



## **CORRELAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS DE ABS POR ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO À EXPOSIÇÃO NATURAL E AO UV-B**

### ***CORRELATION OF PHOTODEGRADATION OF ABS COMPOUNDS BY AGING ASSAYS TO NATURAL AND UV-B EXPOSURE***

Péricles Bosquetti<sup>1</sup>

**Área: A1.** Gestão de Operações e Processos de Manufatura (GOPM)

**Subárea: S1.** Sistemas de Produção e Operações

#### **RESUMO**

Este trabalho teve como objetivo avaliar a fotodegradação de compostos do terpolímero poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), ABS, utilizado em eletrodomésticos. Foram desenvolvidos e estudados três compostos de ABS, que foram formulados com diferentes tipos e quantidades de estabilizante anti-UV tipo “HALS”, pigmentos e aditivos. As amostras foram submetidas ao envelhecimento acelerado de QUV-B e à exposição natural. Para comparação do desempenho do material, as amostras envelhecidas foram analisadas pela variação de cor Db e DE no sistema CIELab. Os resultados mostraram que cada técnica utilizada fornece uma resposta característica em função do método de envelhecimento utilizado, sendo possível correlacionar os resultados e estimar a vida útil do material, através das reações de degradação que causam o amarelecimento da superfície.

**Palavras-chave:** Fotodegradação. Estabilização. Ensaios de Envelhecimento. Variação de cor.

#### **ABSTRACT**

The aim of this work was to evaluate the photodegradation of poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) terpolymer compounds, ABS, used in household appliances. Three ABS compounds were developed and studied, which were formulated with different types and amounts of anti-UV stabilizer type "HALS", pigments and additives. Samples were subjected to accelerated aging of QUV-B and natural exposure. To compare the performance of the material, the aged samples were analyzed by the color variation Db and DE in the CIELab system. The results showed that each technique provides a characteristic response according to the aging method used, and it is possible to correlate the results and to estimate the useful life of the material through the degradation reactions that cause yellowing of the surface.

**Keywords:** Photodegradation, Stabilization, Aging tests, Color variation.

Data de submissão do artigo: 31/07/2022.

Data de aprovação do artigo: 25/10/2022.

<sup>1</sup> Prof. Dr. Fatec Deputado Waldyr Alceu Trigo de Sertãozinho – SP - Brasil. E-mail: pericles.bosquetti@fatec.sp.gov.br



DOI: 10.33635/sitefa.v5i1.223

## 1 INTRODUÇÃO

O ABS é um polímero muito usado em eletrodomésticos, pois apresenta brilho, boas propriedades mecânicas e químicas e permite a aplicação de tintas decorativas ou letras escritas (CIBA ESPECIALTY, 2009). Porém, devido à fase borrachosa, proveniente do monômero butadieno, é susceptível à fotodegradação, fazendo-se amarelecer a superfície quando expostos à luz, dando um aspecto envelhecido indesejável, pela formação de grupos cromóforos, sendo necessário uso de absorvedores UV e/ou aminas estericamente bloqueadas, conhecidas como “HALS” na fórmula (DE PAOLI, 2009). Avalia-se a degradação envolvendo os polímeros e os estabilizantes, através de ensaios acelerados, como o “QUV-B”, onde os corpos de provas (CPs) dos compostos, são expostos às irradiações controladas e cuja degradação, são medidas por Espectrofotometria Colorimétrica no sistema CIELab (SANTOS, 2010). O objetivo deste trabalho foi avaliar de forma comparativa três sistemas de estabilização usando-se o ABS AF3500.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: aspectos gerais dos polímeros de ABS

O polímero ABS, terpolímero formado pelos monômeros Acrilonitrila, Butadieno e Estireno é um dos mais importantes termoplásticos, pois, devido à combinação de várias propriedades como leveza, brilho, boa resistência ao impacto, excelentes propriedades mecânicas e químicas, associadas ao baixo custo e facilidade de processamento, permite a este polímero, uma vasta gama de aplicações. (CIBA SPECIALTY, 2007).

