).

Outro fator a se levar em consideração é o uso adequado de estabilizador. Níveis de estabilizador para esquadrias externas de PVC são geralmente maiores, a fim de proteger efetivamente o PVC não apenas da degradação durante o processamento, mas também da degradação acelerada pela exposição aos raios ultravioleta. Utilizaram-se os quatro sistemas de estabilização descritos no Capítulo 2: sistema à base de complexo chumbo, bário e cádmio (Pb/Ba/Cd); sistema à base de chumbo (Pb); sistema à base de bário e cádmio (Ba/Cd); e sistema à base de estanho (Sn).

Um terceiro e importante fator é o teor do pigmento  $TiO_2$ , que promove opacidade e proteção contra degradação da resina de PVC pelos raios UV. Teores ótimos de  $TiO_2$ , para climas agressivos como o brasileiro e compostos brancos estão na faixa de 10 pcr (partes por 100 partes de resina). Face ao alto custo desse pigmento, o experimento foi conduzido a partir de três níveis de aditivação: 3 pcr mais aditivos anti-ultravioleta, 5 pcr e 10 pcr.

A Tabela 3.1 resume os compostos processados e estudados.

**Tabela 3.1: Compostos que foram processados e estudados**

	Pb/Ba/Cd	Pb	Sn	Ba/Cd	Nº Compostos Processados /estudados
<b>Acrílico</b>	4	6	2	5	17
	2 <sup>(1)</sup>	2 <sup>(1)</sup>	0	3	7
<b>CPE</b>	3	3	7	<sup>(3)</sup>	13
	3	3	0		6
<b>ABS</b>	3		1		4
	3 <sup>(2)</sup>		0		3
<b>MBS</b>	3				3
	3 <sup>(2)</sup>				3

<b>Totais</b>	13	9	10	5	37
	11	5	0	3	19

Observações:

(1) Apesar das formulações terem sido aditivadas como todas as demais, com 3, 5 e 10 pcr, somente aquelas com 3 e 10 pcr de TiO<sub>2</sub> foram expostas ao tempo.

(2) Devido ao prévio conhecimento de que as duplas ligações do butadieno nos modificadores de impacto ABS e MBS reduzem a resistência ao intemperismo dos compostos, foi utilizado um único sistema de estabilização (descartada a tentativa infrutífera com o Sn), apenas para comparar as propriedades mecânicas com aquelas obtidas com os outros modificadores de impacto.

(3) Os compostos CPE com sistemas de estabilização Ba/Cd não foram desenvolvidos devido ao conhecimento prévio das dificuldades de processamento, pois o balanço de lubrificação neste caso é difícil de ser encontrado.

Alguns dos compostos formulados sofreram problemas na extrusão e na mistura, ora por incompatibilidade química, ora por problemas no processamento: das trinta e sete formulações, apenas dezenove puderam ser expostas ao intemperismo natural. O Anexo A apresenta o histórico das formulações, a justificativa para a escolha dos componentes utilizados e sua designação comercial, as temperaturas do processamento e as análises dos resultados dos ensaios de caracterização dos compostos.

A Tabela 3.2 apresenta a composição das dezenove formulações que foram submetidas ao envelhecimento natural. A Tabela 3.3 apresenta as condições básicas utilizadas no processamento dessas dezenove formulações.

Após a exposição natural procedeu-se a uma segunda etapa de seleção de compostos, para a exposição acelerada. Essa segunda etapa de seleção, que será discutida no item 3.5.4, baseou-se nos resultados dos ensaios de resistência ao impacto Charpy dos compostos sujeitos à exposição natural.

Os códigos utilizados para identificação dos compostos são explicados a seguir.

### 3.4 Codificação dos compostos

Como o número de variáveis das formulações é grande, fez-se necessário um sistema de codificação que permitisse a identificação rápida dos compostos nas tabelas e gráficos. O quadro abaixo resume o sistema de codificação adotado.

Modificador de impacto 2 letras	Estabilizador 1 letra	Aditivo (pcr de TiO <sub>2</sub> ) 1 ou 2 dígitos
LL	L	N
<b>AC</b> ACR (acrílico)	<b>P</b> Pb	<b>3</b>
<b>CP</b> CPE	<b>S</b> Sn	<b>5</b>
<b>AB</b> ABS	<b>B</b> Ba/Cd	<b>10</b>
<b>MB</b> MBS	<b>C</b> Pb/Ba/Cd	

- Exemplo ilustrativo: ABC5

Trata-se de um composto que possui modificador de impacto ABS, complexo de estabilização Pb/Ba/Cd e 5 pcr de TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 3.2: Composição das formulações (em partes por cem partes de resina, pcr)**

FORMULAÇÕES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Codificação	MBC 3	MBC 5	MBC 10	ABC 3	ABC 5	ABC 10	CPP 3	CPP 5	CPP 10	CPC 3	CPC 5	CPC 10	ACP 3	ACP 10	ACC 3	ACC 10	ACB 3	ACB 5	ACB 10
Resina de PVC - NORVIC SP1100	100,00																		
Modificador de impacto CPE: TYRIN 3615	-	-	-	-	-	-	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	-	-	-	-	-	-	-
Modificador de impacto MBS: MBS 1250	6,00	6,00	6,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Modificador de impacto ABS: ABS 860	-	-	-	6,00	6,00	6,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Modificador de impacto acrílico: PARALOID KM 323B -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Pigmento: TiO <sub>2</sub> RKB2	3,00	5,00	10,00	3,00	5,00	10,00	3,00	5,00	10,00	3,00	5,00	10,00	3,00	10,00	3,00	10,00	3,00	5,00	10,00
Estabilizador de chumbo - Pb PLASTABIL BL90 -	-	-	-	-	-	-	3,50	3,50	3,50	-	-	-	2,50	2,50	-	-	-	-	-
Estabilizador de chumbo - Pb PLASTABIL BL93	-	-	-	-	-	-	3,00	3,00	3,00	-	-	-	1,80	1,80	-	-	-	-	-
Estabilizador de chumbo - Pb PLASTABIL BL2	-	-	-	-	-	-	0,50	0,50	0,50	-	-	-	0,30	0,30	-	-	-	-	-
Estabilizador de Ba/Cd/Pb NAFTOMIX XC8225	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	-	-	-	3,50	3,50	3,50	-	-	3,50	3,50	-	-	-
Estabilizador de Ba/Cd MARKSTAB C-	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	-	-	-	0,50	0,50	0,50	-	-	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Estabilizador de Ba/Cd MARKSTAB 99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,00	3,00	3,00
Auxiliar de fluxo: PARALOID K120ND	2,00																		
Auxiliar de fluxo: PARALOID K175	1,00																		
Lubrificante: ESTEARATO DE CALCIO	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	1,00	1,00	1,00	0,50	0,50	0,50	1,00	1,00	0,50	0,50	1,00	1,00	1,00
Lubrificante: CERA PARAFINA - Carga CaCO <sub>3</sub> : BARRALEV	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,70	0,70	0,80	0,35	0,35	0,35	0,50	0,50	0,40	0,40	0,70	0,70	0,70
Anti-oxidante:IRGANOX 1076	0,10	-	-	0,10	-	-	0,10	-	-	0,10	-	-	0,10	-	0,10	-	0,10	-	-
Anti-UV: TINUVIN P	0,15	-	-	0,15	-	-	0,15	-	-	0,15	-	-	0,15	-	0,15	-	0,15	-	-
Lubrificante: DRAPEX 6.8	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	-	-	-	2,00	2,00	2,00	-	-	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

**Tabela 3.3: Condições do processamento dos compostos**

CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO																			
FORMULAÇÕES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Temperatura 1 ( °C )	145	150	150	145	150	150	160	160	160	155	165	150	168	155	150	150	160	160	145
Temperatura 2 ( °C )	180	180	170	180	170	170	175	175	180	175	180	170	180	175	170	170	175	180	165
Temperatura 3 ( °C )	185	185	180	185	180	180	185	185	185	180	190	180	185	185	180	180	180	180	170
RPM - rotações por minuto	18	18	25	18	18	25	18	18	25	18	18	25	18	25	18	25	18	18	25

Observações:

Os perfis foram extrudados em uma extrusora bandeira (45 mm , taxa de compressão da rosca 2:1, L/D 26:1) nas condições acima descritas.

Na descrição dos experimentos, os perfis de temperatura serão representados na ordem T1-T2-T3, sendo que:

- T1 = Temperatura na zona de alimentação
- T2 = Temperatura na zona de compressão
- T3 = Temperatura na matriz

A maior rotação (25 rpm) foi utilizada em razão do maior teor de dióxido de titânio, que obrigava a alteração para o adequado processamento.



### **3.5 Exposição natural**

#### **3.5.1 *Condições gerais***

Os perfis de PVC rígido foram extrudados nas condições descritas na Tabela 3.3 e colocados na exposição natural a 45° Norte de acordo com a norma ASTM D1435, 1994, na cidade de Piracicaba, Estado de São Paulo. A exposição foi efetuada por cinco anos, com retirada dos corpos de prova a cada ano. Cada série foi constituída por dez corpos de prova, preparados segundo a ASTM D790, 1992 – “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”, utilizando as técnicas e equipamentos descritos no Anexo A.

#### **3.5.2 *Variáveis climáticas***

A Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz – FEALQ, com apoio técnico e científico da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, foi a responsável pela medição das variáveis climáticas durante o tempo de exposição, através de convênio estabelecido com a então Companhia Petroquímica de Camaçari – CPC, atualmente TRIKEM.

As variáveis foram medidas diversas vezes ao dia, durante os cinco anos do experimento, entre janeiro de 1989 e dezembro de 1993. São elas:

- Radiação solar global (em calorías por unidade de área por dia,  $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$ );
- Insolação (em horas/dia, h/d);
- Precipitação (em milímetro, mm.);
- Umidade Relativa (em porcentagem, %);
- Velocidade do vento – máxima, mínima e média (em metro/segundo, m/s);
- Temperatura – máxima, mínima e média (em graus Celsius, °C).

A Tabela 3.4 apresenta a média mensal da parte desses parâmetros que será utilizada no presente trabalho. Valores diários e velocidades de vento e temperaturas mínimas estão também disponíveis na home-page da ESALQ (ESALQ, 1999).

**Tabela 3.4: Dados meteorológicos da cidade de Piracicaba  
Valores mensais - Período: janeiro/89 a dezembro/89**

Mês/ Ano	Radiação Global		Insolação		Precipitação		Umidade Relativa %	Temperatura	
	Média diária cal/cm <sup>2</sup> .d	Total mensal cal/cm <sup>2</sup>	Média diária Horas/dia	Total mensal Horas/ mês	Total mm	média mm		Máx. °C	Média °C
Jan/89	385	11.952	5,5	172	370,9	11,96	70	29,8	24,4
Fev/89	373	10.449	5,6	156	298,3	10,65	68	29,9	24,7
Mar/89	378	11.743	6,9	214	99,0	3,19	67	30,6	24,6
Abr/89	329	9.894	7,8	235	103,9	3,46	65	29,6	23,0
Mai/89	285	8.838	7,4	231	33,0	1,06	67	26,0	18,7
Jun/89	232	6978	6,0	180	47,0	1,57	71	24,1	17,3
Jul/89	295	9.134	7,3	228	85,2	2,75	63	24,2	16,2
Ago/89	361	11.199	8,3	259	32,0	1,03	60	26,6	18,5
Set/89	348	10.442	6,8	203	36,1	1,20	67	26,1	19,8
Out/89	466	14.446	8,6	267	46,3	1,49	57	28,6	20,7
Nov/89	445	13.341	7,4	221	99,9	3,33	63	29,2	22,7
Dez/89	418	12.946	6,9	213	195,1	6,29	66	29,7	23,7

**Tabela 3.4 (cont.) Dados meteorológicos da cidade de Piracicaba****Valores mensais - Período: janeiro/90 a dezembro/90**

Mês/ Ano	Radiação Global		Insolação		Precipitação		Umidade Relativa %	Temperatura	
	Média diária cal/cm <sup>2</sup> .d	Total mensal cal/cm <sup>2</sup>	Média diária Horas/dia	Total mensal horas/ mês	Total mm	Média mm		Máx. °C	Média °C
Jan/90	423	12.684	6,8	210	273,6	8,83	68	31,5	25,6
Fev/90	434	12.148	8,0	224	145,9	5,21	67	31,8	25,3
Mar/90	365	11.328	6,8	210	240,2	7,75	72	30,9	25,0
Abr/90	362	10.872	7,7	233	37,2	1,24	67	30,6	24,1
Mai/90	312	9.675	7,3	227	47,1	1,52	68	25,3	18,4
Jun/90	282	8.455	7,1	214	12,7	0,42	65	25,6	17,7
Jul/90	266	8.238	6,4	197	134,6	4,34	73	23,6	16,7
Ago/90	302	9.370	6,2	191	40,9	1,31	75	25,7	18,3
Set/90	344	10.312	6,0	179	61,0	2,03	73	26,5	19,3
Out/90	412	12.758	7,3	225	125,4	4,05	71	30,5	23,7
Nov/90	454	13.618	8,0	241	124,4	4,15	73	32,3	25,7
Dez/90	458	14.187	7,4	228	61,1	1,97	72	31,5	24,9

**Tabela 3.4 (cont.) Dados meteorológicos da cidade de Piracicaba****Valores mensais - Período: janeiro/91 a dezembro/91**

Mês/ Ano	Radiação Global		Insolação		Precipitação		Umidade Relativa %	Temperatura	
	Média diária cal/cm <sup>2</sup> .d	Total mensal cal/cm <sup>2</sup>	Média diária Horas/dia	Total mensal Horas/ mês	Total mm	média mm		Máx. °C	Média °C
Jan/91	422	13.085	6,6	205	266,6	8,60	77	30,5	24,7
Fev/91	405	11.342	6,3	175	217,6	7,77	79	30,4	24,4
Mar/91	297	9.208	4,1	126	431,9	13,93	84	28,0	23,3
Abr/91	349	10.480	7,4	221	129,6	4,32	79	28,4	22,2
Mai/91	314	9.735	8,0	248	42,1	1,36	77	26,8	19,7
Jun/91	245	7.359	6,3	189	35,1	1,17	77	25,7	18,9
Jul/91	282	8.741	7,5	232	15,2	0,49	73	25,1	17,7
Ago/91	328	10.181	7,9	244	4,7	0,15	66	27,8	20,1
Set/91	381	11.430	7,2	215	68,9	2,30	64	28,6	20,8
Out/91	394	12.212	6,9	213	70,5	2,27	69	29,4	22,9
Nov/91	483	14.487	8,6	258	56,8	1,89	68	31,4	24,5
Dez/91	409	12.688	6,0	185	194,5	6,27	81	30,4	24,7

**Tabela 3.4 (cont.) Dados meteorológicos da cidade de Piracicaba****Valores mensais - Período: janeiro/92 a dezembro/92**

Mês/ Ano	Radiação Global		Insolação		Precipitação		Umidade Relativa %	Temperatura	
	Média diária cal/cm <sup>2</sup> .d	Total mensal cal/cm <sup>2</sup>	Média diária Horas/dia	Total mensal Horas/ mês	Total mm	Média mm		Máx. °C	Média °C
Jan/92	408	12.663	6,5	200	99,2	3,2	79	30,5	24,7
Fev/92	394	11.434	6,2	179	72,4	2,5	77	30,6	24,6
Mar/92	329	10.203	5,1	157	232,7	7,51	84	29,7	23,9
Abr/92	334	10.030	6,8	203	79,9	2,66	80	28,0	22,0
Mai/92	266	8.239	5,7	177	73,8	2,38	82	26,6	20,7
Jun/92	277	8.321	7,0	210	0,6	0,02	75	27,0	19,7
Jul/92	279	8.634	6,5	203	36,6	1,18	74	24,9	18,1
Ago/92	321	9.951	6,4	199	11,1	0,36	72	26,6	19,1
Set/92	283	8.486	4,3	128	87,5	2,92	81	25,1	19,6
Out/92	377	11.673	6,3	194	242,1	7,81	78	28,9	22,2
Nov/92	407	12.202	6,2	185	232,3	7,74	78	29,5	23,0
Dez/92	475	14.731	8,2	254	142,2	4,59	74	30,2	23,5

**Tabela 3.4 (cont.) Dados meteorológicos da cidade de Piracicaba****Valores mensais - Período: janeiro/93 a dezembro/93**

Mês/ Ano	Radiação Global		Insolação		Precipitação		Umidade Relativa %	Temperatura	
	Média diária cal/cm <sup>2</sup> .d	Total mensal cal/cm <sup>2</sup>	Média diária Horas/dia	Total mensal Horas/ mês	Total mm	média mm		Máx. °C	Média °C
Jan/93	408	12.639	5,7	177	179,9	5,80	82	31,0	25,3
Fev/93	340	9.532	3,7	105	232,1	8,29	85	28,8	23,8
Mar/93	373	11.553	6,3	195	155,9	5,03	80	30,9	24,7
Abr/93	346	10.369	7,8	234	57,7	1,92	81	29,7	23,3
Mai/93	283	8778	6,6	206	119,7	3,86	80	26,2	19,7
Jun/93	264	7.912	6,6	197	47,0	1,57	81	24,7	18,2
Jul/93	279	8.639	7,1	219	13,7	0,44	76	26,5	19,1
Ago/93	303	9.378	6,9	213	51,8	1,67	74	26,2	18,4
Set/93	305	9.157	5,1	152	154,4	5,15	83	26,9	21,1
Out/93	418	12.969	7,0	215	73,4	2,37	77	30,2	23,7
Nov/93	488	14.641	8,5	255	91,6	3,05	74	32,2	25,3
Dez/93	412	12.780	5,9	184	146,4	4,72	83	30,2	24,8

**Tabela 3.5: Dados Meteorológicos da cidade de Piracicaba - Valores anuais  
Período: 1989 a 1993**

Ano	Radiação Global total anual (cal/cm <sup>2</sup> )/ (kLy) <sup>(1)</sup>	Insolação total (horas de sol/ano) <sup>(1)</sup>	Temperatura máxima média (média das máximas mensais) °C	Temperatura média (média das temperaturas mensais médias)°C
1989	131.362/ 131,4	2579	27,9	21,2
1990	133.645/ 133,7	2579	28,8	22,1
1991	130.948/ 131,0	2511	28,5	22,0
1992	126.567/ 126,6	2289	28,1	21,8
1993	128.347/ 128,4	2352	28,6	22,3
Média	130.200/ 130,2	2462	28,4	21,9
Total(Σ)	650.869/ 650,9	12.310		

(1) Valores obtidos a partir da soma dos valores de radiação solar diárias e insolação medidos em Piracicaba durante o experimento ( $1000 \text{ cal/cm}^2 = 1 \text{ kLy} = 1 \text{ kLangley}$ )

Para efeito de extrapolação dos resultados ou comparação da exposição total dos corpos de prova em condições climáticas diversas, já se dispõe de publicações do INMET - Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 1999) onde são apresentados os mapas: de distribuição das temperaturas (média anual; média anual das máximas), de umidade relativa média, de índice pluviométrico e de insolação. Tais informações, denominadas "normais", de temperatura, umidade e insolação, foram obtidas no período de 1931 a 1990. Quanto maior for o tempo de obtenção dos dados, maior a probabilidade de que os valores médios se aproximem dos valores de caracterização climática. Assim sendo, a base de sessenta anos do INMET é a mais adequada para efeito de extrapolação dos dados. No presente trabalho serão apresentados apenas os mapas de temperatura e insolação, cujas informações são as mais relevantes para o estudo (Figuras 3.1 a 3.3). O INMET não possui os mapas de radiação solar incidente no território brasileiro, porém a Universidade Federal de Santa Catarina iniciou um estudo (UFSC, 1999), a partir de modelos físicos e medições de superfície, gerando os primeiros mapas de radiação brasileiros. Infelizmente a base de tempo de medição ainda é pequena, mas poderá ser tomada como referência em estudos de durabilidade. Apenas a título de ilustração, a Figura 3.4 apresenta um dos mapas gerado pelo estudo, do mês de fevereiro de 1996. Piracicaba foi escolhida como base para o envelhecimento natural de polímeros por estar no maior mercado de janelas do País — São Paulo, por dispor de campos de envelhecimento e equipes técnicas que os operam e por oferecer valores médios de radiação solar, temperatura máxima e insolação da mesma ordem da média dos valores desses parâmetros nas cidades brasileiras mais populosas. A Tabela 3.6, retirada do trabalho de Magnus, 1992, ilustra as condições de exposição de Piracicaba em relação a outras cidades do mundo. A Tabela 3.7, retirada dos estudos da Ciba-Geigy, 1991, ilustra as condições de exposição de outras cidades do Brasil, no que diz respeito à radiação solar, A Tabela 3.8 apresenta as normais meteorológicas de Piracicaba (1917-1988), fornecidas gentilmente pela ESALQ – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo.

Observa-se que há diferença entre os valores médios da radiação solar considerados nos diferentes trabalhos, para uma mesma cidade. Tal fato se deve à provável diferença do tempo de coleta dos dados climáticos que foi considerado num e noutro estudo.

Pela comparação das Tabelas 3.5 e 3.8 observa-se que os cinco anos de exposição em Piracicaba foram bem representativos em termos de temperaturas, com variações inferiores a  $0,5^{\circ}\text{C}$  em relação às normais meteorológicas. O mesmo pode-se dizer quanto à radiação.

O comportamento dos perfis de PVC quando expostos a condições diferentes daquelas de Piracicaba poderá ser extrapolado diretamente se todas as variáveis acima mencionadas tiverem, no novo local, valores inferiores aos observados em Piracicaba.



**Tabela 3.6: Condições climáticas de diversos locais de exposição. (Magnus, 1992)**

Local	Radiação anual média em superfície horizontal (cal/cm <sup>2</sup> )	Temperatura média (média das temperaturas médias mensais em °C)	Temperatura média do mês mais quente °C	Temperatura Máxima Média (média das temperaturas máximas mensais) em °C	Umidade Relativa %	Pluviometria no ano em mm
Bruxelas (Bélgica)	80.000	9,5	17	21,5	75	840
Rheinberg (Alemanha)	70.000	9,5	17	19,5	-	930
Sauerland (Alemanha)	75.000	7	13	-	-	1.450
Tavaux (França)	90.000	10,5	21	25	77	720
Bandol (França)	125.000	15	25	-	55	1.080
Martorell (Espanha)	120.000	16	26	33	67	600
Sevilha (Espanha)	145.000	18,5	27	36	65	600
Phoenix (Arizona)	175.000	21,5	34	40	35	220
Miami (Flórida)	150.000	23	27	32	75	1.600
Dakar (Senegal)	160.000	24,5	27,5	30,5	77	610
Piracicaba (Brasil)	150.000	21	23,5	30	70	1.250
Foz do Iguaçu (Brasil)	150.000	20,5	27	37	85	2.000

**Tabela 3.7: Valores da radiação solar em diversas cidades brasileiras (Ciba-Geigy, 1991)**

Cidade	Estado	Radiação Média Anual kcal/cm <sup>2</sup> (kLy)	Cidade	Estado	Radiação Média Anual Kcal/cm <sup>2</sup> (kLy)
Alto de Itatiaia	Rio de Janeiro	130	Indaiatuba	São Paulo	139
Araçatuba	São Paulo	164	Itabuna	Bahia	153
Bagé	Rio Grande do Sul	147	Jacarezinho	Paraná	162
Barretos	São Paulo	164	Manaus	Amazonas	159
Bauru	São Paulo	168	Petrolina	Pernambuco	178
Belém	Pará	157	Pindamonhangaba	São Paulo	152
Belo Horizonte	Minas Gerais	144	Piracicaba	São Paulo	137
Boa Vista	Roraima	164	Porto Alegre	Rio Grande do Sul	139
Brasília	Distrito Federal	163	P. Nacional	Goiás	153
Cabo Frio	Rio de Janeiro	157	Recife	Pernambuco	160
Campinas	São Paulo	140	Ribeirão Preto	São Paulo	165
Campo Grande	Mato Grosso do Sul	161	Rio de Janeiro	Rio de Janeiro	155
Campos	Rio de Janeiro	138	Salvador	Bahia	157
Cananéia	São Paulo	143	São Luís	Maranhão	159
Cuiabá	Mato Grosso	153	São Paulo	São Paulo	142

Curitiba	Paraná	129	Taquari	Rio Grande do Sul	134
Florianópolis	Piauí	174	Viçosa	Minas Gerais	115
Fortaleza	Ceará	160			

Radiação média das cidades apresentadas = 151,9 kLy

**Tabela 3.8: Valores das normais meteorológicas de Piracicaba - 1917 a 1998. (ESALQ, 1999)**

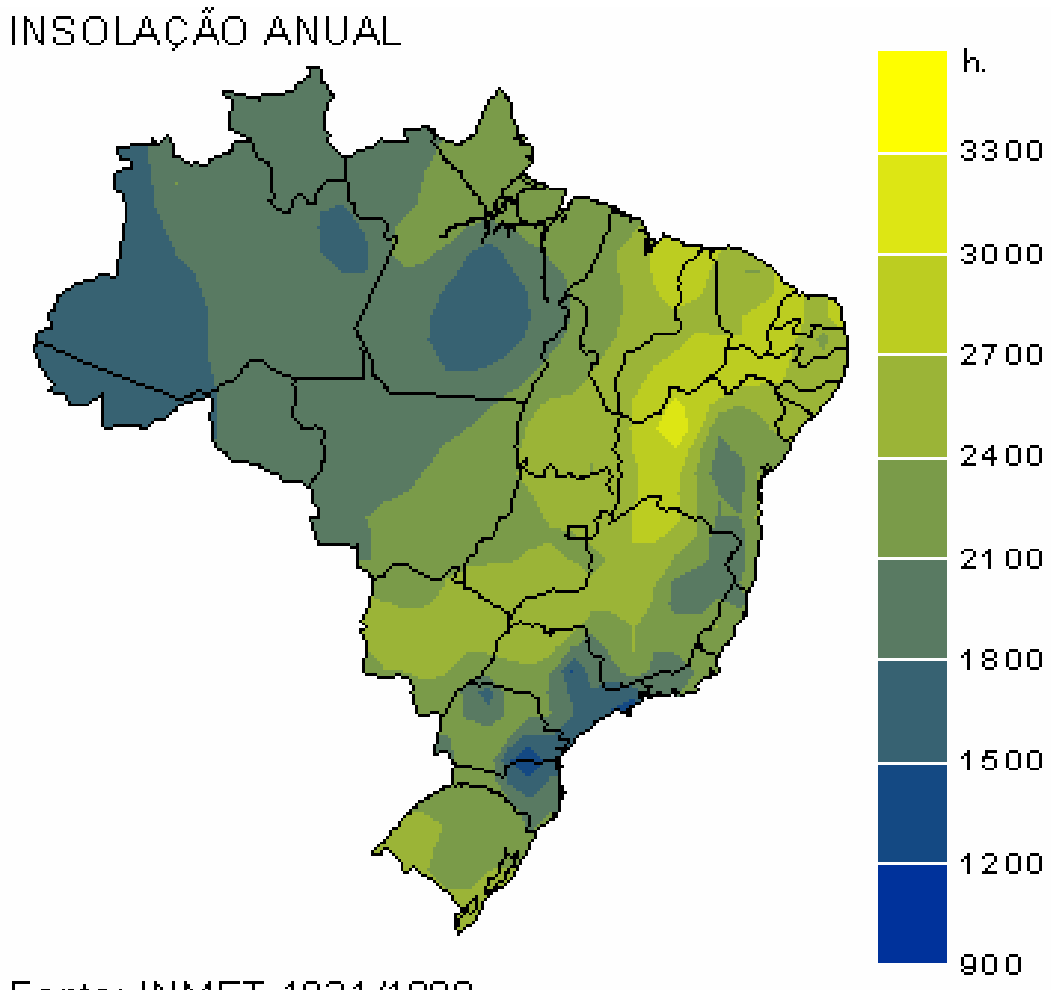
Mês	Radiação Solar cal/cm <sup>2</sup> .dia	Insolação Horas/dia	Precipitação total média mm	Umidade Relativa Média- %	Temperatura	
					Máxima Média °C	Média °C
Janeiro	453,36	6,4	220,8	75,7	30,0	24,4
Fevereiro	442,84	6,6	183,8	75,0	30,2	24,6
Março	397,54	6,8	142,6	75,5	29,9	24,0
Abril	366,79	7,5	65,7	73,9	28,3	21,8
Mai	297,60	7,3	52,3	74,8	26,1	19,1
Junho	281,44	7,1	43,6	74,4	24,9	17,6
Julho	307,09	7,9	27,7	69,3	25,2	17,3
Agosto	353,93	8,2	29,7	63,8	27,3	19,1
Setembro	378,83	6,9	61,6	64,2	28,1	20,7
Outubro	438,07	6,9	109,3	69,0	28,9	22,2
Novembro	480,49	7,5	128,5	69,1	29,6	23,1
Dezembro	448,63	6,6	199,3	73,8	29,6	23,8

Temperatura máxima média = 28,2°C

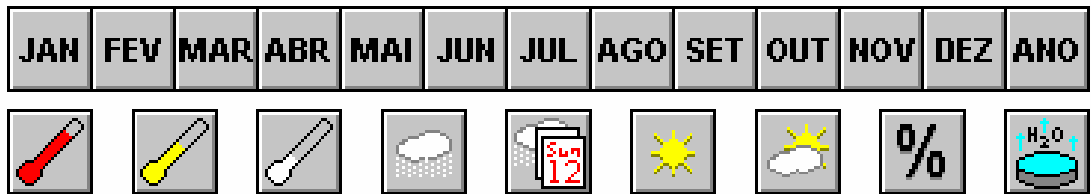
Temperatura média = 21,5°C

Radiação solar média por ano: 142.350 cal/cm<sup>2</sup>

Irradiação total média: 2607,9 horas de sol/ano

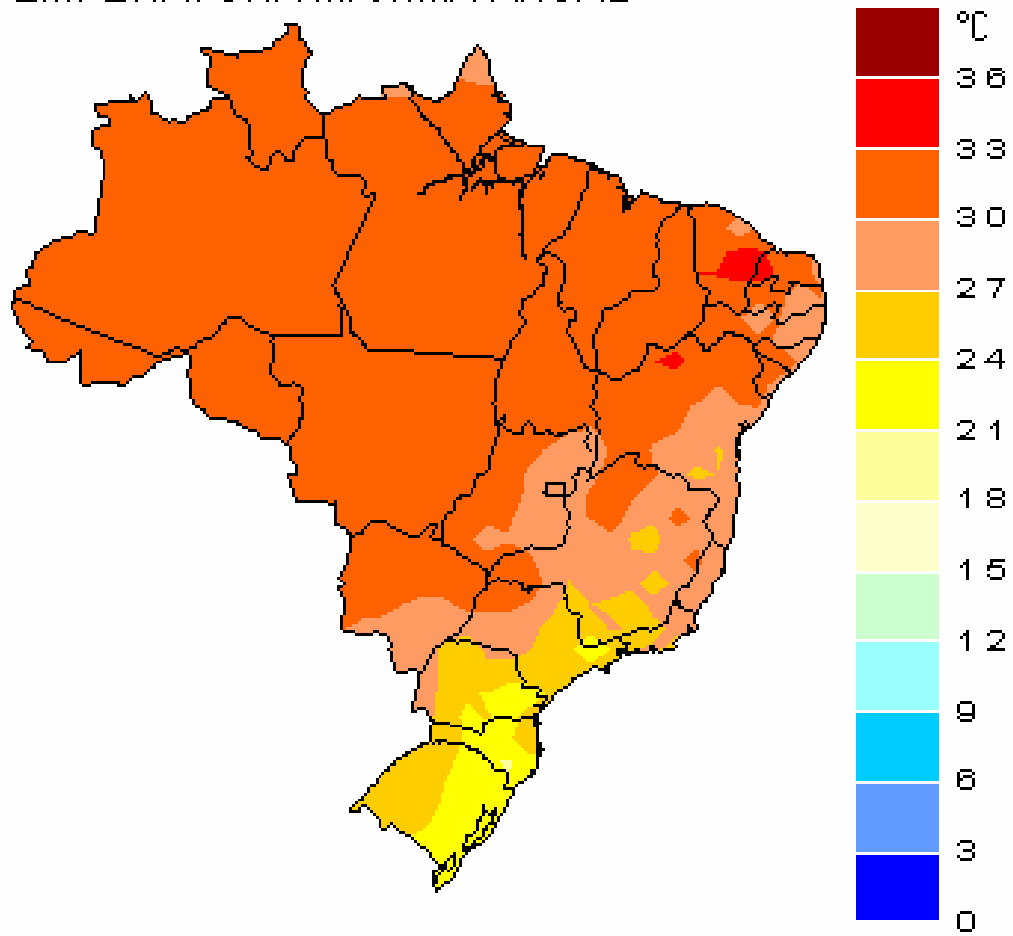


Fonte: INMET 1931/1990



**Figura 3.1: Mapa do Brasil mostrando a distribuição da insolação anual (em horas). (INMET, 1999)**

## TEMPERATURA MÁXIMA ANUAL



Fonte: INMET 1931/1990

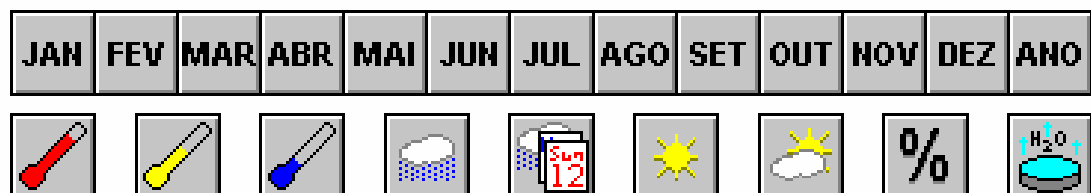
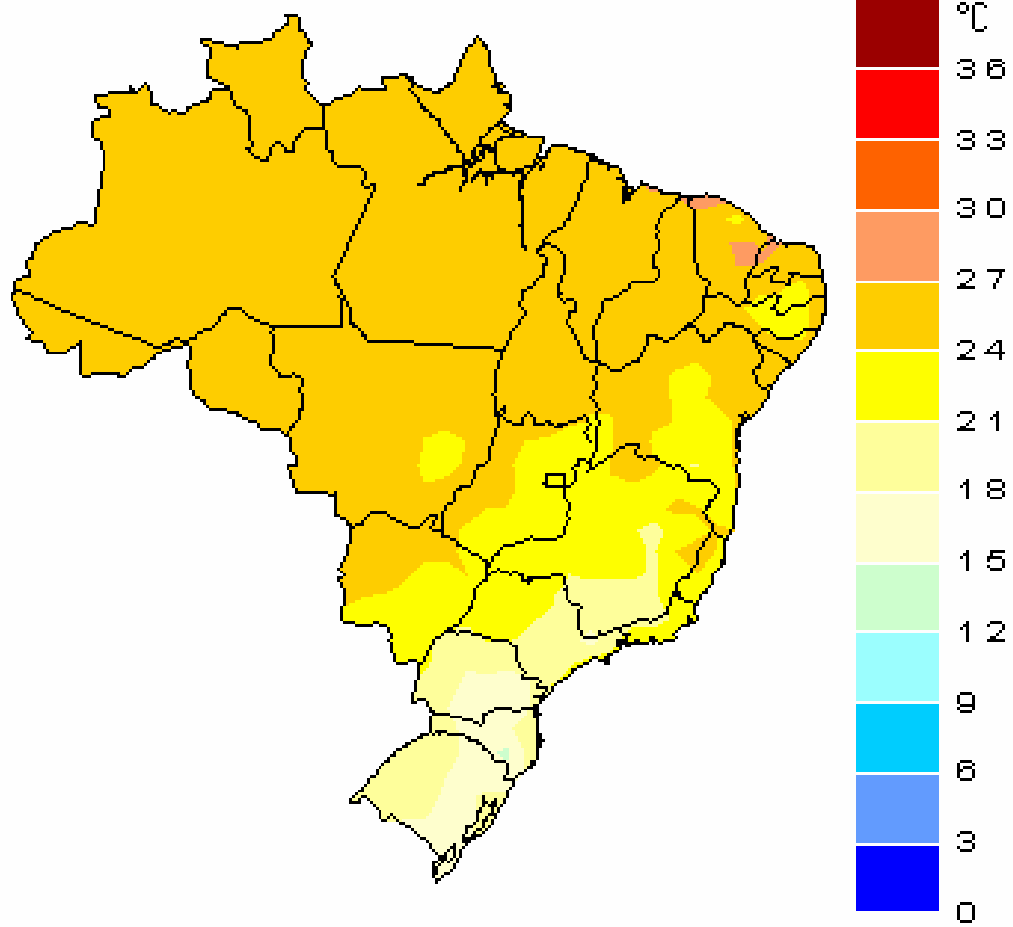


Figura 3.2: Mapa do Brasil mostrando a distribuição da temperatura máxima anual (em °C). (INMET, 1999)

## TEMPERATURA MÉDIA ANUAL



Fonte: INMET 1931/1990

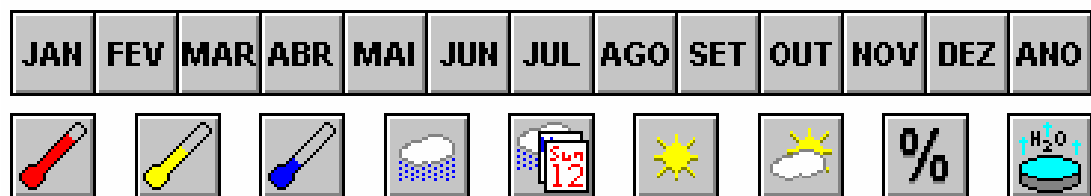
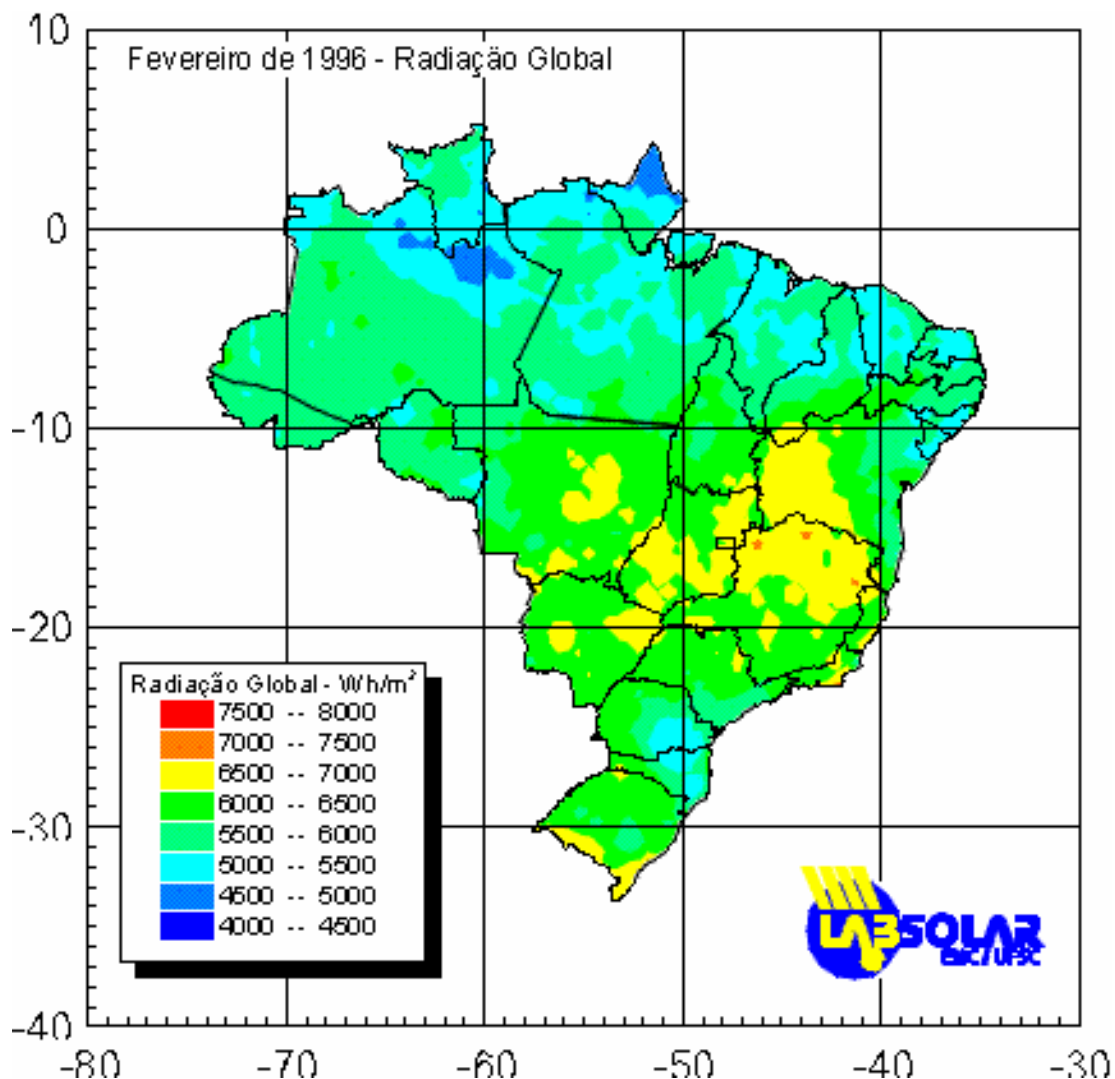


Figura 3.3: Mapa do Brasil mostrando a distribuição da temperatura média anual (em °C). (INMET, 1999)



**Figura 3.4:** Mapa do Brasil mostrando a distribuição da radiação solar mensal (em W.hora/m<sup>2</sup>)<sup>(48)</sup>, gerado pela UFSC, 1999

Conversão de unidades:  $11,61 \text{ cal/cm}^2 = 1 \text{ Watt.hora/m}^2$

### 3.5.3 Resistência ao impacto após a exposição natural

#### 3.5.3.1 Introdução

A resistência ao impacto foi determinada segundo a ASTM D256 (1984). O resultado obtido é a média dos valores de ruptura de dez corpos-de-prova por idade de exposição, por formulação ensaiada (Tabela 3.9). Os ensaios foram efetuados no Centro Técnico de Serviços da TRIKEM.

Conforme antecipado no final do item 3.2, os resultados desta propriedade foram analisados para a seleção dos compostos para o envelhecimento acelerado. Essa análise preliminar dos resultados procura avaliar o efeito de cada variável na resistência e na evolução dessa resistência ao longo do processo de envelhecimento do composto de PVC, utilizando como referência os valores atualmente prescritos em normas internacionais e nacionais, resumidos nas Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4. Apesar disso, não se deve perder de vista que um dos objetivos desta tese é exatamente a investigação da adequação de alguns daqueles valores, particularmente para o estabelecimento de critérios quantitativos de avaliação da durabilidade.