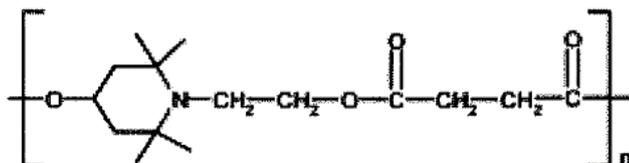
A presença de borracha na composição, torna o ABS susceptível às reações de fotodegradação, possuindo grande facilidade em apresentar amarelecimento na superfície quando expostos aos raios luminosos, devido à formação de grupos cromóforos como subprodutos desta degradação (GUZEL, 2009). Assim, se faz necessário o uso de estabilizantes como absorvedores de UV e aminas estericamente bloqueadas ou “HALS” (SANCHEZ, 1999; CIBA SPECIALTY, 2008).

Para obter respostas rápidas e comparativas da degradação envolvendo materiais com diferentes estabilizantes, utilizam-se câmaras de envelhecimento artificial acelerado, como câmaras climáticas do tipo “Weather-Ometer” e “QUV-B” (ROSA, 1996), onde os materiais poliméricos ficam expostos às luzes artificiais que simulam os processos de degradação, avaliando-se a degradação pelo amarelecimento, através de medidas indiretas como pela Cor, no sistema CIELab, através da relação de três coordenadas L, a, b, perpendiculares entre si. A axial “L”, que é conhecida como luminosidade e se estende de zero (preto) à 100 (branco). As outras duas coordenadas “a” e “b” representam respectivamente as tonalidades: avermelhado-esverdeado e amarelado-azulado obtendo-se os valores L,a,b que são os três eixos cartesianos desse sistema que definem as cores (DATACOLOR, 2012), fornecendo valores adimensionais. Além desse, tem-se as avaliações da degradação pelo Índice de Amarelecimento (“Yellow Index”); pela medida do Brilho e pela variação da Rugosidade da Superfície; avalia-se também pelas medidas de variações nas propriedades mecânicas como tração e impacto, entre outros (DE PAOLI, 2009).



**Tinuvin 622:** Ciba Speciality Chemicals (atual BASF S.A.): Estabilizante fotoquímico tipo “HALS” do tipo oligomérico cuja estrutura está representada na Figura 1.

**Figura 1 - Estrutura Química do Tinuvin 622**



Fonte: (ROSA, 1996)

**Tinuvin P:** Ciba Speciality Chemicals (atual BASF S.A.): Estabilizante tipo “Absorvedor de UV” cuja estrutura está representada na Figura 2.

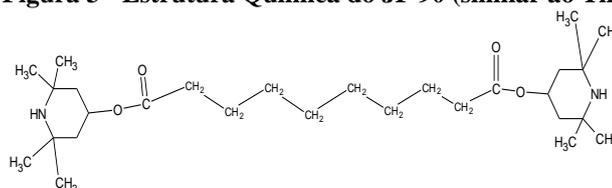
**Figura 2 - Estrutura Química do Tinuvin P**



Fonte: (ROSA, 1996)

**Anti-UV JF 90:** Johoku Chemical Co. Ltd.: Estabilizante fotoquímico tipo “HALS” com características e fórmula química similar ao produto da CIBA Tinuvin 770: Bis(2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil)sebacato, cuja fórmula química está apresentada na Figura 3.

**Figura 3 - Estrutura Química do JF 90 (similar ao Tinuvin 770)**



Fonte: (ROSA, 1996)

A utilização em conjunto destes estabilizantes (HALS e Absorvedor UV), pode promover a ocorrência de azulamento na tonalidade em relação à cor inicial, de forma visualmente perceptível, mas que após continuidade da exposição ao ensaio, inverteu na direção positiva no eixo Db, diminuindo a intensidade da tonalidade azulada e em alguns compostos, chegando a apresentar aspecto visual amarelado, como consequência do aumento no valor de DE e Yellow Index. Este efeito de “embranquecimento”, citado na literatura como efeito “bleaching”, pode ocorrer nos primeiros períodos de exposição a radiações brandas em sistemas poliméricos complexos como ABS, e pode estar relacionado com o início do processo de degradação que envolve quebra de ligações duplas conjugadas da fase borrachosa. (SANTOS, 2010)

### 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS: materiais



Os compostos de ABS foram produzidos com a resina AF3500 da Formosa Chem. & Fibre na cor branco padrão “Global White” com pigmentos adequados, estearato e três sistemas de estabilização UV estudados, conforme apresentado na Tabela 1.

Preparou-se os “pellets” por extrusão e peletização em extrusora mono-rosca de laboratório, sendo a seguir confeccionadas as plaquetas de 10 x 5 x 0,5 cm por injeção, utilizando-se moldes adequados, e condições adequadas de injeção. Essas plaquetas são utilizadas nas medidas de cor realizadas antes e após os ensaios de exposição aos ensaios acelerado e natural realizados neste trabalho.

**Tabela 1 - Quantidades relativas dos componentes na formulação dos compostos de ABS**

Aditivo / Material	NFX-3**	NFX-4*	NFX-5*
ABS	100	100	100
Branco C103 TiO <sub>2</sub> (Rutilo) Du Pont	6,0	6,0	6,0
Preto – CAS n° 97793-37-8	0,0015	0,0015	0,0015
Azul Ultramar CAS n° 1317-97-1	0,019	0,0155	0,019
Violeta Ultramar CAS n° 12769-96-9	0,06	0,055	0,06
Estearato Magnésio CAS n° 557-04-0	0,35	0,35	0,35
*HALS (JF 90) - Johoku Chem. Co.	0,267(P)	0,4 (JF90)	0,5 (JF90)
**Tinuvin(P) e Tinuvin(622) - BASF	0,267(622)		

Fonte: Autor (2022)

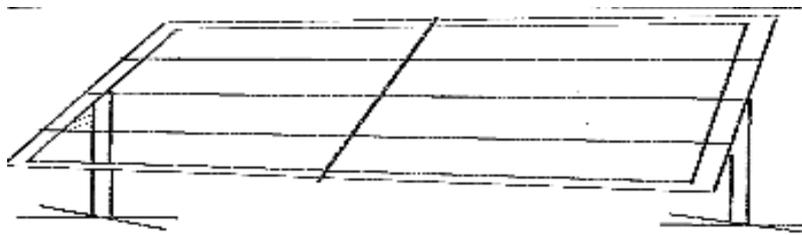
### 3.1 Métodos

**Medidas de Cor por Espectrofotometria Colorimétrica:** As plaquetas foram medidas no sistema CIELab em espectrofotômetro DATACOLOR 110 com componente especular e lâmpada D65/10°, obtendo-se os valores L,a,b iniciais, utilizados como referência para as medidas das plaquetas após os períodos de exposição, obtendo-se então as variações de cada eixo: DL, Da, Db e DE. Neste trabalho, apresentam-se apenas os eixos Db (eixo mais relacionado ao amarelecimento) e o DE (resultante vetorial dos três eixos).

**Ensaio de Exposição Natural:** As plaquetas foram submetidas em testes de envelhecimento natural, utilizando-se um suporte para amostras em alumínio fixada em uma laje sobre o Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar em São Carlos, que tem aproximadamente latitude de 22° S e longitude de 47°53’ O. Os painéis em ângulo de 45°, também confeccionados em alumínio, serviram para apoiar as amostras de plaquetas e corpos de prova, conforme esquematizado na Figura 4. As amostras ficaram voltadas para o equador, que em cidades do hemisfério sul (como em São Carlos onde foram expostas) devem ser voltadas para o norte. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D-2565.

As amostras dos compostos, injetadas como plaquetas, foram submetidas em vários tempos de exposição: chegando-se até 13.572h (575,5 dias de exposição).