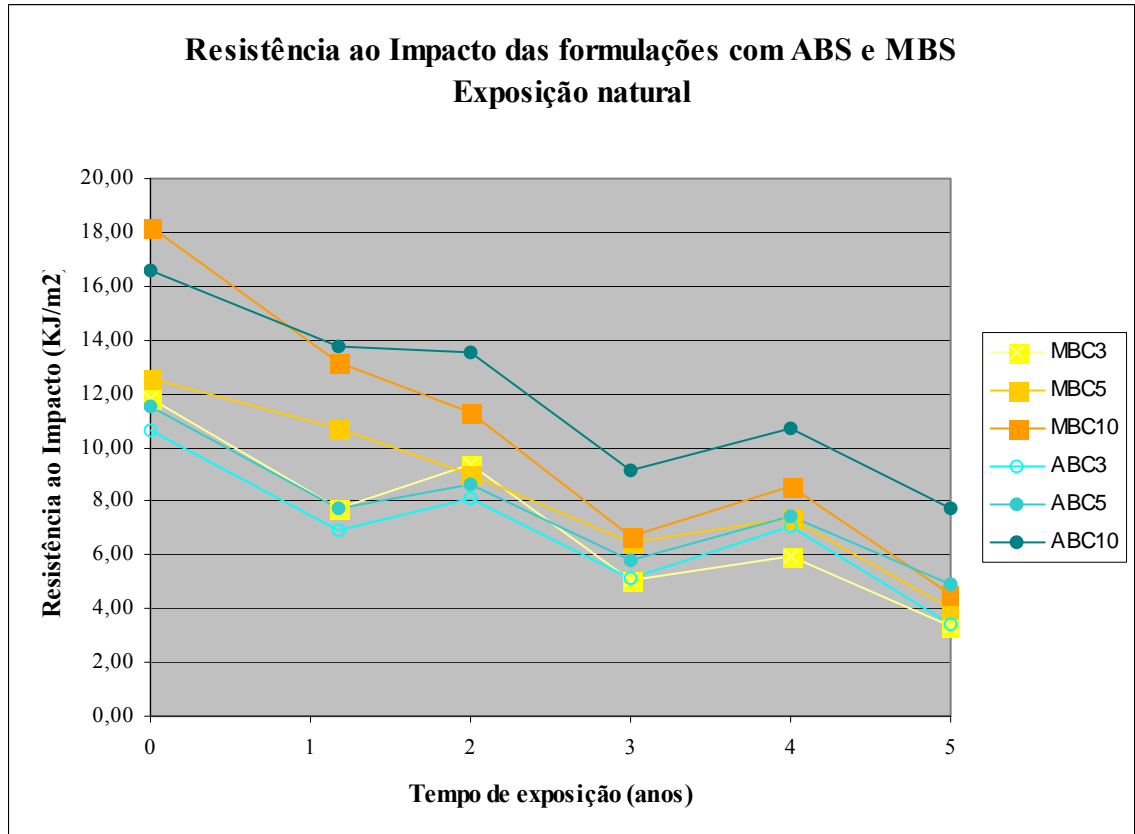
**Tabela 3.9: Resultados de Resistência ao Impacto para as dezenove formulações estudadas no envelhecimento natural (Kgf.cm/cm ou KJ/m<sup>2</sup>)**

<b>For- mula- ções</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
tempo (anos)	MBC3	MBC5	MBC10	ABC3	ABC5	ABC10	CPP3	CPP5	CPP10	CPC3	CPC5	CPC10	ACP3	ACP10	ACC3	ACC10	ACB3	ACB5	ACB10
	3 per	5 per	10 per	3 per	5 per	10 per	3 per	5 per	10 per	3 per	5 per	10 per	3 per	10 per	3 per	10 per	3 per	5 per	10 per
	<b>MBS</b>			<b>ABS</b>			<b>CPE</b>			<b>CPE</b>			<b>Acrílico</b>		<b>Acrílico</b>		<b>Acrílico</b>		
	Pb-Ba-Cd			Pb-Ba-Cd			Pb			Pb-Ba-Cd			Pb		Pb-Ba-Cd		Ba-Cd		
0	11,83	12,55	18,24	10,67	11,51	16,60	14,13	16,60	16,60	16,72	16,47	15,47	12,71	18,60	11,07	14,21	14,99	12,24	15,50
1,17	7,74	10,70	13,17	6,95	7,70	13,73	12,91	16,76	15,00	15,01	13,55	15,78	13,94	18,33	12,11	17,21	14,08	12,92	14,26
2	9,34	9,02	11,29	8,08	8,65	13,51	14,38	20,37	18,81	14,76	14,32	16,39	16,10	19,34	13,26	15,05	15,22	14,08	18,25
3	5,06	6,47	6,71	5,13	5,82	9,12	13,60	19,08	15,68	13,00	14,70	15,64	12,61	18,67	11,60	13,93	13,44	13,01	13,99
4	5,97	7,36	8,57	7,06	7,47	10,70	14,68	19,18	17,11	12,99	14,77	16,11	11,27	18,32	12,21	16,70	15,01	13,54	14,32
5	3,36	4,00	4,53	3,42	4,90	7,77	10,37	<b>N/D</b>	14,50	7,22	9,78	11,54	4,80	16,88	8,38	11,80	12,97	11,56	14,36



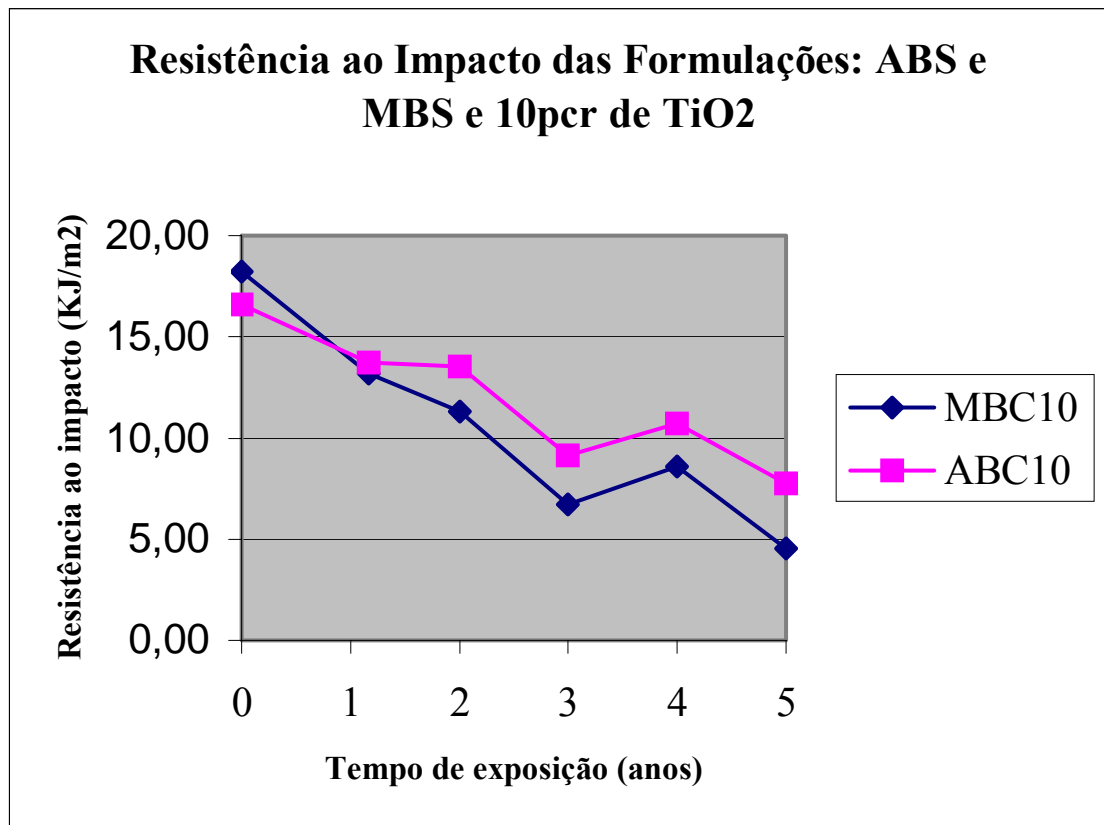
### 3.5.3.2 Teor de dióxido de titânio

- O maior teor de  $\text{TiO}_2$  melhora, de modo geral, a resistência de todos os compostos, mas esse resultado é muito significativo para o PVC modificado com ABS e MBS, visto que suas resistências ao impacto iniciais seriam inaceitáveis (Tabela 2.2) sem aditivação com teores elevados de dióxido de titânio, como pode ser observado na Figura 3.5.



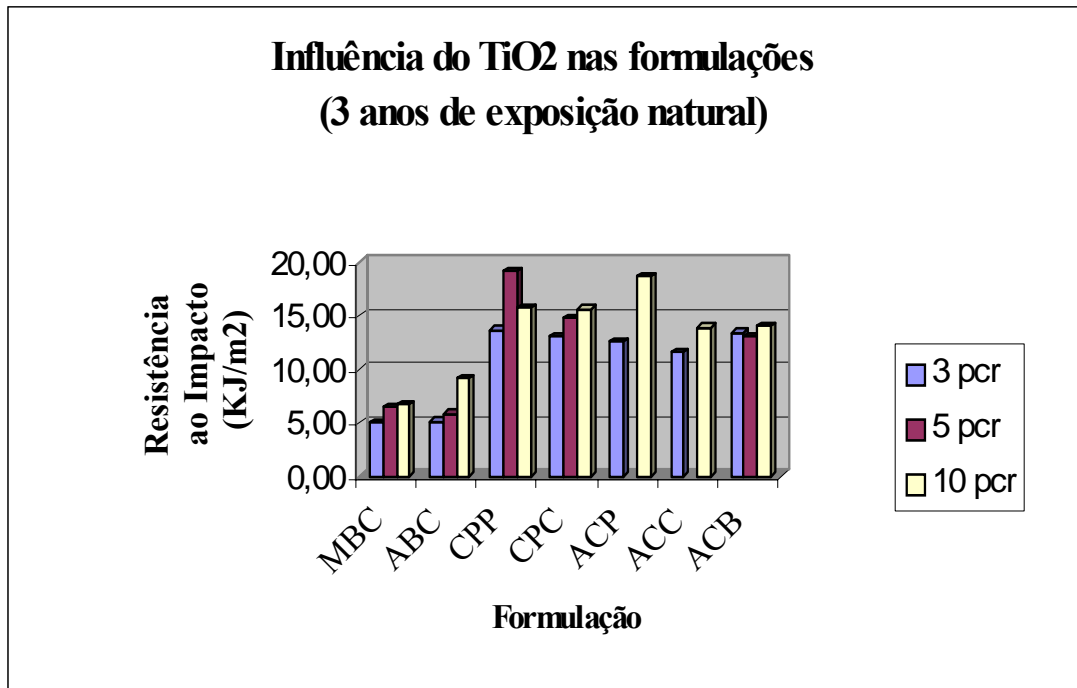
**Figura 3.5: Resistência ao impacto das formulações com MBS e ABS, na exposição natural**

- O MBS e o ABS não são resistentes a intempéries, perdendo sua eficácia como modificadores de impacto ao longo dos anos, mesmo com maior aditivação de dióxido de titânio, como mostra a Figura 3.6, na qual se observam, após 5 anos de exposição, decréscimos de resistência ao impacto de 76% (MBS) e de 54% (ABS), apesar da aditivação com 10 pcr de  $\text{TiO}_2$ .

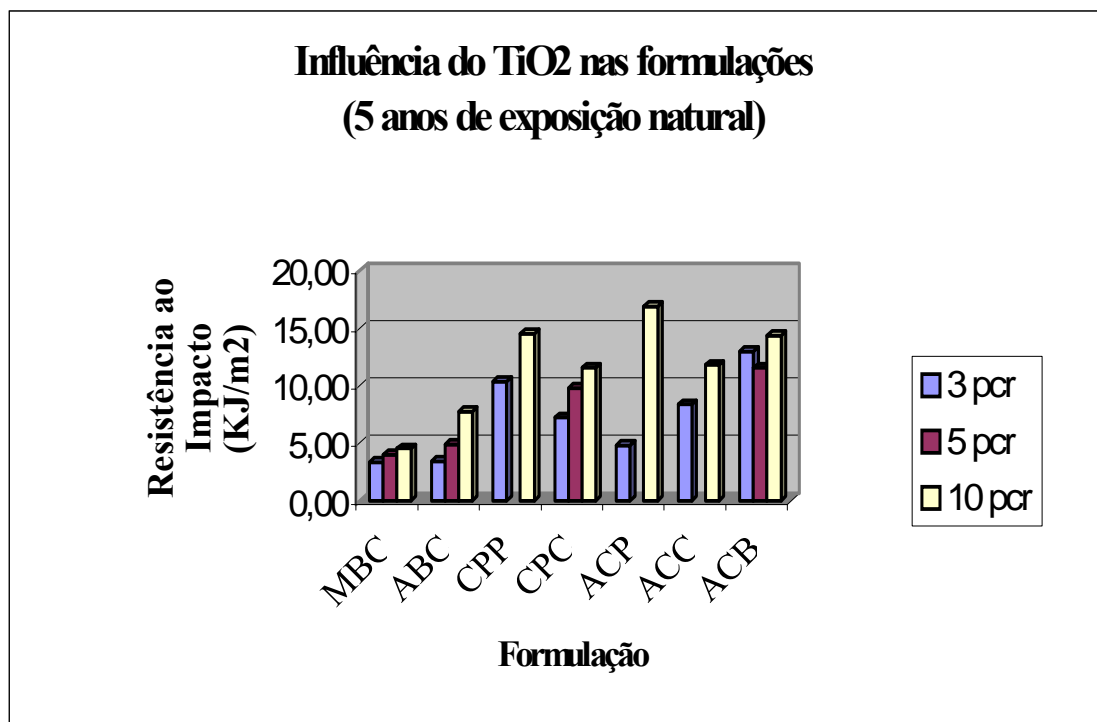


**Figura 3.6: Resistência ao impacto das formulações com MBS e ABS, com 10pcr de TiO<sub>2</sub>, na exposição natural**

- Observa-se (Figura 3.7) que até 3 anos de exposição a influência dos níveis de TiO<sub>2</sub> não apresenta padrão nítido e uniforme para as diversas formulações, havendo casos como o do composto CPP5, cuja resistência ao impacto é superior à do CPP10. A partir dos 3 anos as tendências se consolidam (Figura 3.8).



**Figura 3.7: Influência do TiO<sub>2</sub> na resistência ao impacto das formulações após três anos de exposição natural**



**Figura 3.8: Influência do TiO<sub>2</sub> na resistência ao impacto das formulações após cinco anos de exposição natural**

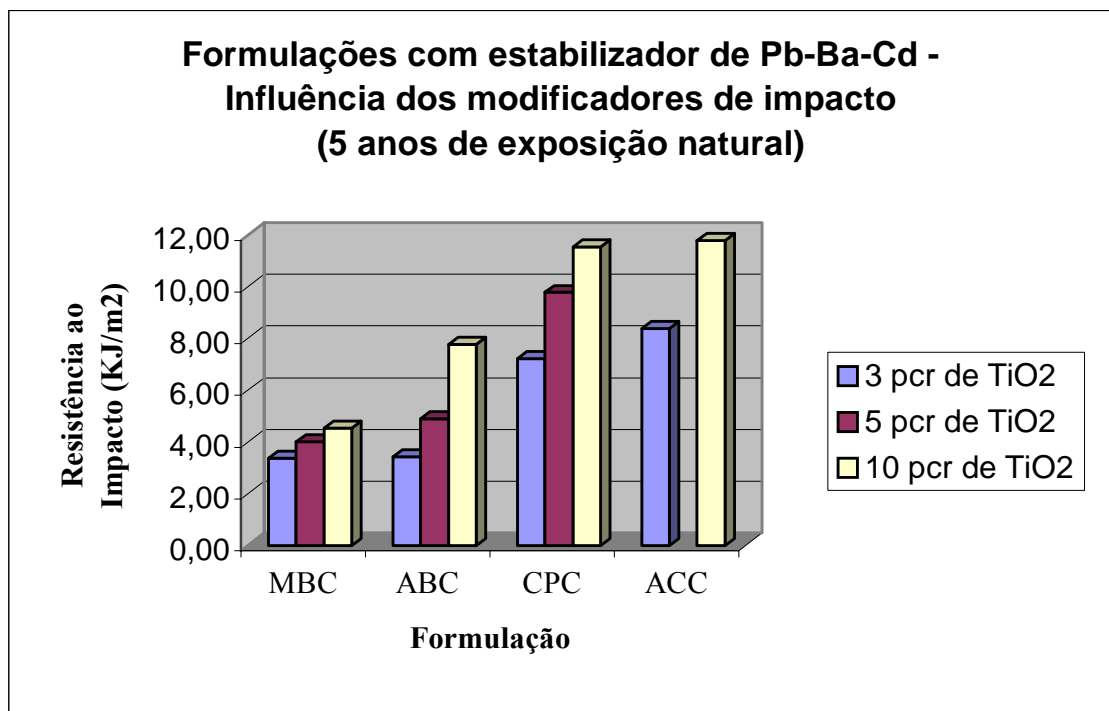
- Ainda assim, a Figura 3.8 revela que a influência do teor de TiO<sub>2</sub> não é preponderante: nos compostos cujo modificador de impacto é o MBS, a inadequação desse aditivo acaba prevalecendo na queda de desempenho; nos compostos com modificador de impacto acrílico e estabilização Ba-Cd (ACB3,

ACB5 e ACB10), por outro lado, o bom comportamento é garantido pela composição do modificador e estabilizador, com pequena influência da quantidade de  $\text{TiO}_2$ .

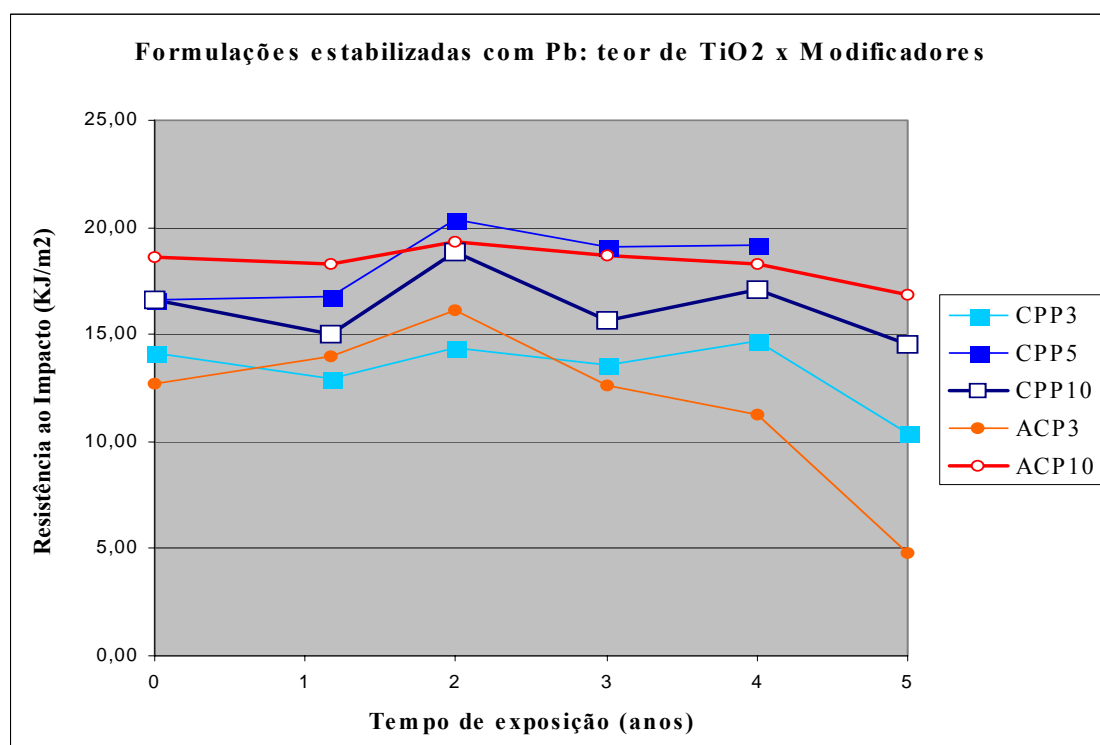
### 3.5.3.3 Sistema de estabilização

Efetuada a análise dos resultados da resistência ao impacto, para cada sistema de estabilização utilizado, pode-se observar que:

- Entre as amostras estabilizadas com o sistema Pb-Ba-Cd, aquelas modificadas com acrílico ou com CPE mostraram-se muito superiores às modificadas com MBS ou com ABS, em qualquer idade da exposição natural e para qualquer teor de  $\text{TiO}_2$ . A Figura 3.9 ilustra esse fato para cinco anos de exposição.
- Entre os compostos estabilizados com chumbo, o teor de  $\text{TiO}_2$  influi principalmente na resistência ao impacto daqueles modificados com acrílico, que têm sua desempenho consideravelmente melhorado com um maior teor de dióxido (Fig. 3.10). Com 10 pcr de  $\text{TiO}_2$ , compostos modificados com CPE ou com acrílico apresentaram resultados similares.

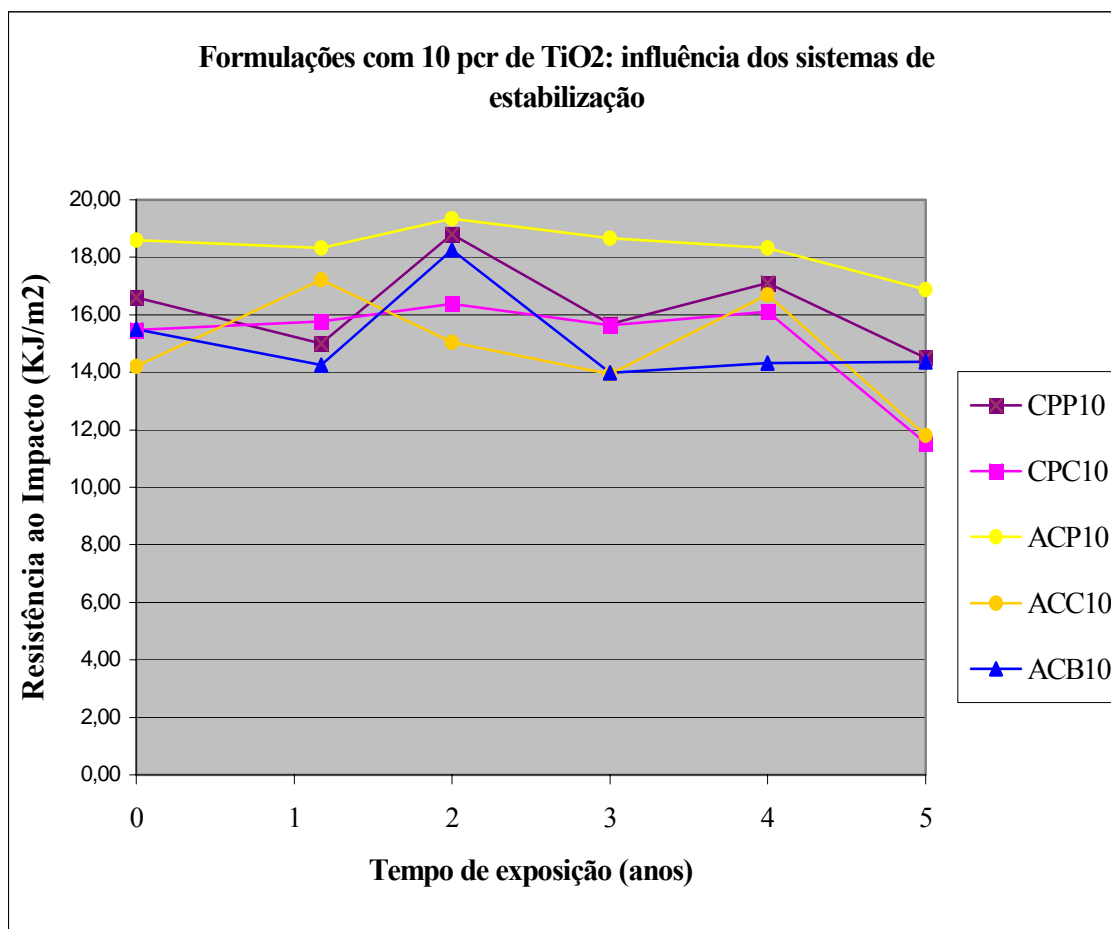


**Figura 3.9: Resistência ao impacto das formulações estabilizadas com Pb-Ba-Cd após cinco anos de exposição natural: influência dos modificadores de impacto**



**Figura 3.10: Resistência ao Impacto das Formulações estabilizadas com Pb ao longo dos cinco anos de exposição natural: influência dos modificadores de impacto versus teor de TiO<sub>2</sub>**

- Nota-se que a influência dos sistemas de estabilização é minimizada pelo aumento do teor de TiO<sub>2</sub>, pelo menos nas formulações de melhor desempenho; quando o teor de TiO<sub>2</sub> é aumentado, todos os sistemas estabilizadores (Pb, Ba-Cd e Pb-Ba-Cd) se apresentaram eficazes na minimização do envelhecimento, embora a combinação de 10 pcr de TiO<sub>2</sub> e estabilização com Pb leve simultaneamente às resistências maiores e mais estáveis (Figura 3.11).



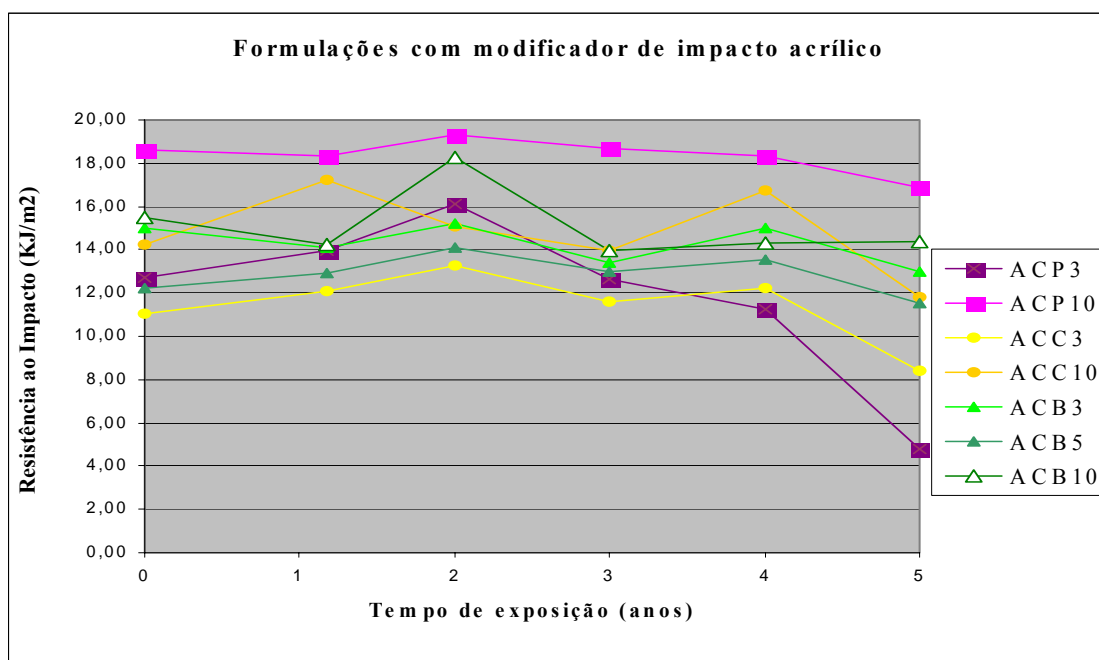
**Figura 3.11: Resistência ao impacto das formulações com 10 pcr de TiO<sub>2</sub> ao longo de 5 anos de exposição**

- Nos compostos modificados com acrílico, o estabilizador de Ba-Cd foi o que mostrou a maior eficácia contra o envelhecimento, para quaisquer quantidades de dióxido de titânio (Figura 3.12).
- Os estabilizadores à base de Pb e Pb-Ba-Cd, mostraram, nas amostras modificadas com CPE, resultados semelhantes quanto à variação da resistência com o envelhecimento (Figura 3.13). A influência do teor de TiO<sub>2</sub> é muito discreta: nota-se, inclusive, no caso da estabilização com Pb, que os valores da formulação com 5 pcr foram ligeiramente superiores aos apresentados pela CPP10 (com o dobro da quantidade do aditivo).

#### 3.5.3.4 Modificadores de impacto

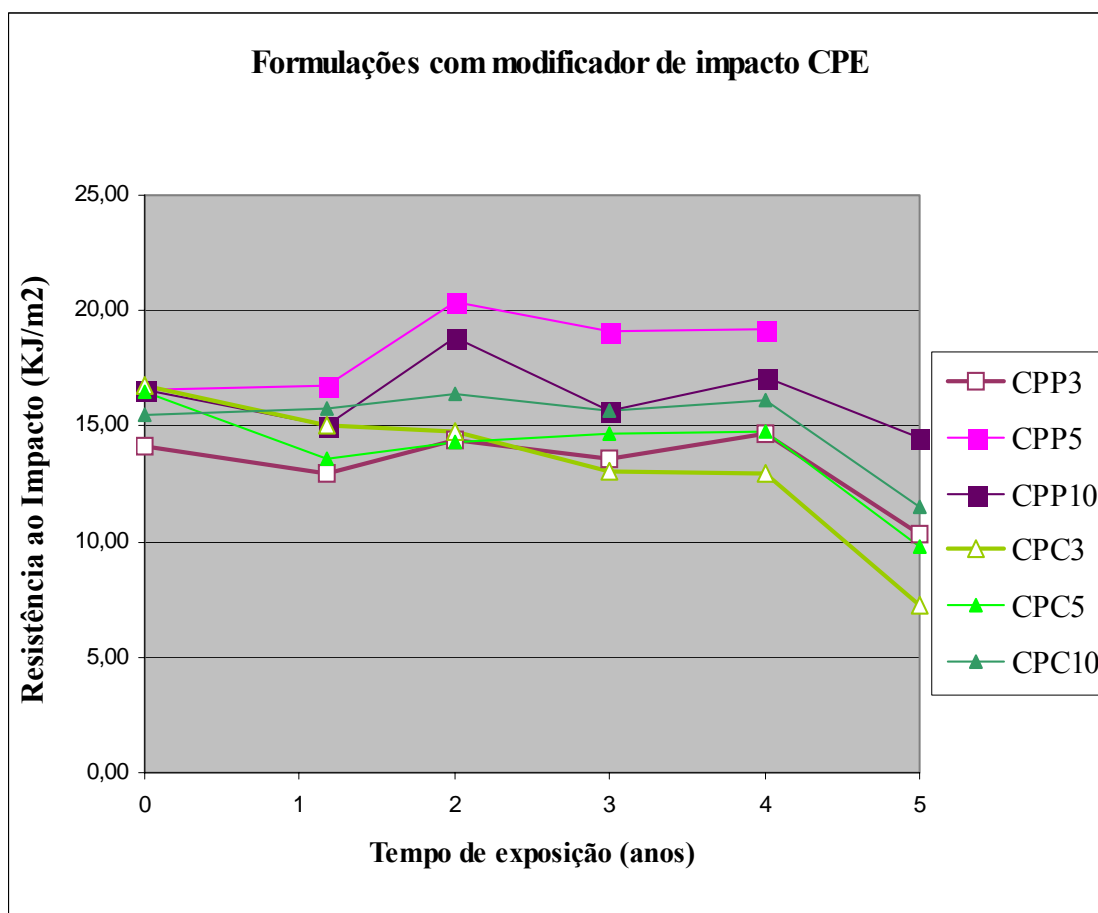
Considerando a influência dos modificadores de impacto, observa-se que:

- De um modo geral o acrílico revelou-se um modificador de impacto eficaz com qualquer sistema de estabilização; exceção feita à estabilização com Pb, que exige aditivação com mais de 3 pcr de TiO<sub>2</sub>, seja para garantir um bom desempenho quanto ao envelhecimento, seja para garantir uma resistência inicial satisfatória, conforme indica a Figura 3.12.



**Figura 3.12: Resistência ao impacto das formulações com modificador de impacto acrílico: influência dos sistemas de estabilização versus teor de  $\text{TiO}_2$**

- Os resultados apresentados na Figura 3.13 (e também nas Figuras 3.10 e 3.11) evidenciam que o modificador de impacto CPE leva a resistências iniciais satisfatórias, independentemente do sistema de estabilização e do teor de dióxido de titânio; no entanto, para que o desempenho quanto ao envelhecimento seja satisfatório impõe-se a estabilização com Pb ou a aditivação com mais de 5 pcr de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.13: Resistência ao impacto das formulações com CPE: influência dos sistemas de estabilização versus teor de  $TiO_2$**

- Os compostos com ABS e MBS apresentam o pior desempenho entre os compostos estudados, qualquer que seja o teor de dióxido de titânio adicionado, conforme anteriormente discutido e claramente identificável nas Figuras 3.7 a 3.9.

### 3.5.3.5 Análise de regressão múltipla das diversas variáveis que influenciam o decréscimo de resistência ao impacto

Neste item procurou-se sistematizar as conclusões relativas às influências das diversas variáveis na resistência ao impacto dos compostos de PVC, através de regressões lineares múltiplas. Para tanto foi necessário associar variáveis numéricas aos modificadores de impacto e aos estabilizadores (variáveis “dummy”), técnica essa corriqueira em regressões múltiplas envolvendo variáveis não numéricas. O tempo e o teor de  $TiO_2$  já estão naturalmente associados a variáveis numéricas.

Uma primeira tentativa, supondo que as resistências fossem linearmente variáveis com o tempo, com o teor de aditivo, com o modificador e com o estabilizador não foi bem sucedida, obtendo-se um coeficiente de determinação  $R^2 = 0,59$ .

A análise das curvas das Figuras 3.10 a 3.13, por exemplo, sugere a razão desse insucesso: raros são os casos em que a variação da resistência com o tempo é linear.

Considerando que o decréscimo relativo de resistência do PVC é utilizado para caracterizar o envelhecimento, optou-se por tentar correlacionar apenas esse decréscimo (ou a taxa de decréscimo de resistência), para um determinado período de observação (5 anos, no caso), com as demais variáveis (teor de aditivo, modificador e estabilizador).



Esse decréscimo relativo de resistência é dado por  $[RI(t=0)-RI(t=5 \text{ anos})] / RI(t=0)$ , ou seja,  $\Delta RI(t=5 \text{ anos}) / R(0)$ , valor esse que, se dividido pelo período de observação (5 anos, no caso), fornece a taxa anual de decréscimo de resistência.

Como não se dispunha da resistência aos 5 anos para o composto CPP5 (Tabela 3.9), utilizaram-se apenas 18 pontos para a regressão.

O quadro abaixo (transcrito diretamente de uma planilha eletrônica com alguns recursos de Estatística, inclusive para regressões lineares múltiplas) resume os resultados encontrados, destacando-se um coeficiente de determinação próximo de 0,8 e um valor elevado da estatística F, indicando que o decréscimo de resistência é bem explicado pela regressão linear, com os coeficientes indicados para cada uma das três variáveis consideradas. Resumindo: atingiu-se um bom ajuste linear.

## RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,888
R-Quadrado	0,789
R-quadrado ajustado	0,744
Erro padrão	0,026
Observações	18,000

## ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3,000	0,034	0,011	17,488	5,2E-05
Resíduo	14,000	0,009	0,001		
Total	17,000	0,043			

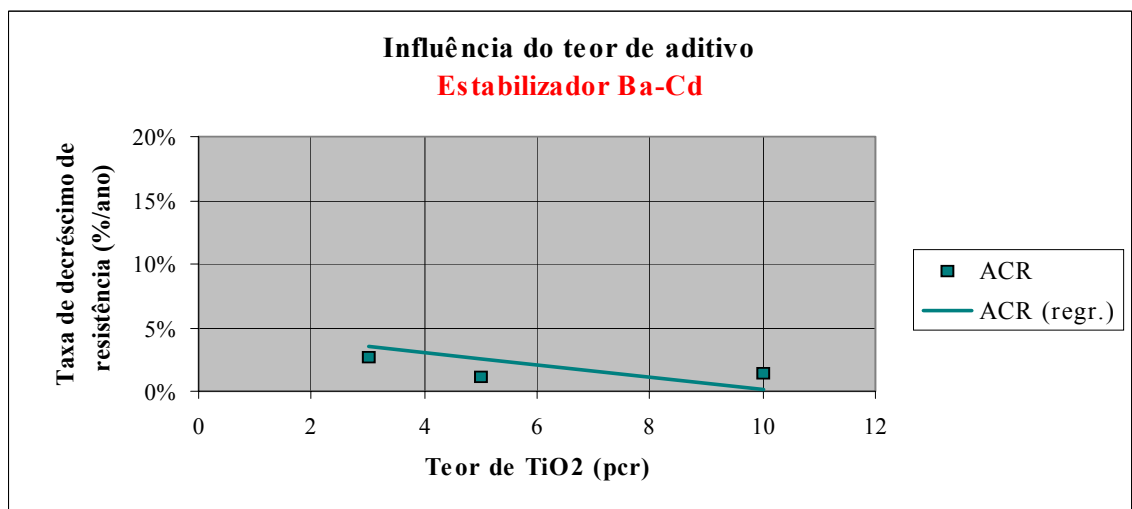
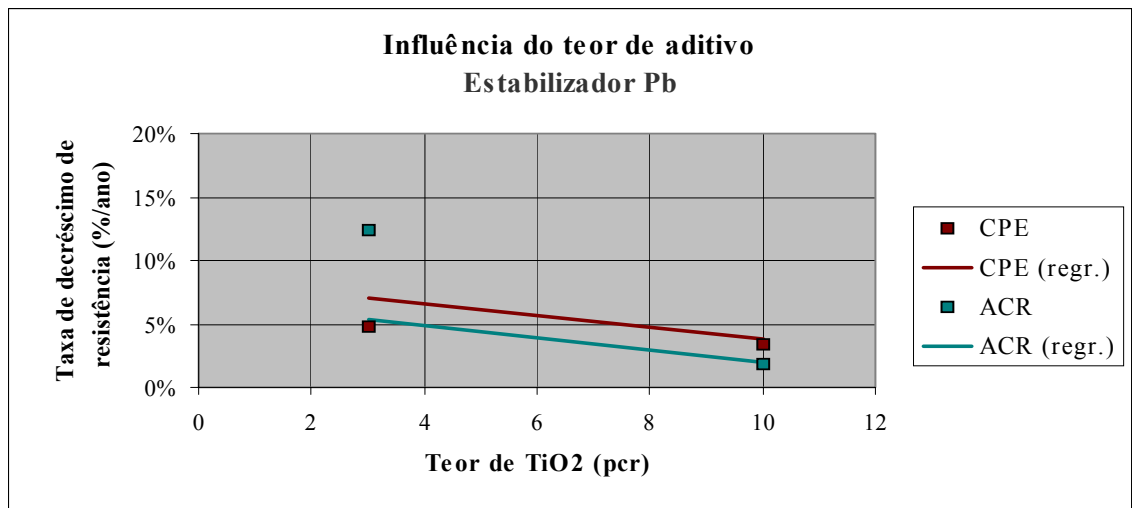
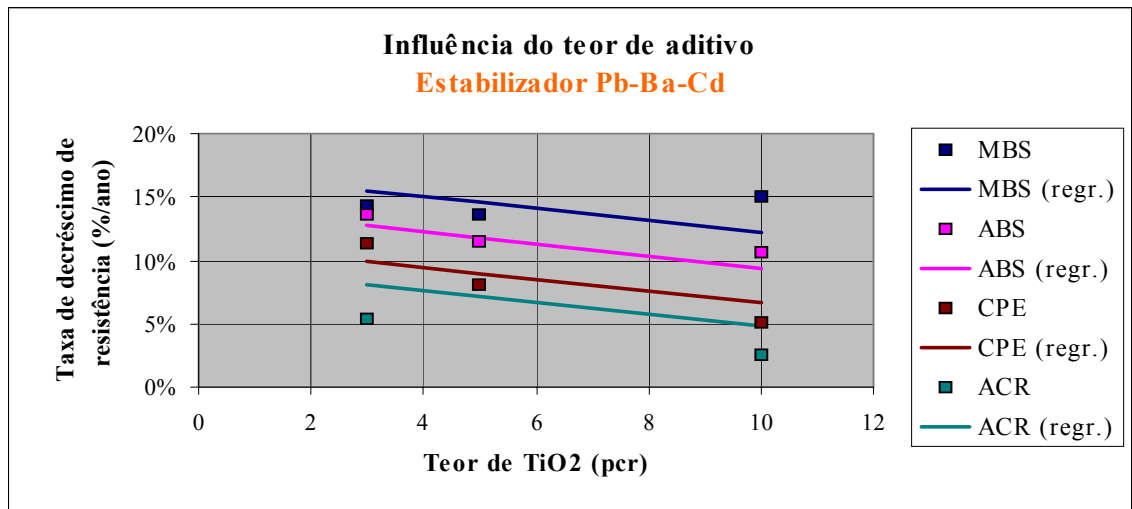
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,215	0,021	10,428	5,5E-08
Variável X 1=TiO <sub>2</sub>	-0,005	0,002	-2,463	2,7E-02
Variável X 2=modificador	-0,028	0,007	-4,063	1,2E-03
Variável X 3=estabilizador	-0,018	0,010	-1,821	9,0E-02

Um outro ponto que merece destaque, pois vem corroborar as observações feitas nos itens anteriores, diz respeito à relevância de cada uma das três variáveis consideradas. A estatística t (de Student) e o correspondente valor-P podem ser interpretados como um teste da hipótese de que o coeficiente daquele regressor (isto é, daquela variável) seja nulo. Quanto maior o valor de t (ou menor o valor-P), menor a probabilidade do coeficiente em questão ser nulo e, portanto, maior a relevância da variável correspondente para explicar as variações da resistência. Assim sendo, fica claro da regressão que a variável com maior peso nas variações de resistência é o modificador de impacto, seguido do teor de aditivo (TiO<sub>2</sub>), ficando para o estabilizador a posição de menor influência na resistência ao impacto.

As Figuras 3.14 a 3.17, obtidas a partir da regressão múltipla, permitem de certa forma sintetizar, com expressão visual, todas as conclusões anteriores.

As Figuras 3.14 e 3.15 permitem comparar a influência do teor de aditivo com a influência das outras duas variáveis sobre as taxas de decréscimo de resistência do PVC, na exposição natural.

As Figuras 3.16 e 3.17 são duas formas diferentes de se comparar a influência relativa do modificador e do estabilizador: a primeira com ênfase gráfica no modificador, a segunda no estabilizador.