**Figura 4 - Esquema do painel utilizado para ensaio de exposição natural**



Fonte: Autor (2022)

**Ensaio de Envelhecimento Acelerado em QUV-B:** As amostras foram submetidas em QUV-B, norma ASTM G154, sob as seguintes condições: Jogo de Lâmpadas de UV-B tipo FS-40, cuja irradiância não é controlada, sendo feita a troca após 1.500hs de uso. Controle da temperatura de corpo negro de 50°C, ciclo de irradiação contínua, permanecendo expostos por: 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 horas.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 é possível visualizar os resultados das medidas de Db e DE no sistema CIELab das plaquetas das amostras NFX-3, NFX-4, NFX-5 após períodos de exposição ao QUV-B.

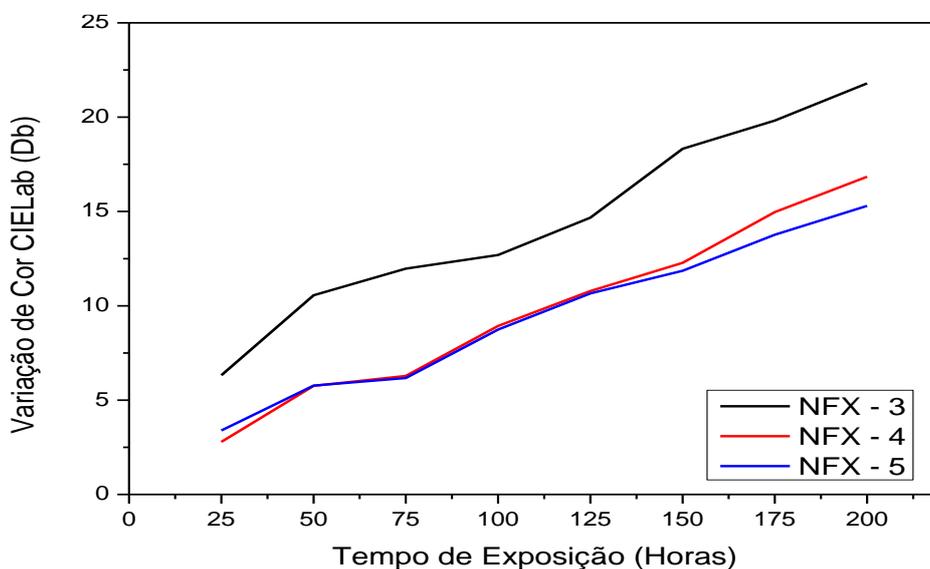
**Tabela 2 - Variação de Db e DE após períodos de exposição em QUV-B**

Horas	ABS NFX-3		ABS NFX-4		ABS NFX-5	
	Db	DE	Db	DE	Db	DE
25h	6,32	6,56	2,79	2,91	3,39	3,53
50h	10,56	10,88	5,76	5,96	5,77	5,97
75h	11,97	11,97	6,28	6,64	6,17	6,42
100h	12,69	13,18	8,93	9,22	8,74	8,99
125h	14,67	15,04	10,78	11,05	10,66	10,96
150h	18,32	18,07	12,28	12,62	11,86	12,18
175h	19,82	20,25	14,97	15,35	13,77	14,15
200h	21,79	22,17	16,84	17,21	15,3	15,65

Fonte: Autor (2022)

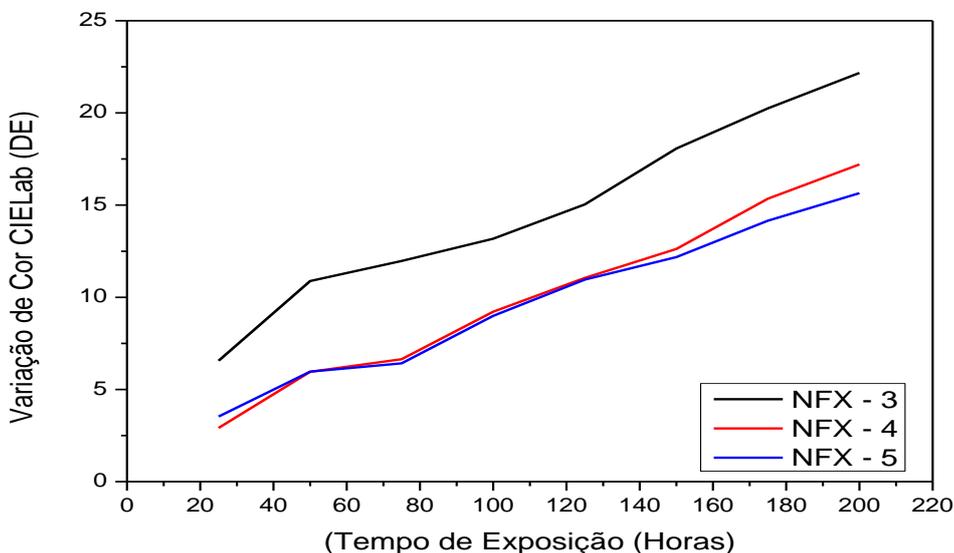
Os Gráficos 1 e 2 ilustram, respectivamente, os valores e as curvas das variações das medidas de Db e DE no sistema CIELab das amostras estudadas.

**Gráfico 1 - Variação de Db após períodos de exposição em QUV-B.**



Fonte: Autor (2022)

Gráfico 2 - Variação de DE após períodos de exposição em QUV-B.



Fonte: Autor (2022)

Observou-se através das análises em QUV-B para todas as amostras, um intenso amarelecimento superficial, atingindo valores de Db e DE que apontam alteração total na cor, porém o sistema Tinuvin(P) e Tinuvin(622), formado de um absorvedor UV e um HALS apresentou desempenho ligeiramente inferior nestas condições, visto que o composto NFX-3 apresenta maiores valores de Db e DE. Também foi possível observar que uma maior quantidade de estabilizantes nos compostos formados apenas do HALS JF90, apresentaram melhor desempenho neste ensaio, visto que o composto NFX-5, apresentou menor amarelecimento, principalmente em tempos mais longos de exposição.



Em todos os compostos em ABS estudados, observou-se um aumento intenso e linear nos valores de Db e DE ao longo de todo ensaio ocasionando ao final das 200hs de exposição, um intenso amarelecimento da superfície exposta da plaqueta. Isso se deve provavelmente à agressividade deste meio, no qual expõe os materiais poliméricos às frequências de UV-B que ocasionam reações de degradações radiculares muito severas. O mesmo comportamento foi observado por Sanchez [6].

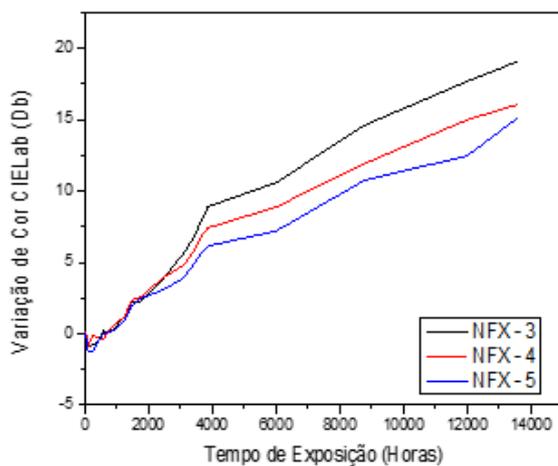
A Tabela 3 apresenta os valores medidos no sistema CILab de Db e DE das plaquetas das amostras NFX-3, NFX-4, NFX5 após períodos de Exposição Natural. Os Gráficos 3a e 3b e os Gráficos 4a e 4b ilustram, respectivamente, as curvas de variação do parâmetro Db e do parâmetro DE em relação ao período de exposição das plaquetas das amostras NFX-3, NFX-4, NFX5 após períodos de Exposição Natural, sendo (a) Tempo Total de Exposição e (b) Até 3000 horas de exposição, para visualizar melhor a região.