**Figura 3.14: Influência do teor de aditivo e do modificador de impacto**

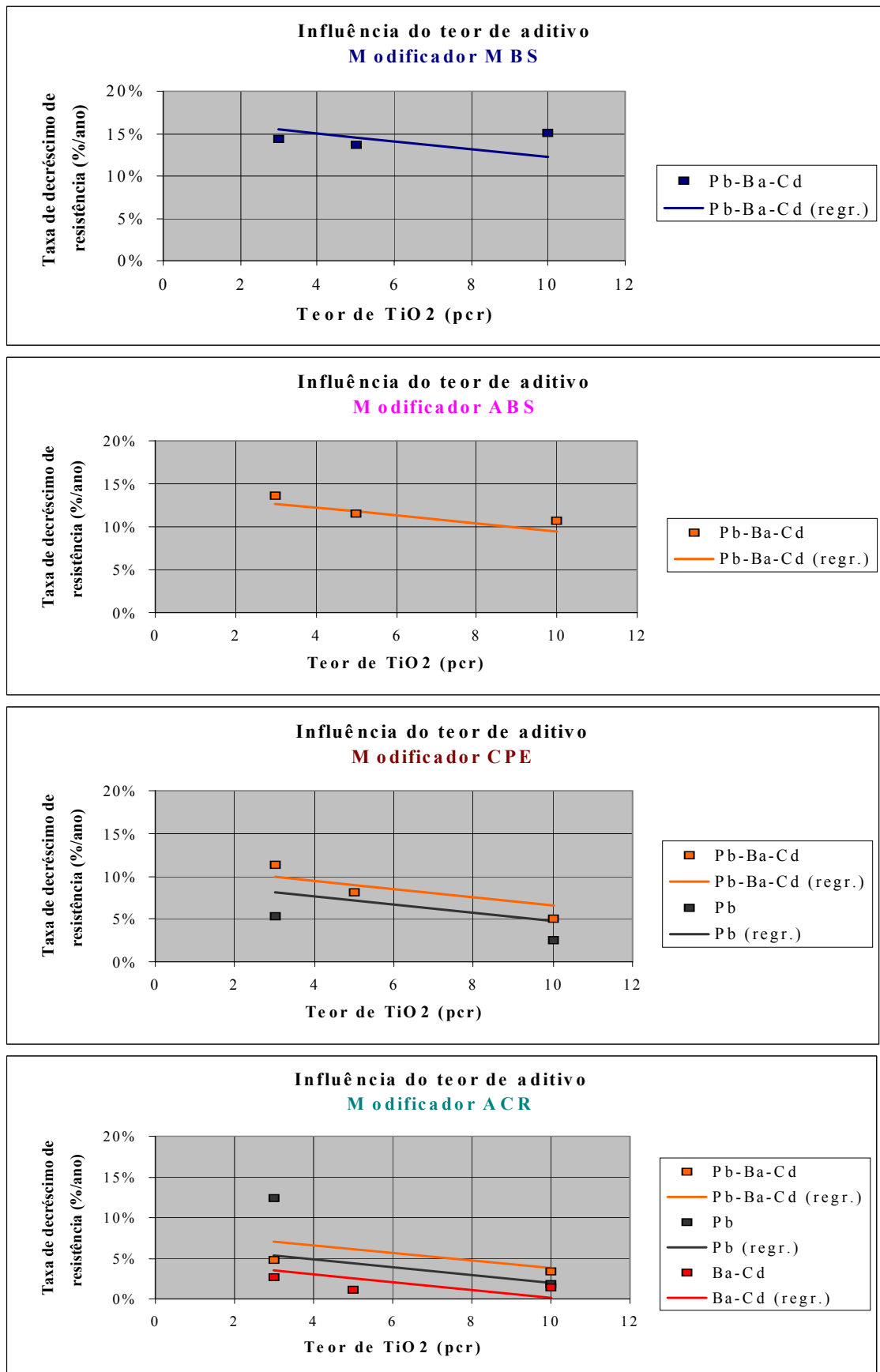


Figura 3.15: Influência do teor de aditivo e do estabilizador

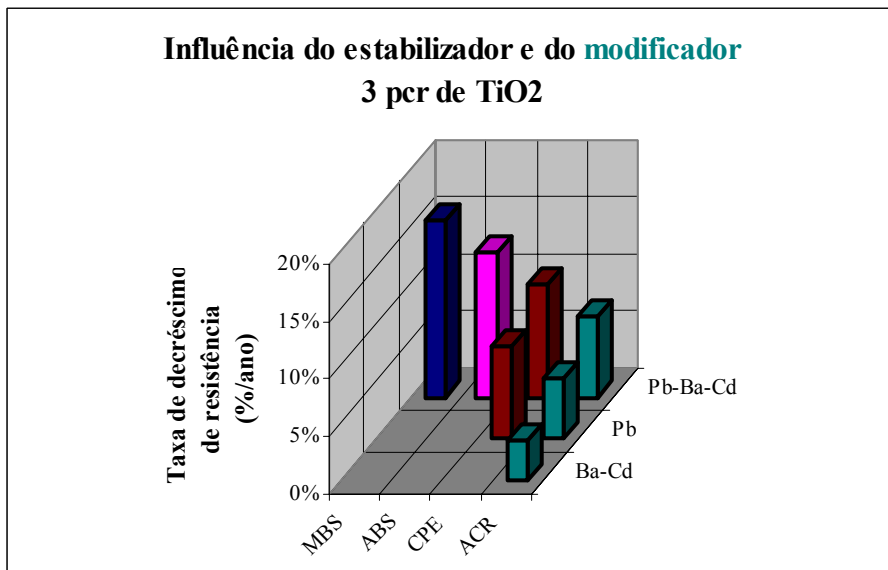
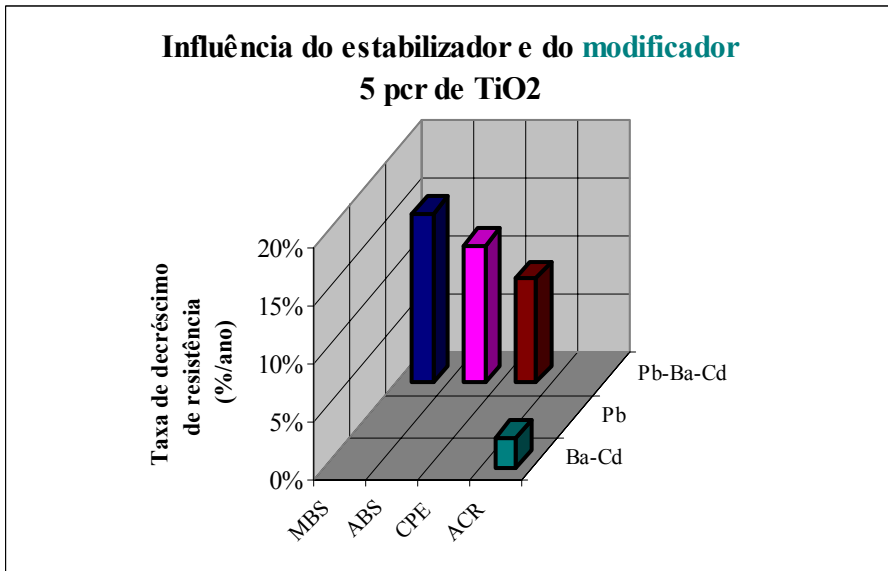
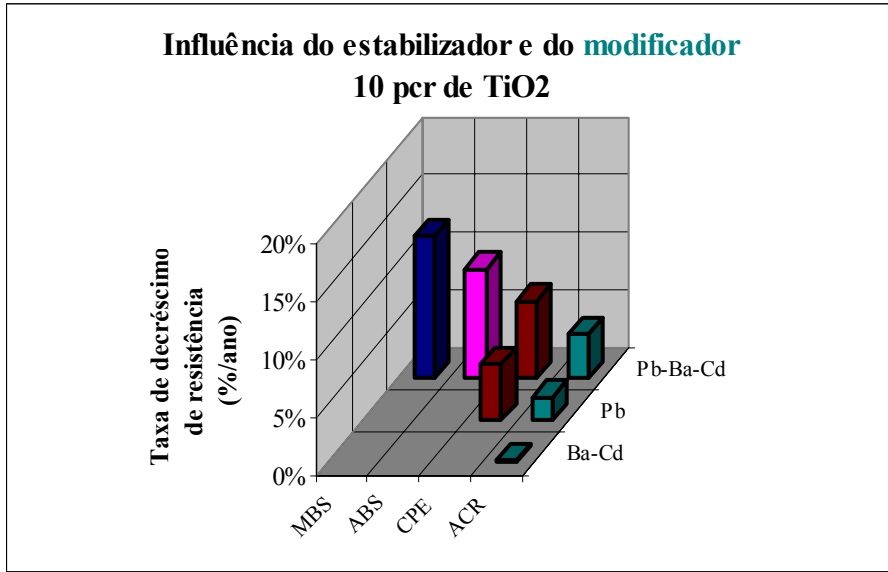
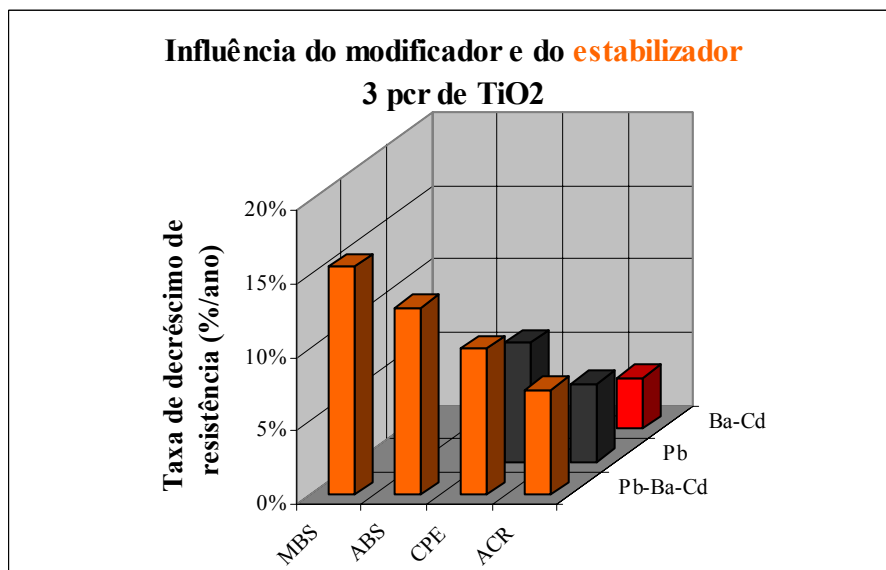
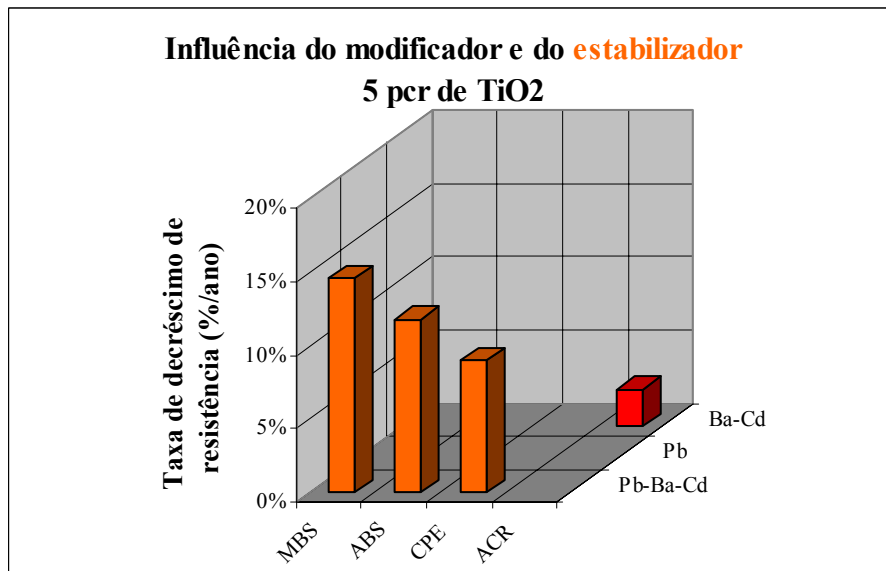
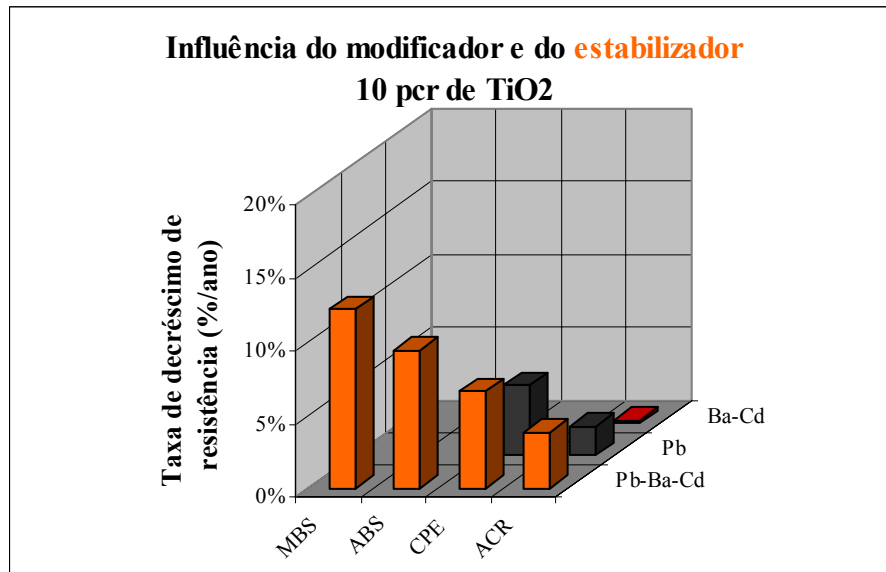


Figura 3.16: Influência do modificador e do estabilizador

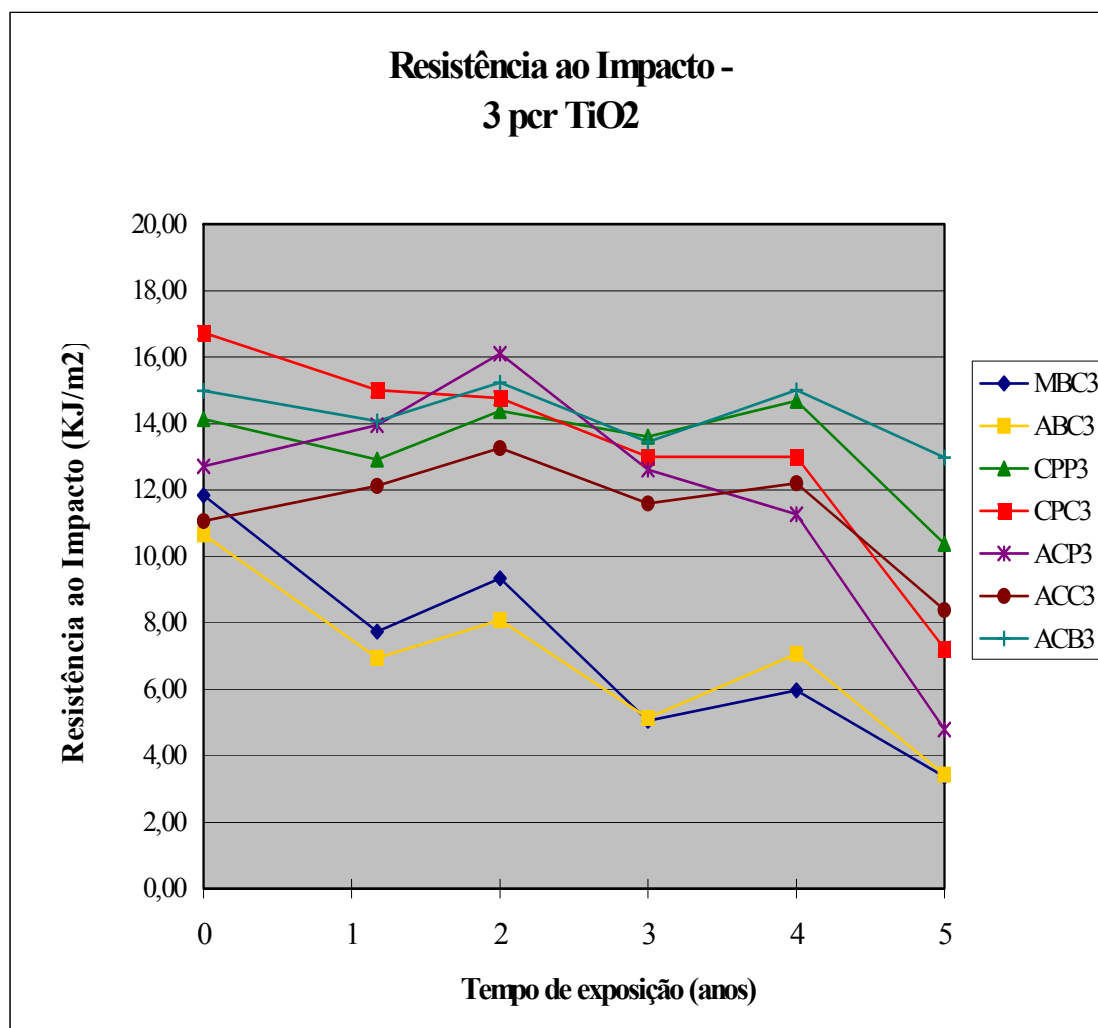


**Figura 3.17: Influência do estabilizador e do modificador**

### ***3.5.4 Critérios para a seleção dos compostos para o envelhecimento acelerado***

Estas análises preliminares foram efetuadas para orientar a escolha das formulações a serem estudadas no envelhecimento acelerado, a fim de se estabelecerem critérios mínimos para a avaliação da durabilidade. Estudar todas as dezenove formulações implicaria um prazo longo e um custo muito alto, sem necessariamente garantir mais informações relevantes para o objetivo proposto. Procurou-se minimizar as variáveis do estudo e, ao mesmo tempo, selecionar formulações cujos comportamentos mecânicos fossem suficientemente distintos entre si para que os critérios pudessem vir a ter aplicação tão ampla quanto possível, a partir da base de dados utilizada. Por esse motivo, foram mantidas as formulações com o MBS e o ABS, apesar da sua perda de eficácia como modificadores de impacto ao longo dos anos. A resistência ao impacto foi escolhida como instrumento de análise preliminar por ser uma propriedade sensível ao envelhecimento e muito dependente da formulação.

Para reduzir as variáveis do estudo, foram adotadas apenas as formulações com 10 pcr de dióxido de titânio, uma vez que o comportamento dos sistemas estabilizadores é praticamente anulado nessa concentração de  $\text{TiO}_2$ , conforme indica a Figura 3.11. Uma outra consideração importante é que para condições climáticas como a brasileira são recomendáveis teores superiores a 5pcr de  $\text{TiO}_2$ , como confirmam as observações experimentais comentadas a seguir. A Figura 3.18 ilustra o comportamento dos compostos com 3 pcr de  $\text{TiO}_2$  ao longo do tempo. Os valores de resistência ao impacto reduzem-se de 13,5% no melhor caso, o da ACB3, a 71,6% no pior, o da MBC3. Formulações como a ACP3 e a CPC3, que apresentam bom desempenho para teores mais elevados de  $\text{TiO}_2$  (Fig. 3.11), exibem uma queda de 62,2% e 56,8% respectivamente. Quanto às formulações com 5 pcr de  $\text{TiO}_2$ , apenas quatro foram estudadas até os cinco anos, com porcentagens de queda elevadas (40,6% para a CPC5, 57,4% para a ABC5 e 68,1% para a MBC5), com exceção da ACB%, com 5,6%.



**Figura 3.18: Formulações com 3 pcr de TiO<sub>2</sub>: comportamento em relação à resistência ao impacto, ao longo dos cinco anos de exposição natural.**

Selecionaram-se, portanto, todos os compostos com 10 pcr de TiO<sub>2</sub>, exceto a formulação 14, da qual não se dispunha de corpos de prova suficientes para os ensaios de acompanhamento do envelhecimento acelerado. Resultaram seis formulações com comportamentos bastante distintos, requisito necessário para o estabelecimento de um critério confiável de avaliação expedita do comportamento final. A Tabela 3.10 reúne as formulações selecionadas e suas características principais.

**Tabela 3.10: Características principais das formulações escolhidas para o envelhecimento acelerado**

Número da formulação	Código da formulação	Modificador de impacto	Estabilizador	Teor de TiO <sub>2</sub> (pcr)	% de decréscimo da resistência ao impacto após 5 anos de exposição natural



3	MBC10	MBS	Pb-Ba-Cd	10	75,2%
6	ABC10	ABS	Pb-Ba-Cd	10	53,2%
9	CPP10	CPE	Pb	10	12,6%
12	CPC10	CPE	Pb-Ba-Cd	10	25,4%
16	ACC10	ACR	Pb-Ba-Cd	10	17,0%
19	ACB10	ACR	Ba/Cd	10	7,4%

Para as formulações selecionadas, foram efetuadas a observação visual e determinações de cor, do módulo de elasticidade e da massa molecular, cujos resultados são apresentados a seguir.

### 3.5.5 Cor e aspecto após a exposição natural

A determinação da cor foi efetuada no Laboratório de Plásticos e Borrachas do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, em colorímetro foto-elétrico “Macbeth Color eye Model M2020S”, segundo a norma ASTM D2244 (1989). Os resultados são apresentados na Tabela 3.11.

**Tabela 3.11: Valores das coordenadas da cor para cada formulação, a cada idade de exposição**

Variação máxima segundo ASTM D2244 (1989)		-4 a +2	-2 a +2	-2 a +8	
Formulação	tempo (anos)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
3 – MBC10	1,17	0,42	-0,22	3,27	3,30
	2	-1,35	0,11	4,95	5,13
	3	0,44	-0,06	3,92	3,95
	4	1,08	-0,34	2,95	3,16
	5	2,93	-0,18	2,97	4,18
6 – ABC10	1,17	3,13	0,47	0,85	3,28
	2	-0,10	1,10	1,64	1,98
	3	1,16	0,72	0,41	1,42
	4	-0,54	0,15	0,11	0,57
	5	2,46	1,11	-1,23	2,97
9 – CPP10	1,17	-2,86	-0,12	5,98	6,64
	2	-0,56	-0,44	3,81	3,88
	3	-0,43	-0,40	2,82	2,88
	4	-7,39	0,24	4,31	8,56
	5	-8,68	0,44	2,25	8,97

Variação máxima segundo ASTM D2244 (1989)		-4 a +2	-2 a +2	-2 a +8	
Formulação	tempo (anos)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
12 – CPC10	1,17	0,21	-0,27	3,24	3,26
	2	0,12	0,02	4,58	4,58
	3	1,71	-0,39	2,16	2,78
	4	-0,24	-0,35	2,65	2,69
	5	-2,31	-0,20	2,84	3,67
16 – ACC10	1,17	-1,56	-0,41	3,10	3,50
	2	-2,88	-0,15	3,90	4,85
	3	0,22	-0,26	2,67	2,69
	4	1,24	-0,24	1,69	2,11
	5	0,42	-0,33	2,49	2,55
19 – ACB10	1,17	-4,14	-0,10	3,26	5,27
	2	-2,35	-0,13	3,78	4,45
	3	-2,37	-0,17	2,90	3,75
	4	-1,07	-0,16	2,78	2,98
	5	-3,87	-0,01	2,54	4,62

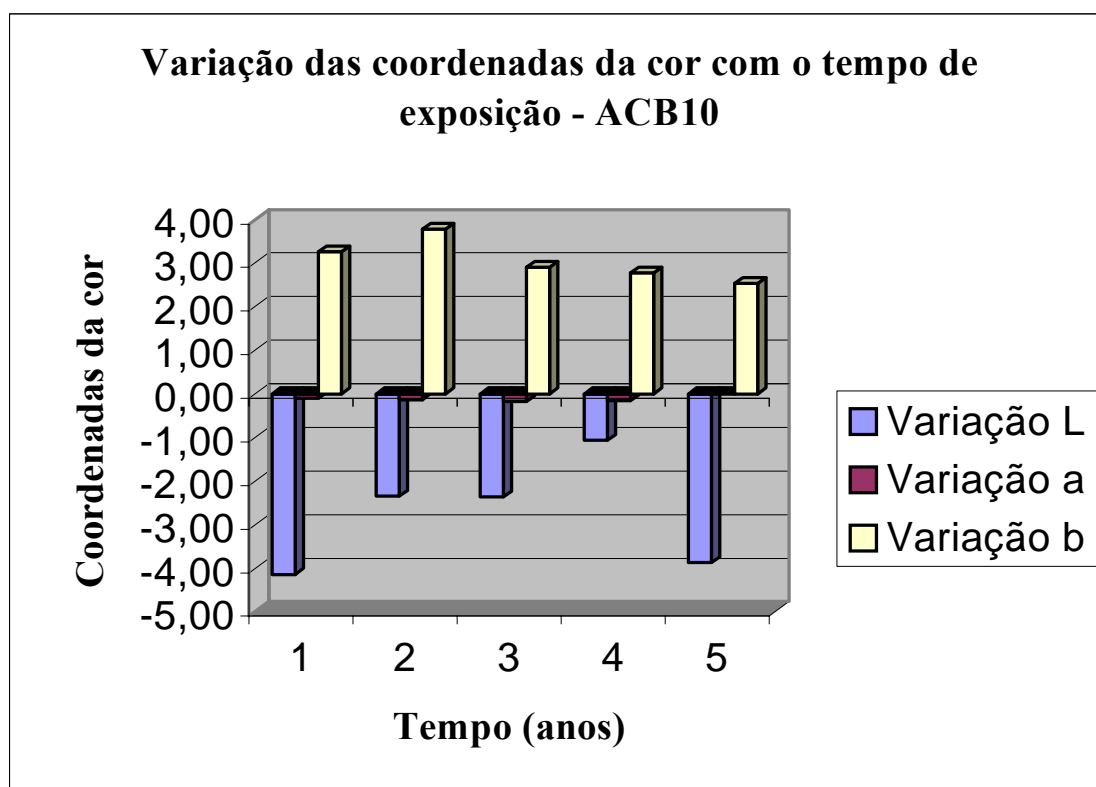
Conforme exposto no item 2.4.2.1, cada coordenada representa uma variação na cor: a variação no eixo a,  $\Delta a$ , significa uma alteração no sentido verde – vermelho; no eixo b,  $\Delta b$ , no sentido amarelo – azul; e no eixo L,  $\Delta L$ , uma variação da luminosidade. O vetor resultante,  $\Delta E$ , é denominado variação total da cor. Todas as variações são tomadas a partir de um corpo de prova padrão retirado de um perfil de PVC rígido original, ou seja, que não foi exposto às intempéries. As coordenadas da cor desse corpo de prova são medidas, definindo-se a cor padrão. Os demais corpos de prova, que foram submetidos ao envelhecimento natural, têm suas variações de coordenadas em relação ao original,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta L$  e o vetor resultante,  $\Delta E$ , lidas diretamente no aparelho. Os valores apresentados na Tabela 3.11 referem-se à média da determinação efetuada em três corpos de prova, cada qual medido em três pontos diferentes, resultando portanto uma média de nove medições por formulação, por idade de exposição.

**Tabela 3.12: Coordenadas da cor para corpos de prova originais (não expostos às intempéries)**

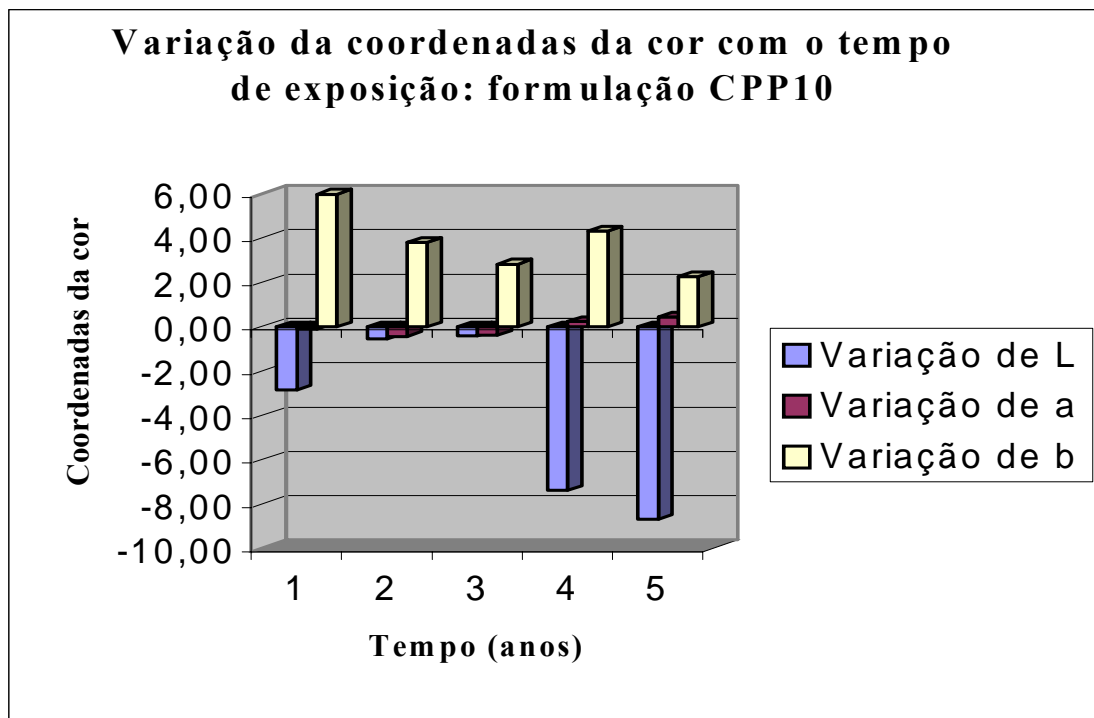
Definição da cor branca segundo a ASTM D2244 (1989)	83 a 100	-4 a 0	-5,5 a 5,5
Padrão ou original			
FORMULAÇÃO	L	a	b
3 – MBC10	94,43	-0,74	3,17

6 – ABC10	93,82	-1,65	6,94
9 – CPP10	96,74	-0,63	2,13
12 – CPC10	94,20	-0,57	2,34
16 – ACC10	96,40	-0,67	2,37
19 – ACB10	96,96	-0,75	2,29

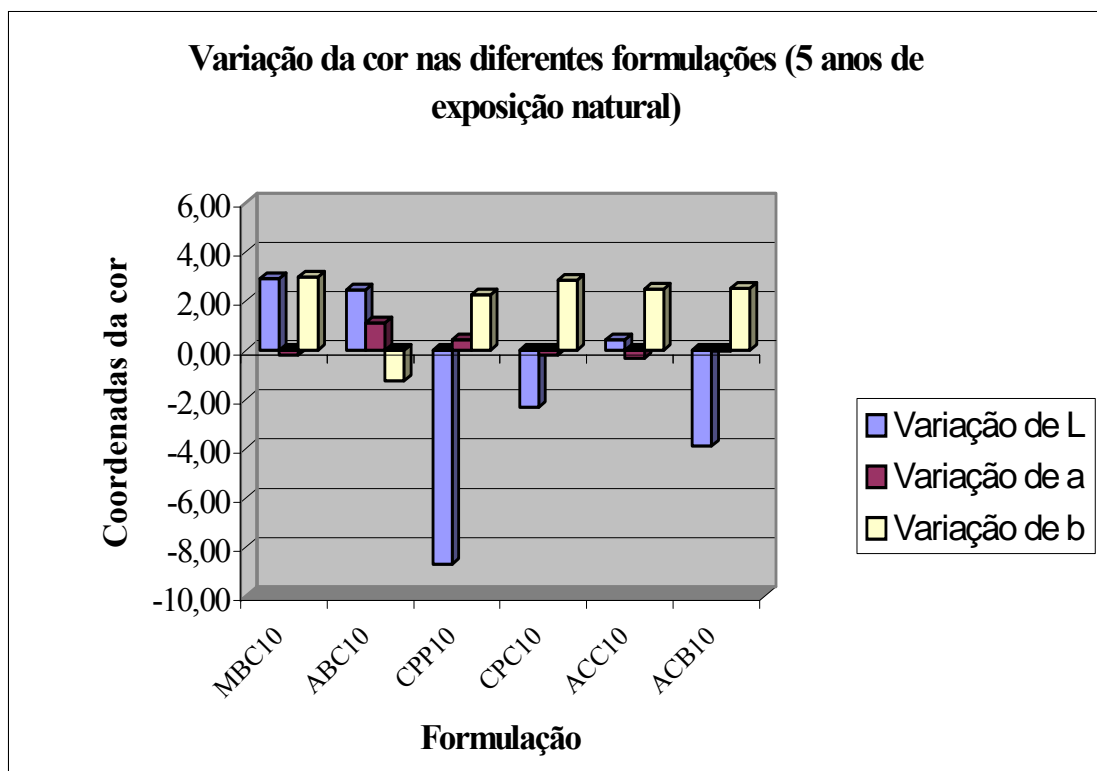
Observa-se na Tabela 3.12 que apenas a ABC10 não apresenta a cor dentro da definição de cor branca da ASTM D2244 (1989). Pela especificação americana, a variação da cor durante o envelhecimento, não deve ultrapassar os seguintes valores:  $\Delta L = -4$  a  $+2$ ;  $\Delta a = -2$  a  $+2$  e  $\Delta b = -2$  a  $+8$ . Os valores hachurados nas Tabelas 3.11 e 3.12 são aqueles que não obedecem à especificação americana. Analisando os resultados apresentados na Tabela 3.11, verifica-se que as não-conformidades encontradas referem-se à variação de luminosidade e aparentemente não estão relacionadas com o comportamento mecânico. Por exemplo, formulações com bom comportamento mecânico como a ACB10 e a CPP10 (Figura 3.11) apresentam não-conformidades de cor em diferentes momentos da exposição natural (tabela 3.11 e Figuras 3.19 e 3.20).



**Figura 3.19: Variação das coordenadas da cor para a formulação ACB10, ao longo da exposição natural**

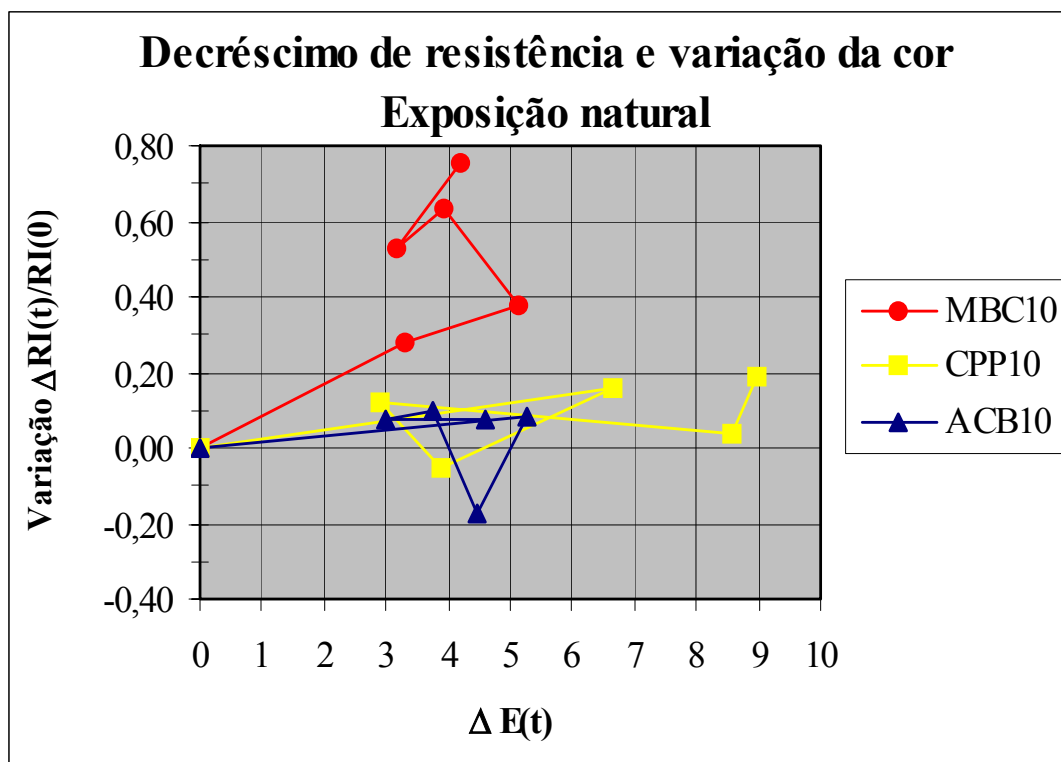


**Figura 3.20: Variação das coordenadas da cor para a formulação CPP10, ao longo da exposição natural**



**Figura 3.21: Variação das coordenadas da cor para as formulações, após os cinco anos de exposição natural**

A Figura 3.21 indica que, após cinco anos de exposição, os limites de variação de cor não são atendidos por metade das formulações estudadas, não parecendo haver, porém, nenhuma relação com a resistência ao impacto (Figura 3.22).

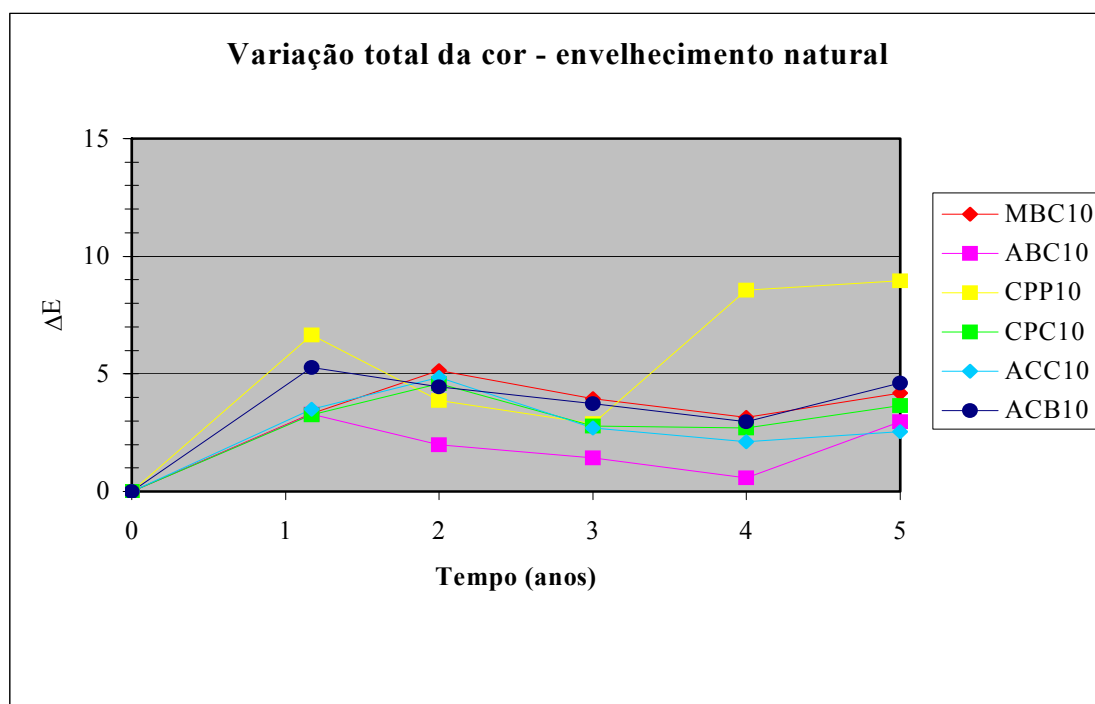


**Figura 3.22: Decréscimo de resistência e variação da cor**

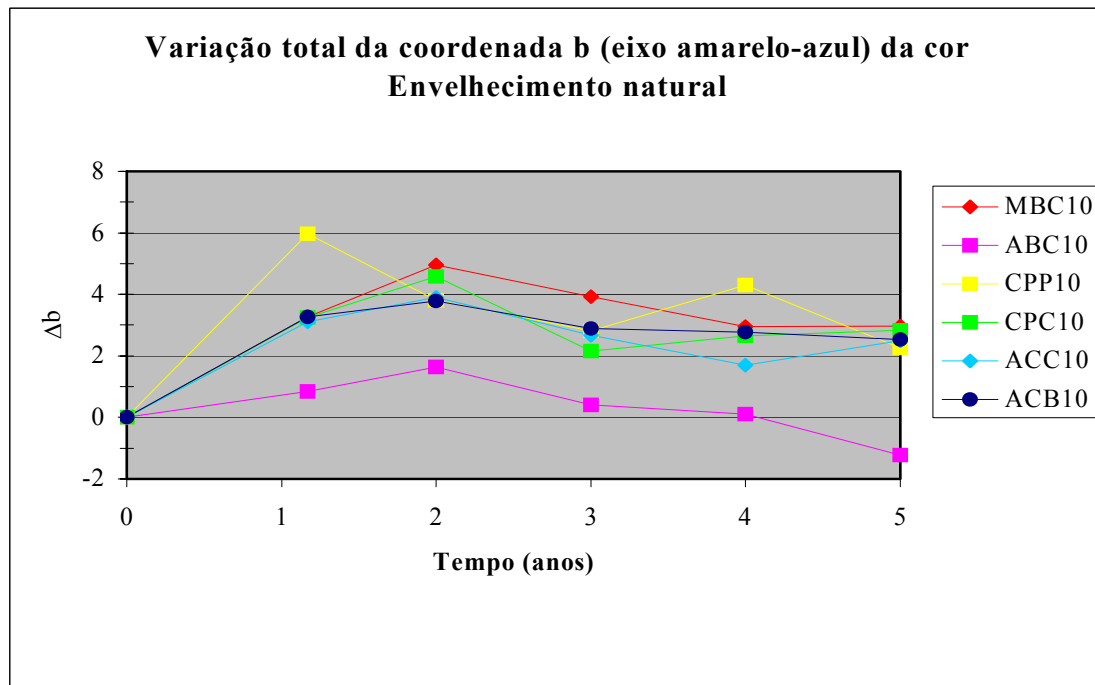
A variação total da cor, medida pelo  $\Delta E$ , pode ser visualizada na Figura 3.23, para cada idade de exposição e para cada formulação.

As Figuras 3.23 a 3.25 permitem identificar, pela alteração da cor, as fases do mecanismo de degradação química. A ruptura das ligações químicas pela luz e a oxidação, concomitantemente com a perda de HCl das cadeias poliméricas, com a formação de duplas ligações conjugadas (Figura 2.1), resulta em amarelecimento, cujo máximo (aumento da variação de b, acarretando um maior valor de  $\Delta E$ ) pode ser observado entre o primeiro e o segundo ano de exposição. A quebra das cadeias causa uma redução da massa molecular da resina de PVC. A quebra das cadeias causa uma redução da massa molecular da resina de PVC. O estágio seguinte da degradação é a adição de radicais hidróxidos às duplas ligações, resultando principalmente num embranquecimento, verificado para as formulações estudadas entre o segundo e o quarto ano de exposição, atingindo o seu mínimo (menor valor de  $\Delta E$  e  $\Delta b$ ), entre quatro e cinco anos, exceto para a formulação CPP10, cujo mínimo foi aos três anos de exposição. O último estágio da degradação do PVC é a formação de produtos da oxidação (aldeídos, álcoois e cetonas) solúveis em água, que são lavados da superfície pela chuva, causando uma lenta erosão da superfície do perfil de PVC. Tanto a erosão da superfície quanto a redução da massa molecular resultam em reticulação da superfície e subsequente perda de brilho (aumento da variação de L e consequentemente de  $\Delta E$ ).

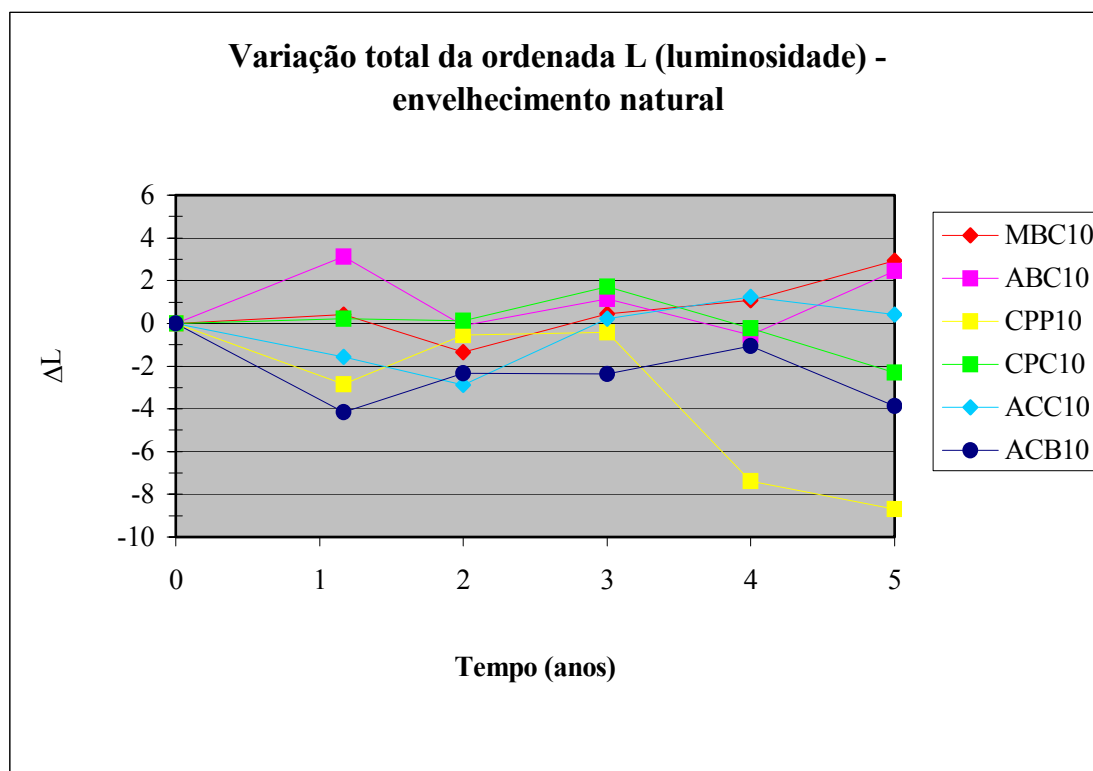
Quanto ao aspecto, não houve nenhuma alteração perceptível a olho nu, tal como bolhas ou fissuras, em nenhuma das formulações estudadas.



**Figura 3.23: Variação total da cor,  $\Delta E$ , para as formulações em estudo, ao longo da exposição natural**



**Figura 3.24: Variação da coordenada amarelo-azul,  $\Delta b$ , para as formulações estudadas, ao longo da exposição natural.**



**Figura 3.25: Variação da luminosidade,  $\Delta L$ , para as formulações estudadas ao longo da exposição natural**

### 3.5.6 Módulo de elasticidade após exposição natural

A determinação do módulo de elasticidade tangente inicial foi realizada no Laboratório de Plásticos e Borrachas do IPT, segundo a ASTM D790 (1992), na máquina universal de ensaios “EMIC - MEM 2000”. Os resultados, apresentados na Tabela 3.13, referem-se à média da determinação feita em três corpos de prova por formulação, para cada idade de exposição.

**Tabela 3.13: Valores do módulo de elasticidade tangente inicial (em MPa) para cada formulação e cada idade de exposição natural**

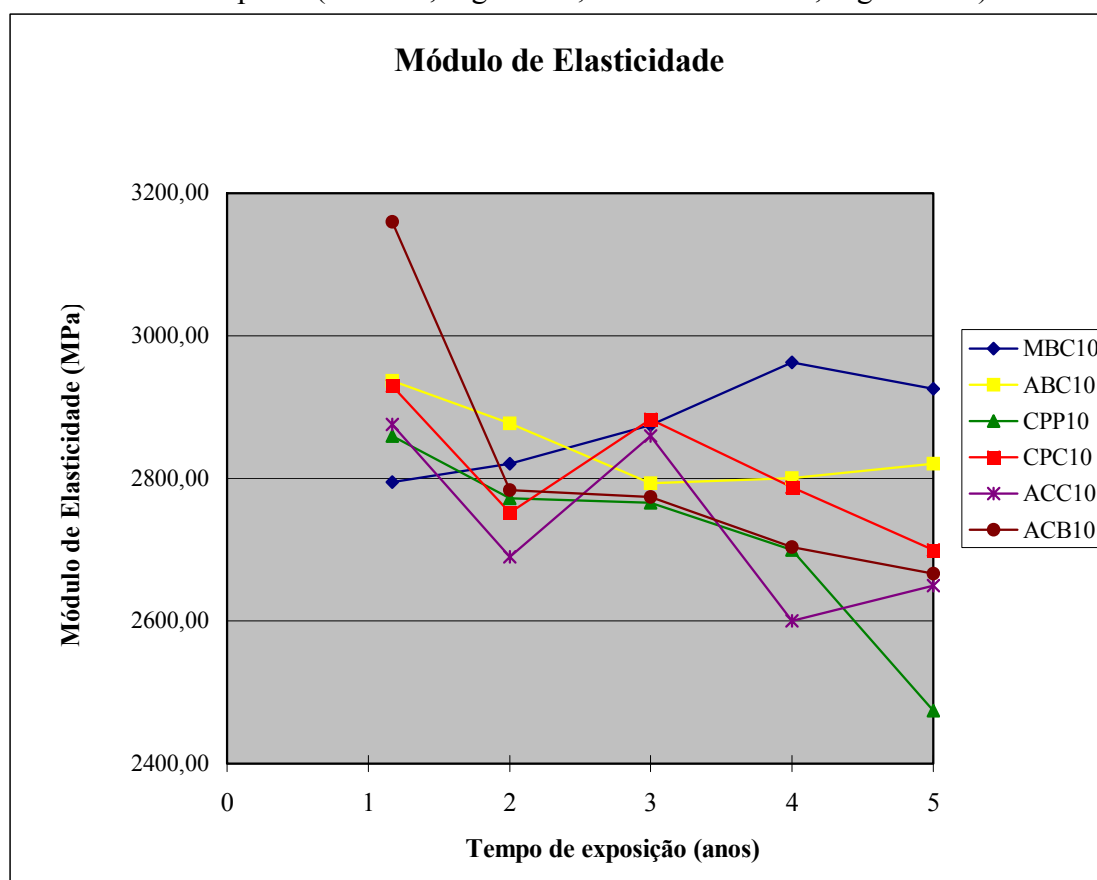
tempo de exposição (anos)	Formulações					
	MBC10 3	ABC10 6	CPP10 9	CPC10 12	ACC10 16	ACB10 19
1,17	2794,61	2936,74	2859,70	2929,37	2875,82	3159,85
2	2820,85	2877,25	2772,03	2751,63	2690,09	2783,79
3	2874,96	2793,07	2765,83	2882,51	2859,27	2773,69
4	2962,81	2800,67	2699,83	2787,63	2600,58	2703,38

5	2925,77	2820,62	2474,67	2699,51	2649,24	2666,11
$\Delta$ máx.	+ 4,7%	- 5,1%	-15,6%	-8,5%	-10,6%	-18,5%

A Figura 3.26 apresenta variações aparentemente aleatórias do módulo de elasticidade. Por essa razão procurou-se verificar se poderia haver alguma relação entre as variações de módulo de elasticidade e as variações de resistência ao impacto, já que ambas são propriedades mecânicas.

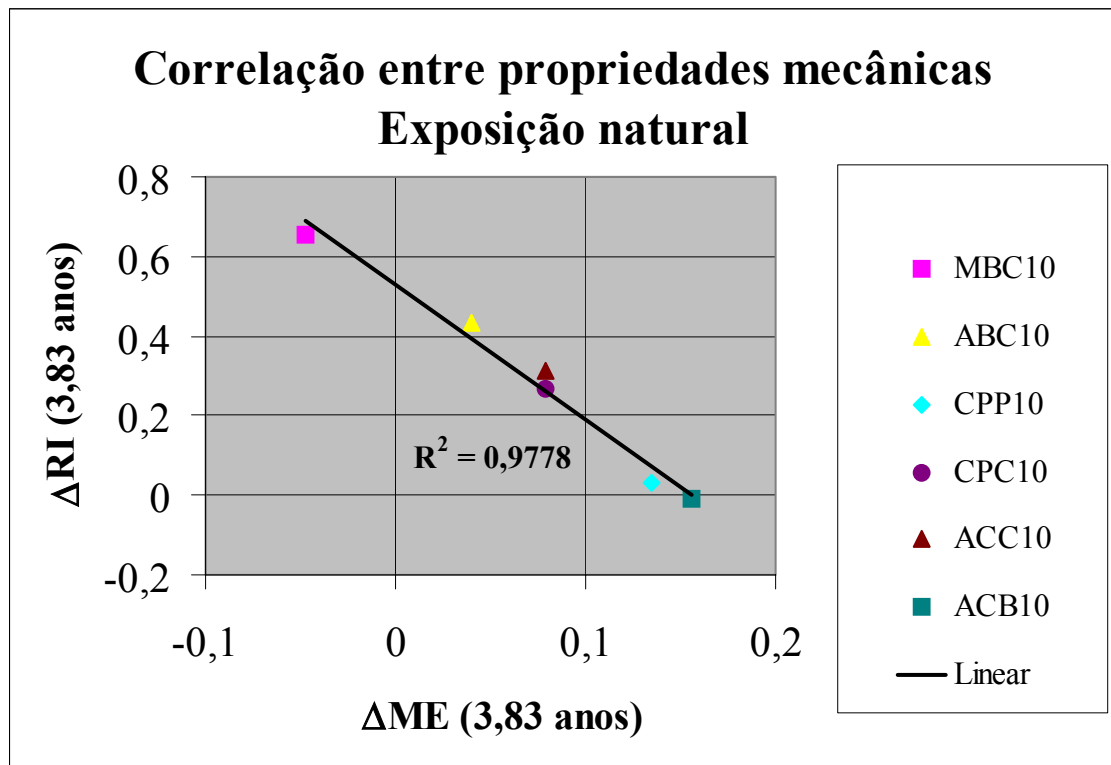
A Figura 3.27 apresenta a correlação entre essas propriedades, para os seis compostos estudados. Como não havia corpos de prova não expostos em quantidade suficiente para a determinação dos módulos de elasticidade no instante  $t=0$ , as variações de módulo de elasticidade tiveram que ser calculadas em relação ao instante das primeiras medidas disponíveis ( $t=1,17$  anos). Por coerência, para essa comparação as variações de resistência ao impacto também foram calculadas em relação às resistências correspondentes a 1 ano e 2 meses de exposição natural. A Figura 3.27 revela uma excelente correlação entre as variações dessas propriedades mecânicas do PVC, por efeito de exposição natural. Essa forte correlação, que não parece ser fortuita, precisa ser melhor estudada.

Para efeito de ilustração as Figuras 3.28 a 3.30 apresentam as curvas carga x deslocamento para três formulações com comportamentos bastante distintos em relação à resistência ao impacto (MBC10, Figura 3.6; ACB10 e CPC10, Figura 3.11).

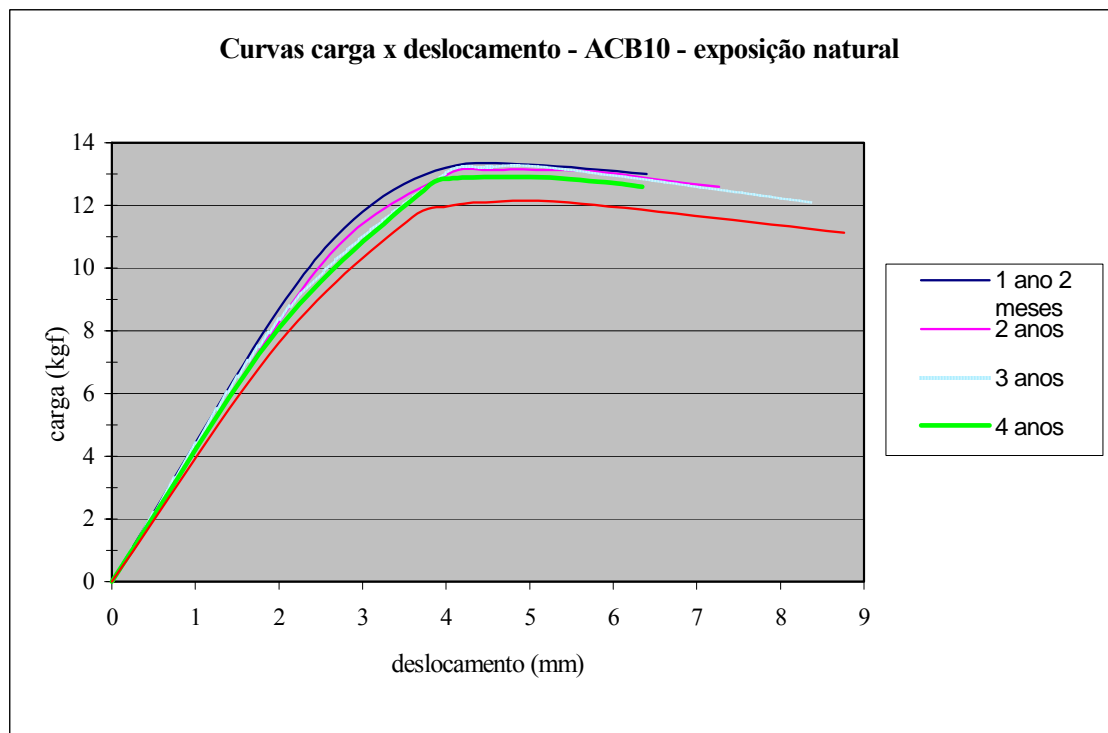


**Figura 3.26: Variação do módulo de elasticidade com o tempo de exposição natural**

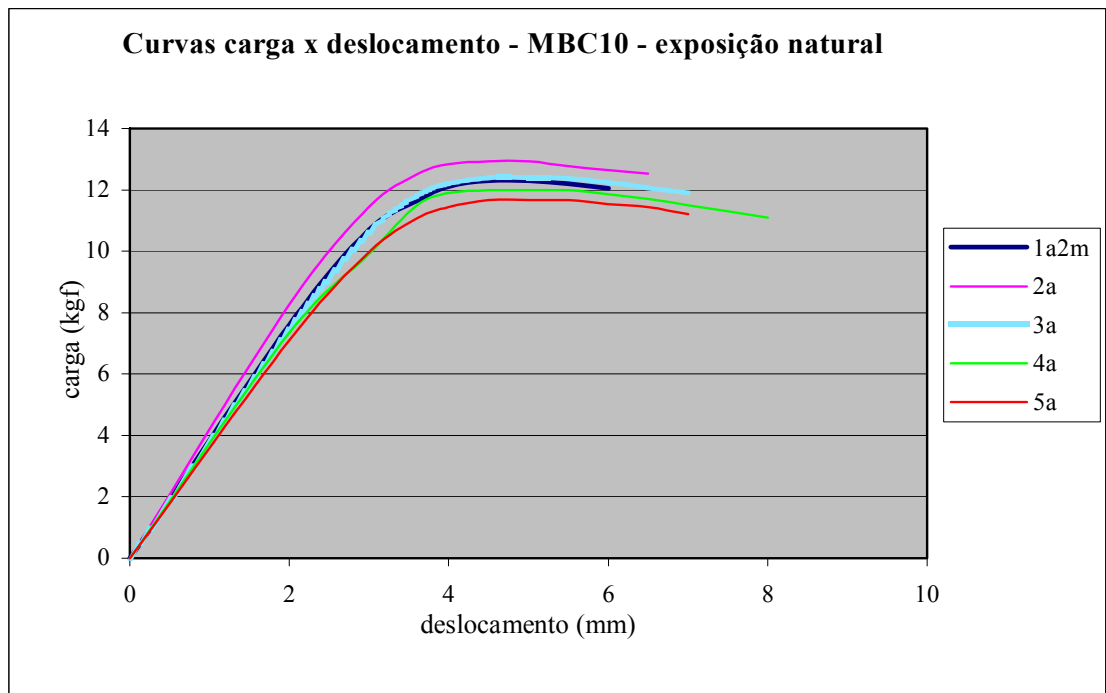




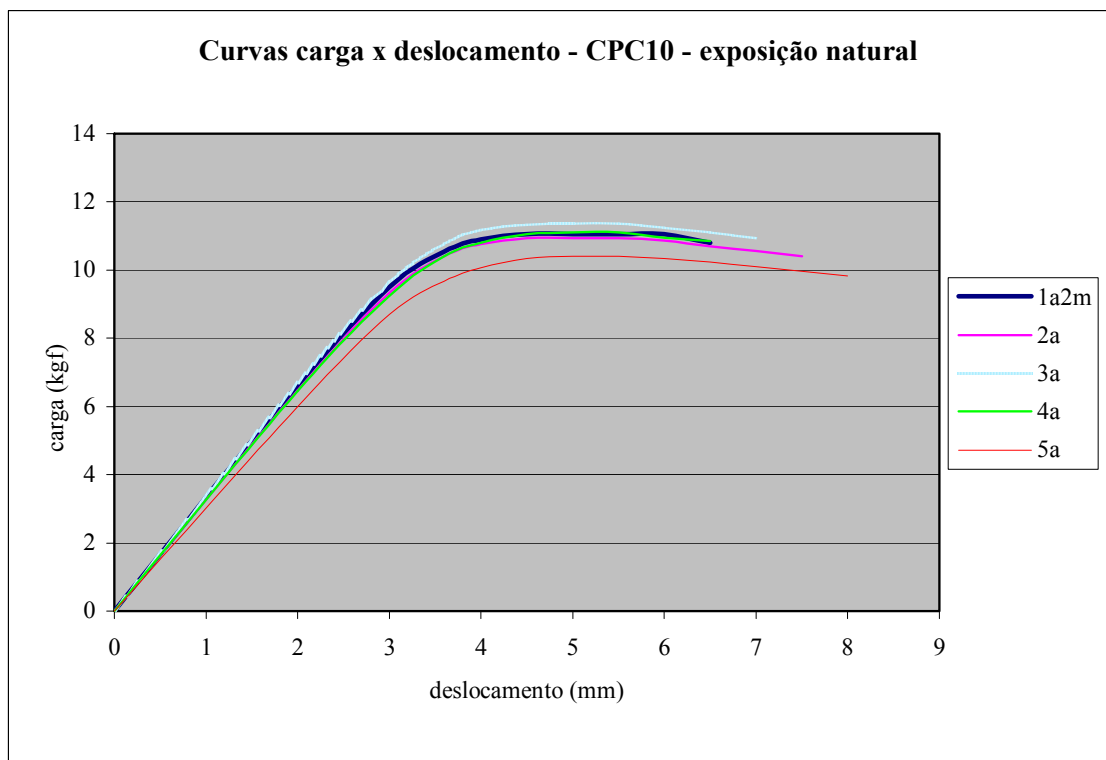
**Figura 3.27: Correlação entre variação de resistência e variação de módulo de elasticidade, após exposição natural**



**Figura 3.28: Curvas carga x deslocamento da formulação ACB10, ao longo dos cinco anos de exposição natural.**



**Figura 3.29: Curvas carga x deslocamento da formulação MBC10, ao longo dos cinco anos de exposição natural.**



**Figura 3.30: Curva carga X deslocamento da formulação CPC10, ao longo dos cinco anos de exposição natural.**

### ***3.5.7 Massa molecular após exposição natural***

A determinação da massa molecular foi efetuada pela técnica de cromatografia de permeação em gel, no Laboratório de Plásticos e Borrachas do IPT, segundo a norma ASTM D3536 (1991), nos seguintes equipamentos: “Diferencial refractometer, model: Waters 410”; “Tunable Absorbance Detector - model Waters 486” e “Cromatógrafo líquido: HPLC Pump model Waters 510”.

A determinação da massa molecular foi realizada na camada mais superficial do corpo de prova, onde ocorrem as alterações, conforme discutido em 2.4.4.2. Os corpos de prova analisados foram aqueles correspondentes ao momento em que a variação total da cor,  $\Delta E$ , passou por um mínimo, após o amarelecimento, já que o embranquecimento da superfície é acompanhado da ruptura das cadeias, com conseqüente queda da massa molecular, conforme discutido anteriormente. Observa-se que, excetuada a formulação CPP10, todas as demais apresentam o valor mínimo de  $\Delta E$ , variação total da cor, aos quatro anos de exposição natural. A Tabela 3.14 resume os resultados dos ensaios.

**Tabela 3.14: Valores da massa molecular das formulações em estudo – envelhecimento natural**

Formulações		média ponderada - Mw	média numérica - Mn	IP
	original	131.800	57.200	2,3
MBC10	4 anos	114.900	49.200	2,3
%variação	env./orig.	-18,5%	-14,0%	0
	original	132.700	57.300	2,3
ABC10	4 anos	115.300	48.300	2,4
%variação	env./orig.	-13,1%	-15,7%	+4,4%
	original	137.600	65.700	2,1
CPP10	3 anos	109.900	49.000	2,2
%variação	env./orig.	-20,1%	-25,4%	+4,8%
	original	138.700	60.000	2,3
ACP10	4 anos	114.800	50.800	2,3
%variação	env./orig.	-17,2%	-15,3%	0%
	original	130.300	58.600	2,2
ACC10	4 anos	102.900	38.100	2,7
%variação	env./orig.	-21,0%	-35%	+22,7%
	original	130.700	58.600	2,2
ACB10	4 anos	103.200	45.900	2,2
%variação	env./orig.	-21,0%	-21,7%	0%

- Mw é a média ponderada das massas moleculares (item 2.2.1.1);
- Mn é a média numérica das massas moleculares (item 2.2.1.1);
- IP é o índice de polidispersão e corresponde à relação Mw/Mn (item 2.2.1.1).

### 3.6 Exposição acelerada

#### 3.6.1 *Condições gerais*

O envelhecimento acelerado foi efetuado em 3000 horas de exposição em câmara de ultravioleta, com as avaliações descritas a seguir a 500, 1000, 2000 e 3000 horas. A recomendação de se limitar a exposição a 3000 horas vem de diversos estudos (e.g., Grossmann, 1977), da experiência do IPT e de recomendações do fabricante do equipamento (The Q-Panel Company, 1984). A câmara produz uma degradação mais acelerada do que outros equipamentos similares, tais como o “Weather-O-Meter”, já que intensifica apenas o agente mais deletério ao PVC. Essa câmara é sugerida neste trabalho por ter grande chance de possibilitar um ensaio eliminatório rápido e barato de compostos e por ser um equipamento mais comum do que o “Weather-O-Meter”. O ensaio de exposição acelerada foi conduzido no Centro Técnico de Serviços da TRIKEM.

### 3.6.2 Variáveis da câmara de ultravioleta

#### 3.6.2.1 Ciclo de operação da câmara de ultravioleta

O ciclo do teste deste estudo foi de 12 horas, sendo oito horas com lâmpadas UVB FS40 ligadas à temperatura de 70°C, seguidas de quatro horas de condensação à temperatura de 50°C. A câmara simula a chuva e o orvalho através da condensação de água pura, destilada, e oxigênio é continuamente injetado na câmara. A escolha de quatro horas de duração para o período úmido tem boa correlação com a condição natural, em que tipicamente os produtos permanecem úmidos nas primeiras horas da manhã (Rabinovitch et. al, 1991). O ensaio foi conduzido segundo as prescrições da ASTM G53 (1981), que equivalem às condições estabelecidas na ISO 4892, parte 3 (1981). O fabricante do equipamento fornece, a título de orientação, uma tabela de equivalência aproximada entre horas de exposição na câmara (utilizando lâmpadas UVB e as condições prescritas na ASTM G53, 1981) e anos de exposição na natureza (Tabela 3.15)

**Tabela 3.15: Valores aproximados de equivalência entre horas de exposição na câmara de ultravioleta e na natureza (Grossmann, 1984)**

Nº de horas de exposição na CUV	Tempo de exposição na natureza
2.500 / 3.000	5 anos
2.000	3 anos
1.500	2 anos
1.000	1 ano
500	9 meses
240	6 meses
120	3 meses

#### 3.6.2.2 Tipo de lâmpadas

As câmaras de ultravioleta podem utilizar dois tipos de lâmpadas: as do tipo UVA, com energia com comprimento de onda entre 400nm e 315nm e pico de emissão no comprimento de onda de 351 nm; as do tipo UVB, com energia com comprimento de onda entre 315nm e 290nm e pico no comprimento de onda de 313 nm. As lâmpadas UVA produzem mais energia total do que as UVB, porém a degradação é mais lenta porque os comprimentos de onda mais curtos são mais agressivos aos polímeros do que os mais longos. Grossmann (1977) afirma que o mesmo tipo de degradação ocorre com o uso de uma ou outra lâmpada, porém com a UVA o tempo de exposição necessário para reproduzir a mesma degradação obtida com a UVB é duas a quatro vezes maior. A câmara de ultravioleta (CUV) utilizada possui dois bancos de radiação UVB, com quatro fontes de radiação em cada um, num total de oito fontes de luz. Esses bancos são colocados no sentido longitudinal do aparelho, sobre os suportes dos corpos de prova.

### 3.6.3 Resistência ao impacto após exposição acelerada

Para a determinação da resistência ao impacto, o método de ensaio, os equipamentos, o laboratório e a instituição foram os mesmos já destacados em 3.5.3.1.

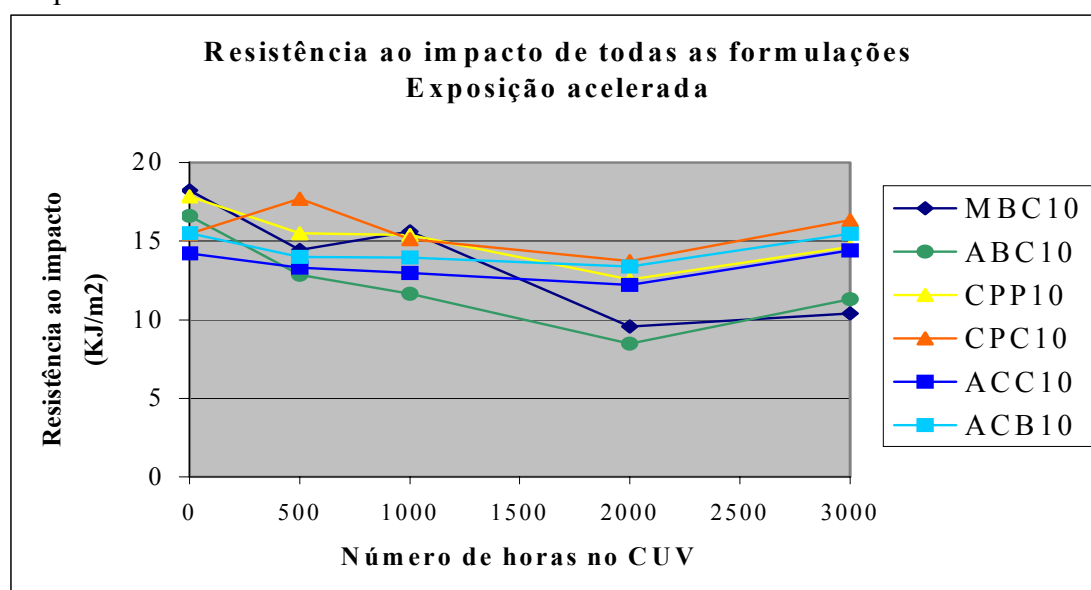
A Tabela 3.16 e a figura 3.31 apresentam os resultados de resistência ao impacto, obtidos para as seis formulações, para cada avaliação efetuada (500, 1000, 2000 e 3000 horas).

**Tabela 3.16: Valor da Resistência ao Impacto (KJ/m<sup>2</sup>), para as formulações em**

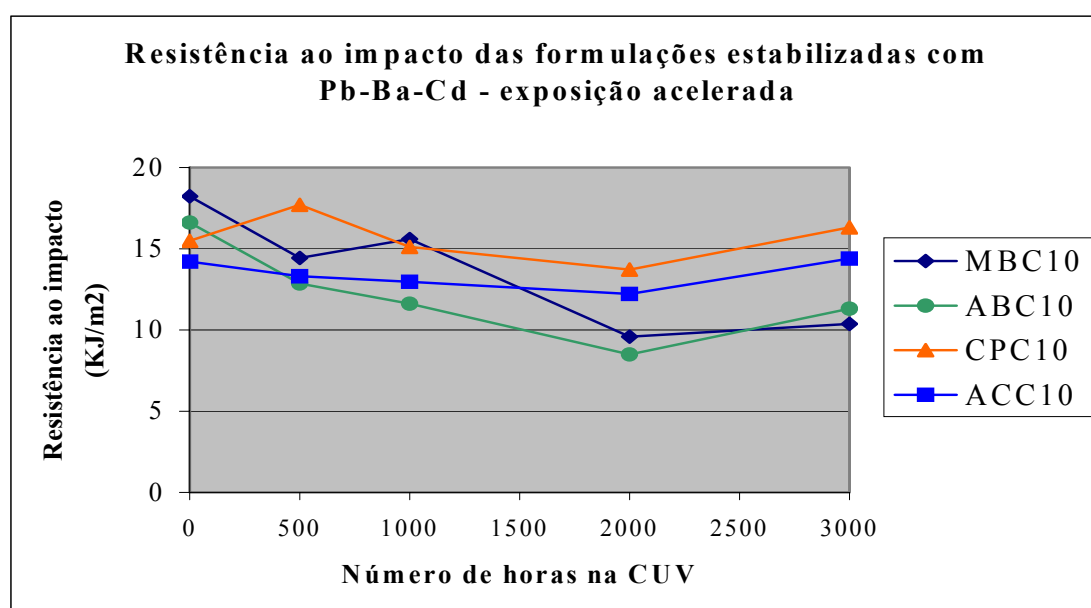
estudo, na exposição acelerada

horas	Formulação					
	MBC10	ABC10	CPP10	CPC10	ACC10	ACB10
0	18,24	16,60	17,84	15,47	14,21	15,50
500	14,43	12,87	15,50	17,71	13,32	14,00
1000	15,62	11,63	15,40	15,11	12,98	13,96
2000	9,57	8,49	12,57	13,72	12,22	13,37
3000	10,39	11,30	14,65	16,32	14,40	15,48

Verifica-se que, para todos os compostos, o ponto de mínima resistência ao impacto ocorreu após 2000 horas de exposição acelerada e que em seguida a resistência ao impacto cresceu novamente, provavelmente por efeito da reticulação, fenômeno que não foi observado na exposição natural. A Figura 3.32 enfatiza a independência desse comportamento inclusive em relação ao tipo de modificador de impacto utilizado no composto.



**Figura 3.31: Resistência ao impacto das formulações em estudo: exposição acelerada**

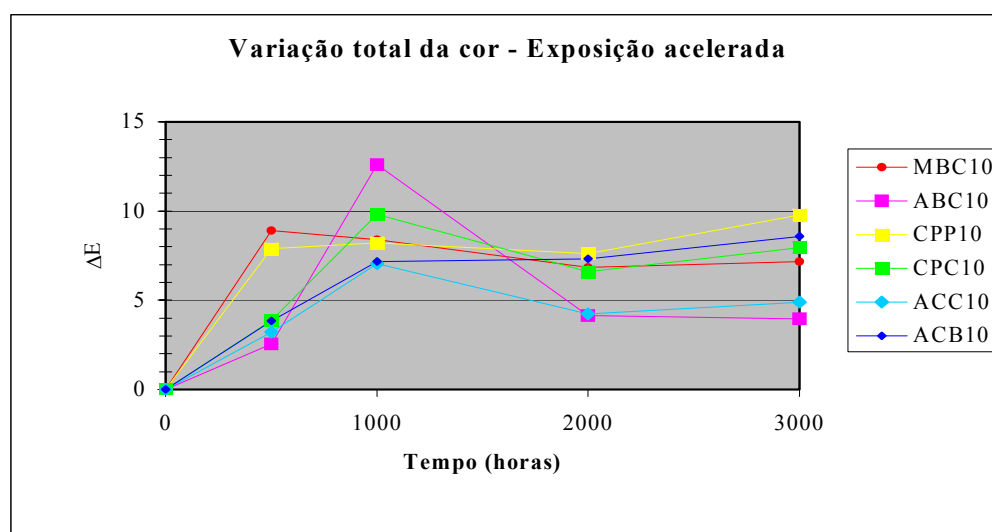


**Figura 3.32: Resistência ao impacto das formulações estabilizadas com Pb-Ba-Cd, ao longo da exposição acelerada.**

#### **3.6.4 Cor e aspecto após exposição acelerada**

Os resultados dos ensaios de determinação da variação da cor durante a exposição acelerada são apresentados na Tabela 3.17. Para a determinação da cor, o método de ensaio, os equipamentos, o laboratório e a instituição foram os mesmos já destacados em 3.5.5.

Os valores hachurados na Tabela 3.17 são aqueles que não obedecem à especificação americana – ASTM D4756 (1994). Verifica-se que as não-conformidades encontradas referem-se não só à variação de luminosidade, que também ocorre na exposição natural (Tabela 3.11), mas também à variação de b, o que não se observou na exposição natural, indicando um amarelecimento mais intenso na exposição acelerada, que seria inaceitável segundo tais especificações. Ressalta-se porém que o critério da ASTM D4756 (1994) diz respeito a corpos de prova expostos ao tempo, sendo de conhecimento geral que o amarelecimento nas câmaras de exposição acelerada é usualmente mais intenso do que na exposição natural. As Figura 3.33 a 3.35 ilustram o comportamento das formulações, em relação à variação da cor, na exposição acelerada.

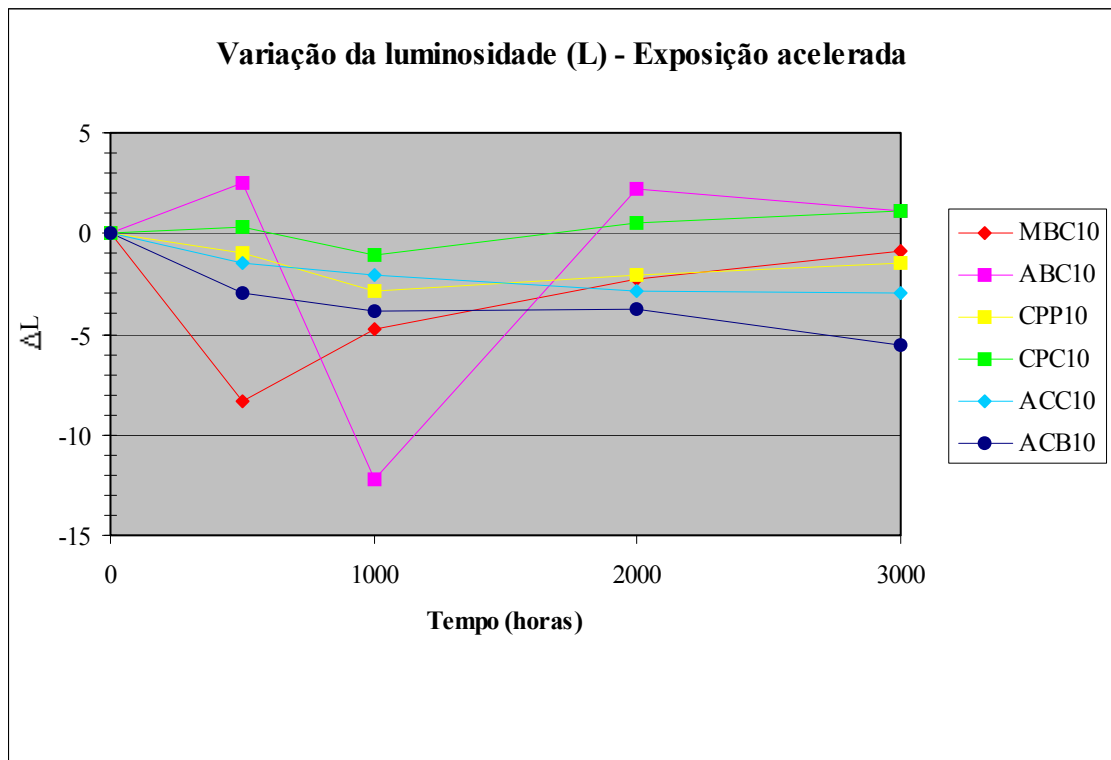


**Figura 3.33: Variação total da cor, para as formulações estudadas, ao longo da exposição acelerada**

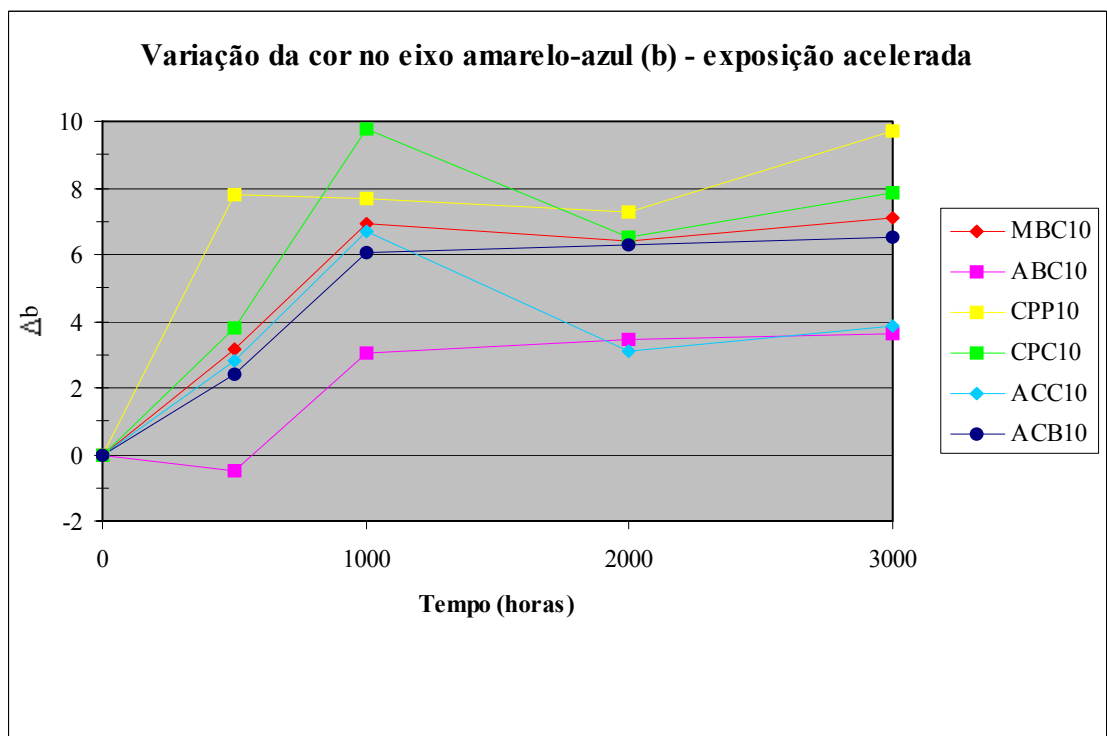


**Tabela 3.17: Valores das coordenadas da cor para cada formulação, a cada idade de exposição acelerada**

Variação máxima segundo ASTM D2244 (1989)		-4 a +2	-2 a +2	-2 a +8	
Formulação	tempo (horas)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
3 – MBC10	500	-8,34	0,3	3,16	8,92
	1000	-4,78	-0,25	6,92	8,41
	2000	-2,28	-0,35	6,43	6,83
	3000	-0,87	0,02	7,11	7,16
6 – ABC10	500	2,48	0,25	-0,47	2,54
	1000	-12,23	0,23	3,04	12,6
	2000	2,24	0,64	3,43	4,14
	3000	1,11	1,2	3,6	3,96
9 – CPP10	500	-0,96	-0,92	7,78	7,89
	1000	-2,82	-0,78	7,67	8,21
	2000	-2,02	-1,18	7,25	7,62
	3000	-1,43	-0,12	9,69	9,79
12 – CPC10	500	0,31	-0,83	3,77	3,87
	1000	-1,03	-0,18	9,75	9,80
	2000	0,50	-0,73	6,54	6,59
	3000	1,16	0,00	7,87	7,96
16 – ACC10	500	-1,47	-0,43	2,83	3,21
	1000	-2,09	-0,78	6,69	7,05
	2000	-2,85	0,29	3,11	4,22
	3000	-2,98	0,00	3,86	4,88
19 – ACB10	500	-2,97	-0,20	2,43	3,84
	1000	-3,83	-0,37	6,05	7,17
	2000	-3,73	-0,54	6,29	7,33
	3000	-5,55	0,56	6,51	8,57



**Figura 3.34: Variação da luminosidade, para as formulações estudadas, ao longo da exposição acelerada**

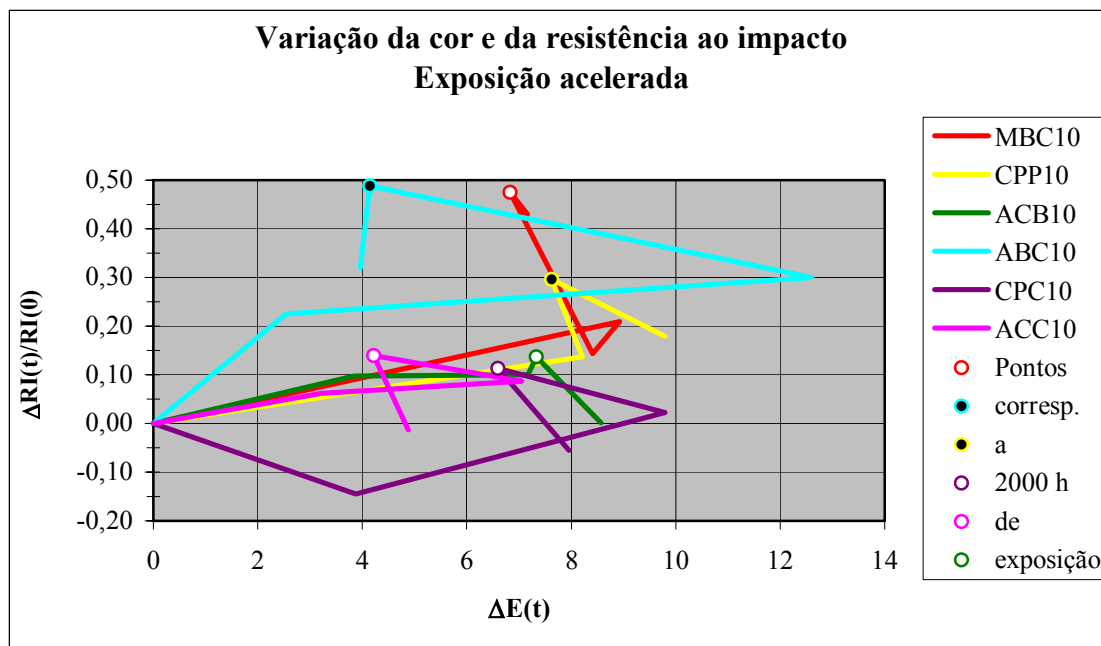


**Figura 3.35: Variação da cor no eixo amarelo – azul, para as formulações em estudo, na exposição acelerada**

A Figura 3.36 deixa claro que não há correlação entre variações de cor e variações de resistência mecânica, durante a exposição acelerada na CUV. A única inferência

possível dessa figura é que o máximo decréscimo de resistência ocorre aproximadamente no mesmo instante em que a variação da cor passa por um mínimo (i.e., embranquecimento), depois do amarelecimento (observar os pontos destacados na Figura 3.36, correspondentes a 2000 horas de exposição).

Quanto ao aspecto, não foram detectados defeitos em nenhuma das formulações ensaiadas.



**Figura 3.36: Variação da cor e da resistência ao impacto, para as formulações em estudo, na exposição acelerada**

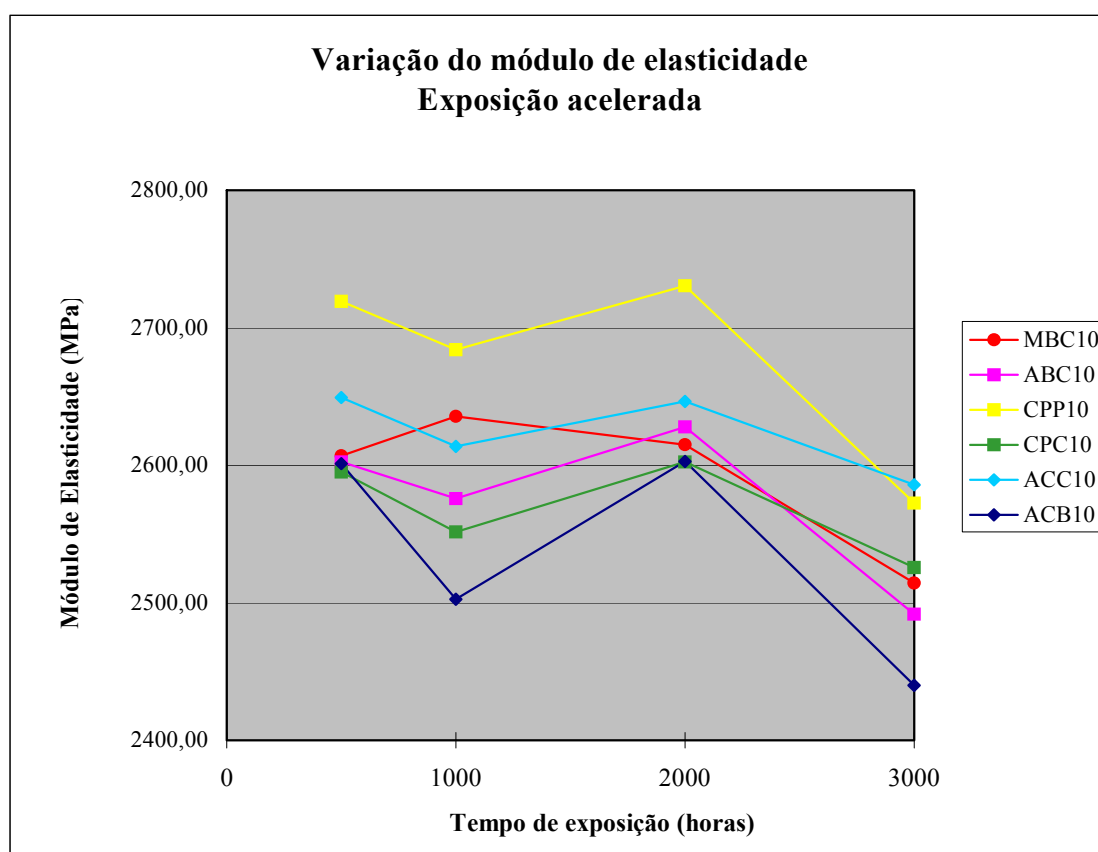
### 3.6.5 Módulo de elasticidade após exposição acelerada

Para a determinação do módulo de elasticidade, o método de ensaio, os equipamentos, o laboratório e a instituição foram os mesmos já destacados em 3.5.6.

Os resultados apresentados na Tabela 3.18 e na Figura 3.37 referem-se à média da determinação feita em três corpos de prova, por tempo de exposição, por formulação.

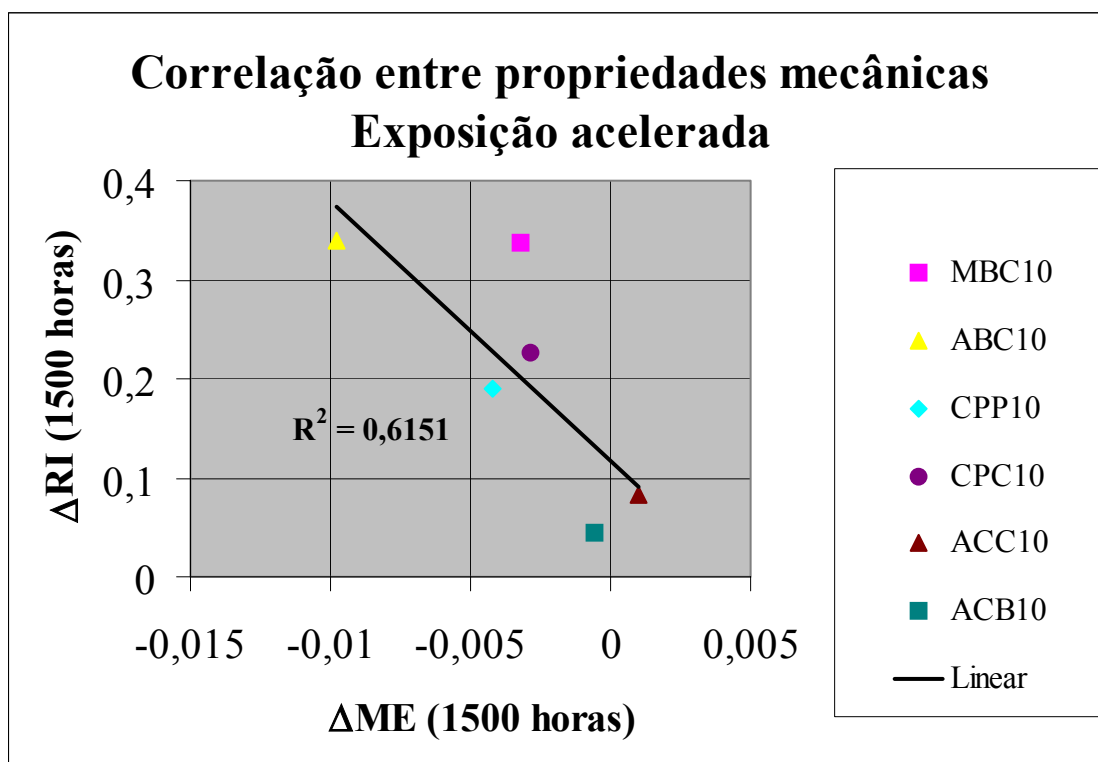
**Tabela 3.18: Módulo de elasticidade (em MPa) para cada formulação e cada momento da exposição acelerada**

tempo (horas)	Formulações					
	MBC10 3	ABC10 6	CPP10 9	CPC10 12	ACC10 16	ACB10 19
500	2606,71	2602,36	2719,11	2595,09	2649,13	2601,13
1000	2635,38	2575,69	2684,11	2551,39	2613,81	2502,47
2000	2615,10	2627,82	2730,51	2602,57	2646,40	2602,64
3000	2514,29	2491,54	2572,48	2525,56	2585,92	2440,00
Δ máx.	-3,6%	-3,3%	-5,8%	-3,0%	-2,4%	-6,3%



**Figura 3.37: Variação do módulo de elasticidade com o tempo de exposição acelerada**

Mais uma vez, como no caso da exposição natural, as variações aparentemente aleatórias do módulo de elasticidade (Figura 3.37) foram estudadas à luz de uma possível relação entre as variações de módulo de elasticidade e as variações de resistência ao impacto.