**Tabela 3 - Variação de Db e DE após períodos de exposição natural**

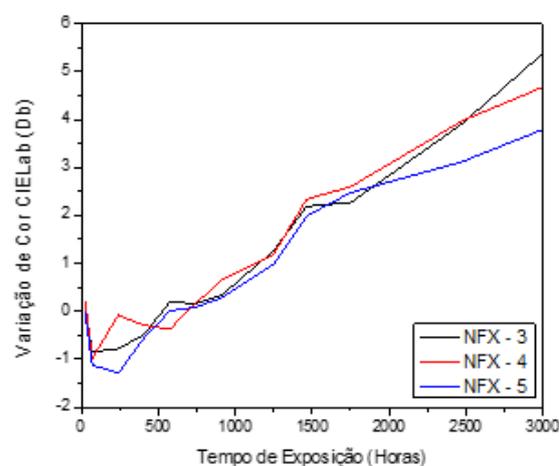
Horas	ABS NFX-3		ABS NFX-4		ABS NFX-5	
	Db	DE	Db	DE	Db	DE
24	0,11	0,18	0,22	0,26	-0,01	0,14
72	-0,84	1,18	-0,98	1,06	-1,12	1,2
240	-0,78	0,93	-0,08	0,83	-1,29	1,38
408	-0,48	0,86	-0,29	0,80	-0,55	0,78
576	0,20	0,42	-0,37	0,64	0,01	0,37
744	0,16	0,49	0,17	0,70	0,09	0,42
912	0,34	0,81	0,65	0,93	0,28	0,61
1248	1,26	1,29	1,19	1,2	0,98	1,03
1464	2,19	2,25	2,34	2,47	1,99	2,04
1752	2,27	2,33	2,60	2,74	2,48	2,48
2472	3,91	4,04	3,97	4,14	3,12	3,31
3096	5,65	5,41	4,81	4,98	3,92	4,21
3432	6,79	6,95	5,85	6,00	4,92	5,11
3600	7,69	7,92	6,65	6,84	5,50	5,71
3864	8,92	9,26	7,43	7,64	6,15	6,40
6000	10,60	10,60	8,89	9,18	7,21	7,44
8760	14,61	14,61	11,92	12,26	10,75	11,07
12000	17,70	17,70	15,00	15,36	12,48	12,82
13572	19,08	19,46	16,07	17,06	15,13	16,03

Fonte: Autor (2022)

Gráficos 3a e 3b - Variação de Db após períodos de Exposição Natural: Compostos NFX-3, NFX-4 e NFX-5



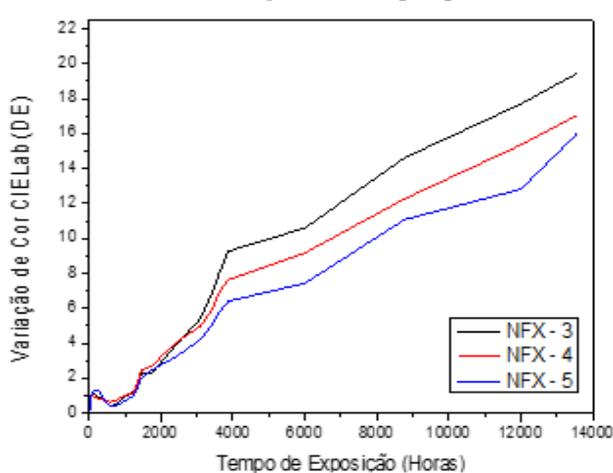
(a)