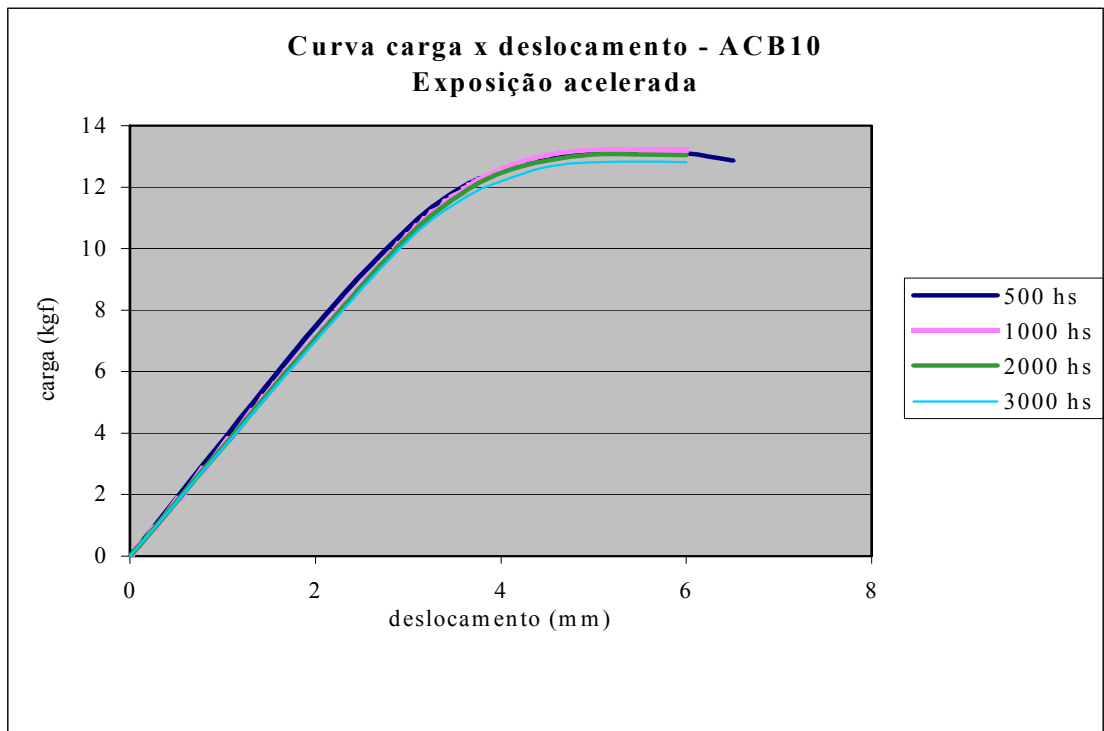


**Figura 3.38: Correlação entre variação de resistência e variação de módulo de elasticidade, após exposição acelerada**

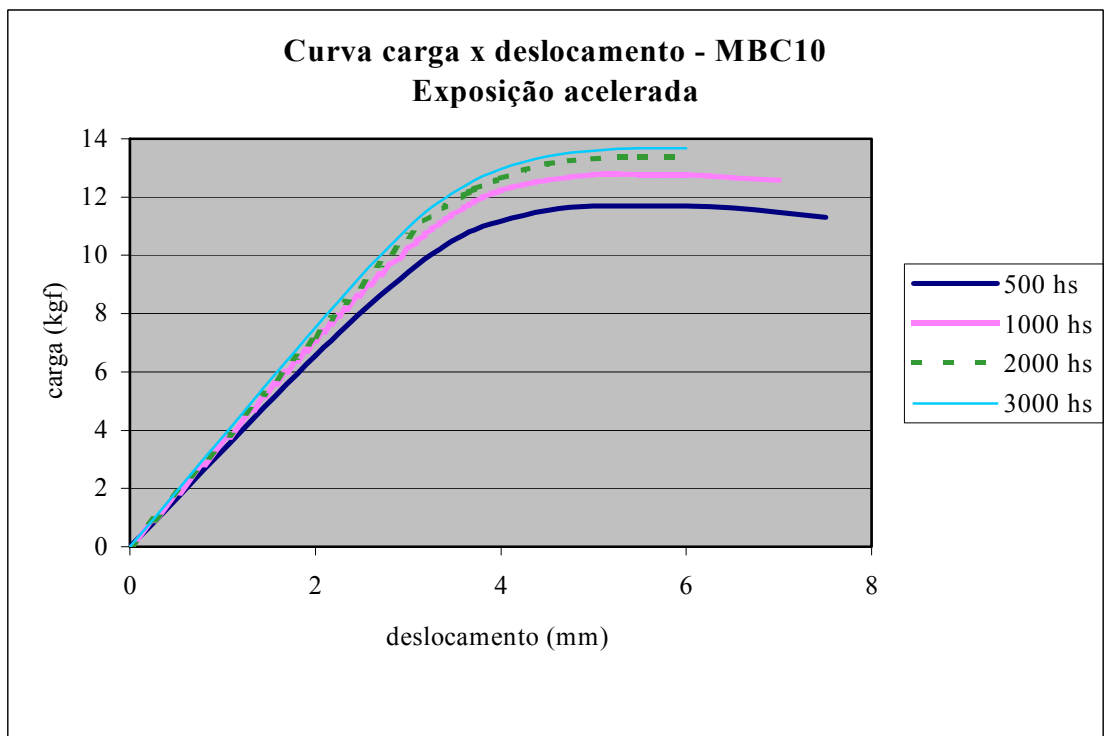
A Figura 3.38 apresenta a correlação entre essas propriedades, para os seis compostos estudados. Como não havia corpos de prova não expostos em quantidade suficiente para a determinação dos módulos de elasticidade no instante  $t=0$ , as variações de módulo de elasticidade tiveram que ser calculadas em relação ao instante das primeiras medidas disponíveis ( $t=500$  horas). Por coerência, para essa comparação as variações de resistência ao impacto também foram calculadas em relação às resistências correspondentes a 500 horas de exposição acelerada.

A Figura 3.38 revela alguma correlação entre as variações dessas propriedades mecânicas do PVC, por efeito do envelhecimento acelerado, mas essa correlação é bem menos intensa do que a observada na exposição natural (Figura 3.27). Observa-se, além disso, que na exposição acelerada, ao contrário da natural, as quedas de resistência foram em geral acompanhadas de **incremento** dos módulos de elasticidade, traduzindo talvez, em termos mecânicos, uma diferença significativa dos processos de degradação do PVC nesses dois tipos de exposição; a exposição acelerada levaria a um comportamento mais frágil (ou menos dúctil) do composto de PVC envelhecido.

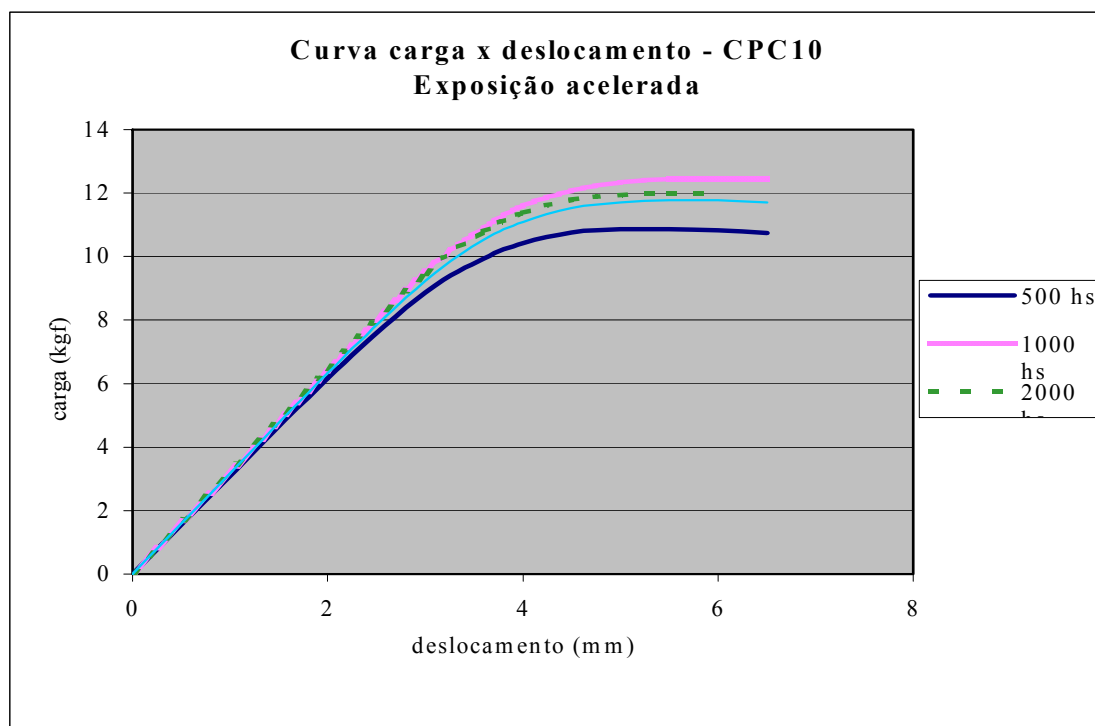
As curvas carga x deslocamento nos diversos tempos da exposição acelerada, a partir das quais foram determinados os módulos de elasticidade, têm um comportamento bastante semelhante para os diferentes compostos (Figuras 3.39 a 3.41, correspondentes aos mesmos compostos das Figuras 3.28 a 3.30, da exposição natural, item 3.5.6).



**Figura 3.39: Curva carga x deslocamento para ACB10 na exposição acelerada.**



**Figura 3.40: Curva carga x deslocamento para o MBC10 na exposição acelerada**



**Figura 3.41: Curva carga x deslocamento para CPC10 na exposição acelerada**

### 3.6.6 Massa molecular após exposição acelerada

Para a determinação da massa molecular, o método de ensaio, os equipamentos, o laboratório e a instituição foram os mesmos já destacados em 3.5.7.

Observa-se que, excetuadas as formulações ABC10 e ACB10, todas as demais apresentam um valor mínimo de  $\Delta E$  — depois do amarelecimento — após 2.000 horas de exposição acelerada. Nesses dois casos, o valor da massa molecular foi determinado para o mínimo  $\Delta E$  e também para 2.000 horas. No caso da ACB10 os valores de  $\Delta E$  obtidos a 1.000 e a 2.000 horas são muito próximos e a menor massa molecular ocorreu às 2.000 horas, como nas demais formulações. A Tabela 3.19 resume os resultados dos ensaios.

**Tabela 3.19: Valores da massa molecular das formulações em estudo – exposição acelerada**

Formulações		média ponderada - Mw	média numérica - Mn	IP
MBC10	original	131.800	57.200	2,3
	2000 h	121.900	48.000	2,5
%variação env./orig.		-7,5%	-16,1%	+8,7%
ABC10	original	132.700	57.300	2,3
	2000 h	120.800	46.200	2,6
	3000 h	116.100	43.300	2,7
%var máx. env./orig.		-12,5%	-24,4%	+17,4%
CPP10	original	137.600	65.700	2,1
	2000h	107.600	41.600	2,6
%variação env./orig.		-21,8%	-36,7%	+23,8%
	original	138.700	60.000	2,3
ACP10	2000 h	113.700	42.500	2,7
%variação env./orig.		-18,0%	-29,2%	+17,4%
ACC10	original	130.300	58.600	2,2
	2000 h	114.200	45.500	2,5
%variação env./orig.		-12,4%	-22,4%	+13,6%
ACB10	original	130.700	58.600	2,2
	1000 h	125.200	48.500	2,6
	2000 h	122.500	45.700	2,7
%var máx. env./orig.		-6,3%	-22,0%	+22,7%

- Mw é a média ponderada das massas moleculares (item 2.2.1.1);
- Mn é a média numérica das massas moleculares (item 2.2.1.1);
- IP é o índice de polidispersão e corresponde à relação Mw/Mn (item 2.2.1.1).



## **4 ESTABELECIMENTO DE CRITÉRIOS PARA A AVALIAÇÃO EXPEDITA DA DURABILIDADE POTENCIAL**

### **4.1 Mecanismos de degradação observados na exposição natural e acelerada**

Uma das formas de validação de experimentos acelerados é a constatação de que os mecanismos de degradação que ocorreram na exposição natural foram reproduzidos no experimento. É igualmente importante que o experimento não apresente formas de degradação distintas das observadas na natureza. Assim sendo, será efetuada a análise comparativa entre os fenômenos observados em uma e outra exposição, para cada determinação efetuada.

### **4.2 Resistência ao impacto**

A Tabela 4.1 ilustra o comportamento das formulações em relação à resistência ao impacto no envelhecimento natural e artificial. A porcentagem da queda na resistência ao impacto é calculada em relação ao valor inicial. Na exposição acelerada a queda máxima foi observada, em todas as formulações, após 2.000 horas de exposição. O acréscimo de resistência ao impacto entre 2.000 e 3.000 horas de exposição é, provavelmente, decorrente da reticulação.

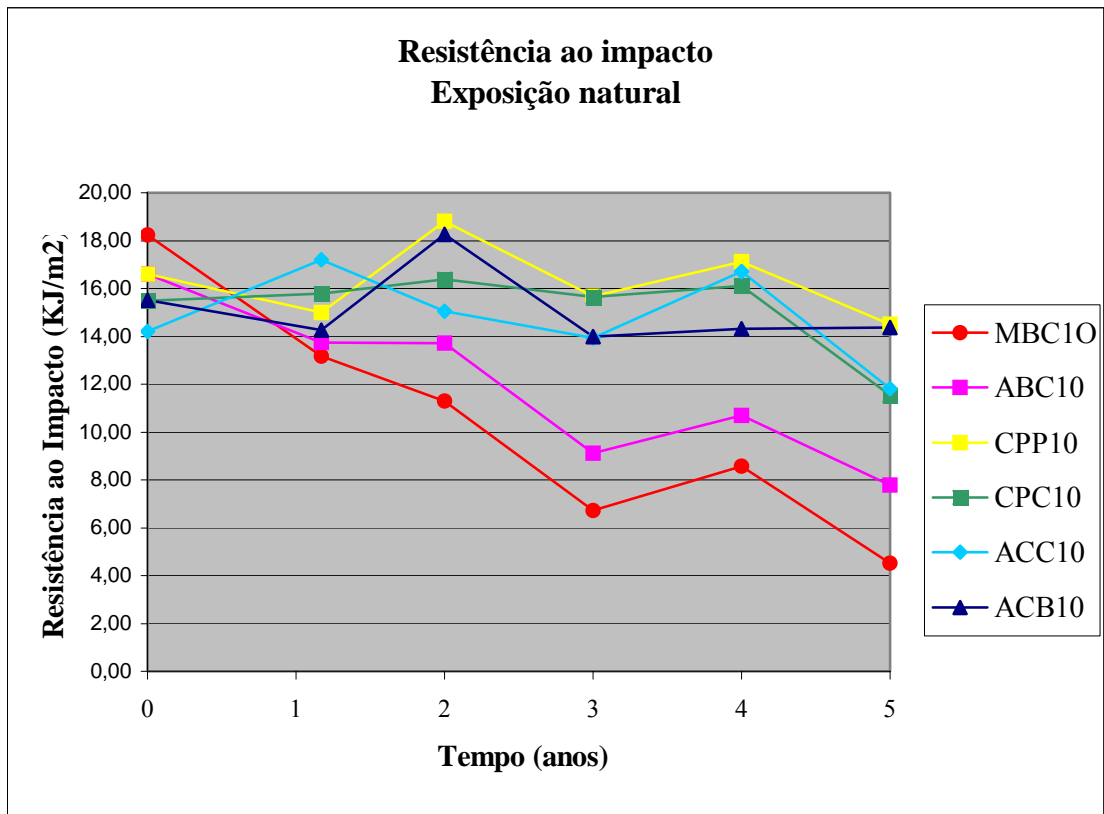
Observa-se que as formulações que tiveram um comportamento inadequado em relação à resistência ao impacto no envelhecimento natural — a MBC10 e a ABC10 —, também apresentaram as maiores quedas de resistência na exposição acelerada. Da mesma forma, as boas formulações no envelhecimento natural também foram adequadas na exposição acelerada, com quedas inferiores a 30% da resistência inicial. A reticulação ao final da exposição acelerada justifica-se por essa ser mais agressiva do

que os cinco anos do intemperismo natural, esperando-se esse mesmo efeito na natureza, após um tempo maior de exposição. Ou seja, a reticulação, conforme visto no item 2.4.3.2.1, é um fenômeno esperado no último estágio da degradação dos perfis de PVC rígido.

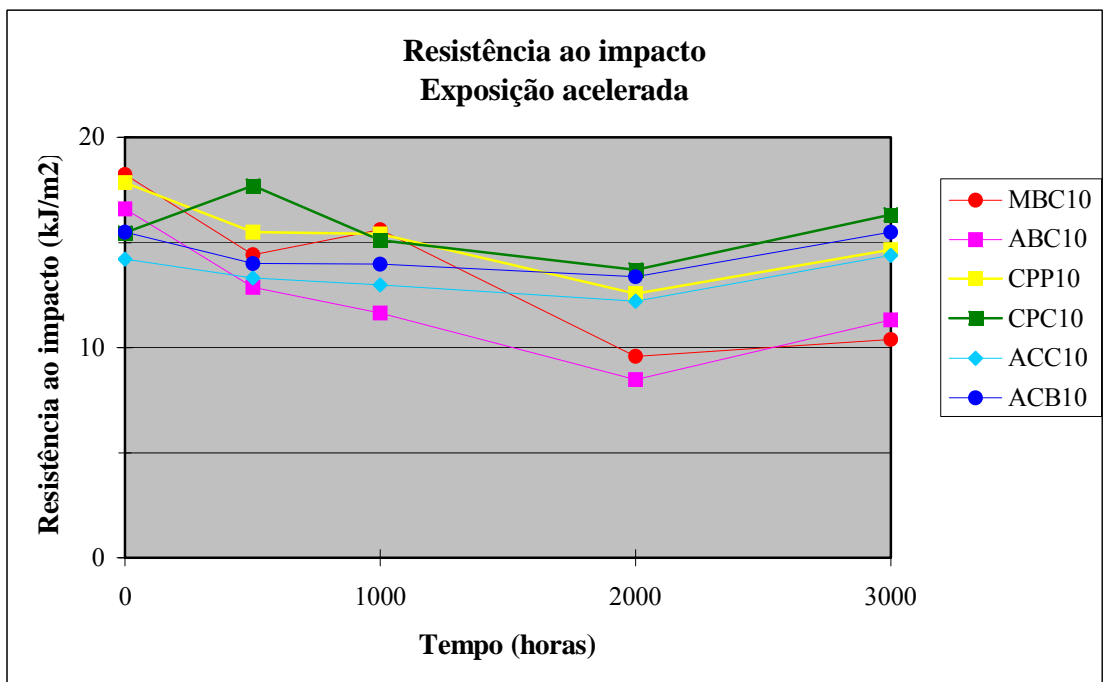
**Tabela 4.1: Comportamento das formulações estudadas em relação à resistência ao impacto**

Código da formulação	Exposição ao tempo por cinco anos	Exposição acelerada em CUV	
	Variação da resistência ao final do período	Variação máxima da resistência ao impacto (observada a 2.000 h)	Variação entre a resistência inicial e após 3.000 h
<b>MBC10</b>	-75,2%	-47,5%	-43,0%
<b>ABC10</b>	-53,2%	-48,9%	-31,9%
<b>CPP10</b>	-12,6%	-29,5%	-17,9%
<b>CPC10</b>	-25,4%	-11,3%	+5,5%
<b>ACC10</b>	-17,0%	-14,0%	+1,3%
<b>ACB10</b>	-7,4%	-13,7%	-0,1%

As Figuras 4.1 e 4.2 ilustram o comportamento das formulações na exposição natural e acelerada.



**Figura 4.1: Resistência ao impacto no envelhecimento natural**

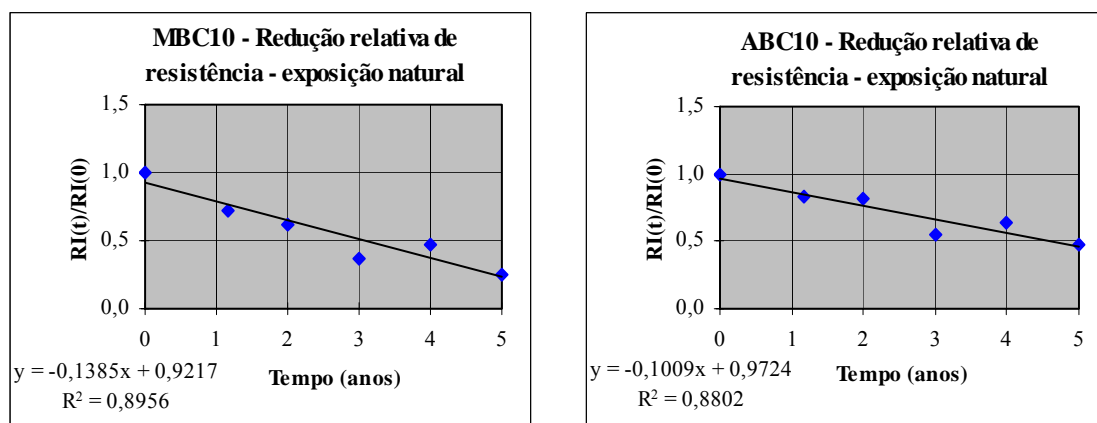


**Figura 4.2: Resistência ao impacto na exposição acelerada**

Para permitir uma melhor comparação entre o envelhecimento acelerado e o natural, elaboraram-se diversos gráficos com base nas seguintes premissas:

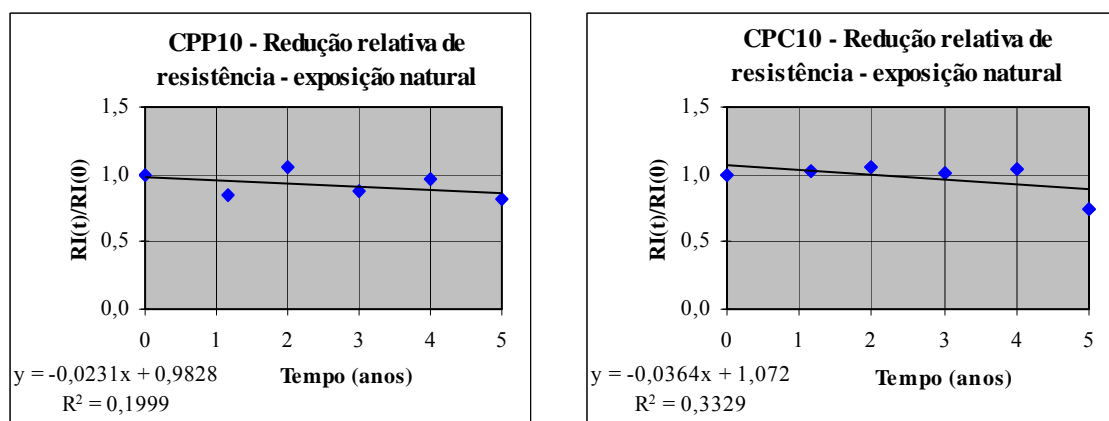
- todas as resistências ao impacto (RI) foram “normalizadas” em relação ao valor inicial (antes de qualquer exposição – RI[0]), isto é, nos gráficos apresentam-se resistências relativas (RI[t]/RI[0]);
- considerando-se que na exposição natural a resistência é sempre decrescente, na análise da exposição acelerada a atenção foi concentrada nos períodos de resistência decrescente (isto é, até 2.000 h, conforme discutido acima);
- aos períodos de resistência decrescente foram ajustadas retas pelo método dos mínimos quadrados; o coeficiente angular dessas retas é a taxa de decréscimo da resistência ao impacto; valores elevados de  $R^2$  indicam que o decréscimo de resistência é bem explicado (linearmente) pela variável “tempo”; valores de  $R^2$  mais próximos de zero indicam que, pelo menos no modelo linear, a variável “tempo” não explica bem o decréscimo da resistência ou, em outros termos, é pequena a influência do tempo sobre a resistência (indicando, portanto, formulações mais estáveis).

A Figura 4.3 evidencia a queda de resistência com o tempo, em exposição natural, das formulações MBC10 e ABC10. Tais formulações são profundamente sensíveis à exposição ao intemperismo. O coeficiente das regressões ( $R^2$ ) é bastante elevado, chegando a praticamente 0,9.



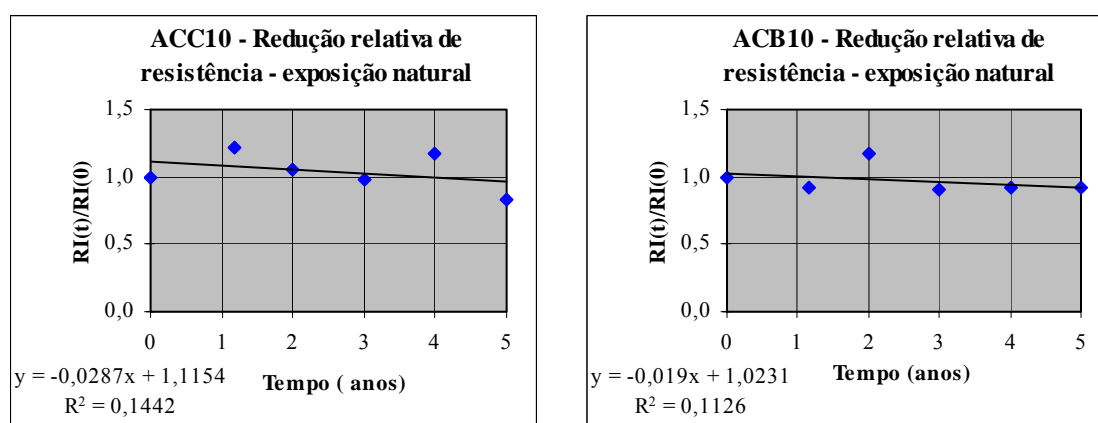
**Figura 4.3: Redução relativa da resistência ao impacto, das formulações MBC10 e ABC10, na exposição natural.**

A Figura 4.4 ilustra a pequena redução da resistência ao impacto das formulações que utilizam o CPE como modificador de impacto; nota-se que tais formulações não são muito sensíveis ao intemperismo, com valores de  $R^2$  próximos a zero.



**Figura 4.4: Redução relativa da resistência ao impacto das formulações com CPE, na exposição natural.**

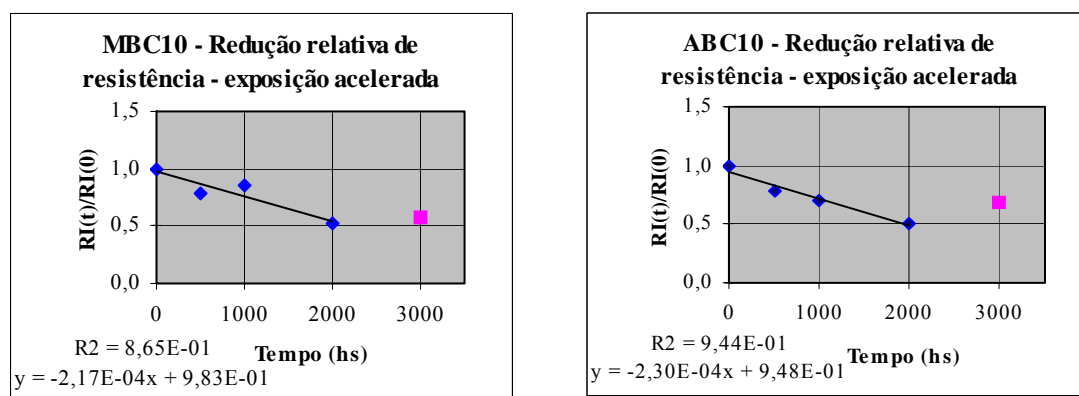
A Figura 4.5 ilustra a redução, também pequena, da resistência ao impacto das formulações que utilizam o acrílico como modificador de impacto; nota-se que tais formulações são as menos sensíveis ao intemperismo, com valores de  $R^2$  próximos a zero.



**Figura 4.5: Redução relativa da resistência ao impacto das formulações com modificador de impacto acrílico na exposição natural**

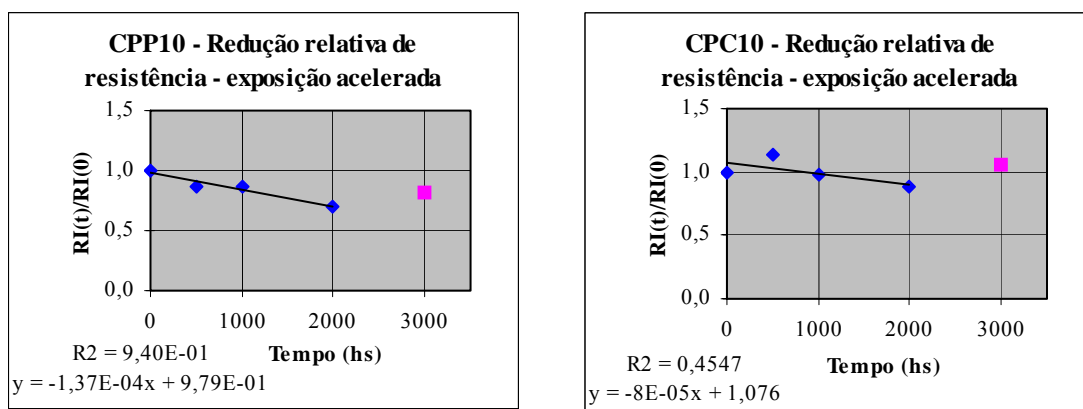
Os dados das regressões relativas às resistências ao impacto na exposição natural estão apresentadas mais adiante, na Tabela 4.2, onde são comparadas com aquelas relativas à exposição acelerada.

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 ilustram a redução da resistência ao impacto das diversas formulações na exposição acelerada.



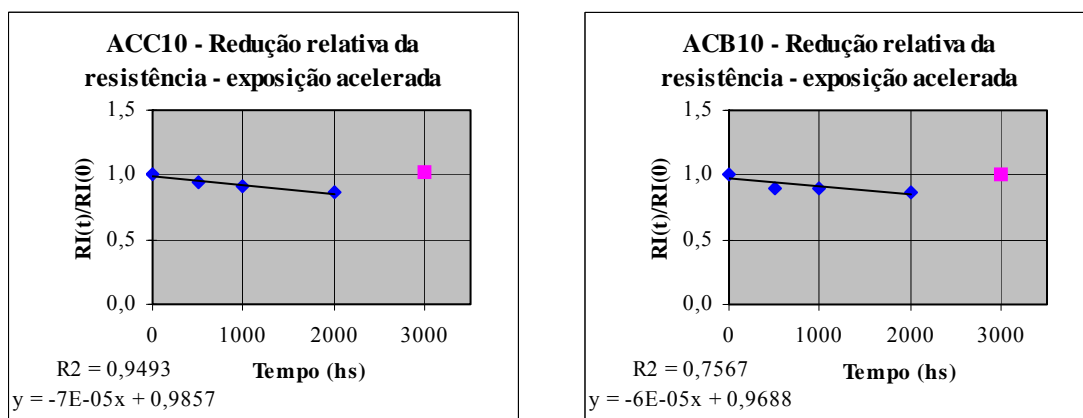
**Figura 4.6: Redução relativa da resistência ao impacto das formulações MBC10 e ABC10, na exposição acelerada**

No caso das formulações MBC10 e ABC10, observa-se o mesmo comportamento que no envelhecimento natural, ou seja, a resistência ao impacto dessas formulações mostra-se muito sensível à radiação ultravioleta.



**Figura 4.7: Redução relativa de resistência ao impacto das formulações com CPE, na exposição acelerada**

No caso das formulações com o modificador de impacto CPE, nota-se que a formulação que foi estabilizada com chumbo (CPP10) é mais sensível à exposição na câmara de ultravioleta do que aquela estabilizada com Pb-Ba-Cd (CPC10). A CPP10 tem uma taxa de decréscimo ( $1,37 \times 10^{-4}$ /hora) menor do que aquelas da MBC10 e da ABC10, porém um coeficiente de regressão ( $R^2$ ) bastante expressivo (0,94).



**Figura 4.8: Redução relativa da resistência ao impacto das formulações com acrílico na exposição acelerada.**

As formulações com modificadores de impacto acrílico apresentaram comportamento semelhante ao observado no envelhecimento natural: as regressões levam a retas muito próximas da horizontal, com coeficientes angulares muito pequenos (taxas de decréscimo de resistência da ordem de  $10^{-5}$ /hora). Os coeficientes de determinação

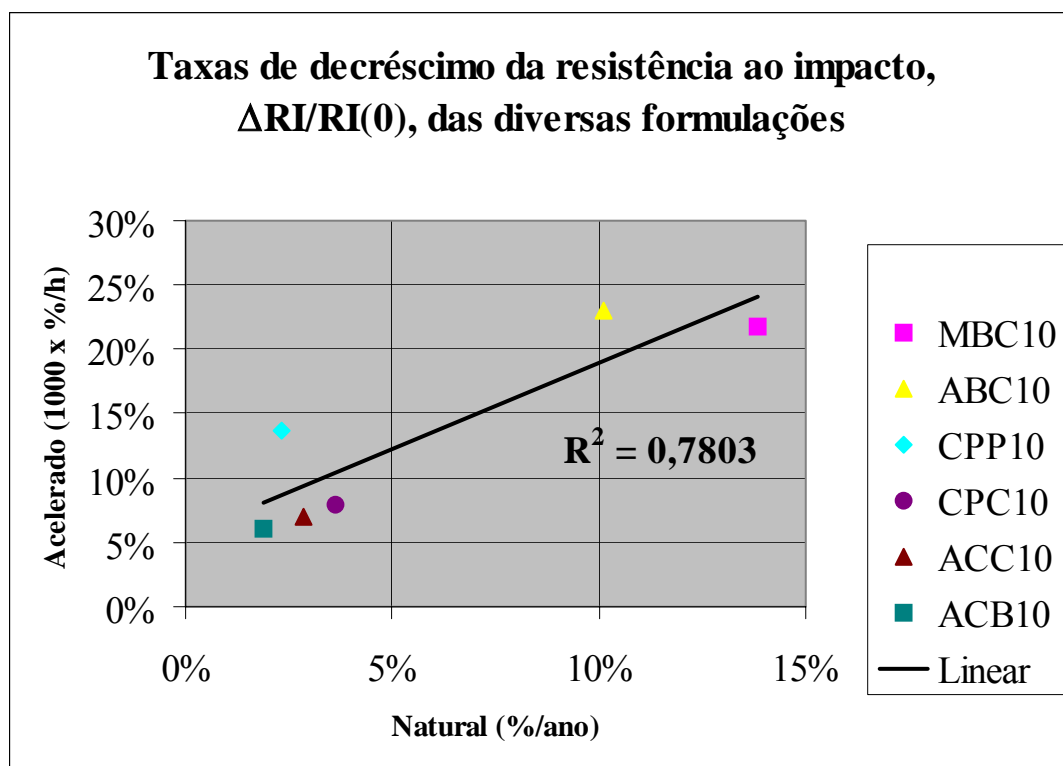
elevados (0,76 e 0,95) indicam inequivocamente uma dependência do tempo de exposição, porém a uma taxa muito baixa, conforme discutido acima.

A Tabela 4.2 reúne os dados de todas as regressões relativas às resistências ao impacto, na exposição natural e na exposição acelerada. Os coeficientes angulares dessas regressões (coeficientes da variável tempo,  $t$ ) correspondem às taxas de decréscimo da resistência ao impacto, que são apresentadas graficamente na Figura 4.9, para estudo da correlação entre o envelhecimento natural e o acelerado.

**Tabela 4.2: Equações de ajuste linear dos valores de resistência ao impacto em exposição natural e acelerada (2.000 horas).**

Composto	Equação de melhor ajuste linear		Coeficiente de determinação $R^2$	
	Natural	Acelerada (2.000 h)	Natural	2.000h
<b>MBC10</b>	$RI = -0,1385 t + 0,922$	$RI = -2,17E-04 t + 0,983$	0,896	0,865
<b>ABC10</b>	$RI = -0,1009 t + 0,972$	$RI = -2,30E-04 t + 0,948$	0,880	0,944
<b>CPP10</b>	$RI = -0,0231 t + 0,983$	$RI = -1,37E-04 t + 0,979$	0,200	0,940
<b>CPC10</b>	$RI = -0,0364 t + 1,072$	$RI = -8E-05 t + 1,076$	0,333	0,455
<b>ACP10</b>	$RI = -0,0287 t + 1,115$	$RI = -7E-05 t + 0,986$	0,144	0,949
<b>ACB10</b>	$RI = -0,0190 t + 1,023$	$RI = -6E-05 t + 0,969$	0,113	0,758





**Figura 4.9: Correlação entre taxas de decréscimo de resistência ao impacto**

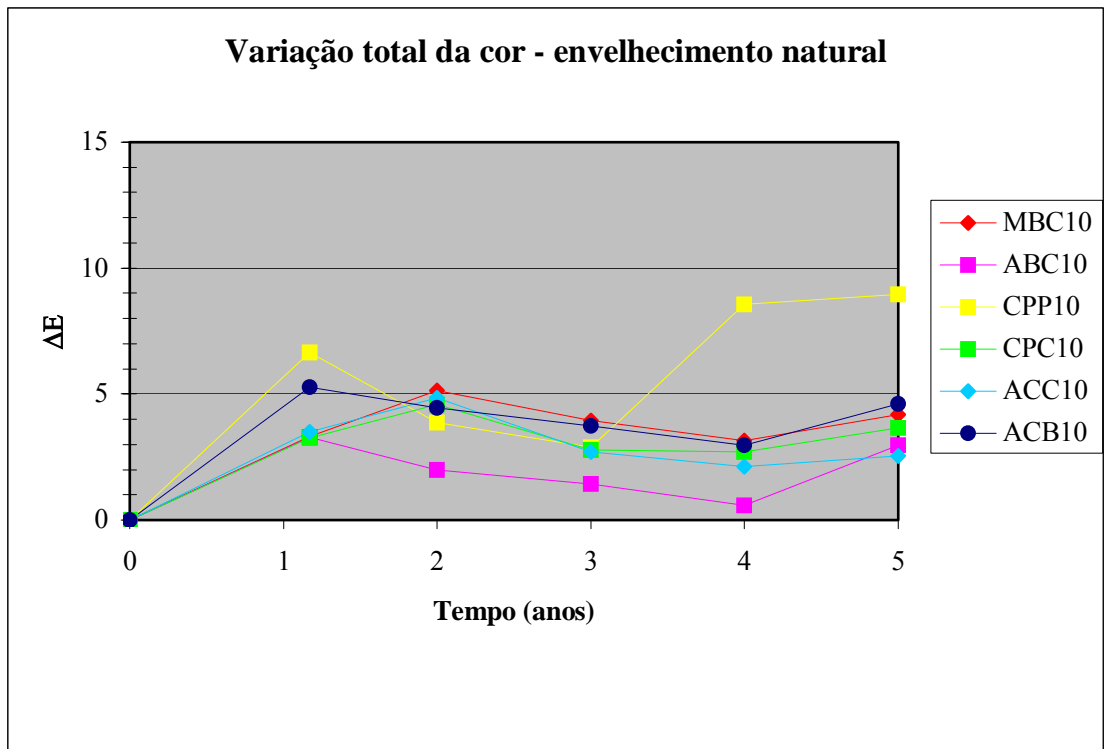
Na Figura 4.9 já se pode observar que, tanto no envelhecimento natural quanto no acelerado, as formulações que tiveram comportamento inadequado estão nitidamente separadas das que tiveram comportamento satisfatório. Para se poder estabelecer com confiança um critério eliminatório quantitativo — por exemplo um valor máximo de taxa de decréscimo de resistência ao impacto, no envelhecimento acelerado — são necessárias algumas verificações adicionais, que serão discutidas e analisadas no item 4.6:

- Qual o número mínimo de horas de exposição na câmara de ultravioleta a partir do qual já se pode estabelecer um critério confiável?
- Qual o valor eliminatório da taxa de decréscimo de resistência ao impacto no ensaio acelerado?
- Qual o risco de se rejeitarem formulações boas com esse critério?
- Qual o risco de se aceitarem formulações ruins com esse critério?

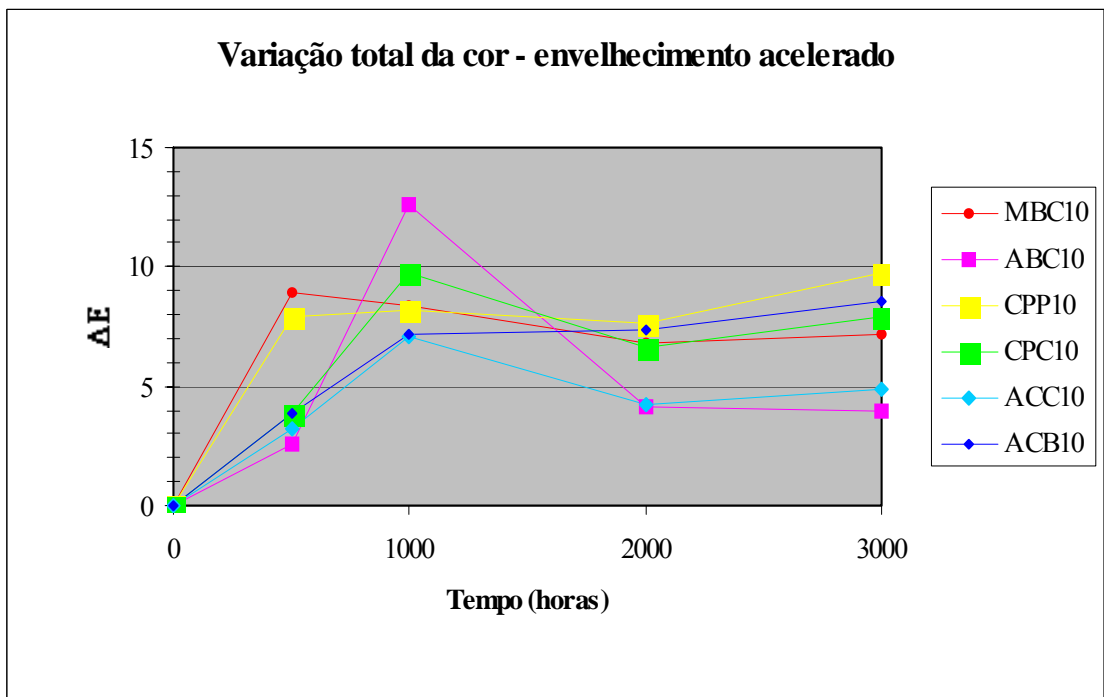
### 4.3 Avaliação da cor e do aspecto

A alteração da cor ocorreu, tanto no envelhecimento natural como no acelerado. No natural predominou a variação da luminosidade ( $\Delta L$ ) e no acelerado, a variação da ordenada amarelo - azul ( $\Delta b$ ). Comparando-se a variação total da cor ( $\Delta E$ ), nota-se, nos dois tipos de exposição, uma variação de cor inicial, mantendo-se constante até um certo momento da exposição quando então há uma redução do parâmetro  $\Delta E$ , refletindo um mecanismo da degradação química: o da cisão das cadeias moleculares (fenômeno comprovado na determinação da massa molecular, como será discutido em 4.5). Quando há a cisão das cadeias moleculares com a alteração da massa molecular, há o embranquecimento do polímero. O fenômeno foi observado nas duas formas de envelhecimento, normalmente aos quatro anos do envelhecimento natural e a 2.000 horas no CUV, conforme ilustram as Figuras 4.10 e 4.11. Apenas para a formulação CPP10, no envelhecimento natural, esse fenômeno ocorreu aos três anos.

No entanto, não há relação entre o comportamento mecânico e a variação da cor. As Figuras 3.22 e 3.36 ilustram bem a questão. Formulações com comportamentos mecânicos inadequados apresentam, em relação à cor, comportamento similar ao das formulações com bom comportamento mecânico (ABC10 e MBC10), em ambas exposições. Se o critério americano (ASTM D4726, 1997) fosse utilizado após um ano de exposição natural, por exemplo, a formulação ACB10 seria rejeitada, mesmo tendo o melhor comportamento mecânico entre as estudadas (conforme Tabela 3.11). Confirmando Gardette e Lemaire (1993), a avaliação da cor é um critério muito ambíguo e não deve ser utilizado para a avaliação do comportamento da amostra no envelhecimento acelerado. Quanto à observação visual, não foram constatados defeitos perceptíveis a olho nu, tais como bolhas ou fissuras, nas formulações ensaiadas, tanto na exposição natural quanto na acelerada.



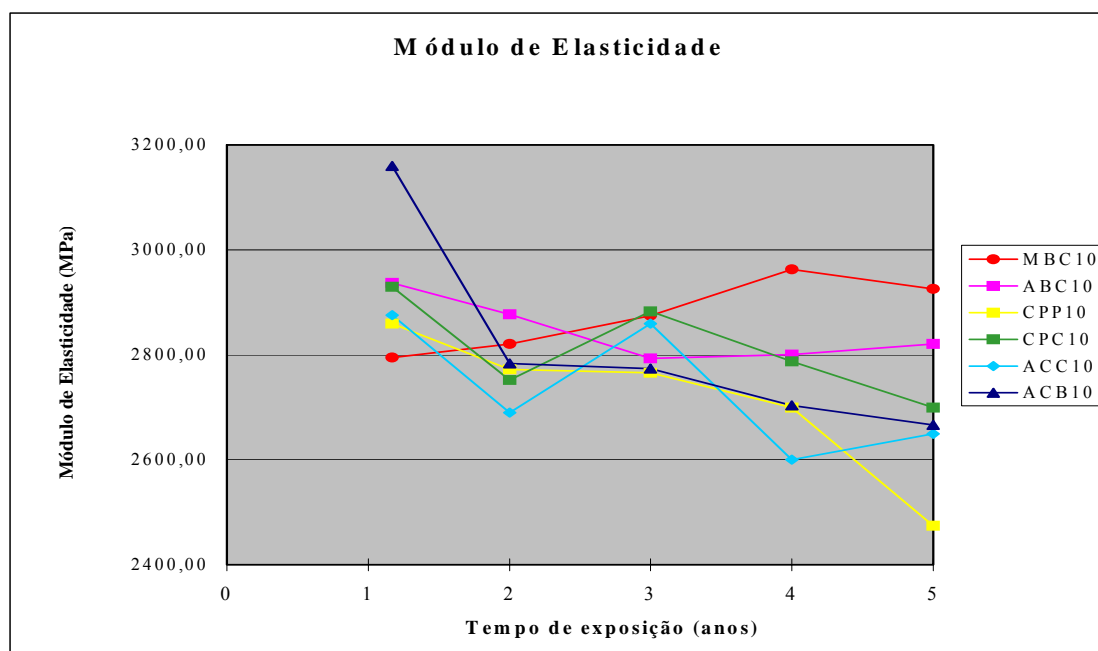
**Figura 4.10: Variação total da cor no envelhecimento natural**



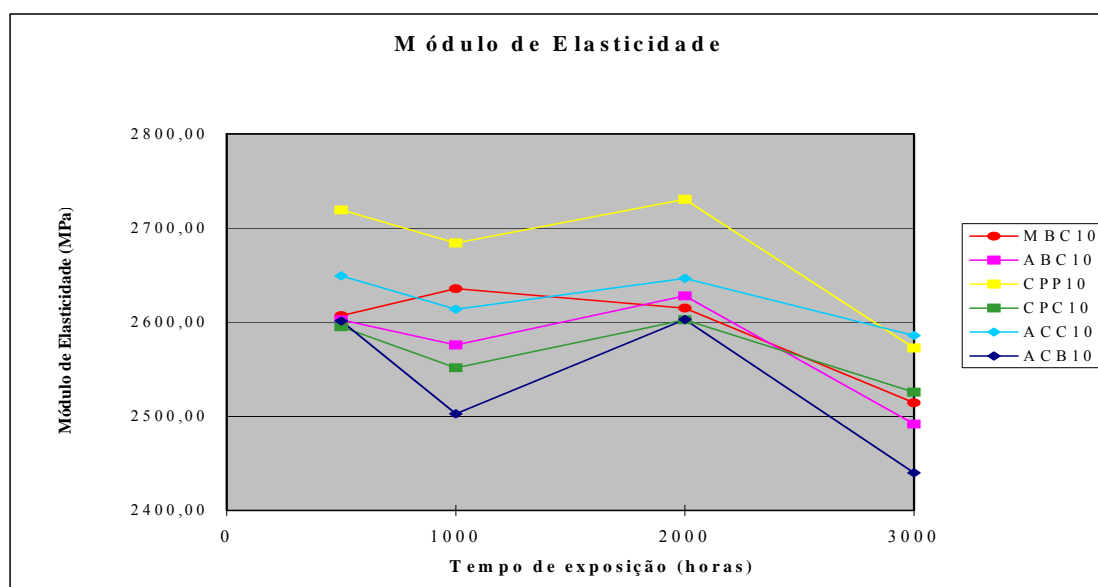
**Figura 4.11: Variação total da cor no envelhecimento acelerado**

#### 4.4 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade, como já havia sido constatado por Rabinovitch (1993), Kolesov et alii (1990) e Bogomolova (1990) não é muito sensível à exposição natural ou acelerada. Os resultados variam pouco com o envelhecimento, conforme pode ser visualizado nas Figuras 4.12 e 4.13.



**Figura 4.12: Módulo de elasticidade no envelhecimento natural**



**Figura 4.13: Módulo de elasticidade na exposição acelerada**

Porém, ao se analisar a **variação do módulo de elasticidade** com a variação da resistência ao impacto (Figuras 3.27 e 3.38), observam-se fatos extremamente interessantes, tais como:

- a MB10, ao ter um incremento de módulo de elasticidade concomitantemente a uma redução da resistência ao impacto, pode indicar um aumento na fragilidade do perfil, ou seja, ele passa de uma ruptura dúctil para uma frágil;
- na exposição acelerada, ao contrário da natural, as quedas de resistência foram em geral acompanhadas de **incremento** dos módulos de elasticidade, traduzindo talvez, em termos mecânicos, uma diferença significativa dos processos de degradação do PVC nesses dois tipos de exposição; a exposição acelerada levaria a um comportamento mais frágil (ou menos dúctil) do composto de PVC envelhecido;
- os bons coeficientes de correlação obtidos (principalmente no envelhecimento natural) sugerem que a variação do módulo de elasticidade pode vir a ser considerada como parâmetro relevante para a caracterização do envelhecimento.

#### **4.5 Massa molecular**

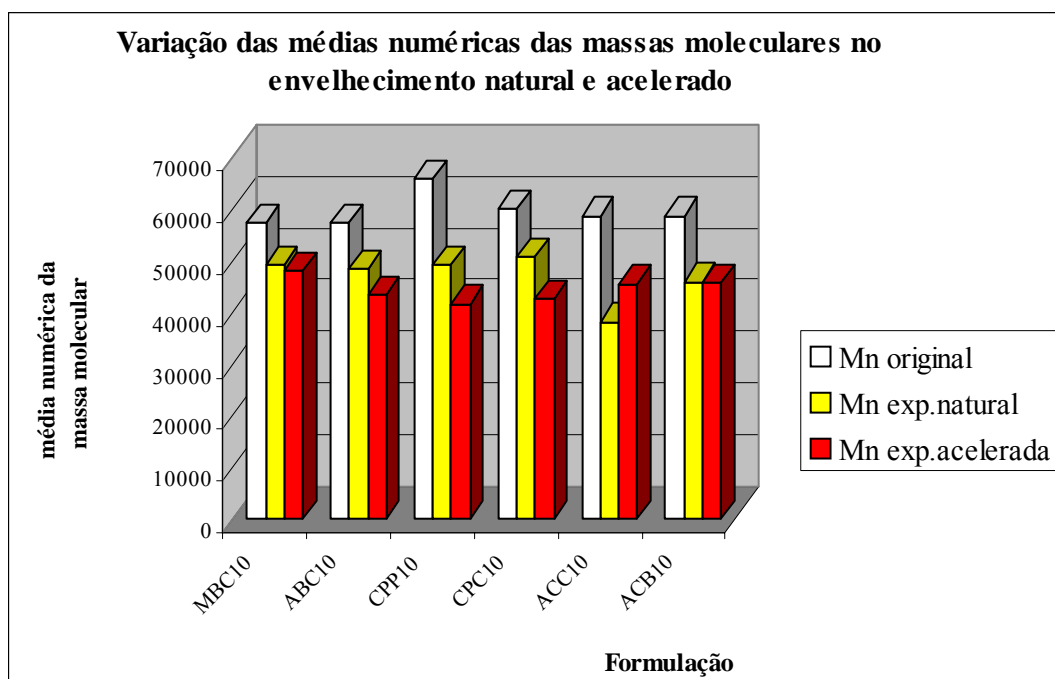
As Tabelas 4.3 e 4.4 mostram os resultados das massas moleculares obtidas a partir da camada superficial dos corpos de prova não expostos (originais) e daqueles que foram retirados da exposição natural e acelerada. A seleção dos corpos de prova para ensaio foi efetuada a partir dos menores valores da variação total de cor, quando espera-se que tenha havido quebra das cadeias moleculares e conseqüentemente a redução da massa molecular. Tal fato foi constatado sempre entre três ou quatro anos de exposição natural e entre 2.000 e 3.000 horas da exposição acelerada. As Figuras 4.14 e 4.15 mostram uma reprodução bastante boa entre a redução da massa molecular na exposição natural e acelerada, com diferenças máximas que não chegam a 20% (Tabela 4.4).

**Tabela 4.3: Massas moleculares obtidas na exposição natural e na acelerada**

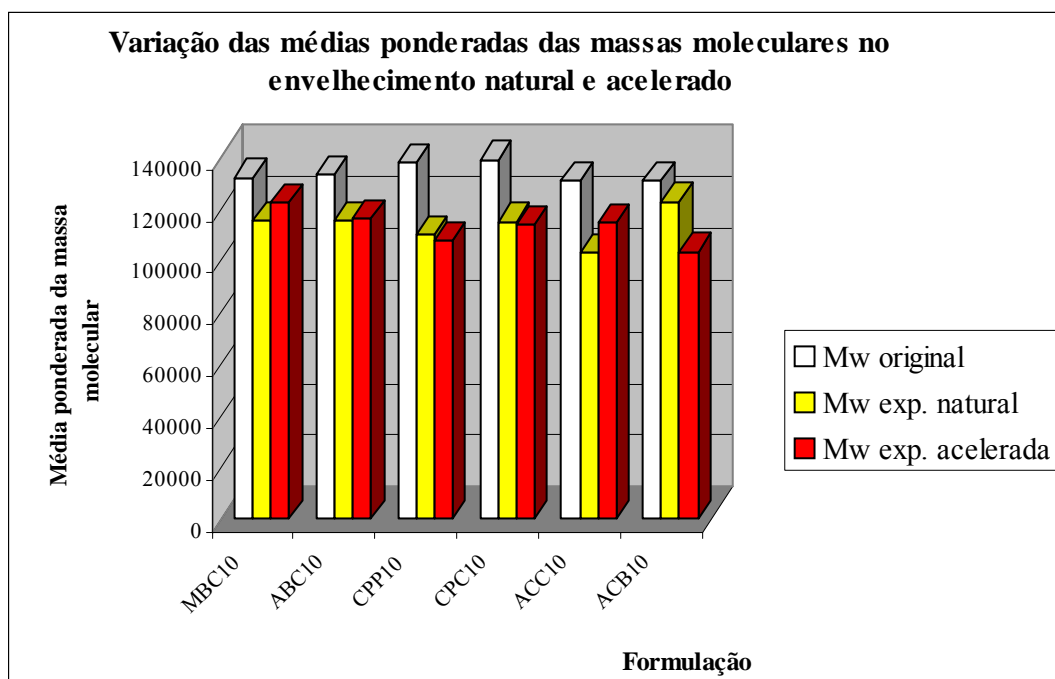
Formulações		média ponderada – Mw	média numérica - Mn	IP
<b>MBC10</b>	original	131800	57200	2,3
	2.000 h	121900	48000	2,5
	4 anos	114900	49200	2,3
<b>ABC10</b>	original	132700	57300	2,3
	2.000 h	120800	46200	2,6
	3.000 h	116100	43300	2,7
	4 anos	115300	48300	2,4
<b>CPP10</b>	original	137600	65700	2,1
	2.000h	107600	41600	2,6
	3 anos	109900	49000	2,2
<b>CPC10</b>	original	138700	60000	2,3
	2.000 h	113700	42500	2,7
	4 anos	114800	50800	2,3
<b>ACC10</b>	original	130300	58600	2,2
	2.000 h	114200	45500	2,5
	4 anos	102900	38100	2,7
<b>ACB10</b>	original	130700	58600	2,2
	1.000 h	125200	48500	2,6
	2.000 h	122500	45700	2,7
	4 anos	103200	45900	2,2

**Tabela 4.4: Variação da massa molecular com a exposição natural e acelerada**

<b>Formulações</b>	<b>Relação das massas</b>	<b>Mw</b>	<b>Mn</b>
<b>MBC10</b> <b>(MBS - Pb/Ba/Cd)</b>	original/2.000 h	1,08	1,19
	original/4 anos	1,15	1,16
	2.000 h/ 4 anos	1,06	0,98
<b>ABC10</b> <b>(ABS - Pb/Ba/Cd)</b>	original/2.000 h	1,10	1,24
	original/3.000 h	1,14	1,32
	original/4 anos	1,15	1,19
	2.000 h/ 4 anos	1,05	0,96
	3.000 h/ 4 anos	1,01	0,90
<b>CPP10</b> <b>(CPE - Pb)</b>	original/2.000 h	1,28	1,58
	original/3 anos	1,25	1,34
	2.000 h/ 3 anos	0,98	0,85
<b>CPC10</b> <b>(CPE - Pb/Ba/Cd)</b>	original/2.000 h	1,22	1,41
	original/4 anos	1,21	1,18
	2.000 h/ 4 anos	0,99	0,84
<b>ACC10</b> <b>(ACR - Pb/Ba/Cd)</b>	original/2.000 h	1,14	1,29
	original/4 anos	1,27	1,54
	2.000 h/ 4 anos	1,11	1,19
<b>ACB10</b> <b>(ACR - Ba/Cd)</b>	original/1.000 h	1,04	1,21
	original/2.000 h	1,07	1,28
	original/4 anos	1,27	1,28
	1.000 h/ 4 anos	1,21	1,06
	2.000 h/ 4 anos	1,19	1,00



**Figura 4.14:** Valores das médias das médias numéricas das massas moleculares nas formulações originais e após a exposição natural e acelerada



**Figura 4.15:** Valores das médias ponderadas das massas moleculares das formulações originais e após a exposição natural e acelerada



## **4.6 Critérios mínimos para a avaliação expedita da durabilidade de produtos de PVC rígido para uso exterior nas edificações**

### ***4.6.1 Introdução***

Do que foi exposto até o momento, verifica-se que as propriedades mais adequadas para a verificação do envelhecimento de compostos de PVC rígido para janelas são:

- a resistência ao impacto (Charpy); e
- a massa molecular, determinada a partir da película superficial degradada.

A massa molecular foi determinada no presente trabalho para a verificação da ocorrência, na exposição natural e acelerada, dos mecanismos de degradação de compostos de PVC rígido descritos em literatura e, principalmente, para verificar se o experimento acelerado na câmara de ultravioleta reproduzia os mesmos mecanismos de degradação ocorridos na natureza. Forneceu, além disso, mais um indício de que a avaliação expedita é mais confiável se determinada a partir de 2.000 horas de exposição, não antes.

Não é adequada, porém, para estabelecer critérios que permitam avaliações expeditas e econômicas, e que possam ser aplicados para as diferentes necessidades existentes (para aprovações ou avaliações técnicas por institutos de pesquisa, universidades, compradores institucionais; para o desenvolvimento de novas formulações, para a avaliação e desenvolvimento de aditivos por fabricantes e para garantir que as janelas comercializadas no Brasil tenham uma durabilidade compatível com a necessidade do usuário final, a partir da colocação do critério como requisito de norma brasileira) não é adequada pois é uma propriedade cuja determinação é de difícil verificação (exige equipamentos sofisticados e técnicos especializados), por ser extremamente onerosa e

não ter poder discriminatório quanto aos diferentes compostos, não permitindo, portanto, o julgamento quanto à sua aceitabilidade.

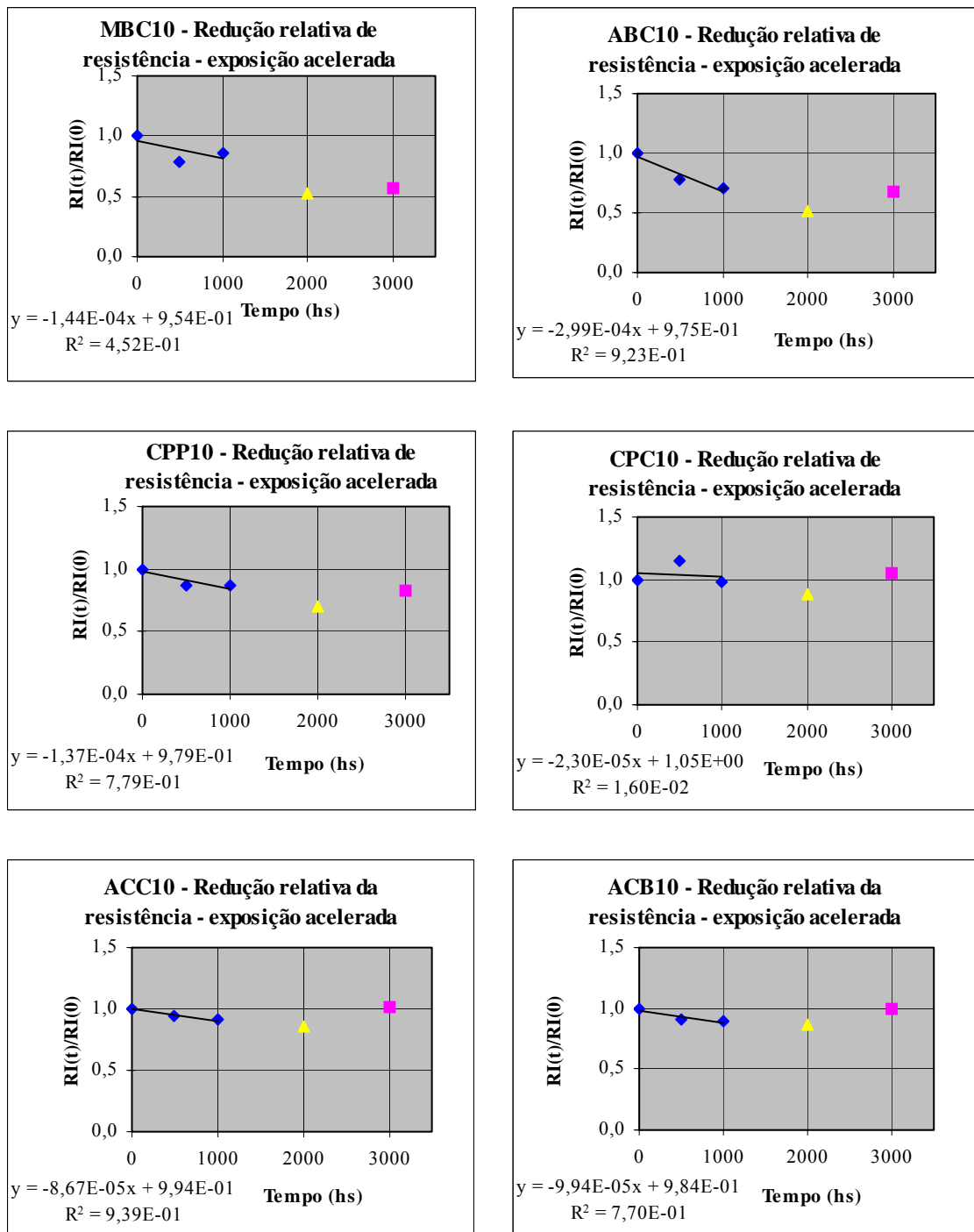
Assim sendo, a resistência ao impacto Charpy será a propriedade utilizada para a avaliação. Discutem-se a seguir os requisitos para se estabelecer o critério de avaliação.

#### ***4.6.2 Número mínimo de horas de exposição na câmara de ultravioleta***

Na discussão sobre a variação da resistência ao impacto com o tempo de exposição na câmara de ultravioleta, verificou-se que após 2.000 horas de exposição ocorrem dois fenômenos simultâneos: o embranquecimento do polímero, indicando a quebra das cadeias moleculares com conseqüente redução da massa molecular, e a queda máxima da resistência ao impacto Charpy.

Apesar disso, seria bastante desejável, do ponto de vista de prazos e custos da avaliação, que ela pudesse ser efetuada mais precocemente (por exemplo, a partir de 1.000 horas de exposição). Considerando-se que no experimento foram retiradas amostras também após 1.000 horas de exposição, tornou-se possível efetuar tal verificação. Na Figura 4.16 são apresentadas regressões semelhantes àquelas das Figuras 4.6 a 4.8, porém baseadas exclusivamente nas determinações de resistência efetuadas até 1.000 horas de exposição na CUV.

A Tabela 4.5, que reúne dados das regressões lineares para pontos até 1.000 horas e até 2.000 horas, já permite identificar uma qualidade pior do ajuste para 1.000 horas, como evidenciam os valores em geral menores do coeficiente de determinação,  $R^2$ .

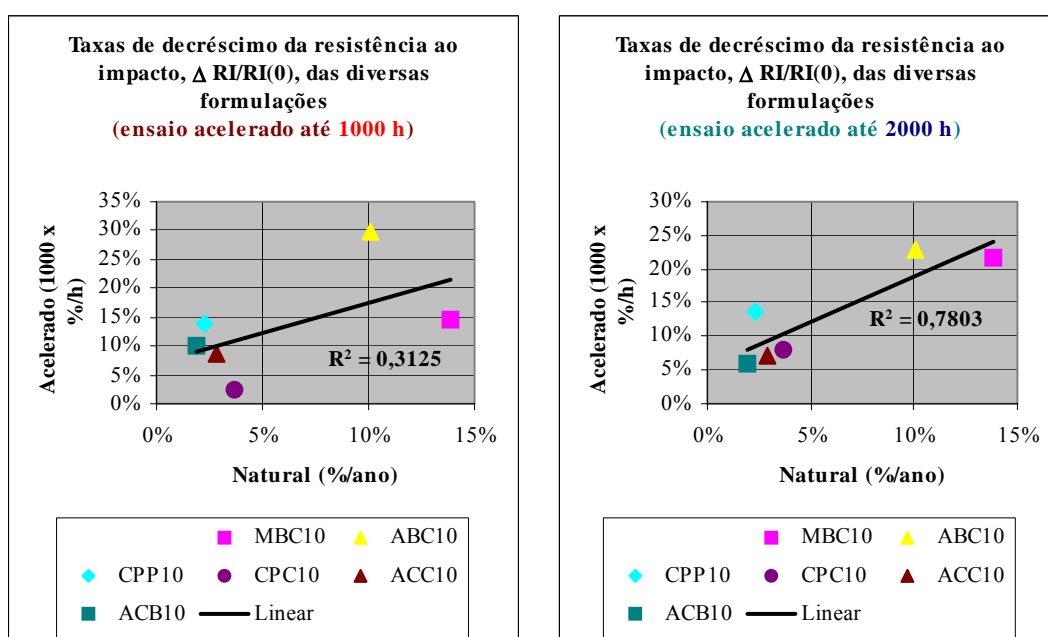


**Figura 4.16: Redução relativa da resistência ao impacto das diversas formulações nas primeiras 1.000 horas da exposição acelerada**

**Tabela 4.5: Equação de ajuste linear para os valores de resistência ao impacto após 1.000 e 2.000 horas de exposição na câmara de ultravioleta.**

Composto	Equação de melhor ajuste linear		Coeficiente de determinação R <sup>2</sup>	
	1.000 horas	2.000 horas	1.000h	2.000h
<b>MBC10</b>	RI = -1,44E-04 t + 0,954	RI = -2,17E-04 t + 0,983	0,452	0,865
<b>ABC10</b>	RI = -2,99E-04 t + 0,975	RI = -2,30E-04 t + 0,948	0,923	0,944
<b>CPP10</b>	RI = -1,37E-04 t + 0,979	RI = -1,37E-04 t + 0,979	0,779	0,940
<b>CPC10</b>	RI = -0,23E-04 t + 1,050	RI = -0,80E-04 t + 1,076	0,016	0,455
<b>ACP10</b>	RI = -0,87E-04 t + 0,994	RI = -0,70E-04 t + 0,986	0,939	0,949
<b>ACB10</b>	RI = -0,99E-04 t + 0,984	RI = -0,60E-04 t + 0,969	0,770	0,758

É a Figura 4.17, porém, que permite comparar melhor o poder discriminatório de 1.000 e de 2.000 horas de ensaio acelerado. Dessa comparação fica claro que os resultados obtidos a partir de 1.000 horas de exposição **não** têm poder discriminatório suficiente e que, portanto, **não** devem ser tomados como base da avaliação. Essa falta de poder discriminatório se manifesta na pior correlação entre resultados de envelhecimento natural e acelerado, com a conseqüente possibilidade de se tomarem decisões erradas com base em 1.000 horas de exposição acelerada. Suponha-se, por exemplo, que já tivesse sido estabelecido o seguinte critério de rejeição: *serão rejeitados os compostos que exibirem taxa de decréscimo de resistência superior a  $15 \times 10^{-5}/h$  na exposição acelerada*. A Figura 4.17 indica que, com base nesse critério, o composto MBC10 seria aceito se o ensaio acelerado fosse de apenas 1.000 horas, enquanto seria claramente rejeitado se se dispusesse dos resultados de um ensaio conduzido até 2.000 horas.



**Figura 4.17: Comparação do poder discriminatório do ensaios acelerados com duração de 1.000 horas e de 2.000 horas.**

Esse resultado é bastante importante para a realidade brasileira, onde a prática, para diminuição dos custos da análise, tanto por parte das universidades e institutos de pesquisas, quanto dos fabricantes de compostos, é avaliar o comportamento potencial de uma formulação após 1.000 horas de exposição na câmara de ultravioleta.

O coeficiente de determinação obtido a 1.000 horas é inexpressivo ( $R^2 = 0,31$ ), indicando correlação insuficiente, nesse ponto da exposição, entre envelhecimento acelerado e natural. A melhor correlação após 2.000 horas ( $R^2 = 0,78$ ) permitirá decisões melhor fundamentadas para o estabelecimento dos critérios mínimos para a avaliação expedita da durabilidade potencial dos perfis de PVC rígido para janelas. Tais decisões serão detalhadas nos itens a seguir.

### **4.6.3 Valores para a avaliação**

#### **4.6.3.1 Exposição do problema**

Conforme discutido no item 4.2, há uma faixa relativamente ampla de taxas de decréscimo da resistência ao impacto separando as formulações que tiveram um comportamento mecânico adequado (CPP10, CPC10, ACC10 e ACB10) daquelas que não o tiveram, tanto na exposição natural quanto na acelerada (MBC10 e ABC10). Essa faixa pode ser facilmente visualizada na Figura 4.9.

Para se tomar uma decisão quanto ao critério para eliminação de formulações inadequadas em relação à durabilidade será necessário, em primeiro lugar, escolher um valor limite de taxa de decréscimo no envelhecimento natural. O valor a ele correlacionado no envelhecimento acelerado estabelecerá o critério procurado.

Para a escolha desse valor limite não é necessário nem conveniente ficar restrito às seis formulações utilizadas no envelhecimento acelerado. Como o valor limite deve ser fixado para condições naturais, é perfeitamente legítimo utilizar os resultados das dezenove formulações submetidas a envelhecimento natural (Tabela 3.9). Além disso, o aumento da magnitude dessa amostra de seis para dezenove propicia melhor definição estatística do valor limite.

#### **4.6.3.2 Estabelecimento do critério quantitativo**

Na análise dos resultados de resistência das dezenove formulações sujeitas a envelhecimento natural observou-se que os padrões de variação de resistência ao impacto eram ainda mais díspares entre si (Figuras 3.5, 3.12 e 3.13) do que aqueles observados nas seis formulações escolhidas para o experimento de envelhecimento acelerado (Figuras 3.6 e 3.11), havendo casos em que o modelo de variação linear era claramente inadequado.

Assim sendo, tomou-se a decisão de, para efeito de fixação de um valor limite da taxa de decréscimo de resistência, utilizar apenas a resistência inicial ( $t=0$ ) e a resistência final ( $t=5$  anos) do envelhecimento natural, calculando a partir delas uma taxa “nominal” de decréscimo de resistência.

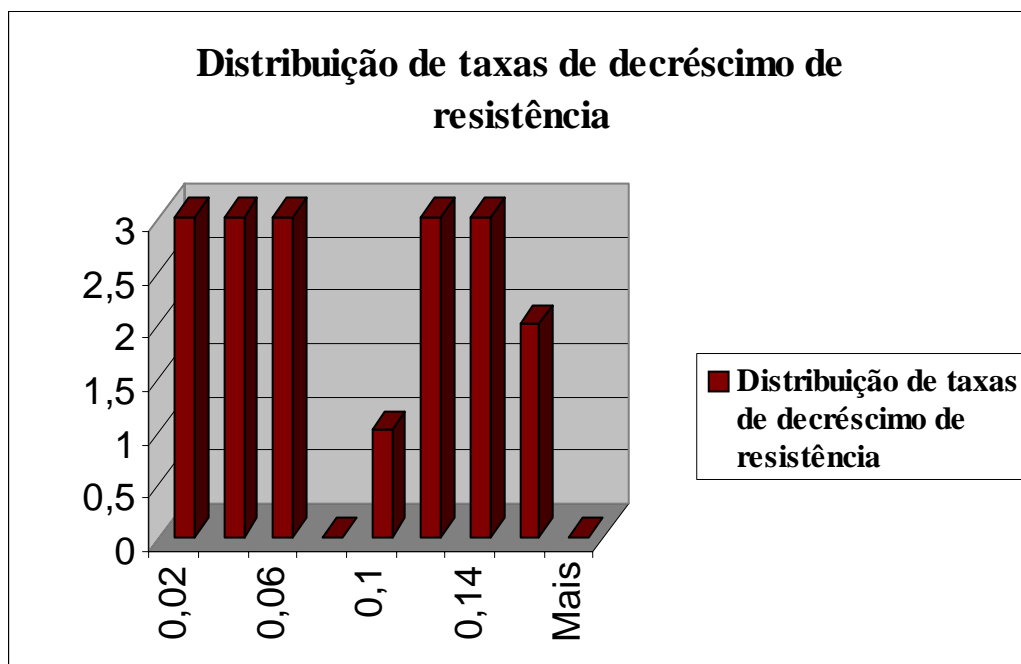
Adotado esse procedimento, foi necessário descartar a formulação CPP5, pois para ela não se dispunha do resultado de resistência após 5 anos de exposição natural.

A Tabela 4.6 reúne os valores de decréscimo de resistência aos 5 anos e taxa nominal de decréscimo de resistência utilizados na análise.

**Tabela 4.6: Decréscimo de resistência de 18 formulações submetidas a envelhecimento natural**

<b>Formulação</b>	<b>Decréscimo de resistência após 5 anos</b>	<b>Taxa nominal de decréscimo de resistência (ano<sup>-1</sup>)</b>
<b>MBC3</b>	71,6%	14,3%
<b>MBC5</b>	68,1%	13,6%
<b>MBC10</b>	75,2%	15,0%
<b>ABC3</b>	67,9%	13,6%
<b>ABC5</b>	57,4%	11,5%
<b>ABC10</b>	53,2%	10,6%
<b>CPP3</b>	26,6%	5,3%
<b>CPP10</b>	12,6%	2,5%
<b>CPC3</b>	56,8%	11,4%
<b>CPC5</b>	40,6%	8,1%
<b>CPC10</b>	25,4%	5,1%
<b>ACP3</b>	62,2%	12,4%
<b>ACP10</b>	9,3%	1,9%
<b>ACC3</b>	24,3%	4,9%
<b>ACC10</b>	17,0%	3,4%
<b>ACB3</b>	13,5%	2,7%
<b>ACB5</b>	5,6%	1,1%
<b>ACB10</b>	7,3%	1,5%

O histograma da Figura 4.18 resume a distribuição de taxas de decréscimo de resistência encontradas nas dezoito formulações.



**Figura 4.18: Histograma de taxas de decréscimo de resistência de 18 formulações submetidas a envelhecimento natural**

O histograma da Figura 4.18 sugere a existência de duas populações distintas. Conduziu-se uma análise de variância (ANOVA) para testar a hipótese de essa amostra haver sido gerada por uma população única. O resultado desse teste, resumido na Tabela 4.7, indica claramente que é mínima (da ordem de  $10^{-8}$ ) a probabilidade de esse conjunto de resultados haver sido obtido a partir de uma população única. Considerou-se que esse resultado autorizava a subdivisão das taxas de decréscimo de resistência em dois grupos, um dos quais a ser considerado “aceitável” e o outro “inaceitável”.



**Tabela 4.7: Análise de variância taxas de decréscimo de resistência de 18 formulações submetidas a envelhecimento natural**

Anova: fator único	Comparação das médias de 2 grupos de 9 valores cada					
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Coluna 1	9	0,2829978	0,0314442	0,0002579		
Coluna 2	9	1,10626	0,1229178	0,0004583		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0376534	1	0,0376534	105,15239	1,934E-08	4,4939981
Dentro dos grupos	0,0057293	16	0,0003581			
Total	0,0433827	17				

As taxas nominais de decréscimo de resistência observadas na exposição natural de 18 formulações por 5 anos estão rerepresentadas na Tabela 4.8, agora agrupadas em aceitáveis e inaceitáveis.

**Tabela 4.8: Taxas de decréscimo de resistência aceitáveis e inaceitáveis observadas após 5 anos de exposição natural de 18 formulações**

Formulações	Taxas aceitáveis	Formulações	Taxas inaceitáveis
<b>ACB5</b>	1,1%	CPC5	8,1%
<b>ACB10</b>	1,5%	ABC10	10,6%
<b>ACP10</b>	1,9%	CPC3	11,4%
<b>CPP10</b>	2,5%	ABC5	11,5%
<b>ACB3</b>	2,7%	ACP3	12,4%
<b>ACC10</b>	3,4%	ABC3	13,6%
<b>ACC3</b>	4,9%	MBC5	13,6%
<b>CPC10</b>	5,1%	MBC3	14,3%
<b>CPP3</b>	5,3%	MBC10	15,0%
Média	3,1%	Média	12,3%
Desvio padrão	1,6%	Desvio padrão	2,1%

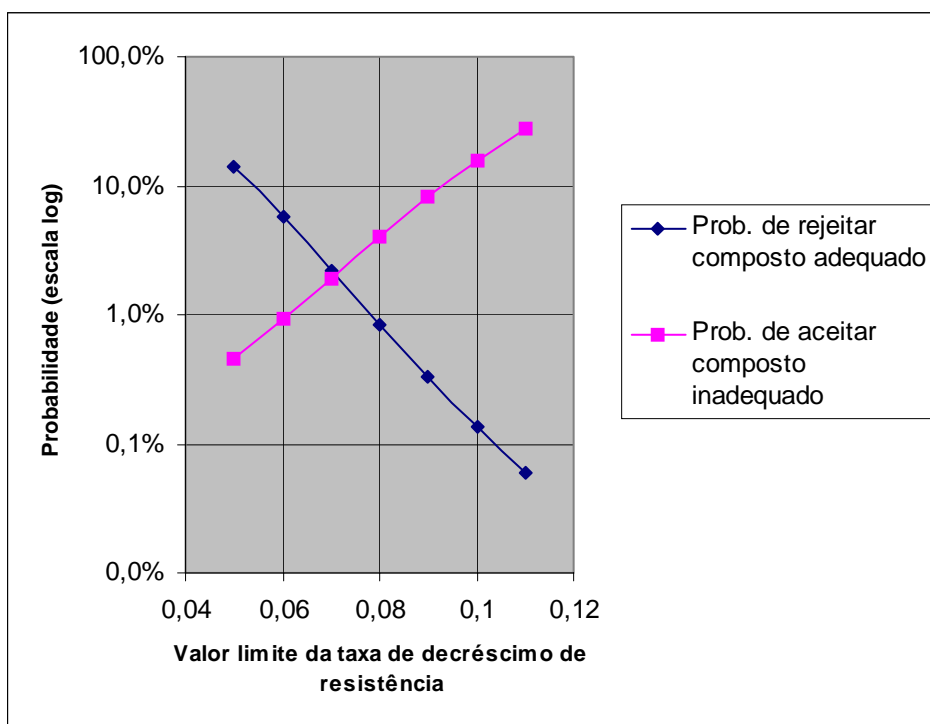
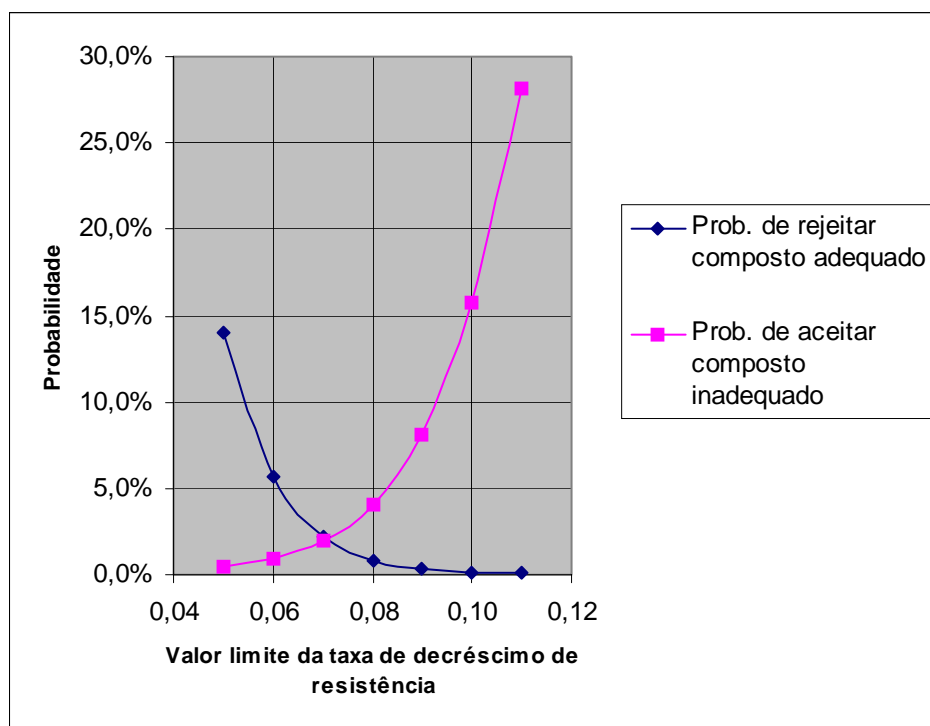
Esta análise confirma que dos compostos selecionados para o experimento de envelhecimento acelerado (isto é, aqueles aditivados com 10 pcr de  $\text{TiO}_2$ ), o ABC10 e o MBC10 foram os únicos a apresentar comportamento insatisfatório na exposição natural (Tabela 4.8).

De posse dos dados da Tabela 4.8 (inclusive médias e desvios padrões) é possível estimar, para qualquer escolha de valor limite de taxa de decréscimo de resistência, a probabilidade de um composto aceitável exceder esse limite e a probabilidade de um composto inaceitável não excedê-lo. Para tanto utiliza-se a distribuição amostral t de Student. Os resultados, para diversas escolhas de valor limite da taxa de decréscimo de resistência, são apresentados na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9: Probabilidades de se aceitar um composto inadequado e de se rejeitar um composto adequado, para diversos valores limite da taxa de decréscimo de resistência**

<b>Valor limite da taxa de decréscimo de resistência</b>	<b>Probabilidade de se rejeitar um composto adequado</b>	<b>Probabilidade de se aceitar um composto inadequado</b>
0,05	14,1%	0,5%
0,06	5,7%	0,9%
0,07	2,2%	1,9%
0,08	0,8%	4,0%
0,09	0,3%	8,1%
0,10	0,1%	15,8%
0,11	0,1%	28,1%

A Figura 4.19 apresenta os dados da Tabela 4.9 em forma gráfica, com probabilidades em escala natural e logaritmica.



**Figura 4.19: Probabilidades de se cometerem erros na classificação expedita dos compostos, para diversos valores limites da taxa de decaimento de resistência**

Com estas informações torna-se possível escolher de forma fundamentada um valor limite para a taxa de decréscimo de resistência, que separa os compostos aceitáveis dos inaceitáveis no envelhecimento natural.

Utilizando-se a regressão da Figura 4.9 é então possível fixar o correspondente valor limite da taxa de decréscimo de resistência no envelhecimento acelerado, que se constituirá no critério quantitativo para avaliação expedita procurado.

A determinação do valor depende ainda do estágio de desenvolvimento tecnológico e de aplicação do produto no país. Analisando as Tabelas 2.2 e 2.3, relativas às diretrizes da UEAtc (1990) e às especificações americanas (ASTM D4726, 1995; AAMA 303, 1997), nota-se que os requisitos em relação à avaliação da durabilidade variam tanto no que diz respeito à máxima queda da propriedade mecânica, como no tempo e nas condições de exposição dos perfis. Nas normas americanas para fins de certificação voluntária de perfis (AAMA, 1997), a queda de 50% na resistência ao impacto, medida após um prazo de seis meses a um ano de exposição em três diferentes tipos de climas (conforme indicado na Tabela 2.3), é justificada pela experiência do setor industrial na produção de janelas de PVC. O fabricante é responsável pela condução dos testes ao tempo porém não necessita concluí-los para colocar uma nova formulação no mercado. Se houver problemas com um novo produto, ele deverá recolhê-lo do mercado e arcar com os prejuízos e eventuais ações jurídicas.

Para os países membros da UEAtc, há dois critérios: para alterações na taxa de estabilizador em formulações já avaliadas permite-se uma avaliação após exposição acelerada em câmara de lâmpadas de xenônio ou então após uma exposição natural durante dois anos; a queda permitida é de 25% do impacto na tração, em relação ao valor médio obtido em corpos de prova não expostos. Para todas as demais situações, a avaliação é efetuada após um período de exposição de cinco anos, permitindo-se uma

queda no valor médio do impacto na tração, obtido a partir de dez determinações, de 35 a 40% com valores individuais que podem cair em até 80% do valor inicial. O impacto na tração pode ser substituído por uma outra propriedade que meça a resistência ao impacto.

A norma inglesa (BS 7413, 1994) estabelece que, para todos os casos possíveis, a avaliação da durabilidade será efetuada através da determinação da resistência ao impacto Charpy, em corpos de prova que receberam  $8 \text{ GJ/m}^2$  de irradiação, através da exposição acelerada em câmara de lâmpada de xenônio, nas condições prescritas. O valor inicial da resistência, para o PVC não modificado, deve ser maior ou igual a  $12 \text{ kJ/m}^2$ . Nos aparelhos de Weather-O-Meter mais comuns, tal irradiação é obtida após  $2250 \pm 500$  horas de exposição.

Ainda que os grandes fabricantes de perfis de PVC rígido para janelas atuem em vários países há mais de vinte anos e os aditivos utilizados sejam os mesmos no mundo todo, não se pode considerar os critérios externos adequados à realidade brasileira. Na memória da construção civil nacional, há diversos casos da aplicação desastrosa de inovações tecnológicas muito bem sucedidas em outros países. Não se pode deixar de considerar as diferenças da resina, do processo de fabricação dos perfis e, principalmente das condições climáticas do Brasil. Quando se observa os valores especificados internacionalmente parece claro que procurou-se minimizar o risco do produtor ter uma boa formulação rejeitada, face aos grandes percentuais de queda de resistência mecânica permitidos. Isso pode se justificar a partir do estágio de desenvolvimento das janelas de PVC, que em alguns desses países já existem há quase cinquenta anos e pelos riscos de prejuízos financeiros e perda de credibilidade de produtores que possam vir a ser acionados judicialmente em caso de produtos de má qualidade.

No Brasil, a conscientização dos direitos do consumidor está apenas começando a transformar o cenário do mercado. Por outro lado, para que se possa minimizar os riscos do produtor será necessária a construção do conhecimento a partir da experiência que virá da utilização do produto em larga escala.

No momento atual, parece mais adequado o estabelecimento de um critério que divida os riscos; ou seja, o risco de rejeitar uma boa formulação deve ser semelhante ao risco de aceitar uma formulação ruim. Desta forma, equilibra-se a avaliação, sem negligenciar o conhecimento internacional do produto porém sem desproteger o usuário final. O valor da taxa de depreciação é, portanto, o ponto de cruzamento das curvas apresentada na Figura 4.19: 7% ao ano.

Tal taxa equivale, conforme pode ser visualizado na Figura 4.9, a uma taxa de  $14,8\% \times 10^{-3}/\text{hora}$  ou  $0,015\%/\text{hora}$  de exposição na câmara de ultravioleta. A taxa de redução deve ser calculada a partir da determinação da resistência ao impacto em quatro pontos (original, 500, 1.000 e 2.000 horas). A resistência ao impacto em cada tempo de exposição será a média aritmética de pelo menos dez corpos de prova retirados da superfície externa de perfis de PVC rígido para janelas, conforme a metodologia proposta no presente trabalho.

O valor inicial da BS7413 (1994) - resistência ao impacto Charpy maior ou igual a  $12 \text{ KJ/m}^2$ , para o PVC não modificado - será adotado como valor de referência, pois mostrou-se adequado. Apenas as formulações com teor de dióxido de titânio igual ou menor a 5 per e portanto potencialmente inaceitáveis, apresentaram não conformidade em relação a esse requisito (MBC3; ABC3; ABC5 E ACC3).