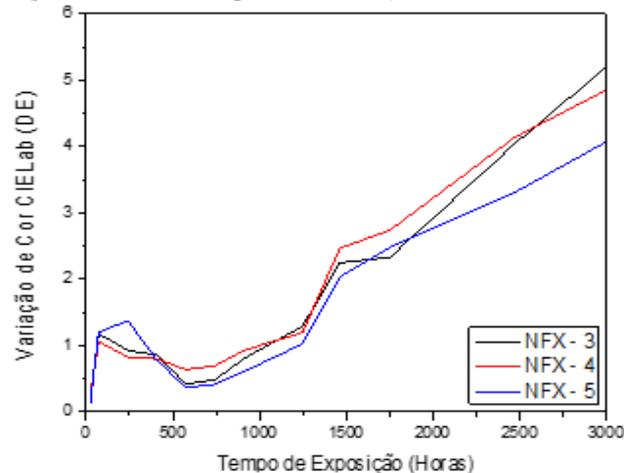
(b)

Fonte: Autor (2022)

Gráficos 4a e 4b Variação de DE após períodos de Exposição Natural: Compostos NFX-3, NFX-4 e NFX-5



(a)



(b)

Fonte: Autor (2022)

Apesar de ser bem mais lento e mais próximo do real, verificou-se uma boa correlação dos resultados dos ensaios de exposição natural com o de QUV-B para essas amostras, visto que ocorreram as mesmas tendências de maior amarelecimento na amostra NFX-3, além do desempenho superior da amostra NFX-5 (com 0,1 a mais de JF90) em relação a amostra NFX-4. Nesta exposição observou-se o efeito “Bleaching” onde inicialmente ocorreu o azulamento da cor inicial, visto valores negativos de Db nos três compostos até as 500h primeiras horas de ensaios.

## 5 CONCLUSÃO

As faixas de radiações bem como a intensidade relativa delas, interferem de forma decisiva no mecanismo da fotodegradação que sofrem os compostos, de forma que o comportamento dos materiais foi diferente para cada ensaio de exposição.

Com o trabalho realizado foi possível concluir também que apesar da maior severidade do ensaio de QUV-B, observou-se boa correlação dos resultados com o ensaio de Exposição



Natural, para os compostos de ABS estudados, visto que os desempenhos dos compostos foram similares.

Entre os materiais com as formulações diferentes estudadas, observou-se um melhor desempenho daquelas onde utilizou-se somente um HALS (JF-90), fórmulas NFX-4 e NFX-5, apresentando menor amarelecimento que o composto NFX-3 onde utilizou-se um sistema formado de HALS + Absorvedor.

## REFERÊNCIAS

VALUE BEYOND CHEMISTRY, ABS, **Material Técnico, Ciba Specialty Chemicals Inc.**, 2009.

LIGHT STABILIZATION STIRENICS POLYMERS FOR AUTOMOTIVE APPLICATIONS, **Ciba Spec. Chem.** Inc. 2007.

LIGHT STABILIZATION OF STIRENICS POLYMERS, **Material Técnico**, Ciba Specialty Chemicals Inc., 2008

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Artiliber Ed., São Carlos-SP 2009.

SANTOS, R. M., BOTELHO, G, MACHADO, A.V., **Avaliação da Fotodegradação de ABS exposto às condições naturais**, Ciência & Tecnologia dos Materiais, v. 22, nº 1/2, pg. 87-90, 2010.

**Fundamentos da Cor** – Material para Treinamento DATACOLOR, São Paulo, 2012.

ROSA, D. dos S., **Correlação entre Envelhecimento Acelerado e Natural do Polipropileno Isotático**, Tese de doutorado, PPG-CEM UFSCar, 1996

SANTOS, R. M.; G. BOTELHO, G.; MACHADO, A. V.; **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, 22(2010), 87-90.

GUZEL, A.; **Photo-oxidative degradation of ABS Copolymer**, Ph. Thesis, Middle East Technical University, 2009.

SANCHEZ E. M. S.; FERREIRA M. M. C.; FELISBERTI M. I.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, nov. 1999, p.116-122.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Nitriflex do Brasil S.A., ao DEMa, ao PPGCem-UFSCar e a Electrolux do Brasil S.A., que contribuíram para a realização desse trabalho.