Para aprovações técnicas, conforme será exposto no item 4.6.3.4, onde a avaliação poderá ser realizada a partir de dois pontos (original e 2.000 horas), isso implica que, após uma exposição de 2.000 horas na câmara de ultravioleta, os corpos de prova não

devem apresentar uma redução da resistência ao impacto Charpy, calculada sobre o valor inicial médio, obtido a partir da determinação de dez corpos de prova originais ou não expostos, superior a 29,6%. Tratando-se de um valor de difícil memorização e considerando que o arredondamento não implicará em alteração substancial do grau de confiança no método proposto, a redução máxima permitida será de 30%.

#### **4.6.3.3 Método de ensaio para o desenvolvimento de novas formulações**

No caso do desenvolvimento de novas formulações ou ainda de novos aditivos, o método de ensaio a ser estabelecido é o descrito no item anterior. Os fabricantes, em geral, têm capacitação técnica e equipamentos para realizar os ensaios de resistência ao impacto em amostras retiradas após 0, 500, 1.000 e 2.000 horas de exposição na câmara de ultravioleta, de forma a conseguir reduzir os riscos de rejeição de formulações adequadas, pelo aumento da confiabilidade do experimento. A taxa de decréscimo da resistência será calculada a partir de regressões lineares dos quatro pontos da avaliação e comparada ao valor limite ( $14,8\% \times 10^{-3}/\text{hora}$  ou  $0,015\%/\text{hora}$ ), para a decisão da necessidade da realização dos ensaios de longa duração e até da comercialização do novo aditivo ou formulação.

Alterações nas taxas do estabilizador têm menor influência na durabilidade, conforme exposto no capítulo 3. Formulações com comportamento já verificado em experimentos de longa duração ou na prática da utilização, cujas alterações limitarem-se às taxas de estabilização, poderão ser aprovadas após o experimento acelerado ter apresentado bons resultados, não necessitando de serem submetidas aos experimentos de longa duração. Essa decisão corrobora as prescrições da UEAtc (UEAtc, 1990).

Alterações relativas à novos sistemas de estabilização, modificadores de impacto ou novos aditivos deverão ser estudadas em experimentos de longa duração, utilizando a metodologia descrita no capítulo 3, após terem tido uma taxa de decréscimo aceitável no

experimento acelerado. O critério para a avaliação expedita é eliminatório: caso as formulações que sofreram as alterações acima não passem por ele, não devem ser submetidas ao experimento de longa duração; poderão ser descartadas, sem maiores investimentos.

Já as alterações no nível de adição do dióxido de titânio exigirão decisões em função das demais variáveis. No caso das alterações serem realizadas em *formulações já avaliadas* em experimentos de longa duração ou na utilização dos produtos, as decisões deverão ser estabelecidas da seguinte forma:

- poderão ser aceitos os resultados do experimento acelerado, se favoráveis, desde que o modificador de impacto utilizado seja o acrílico e o nível de aditivação não seja inferior a 5 pcr;
- para outros modificadores de impacto será necessário o experimento de longa duração ainda que a taxa de decréscimo do experimento acelerado seja aceitável pois, conforme discutido no capítulo 3, há modificadores de impacto que têm um comportamento bastante alterado em função da quantidade de  $\text{TiO}_2$  na formulação, mantidas as demais condições.

#### **4.6.3.4 Método de ensaio para a aprovação técnica de produtos**

Neste caso há necessidade de minimização de custos e de prazos.

O método de ensaio anterior prescreve a retirada de corpos de prova e ensaios de resistência ao impacto também após 500 e 1.000 horas, pois a taxa de decréscimo da resistência é determinada através de regressões lineares de **quatro** pontos entre 0 e 2.000 horas de exposição.

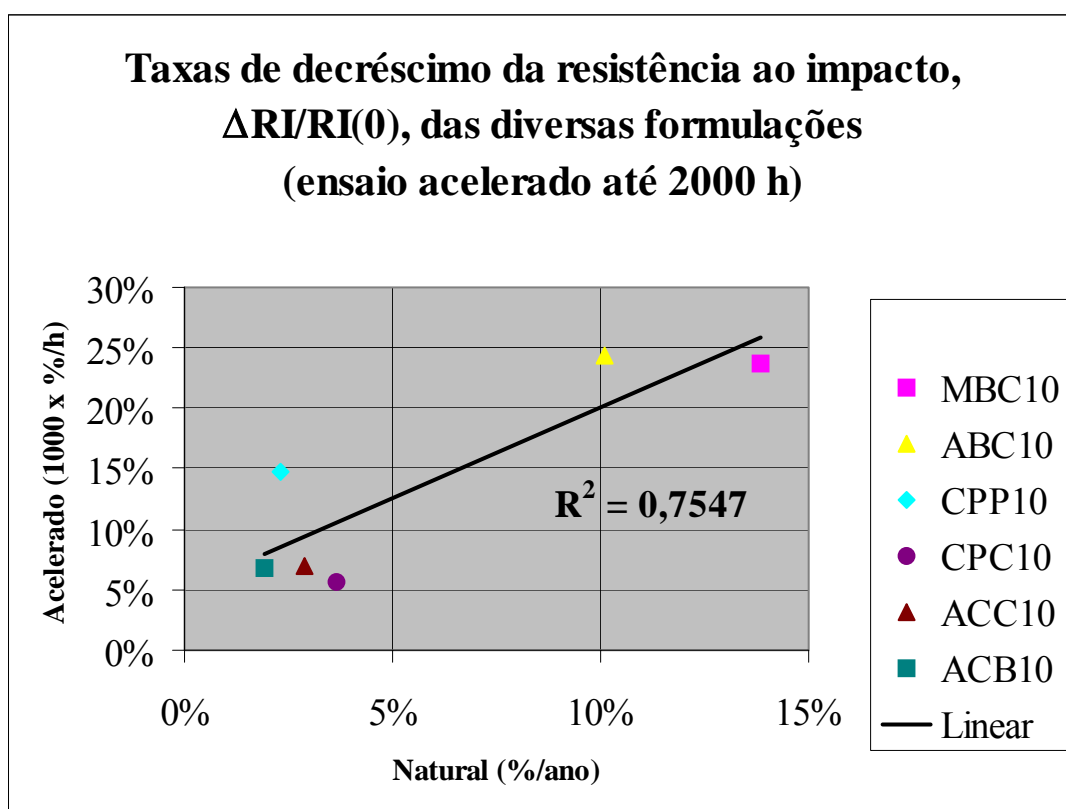
É evidente, porém, que se poderia pensar em utilizar apenas os resultados de resistência ao impacto nos extremos do período de ensaio (isto é, 0 e 2.000 horas). A qualidade da definição da taxa de decréscimo será pior, por basear-se apenas nos dois pontos



extremos: a utilização dos pontos intermediários tende a reduzir a importância das oscilações de pontos individuais, pela minimização de dispersões associada a qualquer média (a reta da regressão linear é uma reta “média”).

Ainda assim, pelas razões expostas no início deste item decidiu-se investigar a robustez do critério proposto testando-o com base apenas em ensaios a 0 e 2.000 horas. O gráfico da Figura 4.20 ilustra os resultados.

Conforme se pode observar, apesar das dispersões associadas ao ensaio de resistência ao impacto, não se observou perda significativa da correlação entre o envelhecimento natural e o acelerado ( $R^2=0,75$ ), o que sugere que esse método de ensaio expedito não deve ser descartado.



**Figura 4.20: Aproximação dos experimentos natural e acelerado para dois pontos de observação**

Para que uma formulação seja aceita e receba uma aprovação técnica no Brasil, ela deve apresentar taxas de redução da resistência ao impacto Charpy, obtidas a partir da avaliação em corpos de prova originais e submetidos a 2.000 horas de exposição na câmara de ultravioleta (segundo as condições de experimentação do presente trabalho, conforme item 3.5.2), inferiores à prescrita, ou seja, 30% após 2.000 horas.

Adicionalmente à avaliação expedita, deverão ser pedidos os resultados dos experimentos naturais já desenvolvidos pelo fabricante. O tempo total de exposição e as condições da mesma, mais especificamente, a quantidade total da radiação solar incidente e da insolação, temperaturas máximas e médias dos locais de experimentação devem estar discriminados. Deve-se verificar se tais condições são representativas para as condições climáticas brasileiras. No caso de persistir dúvidas, as aprovações técnicas poderão limitar a utilização dos perfis para as regiões onde os parâmetros climáticos relevantes sejam inferiores aos dos experimentos realizados, enquanto realizam-se experimentos de longa duração no território nacional.

#### **4.6.3.5 Proposta para a normalização brasileira dos requisitos e critérios de desempenho relacionados às propriedades mecânicas e à durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas**

Sintetizando o que foi exposto e partindo da Tabela 2.4, sobre os requisitos constantes dos textos base nacionais, propõe-se simplificar a análise, tomando como base de avaliação apenas a resistência ao impacto Charpy e a observação visual após a lavagem com água dos corpos de prova expostos. Os perfis seriam avaliados a partir do critério estabelecido no presente trabalho. Apenas aqueles cujos resultados atendam à prescrição, sofreriam as avaliações após exposição natural. Somente para pequenas alterações na taxa de estabilizador, os resultados da avaliação expedita seriam suficientes para a constatação da conformidade do perfil à normalização.

O ensaio de impacto na tração não é proposto por dois motivos: o primeiro é que a sua realização exige uma adaptação no equipamento de impacto tradicional, com a utilização de um suporte que sofre o impacto. No Brasil, até a presente data (junho de 1999) apenas o laboratório de Plásticos e Borrachas do IPT e um fabricante de resina possui a peça em questão. O segundo, decorrente do primeiro, é a falta de dados experimentais para estabelecer uma referência nacional em torno desta propriedade. A utilização dos parâmetros da UEAtc (UEAtc, 1990) expostos na Tabela 2.2, sem a devida experimentação nas condições climáticas brasileiras, só seria justificável se não houvessem experimentos para a proposição de critérios testados, o que não é mais o caso.

Assim sendo, teríamos a proposta resumida na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10: Proposta para os requisitos e critérios de desempenho relacionados às propriedades mecânicas e à durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas**

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>MÉTODO DE ENSAIO</b>	<b>VALOR ESPECIFICADO (INDEPENDENTE DO TIPO DE PVC)</b>
<b>VALORES DE REFERÊNCIA</b>		
<b>Resistência ao impacto Charpy</b>	ASTM D256, 1984 ou BS2782 – Method 359 (1984)	RI $\geq$ 12 KJ/m <sup>2</sup>
<b>DURABILIDADE</b> <i>Critério eliminatório para avaliação da durabilidade</i>	Avaliação após 2.000 horas de exposição acelerada na CUV, ISO 4892 - parte 3(1981) ou ASTM G53(1991)	
<b>Resistência ao Impacto Charpy</b>	ASTM D 256 (1984) ou BS2782 – Method 359 (1984)	Queda máxima de 30% em relação ao valor do perfil não exposto
<b>Observação visual</b>	Comparação com corpos de prova originais	Sem bolhas, sem fissuras, sem nítidas alterações de cor
<b>DURABILIDADE</b>	Avaliação após aprovação no critério eliminatório e cinco anos de exposição natural (ASTM D1435(1994)≡ CEDIPLAC PmCP , 1993	
<b>Resistência ao Impacto</b>	ASTM D 256, 1984 ou BS2782 – Method 359, 1984	Taxa máxima de redução = 7%/ano segundo metodologia proposta no presente trabalho
<b>Observação visual</b>	Comparação com corpos de prova originais	Sem bolhas, sem fissuras, sem nítidas alterações de cor

(1) Nos casos de modificação apenas na quantidade de estabilizador em formulações já testadas, permite-se que a avaliação seja efetuada a partir da exposição acelerada.

## **5 CONCLUSÕES**

### **5.1 Sobre a pesquisa**

A pesquisa resultou em avanços no conhecimento relativo à avaliação da durabilidade de perfis de PVC rígido. Foi possível a proposição de critérios mínimos para a avaliação expedita da durabilidade desse produto e também para a avaliação através da exposição natural de longa duração.

Os resultados da presente pesquisa permitem concluir:

#### ***5.1.1 Em relação à exposição natural***

- avaliações da durabilidade através da exposição natural devem ter duração de cinco anos. Os resultados até três anos não são conclusivos, nem podem ser tomados como indicadores da durabilidade, conforme discutido no capítulo 3. Avaliações prematuras, ainda que de pequenas alterações em formulações já testadas, como as propostas nas diretrizes UEAtc (UEAtc, 1990) para formulações com alterações nas taxas de estabilizador, poderão levar a conclusões incorretas sobre o comportamento do composto ao longo do tempo;
- o comportamento mecânico do composto com a exposição natural é afetado principalmente pelo modificador de impacto, seguido do teor de aditivo ( $\text{TiO}_2$ ), ficando para o estabilizador a posição de menor influência na resistência ao impacto (item 3.5.3.5, do Capítulo 3);
- o desempenho observado dos compostos com ABS ou MBS não recomenda a utilização desses modificadores de impacto em formulações de perfis de PVC rígido para janelas;

- dentre os sistemas de estabilização estudados, o de melhor desempenho foi o Ba/Cd, seguido do Pb e, por último, do Pb/Ba/Cd (Figuras 3.16 e 3.17);
- nos compostos estabilizados com chumbo, o nível de  $\text{TiO}_2$  influi principalmente na resistência ao impacto do acrílico, o qual tem sua eficácia consideravelmente melhorada com um maior teor de dióxido de titânio. Para 10 pcr de  $\text{TiO}_2$ , CPE e acrílico apresentaram resultados similares.
- a influência dos sistemas de estabilização é minimizada pelo aumento do teor de  $\text{TiO}_2$ , pelo menos nas formulações de melhor desempenho; quando o teor de  $\text{TiO}_2$  é aumentado, todos os sistemas estabilizadores (Pb, Ba-Cd e Pb-Ba-Cd) se apresentaram eficazes na minimização do envelhecimento, embora a combinação de 10 pcr de  $\text{TiO}_2$  e estabilização com Pb leve simultaneamente às resistências maiores e mais estáveis (Figura 3.11).
- o estabilizador de Ba-Cd foi o que mostrou a maior eficácia contra o envelhecimento, para quaisquer quantidades de dióxido de titânio, nos compostos modificados com acrílico (Figura 3.12).
- os estabilizadores à base de Pb e Pb-Ba-Cd mostraram, nas amostras modificadas com CPE, resultados semelhantes quanto à variação da resistência com o envelhecimento (Figura 3.13). A influência do teor de  $\text{TiO}_2$  é muito discreta: nota-se, inclusive, no caso da estabilização com Pb, que os valores da formulação com 5 pcr foram ligeiramente superiores aos apresentados pela CPP10 (com o dobro da quantidade do aditivo).
- dentre os modificadores de impacto estudados, o de melhor desempenho foi o acrílico, seguido do CPE e, por último, do ABS e do MBS.(Figuras 3.16 e 3.17 e Tabela 5.1)

- de um modo geral o acrílico revelou-se um modificador de impacto eficaz com qualquer sistema de estabilização; exceção feita à estabilização com Pb, que exige aditivação com mais de 3 pcr de TiO<sub>2</sub>, seja para garantir um bom desempenho quanto ao envelhecimento, seja para garantir uma resistência inicial satisfatória, conforme indica a Figura 3.12.
- os resultados apresentados na Figura 3.13 (e também nas Figuras 3.10 e 3.11) evidenciam que o modificador de impacto CPE leva a resistências iniciais satisfatórias, independentemente do sistema de estabilização e do teor de dióxido de titânio; no entanto, para que o desempenho quanto ao envelhecimento seja satisfatório impõe-se a estabilização com Pb ou a aditivação com mais de 5 pcr de TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 5.1: Quadro resumo do desempenho dos modificadores de impacto**

<b>Modificador</b>	<b>Desempenho</b>
<b>MBS</b>	incondicionalmente insatisfatório
<b>ABS</b>	incondicionalmente insatisfatório
<b>CPE</b>	condicionalmente satisfatório - requer mais de 5 pcr de TiO <sub>2</sub> ou estabilização com Pb
<b>Acrílico</b>	condicionalmente satisfatório – requer mais de 5 pcr de TiO <sub>2</sub> ou estabilização com Ba/Cd ou Pb/Ba/Cd

- formulações com adições de dióxido de titânio menores do que 5pcr têm grande probabilidade de terem um desempenho inadequado no território brasileiro, em relação à durabilidade;
- a máxima porcentagem de queda de resistência ao impacto proposta nas normas americana e europeia parece conduzir a riscos excessivos para o usuário final, dadas

as condições climáticas brasileiras, mas qualquer informação conclusiva depende do estabelecimento de correlações entre as propriedades “impacto na tração” (UEAtc, 1990), “resistência ao impacto por queda de esfera” (ASTM D4726, 1995) e a resistência ao impacto Charpy.

- o valor inicial da resistência ao impacto Charpy - 12 KJ/m<sup>2</sup>, proposto na BS 7413 (1994) para o PVC não modificado, parece ser um valor de referência adequado, uma vez que apenas formulações com teor de dióxido de titânio menor ou igual a 5 pcr e portanto potencialmente inaceitáveis apresentaram não conformidade em relação a esse requisito (MBC3; ABC3; ABC5 E ACC3);
- para o estabelecimento de resultados de durabilidade adequados ao mercado consumidor brasileiro, o valor da taxa de decréscimo da resistência ao impacto, na exposição natural por cinco anos, deve ser inferior a 7% ao ano (.Figura 4.21), limite esse determinado a partir do equilíbrio dos riscos envolvidos: o risco de uma boa formulação ser rejeitada (risco do produtor), de 2,2%, e o risco de uma má formulação ser aceita (risco do consumidor), de 1,9 %.

### ***5.1.2 Em relação à exposição acelerada***

- os mecanismos de degradação da exposição natural foram reproduzidos na câmara de ultravioleta;
- manteve-se o mesmo nível de influência dos sistemas de estabilização, dos modificadores de impacto e do TiO<sub>2</sub> na durabilidade dos compostos, em relação ao observado na exposição natural (item 3.5.3.5);
- é possível efetuar a avaliação dos compostos através de envelhecimento acelerado em câmara de ultravioleta, para fins de eliminação de formulações inadequadas à utilização final, desde que a exposição se estenda por 2000 horas;



- avaliações da durabilidade através da resistência ao impacto Charpy de corpos de prova submetidos à exposição acelerada em câmara de ultravioleta não devem ser efetuadas com mil horas de ensaio. Os resultados até 1.000 horas não são conclusivos, nem podem ser tomados como indicadores da durabilidade, conforme discutido no item 4.6.2. Avaliações prematuras poderão levar a conclusões incorretas sobre o comportamento do composto ao longo do tempo;
- para a eliminação de compostos cuja durabilidade é potencialmente inaceitável, considerados os riscos assumidos (item 4.6.3.2), a taxa máxima de decréscimo da resistência, calculada a partir da determinação da resistência ao impacto em quatro pontos (original, 500, 1.000 e 2.000 horas), é de  $14,8\% \times 10^{-3}$  /hora ou 0,015%/hora de exposição na câmara de ultravioleta.
- para aprovações técnicas, conforme exposto no item 4.6.3.4, cuja avaliação poderá ser realizada a partir de dois pontos (original e 2.000 horas), o critério acima impõe que, após uma exposição de 2.000 horas na câmara de ultravioleta, os corpos de prova não devem apresentar uma redução da resistência ao impacto Charpy superior a 30% (calculada sobre o valor inicial médio, obtido a partir da determinação de dez corpos de prova originais ou não expostos).
- a máxima porcentagem de queda de resistência ao impacto Charpy proposta na normalização britânica (BS7413, 1994) é excessiva para as condições climáticas brasileiras. Ainda que o valor seja também de 30%, o procedimento especificado para o ensaio acelerado em câmara de xenônio é muito menos agressivo do que a câmara de ultravioleta e o número de horas de exposição é semelhante ( $2250 \pm 500$  horas).

### *5.1.3 Em relação à análise global dos experimentos natural e acelerado*

- a cor é um critério ambíguo e não deve ser um parâmetro para a avaliação da durabilidade de perfis de PVC rígido para janelas;
- o módulo de elasticidade pode ser uma boa propriedade para acompanhar o envelhecimento, quer seja o natural quer seja o artificial, desde que se considere a **variação** do módulo em relação ao valor obtido em corpos de prova não expostos;
- o critério quantitativo para a avaliação expedita da durabilidade de compostos de PVC rígido através da determinação da resistência ao impacto Charpy após o envelhecimento artificial em CUV é consistente enquanto eliminatório.

## **5.2 Transferência de tecnologia**

Os conhecimentos adquiridos nesta pesquisa poderão ser divulgados ao meio técnico e à indústria através de publicações e de palestras.

O critério para avaliação expedita da durabilidade dos perfis de PVC rígido para janelas fará parte do texto base do Programa de Garantia da Qualidade de Esquadrias de PVC e poderá ser utilizado para a avaliação das formulações que estão chegando ao Brasil, vindas de diversas partes do mundo. Os textos-base do Programa supra citado deverão ser encaminhados para discussão no âmbito do COBRACON – Comitê Brasileiro da Construção Civil da ABNT para poder fundamentar uma futura norma brasileira.

O presente critério será enviado como sugestão para ser discutido no âmbito do Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade da Construção Habitacional (PBQP-H), como complementação aos critérios para avaliação de componentes e sistemas construtivos apresentados no documento “Critérios mínimos de desempenho para habitações térreas de interesse social – texto para discussão” (IPT, 1998). Tal documento será utilizado pelo Ministério do Planejamento e Orçamento como diretriz

para os institutos de pesquisa e universidades que constituem o Sistema Nacional de Aprovações Técnicas – SINAT.

### **5.3 Propostas de temas para a continuidade da pesquisa**

O experimento, um dos primeiros a ser realizado com o objetivo de obter informações quantitativas, do ponto de vista da engenharia civil, sobre a durabilidade do PVC rígido para janelas, forneceu alguns indícios que merecem ser complementarmente investigados. Por exemplo, na maioria dos experimentos realizados no mundo não se determina o módulo de elasticidade, propriedade relevante para a construção civil porém pouco investigada na área química, no âmbito da qual é conduzida grande parte dos estudos em polímeros. Algumas constatações extremamente interessantes merecem ser melhor investigadas. A boa relação entre a variação do módulo de elasticidade e a queda de resistência ao impacto pode ser de grande utilidade, uma vez que o módulo é uma propriedade menos suscetível ao método de ensaio no qual é determinada do que a resistência ao impacto. A dispersão dos resultados do ensaio é menor e o preparo do corpo de prova, mais simples. Conseqüentemente, não são necessárias tantas repetições para garantir um valor médio confiável, reduzindo os custos da investigação. Por outro lado, caso outros estudos confirmem que o módulo de elasticidade é sensível ao intemperismo e à exposição aos raios ultravioleta da câmara, tal evidência justificaria investigações sobre os mecanismos da degradação física, ainda pouco estudados no âmbito do PVC (Rabinovitch, 1993).

Insistindo ainda nos mecanismos de degradação física, parecem promissores os primeiros trabalhos sobre a determinação da microdureza superficial - indentação ou penetração (Thurnbul e White, 1996; Gonzalez et alii) - como instrumento de avaliação do comportamento do PVC rígido às intempéries.

Buscar a relação entre os resultados de resistência ao impacto Charpy com o impacto na tração (UEAtc, 1990) ou com a resistência ao impacto provocada por queda de esfera, como é feito nos EUA (ASTM D4726, 1995), poderá permitir a inclusão dessas propriedades em norma brasileira e facilitará sobremaneira a análise dos resultados internacionais de um dado fabricante, para fins de aprovação técnica.

A extensão da presente metodologia para o PVC com pigmentação na massa (beiges e cinzas, em tons claros) e para o PVC pintado ou coextrudado é necessária para que possa ser estabelecido um critério para a avaliação, em norma brasileira, destes produtos que começam a ser bastante utilizados no exterior.

Finalmente, a aplicação da metodologia proposta em outros polímeros de construção, particularmente termoplásticos cujos mecanismos de degradação são semelhantes aos do PVC, tais como o polipropileno e o polietileno, poderá possibilitar o estabelecimento de critério de avaliação nos moldes do ora apresentado, permitindo o aprimoramento de produtos de construção civil cuja utilização é basicamente em ambiente externo, sujeito às intempéries, tais como os reservatórios domésticos para água potável, as telhas, os aquecedores solares, entre outros.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] AGNELLI, J.A.M. *Degradação e estabilização de polímeros*. Apostila do curso de mesmo título oferecido pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Associação Brasileira de Polímeros/ Escola Senai Mário Amato. São Carlos, 1991. 115p.
- [2] AMERICAN ARCHITECTURAL MANUFACTURERS ASSOCIATION. *Poly (Vinyl Chloride)(PVC) Exterior Profile Extrusions; AAMA 303*. Schaumburg, 1997.
- [3] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastic; ASTM D256*. Philadelphia, 1984.
- [4] \_\_\_\_\_. *Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing and Electrical Insulating Materials for Testing; ASTM D618*. Philadelphia, 1995.
- [5] \_\_\_\_\_. *Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics; ASTM D638*. Philadelphia, 1987.
- [6] \_\_\_\_\_. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials - Method I; ASTM D790*. Philadelphia, 1992.
- [7] \_\_\_\_\_. *Standard Practice for outdoor weathering of plastics; ASTM D1435*. Philadelphia, 1994.
- [8] \_\_\_\_\_. *Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics. ASTM D1525 (Rev A)*. Philadelphia, 1997.
- [9] \_\_\_\_\_. *Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials; ASTM D1895*. Philadelphia, 1996.
- [10] \_\_\_\_\_. *Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness; ASTM D2240*. Philadelphia, 1997.
- [11] \_\_\_\_\_. *Test Method for Calculation of Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates; ASTM D2244*. Philadelphia, 1989.
- [12] \_\_\_\_\_. *Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography); ASTM D 3536*. Philadelphia, 1991.

- [13] \_\_\_\_\_. *Standard Test methods for Impact Resistance of Rigid Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Building Products*; ASTM D4226. Philadelphia, 1998.
- [14] \_\_\_\_\_. *Standard Specification for Rigid Poly (Vinyl Chloride) (PVC) Exterior Profile Extrusions Used for Assembled Windows and Doors*; ASTM D4726. Philadelphia, 1995.
- [15] \_\_\_\_\_. *Standard Practice for Developing Accelerated Tests to Aid Prediction of the Service Life of Building Components and Materials*. ASTM E632. Philadelphia, 1988.
- [16] \_\_\_\_\_. *Standard Practice for Operating Light and Water Exposure Apparatus (Fluorescent UV Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials*; ASTM G53. Philadelphia, 1991.
- [17] ANDREOPOULOS, A. G. ; PAPPA, A. ; TZAMTZIS, N. Testing of weathered poly(vinyl chloride). *Polymer Testing*, 13 (1), p.3-13, 1994 .
- [18] ASEFAVE - ASSOCIACION ESPAÑOLA DE FABRICANTES DE FACHADAS LIGERAS Y VENTANAS. *Ventanas PVC*. ASEFAVE, Madrid, 1996.
- [19] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Caixilho para edificação - janela*; terminologia; NBR 10820. Rio de Janeiro, 1989.
- [20] \_\_\_\_\_. *Plásticos*; terminologia; NBR 9633. Rio de Janeiro, 1986.
- [21] ASSOCIATION POUR L'ÉTUDE DE LA PATHOLOGIE ET DE L'ENTRETIEN DU BÂTIMENT. *Appréciation de la durabilité des ouvrages en chlorure de polyvinyle (PVC) - Pathologie générale*, E. P. E. Bat. , Grenoble, 1978.
- [22] BLAGA, A. ; YAMASAKI, R. S. ; Long-term outdoor weathering of PVC siding. *Materiaux et Constructions*, v.21, no. 124, p. 250-255, 1989 .
- [23] BLOYAERT, C. *Perfis de PVC rígido para janelas*. São Paulo, Solvay do Brasil S. A. , 1989.
- [24] BOGOMOLOVA, L. K. ; BUBLIK, A. T. ; EVSEEV, Yu E. ; ZHEREBTSOV, Yu R. . Effect of UV-irradiation on physicomechanical characteristics of PVC materials for window profiles. *Plasticheskie Massy*, (8), p.93-6, 1990 .
- [25] BONETTI, S. *Utilização de esquadrias de PVC na Europa*. FERSINA/PROFILIA, São Paulo, 1989.

- [26] BOST, J. *Matières Plastiques - Chimie Applications*. Technique et Documentation, Paris, 1980.
- [27] BRITISH STANDARD INSTITUTE - BSI. *Plastics – determination of flexural properties of rigid plastics*; BS 2782. London, 1982. Method 335 a, part 3.
- [28] \_\_\_\_\_. *Specification for white PVC-U extruded hollow profiles with heat welded corner joints for plastic windows: materials type A*. BS 7413. London, 1994.
- [29] \_\_\_\_\_. *Specification for white PVC-U extruded hollow profiles with heat welded corner joints for plastic windows: materials type B*. BS 7414. London, 1991.
- [30] \_\_\_\_\_. *Guide to durability of buildings and building elements, products and components*. BS 7543. London, March, 31, 1992.
- [31] BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT. PVC-U windows. *Digest no. 404*. 1995.
- [32] CENTRO DE DOCUMENTAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO NA CONSTRUÇÃO CIVIL – CEDIPLAC. *Perfil de PVC rígido para janelas; especificação*; pe CP 8. São Paulo, Revisão 3, março 1999.
- [33] \_\_\_\_\_. *Janela de PVC rígido; especificação*; pe CP9. São Paulo, 1993.
- [34] \_\_\_\_\_. *Janela de PVC rígido – tipos e dimensões básicas; padronização*; pr CP2. São Paulo, 1993.
- [35] \_\_\_\_\_. *Janela de PVC rígido - instalação em obra; procedimento*; pp CP7, São Paulo, 1993.
- [36] \_\_\_\_\_. *Perfil de PVC rígido para janelas – determinação da resiliência na tração; método de ensaio*; pm CP42. São Paulo, 1993.
- [37] \_\_\_\_\_. *Perfil de PVC rígido para janelas – determinação da estabilidade ao intemperismo provocado artificialmente; método de ensaio*; pm CP44. São Paulo, 1993.
- [38] \_\_\_\_\_. *Perfil de PVC rígido para janelas – determinação da estabilidade ao intemperismo após exposição natural; método de ensaio*; pm CP45. São Paulo, 1993.

- [39] CIBA-GEIGY. Catálogo informativo da Ciba-Geigy Química S.A. – Divisão de aditivos, 1991.
- [40] CROWDER, J.R. Some aspects of the durability of plastics in building. *Durability of Building Materials and Components, ASTM STP 691*, P.J.Sereda and G.G. Litvan Eds., American Society for Testing Materials, 1980, pp. 811-826.
- [41] DEANIN, R. D. *Stabilization of plastics*. SPE J.,1966 (Sept.), p.12.
- [42] DeCOSTE, J. B.;HANSEN, R. H. *Coloured PVC plastics for outdoor application*. SPE J., 18, nº 4,1962, (April), p.431.
- [43] DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG *Testing of Pigments and extenders; Determination of the relative scattering power of white pigments for different pigment volume concentrations (PVC) – grey paste method*. DIN 53165, 1985.
- [44] \_\_\_\_\_. *Testing of Plastics; Determination of coloured power of titanium dioxide*. DIN 53192, 1984.
- [45] \_\_\_\_\_. *Testing of Plastics; Determination of Viscosity number and K value of vinyl chloride (VC) polymers*. DIN 53726, 1983.
- [46] DOW QUÍMICA. *Tyrin – manual técnico*. São Paulo, 1988
- [47] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY: *Plastics, Resins, Rubbers and Fibers*. C. A. Brighton, v.14, 1971. p. 305-460.
- [48] ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIRÓS” DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Departamento de Física e Meteorologia. *Base de dados do posto agrometeorológico do departamento de física e meteorologia*. <http://www.ciagri.usp.br/dfm/seg/postocon.html>, 1999.
- [49] ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIRÓS” DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Departamento de Física e Meteorologia. *Dados diários do posto agrometeorológico do departamento de física e meteorologia*. <http://www.ciagri.usp.br/dfm/seg/descar.html>, 1999.



- [50] EURIN, P., COPE, R., MARECHAL, J. C., ROUX, G. Durability studies on polymer materials used externally in building. *Durability of Building Materials and Components, ASTM STP 691*, P.J.Sereda and G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing Materials, 1980, pp. 838-852.
- [51] FELDMAN, D. ; BANU. D. ; EL-RAGHI, S.. Poly(vinyl chloride)-lignin blends for outdoor application in building. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, A 31 (5), p.555-71, 1994 .
- [52] FERNANDES, V.C. *Janelas de PVC rígido: características da qualidade*. São Paulo, 1991. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [53] FONTIJN, H. F. N. ; VINK, P.. Aging behavior of PVC frame sections. *Kunststoff en Rubber*, 51(1), p.13-15, 1998 .
- [54] FROHNSDORFF, G. and MASTERS, L.W. The meaning of durability and durability prediction. *Durability of Building Materials and Components, ASTM STP 691*, P.J.Sereda and G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing Materials, 1980, pp. 17-30.
- [55] GARDETTE, J. L. ; LEMAIRE, J.. Predicting the weathering of PVC. *Caoutchoucs & Plastiques*, 68 (705), p.82, 84-7, 1991 .
- [56] GARDETTE, Jean Luc; LEMAIRE, Jaqcques. Prediction of the long-term outdoor weathering of poly(vinyl chloride). *Journal of Vinyl Technology*, 15 (2), p.113-17, june, 1993 .
- [57] GERMER, Jerry. Vinyl windows. Far-out or on track for new homes?. *Progressive builder*, v.11, no.10, p.18, 20-22, 1987 .
- [58] GERVAT, L. ; MOREL, P.. Analysis of the main parameters affecting the change of color and physical properties of weathered PVC profiles. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2 (1), p.37-43, 1996 .
- [59] GONZALEZ, A. ; PASTOR, J. M. ; De SAJA, J. A.. Monitoring of UV-induced of PVC window frames by microhardness analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 38 (10), p.1879-82, 1989 .
- [60] GROSSMANN. Correlation of Laboratory to Natural Weathering. *Journal of Coatings Technology*, v.49, n<sup>o</sup> 633, p.45-54, 1977.
- [61] \_\_\_\_\_. *Correlation Questions and Answers*. The Q-Panel Company. Cleveland, 1984.

- [62] HALLIWELL, S. M. ; GARDINER, D.. Artificial weathering procedures for externally used plastics glazing materials. *Construction and Building Materials*, v.8, n.4, p.233-241, 1994 .
- [63] HELENE, P. R. L. *Contribuição ao estudo de corrosão em armaduras de concreto armado*. São Paulo, 1993. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [64] HWANG, Tae Sung ; MAENG, Ki Suck. Studies on the thermal stability and molecular weight change by PVC thermal degradation. *Nonmunjip-Ch'unghnam Taehakkyo Sanop Kisul Yong'guso*, 5 (1), p.10-16, 1990 .
- [65] INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. *Dados climáticos do Brasil – Normal de 1931 a 1990 das variáveis: temperatura, insolação, umidade relativa e pluviometria*. Ministério da Agricultura. Home Page [www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br). Consulta em janeiro de 1999.
- [66] INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO . *Programa de apoio técnico e laboratorial à normalização de janelas de aço, alumínio, de plástico e de madeira*. São Paulo, 1987 (Relatório nº 25.068).
- [67] \_\_\_\_\_. *Critérios Mínimos de Desempenho para Habitações Térreas de Interesse Social*. Ministério de Planejamento e Orçamento, 1998.
- [68] INSTITUTO ITALIANO DE I PLASTICI. *Prescrizione di conformita qualitativa e raccomandazioni per l'installazione*, 1980. (Publicazione n.5)
- [69] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Textiles – Tests for colour fastness: grey scale for assessing change in colour; ISO 105*. Suíça, 1987. Part A02.
- [70] \_\_\_\_\_. *Plastics – determination of flexural properties of rigid plastics*. ISO 178. Suíça, 1975.
- [71] \_\_\_\_\_. *Plastics – determination of tensile properties*. ISO R527. Suíça, 1980.
- [72] \_\_\_\_\_. *Plastics - Determination of viscosity number and Limiting Viscosity number - Part 2: Poly (vinyl chloride) Resins First Edition; ISO 1628*, part 2. Suíça, 1988.
- [73] \_\_\_\_\_. *Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 1: General Guidance First Edition; ISO 4892*, part 1. Suíça, 1981.

- [74] \_\_\_\_\_. *Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 2 : Xenon - Arc Sources First Edition*; ISO 4892, part 2. Suíça, 1981.
- [75] \_\_\_\_\_. *Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 3 : Flourescent UV Lamps First Edition*; ISO 4892, part 3. Suíça, 1981.
- [76] \_\_\_\_\_. *Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 4 : Open-Flame Carbon-Arc Lamps First Edition*; ISO 4892, part 4. Suíça, 1981.
- [77] \_\_\_\_\_. *Performance Standards in Building - Principles for their Preparation and Factors to be Considered*. First Edition. ISO 6241. Suíça, 1984.
- [78] \_\_\_\_\_. *Plastics – determination of tensile impact strenght*; ISO 8256. Suíça, 1990.
- [79] JAKUBOWICZ, Ignacy ; MOELLER, Kenneth. A Fourier-transform IR, impact strength and thermal analysis investigation of a PVC window frame naturally aged for 20 years. *Polymer Degradation and Stability*, 36 (2), p.111-20, 1992.
- [80] JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. *Testing Methods for Polyvinyl Chloride*. JIS K 6721 (R 1980). Tokyo, 1977.
- [81] KOLESOV, S. V. ; ABALIKHINA, T. M. ; AKHMETKHANOV, R. M. ; KUZAEVA, E. A. ; KRYUCHKOV, H. N. ; MINSKER, K. S.. Change of PVC stability under elastic and deformational loads. *Doklady Akademii Nauk SSSR.*, 314 (3), p.654-6, 1990 .
- [82] KOLESOV, S. V. ; KULISH, E. I. ; ZAIKOV, G. E. ; MINSKER, K. S.. Structure-physical effects at thermal destruction of PVC in complex polymer objects. *Russian Polymer News*, 2(4), p.6-9, 1997 .
- [83] LEE, Chul-Ho ; SHIM, Dae-Sup ; Kim, Sang-Wook. Effect of pigment on weatherability of PVC. *Kongop Hwahak*, 6 (1), p.22-8, 1995 .
- [84] LEMAIRE, Jacques. Predicting polymer durability. *Chemtech*, 26 (10), p.42-47, 1996 .
- [85] MAGNUS, R. *Influenza degli agenti esterni sulle proprietà del PVC rigido e sue formulazioni per serramenti esterni*. Associazione Serramenti PVC - S.I.PVC, Milano, atti del 2° Convegno SI-PVC al Saiedue '88, 1992.

- [86] MAGNUS, Rudi. Multilayer weathering of PVC. *Kunststoffe*, 81 (12), p.1113-17, 1991 .
- [87] MANO, E.B. *Introdução a polímeros*. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1986.
- [88] MARÉCHAL, J. Viellissement du PVC rigide. I. Etude par déshydrochloruration (DHC) – *Cahier du Centre Scientifique et Technique du Batiment* 202 (1589), set. 1979.
- [89] MARÉCHAL, Jean Charles. Corrélation a long terme entre la déshydrochloruration du PVC et la résilience en traction. . *Cahiers du Centre scientifique et Technique du Batiment* 188 (1496) p.287-289, 1987.
- [90] MATTHAN, J.; WIECHERS, M.; SCOTT, K. A. *A review of the literature on the ageing and weathering of plastics* -6. poly(vinylchloride), 1985.
- [91] MINSKER, K. S.; ABDULLIN, M. I.; KOLESOV, S. V.; ZAIKOV, G. E. New developments in the degradation and stabilization of polyvinyl chloride. In: SCOTT, G. *Developments in polymer stabilization - 6 - Developments Series*. London, Applied Science Publishers, 1983. Chapter 5, p.181.
- [92] MITCHELL, R. G. B. PVC window manufacture. London, UK. *Glass & glazing federation*, 1982. p.155 a 194.
- [93] MOREL, P. ; GERVAT, L. ; DELPRAT, P. ; GAUMET, S. ; LEMAIRE, J.. Investigation of aging of PVC cross sections. *Caoutchoucs & Plastiques*, 73 (749), p.31-34, 1996 .
- [94] NEWMANN, Hermann. A aplicação de PVC rígido em exteriores (Perfis para janelas) – Preparação da matéria prima. In: 1<sup>a</sup> *Conferência Internacional Sobre Produtos de PVC na Construção Civil*, São Paulo, 1988. *Anais*. São Paulo, Companhia Petroquímica de Camaçari, 1988. 39 p.
- [95] OWEN, Eryl D. ; SHAH, Milla ; TWIGG, Martyn V.. Phase transfer catalyzed degradation of poly(vinyl chloride). I: Product characterization and handling. *Polymer Degradation and Stability*, 51 (2), p.151-8, 1996 .
- [96] PFISTER, H. J.; SCHLUMPF, H. P.. Open-air and rapid weathering of calcium carbonate-filled PVC window sections. *Kunststoffe*, 79 (10), p.1018-21, 1989 .

- [97] PIELICHOWSKI, Krzysztof ; PIELICHOWSKI, Jan ; GERMAN, Krzysztof. Some aspects of thermal degradation of poly(vinyl chloride). Part I. Irregular structures in PVC molecules as a factor influencing thermal stability of the polymer. *Polimery (Warsaw)*, 40 (5), p.257-61, 1995 .
- [98] PIHLAJAVAARA, S. E. Background and principles of long-term performance of building materials. *Durability of Building Materials and Components, ASTM STP 691*, P.J.Sereda and G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing Materials, 1980, pp. 5-16.
- [99] RABINOVITCH, Elvira B. ; BUTLER, Robert S.. Comparison of QUV accelerated weathering to outdoor exposure for PVC compounds. *Journal of Vinyl Technology*, 13 (1), p.42-6, March, 1991 .
- [100] RABINOVITCH, Elvira B. ; SUMMERS, James W. ; NORTHCOTT, William E.. Changes in properties of rigid PVC during weathering. *Journal of Vinyl Technology*, 15(4), p.214-18, Dec. 1993 .
- [101] RABINOVITCH, Elvira B.. Use of titanium dioxide in vinyl building products. *European Polymers Paint Colour Journal*, 183 (4339), p.521-2, 524, 1993 .
- [102] REBBITT, S.. Shake, rattle and rain. *BSI news*, p.6-9, 1995 .
- [103] REPETTE, W. L. *Modelo de previsão de vida útil de revestimentos de proteção da superfície do concreto em meios de elevada agressividade*. São Paulo, 1997. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [104] ROEHL, E. ; SCHWIEGK, L.. Demands on plastic window profiles HI-PVC and its possible alternatives. *Plastverarbeiter*, 42 (10), p.39-42, 1991 .
- [105] ROSA, D. S. *Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural do Polipropileno Isotático (Ppi)*. Campinas, 1996. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [106] ROUSSEAU, M. Z. Windows: Overview of issues. In: *Proceedings of Building Science Insight'88*. Ottawa, National Research Council of Canada, 1988. 69 p.
- [107] ROUX, G. ; REVIRAND, G. ; ROCHAS, G. ; GIRAUD, D.. Vieillissement du PVC rigide. 2. Étude de la dégradation des propriétés mécaniques. . *Cahiers du Centre scientifique et Technique du Batiment 214 (1677) p.1-11*, juillet, 1986.

- [108] ROUX, Gabriel. Étude de la dégradation des propriétés mécaniques PVC. . *Cahiers du Centre scientifique et Technique du Batiment 188 (1496) p.292-295*, juillet, 1987.
- [109] SBAMPATO, M. E. *Degradação do poli(cloreto de vimila) por raios X*. São Paulo, 1984. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- [110] SCHIMITT, Bernhard. O mercado de janelas na Alemanha, Europa e no mundo, considerando-se janelas de PVC em relação a outros materiais. In: 1ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE PRODUTOS DE PVC NA CONSTRUÇÃO CIVIL, São Paulo, 1988. *Anais*. São Paulo, Companhia Petroquímica de Camaçari, 1988. 39p.
- [111] SIMON, Peter. Polymer degradation by elimination of small molecules. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 216, p.187-203, 1994 .
- [112] TANG, Fupei ; LIU, Xiaoxia. Effect of the aging surface layer of rigid poly(vinyl chloride) en its mechanical behavior. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng*, 8 (2), p.72-7, 1992 .
- [113] TANG, Fupei. Characteristic reaction profiles of photodegradation and photooxidation within R-PVC thick samples. I. Natural weathering. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng*, 5 (2), p.63-8, 1989 .
- [114] THURNBUL, A. ; WHITE, D.. Nanoindentation and microindentation of weathered unplasticized poly-vinyl chloride (uPVC). *Journal of Materials Science*, 31 (16), p.4189-4198, 1996 .
- [115] TREBILCO, Neil. Natural and artificial weathering of PVC. *Corrosion Australasia*, 20 (3), p.6-9, 1995 (Pub 1995) .
- [116] TRIKEM – *Relatórios Internos nºs 1 e 2 do estagiário Marcos Antônio Teixeira de Mendonça - período 17/08/87 a 17/02/88*. Projeto Integração Escola – Empresa - Governo.
- [117] UEMOTO, Kay Loh. *Comportamento de pinturas como barreiras para o transporte de massa em estruturas de concreto*. São Paulo, 1998. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [118] UNION EUROPÉENNE POUR L'AGRÉMENT TECHNIQUE DANS LA CONSTRUCTION. Guide technique UEAtc pour l'agrément des fenêtres en PVC . *Cahiers du Centre scientifique et Technique du Batiment 314 (2455) p.1-23*, juillet, 1990.

- [119] UNION EUROPÉENNE POUR L'AGRÉMENT TECHNIQUE DANS LA CONSTRUCTION. Directives Communes pour l'évaluation des produits en PVC rigide utilisés, a l'extérieur, dans le bâtiment. *Cahiers du Centre Scientifique et Technique du Batiment 136* (1163), jan/fév 1973.
- [120] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. *Atlas de radiação global incidente para o território brasileiro*. LABSOLAR, Santa Catarina, 1999. <http://www.labsolar.ufsc.br/portug/solatlas.html>
- [121] VAIDERGORIN, E. Y. L. *Polímeros como materiais de construção*. A Construção São Paulo, (2065): 29-32, 7/09/87. (Encarte Tecnologia de Edificações 114)
- [122] \_\_\_\_\_. *Fotodegradação de poli(acetato de vinila)*. São Paulo, 1986. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- [123] VAIDERGORIN, E. Y. L. *Comunicação pessoal*. (não publicado), 1990.
- [124] WANG, Huichuan. New theory of PVC degradation. *Suliao*, 18 (6), p.10-12, 52, 1989.
- [125] WATTS, Peter. Material framework. *Building design*, p.34-35 (suplement), 1997.
- [126] WITT, Reinhard. Extrusion of PVC. PVC products for long-time applications. *Kunststoff - Synthetics*, (12), p.16-18, 1997 .
- [127] ZHANG, Shijun ; YANG, Donglin. Mechanism of PVC discoloration and ways of decolorization. *Shiyou Huagong*, 19 (7), p.477-83, 1990 .

## **ANEXO A: DETALHAMENTO DO EXPERIMENTO**

### **A. Objetivo**

Todo o estudo de durabilidade baseado em exposição ao intemperismo natural tem como limitações a longa duração do experimento e as alterações tecnológicas que podem ocorrer durante esse período e que não são passíveis de serem contempladas. No desenvolvimento das formulações, por exemplo, a escolha dos componentes é necessariamente vinculada àqueles disponíveis no mercado. Atualmente alguns desses componentes já foram abandonados, outros como os estabilizadores à base de estanho, não conseguiram ser processados adequadamente com os demais aditivos disponíveis na época. Sempre haverá um descompasso entre o início do estudo e o seu final. O estágio do conhecimento no setor de plásticos avança com muito mais velocidade do que os cinco anos do envelhecimento natural, o que pode não acontecer na mesma proporção em outros segmentos da construção civil. Esse talvez seja o principal argumento para justificar a criação de uma avaliação baseada em critérios expeditos: a de poder coadunar a velocidade do desenvolvimento tecnológico às necessidades reais do produto em termos de avaliação da durabilidade.

O presente anexo tem como objetivo explicar os procedimentos adotados para a realização do experimento a partir da escolha das formulações, confecção dos corpos de prova, ensaios físicos de caracterização das formulações e análise dos resultados dos ensaios de caracterização.

### **B. Escolha das formulações**

O estudo das formulações teve como objetivo inicial avaliar o desempenho de modificadores de impacto e do teor de dióxido de titânio sob a ação do intemperismo natural quando incorporado em uma formulação de perfis para janelas de PVC. Assim sendo, a escolha das formulações para o estudo foi efetuada a partir:

- do conhecimento da época do início do experimento de quais seriam os componentes necessários, bem como as proporções nas quais eles seriam mais eficientes, para garantir a durabilidade e desempenho de formulações para perfis de janelas;
- da disponibilidade desses componentes no mercado brasileiro (por exemplo, o copolímero EVA Etileno-Acetato de vinila, ainda que reconhecidamente um bom modificador de impacto, não foi utilizado no experimento por não estar disponível, em escala industrial, no mercado brasileiro à época);
- dos sistemas de estabilização mais utilizados na época e de sua interação físico-química aos demais componentes das formulações (por exemplo, o estabilizador à base de estanho não conseguiu bons resultados por incompatibilidade com os demais componentes);
- da resina de PVC produzida pela então CPC - Companhia Petroquímica de Camaçari, Bahia: **PVC Norvic SP 1100**

Decidiu-se desenvolver compostos com os seguintes modificadores de impacto: modificador acrílico; modificador polietileno clorado – **CPE**; modificador acrilonitrilabutadieno-estireno- **ABS** e o modificador metacrilato-butadieno-estireno-**MBS**. Utilizou-se também quatro sistemas de estabilização, quais sejam: sistema a base de complexo **chumbo, bário e cádmio** Pb/Ba/Cd; sistema a base de **chumbo** Pb; sistema a base de **bário e cádmio** Ba/Cd e sistema a base de **estanho** Sn. O teor de dióxido de



titânio - TiO<sub>2</sub> variou do seguinte modo: compostos com 3pcr de TiO<sub>2</sub> mais aditivos anti ultra violeta UV; compostos com 5pcr de TiO<sub>2</sub> e compostos com 10pcr de TiO<sub>2</sub>.

A tabela A.1 abaixo resume quais compostos foram processados.

Tabela A. 1 - Compostos que foram processados a partir dos modificadores de impacto e sistemas de estabilização

	Pb/Ba/Cd	Pb	Sn	Ba/Cd	Nº Compostos Processados /estudados
Acrílico	4	6	2	5	17
	2 <sup>(1)</sup>	2 <sup>(1)</sup>	0	3	7
CPE	3	3	7	(3)	13
	3	3	0		6
ABS	3		1		4
	3 <sup>(2)</sup>		0		3
MBS	3				3
	3 <sup>(2)</sup>				3
Totais	13	9	10	5	37
	11	5	0	3	19

Observações:

(1) Apesar das formulações terem sido aditivadas como todas as demais, com 3, 5 e 10 pcr, somente aquelas com 3 e 10 pcr de TiO<sub>2</sub> foram expostas ao tempo.

(2) Devido ao prévio conhecimento de que as duplas ligações do butadieno nos modificadores de impacto ABS e MBS reduzem a resistência ao intemperismo dos compostos, foi utilizado um único sistema de estabilização (descartada a tentativa infrutífera com o Sn), apenas para comparar as propriedades mecânicas com aquelas obtidas com os outros modificadores de impacto.

(3) Os compostos CPE com sistemas de estabilização Ba/Cd não foram desenvolvidos devido ao conhecimento prévio das dificuldades de processamento, pois o balanço de lubrificação neste caso é difícil de ser encontrado.

### **C. Características dos componentes utilizados nas formulações**

Conforme explicado no capítulo 2, os compostos de PVC rígido são formulados através de diferentes aditivos que conferem ao produto final as propriedades necessárias de desempenho e durabilidade. O presente item apresenta as características técnicas e designações comerciais dos aditivos e da resina que foram utilizados nas formulações estudadas. Tais informações tem como objetivo possibilitar a reprodução das condições do experimento para estudos complementares ou mesmo esclarecer dúvidas mais específicas sobre o comportamento no processamento dos diferentes aditivos na formulação dos compostos.

#### ***1. Relação das indústrias produtoras e designação comercial dos produtos utilizados***

- **CPC-BA/ TRIKEM**  
Resina de PVC Norvic SP 1100
- **Rohm and Haas Company**

- Modificador de impacto acrílico : Paraloid KM323B  
 Auxiliar de fluxo : Paraloid K120ND  
 Auxiliar de fluxo/aux. lubrificação : Paraloid K175
- **Dow Chemical Company**  
 Modificador de impacto polietileno clorado – Tyrin 3615
  - **Nitriflex S/A**  
 Modificadores de impacto ABS 860 e MBS 1250
  - **Henkel S/A Inds.Químicas**  
 Lubrificantes:       Loxiol G 23-B  
                           Loxiol G 15  
                           Loxiol G 32  
                           Loxiol G 90-B  
                           Loxiol G 60
  - **Industrial Química Girardi S/A**  
 Lubrificante : Estereato de cálcio
  - **Ceralit**  
 Lubrificante cera parafina
  - **Inbra Industrias Químicas S/A**  
 Plastificante epoxi : Óleo soja epoxidado Drapex 6.8
  - **Diadema Industrias Químicas Ltda.**  
 Estabilizadores:   Fosfito dibásico de chumbo – Plastabil BL 90  
                           Sulfato tribásico de chumbo – Plastabil B1 93  
                           Estereato dibásico de chumbo – Plastabil B1 2  
                           Bário-cádmio sólido – Markstab 99  
                           Fosfito quilante – Markstab C  
                           Complexo Pb/Ba/Cd – Naftomix XC 8225
  - **Ciba Geigy**  
 Estabilizadores:   Butil estanho carboxilato reforçado com mercaptide-Irgastab  
                           DP-ET 2397  
                           Octil estanho mercaptide – Irgastab 170 Moks  
 Absorvedores de Radiação:   Tipo Benzotriazol – Tinuvin P  
   Tipo Benzotriazol – Tinuvin 327  
 Antioxidante:       Antioxidante Fenólico – Irganox 1076
  - **Tibras titânio do Brasil S/A**  
 Pigmento: Dióxido de titânio RK-B2
  - **Química Industrial Barra do Piraí S/A**  
 Carga: CaCO<sub>3</sub>, Barralev.

## 2. Descrição suscinta dos componentes utilizados nas formulações

### a) Resina de PVC

Foi utilizada a resina em suspensão, em pó sólido, NORVIC SP 1100 da TRIKEM, de peso molecular médio, considerada adequada para a utilização em compostos de PVC rígido expostos graças a sua boa estabilidade térmica, entre outras características, tais como as apresentadas na Tabela A.2:

Tabela A. 2 - Características da resina NORVIC SP 1100

TESTES	UNIDADE	VALOR	MÉTODO DE TESTE
--------	---------	-------	-----------------

Refletância	%	92.0	Norma interna
Valor K	-	66.5	DIN 53726 (1983) (ciclohexanona – 25°C)
Densidade volum.	g/cm <sup>3</sup>	0.500	ASTM D1895-A (1996)
Fluxo seco	Seg.	9.2	Norma interna
Materiais voláteis	%	0.3 Máx.	JIS k 6721 (1977)
Peneiras	-	-	Norma interna
60	% retida	0.01	-
100	-	45.13	-
120	-	12.50	-
140	-	33.73	-
200	-	7.41	-
230	-	0.60	-
Coletor	-	0.62	-

### b) Modificadores de impacto para PVC

#### (1) ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) e MBS (metilmetacrilato-butadieno-estireno)

O ABS satisfaz os requisitos de estabilidade da cor em altas temperaturas, porém a degradação por radiação do ultra-violeta só poderá ser minimizada com a utilização de concentrações elevadas de TiO<sub>2</sub> na formulação. Ainda assim, a baixa estabilidade à radiação do PVC modificado por ABS manifesta-se em coloração e endurecimento na exposição ao ar livre. Nenhuma das técnicas de estabilização investigadas até hoje conseguiu resolver este problema.

O MBS possui boa dispersão e é ideal para a obtenção de materiais transparentes como frascos e garrafas, uma vez que seu índice de refração é semelhante ao do PVC, reduzindo ao mínimo a dispersão da luz na interface entre o polímero e o aditivo.

Compostos opacos entretanto, podem ser obtidos com modificadores MBS.

Os modificadores de PVC da família ABS e MBS tem por função assegurar as seguintes características aos perfis: maior resistência ao impacto mesmo em baixas temperaturas, ausência de odor e atoxidez.

Os modificadores utilizados e fornecidos pela Nitriflex S/A foram: ABS 860 e MBS 1200

#### (2) Modificadores acrílicos

- PARALOID KM-323B

Um dos modificadores acrílicos utilizados foi o Paraloid KM-323B fornecido pela Rohn and Haas, indicado para uso em compostos de PVC rígido expostos às intempéries. O

composto de PVC com Paraloid KM-323B resulta em uma boa resistência ao impacto e retenção de cor no material novo e após prolongada exposição ao ar livre e adequada estabilidade térmica. Do ponto de vista do processamento, o Paraloid KM-323B, inclui excelente resistência ao "plate-out" (incrustação nos equipamentos de processamento), estabilidade de perfis em várias velocidades de processo e produção de superfícies uniformes com boa aparência, sem perda significativa das propriedades mecânicas do PVC.

Apresenta-se como um pó fino branco, cuja densidade aparente é de 0,38 g/cc e peso específico de 1.10.

- **ACRYLOID K-120 ND**

Outro modificador acrílico utilizado foi o Acryloid K-120 ND, da Rohn and Haas. As vantagens obtidas no processamento foram: a diminuição do tempo de fusão do composto rígido; boa homogeneização e dispersibilidade dos demais aditivos na mistura; redução do torque no processamento e eliminação da incrustação nos equipamentos de processamento (plate-out). Não houve prejuízo das propriedades físicas do composto.

O Acryloid K-120 ND caracteriza-se por ser um pó fino branco, com tamanho de partícula uniforme e densidade aparente de 0,30 gm/cc.

### (3) Modificador a base de polietileno clorado (CPE)

Utilizou-se o Tyrin 3615 fornecido pela Dow Chemical USA. Além de um custo inicial reduzido, as vantagens dos modificadores CPE, do ponto de vista do desempenho do produto acabado são: aumento da resistência ao impacto, boa estabilidade térmica e resistência ao intemperismo. Quanto ao processamento industrial, o CPE melhora as características de processamento (diminui o torque e amperagem requerida); aceita cargas mesmo em altos níveis e confere alta velocidade de produção.

Os resultados obtidos pela adição de 6 a 12 partes de modificadores CPE é muito dependente do tipo de resina, procedimento de mistura e formulação usada.

#### c) Estabilizadores

##### (1) – Estabilizadores de chumbo

- **FOSFITO DIBÁSICO DE CHUMBO**

É comercializado pela Imbra S/A – Indústrias Químicas, com nome de Plastabil BL90. Sua fórmula molecular é:  $2\text{PbO Pb HPO}_3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Recomenda-se utilizá-lo em conjunto com um estearato de chumbo. A quantidade recomendável na formulação é de 3 a 5 pcr. Apresenta-se como um pó branco, com teor de chumbo de 89%, peso molecular = 742 e densidade de  $6,5 \text{ g/cm}^3$ .

- **SULFATO TRIBÁSICO DE CHUMBO**

É comercializado pela Imbra S/A Indústrias Químicas, com o nome de Plastobil BL93. Sua fórmula molecular é:  $3\text{PbOPb SO}_4 \text{H}_2\text{O}$ . Recomenda-se a sua utilização em conjunto com um estearato de chumbo. A quantidade recomendável na formulação de perfis é de 2 – 3%. Apresenta-se como um pó branco finíssimo, com teor de chumbo de 90%, peso molecular = 990 e densidade de  $7,0 \text{ g/cm}^3$ .

- **ESTEARATO DIBÁSICO DE CHUMBO**

É comercializado também pela Imbra S/A Indústrias Químicas, com o nome de Plastabil BL-2 (pó branco finíssimo) ou Plastabil BS (esferas isentas de pó). Apresentam funções lubrificantes além de estabilizadores. Sua fórmula molecular é:  $2\text{PbO Pb (C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO)}_2$ . A quantidade recomendável na formulação de perfis é de 0,5 a 2,0 pcr. São propriedades típicas: teor de chumbo de 55%; perda por calcinação de 46%; ponto de fusão entre 90 a 105 °C e densidade de  $2 \text{ g/cm}^3$ .

### (2) Estabilizador Ba/Cd

O estabilizador Ba/Cd que foi utilizado é comercializado pela Diadema Indústria Química Ltda., com o nome de “Markstab 99”. É um estabilizador sólido recomendado para composições rígidas para perfis em geral e principalmente aqueles destinados a uso em intempérie, pela sua capacidade de reter a cor inicial.

Para compostos de PVC rígido, recomenda-se de 2 a 3 pcr juntamente com 0,5 a 1,0 pcr de um fosfito quelante; a adição de um lubrificante se faz necessária.

### (3) Estabilizador Pb/Ba/Cd

Foi utilizado um complexo de estabilização de Pb/Ba/Cd comercializado pela DIADEMA Indústrias Químicas Ltda. com o nome de NAFTOMIX XC 8225.

#### d) Carga

A carga utilizada foi o CaCO<sub>3</sub> precipitado - Barralev, da Química Industrial Barra do Pirai S/A. É de largo emprego como carga na indústria de plásticos, permitindo grande economia de custos e propiciando acabamento de superfície ao produto acabado, além do aumento de resistência mecânica. Trata-se de um CaCO<sub>3</sub>, precipitado com um teor mínimo de 98,75% de CaCO<sub>3</sub>.

#### e) Pigmento: dióxido de titânio

O dióxido de titânio utilizado TiO<sub>2</sub> (R-KB-2/Br), produzido pela Tibras – Titânio do Brasil S/A, possui boa dispersibilidade (coeficiente de difusão, conforme DIN 53165 (1985) =100); alta cobertura (poder de tingimento, conforme DIN 53192 (1984) =650) e ótima resistência a intempéries. Sua composição é de 94% TiO<sub>2</sub>, os modificadores são Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e ZnO e o peso específico é de 4,1 g/cm<sup>3</sup>.

#### f) Anti-oxidante

Foi utilizado o Irgonox 1076, fabricado pela Ciba Geigy. O Irgonox 1076 é um antioxidante fenólico estericamente bloqueado que pode ser usado em combinação com outros aditivos, tais como coestabilizadores (tioésteres, fosfitos, fosfonatos), estabilizadores de ultra-violeta e agente antiestáticos. Usado em combinação com estabilizadores convencionais, melhora a estabilidade ao calor do PVC rígido e plastificado. A concentração recomendada é de aproximadamente 0,1%.

Sua estrutura química é a seguinte: ácido benzenopropanóico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi, octadecil éster e seu peso molecular é de 531. O Irgonox 1076 é um pó branco levemente amarelado, atóxico, com ponto de fusão entre 49 e 54°C e solubilidade em água < 0,01% (em peso) a 20°C.

#### g) Absorvedores de radiação ultra-violeta

Foram utilizados os absorvedores TINUVIN 327 e TINUVIN P da CIBA-GEIGY QUÍMICA S.A..

O TINUVIN 327 é um pó levemente amarelado, inodoro, peso molecular de 358, com ponto de fusão entre 154 e 157°C e solubilidade em água < 0,01% a 20°C. Sua base química é Fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis-(1,1-dimetiletil)-.

O TINUVIN P é um pó levemente amarelado, inodoro, peso molecular de 225,25, com ponto de fusão entre 128 a 132°C e solubilidade em água < 1mg/L a 20°C. Sua base química é Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-.]

#### h) Lubrificantes

Diversos foram os lubrificantes utilizados, em função do melhor processamento e compatibilidade com os demais componentes das formulações. A relação dos fabricantes e nomes comerciais utilizados encontra-se no item C.1; as quantidades utilizadas, no item E.5.

### **i) Modificadores/ auxiliares de fluxo**

Os modificadores de fluxo não sofrem degradação pelo calor e contribuem para evitar a adesão do PVC rígido sobre as partes metálicas no processamento, aumentam a dispersão do pigmento, não modificam as propriedades dos compostos e são atóxicos. No experimento foram utilizados os auxiliares de fluxo : Paraloid K120ND e Paraloid K175, ambos fabricados pela Rohn and Haas.

### **D. Codificação dos compostos:**

Como o número de variáveis das formulações é grande, fez-se necessário um sistema de codificação para que fosse possível a identificação rápida dos compostos nas tabelas. Dessa forma, para os modificadores de impacto, foram utilizadas as duas primeiras letras do nome do modificador, como segue: modificador de impacto acrílico: AC; modificador de impacto CPE: CP; modificador de impacto ABS: AB e modificador de impacto MBS: MB. Para o sistema de estabilização, tem-se: sistema de estabilização a base de Pb: P; sistema de estabilização a base de Sn: S; sistema de estabilização a base de BaCd: B e complexo de estabilização Pb/BaCd: C. Para as quantidades de  $TiO_2$ , utilizou-se o número que representa o pcr de  $TiO_2$  presente no composto, assim tem-se: compostos com três pcr de  $TiO_2$  mais aditivos anti UV: 3; compostos com cinco pcr de  $TiO_2$ : 5 e compostos com dez pcr de  $TiO_2$ : 10.

- Exemplo ilustrativo: ABC5

Trata-se de um composto que possui modificador de impacto ABS, complexo de estabilização Pb/Ba/Cd e cinco pcr de  $TiO_2$ .

Obs.: Como alguns compostos tiveram problemas de lubrificação e/ou estabilização, fez-se necessário acrescentar letras minúsculas ao lado do número que representa a quantidade de  $TiO_2$ , começando pela primeira letra do alfabeto.

### **E. Histórico do desenvolvimento das formulações:**

No desenvolvimento das formulações houve a necessidade de alterar aditivos e diversas condições entre as quais as temperaturas da extrusão. Na descrição dos experimentos, os perfis de temperatura serão representados na ordem T1-T2-T3, sendo que:

T1 = Temperatura na zona de alimentação

T2 = Temperatura na zona de compressão

T3 = Temperatura na matriz

#### ***1. Desenvolvimento de compostos com modificador de impacto CPE e estabilizadores a base de estanho:***

Os compostos com CPE e estabilizador a base de estanho foram formulados em seis versões, antes de ser descartada a possibilidade de estudá-lo, como pode ser visualizado na tabela A.3. Com o aparecimento de manchas pretas no processamento, várias foram as tentativas de melhorar o problema: aumento da quantidade de lubrificante e estabilizador (da formulação CPS5 para a CPS5a); mantida as alterações anteriores, variando as faixas de temperatura T1, T2, T3 (da formulação CPS5a para CPS5b e de CPS5b para CPS5c); aumento da quantidade de estabilizador, mantendo a faixa de temperatura que apresentou o menor número de manchas pretas (CPS5c para CPS5d) e finalmente mudando o sistema de lubrificação, mantendo a faixa de temperatura (CPS5d para CPS5e). Como o problema persistiu, alterou-se a quantidade de  $TiO_2$  (CPS5e para CPS3) porém, após alguns minutos de processamento o perfil apresentou manchas pretas.

Tabela A. 3 - Formulações desenvolvidas com estabilizador a base de estanho e modificador de impacto CPE

<b>Componentes das formulações</b>	<b>CPS5</b>	<b>CPS5a</b>	<b>CPS5b</b>	<b>CPS5c</b>	<b>CPS5d</b>	<b>CPS5e</b>	<b>CPS3</b>
Resina de PVC: Norvic SP1100	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
Modificador de impacto: Tyrin 3615	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K120ND	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K 175	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Estabilizador a base de estanho: Irgastab DP-ET 2397	1.500	2.000	2.500	2.500	3.000	3.000	1.500
Lubrificante: Estereato de cálcio	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Lubrificante: cera parafina	0,750	1.000	0,750	0,500	0,700	-	0,750
Lubrificante: Loxiol G 32	-	-	-	0,500	-	-	-
Lubrificante: Loxiol G 90B	-	-	-	-	-	1.000	-
Carga: CaCO3 barralev	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Pigmento: TiO <sub>2</sub> RK-B2	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	3.000
Absorvedor de UV: Tinuvin 327	-	-	-	-	-	-	0,150
Antioxidante: Irganox 1076	-	-	-	-	-	-	0,100

## ***2. Desenvolvimento de compostos com modificador de impacto acrílico, ABS e estabilizador a base de estanho.***

A estabilização das formulações com o estanho, mesmo com o modificador de impacto acrílico continuou apresentando manchas (alteração da CPS3 para ACS3). Na substituição de estabilizador de estanho por estabilizador de estanho mercaptídico (ACS3 para ACS5), verificou-se a redução das manchas e aventou-se a hipótese que poderia existir uma incompatibilidade do estabilizador de estanho com o dióxido de titânio. Assim sendo, formulou-se sem o  $\text{TiO}_2$  (ACS5 para ABS); o problema desapareceu, porém o perfil ficou amarelado pela ausência do pigmento branco.

Como o experimento teve como um de seus objetivos, estudar a influência do nível de aditivação de  $\text{TiO}_2$  na durabilidade dos compostos de PVC rígido, decidiu-se abandonar, nesse estudo, os sistemas de estabilização a base de estanho, ainda que eles possam ser desenvolvidos com outros pigmentos.



Tabela A. 4 - Formulações desenvolvidas com estabilizador a base de estanho e modificador de impacto acrílico

<b>Componentes das formulações</b>	<b>ACS3</b>	<b>ACS5</b>	<b>ABS</b>
Resina de PVC: Norvic SP 1100	100.000	100.000	100.000
Modificador de impacto acrílico: Paraloid Km323B	6.000	6.000	-
Modificador de impacto: ABS 860	-	-	6.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K120ND	2.000	2.000	2.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K 175	1.000	1.000	1.000
Estabilizador a base de estanho: Irgastab DP-ET2397	1.500	-	3.000
Estabilizador a base de estanho: Irgastab 17MOKS	-	1.500	-
Lubrificante: estearato de cálcio	1.000	0.500	1.000
Lubrificante: cera de Parafina	0.750	-	-
Lubrificante: Loxiol G 23B	-	0.500	-
Lubrificante: Loxiol G 90B	-	-	1.000
Lubrificante: Loxiol G 15	-	1.000	-
Carga: CaCO <sub>3</sub> – Barralev	5.000	5.000	5.000
Pigmento: TiO <sub>2</sub> – RKB2	3.000	5.000	-
Absorvedor de UV: Tinuvin 327	0.150	-	-
Antioxidante: Irganox 1076	0.100	-	-

### ***3. Desenvolvimento de compostos com modificador de impacto acrílico e sistema de estabilização a base de chumbo.***

As alterações efetuadas de ACP3, ACP5 e ACP10 para ACP3a, ACP5a e ACP10a foram o aumento do nível de lubrificação externa e de estabilizador, já que as primeiras formulações amareleceram. O perfil de temperatura para orientação é de 165-180-185 °C. Efetuadas as mudanças nos compostos, obteve-se perfis excelentes com as formulações ACP3a, ACP5a e ACP10a, sendo que estas deram origem aos corpos-de-prova para os ensaios.

Tabela A. 5 - Formulações desenvolvidas com estabilizador a base de chumbo e modificador de impacto acrílico

Componentes das formulações	ACP3	ACP5	ACP10	ACP3a	ACP5a	ACP10a
Resina de PVC: Norvic SP1100	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
Modificador de impacto acrílico: Paraloid Km 323B	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K120ND	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K 175	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Estabilizador à base de chumbo: Plastabil BI 90	2.500	2.500	2.500	3.500	3.500	3.500
Estabilizador à base de chumbo: Plastabil BI 93	1.800	1.800	1.800	3.000	3.000	3.000
Estabilizador à base de chumbo: Plastabil BI 2	0,300	0.300	0,300	0,500	0,500	0,500
Lubrificante: estearato de cálcio	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Lubrificante: cera de parafina	0.500	0.500	0.500	0.800	0.800	0.800
Carga: CaCO3 barralev	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Pigmento: TiO <sub>2</sub> RK-B2	3.000	5.000	10.000	3.000	5.000	10.000
Absorvedor de UV: Tinuvin P	0,150	-	-	0,150	-	-
Antioxidante: Irganox 1076	0,100	-	-	0,100	-	-

#### ***4. Desenvolvimento de compostos com modificador de impacto acrílico e sistema de estabilização a base de Ba/Cd.***

As alterações do composto ACB5 para ACB5a e ACB5b foram o aumento da lubrificação externa e do grau de estabilização pois os perfis resultavam sem brilho. Ao final, os perfis ACB5b, ACB3, ACB10 foram excelentes, sendo os mesmos utilizados nos ensaios. Os perfis de temperatura para os compostos acima foram 160-175-180, 160-180-180 e 145-165-170, respectivamente.

Tabela A. 6 - Formulações desenvolvidas com sistema de estabilização a base de Ba/Cd e modificador de impacto acrílico

	<b>ACB5</b>	<b>ACB5a</b>	<b>ACB5b</b>	<b>ACB3</b>	<b>ACB10</b>
Resina de PVC: Norvic SP 1100	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
Modificador de impacto acrílico: Paraloid Km 323B	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K120ND	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K175	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Estabilizador à base de Ba/Cd: Markstab 99	2.500	2.500	3.000	3.000	3.000
Lubrificante: estearato de cálcio	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Lubrificante: cera Parafina	0.500	-	0.700	0.700	0.700
Lubrificante: Loxiol G-23B	-	0.500	-	-	-
Lubrificante: Loxiol G-60	-	0.600	-	-	-
Carga: CaCO <sub>3</sub> – Barraleev	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Estabilizador: Markstab C	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
Plastificante: Drapex 6.8	1.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Pigmento: TiO <sub>2</sub> RK-B2	5.000	5.000	5.000	3.000	10.000
Absorvedor de UV: Tinuvin P	-	-	-	0.150	-
Antioxidante: Irganox 1076	-	-	-	0.100	-

***5. Desenvolvimento de compostos com modificador de impacto acrílico e complexo de estabilização Pb/Ba/Cd.***

Foi necessária a redução da quantidade de lubrificação do composto ACC5 para o ACC5a. Os perfis ACC5a, ACC3, ACC10 saíram bons, sendo os mesmos aproveitados para realização dos ensaios; o perfil de temperatura para orientação é de 150-170-180 °C.

Tabela A. 7 - Formulações desenvolvidas com sistema de estabilização a base de Pb/Ba/Cd e modificador de impacto acrílico

	<b>ACC5</b>	<b>ACC5a</b>	<b>ACC3</b>	<b>ACC10</b>
Resina de PVC: Norvic SP 1100	100.000	100.000	100.000	100.000
Modificador de impacto acrílico: Paraloid Km 323B	6.000	6.000	6.000	6.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K120ND	2.000	2.000	2.000	2.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K175	1.000	1.000	1.000	1.000
Estabilizador a base de Pb/Ba/Cd: Naftomix XG 8225	3.500	3.500	3.500	3.500
Lubrificante: Loxiol G-15	0.800	-	-	-
Lubrificante: cera parafina	0.500	0.400	0.400	0.400
Lubrificante: estearato de cálcio	-	0.500	0.500	0.500
Carga: CaCO <sub>3</sub> – Barralelev	5.000	5.000	5.000	5.000
Estabilizador: Markstab C	0.500	0.500	0.500	0.500
Plastificante: Drapex 6.8	1.000	2.000	2.000	2.000
Pigmento: TiO <sub>2</sub> RK-B2	5.000	5.000	3.000	10.000
Absorvedor de UV: Tinuvin P	-	-	0.150	-
Antioxidante: Irganox 1076	-	-	0.100	-

***6. Desenvolvimento de compostos com modificador de impacto CPE e sistema de estabilização a base de chumbo:***

Utilizou-se como referência os compostos ACP3a, ACP5a e ACP10a. As formulações indicadas na Tabela A.8, a seguir, deram origem aos corpos-de-prova para os ensaios.



Tabela A. 8 - Formulações desenvolvidas com sistema de estabilização a base de Pb e modificador de impacto CPE

	<b>CPP3</b>	<b>CPP5</b>	<b>CPP10</b>
Resina de PVC: Norvic SP 1100	100.000	100.000	100.000
Modificador de impacto: Tyrin 3615	6.000	6.000	6.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K120ND	2.000	2.000	2.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K175	1.000	1.000	1.000
Estabilizador à base de chumbo: Plastabil BI 90	3.500	3.500	3.500
Estabilizador à base de chumbo: Plastabil BI 93	3.000	3.000	3.000
Estabilizador à base de chumbo: Plastabil BI 2	0.500	0.500	0.500
Lubrificante: estearato de cálcio	1.000	1.000	1.000
Lubrificante: cera de Parafina	0.700	0.700	0.800
Carga: CaCO <sub>3</sub> – Barrelev	5.000	5.000	5.000
Pigmento: TiO <sub>2</sub> RK-B2	3.000	5.000	10.000
Absorvedor de UV: Tinuvin P	0.150	-	-
Antioxidante: Irganox 1076	0.100	-	-

***7. Desenvolvimento de compostos com modificadores de impacto CPE, ABS e MBS e complexo de estabilização Pb/Ba/Cd.***

Utilizou-se como referência os compostos ACC3, ACC5a e ACC10. Estas formulações deram origem aos corpos-de-prova para os vários ensaios.

Tabela A. 9 - Formulações desenvolvidas com sistema de estabilização a base de Pb/Ba/Cd e modificador de impacto CPE, ABS e MBS

<b>Componentes das formulações</b>	<b>CPC3</b>	<b>CPC5</b>	<b>CPC10</b>	<b>ABC3</b>	<b>ABC5</b>	<b>ABC10</b>	<b>MBC3</b>	<b>MBC5</b>	<b>MBC10</b>
Resina de PVC: Norvic SP1100	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
Modificador de impacto CPE: Tyrin 3615	6.000	6.000	6.000	-	-	-	-	-	-
Modificador de impacto: ABS 860	-	-	-	6.000	6.000	6.000	-	-	-
Modificador de impacto: MBS 1260	-	-	-	-	-	-	6.000	6.000	6.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K120ND	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Auxiliar de fluxo: Paraloid K 175	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Estabilizador a base de Pb/Ba/Cd: Naftomix XC8225	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500
Lubrificante: estereato de cálcio	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
Lubrificante: cera parafina	0,350	0.350	0.350	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
Carga: CaCO3 barralev	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Estabilizador: Markstab C	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
Plastificante: Drapex 6.8	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Pigmento: TiO <sub>2</sub> RK-B2	3.000	5.000	10.000	3.000	5.000	10.000	3.000	5.000	10.000
Absorvedor de UV: Tinuvin 327	0.150	-	-	0.150	-	-	0,150	-	-
Antioxidante: Irganox 1076	0.100	-	-	0.100	-	-	0,100	-	-

## **F. Confeccão dos corpos-de-prova:**

A confeccão dos corpos de prova foi realizada no CTS – Centro Técnico de Serviços, da empresa TRIKEM. Uma vez definidas as formulações dos compostos, procedeu-se a mistura em misturador rápido industrial (Mecanoplast), após o que seguia-se a extrusão em extrusora Bandera de 45 mm, obtendo-se perfis que eram serrados nas dimensões desejadas, em uma serra circular de 5 ½” com bancada e, finalmente, lixava-se os corpos-de-prova para os vários ensaios. A especificação dos equipamentos utilizados encontra-se descrita no relatório interno da TRIKEM (1988). A seqüência das operações foi:

1. Dosagem dos ingredientes:

Para esta operação, utilizou-se uma balança Micronal B 6000 com precisão de 0,1g.

2. Mistura dos Ingredientes:

Para esta operação utilizou-se um misturador Mecanoplast, modelo M-120-2V industrial, que fornece uma mistura bem homogênea. A alta rotação do equipamento, provoca forças de fricção entre as partículas, ocasionando o aquecimento do material. Através de uma ação controlada do calor gerado pela fricção, pode ser levada a efeito a aglomeração, secagem, redução de partículas ou uma leve pré-gelificação do composto.

Foram observados os seguintes itens para realização das misturas:

I. Carga de aproximadamente 25 kg

II. Velocidade do misturador 1500 rpm

III. Temperatura da descarga: 120 °C

IV. Resfriamento até a temperatura ambiente

V. Adição de estabilizadores a 60°C; após isso, segue a adição dos outros componentes da formulação, sempre com o misturador em movimento.

3. Extrusão dos perfis:

Esta operação foi realizada em uma extrusora Bandera de 45 mm em várias condições de temperatura e variáveis de processamento. A extrusora pode operar nas seguintes rotações: 18, 25, 32, 42, 48 e 68 rpm. Para a extrusão dos perfis do experimento utilizou-se: rosca com taxa de compressão de 2:1; e fator L/D de 26:1; rotações variáveis em função do processamento e dois cones de restrição, um com diâmetro de 29,9 mm, denominado cone maior, e outro com 17,8 mm de diâmetro denominado cone menor. Os detalhes relativos às rotações e cones utilizados podem ser encontrados no relatório interno da TRIKEM (1988).

4. Serragem:

Utilizou-se uma serra circular 5 ½” Black & Decker com bancada.

5. Lixamento:

Utilizou-se uma lixadeira orbital Black & Decker.

6. Entalhamento:

Para o ensaio de impacto procedeu-se ao entalhe dos corpos-de-prova utilizando-se a máquina de entalhe TMI.

## **G. Ensaios Físicos**

Os ensaios foram realizados no CTS – Centro Técnico de Serviços da TRIKEM. Estes tiveram por objetivo a obtenção de dados para a análise da variação das propriedades dos compostos, em função dos modificadores de impacto, sistema de estabilização e quantidade de TiO<sub>2</sub> no perfil.

Para a realização dos ensaios procedeu-se ao condicionamento dos corpos-de-prova, efetuado conforme norma ASTM D618 (1996). Essa norma estabelece que as condições do ambiente onde serão realizados os ensaios devem ser controladas, mantendo-se a temperatura na faixa compreendida por  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e a umidade relativa:  $50 \pm 5\%$  e que os corpos de prova devem permanecer no mínimo 40 horas no ambiente controlado para o seu condicionamento (peças com até 7 mm de espessura).

Foram realizados os seguintes ensaios:

- Determinação da temperatura de amolecimento VICAT, conforme ASTM D1525 (1997);  
Visa determinar a temperatura pela qual uma agulha com ponta chata e seções de 1 mm de diâmetro penetra num plástico até uma profundidade de 1 mm sob uma determinada carga, aplicando-lhe uma relativa e uniforme elevação de temperatura.
- Determinação da resistência ao impacto, conforme ASTM D256 (1984);  
Neste ensaio é determinado o comportamento do material plástico quando submetido ao impacto. O corpo de prova com forma padronizada, retirado dos perfis de janela, é submetido ao impacto por meio de um pêndulo calibrado; a energia de ruptura é representada pela perda de energia cinética do pêndulo no impacto que provocar a ruptura do material.  
A determinação é efetuada em 10 (dez) corpos de prova para cada temperatura, considerando-se como energia de ruptura a média das determinações realizadas em temperatura ambiente.
- Determinação da dureza Shore D-2, conforme ASTM D2240 (1997);  
É a medida da indentação (ou penetração) de uma ponta normalizada aplicada à superfície sob uma carga em condições definidas.
- Determinação do peso específico do produto final por deslocamento de volume;  
É determinado em um gravitômetro Fisher Young.
- Determinação da massa unitária do composto “Dry Blend”, conforme ASTM D1895 (1996);  
Visa a determinação da massa unitária ou volumétrica de compostos tipo “Dry Blend”, conforme método interno da fábrica.
- Determinação do fluxo seco do composto, conforme método interno;  
Visa determinar o tempo de escoamento da resina ou composto através de um funil padronizado. Compostos que não forem bem misturados apresentarão um fluxo não uniforme; compostos extremamente secos podem apresentar eletricidade estática que impedirá o fluxo normal, assim como as resinas úmidas também impedirão o fluxo normal.
- Determinação da estabilidade térmica do produto final em estufa  
Visa determinar a estabilidade térmica em estufa de pratos circulares a  $200^\circ\text{C}$ . Fixados períodos de tempo, retira-se amostra de produto final e compara-se a estabilidade térmica através da mudança de coloração.
- Verificação da  fusão do produto final.  
Teste prático onde introduz-se uma amostra de perfil em acetona e após 24 horas, examina-se visualmente o mesmo. O PVC fundido é apenas inchado pela acetona. Caso o grau de fusão seja baixo, a superfície do perfil apresentar-se-á como escama de peixe ou até mesmo esfarelada.

## **H. Análise dos resultados dos ensaios das formulações**

Os resultados dos ensaios encontram-se nas tabelas A.10 a A.12 . Os valores de resistência ao impacto foram obtidos através da média de dez corpos-de-prova.

### **1. *Resistência ao impacto:***

As análises relativas à resistência ao impacto são efetuadas no Capítulo 3.

### **2. *Temperatura de amolecimento Vicat:***

A temperatura de amolecimento Vicat variou em 8,5 °C do menor para o maior valor. Através deste teste pode-se afirmar que todos os perfis podem ser usados em temperaturas normais nas aplicações a que se destinam. Entretanto, os maiores valores foram obtidos em compostos com sistema de estabilização a base de chumbo.

### **3. *Dureza Shore D***

Os valores da dureza apresentam diferenças insignificantes de um perfil para outro.

### **4. *Massa específica e massa unitária***

Valores maiores de massa específica e massa unitária dos compostos foram também observados em compostos com sistema de estabilização à base de chumbo.

### **5. *Fluxo seco e produção***

Os compostos estabilizados com complexo Pb/Ba/Cd fluem mais rapidamente, consequentemente, apresentarão maior produção, como mostram as tabelas A.10 a A.12.

### **6. *Estabilidade térmica em estufa a 200°C***

Compostos estabilizados com complexos Pb/Ba/Cd amarelecem mais após 40 minutos em estufa.

### **7. *Teste de fusão***

Todos os perfis foram submetidos ao teste de fusão, sendo que todos apresentaram-se satisfatoriamente após 24 horas em acetona.



Tabela A. 10 – Resultados iniciais dos compostos com modificador de impacto acrílico

COMPOSTO	VICAT (°C)	IMPACTO CHARPY (Kgf.cm/cm - KJ/m <sup>2</sup> )  μ                  σ		SHORE D		MASSA ES- PECÍFICA.  (g/cm <sup>3</sup> )	MASSA UNI- TÁRIA  (g/cm <sup>3</sup> )	FLUXO SECO  (seg.)	PRODUÇÃO		PROCESSAMENTO  (°C)		
				Máx.	3 seg.				km/h	m/h	T1	T2	T3
ACP3a	83,5	12,7	2,6	81	77	1,455	0,617	9,0	8,4	27,1	168	180	185
ACP10a	85,5	18,6	3,1	81	79	1,465	0,632	11,0	10,7	30,2	155	175	185
ACB3	77,0	15,0	1,6	80	76	1,385	0,577	9,6	9,9	29,7	160	175	180
ACB5b	80,0	12,2	1,7	80	76	1,405	0,560	8,0	10,4	32,6	160	180	180
ACB10	79,5	15,5	1,9	80	77	1,450	0,592	8,8	13,2	40,0	145	165	170
ACC3	79,0	11,1	2,2	80	75	1,355	0,600	8,0	9,2	25,2	150	170	180
ACC10	77,0	14,2	1,1	80	77	1,430	0,608	7,0	12,9	35,6	150	170	180



Tabela A. 11 – Resultados iniciais dos compostos com modificador de impacto CPE:

COMPOSTO número	VICAT (°C)	IMPACTO CHARPY (Kgf.cm/cm ou KJ/m <sup>2</sup> )		SHORE D		MASSA ESPECÍFICA (g/cm <sup>3</sup> )	MASSA UNITÁ- RIA (g/cm <sup>3</sup> )	FLUXO SECO (seg.)	PRODUÇÃO		PROCESSAMENTO (°C)		
		μ	σ	Máx.	3 seg.				km/h	m/h	T1	T2	T3
CPP3	82,5	14,1	2,8	80	76	1,455	0,626	9,9	9,4	25,8	160	175	185
CPP5	84,0	16,6	2,8	80	76	1,470	0,625	9,2	9,0	24,4	160	175	185
CPP10	83,0	17,8	2,7	81	78	1,510	0,619	9,8	10,2	28,1	160	180	185
CPC3	79,0	16,7	3,8	79	74	1,405	0,610	8,0	9,5	26,5	155	175	180
CPC5	79,0	16,5	1,7	80	75	1,395	0,602	7,5	9,1	27,0	165	180	190
CPC10	78,5	15,5	1,4	80	76	1,465	0,614	7,0	14,2	39,8	150	170	180

Tabela A. 12 - Resultados iniciais dos compostos com modificadores de impacto ABS e MBS

COMPOSTO	VICAT	IMPACTO CHARPY		SHORE D		MASSA ESPECÍFICA	MASSA UNITÁRIA	FLUXO SECO	PRODUÇÃO		PROCESSAMENTO (°C)						
														número	(°C)	(Kgf.cm/cm ou KJ/m <sup>2</sup> )	Máx.
		μ	σ														
ABC3	79,5	10,7	1,8	79	75	1,385	0,554	10,0	9,4	27,0	145	180	185				
ABC5	78,5	11,5	2,5	80	76	1,390	0,557	9,0	9,5	25,3	150	170	180				
ABC10	80,0	16,6	2,4	80	76	1,405	0,596	8,0	13,7	39,8	150	170	180				
MBC3	77,0	11,8	2,3	80	76	1,390	0,573	7,2	10,6	27,5	145	180	185				
MBC5	79,0	12,6	2,1	80	76	1,395	0,596	7,0	9,7	28,1	150	180	185				
MBC10	78,0	18,2	5,8	80	77	1,430	0,597	7,0	13,7	38,9	150	170	180				